



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

« Constante de Dissociation dans l'eau »
**(Méthode par dosage - Méthode spectrophotométrique - Méthode
conductimétrique)**

1. INTRODUCTION

• Connaissances requises

- Méthode analytique appropriée
- Solubilité dans l'eau

• Informations générales

- Formule structurale
- Conductivité électrique pour la méthode conductimétrique

• Conditions particulières

- Toutes les méthodes d'essai peuvent être effectuées sur des substances de pureté analytique ou commerciale. On doit examiner les effets éventuels des impuretés sur les résultats.
- La méthode de dosage n'est pas adaptée aux composés de faible solubilité (voir : solutions d'essai, ci-dessous).
- La méthode spectrophotométrique n'est applicable qu'aux composés qui possèdent des spectres d'absorption UV-VIS suffisamment différents pour les formes dissociées et non-dissociées. Cette méthode peut également être appliquée aux composés de faible solubilité et pour les dissociations non-acide/base par exemple la formation de complexes.
- Dans le cas où on peut employer l'équation d'Onsager, la méthode conductimétrique peut être utilisée, même à des concentrations relativement faibles et même dans les cas d'équilibres non-acide/base.

• Documents de référence

Cette Ligne directrice pour les essais est basée sur les méthodes données dans les références énumérées dans le paragraphe 4 et sur le Projet d'orientation préliminaire pour la notification avant fabrication de l'EPA, du 18 août 1978.

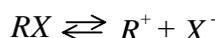
2. M É T H O D E

A. INTRODUCTION, OBJET, PORTÉE, PERTINENCE, APPLICATION ET LIMITES DE D'ESSAI

La dissociation d'un produit chimique dans l'eau est un paramètre important pour évaluer l'impact de ce produit sur l'environnement. Ce paramètre fixe la forme de la substance qui, à son tour détermine son comportement et son transport. Il peut affecter l'adsorption du produit chimique sur les sols et les sédiments ainsi que l'adsorption à l'intérieur des cellules biologiques.

• D é f i n i t i o n s e t u n i t é s

La dissociation est le partage réversible en deux ou plusieurs espèces chimiques qui peuvent être ionisées. Le processus est généralement indiqué par l'équilibre :



et la constante d'équilibre gouvernant la réaction est :

$$K = \frac{[R^+][X^-]}{[RX]}$$

Par exemple, dans le cas particulier où R est de l'hydrogène (la substance est un acide), la constante est :

$$K_a = [H^+] \cdot \frac{[X^-]}{[HX]}$$

ou :

$$pK_a = pH - \log \frac{[X^-]}{[HX]}$$

• S u b s t a n c e s d e r é f é r e n c e

Quand on étudie une nouvelle substance, il n'est pas nécessaire d'utiliser à chaque fois les composés de référence ci-dessous. Ils sont surtout fournis pour pouvoir effectuer de temps en temps l'étalonnage de la méthode et pour permettre de comparer les résultats obtenus avec une autre méthode.

 « Constante de Dissociation dans l'eau »

	<u>pKa (1)</u>	<u>Température en °C</u>
– p-nitrophénol	7,15	25*
– acide benzoïque	4,12	20
– p-Chloroaniline	3,93	20

Il serait utile de disposer d'une substance qui possède plusieurs pK, comme cela est indiqué dans « Principe de la méthode », ci-dessous. Un tel composé pourrait être :

	<u>pKa (8)</u>	<u>Température en °C</u>
– L'acide citrique		
	1) 3,14	20
	2) 4,77	20
	3) 6,39	20

• Principe de la méthode

Le processus chimique décrit ici ne varie en général que peu en fonction de la température, dans le domaine des températures rencontrées dans l'environnement. La détermination de la constante de dissociation implique la mesure des concentrations des formes dissociées et non-dissociées de la substance chimique étudiée. En connaissant la stoechiométrie de la réaction de dissociation indiquée dans « Définitions et unités », ci-dessus, on peut déterminer la constante correspondante. Dans le cas particulier de cette ligne directrice, la substance se comporte comme un acide ou une base, et il est plus commode d'effectuer la détermination en mesurant les concentrations relatives des formes ionisées et non-ionisées de la substance, ainsi que le pH de la solution. La relation qui existe entre ces différents termes est donnée dans l'équation du pKa dans le paragraphe « Définitions et unités », ci-dessus. Certains composés possèdent plus d'une constante de dissociation et on peut alors écrire des équations similaires. Quelques-unes des méthodes décrites ici sont également applicables aux dissociations non-acide/base.

