OECD/OCDE **104**

Adoptée:
23 mars 2006

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

Pression de vapeur

INTRODUCTION

1. La présente version constitue une révision de la Ligne directrice 104, adoptée en 1981 et mise à jour en 1995. Une méthode supplémentaire d'effusion par thermogravimétrie isothermique est incluse dans cette version. La version précédente s'appuyait sur une méthode de la CE intitulée «Pression de vapeur», publiée en 1992 (1). En 2001, une méthode supplémentaire conçue pour les substances à très faible pression de vapeur (jusqu'à 10^{-10} Pa) a été proposée par BASF. Compte tenu des besoins en méthodes, en particulier pour les substances à faible pression de vapeur, les autres méthodes de cette Ligne directrice sont réévaluées en ce qui concerne les autres domaines d'application.

REMARQUES PRÉLIMINAIRES

2. À l'équilibre thermodynamique, la pression de vapeur d'une substance pure ne dépend que de la température. Les principes fondamentaux sont énoncés dans les références (2) et (3).

3. Aucune méthode de mesure n'est applicable à toute la gamme de pressions comprises entre moins de 10^{-10} Pa et 10^5 Pa. Cette Ligne directrice présente huit méthodes applicables dans différentes gammes de pression de vapeur. Le tableau 1 compare ces différentes méthodes quant à leur application et à la gamme de mesure. Ces méthodes ne conviennent qu'aux substances qui ne se décomposent pas dans les conditions de l'essai. Il est également possible d'estimer la pression de vapeur lorsque les méthodes expérimentales ne peuvent être employées pour des raisons techniques ; une méthode d'estimation est recommandée en Annexe.

DÉFINITIONS ET UNITÉS

4. La pression de vapeur d'une substance est définie comme la pression de saturation régnant au-dessus d'une substance solide ou liquide.

5. L'unité de pression SI à utiliser est le pascal (Pa). Les anciennes unités de pression se convertissent comme suit :

1 Torr	= 1 mm Hg	= 1,333 x 10^2 Pa
1 atmosphère	= 1,013 x 10^5 Pa	
1 bar	= 10^5 Pa	

L'unité de température SI est le kelvin (K). La conversion degrés Celsius en kelvins obéit à la formule suivante :

$T = t + 273{,}15$

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

Tableau 1

Méthode de mesure	Substances		Répétabilité estimée	Reproductibilité estimée	Gamme recommandée
	Solide	Liquide			
Méthode dynamique	à bas point de fusion	oui	jusqu'à 25% 1 à 5%	jusqu'à 25% 1 à 5%	10^3 Pa à 2 x 10^3 Pa 2 x 10^3 Pa à 10^5 Pa
Méthode statique	oui	oui	5 à 10%	5 à 10%	10 Pa à 10^5 Pa 10^{-2} Pa à 10^5 Pa[1]
Méthode de l'isoténiscope	oui	oui	5 à 10%	5 à 10%	10^2 Pa à 10^5 Pa
Méthode d'effusion : balance de pression de vapeur	oui	oui	5 à 20%	jusqu'à 50%	10^{-3} à 1 Pa
Méthode d'effusion : cellule de Knudsen	oui	oui	10 à 30%	--	10^{-10} à 1 Pa
Méthode d'effusion : thermogravimétrie isothermique	oui	oui	5 à 30%	jusqu'à 50%	10^{-10} à 1 Pa
Méthode par saturation des gaz	oui	oui	10 à 30%	jusqu'à 50%	10^{-10} à 10^3 Pa
Méthode de la jauge à rotor	oui	oui	10 à 20%	--	10^{-4} à 0,5 Pa

SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

6. Il n'est pas nécessaire de recourir à des substances de référence. Elles servent surtout à vérifier la fiabilité d'une méthode de temps à autre et à comparer les résultats obtenus par différentes méthodes.

PRINCIPE DE L'ESSAI

7. En général, la pression de vapeur est déterminée à différentes températures. À l'intérieur d'un intervalle de température limité, le logarithme de la pression de vapeur d'une substance pure est une fonction linéaire de l'inverse de la température thermodynamique, suivant la forme simplifiée de l'équation de Clapeyron-Clausius :

$$\log p = \frac{\Delta Hv}{2{,}3RT} + constante$$

où :

p est la pression de vapeur de la substance en pascals ;
ΔHv est sa chaleur de vaporisation en J mol^{-1} ;
R est la constante molaire des gaz parfaits = 8,314 J $mol^{-1}K^{-1}$;
T est la température exprimée en kelvins (K).

DESCRIPTION DES MÉTHODES

Méthode dynamique (méthode de Cottrell)

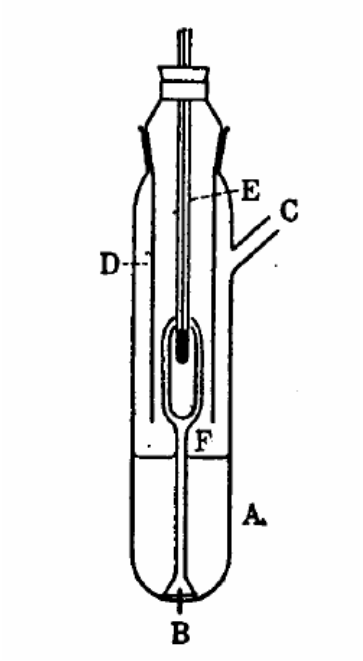
Principe

8. La pression de vapeur est déterminée par la mesure de la température d'ébullition de la substance à différentes pressions prédéfinies, comprises approximativement entre 10^3 et 10^5 Pa. Cette méthode est

[1] Lorsqu'on utilise un manomètre à capacitance

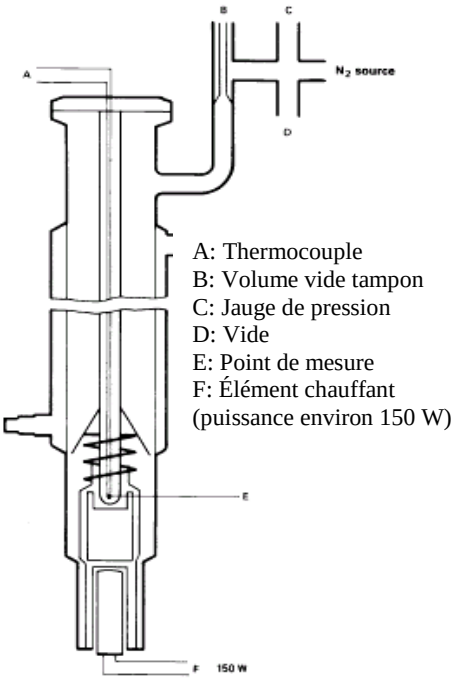
aussi recommandée pour la détermination du point d'ébullition et peut être utilisée à cette fin jusqu'à 600K. En raison de la pression hydrostatique de la colonne de liquide, les températures d'ébullition des liquides sont d'environ 0,1 °C plus élevées à une profondeur de 3 à 4 cm qu'à la surface. Dans la méthode de Cottrell (4), le thermomètre est placé dans la vapeur située au-dessus de la surface du liquide et le dispositif de pompage est conçu pour que le liquide en ébullition mouille constamment le réservoir du thermomètre. Une fine couche de liquide en équilibre avec la vapeur à la pression atmosphérique recouvre le réservoir. Le thermomètre affiche donc le point d'ébullition réel, sans être affecté par la surchauffe ou la pression hydrostatique. La pompe employée à l'origine par Cottrell est représentée à la figure 1. Le tube A contient le liquide en ébullition. Un fil de platine B scellé au fond favorise l'uniformité de l'ébullition. Le tube latéral C est relié à un condenseur et l'enveloppe D empêche le condensat froid d'atteindre le thermomètre E. Lorsque le liquide présent dans le tube A est en ébullition, des bulles et du liquide captés par l'entonnoir sont envoyés sur le réservoir du thermomètre par les deux branches de la pompe F.

