

---

# Norme internationale



# 6227

---

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

---

## Produits chimiques à usage industriel — Méthode générale de dosage des ions chlorure — Méthode potentiométrique

*Chemical products for industrial use — General method for determination of chloride ions — Potentiometric method*

Première édition — 1982-09-01

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

[ISO 6227:1982](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13d8db87-be69-4531-9be9-bd047befa9e5/iso-6227-1982)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13d8db87-be69-4531-9be9-bd047befa9e5/iso-6227-1982>

---

CDU 661 : 543.257.1 : 546.131

Réf. n° : ISO 6227-1982 (F)

Descripteurs : composé chimique, analyse chimique, détermination, ion, chlore, méthode potentiométrique, produit industriel.

## 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 6227 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*, et a été soumise aux comités membres en août 1981.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 6227:1982](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13d8db87-be69-4531-9be9-bd047be89000/iso-6227-1982>

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Roumanie
Allemagne, R. F.	Hongrie	Royaume-Uni
Autriche	Inde	Suisse
Belgique	Italie	Thaïlande
Chine	Pays-Bas	URSS
Corée, Rép. de	Pologne	
Égypte, Rép. arabe d'	Portugal	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

# Produits chimiques à usage industriel — Méthode générale de dosage des ions chlorure — Méthode potentiométrique

## 1 Objet

La présente Norme internationale spécifie une méthode potentiométrique générale de dosage des ions chlorure dans les solutions préparées à partir des produits chimiques à usage industriel.

Pour la préparation de la solution d'essai ainsi que pour toutes modifications de la présente méthode générale, se référer à la Norme internationale particulière du produit auquel la méthode est appliquée.

## 2 Domaine d'application

La méthode est applicable aux solutions d'essai dont la concentration en ions chlorure, exprimée en milligrammes par litre, est comprise entre 1 et 1 500. La méthode peut être utilisée pour doser le chlore total contenu dans les produits chimiques après l'avoir transformé, si nécessaire, en ions chlorure par un traitement approprié. La méthode conduit à une erreur absolue, exprimée en milligrammes de chlorure, de 0,1 à 1 mg selon la concentration de la solution titrée utilisée.

La méthode permet, dans certaines conditions, de doser simultanément ou séparément les ions bromure et iodure. Dans le cas où seuls les ions chlorure doivent être dosés, les ions bromure et les ions iodure peuvent être éliminés selon les indications données dans l'annexe C.

Les cyanures, sulfures, thiocyanates, les sels d'ammonium et de fer(III) influencent le dosage; il faut donc les éliminer selon des traitements appropriés (voir annexe C).

## 3 Principe

Titration potentiométrique des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) avec une solution titrée de nitrate d'argent, en milieu acide et en présence d'acétone, suivi à l'aide d'électrodes d'argent ou d'une électrode sélective des ions chlorure ou des ions argent (électrode de mesurage) et au calomel ou au sulfate de mercure(II) (électrode de référence). D'autres couples d'électrodes ont été préconisés (par exemple argent-platine, calomel-platine), mais les

essais effectués ont démontré que le meilleur saut de potentiel est obtenu avec les couples précédemment indiqués.

NOTE — Le mode opératoire est décrit pour une mise en œuvre manuelle, mais on peut évidemment l'appliquer en utilisant un dispositif de dosage automatique.

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

### 4.1 Acétone.

**4.2 Acide nitrique**,  $\rho$  1,40 g/ml environ, solution à 68 % (*m/m*) environ.

**4.3 Nitrate de potassium**, solution saturée à la température ambiante.

**4.4 Nitrate d'argent**, solution,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$  mol/l environ.

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 500 ml, 8,5 g de nitrate d'argent, compléter au volume et homogénéiser.

Conserver la solution dans un flacon en verre sombre.

**4.5 Nitrate d'argent**, solutions,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,01$  ou 0,004 mol/l environ.

Choisir la solution appropriée suivant les indications du tableau relatif à 6.1.

Préparer la solution choisie au moment de l'emploi, à partir de la solution de nitrate d'argent (4.4) en la diluant opportunément en fiole jaugée.

NOTE — Si la solution 4.4 est utilisée directement comme indiqué dans le tableau relatif à 6.1, elle doit être étalonnée suivant les modalités spécifiées en 6.2. Si l'on utilise les solutions préparées à partir de la solution 4.4 (voir 4.5), l'étalonnage de la solution 4.4 n'est plus nécessaire. Il suffira d'étalonner la solution choisie en 4.5, toujours suivant les modalités spécifiées en 6.2.

