

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

Adoptée par le Conseil le 27 juillet 1995

Tension superficielle des solutions aqueuses

INTRODUCTION

1. La présente mise à jour de la Ligne directrice 115 adoptée en 1981 est fondée sur la méthode de la CE "Tension superficielle" (1). Alors que la version originale ne contenait que la méthode de l'anneau harmonisée OCDE, la présente Ligne directrice inclut les trois méthodes exposées dans la norme ISO 304-1985 (2).

REMARQUES PRELIMINAIRES

2. Les méthodes décrites s'appliquent aux solutions aqueuses de la plupart des substances, quel que soit leur degré de pureté. Avant d'effectuer la mesure, il est utile de disposer d'informations sur la solubilité dans l'eau, la structure, les propriétés d'hydrolyse et la concentration critique pour la formation de micelles. Il n'est pas nécessaire de tester des substances ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 1 mg/l. La mesure de la tension superficielle par la méthode du tensiomètre à anneau est limitée aux solutions aqueuses dont la viscosité dynamique est inférieure à 200 mPa s. Les principes fondamentaux sont décrits dans la référence 3.

DEFINITIONS ET UNITES

3. La tension superficielle est définie comme l'enthalpie libre de surface par unité de surface. Elle s'exprime en N/m (unités SI) et en mN/m (sous-unités SI). 1 N/m équivaut à 10^3 dynes/cm et 1 mN/m à 1 dyne/cm dans l'ancien système cgs.

SUBSTANCES DE REFERENCE

4. Il n'est pas nécessaire d'employer des substances de référence lorsqu'on étudie une substance. Elles servent principalement à vérifier de temps à autre la fiabilité d'une méthode et à comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes. Des substances de référence couvrant une vaste gamme de tensions superficielles sont citées dans la référence 4.

PRINCIPE DES METHODES

5. Les méthodes reposent sur la mesure de la force qu'il faut exercer verticalement sur un étrier ou un anneau en contact avec la surface du liquide, afin de le séparer de cette surface, ou sur une plaque, dont l'un des bords est en contact avec la surface, afin d'arracher le film formé.

DESCRIPTION DES METHODES**Méthode de la plaque**

6. Cette méthode est décrite en détail dans la norme ISO 304-1985 (2).

Méthode de l'étrier

7. Cette méthode est décrite en détail dans la norme ISO 304-1985 (2).

Méthode de l'anneau

8. Cette méthode est décrite en détail dans la norme ISO 304-1985 (2).

Méthode de l'anneau harmonisée de l'OCDE

9. Cette méthode est dérivée des normes ISO 304-1985 (2), DIN 53914 (5), ASTM-D-1590 (6) et ASTM-D-1331 (7).

Appareillage

10. Les tensiomètres vendus dans le commerce conviennent. Ils se composent des éléments suivants:

- un porte-échantillon mobile
- un dynamomètre
- un corps de mesure (anneau)
- un récipient de mesure

11. Le porte-échantillon mobile sert de support au récipient de mesure. Il est monté sur le même socle que le dynamomètre.

12. Le dynamomètre est placé au-dessus du porte-échantillon. La mesure de la force ne devra pas s'accompagner d'une erreur supérieure à $\pm 10^{-6}$ N, équivalant à une limite d'erreur de $\pm 0,1$ mg sur une mesure de masse. La plupart des tensiomètres vendus dans le commerce possèdent une échelle graduée en mN/m, qui autorise une précision de 0,1 mN/m sur la lecture de la tension superficielle.

13. L'anneau est habituellement formé d'un fil de platine-iridium ayant une épaisseur d'environ 0,4 mm et une circonférence moyenne d'environ 60 mm. Cet anneau est suspendu horizontalement à l'étrier de montage qui est relié au dynamomètre par une tige métallique (voir figure). L'anneau doit être maintenu en position horizontale pour ne pas fausser les résultats (8).

