

NORME INTERNATIONALE

ISO
6619

Première édition
1988-12-01



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

Produits pétroliers et lubrifiants — Indice de neutralisation — Méthode par titrage potentiométrique

*Petroleum products and lubricants — Neutralization number — Potentiometric titration
method*

(standards.iteh.ai)

ISO 6619:1988

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd943995-7954-4756-8fd4-e425b0f03bd0/iso-6619-1988>

Numéro de référence
ISO 6619:1988 (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 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 6619 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

[ISO 6619:1988](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd943995-7954-4756-8fd4-e425b0f03bd0/iso-6619-1988)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd943995-7954-4756-8fd4-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd943995-7954-4756-8fd4-e425b0f03bd0/iso-6619-1988)

[e425b0f03bd0/iso-6619-1988](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd943995-7954-4756-8fd4-e425b0f03bd0/iso-6619-1988)

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

Produits pétroliers et lubrifiants — Indice de neutralisation — Méthode par titrage potentiométrique

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination des constituants acides dans les produits pétroliers et lubrifiants solubles ou à peu près solubles dans le toluène et le propanol-2. Elle s'applique à la détermination des acides dont les constantes de dissociation dans l'eau sont supérieures à 10^{-9} ; les acides extrêmement faibles, dont les constantes de dissociations sont inférieures à 10^{-9} ne sont pas concernés. Les sels réagissent si leur constante d'hydrolyse est supérieure à 10^{-9} .

NOTE — Dans les huiles neuves et usagées, les constituants qui peuvent être considérés comme ayant des propriétés acides, comprennent les acides organiques et inorganiques, les esters, les composés phénoliques, les lactones, les résines, les sels de métaux lourds, le sel ammoniac et d'autres constituants à base faible, les sels acides des acides polybasiques et les additifs tels que les inhibiteurs et les détergents.

1.2 On peut utiliser la présente méthode pour montrer les modifications relatives qui se produisent dans une huile pendant l'utilisation, sous des conditions d'oxydation, sans se soucier de la couleur ou des autres propriétés de l'huile qui en résulte. Bien que le titrage s'effectue dans des conditions d'équilibre bien déterminées, la méthode ne mesure pas de propriétés acides ou basiques absolues que l'on pourrait employer pour prédire la performance d'une huile dans des conditions d'utilisation normales. Aucun rapport général entre la corrosion de paliers et l'indice de base ou l'indice d'acidité n'est connu.

NOTE — Une méthode de titrage utilisant un indicateur coloré est également disponible dans l'ISO 6618 (voir bibliographie dans l'annexe A). Les indices d'acidité obtenus par la méthode potentiométrique peuvent encore, numériquement, être les mêmes que ceux obtenus par l'ISO 6618, mais ils sont généralement du même ordre de grandeur.

1.3 Les produits pétroliers, à la fois nouveaux et usagés, peuvent contenir des constituants acides qui sont présents en tant qu'additifs ou en tant que produits de dégradation qui se sont formés en cours d'utilisation, tels que les produits d'oxydation.

Les quantités relatives de ces substances peuvent être déterminées en titrant avec des bases. L'indice d'acidité est une mesure de cette quantité de substances acides ou basiques, respectivement dans l'huile, et toujours dans des conditions d'essai. L'indice d'acidité est utilisé comme guide dans le contrôle qualité des formules d'huiles de graissage. On l'emploie également quelquefois pour mesurer la dégradation de lubrifiants en service. Toute limitation condamnable doit être empiriquement établie.

Puisqu'une variété de produits d'oxydation contribue à l'indice d'acidité et que les propriétés de corrosion des acides organiques varient beaucoup, on ne peut utiliser le test pour prédire la corrosivité d'une huile dans des conditions d'utilisation normales. On ne connaît aucune corrélation générale entre l'indice d'acidité et la tendance corrosive des huiles envers les métaux. Les huiles de moteur composées peuvent avoir, et c'est généralement le cas, un indice d'acidité dans cet essai.

2 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

2.1 indice d'acidité: Quantité de base, exprimée en milligrammes d'hydroxyde de potassium par gramme d'échantillon, requise pour titrer par potentiométrie une prise d'essai dans le solvant à partir de sa lecture initiale à une lecture correspondant à une solution tampon de base non aqueuse récemment préparée ou à un point d'inflexion bien défini, comme spécifié dans la norme.

2.2 indice d'acide fort: Quantité de base, exprimée en milligrammes d'hydroxyde de potassium par gramme d'échantillon, requise pour titrer par potentiométrie une prise d'essai dans le solvant à partir de sa lecture initiale à une lecture correspondant à une solution tampon acide non aqueuse récemment préparée ou à un point d'inflexion bien défini, comme spécifié dans la norme.

