



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

---

**« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »**

**(- Essai de stockage accéléré [Essai CIPAC] - Méthodes d'analyse  
thermique, comprenant l'analyse thermique différentielle [ATD]  
et l'analyse thermogravimétrique [ATG])**

## **1. INTRODUCTION**

### **• Informations générales**

- Formule structurale
- Courbe de pression de vapeur
- Point de fusion
- Point d'ébullition

### **• Conditions particulières**

Ces méthodes d'essai peuvent être appliquées à des substances de pureté analytique ou commerciale. On doit examiner les effets éventuels des impuretés sur les résultats.

### **• Documents de référence**

Cette Ligne directrice pour les essais est basée sur :

- les recommandations du CIPAC (4) pour les essais de stabilité des pesticides (essai de stockage de courte durée) ; et sur
- les méthodes d'analyse thermique qui ont fait l'objet d'un consensus (ATD, ATG).

## **2. MÉTHODE**

### **A. INTRODUCTION, OBJET, PORTÉE, PERTINENCE APPLICATION ET LIMITES DE L'ESSAI**

Le but de ces méthodes est de fournir une première indication sur la stabilité d'une substance par rapport à la chaleur et à l'air afin d'avoir des orientations pour la réalisation d'autres essais.

Les méthodes permettant de déterminer la stabilité lors du stockage qui sont discutées dans cette Ligne directrice pour les essais sont applicables aux substances homogènes solides et liquides ainsi qu'à leurs mélanges.

---

## « Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique et la Stabilité dans l'Air »

Les processus de décomposition exothermique peuvent être déterminés par analyse thermique différentielle (ATD). Afin de déterminer les effets endothermiques, on doit apporter la confirmation qu'il s'agit d'une décomposition et non pas d'une transition de phase.

La détermination par analyse thermogravimétrique (ATG) donne des informations sur les réactions de décomposition mettant en jeu l'élimination de produits de décomposition volatils.

Avec une ATG, l'évaluation et l'extrapolation à de basses températures de la cinétique peuvent être plus faciles qu'avec une ATD.

### • Définitions et unités (1, 2, 3)

- Analyse thermique (AT) : Terme général qui désigne les méthodes analytiques par lesquelles on mesure les modifications des paramètres physiques d'une substance en fonction de la température.
- Analyse thermique différentielle (ATD) : Mesure de la différence de température entre un échantillon et le matériau de référence, en fonction du temps ou de la température.
- Analyse thermogravimétrique (ATG) : Mesure de la variation du poids d'une substance en fonction du temps ou de la température, en utilisant un procédé isothermique ou anisothermique.
- Pic : Le terme « pic » désigne la déviation vers le haut ou vers le bas de la courbe d'enregistrement par rapport à la ligne de base.
- Température du pic : Température au maximum du pic.

### • Substances de référence

Les substances de référence appropriées sont l'urée, le 4-nitrosophénol, l' $\alpha$ -naphtylamine et le naphthalène. Quand on étudie un nouveau produit, il n'est pas nécessaire d'utiliser à chaque fois les substances de référence ci-dessus. Elles sont surtout fournies pour pouvoir effectuer de temps en temps l'étalonnage de la méthode et elles permettent de comparer les résultats lorsqu'une autre méthode est employée.

---

**« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »**

• Principe des méthodes

*Essai de stockage accéléré (CIPAC)*

On peut simuler une instabilité due à un stockage de longue durée en appliquant une température plus haute pendant un essai de courte durée. Un tel « essai de sélection » est décrit dans les recommandations du CIPAC (4) pour les essais de stabilité des pesticides. Cet essai consiste à stocker la substance étudiée entre 54°C et 55°C pendant 14 jours puis à l'analyser. Dans les cas simples, il sera suffisant de déterminer une propriété caractéristique (par exemple : le point de fusion) avant et après le stockage.

*Méthodes d'analyse thermique*

L'échantillon et le produit de référence sont chauffés, avec une élévation constante jusqu'à la température finale dans une atmosphère bien définie, soit séparément dans un appareil d'ATG ou d'ATD, soit dans un système combiné. On mesure et on note les modifications de poids de l'échantillon ou encore les quantités de chaleur absorbées ou libérées. Si, dans le domaine de température examiné, on observe des pics, à partir desquels on peut déduire qu'il y a eu réaction chimique de l'échantillon, on doit répéter l'analyse thermique à une température très voisine de la température du pic.

• Critères de qualité

*Reproductibilité*

L'ATD et l'ATG sont des méthodes bien connues pour déterminer la stabilité thermique des composés chimiques. (Voir le paragraphe sur la précision, ci-dessous).

