

NORME INTERNATIONALE

ISO
9101

Première édition
1987-12-15



INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION
ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION
МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ

Agents de surface — Détermination de la tension interfaciale — Méthode au volume de goutte

Surface active agents — Determination of interfacial tension — Drop volume method

<https://standards.iteh.ai>
Document Preview

ISO 9101:1987

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6ada4f97-8ba9-447f-8540-171f26deac26/iso-9101-1987>

Numéro de référence
ISO 9101 : 1987 (F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est normalement confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9101 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 91, *Agents de surface*.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6ada4f97-8ba9-447f-8540-171f26deac26/iso-9101-1987>

Agents de surface — Détermination de la tension interfaciale — Méthode au volume de goutte

0 Introduction

La tension interfaciale est une propriété fondamentale de l'interface entre deux liquides non miscibles ou partiellement miscibles. Ces deux liquides peuvent contenir des agents de surface qui réduisent la tension interfaciale, mais la mesure de cette seule caractéristique ne permet généralement pas de prévoir l'activité détergente, émulsifiante, etc., des solutions d'agents de surface.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'essai par mesurage du volume de goutte pour la détermination de la tension interfaciale entre deux phases liquides.

Celle-ci est particulièrement applicable au mesurage de la tension interfaciale entre deux solutions aqueuses ou organiques d'agents de surface et elle présente certains avantages par rapport à la méthode par étirement de films liquides (ISO 6889) qui sont les suivants :

- détermination de la tension interfaciale entre deux phases liquides contenant n'importe quelle catégorie d'agents de surface, y compris les agents de surface cationiques;
- détermination précise de faibles tensions interfaciales de l'ordre de 1 mN/m;
- écart-type de répétabilité inférieur à $\pm 0,5$ mN/m (valeur suffisante pour des contrôles en laboratoires industriels);
- détermination de la tension interfaciale des produits liquides visqueux;
- détermination de la tension interfaciale avec un volume réduit de solution;
- détermination de la tension interfaciale en fonction du temps d'équilibre grâce à l'utilisation d'un appareil automatique.

2 Références

ISO 758, *Produits chimiques liquides à usage industriel — Détermination de la masse volumique à 20 °C.*

ISO 862, *Agents de surface — Vocabulaire.*

ISO 2456, *Agents de surface — Eau employée comme solvant pour les essais — Spécifications et méthodes d'essai.*

ISO 6889, *Agents de surface — Détermination de la tension interfaciale par étirement de films liquides.*

3 Définition

tension interfaciale : Voir ISO 862.

NOTE — L'unité SI de la tension interfaciale est le newton par mètre (N/m). Dans la pratique, son sous-multiple utilisé est le millinewton par mètre (mN/m).

4 Principe

Mesurage du volume d'une goutte de phase aqueuse formée à l'extrémité d'un tube capillaire vertical au moment où elle se détache du tube au contact de la phase organique.

Obtention de la tension interfaciale entre les deux phases liquides, à partir de l'équilibre du poids de la goutte avec la force de tension interfaciale la supportant et par application d'un facteur de correction; puis calcul de la tension interfaciale à partir du volume de la goutte se détachant, du rayon externe du tube capillaire, de la différence des masses volumiques entre les deux phases liquides et l'accélération due à la pesanteur.

5 Appareillage

5.1 Appareil de mesure (voir figure 1), comprenant les éléments suivants.

5.1.1 Seringue en verre, exactement jaugée, de capacité 0,5 cm³, actionnée avec une vis micrométrique graduée de sorte que le volume de la goutte se détachant puisse être mesuré à $\pm 0,000 1$ cm³.

5.1.2 Capillaire, en verre ou en acier inoxydable, préparé selon 5.3, fixé à l'orifice de la seringue et qui doit être amovible pour pouvoir le nettoyer.

5.1.3 Récipient en verre chemisé, ayant un diamètre intérieur de 2,5 à 4 cm et une hauteur de 5 cm ou plus, pouvant être thermostaté à la température de l'essai et pouvant contenir la seringue et le capillaire.

5.2 Assemblage de l'appareil

La seringue (5.1.1) et le capillaire (5.1.2) doivent être assemblés sur un support qui permet le déplacement dans une direction verticale; l'extrémité du capillaire doit être coupée perpendiculairement à son axe, de diamètre uniforme et exempt de défauts.

Le support est fixé à une plaque métallique placée sur une table antivibratoire. La manipulation de la vis micrométrique peut créer des vibrations; de ce fait, il est préférable d'utiliser un moteur électrique pour commander la vis micrométrique.

