

LIGNE DIRECTRICE DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Adoptée par le Conseil le 27 juillet 1995

Solubilité dans l'eau

INTRODUCTION

1. La présente Ligne directrice constitue une révision de la Ligne directrice 105 adoptée en 1981. S'il n'y a pas eu de modification de fond, la présentation a été remaniée. La révision s'appuie sur la méthode de la CE "Hydrosolubilité" (1).

REMARQUES PRELIMINAIRES

2. Les impuretés peuvent affecter considérablement la solubilité d'une substance dans l'eau. La présente Ligne directrice porte sur la mesure de la solubilité de substances essentiellement pures, stables dans l'eau et non volatiles. Avant de déterminer la solubilité, il est utile de disposer d'informations sur la substance telles que la formule développée, la pression de vapeur, la constante de dissociation et l'hydrolyse en fonction du pH.

3. Les deux méthodes décrites dans cette Ligne directrice, la méthode par élution sur colonne et la méthode du flacon, couvrent respectivement les solubilités inférieures et supérieures à 10^{-2} g/l. Un essai préliminaire simple est également décrit. Il permet de déterminer approximativement la quantité de substance à utiliser dans l'essai proprement dit, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre la saturation.

DEFINITIONS ET UNITES

4. La solubilité d'une substance dans l'eau est sa concentration de saturation dans l'eau à une température donnée.

5. La solubilité est exprimée en masse de soluté par volume de solution. L'unité SI est le kg/m^3 , mais on utilise couramment le g/l.

SUBSTANCES DE REFERENCE

6. Il n'y a pas lieu d'employer des substances de référence lorsqu'on étudie une substance.

DESCRIPTION DES METHODES**Conditions de l'essai**

7. L'essai est pratiqué de préférence à $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La température choisie doit être maintenue constante dans toutes les parties concernées du dispositif expérimental.

Essai préliminaire

8. Des volumes d'eau croissants sont ajoutés progressivement à environ 0,1 g d'échantillon (les solides doivent être pulvérisés), à température ambiante, dans un flacon gradué de 10 ml fermé par un bouchon en verre. Après chaque ajout d'eau, le mélange est agité pendant 10 minutes. On vérifie ensuite visuellement si l'échantillon est complètement dissous. Si des parties non dissoutes de l'échantillon subsistent après l'addition de 10 ml d'eau, l'essai se poursuit dans un flacon gradué de 100 ml. Le tableau 1 donne, sous le volume d'eau qui dissout complètement l'échantillon, la solubilité approximative. Si la solubilité est faible, le temps requis pour dissoudre la substance peut être long et il faut attendre au moins 24 heures. Si après 24 heures la substance n'est toujours pas dissoute, il y a lieu d'attendre jusqu'à 96 heures ou de procéder à une dilution plus poussée, afin de déterminer s'il convient d'utiliser la méthode par élution sur colonne ou la méthode du flacon.

Tableau 1

ml d'eau dissolvant 0,1 g	0,1	0,5	1	2	10	100	>100
solubilité approximative en g/l	>1000	1000 à 200	200 à 100	100 à 50	50 à 10	10 à 1	<1

Méthode par élution sur colonne**Principe**

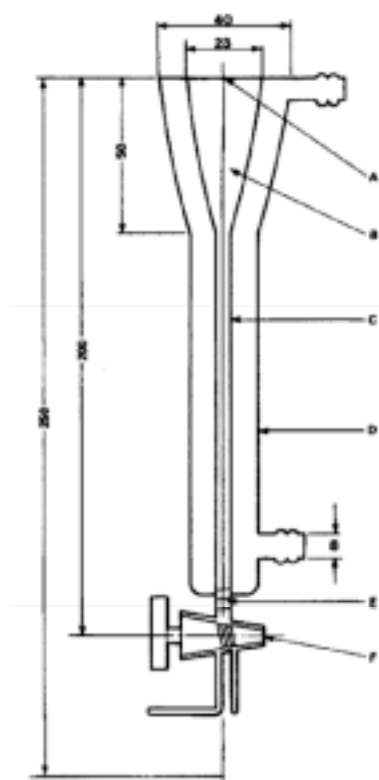
9. Il s'agit d'éluer la substance à étudier avec de l'eau d'une microcolonne remplie d'un support inerte et préalablement revêtu d'un excès de la substance à étudier (2). La solubilité correspond au plateau de la courbe de la concentration de l'éluat en fonction du temps.

