

NORME
INTERNATIONALE

ISO
4317

Deuxième édition
1991-08-01

**Agents de surface et détergents --
Détermination de la teneur en eau -- Méthode
de Karl Fischer**

iTeh STANDARD PREVIEW

(Standard in iTeh)
*Surface-active agents and detergents -- Determination of water
content -- Karl Fischer method*

ISO 4317:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c68147a-cfc2-46c1-862c-9d7f461507f8/iso-4317-1991>

NORME

ISO



Numéro de référence
ISO 4317:1991(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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 4317 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 91, *Agents de surface*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4317:1977), dont elle constitue une révision technique.

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

Agents de surface et détergents — Détermination de la teneur en eau — Méthode de Karl Fischer

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination de la teneur en eau des agents de surface et des détergents en utilisant le réactif de Karl Fischer.

La méthode est applicable aux produits à l'état pulvérulent et à l'état pâteux, ainsi qu'aux produits en solution.

Pour des teneurs en eau inférieures à 1 % (m/m), la méthode prescrite dans la présente Norme internationale est la seule méthode à utiliser.

La méthode n'est applicable que si elle est prescrite dans la norme particulière à chaque produit.

Étant donné que les composés alcalins réagissent avec le réactif de Karl Fischer, la méthode donne des résultats en excès dans le cas d'échantillons contenant des silicates, carbonates, hydroxydes ou borates de métaux alcalins. En conséquence, les échantillons doivent être analysés pour déceler la présence de tels sels alcalins avant la détermination de la teneur en eau.

NOTE 1 Un résumé pour l'emploi d'une méthode coulométrique est donné dans l'annexe B, à titre d'information.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la

CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 607:1980, *Agents de surface et détergents — Méthodes de division d'un échantillon*.

ISO 760:1978, *Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer (Méthode générale)*.

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*.

3 Définition

Pour les besoins de la présente Norme internationale, la définition suivante s'applique.

3.1 teneur en eau: Quantité d'eau libre, de cristallisation, absorbée et/ou occluse, exprimée en pourcentage en masse, calculée à partir de la quantité du réactif de Karl Fischer utilisée conformément à la présente Norme internationale.

4 Principe

Réaction de l'eau contenue dans une prise d'essai avec une solution d'iode et de dioxyde de soufre dans un mélange approprié (réactif de Karl Fischer). Ce réactif est préalablement étalonné par titrage d'une masse d'eau exactement connue et calcul de la teneur en eau, en pourcentage en masse, à partir de la quantité de réactif utilisée.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau (5.1).

5.1 Eau distillée, ou eau au moins de pureté équivalente de qualité 2 conforme à l'ISO 3696.

5.2 Méthanol, anhydre.

5.3 Réactif de Karl Fischer, de préférence prêt commercialement.

NOTE 2 Un réactif contenant de la pyridine peut être préparé comme décrit dans l'annexe A, à titre d'information.

Un réactif sans pyridine peut être utilisé s'il a été démontré qu'il était approprié (mention devant figurer dans le rapport d'essai).

NOTE 3 Un réactif sans pyridine est commercialement disponible, contenant de l'iode, du dioxyde de soufre et une amine dissoute dans le 2-méthoxy-éthanol.

5.4 Tartrate de sodium, dihydraté, ou **acide oxalique** dihydraté, utilisé comme étalon de référence du réactif de Karl Fischer, ou, en variante, **eau**.

5.5 Solvant, tel que 2-méthoxy-éthanol, propan-1-ol ou méthanol.

S'il est reconnu que les solvants énumérés ci-dessus interfèrent sur la détermination de l'eau, par exemple dans les aldéhydes ou les cétones, on peut utiliser le chloroforme (trichlorométhane) ou le dichlorométhane (en cas d'utilisation, il doit être signalé dans le rapport d'essai).

AVERTISSEMENT — Le chloroforme et le dichlorométhane sont nocifs par inhalation et ingestion, irritants pour la peau, avec possibilité d'effets irréversibles et risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment:

6.1 Appareil de Karl Fischer, entièrement ou semi-automatique, comprenant les éléments suivants:

- un ensemble de titrage équipé d'une double électrode en platine;
- une burette à piston de 20 ml de capacité;
- des tubes pour dessécher contenant du gel de silice activé, du chlorure de calcium ou du perchlorate de magnésium;
- un vase à réaction;
- un agitateur magnétique.

6.2 Seringue micrométrique, de 100 μ l de capacité.

6.3 Pipette graduée, de 20 ml de capacité.

6.4 Seringue, de 10 ml de capacité nominale, avec un tube en verre de 2 mm à 4 mm de diamètre interne, à aiguille amovible adaptée à la seringue avec un système adéquat.

6.5 Fiole jaugée à un trait, de 100 ml de capacité.

7 Échantillonnage

L'échantillon pour laboratoire d'agent de surface et de détergent doit avoir été préparé et conservé conformément aux prescriptions de l'ISO 607.

