

NORME  
INTERNATIONALE

**ISO**  
**7537**

Première édition  
1989-09-01

---

---

**Produits pétroliers — Détermination de l'indice  
d'acide total — Semi-microméthode de titrage  
par indicateur coloré**

*Petroleum products — Determination of total acid number — Semi-micro colour-  
indicator titration method*



Numéro de référence  
ISO 7537 : 1989 (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 7537 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

© ISO 1989

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation

Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

# Produits pétroliers — Détermination de l'indice d'acide total — Semi-microméthode de titrage par indicateur coloré

## 1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit une semi-microméthode de titrage par indicateur coloré pour la détermination des constituants acides des produits pétroliers et des lubrifiants, neufs ou usés, solubles dans des mélanges de toluène et de propanol-2, ou pouvant se présenter en suspension dans de tels mélanges.

La méthode est destinée tout particulièrement à être appliquée lorsque la quantité d'échantillon disponible à analyser est trop petite pour permettre une analyse précise selon l'ISO 6619 ou l'ISO 6618. Elle est applicable à la détermination des acides ayant des constantes de dissociation dans l'eau supérieures à  $10^{-9}$ . Les acides extrêmement faibles, présentant une constante de dissociation inférieure à  $10^{-9}$ , ne perturbent pas les résultats. Les sels sont titrés si leur constante d'hydrolyse est supérieure à  $10^{-9}$ .

1.2 Cette méthode peut être utilisée pour indiquer les modifications relatives de l'indice d'acide total qui se produisent dans une huile en cours d'utilisation dans des conditions oxydantes. Bien que le titrage soit effectué dans des conditions d'équilibre parfaitement définies, la méthode ne mesure pas une propriété d'acide absolue susceptible d'être utilisée pour prévoir les performances d'une huile dans les conditions de service. L'on ne connaît aucune relation générale entre la corrosion des paliers et l'indice d'acide.

1.3 Comme cette méthode d'essai exige un échantillon de volume nettement plus faible que dans l'ISO 6618 ou l'ISO 6619, elle fournit un moyen avantageux de surveiller un essai d'oxydation par l'étude des variations de l'indice d'acide total

a) en minimisant l'épuisement de l'échantillon d'essai utilisé pour l'analyse de l'indice d'acide total, et donc en minimisant les perturbations apportées à l'essai; ou

b) en permettant d'effectuer un plus grand nombre d'analyses de l'indice d'acide total, tout en conservant le même épuisement de l'échantillon d'essai, ce qui permet d'obtenir un plus grand nombre de résultats.

## NOTES

1 Certaines huiles, comme de nombreuses huiles de coupe, les huiles anti-rouille et les huiles composées analogues, ou bien des huiles extrêmement foncées, risquent d'être plus difficiles à analyser par cette

méthode, en raison de la coloration foncée au point de virage de l'indicateur coloré. Ces huiles peuvent être analysées par l'ISO 6619, du moment que l'on dispose d'une quantité suffisante d'échantillon. Cependant, cette situation risque de se produire beaucoup plus rarement avec la présente Norme internationale qu'avec l'ISO 6618, car la présente Norme utilise un échantillon beaucoup plus dilué pendant le titrage et, en outre, en raison de la plus grande stabilité du changement de couleur au point final le point de virage présente une stabilité plus grande. Les indices d'acide obtenus par cette méthode peuvent être numériquement identiques à ceux obtenus par l'ISO 6619, comme ils peuvent être différents, mais ils devraient avoir le même ordre de grandeur.

2 On a constaté que les résultats obtenus par cette méthode étaient numériquement les mêmes que ceux obtenus par l'utilisation de l'ISO 6618, dans les limites de précision des deux méthodes, pour les lubrifiants neufs ou oxydés du type fondamentalement destiné aux fluides hydrauliques ou aux huiles turbines. Les lubrifiants oxydés ont été obtenus par l'utilisation de l'ISO 4263.

Cette corrélation est démontrée par le coefficient de corrélation  $r = 0,989$ , avec une pente  $s = 1,017$  et une ordonnée à l'origine  $y = + 0,029$ , calculés avec les indices d'acide total obtenus par les deux méthodes de titrage, pour les échantillons utilisés à propos du contrôle de fidélité (voir 9.2).