Figure 1



Pompe de Cottrell (4)

Figure 2



Appareillage

9. Un appareil de grande précision, faisant appel au principe de Cottrell est schématisé à la figure 2. Il se compose d'un tube dont la partie inférieure est dévolue à l'ébullition, tandis qu'il est équipé d'un réfrigérant dans sa partie médiane et d'un orifice d'évacuation et d'un joint plat rodé dans sa partie supérieure. La pompe de Cottrell est montée dans la partie où siège l'ébullition, partie chauffée par une cartouche électrique. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple à enveloppe ou d'un thermomètre à résistance, introduits dans le joint plat situé dans la partie supérieure. L'orifice d'évacuation est relié au système de régulation de la pression. Ce dernier se compose d'une pompe à vide, d'un volume tampon, d'un manostat qui régule la pression en modulant l'arrivée d'azote et d'un manomètre.

Mode opératoire

10. La substance est introduite dans la partie où a lieu l'ébullition. Les solides non pulvérulents peuvent poser des problèmes qui sont parfois résolus en chauffant la gaine de refroidissement. L'appareil est fermé avec le joint plat et la substance est dégazée. Cette méthode ne convient pas aux substances moussantes.

11. La plus basse des pressions souhaitées est alors établie et le chauffage est mis en marche ; au même moment le capteur de température est connecté à un enregistreur.

12. L'équilibre est atteint lorsque la température d'ébullition enregistrée demeure constante à pression constante. Il faut prendre particulièrement soin d'éviter les soubresauts pendant l'ébullition. En outre, la condensation sur le réfrigérant doit être complète. Lorsqu'on détermine la pression de vapeur de solides à bas point de fusion, il faut veiller à ce que le condenseur ne s'obstrue pas.

13. Ce point d'équilibre étant enregistré, on règle la pression sur une valeur plus élevée. Le processus se poursuit de la même manière jusqu'à ce qu'une pression de 10^5 Pa soit atteinte (environ 5 à 10 points de mesure au total). Les mesures seront répétées, à titre de vérification, avec des pressions décroissantes.

Méthode statique

Principe

14. Dans la méthode statique (5), la pression de vapeur à l'équilibre thermodynamique est déterminée à une température spécifiée. Cette méthode convient pour des substances et des mélanges liquides ou solides, dans la gamme comprise entre 10 et 10^5 Pa et, avec certaines précautions, dans la gamme de 1 à 10 Pa.

Appareillage

15. Le dispositif comporte un bain à température constante (précision de ± 0,2 K), un récipient pour l'échantillon relié à une ligne de vide, un manomètre et un système de régulation de la pression. Le récipient contenant l'échantillon (figure 3a) est connecté à la ligne de vide par l'intermédiaire d'un robinet et d'un manomètre différentiel (tube en U rempli d'un liquide manométrique approprié) qui sert à indiquer le zéro. Comme liquide manométrique, on utilise du mercure, des silicones et des phtalates, suivant la gamme de pression et le comportement chimique de la substance d'essai. Toutefois, l'utilisation du mercure est à éviter autant que possible pour ne pas nuire à l'environnement. La substance d'essai ne doit pas réagir avec le fluide du tube en U ni s'y dissoudre notablement. Le tube en U peut être remplacé par une jauge de pression (figure 3b). Pour le manomètre, le mercure peut être utilisé aux pressions comprises entre 10^2 Pa et la pression normale, tandis que les huiles de silicone et les phtalates conviennent aux pressions inférieures à 10^2 Pa et jusqu'à 10 Pa. D'autres jauges de pression sont utilisables en dessous de 10^2 Pa et les manomètres à membrane chauffable peuvent même être employés en dessous de 10^{-1} Pa. La température est mesurée sur la paroi extérieure du récipient contenant l'échantillon ou dans le récipient lui-même.

Mode opératoire

16. Le tube en U de l'appareil décrit à la figure 3a est rempli avec le liquide choisi, qui doit être dégazé à haute température avant que les mesures soient commencées. La substance d'essai est introduite dans l'appareil et dégazée à température réduite. Dans le cas d'un échantillon à plusieurs composants, la température doit être suffisamment basse pour ne pas altérer la composition du mélange. Une agitation permettra d'atteindre l'équilibre plus rapidement. L'échantillon peut être refroidi avec de l'azote liquide ou

de la neige carbonique, mais il convient d'éviter soigneusement la condensation de l'air ou du fluide de la pompe. On ouvre le robinet à vide au-dessus du récipient contenant l'échantillon afin de pratiquer une aspiration pendant plusieurs minutes pour éliminer l'air. Si nécessaire, le dégazage est répété plusieurs fois.