8 Mode opératoire

L'humidité atmosphérique est la plus grande cause d'interférence dans le titrage de Karl Fischer. Pour remédier à cela, prendre particulièrement soin de bien sécher l'appareil utilisé et de manipuler rapidement les prises d'essai et les solvants. Pour utiliser l'appareil de Karl Fischer, suivre les instructions du fabricant et de l'ISO 760.

8.1 Détermination de l'équivalent en eau du réactif de Karl Fischer (5.3)

Déterminer l'équivalent en eau du réactif pour chaque nouveau flacon de réactif et ensuite au moins toutes les semaines.

Il est nécessaire de contrôler le titre du réactif de Karl Fischer, ainsi que le titre des solutions étalons qui peuvent varier. Le type d'appareil utilisé et les exigences de précisions analytiques imposent la fréquence du contrôle des titres des solutions.

Placer le barreau magnétique de l'agitateur dans le vase à réaction de l'appareil de Karl Fischer (6.1) en utilisant des pinces et y transférer 10 ml de l'un des solvants (5.5) et titrer avec le réactif de Karl Fischer (5.3).

Dans le cas où cela est impérativement nécessaire, par exemple pour la détermination de l'eau dans les aldéhydes ou cétones, l'emploi de chloroforme ou de dichlorométhane (5.5) comme solvant est prescrit.

Soit:

Peser, à 0,1 mg près dans un vase à peser, 200 mg à 250 mg de tartrate de sodium dihydraté ou d'acide oxalique dihydraté (5.4) et les introduire dans le vase à réaction, puis repeser le vase à peser et dissoudre le tartrate de sodium ou l'acide oxalique sous une agitation lente.

Soit:

En variante, introduire une quantité d'eau (5.1) d'environ 40 mg à partir d'une pipette à peser, pe-

sée avant et après introduction dans le vase à réaction.

La quantité de solvant utilisée doit être suffisante pour immerger l'électrode sous 2 mm ou 3 mm.

Par ajout de réactif de Karl Fischer, titrer jusqu'à ce que le point d'équivalence électrométrique soit atteint, ce qui est le cas quand, après addition goutte à goutte de réactif de Karl Fischer, la valeur observée reste constante durant 30 s.

L'équivalent en eau, $\rho(\text{H}_2\text{O})$, exprimé en milligrammes d'eau par millilitre, est donné par l'une des équations suivantes:

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_1 \cdot w(\text{H}_2\text{O})}{100V_1}$$

ou

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_2}{V_1}$$

où

m_1 est la masse, en milligrammes, de tartrate de sodium ou d'acide oxalique dihydraté (5.4) utilisée;

m_2 est la masse, en milligrammes, d'eau (5.1) utilisée;

$w(\text{H}_2\text{O})$ est la teneur en eau, en pourcentage en masse, de l'étalon de référence (5.4) utilisée, c'est-à-dire 15,66 pour le tartrate de sodium dihydraté ou 28,57 pour l'acide oxalique dihydraté;

V_1 est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer (5.3) utilisé pour le titrage.

8.2 Prise d'essai

Si l'échantillon a une teneur en eau inférieure à 1 % (m/m), peser, à 1 mg près, 5 g à 10 g de l'échantillon pour laboratoire (article 7), de préférence contenant 10 mg à 50 mg d'eau.

Si l'échantillon a une teneur en eau supérieure à 1 % (m/m), préparer la prise d'essai comme suit:

Peser, à 1 mg près, 1 g à 5 g de l'échantillon pour laboratoire dans la fiole jaugée de 100 ml (6.5). Ajouter du méthanol anhydre (5.2) et diluer au trait repère. Dissoudre l'eau présente dans l'échantillon par agitation vigoureuse. Les parties insolubles de sels décanteront au fond en laissant reposer la solution.

À l'aide de la pipette graduée (6.3), prélever dans la fiole jaugée un volume du méthanol surnageant correspondant à 10 mg à 50 mg d'eau.

NOTE 4 Pour certains agents de surface ou détergents, par exemple les zéolites, uniquement la fraction de l'eau de cristallisation sera déterminée par la méthode prescrite.

8.3 Détermination de la teneur en eau

Introduire 20 ml du solvant (5.5) et le barreau magnétique de l'agitateur en utilisant des pinces dans le vase à réaction de l'appareil de Karl Fischer (6.1). Tout en agitant, ajouter le réactif de Karl Fischer (5.3) jusqu'à ce que le point d'équivalence soit atteint comme indiqué par l'appareil de lecture. Ne pas tenir compte de la quantité de réactif utilisée.

Ajouter la prise d'essai (8.2). Agiter pour dissoudre et titrer jusqu'au même point d'équivalence. Noter le volume de réactif de Karl Fischer utilisé.

Effectuer un deuxième essai en ajoutant une autre prise d'essai et en répétant le titrage.

9 Expression des résultats

La teneur en eau du produit, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2}{m_0} \times 100$$

ou

V_2 est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer (5.3) utilisé pour la détermination (8.3);

m_0 est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai (8.2);

$\rho(\text{H}_2\text{O})$ a la même signification qu'en 8.1.

10 Fidélité

10.1 Répétabilité

La différence entre les résultats de deux déterminations effectuées simultanément ou rapidement l'une après l'autre, par le même analyste sur le même échantillon, ne devrait pas dépasser 6 % en valeur relative.