## 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 de cette norme, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur cette 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 4263 : 1986, *Produits pétroliers — Huiles minérales inhibées — Détermination des caractéristiques d'oxydation.*

ISO 6353-2 : 1983, *Réactifs pour analyse chimique — Partie 2: Spécifications — Première série.*

ISO 6618 : 1987, *Produits pétroliers et lubrifiants — Détermination de l'indice de neutralisation — Méthode de titrage par indicateur coloré.*

ISO 6619 : 1988, *Produits pétroliers et lubrifiants — Détermination de l'indice de neutralisation — Méthode par titrage potentiométrique.*

### 3 Principe

Détermination de l'indice d'acide total par dissolution d'un échantillon de l'huile dans un solvant comprenant du toluène, du propanol-2 et une faible quantité d'eau. La solution monophasique obtenue est titrée à la température ambiante sous atmosphère d'azote avec une solution étalon d'hydroxyde de potassium,  $c(\text{KOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$ , étalonnée dans du propanol-2 jusqu'à obtention d'une coloration verte stable de l'indicateur *p*-naphtholbenzéine ajouté.

### 4 Définition

**indice d'acide total:** Quantité de KOH, exprimée en milligrammes, nécessaire pour titrer tous les acides ou tous les sels se trouvant dans 1 gramme d'échantillon, et dont la constante de dissociation ou d'hydrolyse est supérieure à  $10^{-9}$ .

### 5 Réactifs

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

Toute référence à l'eau doit être comprise comme se rapportant à de l'eau fraîchement distillée, exempte de dioxyde de carbone.

**5.1 *p*-Naphtholbenzéine,** solution d'indicateur conforme aux spécifications données dans les annexes A et B de l'ISO 6618. Préparer une solution contenant 10 g de *p*-naphtholbenzéine par litre de solvant de titrage.

**5.2 Azote,** sec et exempt de dioxyde de carbone.

NOTE — Pour obtenir des résultats répétables et un virage stable, il est particulièrement important que l'azote utilisé comme gaz de purge soit exempt de dioxyde de carbone. L'on a constaté que de l'azote qualité pré-purifiée donnait de bons résultats.

**5.3 Phénolphthaléine,** solution d'indicateur.

Dissoudre 0,10 g de phénolphthaléine solide pure dans 50 ml d'eau et 50 ml d'éthanol à 95 % (V/V).

**5.4 Solvant de titrage**

Ajouter 500 ml de toluène et 5 ml d'eau à 495 ml de propanol-2 anhydre.

**5.5 Hydroxyde de potassium,** solution titrée,  $c(\text{KOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$  dans le propanol-2.

**5.5.1 Préparation**

Ajouter 3 g de KOH solide à environ 1 litre de propanol-2 anhydre (contenant moins de 0,9 % d'eau) dans une fiole conique de 2 litres. Porter doucement le mélange à ébullition sur un bain de vapeur pendant 15 min tout en agitant pour éviter la prise en motte des solides sur le fond de la fiole

Ajouter environ 1 g d'hydroxyde de baryum et, de nouveau, porter doucement à ébullition pendant 10 min.

Refroidir à la température ambiante, mettre un bouchon pour éviter tout contact avec l'atmosphère ambiante et laisser reposer jusqu'au lendemain (environ 16 h).

Filter le liquide surnageant à travers un filtre à membrane au polytétrafluoréthylène (PTFE) de 10  $\mu\text{m}$ , en évitant toute exposition inutile à l'atmosphère, puis diluer la solution (environ 0,05 mol/l avec du propanol-2 anhydre jusqu'à un volume total d'environ 5 litres) pour obtenir la concentration finale de 0,010 mol/l  $\pm$  0,002 mol/l.

Stocker le produit de titrage dans un flacon distributeur résistant aux produits chimiques, hors de contact avec le liège, le caoutchouc ou un lubrifiant saponifiable pour robinet, ce flacon étant en outre protégé par un tube de garde contenant de la chaux sodée. Réduire au maximum l'exposition du produit de titrage à la lumière en le stockant à l'obscurité ou dans un flacon coloré, ou bien en enveloppant le flacon avec une feuille d'aluminium.

NOTE — En raison du coefficient de dilatation volumique relativement élevé des liquides organiques, du type propanol-2, il faut étalonner les solutions alcooliques à des températures proches de celles employées pour le titrage des échantillons.