* Il n'existe pas de valeur pour 20°C, mais on peut considérer que la variabilité des résultats des mesures est supérieure aux variations dues à la température.

- Critères de qualité

Reproductibilité

La mesure de la constante de dissociation doit être répétée au moins trois fois, les valeurs doivent se situer dans un intervalle de $\pm 0,1$ unités de log.

B. MODE OPÉRATOIRE

Il existe deux façons de déterminer le pKa. L'une implique le dosage volumétrique d'une quantité connue de substance par un acide ou une base de référence selon le cas ; l'autre consiste à déterminer les concentrations relatives des formes ionisées et non-ionisées, ainsi que leurs variations en fonction du pH.

- Préparations

Les méthodes basées sur ces deux principes peuvent être classées en méthodes volumétriques, méthodes spectrophotométriques et méthodes conductimétriques.

Solutions d'essai

Pour les méthodes volumétrique et conductimétrique, la substance chimique doit être dissoute dans l'eau distillée. Pour la méthode spectrophotométrique et les autres méthodes on emploie des solutions tampons. Les concentrations des substances à tester ne doivent pas dépasser 0,01 M ou la moitié de la concentration de saturation ; pour faire les solutions on doit employer la substance sous la forme la plus pure qu'on puisse trouver.

Si la substance n'est que faiblement soluble, elle peut être dissoute dans une petite quantité de solvant miscible à l'eau avant d'être diluée pour atteindre les concentrations indiquées ci-dessus. Si on a utilisé un co-solvant pour améliorer la solubilité, on doit vérifier l'absence d'émulsions dans les solutions, à l'aide d'un faisceau Tyndall. Quand des solutions tampons sont utilisées, la concentration du tampon ne doit pas excéder 0,05 M.

- Conditions expérimentales

Température

La température doit être contrôlée à $\pm 1^\circ\text{C}$ près au moins. L'expérience doit, de préférence, être réalisée à 20°C .

« Constante de Dissociation dans l'eau »

Si on pense que les résultats varient de façon significative avec la température, on doit répéter la détermination à deux autres températures, au moins. Dans ce cas, les intervalles de température doivent être de 10°C, et la température doit être maintenue constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ près.

Analyses

La méthode à employer sera déterminée par la nature de la substance à étudier. Elle doit être suffisamment sensible pour permettre la détermination des différentes espèces existant aux concentrations des solutions étudiées.

- Exécution de l'essai

Méthode d'analyse volumétrique

La solution d'essai est dosée par titration avec une solution de référence d'acide ou de base, selon le cas ; on mesure le pH après chaque addition du produit titrant. On doit faire au moins 10 additions avant le point d'équivalence. Si l'équilibre est atteint assez rapidement, on peut utiliser un potentiomètre enregistreur. Pour cette méthode, il est nécessaire de connaître de façon précise, à la fois la quantité totale de substance et sa concentration. On doit prendre soin d'éliminer le dioxyde de carbone. Les détails du mode opératoire, des précautions à prendre, et des calculs sont donnés dans les essais normalisés, par exemple dans les références (1), (2), (3) et (4).

Méthodes spectrophotométriques

On doit trouver une longueur d'onde où les formes ionisées et non-ionisées du composé ont des coefficients d'extinction suffisamment différents. On enregistre le spectre d'absorption UV-VIS de solutions de concentration constante, dans des conditions de pH où la substance est pratiquement non-ionisée, puis complètement ionisée, et enfin, à plusieurs pH intermédiaires. Ceci peut être réalisé, soit en ajoutant de l'acide (ou de la base) concentré à un volume relativement important d'une solution du composé dans un tampon à plusieurs composants, initialement à pH élevé (faible) (réf 5), soit en ajoutant des volumes égaux d'une solution-mère du composé, par exemple dans l'eau ou le méthanol, à des volumes constants de diverses solutions tampons, couvrant le domaine du pH désiré. A partir des valeurs de pH et d'absorbance à la longueur d'onde choisie, on calcule un nombre suffisant de valeurs du pKa en utilisant les données obtenues pour au moins 5 pH différents pour lesquels le taux d'ionisation du composé se situe entre 10% et 90%. On trouvera d'autres détails expérimentaux et la méthode de calcul dans la référence 1.