Figure 3a

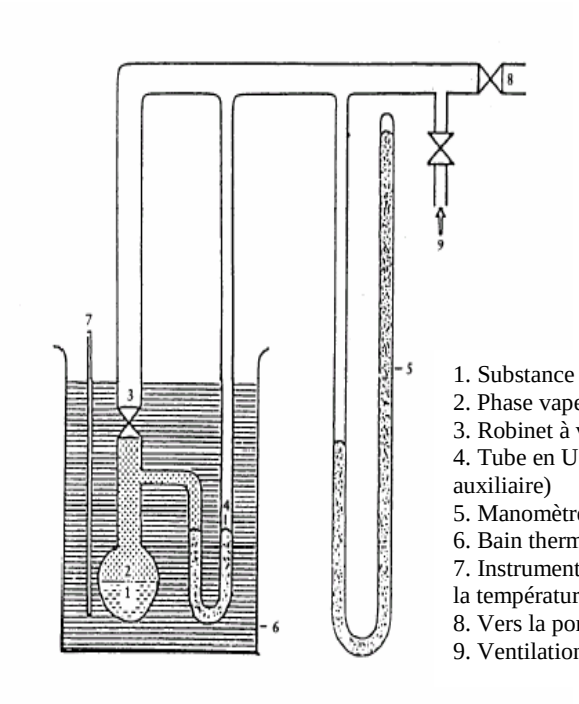
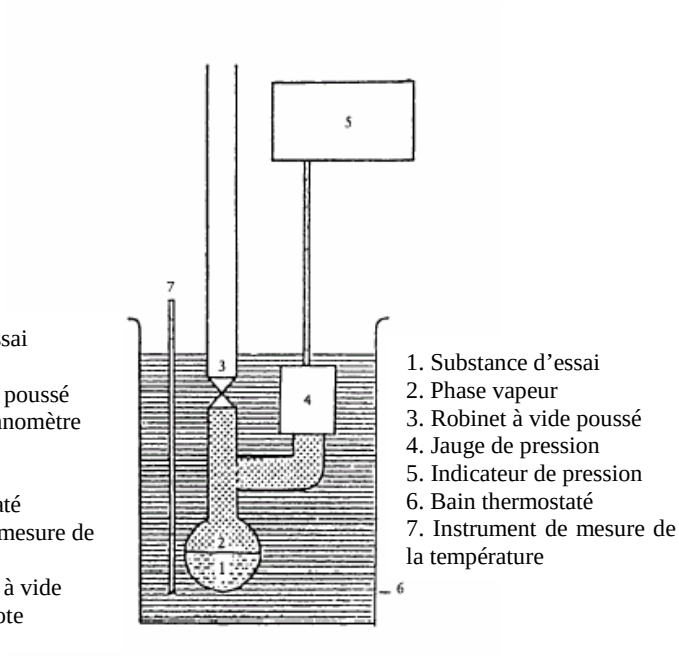


Figure 3b



17. Lorsque l'échantillon est chauffé avec le robinet à vide fermé, la pression de vapeur augmente, ce qui modifie l'équilibre du fluide dans le tube en U. On compense ce changement en injectant de l'azote ou de l'air dans l'appareil jusqu'à ce que le manomètre différentiel indique à nouveau zéro. La pression requise à cet effet peut être lue sur le manomètre ou déterminée à l'aide d'un instrument plus précis. Cette pression correspond à la pression de vapeur de la substance à la température de la mesure. L'appareil représenté sur la figure 3b permet une lecture directe de la pression de vapeur.

18. La pression de vapeur est déterminée à des intervalles de température rapprochés et judicieusement choisis (environ 5 à 10 points de mesure au total), jusqu'à la température maximale désirée.

19. Les mesures effectuées aux basses températures doivent être répétées à titre de vérification. Si les valeurs des mesures répétées ne coïncident pas avec la courbe obtenue pour des températures plus élevées, cela peut traduire l'un des cas de figure suivants :

1. l'échantillon renferme encore de l'air (dans le cas de substances très visqueuses, par exemple) ou des substances à bas point d'ébullition, qui est ou sont libérées durant le chauffage ;

2. la substance subit une réaction chimique dans l'intervalle de température étudié (décomposition, polymérisation, par exemple).

Méthode de l'isoténiscope

Principe

20. L'isoténiscope (6) est fondé sur le principe de la méthode statique. Un échantillon est introduit dans une ampoule maintenue à température constante et reliée à un manomètre et à une pompe à vide. Les impuretés plus volatiles que la substance sont éliminées par dégazage à pression réduite. À des températures sélectionnées, la pression de vapeur de l'échantillon est équilibrée par la pression connue d'un gaz inerte. L'isoténiscope a été conçu pour mesurer la pression de vapeur de certains hydrocarbures liquides, mais il se prête aussi à l'étude des solides. En général, cette méthode ne convient pas pour des systèmes à plusieurs composants. Les résultats ne sont affectés que par de légères erreurs lorsque l'échantillon renferme des impuretés non volatiles. La gamme recommandée s'étend de 10^2 à 10^5 Pa.

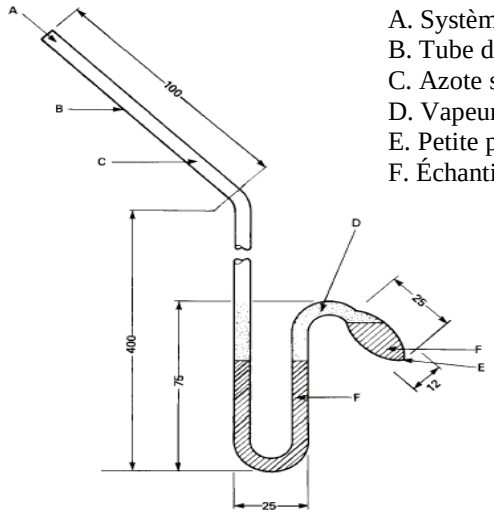
Appareillage

21. Un exemple de dispositif de mesure est donné à la figure 4. Pour la description complète, voir la norme ASTM D 2879-86 (6).

Mode opératoire

22. Dans le cas des liquides, la substance elle-même sert de fluide de remplissage dans le manomètre différentiel. Une quantité de liquide, suffisante pour remplir l'ampoule et la branche courte du manomètre, est introduite dans l'isoténiscope. Ce dernier est relié au système de vide, mis sous vide puis rempli d'azote. L'évacuation et la purge du système sont répétées deux fois pour chasser l'oxygène résiduel. L'isoténiscope rempli est placé en position horizontale pour permettre à l'échantillon de s'étendre en fine couche dans l'ampoule destinée à le contenir et dans le manomètre. La pression du système est réduite à 133 Pa et l'échantillon est chauffé doucement jusqu'à ce qu'il entre en ébullition (élimination des gaz dissous). La position de l'isoténiscope est ensuite modifiée de façon que l'échantillon retourne dans l'ampoule et remplisse la branche courte du manomètre. La pression est maintenue à 133 Pa. La pointe de l'ampoule à échantillon est chauffée par une petite flamme jusqu'à ce que la vapeur dégagée par l'échantillon prenne une extension suffisante pour déplacer une partie de l'échantillon de la partie supérieure de l'ampoule et de la branche courte du manomètre vers le manomètre, créant ainsi un espace dépourvu d'azote et rempli de vapeur. L'isoténiscope est ensuite placé dans un bain thermostaté et la pression de l'azote est ajustée de manière à égaler celle de l'échantillon. À l'équilibre, la pression de l'azote et la pression de vapeur de la substance ont la même valeur.