**4.6 Chlorure de potassium**, solution étalon de référence,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$  exactement.

Peser, à 0,000 1 g près, 3,727 6 g de chlorure de potassium préalablement séché durant 1 h à 130 °C environ et refroidi en dessiccateur. Les dissoudre dans un peu d'eau et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

Cette solution ne doit pas être conservée plus d'un mois.

**4.7 Chlorure de potassium**, solutions étalons de référence,  $c(\text{KCl}) = 0,01$  ou  $0,004 \text{ mol/l}$  exactement.

Utiliser la solution de concentration correspondant à celle de la solution de nitrate d'argent choisie pour le titrage.

Préparer la solution à utiliser au moment de l'emploi, à partir de la solution de chlorure de potassium (4.6) en la diluant opportunément en fiole jaugée.

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Appareillage pour potentiométrie**, comprenant

**5.1.1 Potentiomètre**, sensibilité d'au moins 2 mV (potentiel de -500 à + 500 mV).

**5.1.2 Électrode de référence**

**5.1.2.1 Électrode au calomel**, munie d'un réservoir rempli de solution saturée de chlorure de potassium, ou

**5.1.2.2 Électrode au sulfate de mercure(I).**

**5.1.3 Pont**, contenant de la solution saturée de nitrate de potassium (4.3), relié à l'électrode au calomel (5.1.2.1) et muni, à ses extrémités, de diaphragmes poreux, à utiliser uniquement dans le cas d'emploi d'une électrode au calomel.

**5.1.4 Électrode de mesurage**

**5.1.4.1 Électrode d'argent**, ou

**5.1.4.2 Électrode sélective des ions chlorure ou des ions argent.**

**5.2 Agitateur magnétique**, avec barreau enrobé de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

**5.3 Burettes à pointe effilée**, graduées en 0,02 ou 0,01 ml.

## 6 Mode opératoire

### 6.1 Prise d'essai et préparation de la solution d'essai

Peser une masse de l'échantillon pour essai et préparer la solution d'essai, suivant les spécifications de la Norme internationale relative au produit considéré, en ayant soin que la concentration en ions chlorure de la solution d'essai, exprimée en milligrammes par litre, soit comprise entre 1 et 1 500.

Selon la teneur présumée en ions chlorure, opérer sur la totalité de la solution d'essai ou sur une partie aliquote convenable et utiliser, pour le titrage, la solution de nitrate d'argent de concentration appropriée, comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

### 6.2 Détermination de l'essai à blanc et étalonnage de la solution de nitrate d'argent choisie

#### 6.2.1 Préparation de la solution de l'essai à blanc

Effectuer parallèlement au dosage (6.3), un essai à blanc en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées pour la préparation de la solution d'essai, mais en omettant la prise d'essai. Amener le volume de la solution au même volume que celui de la solution d'essai.

NOTE — Si l'on doit opérer sur la totalité de la solution d'essai, préparer la solution de l'essai à blanc en double afin de permettre l'exécution des deux titrages prévus en 6.2.2 et 6.2.3.

#### 6.2.2 Préparation de la solution à étalonner

Placer la solution de l'essai à blanc (6.2.1), ou une partie aliquote de volume égal à celui qu'on utilise pour le dosage (voir le tableau relatif à 6.1), dans un bécher de capacité convenable. Ajouter, à l'aide de l'une des burettes (5.3), 5,00 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium de concentration appropriée (4.6 ou 4.7).

Tableau

Concentration présumée en $\text{Cl}^-$ de la solution d'essai	Partie aliquote à prélever		Concentration de la solution $c(\text{AgNO}_3)$
	Volume	Masse correspondante de $\text{Cl}^-$	
mg/l	ml	mg	mol/l
1 à 20	50*	0,05 à 1	0,004
20 à 50	20	0,4 à 1	
50 à 250	20	1 à 5	0,01
250 à 1 500	50	12,5 à 75	0,1

\* Utiliser la méthode de l'ajout dosé (voir la note en 6.3.1).

Si la solution résultante est alcaline, la neutraliser avec la solution d'acide nitrique (4.2), en refroidissant si nécessaire, et ajouter 2 ml en excès de cet acide.

