

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

Détermination du pH, de l'acidité et de l'alcalinité

INTRODUCTION

1. La présente ligne directrice 122 décrit la méthode électrométrique de détermination du pH d'une solution ou dispersion aqueuse non diluée, d'une dilution à 1 % (m/v) de cette solution ou dispersion dans de l'eau distillée ou déminéralisée, ou d'un produit chimique dilué pour une utilisation finale. Elle détaille également les procédures à suivre pour établir le pouvoir tampon d'un produit chimique acide ($\text{pH} < 4$) ou basique ($\text{pH} > 10$), à l'aide d'une base ou d'un acide fort ou faible.

2. Les documents CIPAC MT 75.3 (1) et OPPTS 830.7000 (2) présentent des procédures de détermination du pH d'un produit chimique, ou d'une dilution ou dispersion aqueuse à 1 % (m/v) de ce produit chimique, au moyen d'un pH-mètre, d'une électrode et de solutions d'étalonnage. ASTM D1193 (3) et CIPAC MT 191 (4) livrent des orientations quant à l'eau de qualité réactif employée pour la dilution. CIPAC MT 191 et ASTM D1067 (5) décrivent les procédures à suivre pour établir l'acidité ou l'alcalinité de produits chimiques par titrage et détermination électrométrique de la valeur du pH.

3. La présente ligne directrice est fondée sur les documents CIPAC MT 75.3 « Determination of pH Values » et CIPAC MT 191 « Acidity or Alkalinity of Formulations¹ ». Le document CIPAC MT 191 découle de CIPAC MT 31 « Free Acidity or Alkalinity ».

OBJET

4. La présente ligne directrice indique les procédures à suivre pour obtenir des données relatives au pH, à l'acidité et à l'alcalinité de solutions ou dispersions aqueuses de produits chimiques (substances et mélanges). Ces données serviront à évaluer les effets d'un produit chimique sur la sécurité et la santé humaines ainsi que sur l'environnement.

PORTÉE

5. La méthode convient à la mesure du pH d'une solution ou dispersion aqueuse, dans la fourchette $0 \leq \text{pH} \leq 14$. Les solutions ou dispersions non aqueuses sont diluées dans l'eau de manière à pouvoir établir leur pH.

6. Si le pH est inférieur à 4, l'acidité est mesurée par titrage avec une base forte standard. De la même façon, si le pH est supérieur à 10, l'alcalinité est déterminée à l'aide d'un acide fort standard.

¹ Les publications CEPIC MT 75.3 et 191 utilisent le mot « formulation »

DÉFINITION ET UNITÉS

7. Le pH déterminé par la méthode électrométrique se définit comme le logarithme négatif $-\log_{10}$ de la concentration d'ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de solutions idéales.

8. Conformément aux documents CIPAC MT 31 et CIPAC MT 191, l'alcalinité est exprimée en pourcentage de NaOH (masse/masse) dans une solution ou dispersion, et l'acidité en pourcentage de H_2SO_4 (masse/masse) dans une solution ou dispersion.

Note 1: Les Agences gouvernementales des pays de l'OCDE expriment les valeurs de pourcentage des acides et bases en fonction de la masse de produit chimique conformément à CIPAC MT 191, mais il existe d'autres unités pour exprimer l'acidité et l'alcalinité. On rencontre ainsi parfois le g/kg (gramme d'acide ou de base par kilogramme de produit chimique). Étant donné que les ions carbonate et bicarbonate sont des tampons naturellement présents dans l'environnement, on exprime parfois l'alcalinité ou l'acidité d'une substance d'essai en meq/L (milliéquivalent) de carbonate ou de bicarbonate.

VUE D'ENSEMBLE DE LA MÉTHODE

9. Le pH d'une solution ou dispersion aqueuse est déterminé à l'aide d'un pH-mètre équipé d'un système d'électrode approprié.

10. L'acidité ou l'alcalinité d'une solution ou dispersion dans l'eau est établie par titrage avec une base ou un acide standard, avec détermination du pH par la méthode électrométrique.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE**Réactifs**

11. Les réactifs utilisés sont :

Solutions tampons : pH 7, pH 4 et pH 10. Il peut s'agir de solutions de référence du commerce ou de solutions préparées en laboratoire. Dans ce dernier cas, la préparation des solutions tampons est documentée et une date d'expiration leur est assignée.

Eau : distillée ou déminéralisée :

- a. présentant une résistivité électrique $\geq 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$;
- b. utilisée juste après sa préparation ou stockée de manière à éviter la dissolution du CO_2 de l'air (p. ex. CIPAC RE 130).

