

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

Adoptée par le Conseil le 27 juillet 1995

Point de fusion/Intervalle de fusion

INTRODUCTION

1. La présente version constitue une révision de la version originale de la Ligne directrice 102, adoptée en 1981. Les modifications concernent essentiellement la forme, le fond ayant été peu remanié. La méthode du ménisque, applicable aux polyamides, a été supprimée et le point d'écoulement a été ajouté. La révision s'appuie sur la méthode de la CE: "Température de fusion/de congélation", publiée en 1992 (1).

REMARQUES PRELIMINAIRES

2. La transition de la phase solide à la phase liquide se déroule souvent sur un intervalle de température. Aussi, en pratique, on s'exprime plutôt en termes d'un intervalle de fusion qui est basé sur les températures initiale et finale du processus de fusion. Idéalement, le point de fusion est identique au point de solidification ou de congélation. Dans certains cas, généralement des produits ou des mélanges, il est plus facile de déterminer le point de congélation ou de solidification. Lorsque, en raison de ses propriétés particulières, la substance ou le produit ne se prête à la mesure d'aucun des paramètres mentionnés ci-dessus, celle-ci peut être adéquatement remplacée par la mesure du point d'écoulement.

3. Les principes fondamentaux figurent dans les documents de référence 2 et 3. Cette Ligne directrice décrit plusieurs méthodes et dispositifs, qui s'appliquent quel que soit le degré de pureté de la substance. Le point de fusion étant considérablement affecté par les impuretés, il permet donc de mesurer la pureté d'une substance. La sélection d'une méthode particulière dépend principalement de l'état d'agrégation physique de l'échantillon et du fait que la substance soit facilement, difficilement ou non pulvérisable. Des normes décrivant les différents dispositifs et modes opératoires sont citées en annexe.

DEFINITIONS ET UNITES

4. Le point de fusion est défini comme la température à laquelle se produit la transition de la phase solide à la phase liquide, à la pression atmosphérique.

5. La conversion de kelvins en degrés Celsius répond à la formule

$$T = t + 273,15$$

où T représente la température thermodynamique exprimée en kelvins et t la température en degrés Celsius.

SUBSTANCES DE REFERENCE

6. Il n'est pas nécessaire d'utiliser des substances de référence lorsqu'on étudie un échantillon. Quelques substances étalons sont mentionnées dans le document de référence 4.

PRINCIPE DE L'ESSAI

7. La température ou l'intervalle de température de la transition de la phase solide à la phase liquide ou vice-versa sont déterminés.

COMPARAISON DES METHODES

8. Le domaine d'application et la précision des différentes méthodes sont indiqués dans le Tableau 1.

Tableau 1

Méthode	Domaine de température (K)	Précision estimée (K)
Capillaire/bain liquide	273 à 573	± 0,3
Capillaire/bloc métallique	293 à >573	± 0,5
Banc de Kofler	293 à >573	± 1,0
Microscope à fusion	293 à >573	± 0,5
Analyse thermique différentielle et analyse calorimétrique différentielle	173 à 1273	± 0,5 jusqu'à 600 K ± 2,0 jusqu'à 1273 K
Point de congélation	223 à 573	± 0,5
Point d'écoulement	223 à 323	± 3,0

DESCRIPTION DES METHODES

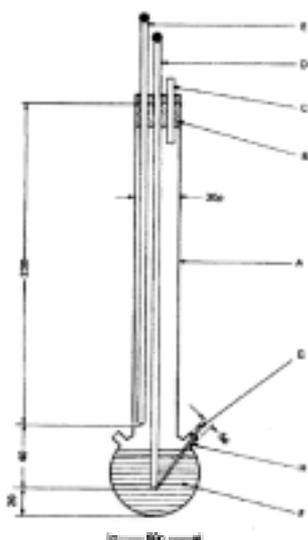
Tube capillaire dans un bain liquide

Appareillage

9. L'appareil en verre est représenté à la Figure 1. Le liquide du bain doit être choisi en fonction du point de fusion à déterminer: la paraffine liquide, par exemple, conviendra aux températures inférieures ou égales à 473 K et l'huile de silicone aux températures ne dépassant pas 573 K. Pour les températures supérieures à 523 K, un mélange de trois parts d'acide sulfurique et de deux parts de sulfate de potassium (rapport pondéral) peut être utilisé. Des précautions s'imposent lors de l'utilisation

de ce type de mélange. Seuls peuvent être employés les thermomètres qui répondent aux exigences des normes ASTM E 1-71, DIN 12770 et JIS K 8001 ou de leurs équivalents. La partie centrale du réservoir à mercure du thermomètre doit être en contact avec la partie du capillaire contenant l'échantillon.