Figure 4



A. Système de contrôle de la pression
B. Tube de 8 mm de diamètre extérieur
C. Azote sec dans le système de pression
D. Vapeur de l'échantillon
E. Petite pointe
F. Échantillon liquide

(Dimensions en mm)

23. Dans le cas des solides, et suivant la gamme de pression et de température, des liquides manométriques tels que des huiles de silicone ou des phtalates sont utilisés. Le liquide manométrique dégazé est introduit dans un renflement situé sur la branche longue de l'isoténiscope. Un échantillon du solide est alors déposé dans l'ampoule et subit un dégazage à température élevée. Après cela, l'isoténiscope est incliné, afin que le liquide manométrique puisse couler dans le tube en U.

Méthode d'effusion : balance de pression de vapeur (7)

Principe

24. Un échantillon de la substance d'essai est chauffé dans un petit fourneau, placé sous une cloche sous vide. Le fourneau est doté d'un couvercle percé de petits trous de diamètre connu. La vapeur de la substance, qui s'échappe par l'un des trous, est dirigée vers le plateau d'une balance très sensible qui se trouve également dans la cloche sous vide. Sur certains modèles d'appareil, le plateau de la balance est entouré par une enceinte de réfrigération, qui dissipe la chaleur vers l'extérieur par conduction thermique ; la vapeur sortante se condense sur le plateau ainsi refroidi par radiation. L'impulsion du jet de vapeur exerce une force sur la balance. Il est possible de déterminer la pression de vapeur de deux manières : directement à partir de la force exercée sur le plateau de la balance ou à partir de la vitesse d'évaporation en utilisant l'équation de Herz-Knudsen (2) :

$$p = G\sqrt{\frac{2\pi\ RT \times 10^3}{M}}$$

où :

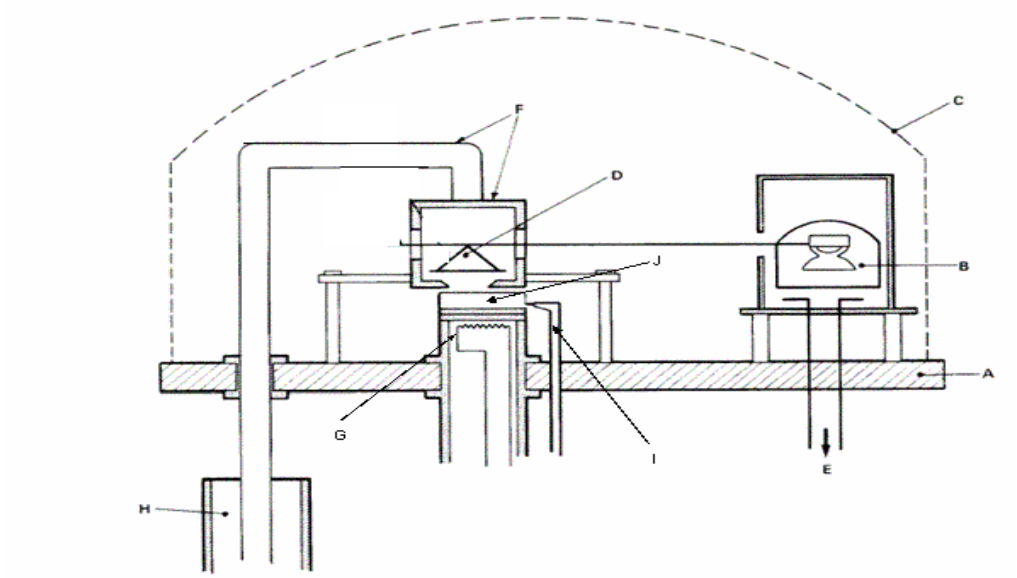
G est la vitesse d'évaporation (kg s^{-1} m^{-2}) ;
M est la masse molaire (g mol^{-1}) ;
T est la température (K) ;
R est la constante molaire des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1}) ;
p est la pression de vapeur (Pa).

La gamme recommandée va de 10^{-3} à 1 Pa.

Appareillage

25. Le principe général de l'appareil est schématisé à la figure 5.

Figure 5



A. Socle
B. Instrument à bobine mobile
C. Cloche à vide
D. Balance avec plateau
E. Instrument de mesure du vide
F. Enceinte de réfrigération et barre de refroidissement
G. Fourneau d'évaporation
H. Vase de Dewar contenant de l'azote liquide
I. Mesure de la température de l'échantillon
J. Substance d'essai

Méthode d'effusion : cellule de Knudsen

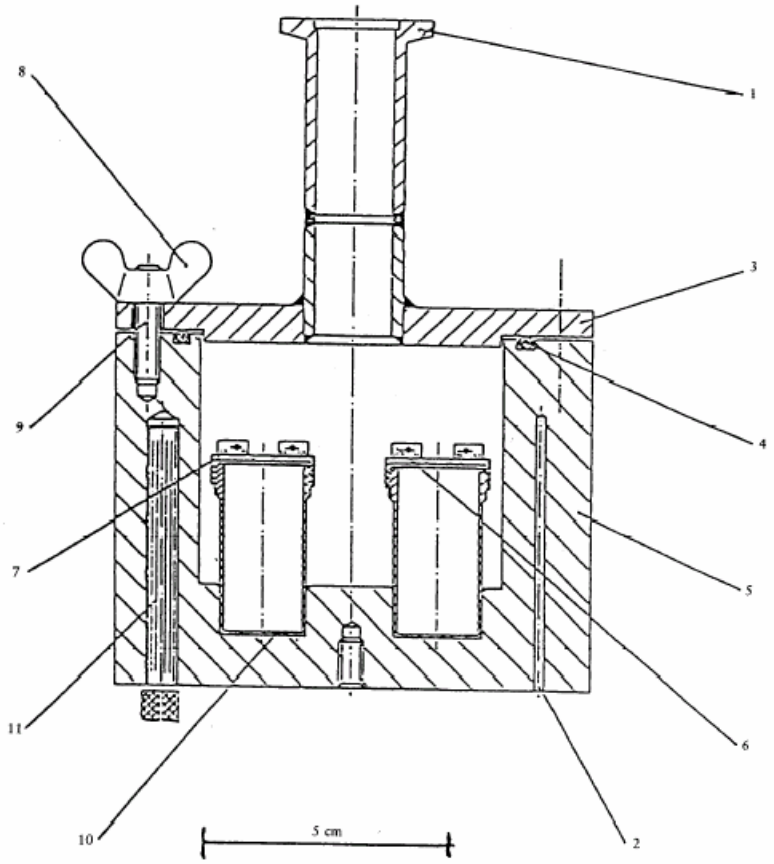
Principe

26. La méthode repose sur l'estimation de la masse de substance d'essai qui jaillit sous forme de vapeur par un micro-orifice d'une cellule de Knudsen (8) sous un vide très poussé, par unité de temps. La masse de vapeur dégagée par effusion s'obtient soit en déterminant la perte de masse de la cellule, soit en condensant la vapeur à basse température et en mesurant la quantité de substance volatilisée par chromatographie. La pression de vapeur se calcule par l'équation de Hertz-Knudsen (voir paragraphe 24) avec des facteurs de correction qui dépendent des paramètres de l'appareil (9). La gamme de pressions recommandée est comprise entre 10^{-10} et 1 Pa (10)(11)(12)(13)(14).