Si un moteur électrique à courant continu est utilisé, s'assurer que le mouvement de la vis micrométrique et sa vitesse soient réglés électroniquement, et prendre soin d'éliminer tout dépassement lorsque le moteur est arrêté. En alternative, un moteur à pas peut être utilisé et le déplacement vertical peut être mesuré électroniquement.

Comme la circulation d'eau peut provoquer certaines vibrations, le thermostat doit être arrêté dès que la goutte atteint presque son volume maximal.

5.3 Préparation des extrémités des capillaires

a) Capillaire en verre

À partir d'un tube capillaire en verre de petit diamètre approprié et de bonne qualité, couper une longueur de 4 cm environ et, à une extrémité, fixer un joint conique rodé 5/13. Polir soigneusement l'autre extrémité du capillaire sur une plaque en verre avec de la poudre émeri mouillée. Pour éviter le balancement du capillaire au cours du polissage, l'enrober dans une graisse de paraffine (avec un point de ramollissement de 70 °C environ) contenue dans un tube en verre de diamètre interne 1,5 cm environ. L'extrémité doit être plane et perpendiculaire à l'axe du capillaire; sa circonférence doit être intacte.

b) Capillaire en acier inoxydable

À partir d'un tube capillaire en acier inoxydable de petit diamètre approprié et de bonne qualité, couper une longueur de 4 cm environ dont l'une des extrémités avec un tour de bijoutier selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe; à l'autre extrémité, fixer une pièce de connexion en polytétrafluoroéthylène.

En fonction de la valeur de la tension interfaciale et de la différence des masses volumiques entre les deux phases liquides, le diamètre externe du capillaire variera entre 0,1 et 0,4 cm.

5.4 Bain thermorégulé, réglable à $\pm 0,5$ °C.

6 Mode opératoire

6.1 Préparation des solutions d'agents de surface

6.1.1 Les solutions d'agents de surface destinées aux déterminations doivent être préparées avec tout le soin nécessaire. L'eau utilisée pour les préparer doit être de l'eau bidistillée

conforme à l'ISO 2456, contrôlée par mesurage de sa tension superficielle. L'emploi de bouchons en liège, et surtout en caoutchouc, est à proscrire formellement, aussi bien dans la construction de l'appareil à distiller que pour boucher les récipients dans lesquels l'eau est conservée.

6.1.2 La température des solutions doit être maintenue à 0,5 °C près.

NOTE — Les déterminations effectuées aux environs des températures de solubilité critique, telles que la température de Krafft, la température de trouble des agents de surface non ioniques, sont fortement entachées d'erreur. Il est préférable d'opérer à une température supérieure à celles des points singuliers, ou à une température inférieure à la température de trouble pour les agents de surface non ioniques.

La méthode devient également moins précise avec des solutions d'agents de surface dont la concentration est très faible c'est-à-dire inférieure à 10^{-4} mol/l, à moins que la vitesse de formation de la goutte soit en ce cas réduite.

6.1.3 La tension interfaciale des solutions variant au cours du temps, du fait que la saturation mutuelle des phases liquides, ainsi que l'adsorption des agents de surface sur l'interface ne sont pas des phénomènes instantanés, il est par conséquent difficile de recommander un âge étalon pour l'interface. Il est, de ce fait, souhaitable d'effectuer plusieurs mesurages sur une période de temps, de façon à construire la courbe représentant les variations de la tension interfaciale en fonction du temps, et de déterminer la position du palier, ce qui donne l'âge à partir duquel l'interface a atteint son état stationnaire.

6.1.4 La surface des liquides est extrêmement sensible aux contaminations par les poussières atmosphériques ou par les vapeurs de solvants manipulés à proximité. Il faut donc éviter toute manipulation de produits volatils dans la pièce où les déterminations sont effectuées, et protéger l'ensemble de l'appareil par une cloche du genre de celles qui sont utilisées pour les balances. Cette précaution permet également de réduire les variations de la température.

6.1.5 La méthode de prélèvement recommandée pour la prise d'essai des phases liquides à examiner est d'aspirer, avec une pipette, au centre de la masse de ces phases, la surface pouvant éventuellement être souillée par des particules insolubles et des poussières.

6.2 Nettoyage de l'appareil de mesure (5.1)

En présence de salissures telles que les silicones, qui ne sont éliminées ni par le mélange sulfochromique, ni par l'acide phosphorique, ni par la solution de persulfate d'ammonium ou de potassium dans l'acide sulfurique, nettoyer le corps de la seringue et du capillaire ainsi que le récipient chemisé avec des produits spéciaux (par exemple toluène, perchloroéthylène ou solution méthanolique ou éthanolique d'hydroxyde de potassium).