#### 5.5.2 Étalonnage

La solution de titrage est étalonné avec du phtalate acide de potassium pur, séché à 110 °C pendant au moins 1 h, et en utilisant la méthode décrite en 8.1 pour l'analyse de l'indice d'acide total, sauf que l'on utilise 40 ml  $\pm$  1 ml d'eau en tant que solvant, l'indicateur consistant en 6 gouttes d'une solution de phénolphthaléine.

Le témoin est obtenu de la même manière, sauf que l'on n'utilise pas de phtalate acide de potassium. Étalonner le produit de titrage à des périodicités suffisamment rapprochées pour déceler des variations de 0,000 3 mol/l ou plus.

La concentration moyenne, déterminée par au moins deux analyses, est utilisée en tant que concentration de la solution de titrage pour les calculs de l'indice d'acide total.

**5.6 Toluène,** conforme aux spécifications de l'ISO 6353-2 (réactif R 39).

## 6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment:

**6.1 Burette de titrage,** type microburette, automatique, graduations 0,01 ml, capacité totale d'au moins 2 ml.

**6.2 Réservoir à solution de titrage,** de préférence réservoir solidaire de la burette automatique, comme représenté à la figure 1.

On peut utiliser un réservoir à solution de titrage distinct de la burette automatique si la conduite reliant le réservoir à la burette est entièrement en verre.

Il faut réduire au maximum l'exposition du produit de titrage à la lumière, en utilisant un verre coloré pour le réservoir, en enveloppant ce dernier par exemple avec une feuille d'aluminium, ou par d'autres moyens convenables.

Le tube se trouvant dans le réservoir et destiné à l'extraction du produit de titrage est ajusté de façon que l'extrémité du tube se trouve à environ 20 mm du fond du réservoir. De cette manière, il n'y aura aucune perturbation de l'éventuel précipité susceptible de se former sur le fond du réservoir. Pour éviter d'autres perturbations du précipité pouvant se former dans le réservoir, il faut réduire au maximum tout déplacement de ce dernier.

Que l'on utilise l'un ou l'autre des types de réservoir, il faut relier tous les orifices d'entrée et de sortie de la burette et du réservoir à des tubes d'absorption, pour éviter l'introduction du dioxyde de carbone et de l'eau atmosphériques, par exemple en utilisant des tubes contenant du sulfate de calcium anhydre, de granulométrie 0,71 à 1,7 mm en tant que dissolvant, et de la

chaux sodée ou de l'amiante sodé pour absorber l'anhydride carbonique. Il faut prendre des précautions pour éviter que la chaux sodée ne pénètre dans le réservoir à solution de titrage ou dans la burette.

**6.3 Bêcher de titrage:** bêcher de Berzelius, de forme haute, capacité 100 ml, sans bec verseur. Dimensions approximatives: diamètre intérieur 51 mm, hauteur 71 mm.

**6.4 Bouchon de purge du bêcher de titrage,** pour fermer le bêcher de titrage.

Le bouchon doit être en matériau élastomère, par exemple en néoprène, qui ne soit pas affecté par le solvant de titrage.