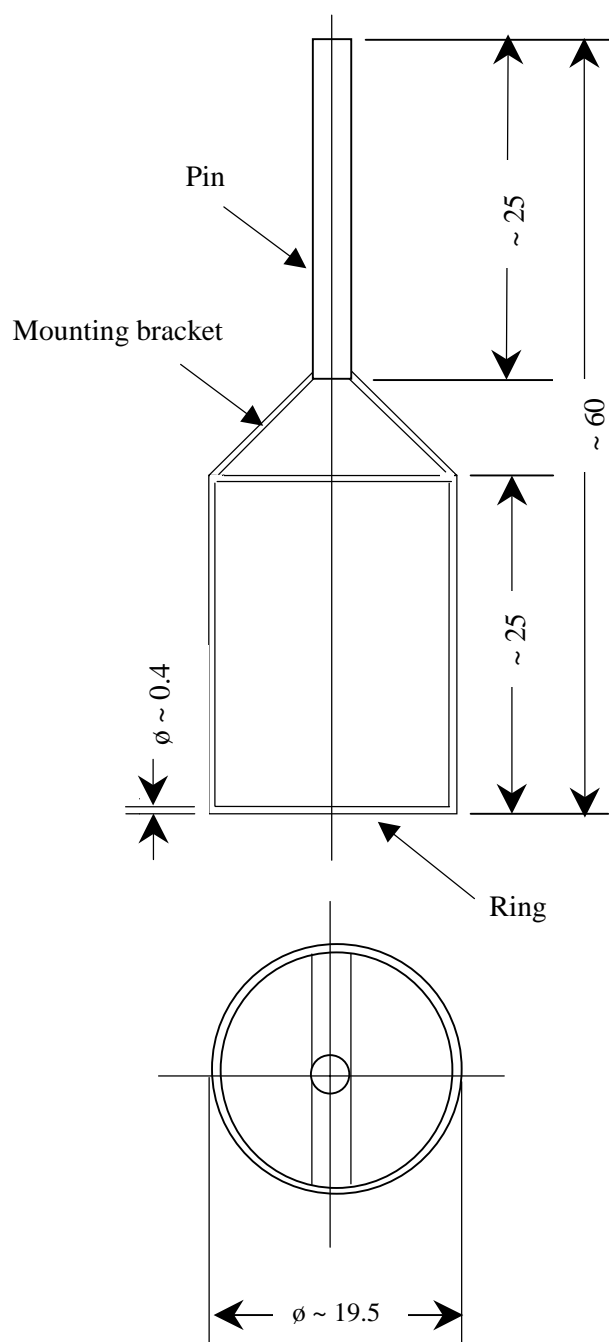
14. La solution à tester est placée dans un récipient de mesure thermostaté en verre. Il doit être conçu de manière à maintenir, durant la mesure, une température constante de la solution testée et de la phase gazeuse au-dessus de sa surface, et à empêcher l'évaporation de l'échantillon. Des cylindres en verre d'un diamètre intérieur d'au moins 45 mm répondent à ces critères.

Préparation de l'appareil**Nettoyage**

15. Le récipient de mesure sera nettoyé soigneusement. Si nécessaire, il sera lavé à l'acide sulfochromique chaud, puis à l'acide phosphorique sirupeux (83% à 98% en poids de H_3PO_4), rincé abondamment à l'eau courante, lavé à l'eau bidistillée jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction neutre et, finalement, séché ou rincé avec le liquide à étudier.

Figure 1

Dispositif de mesure (toutes les dimensions sont exprimées en millimètres)



16. L'anneau sera d'abord rincé abondamment à l'eau pour éliminer toutes les substances hydrosolubles, plongé quelques secondes dans l'acide sulfochromique, lavé à l'eau bidistillée jusqu'à ce que l'on obtienne une réaction neutre et, enfin, chauffé rapidement au-dessus d'une flamme de méthanol.

17. Les substances contaminantes qui ne sont pas dissoutes ou détruites par l'acide sulfochromique ou l'acide phosphorique, comme les silicones, doivent être éliminées au moyen d'un solvant organique approprié.

