
**Gaz naturel — Dosage de l'eau par la
méthode de Karl Fischer —**

Partie 2:
Méthode titrimétrique
(standards.iteh.ai)

Natural gas — Determination of water by the Karl Fischer method —

Part 2: Titration procedure
<https://standards.iteh.ai/standards/iso-10101-2-1993>



Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

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

La Norme internationale ISO 10101-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

L'ISO 10101 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Gaz naturel — Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer*, 1993

- *Partie 1: Introduction*
- *Partie 2: Méthode titrimétrique*
- *Partie 3: Méthode coulométrique*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 10101.

© ISO 1993

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

Gaz naturel — Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer —

Partie 2: Méthode titrimétrique

AVERTISSEMENT — Lorsque l'appareillage est situé dans une zone à risques, les règles locales de sécurité doivent être prises en compte. À cause de la toxicité et de l'odeur de la pyridine, l'utilisateur doit s'assurer d'une ventilation adéquate.

iTeh STANDARD PREVIEW

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 10101 prescrit une méthode titrimétrique pour le dosage de l'eau contenue dans le gaz naturel. Elle est applicable à des concentrations d'eau comprises entre 5 mg/m³ et 5 000 mg/m³. Les volumes exprimés en mètres cubes sont ramenés à une température de 273,15 K (0 °C) et une pression de 101,325 kPa (1 atm).

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 partie de l'ISO 10101. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 10101 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 383:1976, *Verrerie de laboratoire — Assemblages coniques rodés interchangeables*.

ISO 7504:1984, *Analyse des gaz — Vocabulaire*.

ISO 10101-1:1993, *Gaz naturel — Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer — Partie 1: Introduction*.

ISO 10101-3:1993, *Gaz naturel — Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer — Partie 3: Méthode coulométrique*.

3 Principe

On fait passer un volume de gaz mesuré dans une cuve contenant un volume relativement faible de solution absorbante. L'eau contenue dans le gaz en est extraite par la solution absorbante puis dosée par titrage avec du réactif de Karl Fischer. On choisit le modèle de cuve et la solution absorbante de façon à obtenir une extraction suffisante de l'eau aux débits élevés auxquels il est nécessaire de travailler.

Le principe de la méthode de Karl Fischer et les réactions mises en jeu sont donnés dans l'ISO 10101-1:1993, articles 3 et 4; les interférences sont également décrites dans l'article 4 de cette même partie de l'ISO 10101.

L'article 4 de l'ISO 10101-1:1993 indique les substances interférentes qui peuvent être présentes dans le gaz naturel et les corrections à appliquer pour l'interférence du sulfure d'hydrogène et des mercaptans.

4 Réactifs

4.1 Réactif de Karl Fischer, dont l'équivalent en eau est d'environ 5 mg/ml.

NOTE 1 L'utilisation de réactif de Karl Fischer du commerce ayant un équivalent en eau d'environ 5 mg/ml convient pour la plupart des applications. Le réactif est par-

fois fourni sous forme de deux solutions à mélanger avant utilisation.

Si nécessaire, préparer le réactif de la façon suivante.

4.1.1 Composants

4.1.1.1 Méthanol, de teneur en eau inférieure à 0,01 % (*m/m*). Utiliser du méthanol déshydraté du commerce ou du méthanol déshydraté dans le laboratoire par l'une des méthodes suivantes.

a) Placer 2 litres de méthanol dans un ballon à deux cols de 3 litres et ajouter 10 g de copeaux de magnésium. Introduire un cristal d'iode, raccorder le ballon à un réfrigérant de Soxhlet à reflux et laisser agir toute une nuit. Le lendemain, ajouter encore 5 g de copeaux de magnésium et faire refluer pendant 1 h. Raccorder le haut du réfrigérant à reflux à une tête de distillation, un réfrigérant à double surface et un flacon collecteur. Arrêter le courant d'eau assurant le reflux dans le réfrigérant, et distiller le contenu du ballon. Jeter les 150 premiers millilitres de produit de condensation. Distiller le reste dans des fioles de 1 litre séchées. Au cours de la distillation, purger le système à travers un tube dessiccateur.

b) Déshydrater le méthanol sur un tamis moléculaire¹⁾ activité extemporanément.

4.1.1.2 2-Méthoxyéthanol, de teneur en eau inférieure à 0,01 % (*m/m*).

NOTE 2 Ce produit peut être utilisé à la place du méthanol (4.1.1.1), avec une pression de vapeur inférieure et donc moins de pertes par évaporation au cours de l'échantillonnage du gaz.

4.1.1.3 Pyridine, anhydre.

4.1.1.4 Dioxyde de soufre, liquéfié et déshydraté.

4.1.1.5 Iode.

4.1.2 Préparation

Mesurer 300 ml de méthanol déshydraté (4.1.1.1) ou de 2-méthoxyéthanol (4.1.1.2), le placer dans une fiole conique de 750 ml et ajouter 110 ml de pyridine anhydre (4.1.1.3). Faire passer lentement du dioxyde de soufre liquide (4.1.1.4) dans la solution, en homogénéisant avec soin jusqu'à obtention d'un accroissement de masse de 43 g. Refroidir cette solution dans un mélange réfrigérant. Après refroidissement, ajouter de l'iode (4.1.1.5) en quantité suffisante pour obtenir une couleur brun clair permanente. Ajouter alors 63 g d'iode et brasser jusqu'à

dissolution complète. Compléter à 500 ml avec du méthanol déshydraté ou du 2-méthoxyéthanol. Laisser reposer dans la fiole conique bouchée pendant 24 h avant utilisation.