Appareillage

10. L'appareil se compose d'une microcolonne (figure 1) thermostatée, reliée soit à une pompe de recirculation (figure 2), soit à un réservoir de remise à niveau (figure 3). La microcolonne contient un support inerte maintenu en place par un petit tampon de laine de verre, qui sert aussi à filtrer les particules. Divers matériaux peuvent être employés comme support: billes de verre, terre d'infusoires.

11. La microcolonne représentée à la figure 1 convient au montage comportant une pompe de recirculation. Elle a un volume tampon correspondant à cinq fois le volume de son lit (les premiers cinq volumes de lit sont rejetés au début de l'expérience) et au volume de cinq échantillons (prélevés pour analyse pendant l'expérience). On peut cependant réduire le volume tampon à condition de pouvoir ajouter de l'eau au système pendant l'expérience pour remplacer les premiers cinq volumes de lit éliminés avec les impuretés. La colonne est reliée, par un tuyau en matériau inerte, à une pompe de recirculation capable de pomper environ 25 ml/h. La pompe de recirculation peut être, par exemple, une pompe péristaltique ou une pompe à membrane. Il faut veiller à ce que le matériau du tuyau n'occasionne aucune contamination et/ou adsorption.

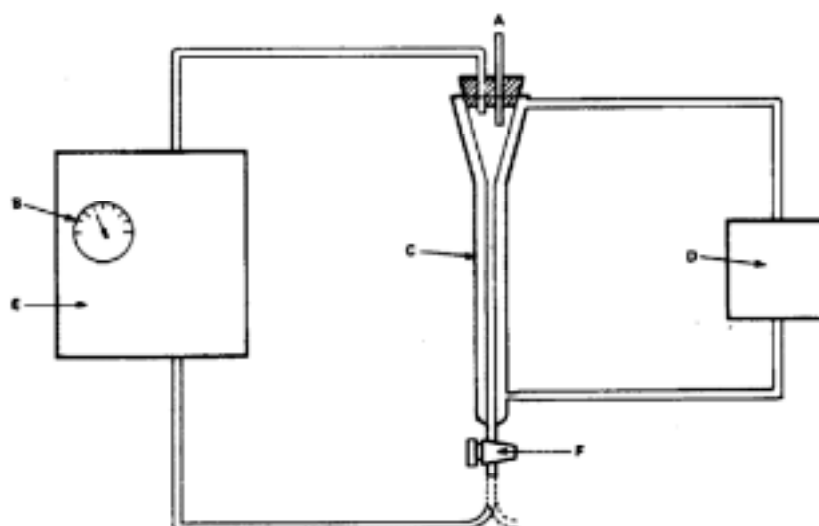
Figure 1



Dimensions en mm

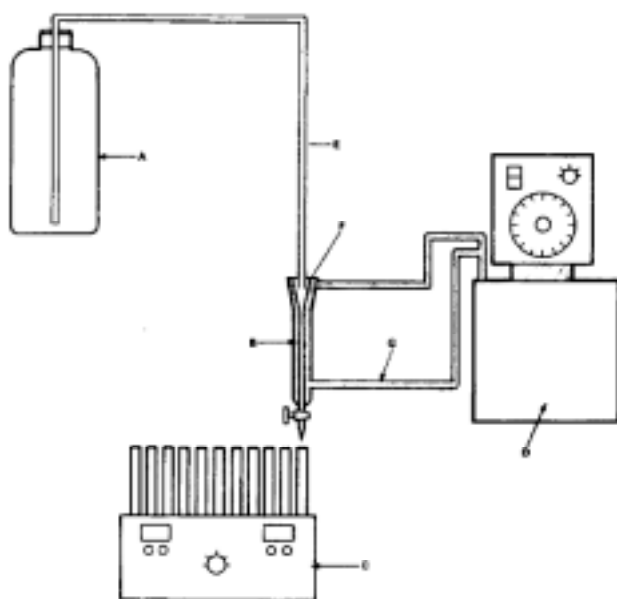
- A. Raccordement en verre rodé
- B. Volume tampon
- C. Diamètre intérieur 5
- D. Diamètre extérieur 19
- E. Tampon en laine de verre
- F. Robinet d'arrêt

Figure 2



- A. Equilibrage atmosphérique
- B. Débitmètre
- C. Microcolonne
- D. Pompe de Circulation thermostatée
- E. Pompe de recirculation
- F. Robinet à deux voies pour l'échantillonnage

Figure 3



- A. Réservoir de remise à niveau (par exemple un flacon de laboratoire de 2,5 litres)
- B. Colonne
- C. Collecteur de fractions
- D. Thermostat
- E. Tuyau en téflon
- F. Bouchon en verre rodé
- G. Conduite d'eau (entre le thermostat et la colonne, diamètre intérieur d'environ 8 millimètres)

12. Un montage comportant un réservoir de remise à niveau est schématisé à la figure 3. Dans ce montage, la microcolonne est munie d'un robinet d'arrêt à une voie. Elle est reliée au réservoir de remise à niveau par un tube en matériau inerte et un raccord en verre rodé. Le débit du réservoir de remise à niveau doit avoisiner 25 ml/h.