Appareillage

27. Le principe général de l'appareil est illustré à la figure 6.

Figure 6



1. Vers la pompe à vide
2. Puits pour le thermomètre à résistance de platine ou le système de mesure et de régulation de la température
3. Couvercle de la chambre à vide
4. Joint torique
5. Chambre à vide en aluminium
6. Dispositif permettant d'installer et d'ôter les cellules à effusion
7. Couvercle fileté
8. Écrous papillon
9. Boulons
10. Cellules à effusion en acier inoxydable
11. Cartouches chauffantes

Méthode d'effusion : thermogravimétrie isothermique

Principe

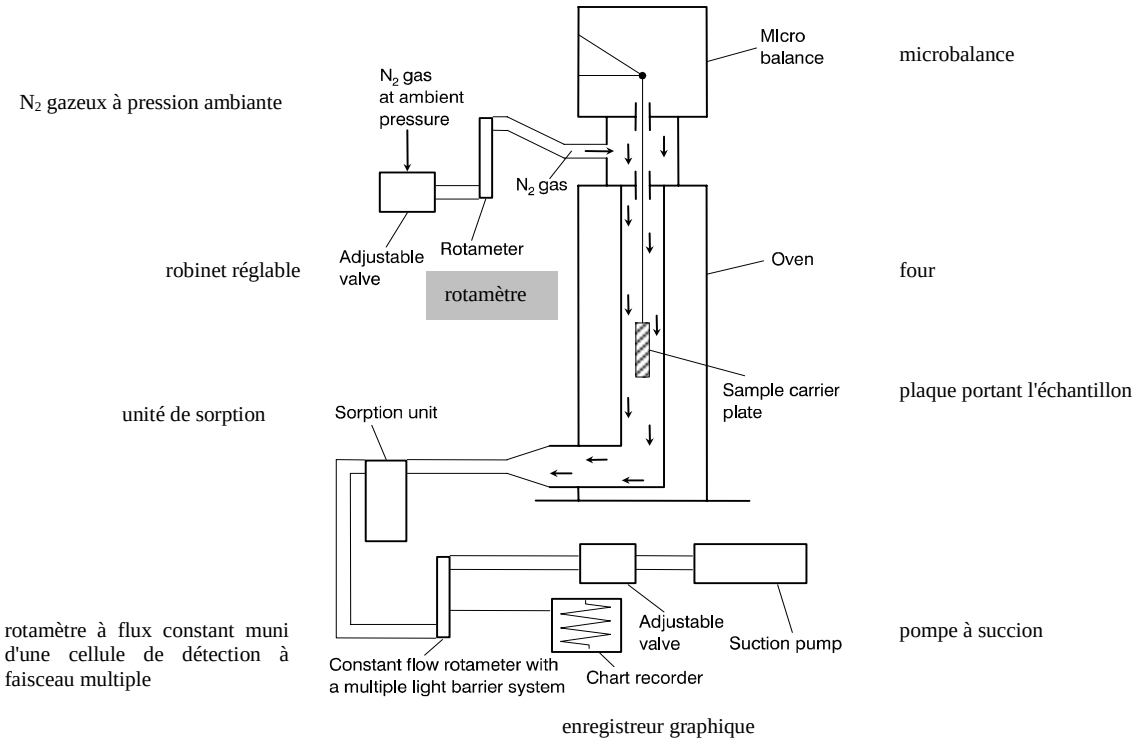
28. La méthode repose sur la détermination thermogravimétrique (10)(15)(16)(17)(18)(19)(20), à hautes températures et à pression ambiante, de vitesses d'évaporation accélérée de la substance d'essai. Les vitesses d'évaporation v_T s'obtiennent en exposant la substance sélectionnée à l'atmosphère d'un gaz inerte s'écoulant lentement et en mesurant en continu la perte de poids à des températures isothermiques T définies, exprimées en kelvins, durant des périodes de temps appropriées. Les pressions de vapeur p_T sont déduites des valeurs v_T à l'aide de la relation linéaire entre le logarithme de la pression de vapeur et le logarithme de la vitesse d'évaporation. Si nécessaire, les valeurs correspondant aux températures de 20 et

25 °C peuvent être extrapolées par la régression du log p_T en fonction de 1/T. Cette méthode convient aux substances ayant des pressions de vapeur aussi faibles que 10^{-10} Pa (10^{-12} mbar) et offrant un degré de pureté aussi proche que possible de 100% de manière à ne pas fausser l'interprétation des pertes de poids mesurées.

Appareillage

29. Le principe général du montage expérimental est schématisé à la figure 7.

Figure 7



30. La plaque portant l'échantillon, suspendue à une microbalance et placée dans une enceinte thermostatée, est exposée à un flux d'azote sec qui emporte les molécules vaporisées de la substance d'essai. Au sortir de l'enceinte, le flux gazeux est purifié dans une unité de sorption.

Mode opératoire

31. La substance d'essai est étalée en une couche homogène sur la surface d'une plaque de verre dépoli. S'il s'agit d'un solide, la plaque est mouillée uniformément par une solution de la substance dans un solvant approprié et séchée sous atmosphère inerte. Pour les mesures, la plaque enduite est suspendue dans l'analyseur thermogravimétrique et sa perte de poids est ensuite mesurée en continu en fonction du temps.

32. La vitesse d'évaporation v_T à une température définie se calcule d'après la perte de poids Δm de la plaque portant l'échantillon selon la formule :

$$v_T = \frac{\Delta m}{F \cdot t} \quad (\text{g cm}^{-2}\,\text{h}^{-1})$$

où F représente la superficie recouverte de substance d'essai, normalement la superficie de la plaque portant l'échantillon, et t est le temps écoulé durant la perte de poids Δm.

33. La pression de vapeur p_T est calculée en fonction de la vitesse d'évaporation v_T :

$$\log p_T = C + D \cdot \log v_T$$

où C et D sont des constantes propres au dispositif expérimental employé, qui dépendent du diamètre de l'enceinte de mesure et du débit du gaz. Ces constantes sont à déterminer une fois par la mesure d'une série de substances dont la pression de vapeur est connue et par la régression du log p_T en fonction de log v_T (11)(21)(22).

34. La relation entre la pression de vapeur p_T et la température T en kelvins est décrite ci-dessous :

$$\log p_T = A + B \cdot 1/T$$

où A et B représentent des constantes obtenues par la régression du log pT en fonction de 1/T. Avec cette équation, la pression de vapeur peut être calculée par extrapolation pour n'importe quelle autre température.