3 Principe

La prise d'essai est dissoute dans un mélange de toluène et de propanol-2 contenant une petite quantité d'eau, puis titrée avec de l'hydroxyde de potassium alcoolique à l'aide d'un titrimètre potentiométrique. Une électrode indicatrice en verre et une électrode de référence au calomel sont utilisées. Les lectures faites sur l'appareil de mesure sont reportées manuellement ou automatiquement sur un graphique en fonction des volumes correspondants de la solution de titrage, et les points finals ne sont relevés qu'à des inflexions bien définies dans la courbe résultante. Lorsque la courbe ne présente pas de point d'inflexion, les points finals sont pris à des lectures correspondant à celles trouvées pour des solutions tampons acides et basiques non aqueuses.

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 Solution tampon acide non aqueuse

Ajouter 10 ml de solution tampon A (4.5) à 100 ml du solvant de titrage. Utiliser avant 1 h.

4.2 Solution tampon basique non aqueuse

Ajouter 10 ml de solution tampon B (4.6) à 100 ml du solvant de titrage. Utiliser avant 1 h.

4.3 2,4,6-triméthylpyridine (γ -collidine) ($M_r = 121,18$) conforme aux exigences suivantes:

Limites d'ébullition	168 à 170 °C
Indice de réfraction, n_D^{20}	1,498 2 ± 0,000 5
Couleur	incoloré

Stocker le réactif au-dessus de l'alumine activée et le conserver dans un flacon de couleur marron.

4.4 *m*-nitrophénol ($M_r = 139,11$), conforme aux exigences suivantes:

Point de fusion	96 à 97 °C
Couleur	jaune pâle

Stocker le réactif dans un flacon de couleur marron.

4.5 Solution tampon A

Peser de façon précise 24,2 ± 0,1 g de 2,4,6-triméthyl pyridine (γ -collidine) et transférer dans une fiole jaugée de 1 l qui contient 100 ml de propanol-2 anhydre (4.9). En utilisant un cylin-

dre gradué de 1 litre, rajouter à la fiole, tout en agitant sans interruption le contenu, (150/ c_1) ml ± 5 ml de solution alcoolique d'acide chlorhydrique à 0,2 mol/l (4.8) (c_1 étant la concentration réelle de la solution HCl trouvée par étalonnage). Diluer jusqu'au trait repère 1 000 ml avec du propanol-2 et mélanger complètement. Utiliser avant 1 mois.

4.6 Solution tampon B

Peser de façon précise 27,8 ± 0,1 g de *m*-nitrophénol et transférer dans une fiole jaugée de 1 l qui contient 100 ml de propanol-2 anhydre (4.9). En utilisant un cylindre gradué de 500 ml, rajouter à la fiole, tout en agitant sans interruption le contenu, (50/ c_2) ml ± 1 ml de solution alcoolique à 0,2 mol/l (4.12) (c_2 étant la concentration réelle d'hydroxyde de potassium de la solution de KOH trouvée par étalonnage). Diluer jusqu'au trait repère 1 000 ml avec du propanol-2 et mélanger complètement. Utiliser avant 1 mois.

4.7 Acide chlorhydrique, solution alcoolique volumétrique titrée, $c(\text{HCl}) = 0,1$ mol/l.

Mélanger 9 ml d'acide chlorhydrique (HCl) ($\rho_{20} = 1,19$ g/ml) avec 1 l de propanol-2 anhydre (4.9). Étalonner assez souvent, afin de déceler des modifications de concentration de 0,000 5 mol/l par titrage potentiométrique d'environ 8 ml (mesure précise) de la solution alcoolique KOH à 0,1 mol/l, diluée avec 125 ml d'eau exempte de dioxyde de carbone.

4.8 Acide chlorhydrique, solution alcoolique volumétrique titrée, $c(\text{HCl}) = 0,2$ mol/l.

Préparer et étalonner selon les indications données en 4.7, mais utiliser 18 ml de HCl ($\rho_{20} = 1,19$ g/ml).

4.9 Propanol-2, anhydre [moins de 0,1 % (m/m) H₂O].

Si l'on est dans l'impossibilité de se procurer des réactifs suffisamment secs, ils peuvent être séchés par distillation à travers une colonne à plateaux multiples, en rejetant les premiers 10 % de produits de tête de distillation et les derniers 10 % restants. Le séchage peut également être effectué en utilisant des tamis moléculaires tels que ceux du type Linde 4A¹⁾, ceci en faisant passer le solvant vers le haut à travers une colonne à tamis moléculaire, et en utilisant 1 partie de tamis moléculaire pour 10 parties de solvant.

