

TC 47

NORME INTERNATIONALE



5141

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

**Propylène à usage industriel — Dosage des traces d'eau —
Méthode de Karl Fischer**

Propylene for industrial use — Determination of traces of water — Karl Fischer method

Première édition — 1978-07-15

CDU 661.715.2 : 543.812

Réf. n° : ISO 5141-1978 (F)

Descripteurs : hydrocarbure, propylène, analyse chimique, dosage, eau, réactif de Karl Fischer.

Prix basé sur 5 pages

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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. 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.

La Norme internationale ISO 5141 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*, et a été soumise aux comités membres en juillet 1976.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Pologne
Allemagne	Hongrie	Portugal
Autriche	Inde	Roumanie
Belgique	Israël	Royaume-Uni
Brésil	Italie	Suisse
Chili	Mexique	Thaïlande
Corée, Rép. de	Pays-Bas	Turquie

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Cette Norme internationale a également été approuvée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

Propylène à usage industriel — Dosage des traces d'eau — Méthode de Karl Fischer

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale fixe les modalités d'application de la méthode de Karl Fischer pour le dosage des traces d'eau dans le propylène à usage industriel.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en eau est égale ou supérieure à 10 mg/kg.

2 RÉFÉRENCES

ISO 760, *Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer (Méthode générale)*.
ISO 3165, *Echantillonnage des produits chimiques à usage industriel — Sécurité dans l'échantillonnage*.

3 PRINCIPE

Absorption des traces d'eau présentes dans une prise d'essai, dans du méthanol auquel a été ajouté, au départ, du réactif de Karl Fischer en quantité telle qu'il n'y ait dans la solution ni eau en excès, ni réactif de Karl Fischer en excès. Le méthanol est alors «au point d'équivalence».

Le principe et la réaction chimique servant de base à la méthode de Karl Fischer sont donnés dans l'ISO 760.

4 RÉACTIFS

Les prescriptions concernant le réactif de Karl Fischer et le méthanol (solvant pur) sont données dans l'ISO 760.

Utiliser un réactif de Karl Fischer sous une forme plus diluée qu'il n'est indiqué dans l'ISO 760; après avoir déterminé au préalable l'équivalent en eau du réactif dont on dispose, diluer celui-ci au moyen de méthanol pour que son équivalent en eau soit compris entre 0,8 et 1,2 mg H₂O/ml.

5 APPAREILLAGE

5.1 Composition

5.1.1 **Trois bouteilles en acier**, convenant au prélèvement de propylène liquide. Chacune d'elles doit offrir au liquide un volume de 150 ml environ compte tenu d'un volume mort de 50 ml environ, et comporter, entre autres, deux robinets incorporés permettant, après utilisation du pro-

pylène prélevé, de balayer par un courant gazeux toute la capacité offerte tant au liquide qu'au gaz.

NOTE — Il est conseillé de veiller au bon polissage intérieur des bouteilles.

5.1.2 **Étuve à vide**, réglable entre 60 et 100 °C.

5.1.3 **Bouteille d'azote comprimé**, munie d'un manodétendeur en parfait état de propreté.

5.1.4 **Dispositif à dessécher**, capable de traiter 60 litres d'azote par heure et de l'amener à une teneur en eau compatible avec les prescriptions de 5.3.

NOTE — Les agents déshydratants recommandés sont l'oxyde de phosphore(V), le tamis moléculaire «5A», le perchlorate de magnésium de qualité analytique reconnue.

5.1.5 **Appareil de Karl Fischer**, conçu pour le dosage de l'eau, satisfaisant aux prescriptions de l'ISO 760, sauf en ce qui concerne la structure du vase à réaction (5.1.6), et équipé de burettes de capacité 5 ml, graduées en 0,01 ml.

5.1.6 **Vase à réaction**, servant également pour l'absorption de l'eau contenue dans la prise d'essai, conforme à la figure 1. Le gaz entre par le tube à rodage sphérique S13 (e) relié à un tube plongeur terminé par un orifice de sortie, de diamètre compris entre 0,5 et 1 mm; il sort par le tube à rodage sphérique latéral S13 (d). Le porte-électrodes s'adapte au joint conique rodé 14/23. Une ouverture munie d'un joint conique rodé 19/26 sur lequel s'adapte un bouchon rodé, sert à l'introduction des solides cristallisés utilisés éventuellement comme étalons de teneur en eau.