*Sensibilité*

La sensibilité de la méthode est déterminée par la sensibilité de l'appareil de mesure (du type d'équipement) et par les conditions de l'essai.

*Possibilité de normalisation*

La normalisation des conditions d'essai pour l'analyse thermique est décrite par McAdie (5).

*Possibilité d'automatisation*

Il existe quelques possibilités d'automatisation.

---

**« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »**

## B. MODES OPÉRATOIRES

- Essai de stockage accéléré  
(Basé sur l'essai du CIPAC)

### *Appareillage*

- Four, à température contrôlée
- Récipients pour les échantillons (bêchers de 250 ml, bouteilles de verre, ampoules scellables)

### *Mode opératoire*

Placer 20 g de l'échantillon dans une bouteille. Si la substance est volatile, la mettre dans une ampoule scellable. Comme atmosphère pour l'essai, on doit utiliser de l'air saturé d'eau. Sceller hermétiquement le récipient contenant l'échantillon et le laisser dans le four à  $55 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 14 jours. Retirer du four le récipient contenant l'échantillon, le refroidir jusqu'à température ambiante, et déterminer par une méthode appropriée (par exemple détermination du point de fusion) s'il y a eu une décomposition ou une autre transformation chimique.

- Analyse thermique différentielle (ATD) et calorimétrie de balayage différentielle (CBD)

### *Appareillage*

Appareil de ATD ou de CBD de type disponible dans le commerce. (Diagramme d'ensemble de l'appareil de ATD : figure 1).

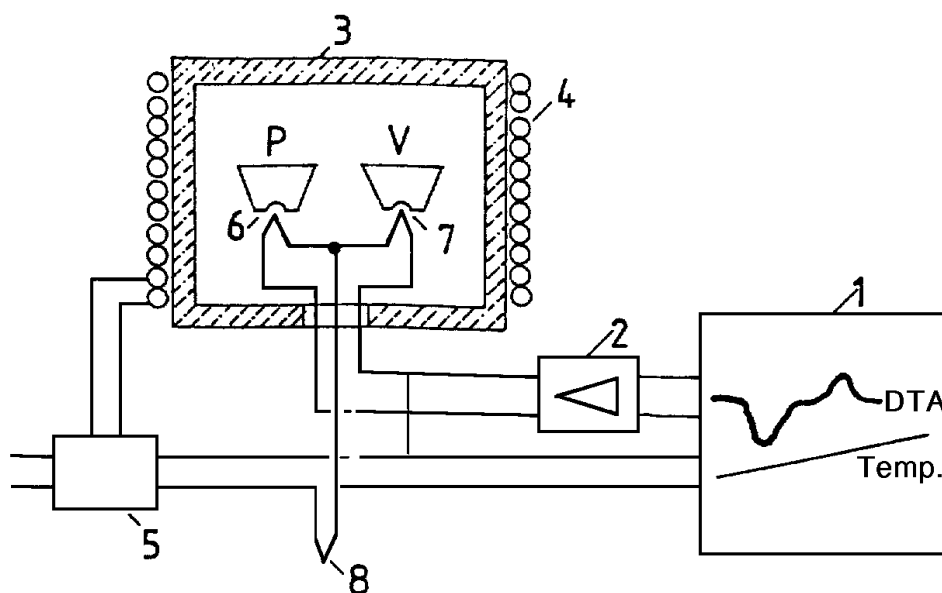
Les méthodes compensées de flux de chaleur et d'énergie peuvent être appliquées toutes les deux. Pour les substances volatiles, il faut disposer d'un appareil qui permette d'effectuer des mesures dans des récipients fermés ou sous de fortes pressions.

### *Conditions expérimentales*

On peut utiliser des récipients à échantillon de différents types : des tubes de verre ouverts ou scellés, des récipients métalliques ou des creusets résistant à la pression. Pour des mesures dans une atmosphère contenant de l'oxygène, seuls les récipients ouverts sont appropriés.

« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »

Figure 1 : Diagramme d'ensemble d'un appareil de ATD



- 1 Enregistreur à 2 canaux
- 2 Amplificateur courant continu
- 3 Four
- 4 Résistances chauffantes
- 5 Régulateur de température
- 6 Thermocouple avec un creuset P pour la substance échantillon
- 7 Thermocouple avec un creuset V pour la substance de référence
- 8 Thermocouple de la jonction de référence

L'atmosphère de l'essai est (a) de l'azote et (b) de l'air. Quand on utilise de l'air, l'échantillon est placé dans un récipient ouvert.