Réglage du zéro

18. L'appareil sera mis à niveau, par exemple à l'aide d'un niveau à bulle placé sur le socle du tensiomètre, en ajustant les vis de réglage. Une fois l'anneau monté sur l'appareil, on vérifiera son parallélisme avec la surface du liquide en utilisant cette dernière comme un miroir. Avant l'immersion de l'anneau dans le liquide, l'indicateur du tensiomètre est mis à zéro. L'étalonnage peut être réalisé avec une masse ou avec de l'eau.

Etalonnage à l'aide d'une masse

19. Un cavalier de masse connue (entre 0,1 et 1 g) est placé sur l'anneau. Le facteur d'étalonnage Φ_a , par lequel toutes les valeurs mesurées doivent être multipliées, est tiré de la relation suivante:

$$\Phi_a = \frac{\sigma_r}{\sigma_a}$$

où

$$\sigma_r = \frac{mg}{2b} \text{ (mN/n)}$$

avec m = masse du cavalier (g)
 g = accélération de la pesanteur (981 cm s⁻² au niveau de la mer)
 b = circonférence moyenne de l'anneau (cm), et

σ_a = valeur relevée sur le tensiomètre après avoir déposé le cavalier sur l'anneau (mN/m).

Etalonnage à l'aide d'eau

20. Le procédé recourant à l'eau pure est plus rapide que l'étalonnage à l'aide d'une masse, mais il comporte le risque que la tension superficielle de l'eau (par exemple 72,3 mN/m à 23 °C) soit modifiée par des traces d'impuretés, notamment des agents tensio-actifs. Le facteur d'étalonnage Φ_b répond à l'équation suivante:

$$\Phi_b = \frac{\sigma_o}{\sigma_g}$$

où

σ_o = valeur donnée dans la littérature pour la tension superficielle de l'eau (mN/m),
 et
 σ_g = valeur mesurée de la tension superficielle de l'eau (mN/m) à la même température.

Préparation et manipulation des échantillons

21. On prépare une solution de la substance dans de l'eau distillée. La concentration doit s'élever à 90% de la valeur de saturation, mais lorsque cette concentration dépasse 1 g/l, on applique une concentration de 1 g/l dans l'essai.

22. La poussière et les vapeurs d'autres substances interfèrent avec la mesure. Ce travail sera donc mené à bien sous une cloche de protection.

Conditions de l'essai

23. La mesure sera réalisée à une température approximative de 20 °C, avec une précision d'au moins $\pm 0,5$ °C.

Déroulement de l'essai

24. Transférer la solution à mesurer dans le récipient de mesure en prenant soin d'éviter la formation de mousse. Noter le temps écoulé entre ce transfert et la mesure. Placer le récipient de mesure sur le porte-échantillon et élever le récipient jusqu'à ce que l'anneau soit immergé en dessous de la surface de la solution. Abaisser ensuite progressivement et régulièrement le porte-échantillon à une vitesse d'environ 0,5 cm par minute afin de soulever l'anneau de la surface, jusqu'à atteindre la force maximale. Lire la force sur le tensiomètre. Le film liquide adhérant à l'anneau ne doit pas s'en détacher. Répéter les mesures jusqu'à ce que la valeur de la tension superficielle devienne constante.

Tableau 1**Correction des valeurs mesurées de la tension superficielle**

Valable uniquement pour les solutions aqueuses, $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$

R = 9,55 mm (rayon moyen de l'anneau)

r = 0,185 mm (rayon du fil constituant l'anneau)