Chargement du support

13. Verser environ 600 mg de matériau de support dans un flacon à fond rond de 50 ml. Dissoudre une quantité appropriée de substance à étudier dans un solvant volatil de qualité pour analyse et ajouter une quantité déterminée de cette solution au matériau de support. Le solvant doit être complètement évaporé, par exemple à l'aide d'un évaporateur rotatif, sinon l'eau ne pourra pas saturer le support pendant l'élu­tion à cause d'un effet de répartition à la surface. Faire tremper le support chargé pendant deux heures dans environ 5 ml d'eau et verser la suspension dans la microcolonne, ou bien verser le support sec dans la microcolonne déjà remplie d'eau et le laisser s'équilibrer pendant deux heures.

14. Le chargement du support peut causer des problèmes conduisant à des résultats erronés, par exemple lorsque la substance à étudier est déposée sous forme d'huile. Ces problèmes doivent être examinés et détaillés dans le rapport.

Méthode avec une pompe de recirculation

15. La circulation dans la colonne est amorcée. Il est recommandé d'appliquer un débit d'environ 25 ml/h, soit dix volumes de lit par heure pour la colonne décrite. Les premiers cinq volumes de lit au moins sont rejetés pour éliminer les impuretés hydrosolubles. Après quoi, on laisse fonctionner la pompe jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'équilibre est attesté lorsque l'analyse de cinq échantillons successifs donnent des concentrations qui ne diffèrent pas de plus de $\pm 30\%$ de façon aléatoire. Ces prélèvements doivent être séparés entre eux par des intervalles de temps correspondant au passage d'au moins dix volumes de lit. Avec certaines méthodes analytiques, il peut être préférable de démontrer que l'équilibre est atteint à l'aide d'une courbe de la concentration en fonction du temps.

Méthode avec un réservoir de remise à niveau

16. Des fractions successives d'éluat sont recueillies et analysées suivant la méthode choisie. Les fractions du milieu de l'intervalle d'éluat, là où la concentration demeure constante à $\pm 30\%$ près dans au moins cinq prélèvements consécutifs, servent à déterminer la solubilité.

Remarques applicables aux deux méthodes

17. L'eau bidistillée est le meilleur éluant. On peut aussi utiliser de l'eau désionisée, caractérisée par une résistivité supérieure à 10 mégohms/cm et une teneur totale en carbone organique inférieure à 0,01%.

18. L'opération est répétée en réduisant le débit de moitié. Si les résultats des deux opérations concordent, l'essai est satisfaisant. Si l'on mesure une solubilité plus élevée avec le débit inférieur, il y a lieu de continuer à diminuer le débit de moitié jusqu'à ce que deux essais successifs donnent la même solubilité.

19. Il faut vérifier la présence de matières colloïdales dans les fractions, par détection de l'effet Tyndall. La présence de particules fausse les résultats et l'essai doit être répété après avoir amélioré le pouvoir de filtration de la colonne.

20. Le pH de chaque échantillon doit être mesuré, de préférence au moyen de bandelettes indicatrices spéciales.

Méthode du flacon**Principe**

21. La substance est dissoute dans l'eau (les solides doivent être pulvérisés) à une température légèrement supérieure à celle de l'essai. Une fois la saturation obtenue, le mélange est refroidi et maintenu à la température de l'essai. Il est toutefois possible de réaliser la mesure directement, à la température de l'essai, si un échantillonnage pertinent prouve que l'équilibre de saturation a été atteint. Ensuite, la concentration de la substance est déterminée par une méthode analytique appropriée (3). La solution analysée ne doit contenir aucune particule non dissoute.

Appareillage

22. Le matériel suivant est requis:

- verrerie et instruments courants de laboratoire;
- dispositif pour agiter les solutions à température constante;
- si nécessaire, une centrifugeuse (thermostatée de préférence) pour les émulsions;
- équipement d'analyse.