10.2 Reproductibilité

La différence entre les résultats obtenus dans des laboratoires différents sur des fractions du même échantillon ne devrait pas dépasser 10 % en valeur relative.

11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- b) la référence à la présente Norme internationale et la nature des solvants et du réactif de Karl Fischer utilisés;
- c) les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) les conditions d'essai;
- e) 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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4317:1991](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c68147a-cfc2-46c1-862c-9d7f461507f8/iso-4317-1991)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c68147a-cfc2-46c1-862c-9d7f461507f8/iso-4317-1991>

Annexe A (informative)

Préparation du réactif de Karl Fischer contenant de la pyridine

Introduire 670 ml de méthanol ou de 2-méthoxy-éthanol (5.5) dans un flacon en verre brun préalablement séché, d'une capacité de 1 litre et muni d'un bouchon en verre rodé.

Ajouter environ 85 g d'iode. Boucher le flacon et agiter de temps en temps jusqu'à dissolution complète de l'iode. Ajouter alors environ 270 ml de pyridine ne contenant pas plus de 500 mg d'eau par kilogramme, reboucher le flacon et homogénéiser. Comme la réaction va être exothermique, maintenir le flacon à environ 0 °C, par exemple en le plongeant dans un bain de glace fondante. Dans cette solution, dissoudre 65 g de dioxyde de soufre conformément aux modalités prescrites ci-après, en refroidissant afin qu'à aucun moment, la température ne dépasse 20 °C.

Remplacer alors le bouchon en verre rodé par un dispositif d'introduction du dioxyde de soufre, constitué d'un bouchon en liège traversé par un thermomètre, d'un tube adducteur en verre, plongeant jusqu'à 10 mm du fond du flacon, et d'un petit tube capillaire de mise à l'atmosphère.

Placer le tout avec le bain de glace fondante sur une balance et peser à 1 g près, puis relier le tube d'entrée à une bouteille de dioxyde de soufre avec un raccord souple et un tube de dessiccation garni avec un agent déshydratant et ouvrir doucement la vanne de la bouteille.

Régler le débit du dioxyde de soufre de manière que la totalité du gaz soit régulièrement absorbée, sans que le liquide marque une tendance à s'élever dans le tube adducteur.

Puis maintenir l'équilibre de la balance en augmentant progressivement la tare et surveiller la température du liquide qui doit rester inférieure à 20 °C. Fermer la vanne de la bouteille dès que l'augmentation de masse atteint 65 g.

Déconnecter immédiatement le raccord souple et repeser le flacon avec le bain de glace fondante et son dispositif d'adduction. La masse de dioxyde de soufre dissoute doit être comprise entre 60 g et 70 g. Un léger excès n'est pas gênant.

Boucher le flacon, homogénéiser la solution et attendre au moins 24 h avant de l'utiliser. En effet, par suite de réactions mal connues qui se poursuivent dans le réactif frais, l'équivalent en eau de celui-ci décroît d'abord rapidement, puis beaucoup plus lentement.

Cet équivalent en eau doit être compris entre 3,5 mg/ml et 4,5 mg/ml. Il doit être déterminé quotidiennement si l'on a utilisé du méthanol, mais moins souvent si l'on a employé du 2-méthoxy-éthanol.

D'autre part, on peut préparer un réactif de Karl Fischer, dont l'équivalent en eau est plus faible, en diluant la solution obtenue précédemment avec du méthanol anhydre (5.2).

Conserver le réactif ainsi préparé à l'abri de la lumière et de l'humidité. La meilleure solution consiste à le stocker, dans ce but, dans le réservoir à réactif de l'appareil de Karl Fischer (6.1).

Annexe B
(informative)

Résumé pour l'emploi d'une méthode coulométrique pour la détermination de la teneur en eau des agents de surface et détergents

Dans la méthode coulométrique alternative pour la détermination de l'eau selon le procédé de Karl Fischer, l'iode nécessaire pour la réaction avec l'eau est produit par oxydation anodique de l'iodure.

La quantité d'iode produite est proportionnelle à la quantité d'électricité consommée, dont l'unité est le coulomb.

Les appareils commercialisés qui ont été mis au point pour suivre ce principe sont sophistiqués, habituellement étant automatiques ou informatisés. Un appareil contient deux cellules, anodique et cathodique, séparées par une membrane et contenant

des électrolytes dans lesquels plongent des électrodes en platine.

La réaction a lieu dans la cellule anodique.

L'autre partie de l'appareil facilite la réaction, le mesurage du nombre de coulombs en électricité consommée et sa conversion en quantité d'eau.

La méthode coulométrique est plus sensible que la méthode titrimétrique et permet la détermination de plus faibles quantités d'eau. Elle est également sensible à l'humidité atmosphérique et aux réactions chimiques parasites. Elle ne peut pas être retenue dans le cas d'un arbitrage ou en tant que méthode de référence.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4317:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c68147a-cfc2-46c1-862c-9d7461507f8/iso-4317-1991>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4317:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c68147a-cfc2-46c1-862c-9d7f461507f8/iso-4317-1991>