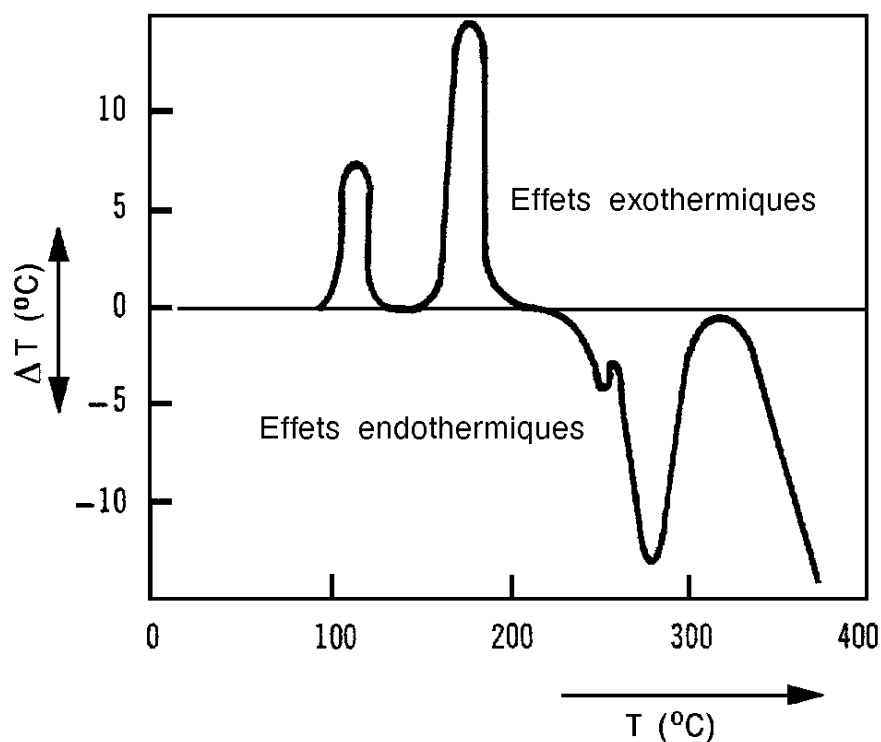
On choisit une substance de référence inerte qui ne subit aucune modification dans l'intervalle de température utilisé. La conductivité thermique et la capacité calorifique de l'échantillon de référence inerte doivent être à peu près égales à celle de l'échantillon étudié. Dans de nombreux cas, l'oxyde d'aluminium se révèle une substance inerte utile.

#### *Mode opératoire*

On pèse des échantillons d'environ 5 à 50 mg et on les enferme dans le récipient à échantillon. L'élévation de température doit être de l'ordre de 2 à 20 K/min. Au début, on enregistre un diagramme de la substance en ATD (voir, par exemple, la figure 2), sous pression normale.

**« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »**

Figure 2 : Courbe de ATD



$T$  : température de la substance de référence.

$\Delta T$  : différence de température entre l'échantillon et la substance de référence.

Si on trouve un effet thermique (un pic) entre la température ambiante et 150°C, on procède de la façon suivante :

- Quand le pic est dû à un effet exothermique, on suppose qu'il s'agit d'une décomposition.
- Quand le pic est dû à un effet endothermique, la température à laquelle il apparaît doit être comparée au point de fusion de la substance.
- Si le pic est dû à un effet endothermique qui n'est pas lié à la fusion de la substance, l'ATD doit être répétée à une pression plus élevée (10-50 bar) ou dans un récipient fermé. Si le pic est déplacé vers une température plus élevée, il provient d'un processus de vaporisation.
- Si l'effet endothermique n'est dû ni à la fusion, ni à la vaporisation, on doit effectuer des cycles de chauffage répétés au voisinage de la température du pic. Si le pic ne persiste pas, c'est qu'une transformation chimique a eu lieu.

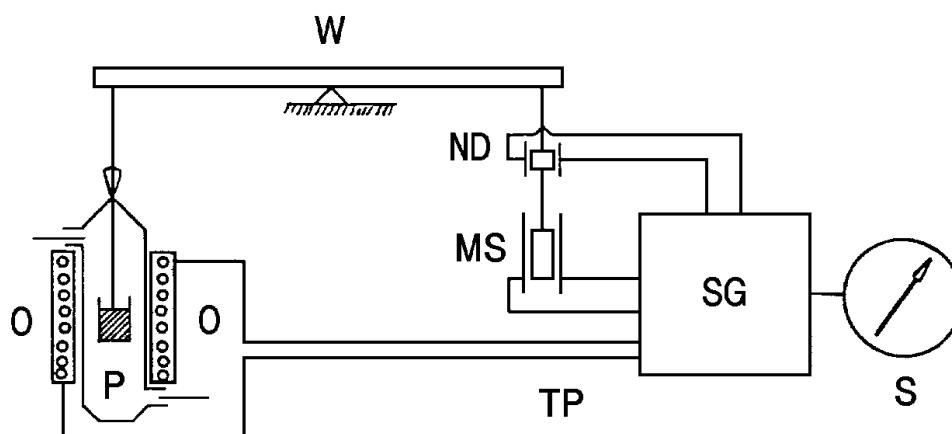
**« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »**