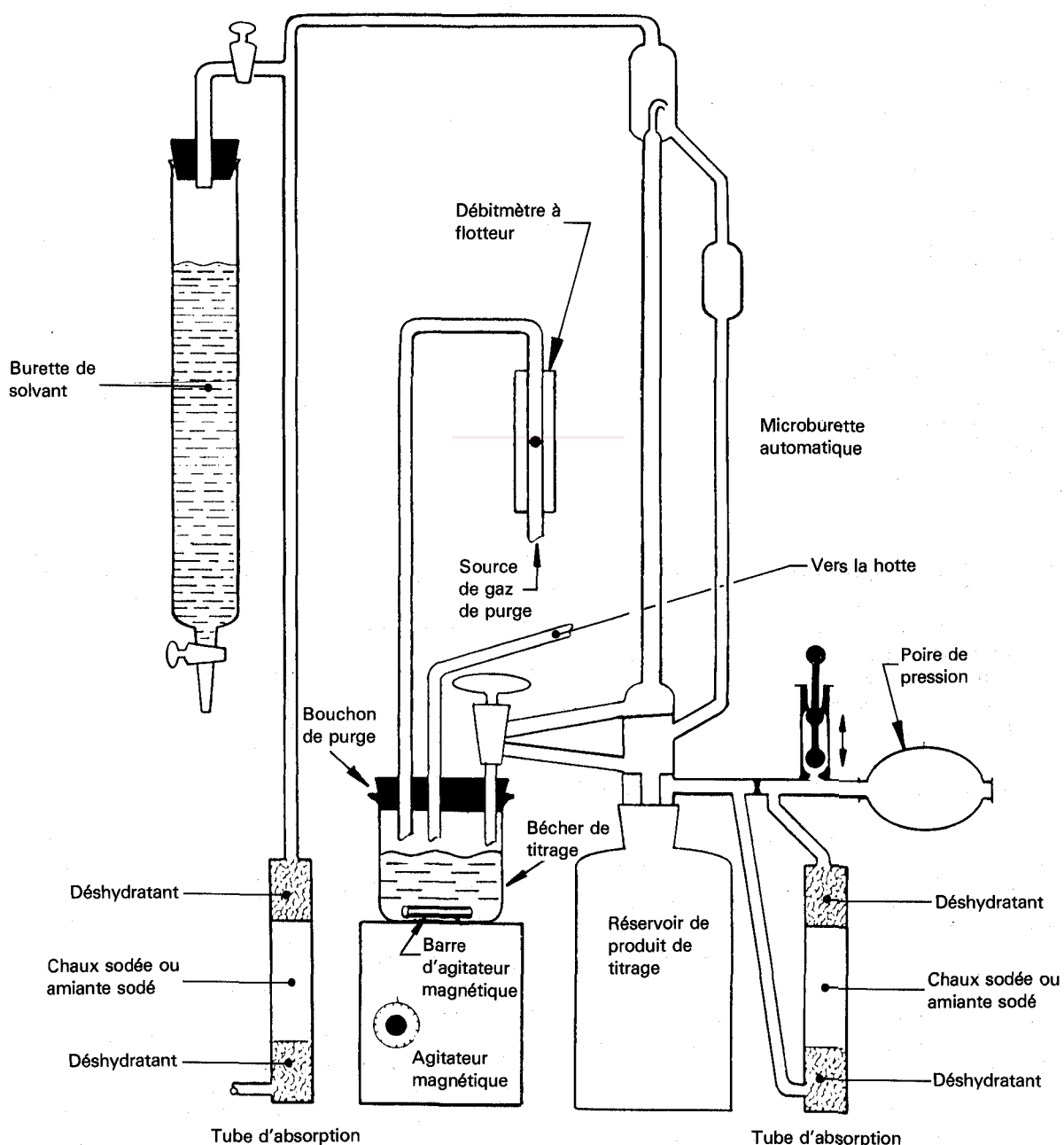


Figure 1 — Schéma de l'appareil utilisé

Dimensions approximatives du bouchon: diamètre supérieur 53 mm, diamètre inférieur 45 mm, hauteur 25 mm.

Le bouchon doit être muni d'un tube d'entrée du gaz de purge, en verre, se prolongeant de 15 mm ± 2 mm au-delà du fond du bouchon, et percé d'un trou de 7 mm ± 1 mm de diamètre pour la sortie du gaz de purge.

Le tube d'entrée et le trou de sortie doivent être placés sur les bords opposés du bouchon, la distance centre à centre étant de 30 mm ± 1 mm.

**6.5 Débitmètre à flotteur pour le gaz de purge**, pouvant indiquer un débit de 10 litres/h.

**6.6 Moteur d'agitateur**, à vitesse variable, à accouplement magnétique.

**6.7 Tige d'agitateur**, cylindrique entourée de PTFE, de longueur 25 mm et de diamètre 8 mm.

**6.8 Pipette**, pouvant délivrer 0,100 ml ± 0,002 ml de solution d'indicateur de titrage.

**6.9 Burette pour le solvant de titrage**, de capacité 500 ml ou plus, avec graduation tous les 5 ml.

Le haut de la burette pour le solvant de titrage est garni d'un bouchon et relié à un tube d'absorption comme en 6.2 pour éliminer l'anhydride carbonique et l'eau atmosphériques. On peut utiliser un autre moyen pour introduire le solvant de titrage, du moment que l'on a une répétabilité de cette introduction meilleure que ± 1 ml par rapport à 40 ml, et que le solvant dans le distributeur est isolé de l'anhydride carbonique et de l'eau atmosphériques.