4.10 Électrolyte au chlorure de potassium

Préparer une solution saturée de chlorure de potassium (KCl) dans de l'eau.

4.11 Hydroxyde de potassium, solution alcoolique volumétrique, titrée, $c(\text{KOH}) = 0,1$ mol/l.

Ajouter 6 g d'hydroxyde de potassium (KOH) à environ 1 l de propanol-2 anhydre (4.9) dans un ballon de 2 l. Faire bouillir

1) Linde 4A est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

doucement au reflux pendant 10 min, puis agiter pour s'assurer qu'il se dissout complètement. Rajouter au moins 2 g d'hydroxyde de baryum $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ et faire bouillir doucement à nouveau pendant 5 à 10 min.

Laisser reposer la solution pendant 2 jours, puis filtrer le liquide surnageant à travers un entonnoir en verre fritté. Stocker la solution dans un flacon résistant aux agents chimiques.

Distribuer de telle façon que la solution soit protégée du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique, au moyen d'un tube protecteur contenant de la chaux sodée ou un absorbant en silicate de soude non fibreux, et de manière que la solution ne vienne pas en contact avec le bouchon, le caoutchouc, ou la graisse saponifiable du robinet d'arrêt.

Étalonner assez souvent, afin de déceler des modifications de normalité de 0,000 5 par titrage potentiométrique avec 0,1 à 0,15 g d'hydrogénophthalate de potassium (séché pendant 2 h à 105°C), pesés à 0,000 2 g près et dissous dans environ 100 ml d'eau exempte de dioxyde de carbone.

4.12 Hydroxyde de potassium, solution alcoolique volumétrique titrée, $c(\text{KOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$.

Préparer, stocker et étalonner selon les indications données en 4.11, mais utiliser 12 à 13 g de KOH pour environ 1 l de propanol-2 anhydre (4.9). Pour l'étalonnage, utiliser 0,2 à 0,3 g d'hydrogéné-phtalate de potassium pesé de façon précise à 0,000 2 g et dissous dans environ 100 ml d'eau exempte de dioxyde de carbone.

4.13 Solvant de titrage

Ajouter 500 ml de toluène et 5 ml d'eau à 495 ml de propanol-2 anhydre (4.9). Le solvant de titrage doit être préparé en grandes

quantités et sa valeur déterminée chaque jour par un titrage à blanc avant utilisation.

NOTE — Pour un solvant de titrage dans lequel on utilise du chloroforme à la place de toluène, il peut s'avérer nécessaire de dissoudre complètement certains résidus lourds de substances asphaltiques.

5 Appareillage

La cellule utilisée pour le titrage potentiométrique est illustrée à la figure 1.

5.1 Appareil de titrage manuel

5.1.1 Appareil de mesure, soit un voltmètre, soit un potentiomètre qui fonctionne avec une précision de $\pm 0,005 \text{ V}$ et une sensibilité de $\pm 0,002 \text{ V}$, sur une plage de $\pm 0,5 \text{ V}$ au moins, lorsqu'on utilise l'appareil de mesure avec les électrodes spécifiées en 5.1.2 et 5.1.3, et lorsque la résistance entre les électrodes tombe à l'intérieur de la plage de 0,2 à $20 \text{ M}\Omega$. L'appareil de mesure doit être protégé contre des champs de dispersion électrostatique, de manière à éviter toute variation permanente de lecture sur l'appareil de mesure sur toute la plage de fonctionnement, en touchant avec un fil relié à la terre une partie quelconque de la surface exposée de l'électrode en verre, le câble de l'électrode en verre, le support de titrage ou l'appareil de mesure.

NOTE — Un appareil approprié pourrait consister en un voltmètre électronique à enregistrement continu conçu pour fonctionner avec une arrivée du courant inférieure à $5 \times 10^{-12} \text{ A}$, lorsqu'un système d'électrodes ayant une résistance de $1\,000 \text{ M}\Omega$ est connecté sur les bornes de l'appareil de mesure et équipé d'un blindage métallique relié à la terre, et d'une borne appropriée pour le branchement du câble blindé entre l'électrode en verre et l'appareil de mesure sans interférence provenant de la présence de champs électrostatiques externes.