5.1.7 **Dispositif absorbant**, permettant d'absorber les vapeurs entraînées par le gaz à partir du réactif de Karl Fischer, mais n'absorbant pas le propylène.

5.1.8 **Débitmètre**, étalonné pour l'azote et pour le propylène et permettant de mesurer, sous la pression atmosphérique, un débit de chacun de ces deux gaz compris entre 10 et 60 l/h, avec une incertitude relative d'au plus 20 %.

5.1.9 Éjecteur, permettant d'évacuer le propylène au-dehors, sans danger et conformément aux règles de sécurité (voir ISO 3165).

NOTE — S'assurer de la sécurité de fonctionnement de l'éjecteur avant de commencer le dosage.

5.1.10 Tubes et robinets, servant à relier, dans l'ordre suivant, les éléments de l'appareillage représenté à la figure 2 :

- bouteille d'azote comprimé (5.1.3), munie ^{de son} manodétendeur;
- dispositif à dessécher (5.1.4);
- robinet à trois voies (a) en amont de la bouteille de prélèvement (5.1.1) et robinet à trois voies (b) en aval;
- tube de dérivation;
- bouteille de prélèvement [les robinets incorporés à la bouteille ne sont pas représentés; elle doit pouvoir, par la manœuvre des robinets incorporés et des robinets à trois voies (a) et (b), soit se vider dans l'appareillage, soit être balayée par l'azote sec, soit encore être court-circuitée par le tube de dérivation];
- robinet à deux passages obliques (c), permettant la mise à l'atmosphère de la canalisation amont, mais interdisant la mise à l'atmosphère de la canalisation aval;
- vase d'absorption de l'eau (5.1.6), intégré dans l'appareil de Karl Fischer, avec entrée par le rodage sphérique (e);
- robinet d'isolement (d);
- dispositif d'absorption des vapeurs (5.1.7);
- débitmètre (5.1.8);
- éjecteur (5.1.9).

Entre le dispositif à dessécher et le vase d'absorption de l'eau, les tubes doivent être en verre, le plus courts possible, et les jonctions doivent être assurées par des rodages sphériques.

5.1.11 Dispositif, permettant de garantir que la température du liquide contenu dans le vase à réaction (5.1.6) demeure comprise entre 15 et 25 °C pendant toute l'expérience. (Par exemple : bain d'eau.)

5.2 Préparation

Laver intérieurement les trois bouteilles de prélèvement (5.1.1) avec de l'acétone de qualité analytique reconnue, les sécher d'abord à l'air comprimé, puis ouvertes sous vide durant 1 h dans l'étuve (5.1.2) réglée entre 60 et 100 °C. Laisser les bouteilles refroidir en enceinte sèche et, enfin, les fermer.

Laver intérieurement avec de l'acétone de même qualité le vase à réaction (5.1.6) et les tubulures de liaison entre le dispositif à dessécher (5.1.4) et le vase, et les sécher

sous vide durant 1 h dans l'étuve (5.1.2) réglée entre 60 et 100 °C.

Assembler ensuite l'appareillage comme indiqué en 5.1.10, en veillant à une étanchéité parfaite, tous les robinets étant fermés. Mettre en place la première bouteille de prélèvement, vide.

Établir un courant d'azote sec à un débit de 60 l/h environ et le faire circuler durant 15 min environ dans le tube de dérivation, le vase à réaction maintenu vide et le reste de l'appareillage. Faire passer ensuite le même courant d'azote sec durant 1 h environ à travers la bouteille. Fermer ensuite tous les robinets en commençant par l'amont. Mettre la deuxième bouteille de prélèvement, vide, à la place de la première et la balayer par de l'azote sec de la même manière. Opérer enfin de même pour la troisième bouteille.

5.3 Contrôle

Introduire, dans le vase à réaction (5.1.6), 430 ml environ de méthanol. Neutraliser exactement l'eau résiduelle qui est contenue dans le méthanol par le réactif de Karl Fischer. S'assurer que le point d'équivalence reste stable durant au moins 1 min.

Faire alors circuler, dans le tube de dérivation, le vase à réaction et le reste de l'appareillage, de l'azote sec durant 30 min environ à un débit de 60 l/h environ. Fermer tous les robinets en commençant par l'amont. Rétablir, au moyen du réactif de Karl Fischer, le point d'équivalence stable durant au moins 1 min. Le volume du réactif de Karl Fischer nécessaire doit être de l'ordre de grandeur de celui qui correspond à l'incertitude expérimentale du titrage, c'est-à-dire qu'il doit être inférieur à 0,05 ml pour un équivalent en eau de 1 mg H₂O/ml.