Méthode par saturation de gaz (23)

Principe

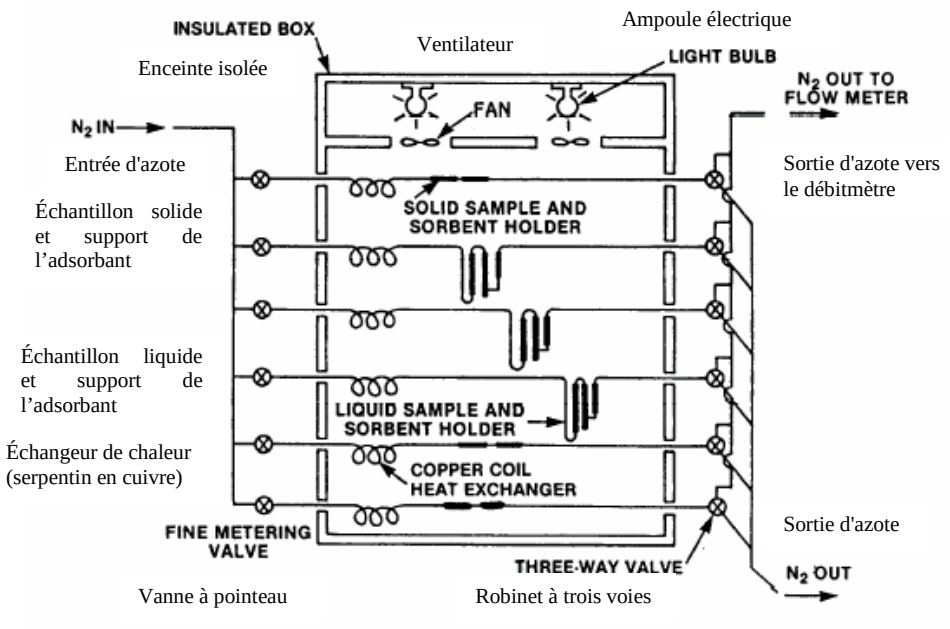
35. Un gaz inerte est envoyé à température ambiante et à un débit connu, à travers ou sur un échantillon de la substance d'essai, suffisamment lentement pour qu'il devienne saturé de vapeur. Il est extrêmement important de parvenir à la saturation de la phase gazeuse. La substance transportée est recueillie, généralement à l'aide d'un adsorbant, et sa quantité est déterminée. Au lieu de recueillir la vapeur pour une analyse ultérieure, il est possible de mesurer directement la quantité de substance transportée par des techniques analytiques, telles que la chromatographie en phase gazeuse. La pression de vapeur est calculée en supposant que la loi des gaz parfaits est respectée et que la pression totale d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions des gaz qui le composent. La pression partielle de la substance d'essai, autrement dit sa pression de vapeur, est calculée à partir du volume total connu du gaz et du poids de la substance transportée.

36. La méthode par saturation de gaz est applicable aux substances chimiques solides ou liquides. Cette méthode peut être utilisée jusqu'à des pressions de vapeur de 10^{-10} Pa (10)(11)(12)(13)(14) ; elle est surtout fiable pour des pressions de vapeur inférieures à 10^3 Pa. Au dessus de 10^3 Pa, les pressions de vapeur sont généralement surestimées, probablement à cause de la formation d'aérosols. Comme la pression de vapeur est mesurée à des températures ambiantes, il n'est pas nécessaire d'extrapoler les résultats à partir de mesures réalisées à hautes températures et l'on évite de ce fait les erreurs grossières fréquemment associées à ce type d'extrapolation.

Appareillage

37. Cette méthode requiert une enceinte thermostatée. Le schéma de la figure 8 montre une enceinte comportant trois supports à échantillons solides et trois supports à échantillons liquides, qui permettent de réaliser, en trois exemplaires, l'analyse d'une substance solide ou liquide. La température est réglée avec une précision d'au moins 0,5 °C.

Figure 8



38. L'azote convient dans la plupart des cas comme gaz porteur inerte, mais d'autres gaz doivent parfois être utilisés (24). Le gaz porteur doit être sec. Le courant gazeux est divisé en six courants, qui sont régulés par des vannes à pointeau (orifice d'environ 0,79 mm), et pénètre dans l'enceinte par des tubes en cuivre de 3,8 mm de diamètre intérieur. Une fois l'équilibre thermique atteint, le gaz passe à travers l'échantillon, puis sur l'adsorbant, et enfin sort de l'enceinte.

39. Les échantillons solides sont disposés dans des tubes en verre de 5 mm de diamètre intérieur, entre deux tampons de laine de verre (voir figure 9). La figure 10 montre un support à échantillon liquide et un système adsorbant. La méthode la plus reproductible pour mesurer la pression de vapeur des liquides consiste à remplir le support avec des perles de verre recouvertes de liquide ou avec un adsorbant inerte tel que de la silice. Une autre possibilité consiste à faire barboter le gaz porteur dans une colonne de la substance d'essai liquide à l'aide d'un verre fritté.

Figure 9

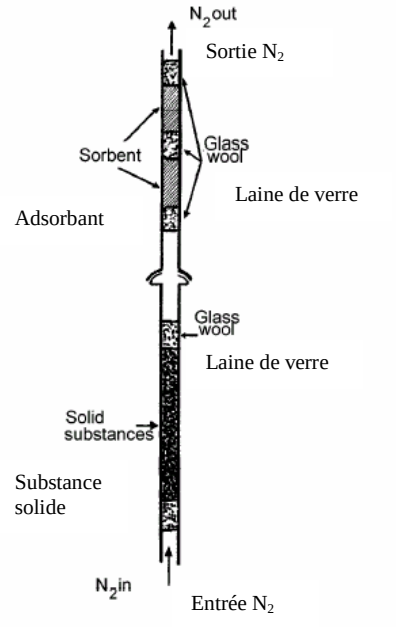
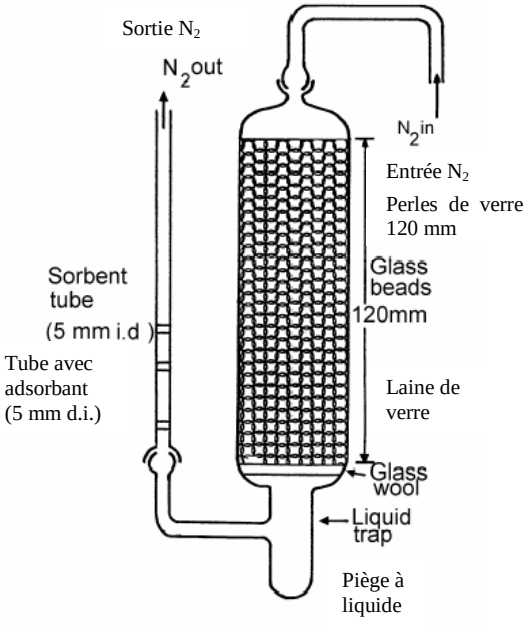


Figure 10



40. Le système adsorbant se compose d'une section avant et d'une section arrière. A de très faibles pressions de vapeur, l'adsorbant ne retient que de petites quantités et l'adsorption sur la laine de verre et sur le tube en verre, entre l'échantillon et l'adsorbant, peut représenter un sérieux problème.