• Analyse thermogravimétrique (ATG)

*Appareillage*

Appareillage d'ATG de conception courante, par exemple, du type disponible dans le commerce, permettant de chauffer la substance dans l'air et dans une atmosphère inerte (croquis schématique de l'appareil : figure 3).

Figure 3 : Structure schématique d'un appareillage d'ATG



W	fléau de la balance	ND	détecteur de zéro
P	échantillon	MS	serpentin magnétique (compensation du poids)
O	four	SG	unité de contrôle
S	enregistreur	TP	Programmation de la température

*Conditions expérimentales*

L'atmosphère d'essai est normalement (a) de l'azote et (b) de l'air. Pour étudier la stabilité à l'oxydation, on utilise de l'air comme atmosphère.

*Mode opératoire*

Un échantillon d'environ 10 à 500 mg est chauffé (a) dans l'azote et (b) dans l'air et on note la perte de poids. L'élévation de température doit être de l'ordre de 2 à 20 k/min. Une perte de poids qui ne provient pas d'une volatilisation de la substance est considérée comme une décomposition. Si on observe une décomposition à des températures inférieures à 150°C, la vitesse de décomposition peut être déterminée par des mesures isothermiques.

### **3. RÉSULTATS ET RAPPORT**

#### **Interprétation des résultats**

On considère que la substance est stable à température ambiante si

- a) dans « l'essai de stockage accéléré (Essai CIPAC) », le point de fusion (ou une autre propriété caractéristique) est resté constant ou si la teneur en substance originale déterminée par analyse n'a pas diminué de plus de 5%, ou
- b) dans l'ATD ou dans l'ATG on ne trouve aucune décomposition ou transformation chimique en dessous de 150°C.

#### **Rapport**

Le compte rendu de l'essai doit contenir les informations suivantes :

##### ***Essai de stockage accéléré***

- Type du récipient contenant l'échantillon
- Méthode de détermination d'une transformation chimique
- Modification d'une propriété typique ou pourcentage de décomposition après 14 jours de stockage.

##### ***Analyse thermique***

- Type de l'appareil utilisé
- Traitement préliminaire et forme de l'échantillon
- Information précise sur les substances de référence et d'essai
- Domaine de température examiné, vitesse d'élévation de la température, températures des essais isothermiques
- Quantité de substance
- Composition et pureté de l'atmosphère de l'essai
- Type du récipient contenant l'échantillon
- Modifications observées sur l'échantillon traité, pendant et après l'essai



---

**« Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique  
et la Stabilité dans l'Air »**

- Température du début de la transformation chimique
- Conditions autres que celles prévues dans cette méthode
- Si possible, nature des produits de décomposition.

#### **4. BIBLIOGRAPHIE**

1. H.J. Kretschmar, Bundesanstalt für Materialprüfung (Institut fédéral pour les essais de matériaux) communication personnelle.
2. ASTM E 472 - 73
3. ASTM E 473 - 73
4. Manuel du CIPAC, volume I. *Analysis of technical and formulated pesticides*, T.R. Raw, ed., Collaborative International Pesticides Analytical Council Ltd., p. 951 F., 1970.
5. H.G. McAdie, *Anal. Chem.* 39, 543 (1967) et H.G. McAdie, *z. Anal. Chem.* 231, 36 (1967).
6. DIN 53387
7. P.E. Slade et L.T. Jenkins, « Techniques and Methods of Polymer Evolution », Vol. 1 : *Thermal Analysis*, 1966, Vol. 2 : *Thermal Characterization Techniques*, Marcel Decker, New York, 1970.
8. W.W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 2. Edition, J. Wiley & Sons, New York, 1974.
9. Hoffman *et al.* *Polymeranalytik II*, Thieme Taschenbuch der organischen Chemie B 5, Georg Thime Verlag, Stuttgart, 1977.
10. D. Schultze, *Differenzial thermoanalyse*, 2<sup>ème</sup> éd., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1971.
11. B. Carroll et W.P. Manche, *Thermochim. Acta* 3, 449, 1972.
12. H.A. Papazian, *J. appl. Polymer Sci.* 16, 2503, 1972.