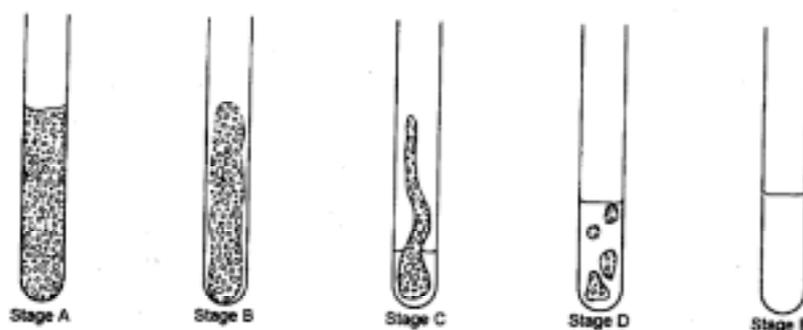
Figure 1



Dimensions en mm

- A. Ballon
- B. Bouchon
- C. Tube d'aération
- D. Thermomètre
- E. Thermomètre auxiliaire
- F. Bain liquide
- G. Tube à échantillon, max. 5 mm de diamètre extérieur; tube capillaire, ± 100 mm de longueur et ± 1 mm de diamètre intérieur, $\pm 0,2$ à $0,3$ mm d'épaisseur de paroi.
- H. Tube latéral.

Figure 2



- Stade A: début de la fusion, de fines gouttes adhèrent uniformément à la paroi du tube
- Stade B: un espace libre apparaît entre l'échantillon et la paroi en raison du retrait dû à la fusion
- Stade C: l'échantillon rétracté s'affaisse et se liquéfie
- Stade D: un ménisque complet s'est formé mais une partie de l'échantillon demeure sous forme solide
- Stade E: fin de la fusion, aucune particule solide ne subsiste

Mode opératoire

10. La substance sèche est finement pulvérisée et introduite dans un tube capillaire fermé à une extrémité, de façon que la hauteur de remplissage atteigne environ 3 mm avec un échantillon bien tassé. Afin d'obtenir un tassement uniforme, il faut laisser tomber le tube capillaire d'une hauteur d'environ

700 mm à l'intérieur d'un tube en verre posé sur un verre de montre. Le chauffage du bain est réglé de telle sorte que la température s'élève d'environ 3 K par minute. Le bain est agité. Habituellement, le tube capillaire est inséré dans l'appareil lorsque la température est à environ 10 K en dessous de la température de fusion. A partir de ce moment là et tout au long de la fusion proprement dite, l'augmentation de la température est ramenée à 1 K par minute au maximum. Lorsque des substances finement pulvérisées sont soumises à une lente élévation de température, elles passent généralement par les stades de fusion illustrés à la Figure 2. Le point de fusion est déterminé par les températures du début (stade A sur la figure) et de la fin (stade E sur la figure) du processus de fusion.