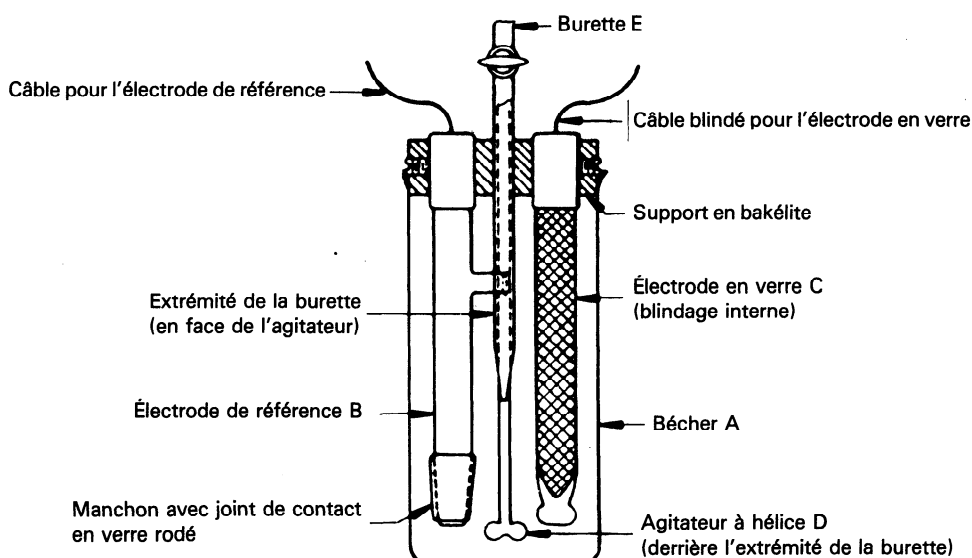


Figure 1 — Cellule pour titrage potentiométrique

5.1.2 Électrode de verre, de type crayon (désignée par C à la figure 1) de 125 à 180 mm de long et de 8 à 14 mm de diamètre.

Le corps de l'électrode doit être constitué par un tube de verre, résistant chimiquement, ayant une épaisseur de paroi de 1 à 3 mm.

L'extrémité qui plonge dans la solution doit être enfermée dans un hémisphère en verre scellé sur le tube de l'électrode. Le rayon dudit hémisphère doit être de 7 mm environ. L'épaisseur du verre dans l'hémisphère doit être assez importante pour que la résistance de l'hémisphère soit de 100 à 1 000 MΩ à 25 °C.

L'électrode doit comporter une cellule liquide reproductible, scellée de façon permanente, pour établir le contact électrique avec la surface intérieure de l'hémisphère.

Tout le raccordement électrique de la cellule de contact scellée à la borne de l'appareil de mesure doit être entouré d'un blindage électrique évitant toute interférence électrostatique lorsque le blindage est relié à la terre.

Le blindage doit être isolé du raccordement électrique par un matériau isolant de la meilleure qualité, tel que le caoutchouc et le verre, de façon que la résistance entre le blindage et toute la longueur du raccordement électrique soit supérieure à 50 000 MΩ.

5.1.3 Électrode de référence au calomel, de type crayon (désignée par B à la figure 1) de 125 à 180 mm de long et de 8 à 14 mm de diamètre.

Cette électrode doit être fabriquée en verre et munie d'un manchon extérieur en verre, amovible, dont l'extrémité scellée est immergée dans la solution de titrage.

Le manchon en verre doit être d'une longueur de 8 à 25 mm, légèrement conique, et être rodé pour épouser l'électrode, de façon que l'extrémité scellée de l'électrode dépasse le manchon de 2 à 20 mm. La surface rodée doit être continue et débarrassée de tout endroit lisse.

À un emplacement à mi-distance entre les extrémités de la surface rodée, le tube de l'électrode doit être percé d'un ou plusieurs trous de 1 mm de diamètre. L'électrode doit contenir le mercure et le calomel nécessaires et le raccordement électrique au mercure, tout ceci disposé de façon permanente.

L'électrode doit être remplie presque à sa capacité avec de l'électrolyte saturé KCl (4.10) et être munie d'un orifice bouché servant au remplissage de l'électrolyte.

Une fois suspendu dans l'air et avec le manchon en place, l'électrolyte ne doit pas fuir de l'électrode à une vitesse supérieure à une goutte toutes les 10 min.

NOTE — Les électrodes combinées et les électrodes argent/chlorure d'argent sont considérées, à cause de leur réponse lente, comme étant mal adaptées à cette méthode.

5.1.4 Agitateur mécanique à vitesse variable, d'un modèle approprié, équipé d'un agitateur à palettes, de type à hélice, en verre (désigné par D à la figure 1). Une hélice avec des palettes ayant un rayon de 6 mm et inclinées à un angle de 30 à 45° convient parfaitement. Un agitateur magnétique convient également.

Si l'on emploie un agitateur électrique, celui-ci doit être relié à la terre et être conforme sur le plan électrique, de façon que la connexion ou la déconnexion du moteur au circuit électrique ne provoque pas de variation permanente de lecture sur l'appareil de mesure au cours d'un titrage.