En l'absence de ces salissures ou après un nettoyage à l'aide de ces produits, laver soigneusement l'appareil de mesure à l'aide d'une solution chaude de persulfate d'ammonium ou de potassium dans l'acide sulfurique. Finalement, rincer à l'eau bidistillée jusqu'à neutralité des eaux de rinçage. L'eau bidistillée doit être fraîchement préparée selon l'ISO 2456.

Avant la détermination, l'appareil de mesure doit être parfaitement séché. Pour réduire la contamination, rincer toujours la seringue avec la phase aqueuse.

6.3 Contrôle de l'appareil de mesure

6.3.1 Mesurage du rayon du capillaire

Mesurer, à 0,1 % près, le rayon du capillaire à l'aide d'un microscope. Prendre la moyenne de 5 à 10 mesures.

NOTE — Le rayon peut également être déterminé à partir du mesurage précis du volume maximal de la goutte en utilisant un liquide de masse volumique et de tension interfaciale connues, et avec l'aide de tables (voir l'annexe). Utiliser uniquement cette méthode lorsqu'un microscope ou un micromètre n'est pas disponible.

6.3.2 Mesurage du volume de la goutte

Pour déterminer le volume exact de la goutte qui se détache, contrôler par pesées de quelques gouttes l'indication lue sur le pas de vis micrométrique de la seringue.

6.4 Détermination

Remplir la seringue (5.1.1), munie du capillaire (5.1.2) approprié et défini selon 6.5, avec la phase aqueuse et introduire la phase organique dans le récipient chemisé (5.1.3).

Lorsque la phase aqueuse est la plus dense, immerger le capillaire dans la phase organique à une profondeur supérieure à 0,5 cm.

Pour assurer le mouillage complet, recouvrir complètement l'extrémité du capillaire avec une goutte de la phase aqueuse avant son immersion dans la phase organique.

Dans le cas où la masse volumique de la phase aqueuse est inférieure à celle de la phase organique, placer l'extrémité du capillaire vers le haut; son orifice doit se trouver à environ 2 cm en dessous de la surface de la phase organique pour permettre la formation de la goutte plus légère.

Avant le mesurage de la tension interfaciale statique de la solution aqueuse d'agent de surface (c'est-à-dire la tension interfaciale indépendante du temps), amener d'abord les deux phases à la température désirée à l'aide du bain thermostaté (5.4), puis laisser la goutte se former lentement à l'extrémité du capillaire, entre 30 et 60 s, avec un volume plus petit que le volume maximal. La goutte doit rester pendante entre 2 et 5 min tandis que son volume augmente lentement. Finalement, la goutte doit se détacher (ou est tombée) avec une légère augmentation de volume.

Si la goutte se détache sans augmentation du volume, choisir un volume initial plus petit. Lorsque l'augmentation dépasse 0,001 cm³, le volume initial est trop petit.

NOTE — Des mesurages selon l'âge des gouttes (2, 5, 8 min, etc.) peuvent être effectués jusqu'à ce que le volume de la goutte se détachant reste constant. La tension interfaciale statique peut être déterminée plus commodément à l'aide d'un appareil automatique (voir chapitre 9).

Augmenter le volume de la goutte de façon continue et à différentes vitesses jusqu'à ce que le volume de la goutte se détachant reste constant (voir exemple de mesurages à la figure 2) et noter la valeur du volume V déterminée à partir des valeurs lues sur l'échelle de la vis micrométrique.

Une seringue remplie peut permettre d'effectuer plusieurs mesurages en fonction de la valeur de la tension interfaciale.

Prendre la moyenne d'au moins quatre mesures du volume de la goutte se détachant, excepté celui de la première, pour calculer la tension interfaciale.

6.5 Choix des capillaires

Harkins et Brown^[1] ont déterminé le facteur de correction f figurant pour la formule de calcul (voir 7.1) pour différentes valeurs du rapport $r/V^{1/3}$ (r et V étant définis en 7.1). Les valeurs les plus précises de f sont dans l'intervalle

$$0,65 < r/V^{1/3} < 0,95$$

mais un intervalle plus grand

$$0,3 < r/V^{1/3} < 1,2$$

est également acceptable.^[6]

Toutefois, en pratique, la valeur de $r/V^{1/3}$ peut être prise entre 0,3 et 1,6 ou même au-delà.