Calcul

11. La formule suivante permet de calculer correctement la température de fusion:

$$T = T_D + 0,00016 (T_D - T_E)n \text{ où}$$

T est la température de fusion corrigée,

T_D est la température lue sur le thermomètre D,

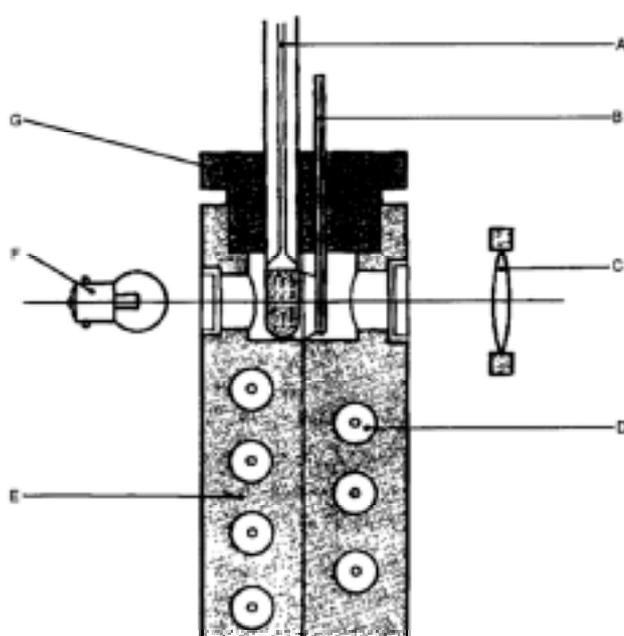
T_E est la température lue sur le thermomètre E,

n correspond au nombre de graduations de la colonne de mercure sur la tige émergente du thermomètre D.

Tube capillaire dans un bloc métallique

Appareil permettant l'observation visuelle

Figure 3



- A. Thermomètre
- B. Tube capillaire
- C. Oculaire
- D. Résistance électrique
- E. Bloc métallique chauffant
- F. Lampe
- G. Bouchon métallique.

12. L'appareil schématisé à la Figure 3 comporte:
- un bloc de métal cylindrique dont la partie supérieure est creuse et forme une enceinte;
 - un bouchon métallique percé d'au moins deux trous permettant d'introduire les tubes capillaires dans le bloc;
 - un système de chauffage électrique à puissance réglable;
 - quatre fenêtres en verre résistant à la chaleur, aménagées dans les parois latérales de l'enceinte et disposées diamétralement à angle droit l'une par rapport à l'autre;
 - un oculaire installé en face de l'une de ces fenêtres pour observer le tube capillaire, les trois autres fenêtres servant à éclairer l'intérieur de l'enceinte;
 - un thermomètre satisfaisant aux normes mentionnées au paragraphe 9 ou un instrument de mesure thermoélectrique de précision comparable.

Appareil à détection photoélectrique

13. Un tube capillaire rempli conformément à la description du paragraphe 10 est inséré dans un bloc métallique chauffant. La température est progressivement augmentée à une vitesse prédéterminée. Un faisceau lumineux est dirigé à travers l'échantillon sur une cellule photoélectrique. Lorsqu'intervient la fusion de l'échantillon, l'intensité lumineuse qui parvient à la cellule photoélectrique s'accroît et un signal d'arrêt est envoyé à l'indicateur digital qui affiche la température de l'enceinte de chauffe.

Banc chauffant de Kofler

Appareil

14. Le banc chauffant de Kofler se compose de deux pièces métalliques de conductivité thermique différente. Chauffé électriquement, ce banc est conçu pour que le gradient thermique soit quasiment linéaire sur toute sa longueur. Le long du banc la température varie de la température ambiante à 573 K. Le banc est muni d'une échelle de température graduée et d'un index mobile.

Mode opératoire

15. La substance est déposée en couche mince sur le banc chauffant. Une ligne fine de séparation entre la phase solide et la phase fluide se forme en quelques secondes. La température à la hauteur de cette ligne est lue en plaçant l'index face à cette dernière.

Microscope à fusion

16. Le support de l'échantillon dans un microscope à fusion est une platine de métal placée dans une enceinte de chauffe. Un trou dans la platine laisse passer la lumière provenant du miroir éclairant du microscope. L'échantillon est posé sur une lame de verre au-dessus du trou et peut être recouvert par une autre lame afin de minimiser l'exposition à l'air. La platine est chauffée progressivement jusqu'à ce que la fusion intervient. La température de fusion est enregistrée. Dans le cas des substances cristallines, il est possible d'accroître la précision de la mesure en ayant recours à la lumière polarisée.

Analyse thermique différentielle (ATD)

17. Des échantillons de la substance à tester et d'une substance étalon sont soumis au même programme de variation contrôlée de la température. Le changement d'enthalpie correspondant à la

transition de phase de la substance testée se traduit par un écart endothermique (fusion) ou exothermique (congélation) par rapport à la ligne de base de l'enregistrement de la température.

Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

18. Des échantillons de la substance à tester et d'une substance étalon sont soumis au même programme de variation contrôlée de la température. L'énergie nécessaire pour annuler la différence de température entre l'échantillon et la substance étalon est enregistrée. La variation d'enthalpie correspondant à la transition de phase de l'échantillon se traduit par un écart par rapport à la ligne de base de l'enregistrement du flux de chaleur.

Point de congélation

19. Un échantillon de la substance liquide est introduit dans un tube à essai et refroidi sous agitation continue. La température est relevée à intervalles réguliers. Dès qu'un petit nombre de relevés signalent une température constante (corrigée pour tenir compte de l'erreur due au thermomètre), cette température est considérée comme le point de congélation. Il convient d'éviter la surfusion en maintenant l'équilibre entre les phases solide et liquide.

Point d'écoulement

20. Cette méthode a été mise au point pour les huiles de pétrole et s'applique aux substances huileuses à bas point de fusion. Après un chauffage préliminaire, l'échantillon est refroidi et ses caractéristiques d'écoulement sont examinées tous les 3K. La température la plus basse à laquelle on observe un mouvement de la substance est considérée comme le point d'écoulement.

RAPPORT D'ESSAI

21. Le rapport d'essai doit inclure les éléments suivants:

- méthode utilisée;
- identité chimique de la substance et impuretés (étape de purification préliminaire, le cas échéant);
- estimation de la précision;
- température de fusion (moyenne d'au moins deux mesures comprises dans les limites de la précision estimée; si la différence entre les températures de début et de fin du processus de fusion reste dans les limites de la précision, la température de la fin de la fusion est considérée comme la température de fusion; dans le cas contraire, on mentionne les deux températures; si la substance se décompose ou est sublimée avant la fusion, la température à laquelle a lieu le phénomène est notée);
- tout renseignement ou toute 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, 5-14 (1992)
- (2) Le Neindre, B. et Vodar, B. eds. (1975). IUPAC, Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths, London, pp. 803 to 834

- (3) Weissberger, R., ed. (1959). *Technique of Organic Chemistry*, Vol. I, Part. I, Chapter VII, *Physical Methods of Organic Chemistry*, 3^e ed., Interscience Publ., New York
- (4) IUPAC (1976). *Physicochemical measurements: Catalogue of reference materials from national laboratories*, *Pure and Applied Chemistry*, 48, 505-515.

ANNEXELISTE DES NORMESTube capillaire dans un bain liquide

ASTM E 324-69	Standard test method for relative initial and final melting points and the melting range of organic chemicals
BS 4634	Method for the determination of melting point and/or melting range
DIN 53181	Bindemittel für Lacke und ähnliche Beschichtungsstoffe; Bestimmung des Schmelzbereiches von Harzen nach Kapillar-Verfahren
JIS K 00-64	Testing methods for melting point of chemical products

Tube capillaire dans un bloc métallique

DIN 53736	Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
-----------	---

Banc chauffant de Kofler

ANSI/ASTM D 3451-76	Standard recommended practices for testing polymeric powders and powder coatings
------------------------	--

Microscope à fusion

DIN 53736	Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
-----------	---

Analyse thermique différentielle et analyse calorimétrique différentielle

ASTM E 472-86	Standard practice for reporting thermoanalytical data
ASTM E 473-85	Standard definitions of terms relating to thermal analysis
ASTM E 537-76	Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis
DIN 51005	Thermische Analyse (TA)

Point de congélation

BS 4633	Method for the determination of crystallizing point
---------	---

BS 4695	Method for the determination of melting point of petroleum wax (cooling curve)DIN 51421Bestimmung des Gefrierpunktes von Flugkraftstoffen, Ottokraftstoffen und Motorenbenzolen
DIN 53175	Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren
ISO 1392	Method for the determination of the crystallizing point
ISO 2207	Petroleum waxes - Determination of congealing point
JIS K 00-65	Test methods for freezing point of chemical products
NF T 60-114	Point de fusion des paraffines
NF T 20-051	Méthode de détermination du point de cristallisation

Point d'écoulement

ASTM D 97-66	Standard test method for pour point of petroleum oils
ISO 3016	Petroleum oils - Determination of pour point
NBN 52014	Echantillonnage et analyse des produits de pétrole: Point de trouble et point d'écoulement limite