Opérer ensuite de la même manière en faisant circuler l'azote dans la première bouteille de prélèvement au lieu du tube de dérivation. Opérer enfin de même pour les deux autres bouteilles de prélèvement.

NOTE — Par suite de l'échange des bouteilles, un peu d'humidité atmosphérique peut s'introduire dans l'appareillage. De ce fait, le réactif de Karl Fischer consommé pour le contrôle peut dépasser la valeur limite de 0,05 ml indiquée ci-avant. Il faut, dans ce cas, prendre la moyenne obtenue sur les trois bouteilles comme essai à blanc et la déduire du volume trouvé pour le dosage.

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

Après contrôle de l'appareillage (5.3), peser, à 0,1 g près, chacune de trois bouteilles de prélèvement.

Procéder ensuite au prélèvement en triple du propylène liquide au moyen de ces trois bouteilles, en ne les remplissant que partiellement afin de respecter les règles de sécurité prescrites dans l'ISO 3165. Faire revenir les bouteilles à la température ambiante, puis les peser à 0,5 g près. La masse de propylène recueillie dans chaque bouteille doit être de 75 g environ.

6.2 Dosage

Mettre en place la première bouteille de prélèvement. Ouvrir les robinets (b) et (c) dans la direction qui va de la bouteille de prélèvement au vase à réaction, ainsi que le robinet (d). Ouvrir progressivement le robinet incorporé de sortie de la bouteille jusqu'à ce que le débit de propylène approche 60 l/h. Maintenir le débit entre 40 et 60 l/h jusqu'à évaporation complète du propylène.

Lorsque le débit de propylène a cessé spontanément, ouvrir le robinet incorporé à la bouteille de prélèvement permettant l'entrée du gaz de balayage; établir un courant d'azote sec à un débit de 60 l/h environ et le faire circuler durant 30 min environ dans la bouteille, le vase à réaction et le reste de l'appareillage.

Fermer tous les robinets. Attendre 5 min. Rétablir, au moyen du réactif de Karl Fischer, le point d'équivalence stable durant au moins 1 min. Soit V_1 le volume du réactif de Karl Fischer nécessaire.

Recommencer le mesurage avec la deuxième bouteille de prélèvement. Soit V_2 le volume du réactif de Karl Fischer nécessaire.

NOTES

1 Il est également possible d'opérer par titrage en retour, en ajoutant un excès du réactif de Karl Fischer et en titrant l'excès avec une solution étalon d'eau dans le méthanol.

2 Un agent de surface (tel que la *N*-éthyl pipéridine) peut être ajouté dans le vase de titrage pour augmenter la vitesse avec laquelle l'eau réagit avec la pyridine.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

À partir de V_1 et V_2 , diminués de l'essai à blanc éventuel (voir note après 5.3), calculer, selon les prescriptions de l'ISO 760, les masses d'eau correspondantes, m_1 et m_2 , exprimées en milligrammes.

Calculer les valeurs, C_1 et C_2 , exprimées en milligrammes par kilogramme, de la teneur en eau du propylène à l'aide des formules

$$C_1 = \frac{m_1}{m_3}$$

et

$$C_2 = \frac{m_2}{m_4}$$

où

m_3 est la masse, en kilogrammes, de propylène dans la première bouteille de prélèvement (6.1);

m_4 est la masse, en kilogrammes, de propylène dans la deuxième bouteille de prélèvement (6.1).

7.1 Premier cas

Si la différence $|C_1 - C_2|$ est inférieure à 3 mg/kg ou à 15 % de la moyenne arithmétique de ces deux valeurs, la détermination est terminée.

Prendre comme résultat la moyenne.

7.2 Deuxième cas

S'il n'en est pas ainsi, faire un essai en utilisant la troisième bouteille et calculer la valeur C_3 correspondante.

7.2.1 Si l'une des différences $|C_1 - C_3|$ et $|C_2 - C_3|$ seulement répond à la condition spécifiée en 7.1, prendre comme résultat la moyenne correspondante.

7.2.2 Si les deux différences répondent à la condition spécifiée en 7.1, prendre comme résultat la moyenne arithmétique des trois résultats C_1 , C_2 et C_3 .