| Valeur expérimentale σ' (mN/m) | Valeur corrigée σ (mN/m) | |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| | Etalonnage à l'eau | Etalonnage à l'aide d'une masse |
| 20 | 18,1 | 16,9 |
| 22 | 20,1 | 18,7 |
| 24 | 22,1 | 20,6 |
| 26 | 24,1 | 22,4 |
| 28 | 26,1 | 24,3 |
| 30 | 28,1 | 26,2 |
| 32 | 30,1 | 28,1 |
| 34 | 32,1 | 29,9 |
| 36 | 34,1 | 31,8 |
| 38 | 36,1 | 33,7 |
| 40 | 38,2 | 35,6 |
| 42 | 40,3 | 37,6 |
| 44 | 42,3 | 39,5 |
| 46 | 44,4 | 41,4 |
| 48 | 46,5 | 43,4 |
| 50 | 48,6 | 45,3 |
| 52 | 50,7 | 47,3 |
| 54 | 52,8 | 49,3 |
| 56 | 54,9 | 51,2 |
| 58 | 57,0 | 53,2 |
| 60 | 59,1 | 55,2 |
| 62 | 61,3 | 57,2 |
| 64 | 63,4 | 59,2 |
| 66 | 65,5 | 61,2 |
| 68 | 67,7 | 63,2 |
| 70 | 69,9 | 65,2 |
| 72 | 72,0 | 67,2 |
| 74 | - | 69,2 |
| 76 | - | 71,2 |
| 78 | - | 73,2 |

RESULTATS ET RAPPORT**Résultats**

25. Pour calculer la tension superficielle, on multipliera d'abord la valeur lue en mN/m sur l'appareil par le facteur d'étalonnage Φ_a ou Φ_b , selon le procédé d'étalonnage employé. La valeur ainsi obtenue n'est qu'une approximation qui doit être corrigée. Harkins et Jordan (9) ont déterminé empiriquement des facteurs de correction qui dépendent des dimensions de l'anneau, de la densité du liquide et de sa tension superficielle. La déduction du facteur de correction de chaque mesure à partir des tableaux de Harkins-Jordan étant laborieuse, une procédure simplifiée, applicable aux solutions aqueuses, a été établie. Elle consiste à utiliser les valeurs corrigées de la tension superficielle énumérées dans le Tableau 1. Les corrections se rapportant aux mesures comprises entre deux valeurs du tableau devront être interpolées. Ce tableau a été mis au point sur base de la correction de Harkins-Jordan. Il est analogue à celui de la norme DIN 53914 (5) pour l'eau et les solutions aqueuses (densité 1g/cm^3), et s'applique à un anneau vendu dans le commerce, dont les dimensions sont: $R = 9,55\text{ mm}$ (rayon moyen de l'anneau) et $r = 0,185\text{ mm}$ (rayon du fil constituant l'anneau). Le tableau fournit les valeurs corrigées des mesures de la tension superficielle effectuées après un étalonnage au moyen d'une masse ou d'eau pure.

26. Une autre solution consiste à calculer la tension superficielle à l'aide de la formule suivante, sans avoir pratiqué un étalonnage préalable:

$$\sigma = \frac{f \times F}{4 \pi R}$$

où:

F = force mesurée sur le dynamomètre au point de rupture du film

R = rayon de l'anneau

f = facteur de correction (9,10)

Rapport d'essai

27. Le rapport d'essai doit mentionner les informations suivantes:

- méthode utilisée;
- type d'eau ou de solution utilisé;
- caractéristiques précises de la substance étudiée (identité et impuretés);
- résultats des mesures: valeurs individuelles, leur moyenne arithmétique et la moyenne corrigée;
- concentration de la solution;
- température de l'essai;
- âge de la solution utilisée, en particulier le temps écoulé entre la préparation de la solution et la mesure;
- variation de la mesure de la tension superficielle en fonction du temps écoulé depuis le transfert de la solution dans le récipient de mesure;
- toute information ou remarque 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, 47-53 (1992)
- (2) ISO 304 (1985)

- (3) Weissberger, R., ed. (1959). *Technique of Organic Chemistry*, Vol. I, Part. I, Physical Methods of Organic Chemistry, Chapter XIV, 3rd ed., Interscience Publ., New York
- (4) *Pure Appl. Chem.* (1976). 48, 511.
- (5) DIN 53914
- (6) ASTM D 1590
- (7) ASTM D 1331
- (8) Gaonkar and Neuman, J. (1984). *Colloid. Interface Sci.*, 98, 112.
- (9) Harkins, W. D., and Jordan, H. F., (1930). *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1751.
- (10) Fox, H. W., and Chrisman, C. H. (1952). *J. Phys. Chem.*, 56, 284.