5.1.5 Burette, d'une capacité de 10 ml (désignée par E à la figure 1), graduée en 0,05 ml et étalonnée avec une précision de $\pm 0,02$ ml. La burette doit avoir un robinet d'arrêt en verre et une extrémité qui se prolonge de 100 à 130 mm au-delà du robinet d'arrêt. La burette pour le KOH doit avoir un tube protecteur contenant de la chaux sodée ou une autre substance absorbant le CO₂.

5.1.6 Bêcher de titrage, d'une capacité de 250 ml, fabriqué en verre borosilicaté (désigné par A à la figure 1).

5.1.7 Support de titrage, approprié pour supporter les électrodes, l'agitateur et la burette dans la position illustrée à la figure 1.

NOTE — Un dispositif permettant de retirer le bêcher sans toucher aux électrodes, à la burette et à l'agitateur est recommandé.

5.2 Appareil de titrage automatique

Les systèmes automatiques de titrage doivent généralement être conformes à 5.1 et répondre aux particularités ou caractéristiques techniques suivantes:

5.2.1 Adaptation automatique de la vitesse de titrage dans le mode de distribution du titrant en continu à la pente de la courbe de titrage, avec la possibilité de se conformer au potentiel d'équilibre spécifié et favorisant des vitesses de titrage inférieures à 0,2 ml/min au cours du titrage et de préférence 0,05 ml/min aux inflexions et aux points finals, pour les acides et les bases non aqueux.

5.2.2 Burettes de précision, interchangeables, commandées par un moteur, avec une précision de distribution de volume de $\pm 0,01$ ml.

5.2.3 Un enregistrement du programme complet de titrage en continu sur imprimante, du potentiel relatif par rapport au volume de titrant ajouté.

6 Préparation d'un échantillon pour essai d'huile usagée

6.1 Une stricte observation de la procédure de prélèvement d'échantillons est nécessaire, car les sédiments eux-mêmes sont acides et peuvent avoir absorbé des produits acides de l'échantillon. Le fait de ne pas mettre en œuvre une prise d'essai représentative peut occasionner de graves erreurs.

Les huiles usagées pouvant se modifier considérablement au cours du stockage, les échantillons doivent être testés dès que possible après leur prélèvement du système de graissage; les dates d'essai et de prise d'échantillons doivent être enregistrées.

6.2 Chauffer l'échantillon pour laboratoire d'huile usagée à 60 ± 5 °C dans son récipient d'origine en agitant jusqu'à ce que tout les sédiments soient en suspension homogène dans l'huile. Si le récipient d'origine est un bidon, ou s'il est en verre, et plus qu'aux trois quarts plein, transférer le tout dans une bouteille en verre transparent ayant une capacité d'au moins un tiers supérieure au volume de l'échantillon. Transférer toutes les traces de sédiments du récipient d'origine dans la bouteille, en agitant vigoureusement les portions de l'échantillon dans le récipient d'origine.

NOTE — Lorsque les échantillons pour laboratoire sont visiblement sans sédiments, les opérations de chauffage précédemment décrites peuvent être omises.

6.3 Après mise en suspension complète de tous les sédiments, faire passer l'échantillon pour essai ou une partie aliquote convenable à travers un tamis de 100 mesh d'ouverture de maille, afin d'enlever les grosses particules contaminantes.

7 Préparation du système d'électrodes

7.1 Entretien des électrodes

7.1.1 Nettoyer l'électrode en verre (5.1.2) à intervalles réguliers (pas moins d'une fois par semaine pendant l'utilisation en continu) en l'immergeant dans une solution nettoyante d'acide chromique froid. On peut également utiliser un détergent approprié au lieu de la solution d'acide chromique.

NOTE — Afin d'éviter tout endommagement de l'électrode, ne pas la laisser immergée dans l'acide chromique pendant plus de quelques minutes.

7.1.2 Vidanger l'électrode de référence au calomel (5.1.3) au moins une fois par semaine et remplir avec de l'électrolyte au chlorure de potassium nouveau (4.10). Constater la présence de chlorure de potassium cristallisé. Maintenir, à tout moment, le niveau de l'électrolyte dans l'électrode au calomel au-dessus du niveau du liquide dans le béccher de titrage.

7.1.3 Lorsque les électrodes ne sont pas utilisées, immerger les moitiés inférieures de celles-ci dans de l'eau. Ne pas laisser les électrodes immergées dans le solvant de titrage plus longtemps que nécessaire entre les titrages. Bien que les électrodes ne soient pas très fragiles, les manipuler avec soin à tout moment.