7.2.3 Si aucune des différences ne répond à la condition spécifiée en 7.1 et s'il n'est pas possible de recommencer l'ensemble des opérations depuis les prélèvements, noter les trois résultats C_1 , C_2 et C_3 .

8 REMARQUES

Chacune des phases suivantes du processus expérimental doit se dérouler sans interruption :

- préparation de l'appareillage, à partir de : «Établir un courant d'azote sec . . . »;
- contrôle de l'appareillage;
- prélèvement de la prise d'essai;
- dosage effectué sur une bouteille de prélèvement.

Durant les intervalles de temps séparant ces phases et pendant le prélèvement de la prise d'essai, maintenir, dans le tube de dérivation et le reste de l'appareillage, un courant d'azote sec à un débit de 10 l/h environ.

Pour les opérations dépourvues de prescriptions, procéder selon l'habitude du laboratoire, mais noter soigneusement les processus mis en œuvre. En joindre le compte rendu au procès-verbal d'essai.

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- e) schéma détaillé de l'appareillage utilisé;
- f) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

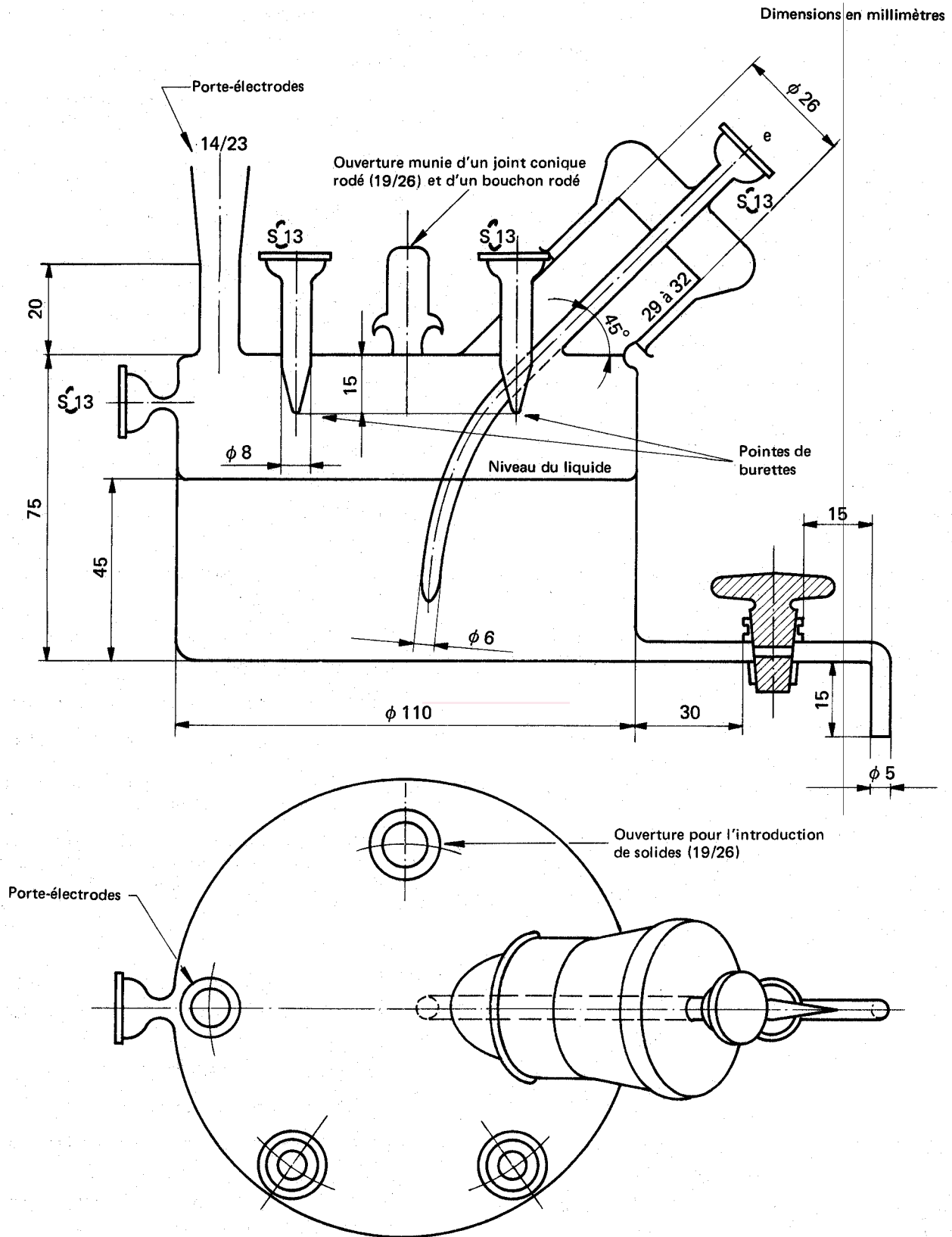


FIGURE 1 — Vase à réaction

(14/23 et 19/26 désignent des joints coniques rodés conformes aux spécifications de l'ISO 383. S13 désigne des joints sphériques rodés conformes aux spécifications de l'ISO 641.)

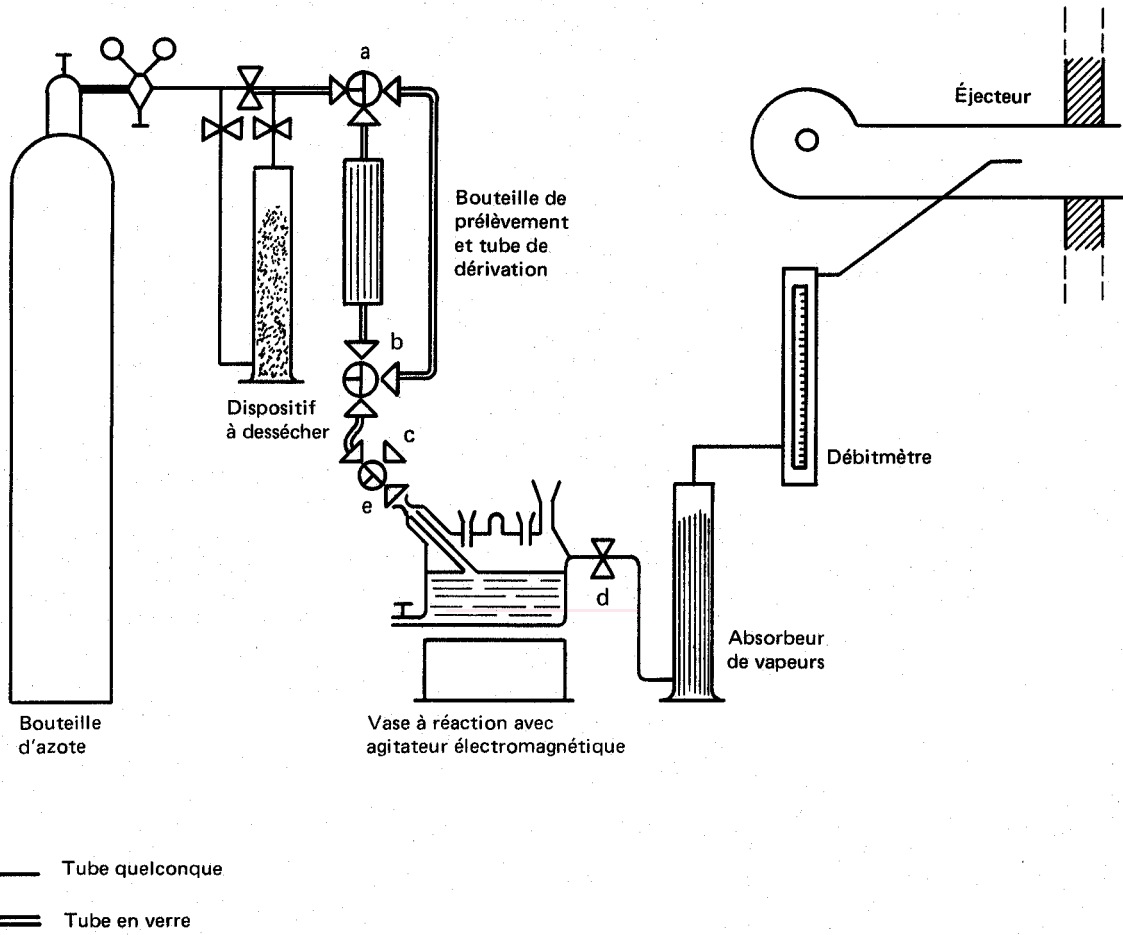


FIGURE 2 – Disposition de l'appareillage