Ajouter dans le bécher de l'acétone (4.1) en quantité telle que le rapport acétone/solution aqueuse soit, de préférence, de 80/10 (V/V), mais, en tout cas, non inférieure à 50/50 (V/V). Cependant, lorsque la concentration de la solution de nitrate d'argent est supérieure à 0,01 mol/l, on peut opérer en l'absence d'acétone.

NOTE — La solution à soumettre au titrage doit avoir un volume de 50 ml au moins afin d'éviter une acidité nitrique trop élevée qui pourrait endommager l'électrode d'argent.

### 6.2.3 Titration

Introduire le barreau de l'agitateur magnétique (5.2), placer le bécher sur l'agitateur et mettre celui-ci en marche. Plonger dans la solution l'électrode de mesure (5.1.4) et l'électrode de référence (5.1.2). Si l'on utilise l'électrode au calomel (5.1.2.1), introduire, à la place de l'électrode de référence, une extrémité du pont (5.1.3) et plonger l'autre extrémité du pont dans un bécher d'eau contenant l'électrode au calomel. Brancher les électrodes au potentiomètre (5.1.1) et noter la valeur du potentiel de départ, après avoir vérifié le zéro de l'appareil.

Titre à l'aide d'une autre burette (5.3) avec la solution de nitrate d'argent — de concentration correspondant à celle de la solution de référence de chlorure de potassium utilisée — ajoutée par fractions de 0,1 ml pour les solutions à 0,004 mol/l et de 0,05 ml pour les solutions à 0,01 et 0,1 mol/l. Attendre après chaque ajout la stabilisation du potentiel.

Noter, dans les deux premières colonnes d'un tableau, les volumes ajoutés au fur et à mesure, ainsi que les valeurs correspondantes du potentiel.

Dans une troisième colonne, noter les incréments successifs du potentiel  $E$  ( $\Delta_1 E$ ).

Noter, dans une quatrième colonne, les différences ( $\Delta_2 E$ ), positives ou négatives, entre les incréments du potentiel ( $\Delta_1 E$ ).

La fin du titrage correspond à l'addition de 0,2 ml ou, respectivement, de 0,1 ml ou de 0,05 ml ( $V_1$ ) de la solution de nitrate d'argent, qui donne la valeur maximale de  $\Delta_1 E$ .

Pour calculer le volume exact,  $V_{EQ}$ , de la solution de nitrate d'argent correspondant à la fin de la réaction, appliquer la formule

$$V_{EQ} = V_0 + \left( V_1 \times \frac{b}{B} \right)$$

où

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate d'argent, immédiatement inférieur au volume qui a donné l'incrément maximal de  $\Delta_1 E$ ;

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate d'argent, correspondant à la dernière fraction ajoutée (0,2 ou 0,1 ou 0,05 ml, selon la solution utilisée);

$b$  est la dernière valeur de  $\Delta_2 E$  avec signe +;

$B$  est la somme des valeurs absolues du dernier  $\Delta_2 E$  avec signe + et du premier  $\Delta_2 E$  avec signe - (voir exemple dans l'annexe A).

Répéter les opérations spécifiées en 6.2.2 et 6.2.3, en utilisant cette fois 10,00 ml à la place de 5,00 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium.

NOTE — Si le résultat du titrage est approximativement connu, on peut ajouter la majeure partie de la solution titrante en une seule fois.

Par conséquent, dans le cas spécifique, pour les 5,00 ml de solution étalon de référence de chlorure de potassium, on peut ajouter 4 ml de la solution titrante et, pour les 10,00 ml, 9 ml de la solution titrante.

### 6.2.4 Calcul de la concentration de la solution

La concentration de la solution de nitrate d'argent, exprimée en moles de  $\text{AgNO}_3$  par litre, est donnée par la formule

$$c(\text{AgNO}_3) = c(\text{KCl}) \times \frac{5}{V_2 - V_3}$$

où

$c(\text{KCl})$  est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution étalon de référence de chlorure de potassium utilisée;

$V_2$  est la valeur, en millilitres, de  $V_{EQ}$ , correspondant au titrage de 10 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium utilisée, en présence de la solution de l'essai à blanc;

$V_3$  est la valeur, en millilitres, de  $V_{EQ}$ , correspondant au titrage de 5 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium utilisée, en présence de la solution de l'essai à blanc;

5 est la différence, en millilitres, entre les deux volumes prélevés de la solution étalon de référence de chlorure de potassium utilisée.