7.2 Préparation des électrodes

7.2.1 Avant et après usage, essuyer minutieusement l'électrode en verre avec un chiffon propre ou un tissu absorbant et la rincer à l'eau. Essuyer l'électrode de référence au calomel avec un chiffon ou un tissu ; retirer soigneusement le manchon en verre rodé et essuyer parfaitement les deux faces rodées.

7.2.2 Amorcer la mise en place du manchon, et laisser quelques gouttes d'électrolyte s'écouler pour rincer le joint en verre rodé. Humidifier soigneusement les faces rodées avec l'électrolyte. Mettre fermement le manchon en place et rincer l'électrode à l'eau.

7.2.3 Avant chaque titrage, tremper les électrodes préparées dans de l'eau pendant au moins 5 min immédiatement avant utilisation, et toucher les extrémités des électrodes avec un chiffon propre ou un tissu afin d'enlever l'excédent d'eau.

7.3 Essai des électrodes

7.3.1 Essayer l'ensemble titrimètre/électrodes lors de la première utilisation, ou lorsqu'on utilise de nouvelles électrodes, puis réessayer l'ensemble de temps en temps en immergeant les électrodes dans un mélange bien agité contenant 100 ml de solvant de titrage et 1,0 à 1,5 ml de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l (4.11).

7.3.2 L'ensemble titrimètre/électrodes convient pour l'utilisation, lorsque le potentiel diffère de plus de 480 mV du potentiel entre les mêmes électrodes une fois plongées dans la solution tampon acide non aqueuse (4.1).

NOTE — Pour obtenir des potentiels reproductibles, il est très important de nettoyer minutieusement les électrodes, de débarrasser le joint en verre rodé de tout produit étranger, et d'essayer régulièrement les électrodes, car la contamination peut introduire des potentiels de contact liquides aléatoires, irréguliers et imperceptibles. Bien que ceci soit d'une importance secondaire lorsque des points finals sont choisis à partir de points d'inflexion dans la courbe de titrage, cela peut être assez grave lorsqu'on choisit les points finals à des potentiels de cellule fixés arbitrairement.

8 Étalonnage de l'appareillage

8.1 Détermination des lectures de l'appareil de mesure pour les solutions tampons non aqueuses correspondant à des points finals acides

Afin d'assurer une sélection comparable des points finals lorsqu'on n'obtient pas de points d'inflexion précis dans la courbe de titrage, déterminer tous les jours, pour chaque paire d'électrodes, les lectures de l'appareil de mesure obtenues avec les solutions tampon acides (4.1) et basiques (4.2) non aqueuses.

8.2 Préparer les électrodes comme décrit en 7.2. Les immerger dans la solution tampon non aqueuse et agiter pendant 5 min, tout en maintenant la solution tampon à une température se situant à 2 °C près de la température à laquelle les titrages sont à effectuer. Relever le voltage de la cellule. Les lectures ainsi faites sont considérées comme les points finals dans les courbes de titrage n'ayant pas de points d'inflexion.

9 Procédé de détermination de l'indice d'acidité total et de l'indice d'acide fort

9.1 Dans un béccher de titrage d'une capacité de 250 ml (5.1.6), introduire une quantité pesée de prise d'essai suivant les indications données dans le tableau 1, ainsi que 125 ml de solvant de titrage (4.13). Préparer les électrodes comme indiqué en 7.2.

Placer le béccher sur le support de titrage (5.1.7) et régler sa position de manière que les électrodes soient environ à moitié

immergées. Mettre en marche l'agitateur (5.1.4) et agiter tout au long de la détermination à une vitesse suffisante pour produire une agitation vigoureuse sans éclaboussures et sans introduire d'air dans la solution.

Tableau 1 — Quantité de prise d'essai

Indice d'acide	Masse de la d'essai, g	Précision de la pesée, g
0,05 à 1,0	20,0 ± 2,0	0,10
1,0 à 5,0	5,0 ± 0,5	0,02
5 à 20	1,0 ± 0,1	0,005
20 à 100	0,25 ± 0,02	0,001
100 à 250	0,1 ± 0,01	0,000 5

9.2 Remplir la burette avec la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l (4.10) et la mettre en position, en prenant soin que l'extrémité soit immergée d'environ 25 mm dans le liquide dans le bécher. Noter les lectures initiales sur la burette et sur le titrimètre (potentiel de cellule).

9.3 Méthode de titrage manuel

9.3.1 Ajouter de petites fractions appropriées de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l et attendre que le potentiel se soit stabilisé, puis noter les lectures sur la burette et sur le titrimètre.