Pour choisir un capillaire formant des gouttes de la solution d'essai dans l'intervalle désiré de $r/V^{1/3}$, utiliser l'abaque de la figure 3 qui donne $r/V^{1/3}$ en fonction du rayon externe du capillaire r pour différentes valeurs de la constante du capillaire k , exprimée en centimètres à la puissance moins deux et définie par la formule $\Delta\varrho g/\gamma$ ($\Delta\varrho$ et g étant définis en 7.1).

Mesurer un volume de goutte V en utilisant la solution d'essai et un capillaire de rayon extérieur arbitraire r .

À partir de r et de $r/V^{1/3}$, lire la constante du capillaire k sur l'abaque de la figure 3.

À partir de la courbe correspondante de k donnée à la figure 3, on obtient par lecture le domaine des valeurs de r dans l'intervalle désiré de $r/V^{1/3}$.

En pratique, les tensions interfaciales comprises entre 1 et 30 mN/m peuvent être habituellement mesurées avec des capillaires de rayon 0,2 cm. Un rayon de 0,1 cm peut être utilisé pour de plus faibles tensions interfaciales, et celui de 0,3 cm ou plus pour de plus fortes tensions interfaciales.

7 Expression des résultats

7.1 Mode de calcul

La tension interfaciale, γ , exprimée en millinewtons par mètre, est donnée par la formule

$$\frac{V \Delta\varrho g}{2\pi r f}$$

où

V est le volume, en centimètres cubes, de la goutte se détachant;

$\Delta\rho$ est la différence des masses volumiques, en grammes par centimètre cube à la température de la détermination, des deux phases liquides, mesurées selon la méthode spécifiée dans l'ISO 758;

g est l'accélération due à la pesanteur égale à $981 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$;

r est le rayon externe, en centimètres, du tube capillaire utilisé;

f est le facteur de correction correspondant au rapport $r/V^{1/3}$ donné dans les tableaux 1 et 2.

NOTE — Les valeurs de f sont données dans le tableau 1 pour les valeurs de $r/V^{1/3}$ comprises entre 0,65 et 0,95 avec incréments de 0,001.

Dans le tableau 2, les valeurs de f sont données pour l'intervalle $0,3 < r/V^{1/3} < 1,2$ avec également des incréments de 0,001. Les valeurs données dans le tableau 1 sont plus exactes que celles du tableau 2; ainsi, le premier doit, dans toute la mesure du possible, être utilisé.

7.2 Fidélité

L'exactitude des déterminations de tension interfaciale dépend des erreurs sur V , $\Delta\rho$, r et f , et celle-ci peut être évaluée à moins de 1 mN/m près. En prenant beaucoup de soin, elle peut être réduite à 1 % environ.

La fidélité des mesurages peut être augmentée de manière significative, en limitant les vibrations, par une température régulée et une présaturation mutuelle des liquides.

8 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

a) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète des phases liquides à examiner, en particulier la concentration d'agent de surface et leurs masses volumiques;

b) la référence de la méthode utilisée (référence à la présente Norme internationale), ainsi que le rayon externe de l'extrémité du capillaire utilisé et son mode de mesurage [microscope ou liquides étalons (voir l'annexe)];

c) la nature de l'eau employée ou celle du solvant utilisé et les concentrations des solutions;

d) la température de la détermination;

e) la durée de formation et l'âge de la goutte avant qu'elle se détache;

f) les valeurs individuelles et moyennes des volumes de goutte mesurés, et les tensions interfaciales mesurées;

g) tous les détails opératoires non prévus dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

9 Bibliographie

- [1] HARKINS, W. D. and BROWN, F. E. The determination of surface tension (free surface energy) and the weight of falling drops. The surface tension of water and benzene by the capillary height method. *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, pp. 499-524 (1919).
- [2] ATTEYA, E. and HARTLAND, S. Measurement of interfacial tension by the drop volume method. Proceedings XI Jornados del Comité Español de la Detergencia, pp. 383-413, Barcelona, 1980.
- [3] HARTLAND, S. *The automatic determination of surface and interfacial tensions*. Fourth International Conference on Surface and Colloid Science, Jerusalem, July, 1981.
- [4] LANGE, H. Oberflächen- und Grenzflächenspannung. *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 3rd Edition, Vol. 2/1, pp. 770-776 (1961).
- [5] WILKINSON, M. C. and KIDWELL, R. L. A mathematical description of the Harkins and Brown correction curve for the determination of surface and interfacial tension. *J. Colloid and Interface Sci.*, **35**, pp. 114-119 (1971).
- [6] STRENG, K. H. Concerning the paper "Tabulated correction factors for the drop weight volume determination of surface and interfacial tensions by J. L. Lando and H. T. Oakley". *J. Colloid and Interface Sci.*, **29**, p. 732 (1969).