41. Des pièges refroidis au CO_2 solide permettent aussi de recueillir efficacement la substance vaporisée. Ils n'affectent pas la perte de charge dans la colonne de saturation ; de plus, il est facile d'isoler quantitativement la substance recueillie.

Mode opératoire

42. Le débit du gaz porteur sortant est mesuré à température ambiante. Pour s'assurer de la valeur exacte du volume total du gaz porteur, on vérifie fréquemment le débit au cours de l'expérience. Il est préférable de pratiquer un contrôle continu au moyen d'un débitmètre massique. La saturation de la phase gazeuse peut exiger un temps de contact considérable et, partant, des débits gazeux assez faibles (25).

43. A l'issue de l'expérience, les deux sections du système adsorbant, avant et arrière, sont analysées séparément. La substance retenue dans chaque section est désorbée par ajout d'un solvant. On analyse quantitativement les solutions ainsi obtenues afin de déterminer le poids de la substance désorbée dans chaque section. Le choix de la méthode analytique (ainsi que de l'adsorbant et du solvant désorbant) est dicté par la nature de la substance d'essai. On mesure l'efficacité de la désorption en fixant une quantité connue de la substance d'essai sur l'adsorbant, puis en la désorbant et en déterminant la quantité recueillie. Il importe de tester l'efficacité de la désorption en utilisant des concentrations proches de, ou égales à, celle de l'échantillon dans les conditions de l'essai.

44. Afin d'assurer la saturation du gaz porteur avec la substance d'essai, trois débits gazeux différents sont utilisés. Si la pression de vapeur calculée est indépendante du débit, on considère que le gaz est saturé.

45. La pression de vapeur est calculée d'après l'équation suivante :

$$p = \frac{W}{V} \times \frac{RT}{M}$$

où :

p est la pression de vapeur (Pa) ;
W est la masse de la substance d'essai évaporée (g) ;
V est le volume de gaz saturé (m^3) ;
R est la constante molaire des gaz parfaits (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) ;
T est la température (K) ;
M est la masse molaire de la substance d'essai (g mol^{-1}).

46. Les volumes mesurés doivent être corrigés pour tenir compte des différences de pression et de température entre le débitmètre et le saturateur.

Méthode de la jauge à rotor

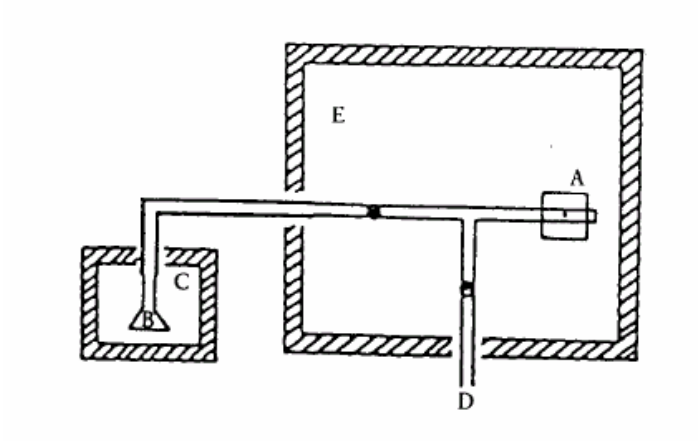
Principe

47. Cette méthode fait appel à une jauge de viscosité à rotor dans laquelle l'élément de mesure est une petite bille d'acier suspendue dans un champ magnétique et maintenue en rotation par des champs tournants (26)(27)(28). Des bobines capteuses permettent de mesurer sa vitesse de rotation. Lorsque la bille a atteint une vitesse de rotation donnée, généralement proche de 400 tours par seconde, on cesse de lui fournir de l'énergie et la friction du gaz provoque sa décélération. La diminution de la vitesse de rotation est mesurée en fonction du temps. La pression de vapeur est déduite du ralentissement de la bille d'acier, fonction de la pression. La gamme de mesure recommandée est comprise entre 10^{-4} et 0,5 Pa.

Appareillage

48. La figure 11 schématise le dispositif expérimental. La tête de mesure est placée dans une enceinte thermostatée à ± 0,1 °C près. La cellule contenant l'échantillon est placée dans une enceinte séparée, également thermostatée avec une précision de 0,1 °C. Toutes les autres parties du dispositif sont maintenues à une température plus élevée afin d'éviter la condensation. L'ensemble du système est relié à un système de vide poussé.

Figure 11



A. Tête de mesure à rotor
B. Cellule contenant l'échantillon
C. Thermostat
D. Vers le vide (pompe turbo)
E. Air thermostaté

RÉSULTATS ET RAPPORT

Résultats

49. Quelle que soit la méthode choisie, la pression de vapeur doit être déterminée à au moins deux températures. Dans le domaine compris entre 0 et 50 °C, il est préférable d'effectuer des mesures à au moins trois températures, en vue de vérifier la linéarité de la courbe de pression de vapeur. S'agissant de la méthode d'effusion (cellule de Knudsen et thermogravimétrie isothermique) et de la méthode par saturation de gaz, il est recommandé un intervalle de températures des mesure compris entre 120 et 150 °C au lieu de 0 à 50 °C.

Rapport d'essai

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

- méthode utilisée ;
- caractéristiques précises de la substance (identité et impuretés) et étape préliminaire de purification, le cas échéant ;
- pressions de vapeur mesurées à au moins deux températures, et de préférence à au moins trois températures, dans la gamme comprise entre 0 et 50 °C (ou 120 et 150 °C), dont au moins une est inférieure ou égale à 25 °C pour autant que la méthode choisie le permette d'un point de vue technique ;
- toutes les données brutes ;
- courbe de log p en fonction de 1/T ;
- estimation de la pression de vapeur à 20 °C ou à 25 °C.

51. Si une transition est observée (changement d'état, décomposition), il y a lieu de noter les informations suivantes :

- nature du changement ;
- température à laquelle se produit le changement à pression atmosphérique ;
- pression de vapeur à 10 et 20 °C en dessous de la température de la transition et à 10 et 20 °C au-dessus de cette température (sauf s'il s'agit une transition de l'état solide à l'état gazeux).

52. Toutes les informations et remarques utiles à l'interprétation des résultats doivent être rapportées, en particulier celles qui concernent les impuretés et l'état physique de la substance.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Journal Officiel des Communautés européennes L 383 A, (1992) 26-47.