NOTE — Considérer le potentiel de la cellule comme constant lorsqu'il y a une variation inférieure à 5 mV/min. Ceci peut demander environ 1 à 2 min/100 mV lors de l'addition par fractions de 0,05 ml; des fractions de 0,1 ml peuvent exiger 3 à 5 min.

9.3.2 Au début du titrage et dans les régions subséquentes (inflexions) où l'addition de 0,1 ml de la solution d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l provoque une variation totale de potentiel de la cellule de plus de 30 mV, ajouter des fractions de 0,05 ml.

9.3.3 Dans les régions intermédiaires (plateaux), où l'addition d'un volume de 0,1 ml de sodium alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l provoque une variation de potentiel de la cellule inférieure à 30 mV, ajouter de plus grandes fractions en quantité suffisante pour produire une variation totale de potentiel approximativement égale ou inférieure à 30 mV.

9.3.4 Continuer à titrer de cette manière jusqu'à ce qu'il y ait une variation de potentiel inférieure à 5 mV par 0,1 ml de solution de KOH ajoutée et que le potentiel de la cellule indique que la solution est plus basique que la solution tampon basique non aqueuse.

9.3.5 Retirer la solution titrée, laver les électrodes et l'extrémité de la burette avec le solvant de titrage, puis avec du propanol-2 et enfin avec de l'eau distillée. Immerger les électrodes dans de l'eau distillée pendant au moins 5 min avant d'effectuer un nouveau titrage, ceci pour rétablir la couche de gel aqueux des électrodes en verre. En dehors des essais, stocker les électrodes dans l'eau distillée. Si l'on estime que les électrodes sont sales et contaminées, procéder comme indiqué au chapitre 7.

9.4 Méthode de titrage automatique

9.4.1 Ajuster l'appareil de manière à respecter les instructions du fabricant et à répondre aux exigences du mode de potentiel d'équilibre établies pour le titrage manuel comme expliqué dans la note en 9.3.1 et/ou à assurer un mode de titrage en continu à vitesse variable inférieure à 0,2 ml/min pendant le titrage et de préférence de 0,05 ml/min à travers la région des inflexions et au point final correspondant à celui trouvé pour la solution tampon standard basique non aqueuse.

9.4.2 Procéder au titrage automatique et tracer les courbes potentiométriques ou dérivées, selon le cas.

9.4.3 Titrer de cette façon avec la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l, jusqu'à ce que le potentiel demeure constant [par exemple, une variation inférieure à 5 mV/0,1 ml de solution d'hydroxyde de potassium (point automatique)] ou lorsque la lecture du potentiel indique que la solution est plus basique que la solution tampon basique non aqueuse nouvellement préparée (point final présélectionné).

9.4.4 Une fois le titrage terminé, rincer les électrodes et l'extrémité de la burette avec le solvant de titrage, puis avec du propanol-2 et enfin, à l'eau distillée. Conserver les électrodes immergées dans de l'eau pendant au moins 5 min avant de les réutiliser pour un nouveau titrage, ceci pour rétablir la couche de gel aqueux de l'électrode en verre. En dehors des essais, stocker les électrodes dans de l'eau distillée. Si l'on estime que les électrodes sont sales et contaminées, procéder comme indiqué au chapitre 7.

9.5 Essai à blanc

Pour chaque série d'échantillons, faire un essai à blanc en utilisant 125 ml du solvant de titrage. Pour les titrages manuels, ajouter la solution alcoolique KOH à 0,1 mol/l, par fractions de 0,05 ml et noter les lectures sur le titrimètre et sur la burette lorsque le premier se stabilise après chaque addition. Pour les titrages automatiques, procéder comme indiqué en 9.4.