## 7 Préparation des échantillons d'huile usée

**7.1** Il est nécessaire d'observer rigoureusement la méthode décrite en 7.2, car les sédiments eux-mêmes sont acides ou basiques, ou peuvent avoir absorbé des substances acides ou basiques de l'échantillon. Le fait de ne pas obtenir d'échantillon représentatif peut conduire à des résultats erronés.

**7.2** Chauffer l'échantillon (voir note 1) d'huile usée à 60 °C ± 5 °C dans le récipient original, et agiter jusqu'à ce que tous les sédiments soient en suspension homogène dans l'huile (voir note 2).

Si le récipient original est en un matériau opaque, ou bien s'il est plus qu'aux trois quarts plein, transvaser la totalité de l'échantillon dans un flacon en verre transparent ayant une capacité d'au moins un tiers supérieure au volume de l'échantillon.

Transvaser dans le flacon toutes les traces de sédiments provenant du récipient original, en agitant violemment des parties de l'échantillon se trouvant dans le récipient original.

Après la mise en suspension complète de tous les sédiments, filtrer l'échantillon ou une quantité aliquote convenable de l'échantillon à travers un tamis de 150 µm, pour éliminer les contaminants de grandes dimensions (voir note 3).

## NOTES

1 Quand les échantillons sont, à l'œil nu, exempts de sédiments, on peut omettre le chauffage.

2 Comme les huiles usées peuvent se modifier d'une manière considérable au stockage, les échantillons doivent être étudiés le plus rapidement possible après leur extraction du circuit de lubrification ou du circuit d'essai et il faut noter la date de l'échantillonnage et la date de l'essai.

3 Quand les échantillons sont, à l'œil nu, exempts de sédiments, on peut omettre le tamisage.

## 8 Mode opératoire

### 8.1 Titration de l'échantillon

**8.1.1** Peser, à 0,1 mg près, la quantité requise de prise d'essai et l'introduire dans un bécher de titrage (6.3) propre et taré. Le tableau 1 donne des instructions permettant de déterminer la quantité d'échantillon requise.

Tableau 1 — Masse de la prise d'essai<sup>1)</sup>

Fourchette d'indices d'acide total, mg KOH/g d'échantillon	Fourchette de masse de prise d'essai, g
moins de 0,01	5,0 à 2,0
0,01 à 0,1	2,0 à 1,5
0,1 à 0,5	1,5 à 1,0
0,5 à 3,0	1,0 à 0,2
plus de 3,0	0,2 à 0,1

1) Les échantillons de coloration foncée et présentant un indice d'acide total de 0,1 ou moins peuvent exiger l'utilisation d'une prise d'essai de masse plus faible, pour réduire au maximum les interférences entre la couleur de l'échantillon et celle des indicateurs.

Placer la barre de l'agitateur magnétique (6.7) à l'intérieur du bécher, en veillant à ne pas perdre de produit par éclaboussures. Verser 40 ml du solvant de titrage (5.4) dans le bécher de titrage, en utilisant une partie de ce volume de solvant pour faire descendre, par lavage des parois, tout échantillon susceptible d'avoir été projeté sur les parois latérales du bécher au-dessus du niveau de la solution de solvant-échantillon. Ajouter 0,100 ml ± 0,002 ml de solution de l'indicateur *p*-naphtholbenzène (5.1) à la solution de solvant-échantillon. Mettre immédiatement sur le bécher de titrage le bouchon de purge (6.4), précédemment relié au débitmètre à flotteur (6.5) et au gaz de purge (azote) (5.2).

Introduire l'extrémité de la burette dans le bécher, à travers le trou se trouvant dans le bouchon. Régler la position de l'extrémité de la burette de façon que le gaz de purge puisse sortir librement à travers le trou (voir « Attention »), et que le fond de l'extrémité de la burette soit à environ 10 mm au-dessus de la surface de la solution. Lancer immédiatement l'écoulement de gaz de purge à travers le bécher, à un débit relativement élevé, par exemple de l'ordre de 30 à 40 litres/h, pour purger rapidement l'atmosphère intérieure du bécher, puis démarrer le mélange de la solution à l'aide de l'agitateur magnétique. Ajuster le débit du gaz de purge à 10 litres/h ± 1 litre/h, après avoir effectué une purge au débit rapide pendant 15 à 30 s. Régler la vitesse d'agitation pour assurer un mélange convenable de la solution, mais sans projeter la solution ou mélanger le gaz de purge avec la solution.