Solution standard d'hydroxyde de sodium : solution standard de NaOH à 0.01 – 0.2 mol/L. On peut utiliser une solution standard disponible dans le commerce ou la préparer en laboratoire, p. ex. CIPAC RE 25 (7).

Solution standard acide : solution standard de H_2SO_4 à 0.01 – 0.2 mol/L. On peut utiliser une solution standard disponible dans le commerce ou la préparer en laboratoire, p.ex. CIPAC RE 28 (8).

Acétone : acétone de qualité appropriée, avec une acidité et une alcalinité $< 0.01 \%$.

Appareillage

12. L'appareillage utilisé consiste en :

pH-mètre : permettant au moins un double étalonnage.

Système d'électrode pH : p. ex. système à électrode de verre simple ou combinée, conditionné et entretenu conformément aux instructions du fabricant.

Éprouvettes de mélange graduées : 50 mL et 100 mL avec bouchons.

Burette : 25 mL.

Béchers : 100 à 250 mL (ou tout autre récipient adapté au titrage).

Agitateur magnétique : agitateur magnétique et barreaux aimantés adaptés au titrage.

Titrateur automatique : appareil remplaçant le dispositif pH-mètre, système d'électrode pH, burette et agitateur.

Procédure

13. Détermination du pH d'un produit chimique :

- a. **Étalonnage** : manipuler le pH-mètre et le système d'électrode pH conformément aux consignes d'utilisation du fabricant. Étalonner le système de mesure (c'est-à-dire le pH-mètre et le système d'électrode de pH) conformément aux consignes d'utilisation du fabricant en utilisant au moins deux solutions tampons appropriées.
- b. **Mesure du pH d'une solution ou dispersion diluée à 1 %** :
 - i. Peser 1.0 g d'échantillon dans une éprouvette de mélange contenant environ 50 mL d'eau de qualité réactif. Ajouter de l'eau de qualité réactif pour atteindre un volume total de 100 mL, boucher l'éprouvette et agiter vigoureusement jusqu'à ce que le produit chimique soit complètement dissous ou dispersé.
 - ii. Transvaser la solution ou la dispersion dans un bécher de 200 mL et attendre une minute afin que les éventuelles matières en suspension se stabilisent.
 - iii. Veiller à ce que la température de la solution diluée ou la dispersion du produit chimique soit la même que celle des solutions de référence utilisées pour l'étalonnage. Immerger l'électrode dans la solution diluée ou la dispersion du produit chimique et démarrer immédiatement le chronomètre. Relever le pH après une minute et deux minutes, sans agiter pendant la mesure. Si les pH diffèrent de plus de 0.1 unité, relever et consigner le pH obtenu 10 minutes après l'immersion de l'électrode. (Note : En cas de recours à un pH-mètre automatique, la mesure s'arrête quand la variation de pH est inférieure à une valeur de dérive préalablement fixée à 0.1 unité/min, si bien qu'une durée de mesure inférieure à 10 min est acceptable).

Note 2: Il est possible que le pH affiché fluctue. Une telle fluctuation peut s'expliquer par une concentration ionique insuffisante. Il est possible d'augmenter cette concentration et donc de stabiliser l'affichage du pH en ajoutant quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure de sodium.

- c. **Mesure du pH d'une solution ou d'une dispersion aqueuse non diluée** : transvaser un volume suffisant de solution ou de dispersion dans un bécher de 100 mL et suivre la procédure 13-b-iii décrite ci-dessus.
14. Détermination de l'acidité ou de l'alcalinité d'un produit chimique
- a. **Étalonnage** : manipuler le pH-mètre et le système d'électrode de pH conformément aux consignes d'utilisation du fabricant. Étalonner le pH-mètre et le système d'électrode de pH conformément aux consignes d'utilisation du fabricant en utilisant au moins deux solutions tampons appropriées.
- b. **Titration de l'acidité ou de l'alcalinité** :
- Si le pH obtenu à l'issue de la procédure décrite au paragraphe 13 est < 4.0 , l'acidité sera déterminée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium standard. Si le pH obtenu à l'issue de la procédure décrite au paragraphe 13 est > 10.0 , l'alcalinité sera déterminée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique standard.
 - Peser 10.0 g (noter la masse au mg près) d'échantillon dans un bécher de 200 mL. Ajouter 100 mL d'eau de qualité réactif et agiter jusqu'à complète dissolution ou dispersion (voir Note 2).

Note 3: Si la solution ou dispersion ne peut pas être titrée en raison du colmatage des électrodes, on peut prétraiter la solution ou la dispersion avec 10 mL d'acétone avant d'ajouter l'eau déminéralisée. L'utilisation d'acétone doit être signalée dans le rapport.