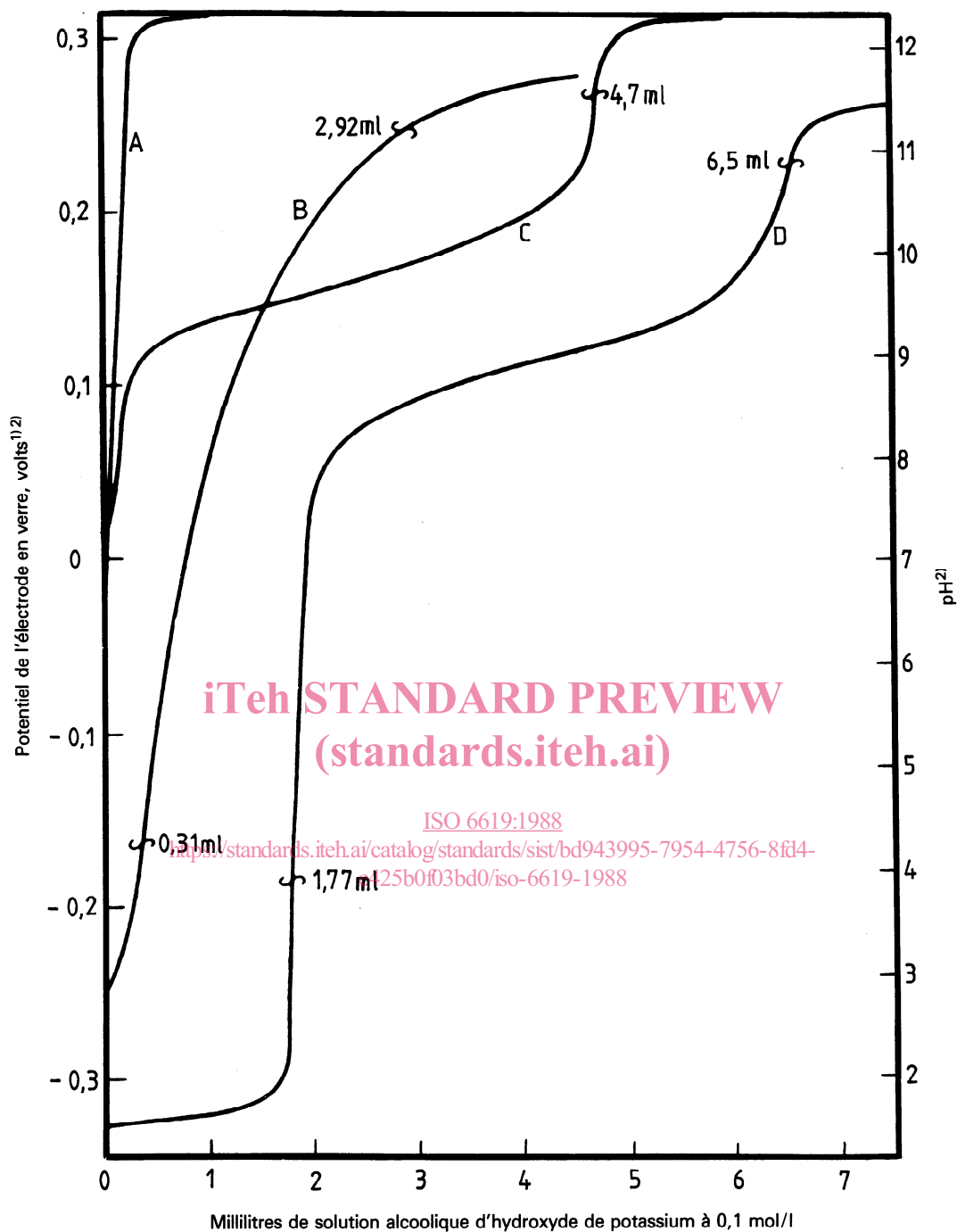
10 Expression des résultats

Les résultats doivent être exprimés sous forme d'indice d'acidité et d'indice d'acide fort, suivant le cas.

10.1 Méthode de titrage manuel

Tracer une courbe donnant les volumes de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l ajoutés, en fonction des lectures correspondantes sur le titrimètre (voir figure 2). Indiquer comme point final uniquement un point d'inflexion bien défini qui se trouve le plus près du voltage de la cellule correspondant à celui obtenu avec la solution tampon acide ou basique non aqueuse, nouvellement préparée. S'il n'y a pas de point d'inflexion ou seulement un point d'inflexion douteux (voir figure 2, courbe B), relever le point final à la lecture de titrimètre correspondant à celui obtenu avec les tampons non aqueux appropriés.

Pour tous les titrages sur les huiles usagées, relever comme point final, le point sur la courbe correspondant à la lecture sur



Légende

Courbe A — Essai à blanc utilisant 125 ml du solvant de titrage.

Courbe B — 10,00 g d'huile moteur usagée plus 125 ml de solvant de titrage. Vu l'absence d'inflexions vives, les points finals sont choisis aux lectures de titrimètre qui ont été obtenues avec les deux solutions tampons non aqueuses.

Courbe C — 10,00 g d'huile contenant un acide faible plus 125 ml de solvant de titrage. Le point final est choisi comme le point auquel la courbe est la plus proche de la verticale.

Courbe D — 10,00 g d'huile contenant des acides forts et faibles plus 125 ml de solvant de titrage. Les points finals sont choisis comme les points auxquels la courbe est la plus proche de la verticale.

Figure 2 — Exemples de courbes de titrage

1) Sur quelques titrimètres, le signe du voltage est inversé.

2) Dans quelques appareils, le rapport entre le potentiel de l'électrode en verre et la lecture du pH n'est indiqué qu'approximativement.