**ATTENTION** — Le gaz de purge doit pouvoir sortir librement; sinon, il risque de se créer des surpressions dangereuses. De même, les vapeurs provenant de ce traitement contiennent du toluène, et elles doivent être extraites au moyen d'une ventilation convenable.

**8.1.2** Titrer l'échantillon à une température inférieure à 30 °C avec la solution de titrage, solution d'hydroxyde de potassium (5.5).

Les modifications de l'indicateur coloré sont les suivantes: à partir de l'orange initial, on passe au jaune brillant, puis au vert. Prendre en compte le moment où l'on obtient pour la première fois en tant que virage une coloration verte et stable. Il faut considérer que la couleur est stable si elle ne revient pas à une coloration jaune ou jaune-vert dans les 15 à 20 s (voir la note). On peut prévoir l'arrivée de ce point de virage grâce au virage précédent (au jaune), qui se produit très près du point de virage recherché. Noter le volume de solution de titrage nécessaire pour obtenir un point de virage stable.

NOTE — Il peut être nécessaire d'introduire plusieurs gouttes de liqueur de titrage si l'on veut obtenir la coloration stable après l'obtention de la coloration jaune-vert avec des échantillons d'huile usée présentant des indices d'acide total relativement élevés, par exemple de l'ordre de 3 ou au-dessus.

## 8.2 Essai à blanc

Effectuer, chaque jour, un essai à blanc au cours duquel des échantillons sont analysés. Effectuer ce titrage selon la méthode décrite en 8.1, à l'exception de l'échantillon. Noter le volume de solution de titrage nécessaire pour obtenir le virage au vert stable.

## 9 Expression des résultats

### 9.1 Méthode de calcul

Calculer l'indice d'acide total de l'échantillon, en milligrammes d'hydroxyde de potassium par gramme d'échantillon (mg KOH/g), à l'aide de l'équation

$$\text{TAN} = 56,1 \times c \times \frac{(V_1 - V_0)}{m}$$

où

$c$  est la concentration, en moles par litre, de la solution titrée;

$V_0$  est le volume, en millilitres, de solution titrée nécessaire pour l'essai à blanc;

$V_1$  est le volume, en millilitres, de liqueur de titrage nécessaire pour la prise d'essai;

$m$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

Noter le résultat comme l'indice d'acide total. En général, le TAN est exprimé avec une décimale, mais il peut être exprimé avec deux décimales dans le cas d'un indice d'acide très faible (par exemple 0,05).

## 9.2 Fidélité

**9.2.1** Ce paragraphe, relatif à la fidélité, s'applique aux huiles de turbines et aux huiles hydrauliques inhibées, à base de pétrole, neuves et usées. Faute de résultats suffisants, aucune fidélité n'a pu être calculée sur les autres huiles entrant dans le cadre de la méthode.

**9.2.2** La fidélité de la méthode, chiffrée à partir de l'examen statistique des résultats d'essai interlaboratoires est la suivante:

### 9.2.2.1 Répétabilité

La différence entre des résultats successifs, obtenus par le même opérateur avec le même appareillage dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, au cours d'une longue série d'essais effectués, et en appliquant normalement et correctement la méthode, ne doit dépasser les valeurs indiquées ci-dessous (et sur la figure 2) qu'une fois sur vingt.

Indice d'acide total	Répétabilité
0,05 à 20,0	0,08 $(X)^{1/2}$

où  $X$  est l'indice d'acide total moyen de l'échantillon.

### 9.2.2.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats uniques et indépendants, obtenus par différents opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur un même produit, au cours d'une longue série d'essais, effectués en appliquant normalement et correctement la méthode, ne doit dépasser les valeurs indiquées ci-dessous (et sur la figure 2) qu'une fois sur vingt.

Indice d'acide total	Reproductibilité
0,05 à 20,0	0,27 $(X)^{1/2}$

où  $X$  est l'indice d'acide total moyen de l'échantillon.

## 10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes:

- type et identification du produit faisant l'objet de l'essai;
- référence à la présente Norme internationale;
- résultat de l'essai (voir 9.1);
- toute modification, après accord ou toute autre raison, apportée au mode opératoire spécifié;
- date de l'essai.