- Agiter et titrer par la méthode électrométrique avec une solution d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique de concentration appropriée, à température ambiante, jusqu'à atteindre pH 7.
- Calculer l'acidité ou l'alcalinité en appliquant l'équation appropriée ci-dessous :

$$\text{Acidité (calculée en H}_2\text{SO}_4) = \frac{4.904 \times t \times c_1}{w} \quad (\% \text{ m/m})$$

$$\text{Alcalinité (calculée en NaOH)} = \frac{4.001 \times s \times c_2}{w} \quad (\% \text{ m/m})$$

Où :

c_1 = c (NaOH), mol/L (normalité) de la solution

c_2 = c (H₂SO₄), mol/L (normalité) de la solution

t = volume (mL) de solution NaOH (pour atteindre pH 7)

s = volume (mL) de solution H₂SO₄ (pour atteindre pH 7)

w = poids (g) d'échantillon

Note 4: le poids de l'échantillon (w) peut être diminué si l'on s'attend à une acidité ou une alcalinité forte, pouvant nécessiter plus de 25 mL de solution titrante.

RÉSULTATS ET RAPPORTS**Données brutes**

15. Toutes les données brutes relatives au pH, à l'alcalinité et à l'acidité sont conservées. Elles comprennent les feuilles de calcul du laboratoire d'analyse, les observations d'origine, les documents imprimés par l'équipement automatisé, *etc.*

Rapport d'essai

16. Le rapport d'essai contient les informations suivantes :

Produit chimique

- i.* nom et numéro de lot (le cas échéant) ;
- ii.* propriétés physico-chimiques ou caractéristiques pertinentes.

Conditions d'essai

- i.* dates d'exécution des analyses ;
- ii.* température expérimentale ;
- iii.* pH observés et heures correspondantes, s'il y a lieu ;
- iv.* poids des échantillons ;
- v.* volume et concentration de la solution titrante utilisée ;
- vi.* dilution de la substance d'essai ;
- vii.* utilisation d'acétone, le cas échéant ;
- viii.* description ou identification de l'appareillage employé.

Résultats :

- i.* pH ;
- ii.* température ;
- iii.* acidité ou alcalinité, le cas échéant ;
- iv.* incertitude de la mesure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Collaborative International Pesticide Analytical Council, Ltd. (CIPAC) (2000), *Handbook J* “MT 75.3 Determination of pH Values” CIPAC (<http://www.cipac.org>) as amended by erratum <http://www.cipac.org/errata.htm> : Handbook J. CIPAC Publications available from: Marston Book Services Ltd.: (<http://www.marston.co.uk>).
- (2) United States Environmental Protection Agency (EPA) (1996), *Product Properties Test Guidelines OCSPP 830.7000 “pH”* EPA 712-C-96-030.
- (3) ASTM International (2006), *Standard Specification for Reagent Water*, Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1193-06, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- (4) Collaborative International Pesticide Analytical Council, Ltd. (CIPAC) (2006), *Handbook L* “MT 191 Acidity or Alkalinity of Formulations” CIPAC (<http://www.cipac.org>). CIPAC Publications available from: Marston Book Services Ltd.: (<http://www.marston.co.uk>).
- (5) ASTM International (2006), *Standard Test Methods for Acidity or Alkalinity of Water Annual Book of ASTM Standards*, ASTM D 1067-06, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- (6) CIPAC RE 130 (Water for Laboratory Use) – Collaborative International Pesticide Analytical Council, Ltd. (CIPAC) (1993), *Handbook E*, “Reagents, Indicators, and Solvents – RE 130 Water for Laboratory Use” CIPAC (<http://www.cipac.org>). CIPAC Publications available from: Marston Book Services Ltd.: (<http://www.marston.co.uk>).
- (7) CIPAC RE 25 (Sodium Hydroxide) – Collaborative International Pesticide Analytical Council, Ltd. (CIPAC) (1993), *Handbook E*, “Reagents, Indicators, and Solvents – RE 25 Sodium Hydroxide” CIPAC (<http://www.cipac.org>). CIPAC Publications available from: Marston Book Services Ltd.: (<http://www.marston.co.uk>).
- (8) CIPAC RE 28 (Sulphuric Acid) – Collaborative International Pesticide Analytical Council, Ltd. (CIPAC) (1993), *Handbook E*, “Reagents, Indicators, and Solvents – RE 28 Sulphuric Acid” CIPAC (<http://www.cipac.org>). CIPAC Publications available from: Marston Book Services Ltd.: (<http://www.marston.co.uk>).