(2) Ambrose, D. (1975). Experimental Thermodynamics, Vol.II, Le Neindre, B., and Vodar, B., Eds., Butterworths, Londres.

(3) Weissberger R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Vol. I, Part I. Chapter IX, Interscience Publ., New York.

(4) Glasstone, S. (1946). Textbook of Physical Chemistry, 2nd ed., Van Nostrand Company, New York.

(5) NF T 20-048 AFNOR (septembre 1985). Produits chimiques à usage industriel – Détermination de la pression de vapeur des solides et des liquides dans le domaine 10^{-1} à 10^{5} Pa - Méthode statique.

(6) ASTM D 2879-86, Standard test method for vapour pressure - temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isoteniscope.

(7) NF T 20-047 AFNOR (septembre 1985). Produits chimiques à usage industriel – Détermination de la pression de vapeur des solides et des liquides dans le domaine 10^{-3} à 1 Pa – Méthode de la balance de pression de vapeur.

(8) Knudsen, M. (1909). Ann. Phys. Lpz., 29, 1979; (1911), 34, 593.

(9) Ambrose, D., Lawrenson, I.J., Sprake, C.H.S. (1975). J. Chem. Thermodynamics 7, 1173.

(10) Schmuckler, M.E., Barefoot, A.C., Kleier, D.A., Cobranchi, D.P. (2000), Vapor pressures of sulfonylurea herbicides; Pest Management Science 56, 521-532.

(11) Tomlin, C.D.S. (ed.), The Pesticide Manual, Twelfth Edition (2000)

(12) Friedrich, K., Stammbach, K., Gas chromatographic determination of small vapour pressures determination of the vapour pressures of some triazine herbicides. J. Chromatog. 16 (1964), 22-28

(13) Grayson, B.T., Fosbraey, L.A., (1982). Pesticide Science 16, 269-278.

(14) Rordorf, B.F., (1987). Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins, Thermochimia Acta 112 Issue 1, 117-122.

(15) Gückel, W., Synnatschke, G., Ritttig, R., (1973). A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection; Pesticide Science 4, 137-147.

(16) Gückel, W., Synnatschke, G., Ritttig, R., (1974). A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection II. Application to Formulated Products; Pesticide Science 5, 393-400.

(17) Gückel, W., Kaestel, R., Lewerenz, J., Synnatschke, G., (1982). A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection. Part III: The Temperature Relationship between Vapour Pressure and Evaporation Rate; Pesticide Science 13, 161-168.

(18) Gückel, W., Kaestel, R., Kroehl, T., Parg, A., (1995). Methods for Determining the Vapour Pressure of Active Ingredients Used in Crop Protection. Part IV: An Improved Thermogravimetric Determination Based on Evaporation Rate; Pesticide Science 45, 27-31.

(19) Kroehl, T., Kaestel, R., Koenig, W., Ziegler, H., Koehle, H., Parg, A., (1998). Methods for Determining the Vapour Pressure of Active Ingredients Used in Crop Protection. Part V: Thermogravimetry Combined with Solid Phase MicroExtraction (SPME); Pesticide Science, 53, 300-310.

(20) Tesconi, M., Yalkowsky, S.H., (1998). A Novel Thermogravimetric Method for Estimating the Saturated Vapor Pressure of Low-Volatility Compounds; Journal of Pharmaceutical Science 87(12) 1512-20.

(21) Lide, D.R. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81th ed.(2000), Vapour Pressure in the Range -25°C to 150°C.

(22) Meister, R.T. (ed.) (2002). Farm Chemicals Handbook, Vol. 88

(23) 40 CFR, 796. (1993). pp 148-153, Office of the Federal Register, Washington DC

(24) Rordorf B.F. (1985). Thermochimica Acta 85, 435.

(25) Westcott et al. (1981). Environ. Sci. Technol. 15, 1375.

(26) Messer G., Röhl, P., Grosse G., and Jitschin W. (1987). J. Vac. Sci. Technol. (A), 5(4), 2440.

(27) Comsa G., Fremerey J.K., and Lindenau, B. (1980). J. Vac. Sci. Technol. 17(2), 642.

(28) Fremerey, J.K. (1985). J. Vac. Sci. Technol. (A), 3(3), 1715.

ANNEXE

MÉTHODE D'ESTIMATION

INTRODUCTION

1. Les valeurs estimées de la pression de vapeur peuvent être utilisées pour :

- choisir la méthode expérimentale appropriée ;
- fournir une estimation ou une valeur limite lorsque la méthode expérimentale n'est pas applicable pour des raisons techniques.

MÉTHODE D'ESTIMATION

2. La pression de vapeur des liquides et des solides peut être estimée à l'aide de la corrélation modifiée de Watson (a). La seule donnée expérimentale requise est le point d'ébullition normal. Cette méthode est applicable entre 10^5 et 10^{-5} Pa.

3. Le «Handbook of Chemical Property Estimation Methods» (b) contient des informations détaillées sur cette méthode. Voir aussi la «OECD Environmental Monograph No.67» (c).

PROCÉDURE DE CALCUL

4. La pression de vapeur se calcule de la façon suivante :

$$\ln P_{vp} \approx \frac{\Delta H_{vb}}{\Delta Z_b R T_b}\left[1 - \frac{\left(3 - 2\frac{T}{T_b}\right)^m}{\frac{T}{T_b}} - 2m\left(3 - 2\frac{T}{T_b}\right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_b}\right]$$

où :

T est la température choisie ;
T_b est le point d'ébullition normal ;
P_{VP} est la pression de vapeur à la température T ;
ΔH_{vb} est la chaleur de vaporisation ;
ΔZ_b est le coefficient de compressibilité (estimé à 0,97) ;
m est un facteur empirique qui dépend de l'état physique à la température choisie.

De plus :

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = K_F (8{,}75 + R \ln T_b)$$

où K_F est un facteur empirique reflétant la polarité de la substance. Les facteurs K_F de plusieurs types de substances sont énumérés dans la référence (b).

5. Souvent, les données disponibles mentionnent un point d'ébullition à pression réduite. Dans ce cas, la pression de vapeur se calcule de la façon suivante :

$$\ln P_{vp} \approx \ln P_1 + \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta Z_b R T_1}\left[1 - \left(3 - 2\frac{T}{T_1}\right)^m \frac{T_1}{T} - 2m\left(3 - 2\frac{T}{T_1}\right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_1}\right]$$

où T_1 représente le point d'ébullition à la pression réduite P_1.

RAPPORT

6. Si l'on utilise la méthode d'estimation, le calcul doit être accompagné d'une documentation détaillée.

BIBLIOGRAPHIE

a) Watson, K.M. (1943). Ind. Eng. Chem, 35, 398.

b) Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (1982). Handbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill.

c) OECD Environmental Monograph No.67. (1993). Application of Structure-Activity Relationships to the Estimation of Properties Important in Exposure Assessment.