Mode opératoire

23. Evaluer la quantité de substance nécessaire pour saturer le volume d'eau voulu, à la lumière de l'essai préliminaire. Introduire l'équivalent d'environ cinq fois cette quantité dans chacun de trois récipients en verre munis d'un bouchon en verre (tubes à centrifuger, flacons, par exemple). Ajouter un volume d'eau, choisi en fonction de la méthode analytique et de la gamme de solubilité, dans chaque récipient. Les récipients sont bouchés hermétiquement et ensuite agités à 30°C. Il convient d'utiliser un système d'agitation ou mélangeur capable de fonctionner à température constante, par exemple un agitateur magnétique combiné à un bain-marie thermostaté. Après un jour, laisser l'un des récipients

s'équilibrer pendant 24 heures à la température de l'essai en l'agitant de temps en temps. Centrifuger ensuite le contenu du récipient à la température de l'essai et déterminer, par une méthode analytique idoine, la concentration de la substance dans la phase aqueuse limpide. Les deux autres flacons sont traités de la même manière après avoir été équilibrés à 30°C pendant deux et trois jours respectivement. Si les concentrations mesurées au moins dans les deux derniers flacons ne diffèrent pas de plus de 15%, l'essai est satisfaisant. Si les résultats obtenus avec les flacons 1, 2 et 3 tendent à croître, il est nécessaire de refaire tout l'essai en appliquant des temps d'équilibrage plus longs.

24. L'essai peut aussi être conduit sans préincubation à 30°C. Afin d'estimer la rapidité avec laquelle s'établit l'équilibre de saturation, des échantillons sont prélevés jusqu'à ce que la durée de l'agitation n'influence plus les concentrations mesurées.

25. Le pH de chaque échantillon doit être mesuré, de préférence au moyen de bandelettes indicatrices spéciales.

Déterminations analytiques

26. Il est préférable d'employer une méthode d'analyse spécifique pour la substance, de petites quantités d'impuretés solubles pouvant fausser gravement la mesure de la solubilité. Parmi les méthodes possibles, citons la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, le titrage, la photométrie, la voltamétrie.

RESULTATS ET RAPPORT

Résultats

Méthode par élution sur colonne

27. Pour chaque essai, il faut calculer la moyenne et l'écart-type sur au moins cinq échantillons consécutifs issus du plateau de saturation. Les moyennes tirées de deux essais pratiqués à des débits différents ne doivent pas s'écarter de plus de 30%.

Méthode du flacon

28. On calcule la moyenne des résultats obtenus avec chacun des trois flacons. Ces résultats ne doivent pas différer de plus de 15%.

Rapport d'essai

Méthode par élution sur colonne

29. Le rapport d'essai doit comporter les informations suivantes:

- résultats de l'essai préliminaire;
- identité chimique de la substance et impuretés (étape de purification préliminaire, le cas échéant);
- concentration, débit et pH pour chaque échantillon
- moyennes et écarts-type sur au moins cinq échantillons provenant du plateau de saturation pour chaque essai;
- moyenne d'au moins deux essais successifs;
- température de l'eau au cours du processus de saturation;
- méthode d'analyse;

- nature du matériau du support;
- chargement du support;
- solvant utilisé;
- toute manifestation d'instabilité chimique de la substance pendant l'essai;
- toute information utile à l'interprétation des résultats, notamment en ce qui concerne les impuretés et l'état physique de la substance.

Méthode du flacon

30. Le rapport d'essai doit comprendre les informations suivantes:

- résultats de l'essai préliminaire;
- identité chimique de la substance et impuretés (étape de purification préliminaire, le cas échéant);
- résultats d'analyse individuels et moyenne si plus d'une valeur a été déterminée pour un même flacon;
- pH de chaque échantillon;
- moyenne des valeurs de différents flacons lorsque celles-ci concordent;
- température de l'essai;
- méthode d'analyse;
- toute manifestation d'instabilité chimique de la substance pendant l'essai;
- toute information utile à l'interprétation des résultats, notamment en ce qui concerne les impuretés et l'état physique de la substance.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Journal officiel des Communautés européennes L 383 A, 54-62 (1992)
- (2) NF T 20-045 (AFNOR) (septembre 1985). Produits chimiques à usage industriel - Détermination de la solubilité dans l'eau des solides et liquides à faible solubilité - Méthode de l'éluion sur colonne.
- (3) NF T 20-046 (AFNOR) (septembre 1985). Produits chimiques à usage industriel - Détermination de la solubilité dans l'eau des solides et liquides à forte solubilité - Méthode du flacon.