### 6.2.5 Calcul de la valeur de l'essai à blanc

La valeur de l'essai à blanc des réactifs,  $V_4$ , est donnée, en millilitres, par la formule

$$V_4 = 2 V_3 - V_2$$

où  $V_2$  et  $V_3$  ont les mêmes significations qu'en 6.2.4.

## 6.3 Dosage

### 6.3.1 Préparation de la solution à soumettre au titrage

Introduire une quantité appropriée de la solution d'essai (voir le tableau relatif à 6.1) dans un bécher. Ensuite, procéder selon les modalités spécifiées en 6.2.2, à partir du deuxième alinéa («Si la solution résultante est alcaline, . . .»).

NOTE — Si la teneur en ions chlorure est très faible (c'est-à-dire si le volume de la solution de nitrate d'argent de concentration appropriée,

prévu pour le titrage, est inférieur à 1 ml environ), ajouter, à la solution à titrer, un volume connu et exactement mesuré (par exemple 5,00 ml) de la solution étalon de référence de chlorure de potassium de même concentration. Tenir compte de cet ajout dans le calcul des résultats.

L'ajout, à titre d'exemple, de 5,00 ml de la solution étalon de référence permet d'utiliser le titrage déjà effectué en 6.2.3 en présence de la solution de l'essai à blanc, comme indiqué en 6.2.2.

### 6.3.2 Titrage

Titre la solution obtenue en 6.3.1 avec la solution titrée de nitrate d'argent de concentration appropriée (voir, à titre d'exemple, le tableau relatif à 6.1), selon les modalités spécifiées en 6.2.3.

Ce volume est désigné par  $V_5$ .

## 7 Expression des résultats

La masse, en grammes, de chlorures, exprimés en chlore (Cl), dans la solution d'essai, est donnée par la formule

$$(V_5 - V_4) \times c \times 0,035\ 45 \times r_D$$

où

$V_5$  est le volume, en millilitres, de  $V_{EQ}$ , correspondant au dosage (6.3.2);

$V_4$  est la valeur, en millilitres, de l'essai à blanc des réactifs (6.2.5);

$c$  est la concentration réelle, en moles par litre, de la solution de nitrate d'argent utilisée pour le titrage (6.2.4);

$r_D$  est le rapport du volume de la solution d'essai au volume de la partie aliquote prélevée pour le dosage;

0,035 45 est la masse, en grammes, de chlore (Cl) correspondant à 1 ml de solution de nitrate d'argent à 1 mol/l exactement.

NOTE — Dans le cas de la méthode par ajouts (voir la note en 6.3.1), en utilisant un ajout de 5,00 ml de solution étalon de référence de chlorure de potassium, la formule devient

$$(V_5 - V_3) \times c \times 0,035\ 45 \times r_D$$

où

$V_5$ ,  $c$  et  $r_D$  ont les mêmes valeurs que dans la formule précédente;

$V_3$  est le volume, en millilitres, défini en 6.2.4.

La Norme internationale relative au produit considéré donnera la formule à appliquer pour le calcul.

## 8 Procès-verbal d'essai

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

a) identification de l'échantillon;

b) référence de la méthode générale utilisée et de la Norme internationale relative au produit analysé (voir annexe D);

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) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans la Norme internationale relative au produit analysé, ou de toutes opérations facultatives.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 6227:1982  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/1588d8e1-4c69-4951-98c9-bd047befa9e5/iso-6227-1982>

## Annexe A

### Exemple

(Couple d'électrodes : argent-calomel)

Volume de solution de nitrate d'argent $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$ $V$	Potentiel $E$	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
ml	mV	mV	mV
4,80	140	8	
4,85	148	13	+ 5
4,90	161	19	+ 6
4,95	180	59	+40
5,00	239	40	- 19
5,05	279	24	- 16
5,10	303		

$$V_{\text{EQ}} = 4,95 + \left( 0,05 \times \frac{40}{40 + 19} \right) = 4,984$$

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 6227:1982](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13d8db87-be69-4531-9be9-bd047befa9e5/iso-6227-1982)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13d8db87-be69-4531-9be9-bd047befa9e5/iso-6227-1982>

## Annexe B

### Méthodes de minéralisation des produits organiques pour le dosage du chlore total

**B.0** La présente annexe ne prétend pas être exhaustive. Les méthodes de minéralisation qui suivent peuvent être appropriées pour la préparation des solutions d'essai pour le dosage des ions chlorure totaux dans les produits chimiques organiques.