Méthode conductimétrique

En utilisant une cuve, dont la constante est connue et petite, on mesure la conductivité d'une solution approximativement 0,1 M du composé dans l'eau. Sont également mesurées les conductivités d'un certain nombre de solutions obtenues par des dilutions précises de cette solution-mère. (A chaque fois on diminue la concentration de moitié, et l'ensemble doit couvrir au moins un ordre de grandeur de concentration). On trouve la conductivité limite pour une dilution infinie, en effectuant une expérience similaire avec le sel de Na et en extrapolant. On peut alors calculer le degré de dissociation à partir de la conductivité de chaque solution, en utilisant l'équation d'Onsager, et à partir de là, en employant la loi de dilution d'Ostwald, la constante de dissociation peut être calculée par la formule : $K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ où C est la concentration en moles par litre et α est la fraction dissociée. On doit prendre soin d'éliminer le CO₂. On trouvera d'autres détails expérimentaux et la méthode de calcul dans les textes de référence et dans les références 1, 6 et 7.

3. RÉSULTATS ET RAPPORT

• Calcul des résultats

Méthode volumétrique

Le pKa est calculé pour 10 points mesurés sur la courbe de dosage. On calcule la moyenne et la déviation standard de ces pKa. On doit inclure une courbe du pH en fonction du volume de base ou d'acide de référence ajouté, ainsi qu'une présentation sous forme de tableau.

Méthodes spectrophotométriques

Pour chaque spectre on fait entrer dans un tableau l'absorbance et le pH. A partir des points correspondant aux données sur les spectres intermédiaires, on calcule au moins cinq valeurs pour le pKa, ainsi que la moyenne et la déviation standard de ces résultats.

Méthode conductimétrique

La conductivité équivalente Λ est calculée pour chaque concentration acide et pour chaque concentration d'un mélange d'un équivalent d'acide plus 0,98 équivalent d'hydroxyde de sodium exempt de carbonate. (L'acide est en excès afin d'éviter un excès en OH⁻ dû à l'hydrolyse). Sur un graphique, on porte $1/\Lambda$ en fonction de \sqrt{C} , et on peut trouver le Λ_0 du sel en extrapolant pour la concentration zéro. Le Λ_0 de l'acide peut être calculé en utilisant les valeurs fournies par la bibliographie pour H⁺ et Na⁺. Le pKa peut être calculé à partir des formules $\alpha = \Lambda_1/\Lambda_0$ et $K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ pour chaque concentration. On peut obtenir de meilleures valeurs pour K_a en effectuant des corrections pour la mobilité et l'activité. On doit calculer les moyennes et les déviations standard des valeurs des pKa.

• Rapport

Toutes les données brutes et les valeurs calculées pour le pKa doivent être fournies, ainsi que la méthode de calcul (de préférence sous la forme d'un tableau, comme cela est suggéré dans la référence 1) et les paramètres statistiques décrits ci-dessus. Pour les méthodes volumétriques, on doit donner les détails de la normalisation des produits titrants.

Pour les méthodes spectrophotométriques, tous les spectres doivent être fournis. Pour la méthode conductimétrique, on doit reporter les détails de la détermination de la constante de la cuve. On doit donner des informations sur la technique utilisée, les méthodes analytiques et la nature de chacun des tampons employés.

On doit noter la ou les température(s) expérimentales.

4. BIBLIOGRAPHIE

1. Albert, A. et Sergeant, E.L. : *Ionization Constants of Acids and Bases*, Wiley, Inc. New York, 1962.
2. Nelson, N.H. et Faust S.D. : Constantes de dissociation acide d'herbicides aquatiques sélectionnés, *Env. Sci. Tech.* 3, II, pp 1186-1188, (1969).
3. ASTM D 1293 - Normes annuelles de l'ASTM, Philadelphia 1974.

4. Méthode normalisée 242. APHA/AW WA/WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 14^{ème} édition, American Public Health Association, Washington, D.C. 1976.
5. Clark, J. et Cunliffe, A.E. : Mesure spectrophotométrique rapide des constantes d'ionisation en solution aqueuse, *Chem. Ind. (London)* 281, (March 1973).
6. ASTM D 1125 - Normes annuelles de l'ASTM, Philadelphia 1974.
7. Méthode normalisée 205 - APHA/AWWA/NPCF (voir ci-dessus).
8. *Handbook of Chemistry and Physics*, 60^{ème} édition, CRC - Press, Boca Raton, Floride, 33431 (1980).