**B.1** Hydrolyse préalable en solution aqueuse, en milieu alcalin.

La méthode est applicable aux hydrocarbures aliphatiques.

**B.2** Combustion dans l'appareil de Grote, constitué par un tube en silice muni de deux plaques en silice frittée et d'une troisième plaque percée. Le tube est relié, à sa sortie, à un flacon absorbeur muni d'une plaque poreuse. La combustion est faite en courant d'air ou d'oxygène.

La méthode est applicable à tous les produits organiques, particulièrement aux composés liquides et gazeux.

**B.3** Combustion dans l'appareil de Wickbold, constitué par un tube en silice muni d'un réfrigérant et par un absorbeur. L'appareil doit être muni d'un dispositif de sûreté contre le retour de flamme et de débitmètres pour l'oxygène et l'hydrogène.

La méthode est applicable aux produits liquides volatils et gazeux.

**B.4** Combustion dans la bombe calorimétrique de Berthelot-Mahler-Kroecker, en milieu d'oxygène sous pression.

La méthode est applicable aux produits liquides et solides.

**B.5** Fusion de la prise d'essai par le carbonate de sodium anhydre, en opérant en capsule ou creuset en platine.

La méthode est applicable aux produits non volatils.

**B.6** Ébullition prolongée avec du propanol-2 anhydre et du sodium métallique, selon Stepanow.

**B.7** Combustion dans la bombe au peroxyde de sodium (bombe de Parr ou équivalente). Dans cette méthode, la masse de la prise d'essai est limitée de 200 à 300 mg environ au maximum.

**B.8** Fusion de la prise d'essai par le mélange d'Eschka.

La méthode est applicable aux produits non volatils.

**B.9** Combustion en courant d'oxygène dans une fiole de Schöniger. Dans cette méthode, la masse de la prise d'essai est très limitée.

Le choix de l'une de ces méthodes dépend de la nature du produit organique à analyser et de son état physique (solide, liquide ou gazeux). En outre, la masse de la prise d'essai à soumettre à la minéralisation dépend de la teneur présumée en ions chlorure de l'échantillon.

## Annexe C

### Interférences

#### C.0 Introduction

La présente annexe ne prétend pas être exhaustive. Il convient donc de vérifier toujours les éventuelles interférences. Les traitements indiqués dans les chapitres C.1 à C.4 ne couvrent pas tous les cas d'analyse.

#### C.1 Autres halogénures

Tous les halogénures (fluor exclu) peuvent être dosés en même temps. Si les teneurs en chacun d'eux sont semblables, on peut effectuer conjointement le dosage des ions iodure, bromure et chlorure en tenant compte des différents potentiels de fin de titrage : on titre, dans l'ordre, les ions iodure, puis les ions bromure et enfin les ions chlorure.

NOTE — À cause de la formation possible de cristaux mixtes, la séparation chlorure/bromure n'est pas exactement stœchiométrique.

Dans le cas où les ions chlorure seuls doivent être titrés, les ions bromure et les ions iodure peuvent être éliminés préalablement par un traitement oxydant (par exemple traitement avec du peroxyde d'hydrogène) en milieu nitrique dilué, suivi d'une extraction par un solvant approprié.

#### C.2 Oxydants

Les oxydants peuvent oxyder l'électrode d'argent. Ils peuvent être éliminés préalablement par un traitement avec du sulfite de

sodium ou avec une solution d'acide ascorbique, ou avec d'autres réducteurs qui ne gênent pas le dosage.

#### C.3 Sels d'ammonium et de fer(III)

Ces sels, s'ils sont présents en forte quantité, peuvent réduire la différence de potentiel  $\Delta_1 E$  à l'approche du point d'équivalence. L'influence de ces sels peut être éliminée par ébullition en présence d'hydroxyde de sodium et de peroxyde d'hydrogène. Filtration de l'hydroxyde de fer(III) précipité, dissolution dans une petite quantité d'acide nitrique et seconde précipitation du fer(III) dans les mêmes conditions. Filtration du précipité (à rejeter) et acidification des filtrats réunis avec une solution d'acide nitrique.

On peut éliminer l'interférence du fer(III), s'il est présent en faibles quantités, en le complexant, par exemple, avec de l'EDTA.

#### C.4 Cyanures, thiocyanates et sulfures

Ces ions interfèrent dans le titrage en s'appropriant des ions argent. On peut les éliminer par traitement oxydant par le peroxyde d'hydrogène en milieu hydroxyde de sodium et ébullition prolongée.