NOTES

3 Si nécessaire, on peut diluer le réactif avec de la pyridine.

4 Pour le dosage de très faibles quantités d'eau, il est préférable d'utiliser du réactif préparé extemporanément.

5 Les réactifs du commerce peuvent, avec le temps, donner des réponses lentes au voisinage du point final de réaction.

4.2 Solution absorbante, préparée de la façon suivante.

4.2.1 Composants

4.2.1.1 Éthylène-glycol, de teneur en eau inférieure à 0,1 % (*m/m*).

4.2.1.2 Dioxyde de soufre, liquéfié et déshydraté.

4.2.1.3 Pyridine, anhydre.

4.2.1.4 Réactif de Karl Fischer (voir 4.1).

4.2.2 Préparation

Verser doucement 20 g de dioxyde de soufre (4.2.1.2) dans 180 ml de pyridine anhydre (4.2.1.3), en homogénéisant avec soin (solution A).

Pour préparer la solution absorbante, placer 55 ml d'éthylène-glycol déshydraté (4.2.1.1), 55 ml de réactif de Karl Fischer (4.2.1.4) et 73 ml de solution A dans un ballon à fond rond. Faire bouillir sous reflux pendant 10 min en branchant un tube dessiccateur sur le réfrigérant, puis refroidir.

5 Appareillage

5.1 Appareil de Karl Fischer, comme décrit dans l'annexe A.

5.2 Compteur volumétrique, indiquant à 1 % près le volume de gaz passé.

5.3 Tube de garde, ou flacon laveur de Durand, rempli de chlorure de calcium anhydre (ou d'un autre agent déshydratant).

NOTE 6 Cela est destiné à empêcher la diffusion en retour de la vapeur d'eau du gazomètre dans la cuve de titrage.

1) Les tamis moléculaires de type 4A (porosité 0,4 nm) ou de type 5A (porosité 0,5 nm) sont des exemples de produits appropriés disponibles sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente partie de l'ISO 10101 et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif des produits ainsi désignés.

5.4 Cuve de titrage, comme représenté à la figure A.1.

5.5 Seringue en verre, de 20 ml.

NOTE 7 Le moyen le plus pratique pour introduire ou prélever de la solution absorbante dans la cuve de titrage est d'utiliser une seringue graduée de 20 ml à embout conique de 6 % (Luer) et des aiguilles hypodermiques ayant une longueur appropriée et un canal de 1 mm à 2 mm de diamètre.

5.6 Seringue, de 10 μ l, à aiguille montée, pour l'étalonnage du réactif de Karl Fischer.

6 Étalonnage du réactif de Karl Fischer

Procéder à l'étalonnage une fois par jour ou avant utilisation, suivant les besoins.

6.1 Introduire dans l'appareil (5.1), avec une seringue sèche, un volume de solution absorbante (4.2) suffisant pour que les électrodes soient immergées. Mettre l'appareil sous tension et l'agitateur en marche. Ajouter du réactif de Karl Fischer (4.1) jusqu'à ce que l'aiguille se stabilise au voisinage du zéro. Cesser alors d'ajouter du réactif car son introduction en grande quantité ne permettrait pas de déplacer l'aiguille de l'électromètre de plus de 0,02 V environ. Pour obtenir une sensibilité maximale à ce premier point stable, amener l'aiguille sur le zéro à l'aide du bouton de commande. Remuer plusieurs fois la cuve pour mouiller les parois intérieures. Ajuster à nouveau le zéro par addition de réactif. Répéter l'opération jusqu'à ce que l'aiguille reste sur le zéro pendant au moins 30 s.

NOTE 8 L'aiguille de l'électromètre reste sur le zéro pendant au moins 30 s lorsque le point final de réaction est atteint.

6.2 Avec la seringue de 10 μ l (5.6), ajouter exactement 10 μ l d'eau distillée au contenu de la cuve de titrage (5.4) (en plongeant la pointe de l'aiguille dans la solution absorbante), titrer jusqu'à l'obtention du zéro volumétrique, et noter le volume de réactif utilisé. Remuer à nouveau la cuve plusieurs fois et effectuer un nouveau titrage si l'aiguille dévie du zéro. Négliger ce nouveau volume de réactif ajouté. Il représente l'équivalent de l'eau éventuellement introduite dans la cuve sous forme de vapeur lors de l'addition des 10 μ l d'eau.

6.3 Ajouter encore 10 μ l d'eau dans la cuve de titrage, puis titrer à nouveau jusqu'à retour au zéro. Calculer le résultat moyen des deux titrages. Si l'écart est supérieur à 2 %, jeter le contenu de la cuve de titrage, introduire à nouveau de la solution absorbante dans la cuve et recommencer l'étalonnage. Si les résultats obtenus en ajoutant à nouveau deux fois

10 μ l d'eau distillée diffèrent à nouveau de plus de 2 %, il est probable que le réactif utilisé est périmé et doit être remplacé par du réactif fraîchement préparé.

Contrôler le volume délivré par la seringue de 10 μ l en effectuant des pesées à l'aide d'une balance permettant la pesée à 0,1 mg près. Vérifier que les résultats ne diffèrent pas de plus de 1 %.

6.4 Calculer l'équivalent en eau, T , exprimé en milligrammes d'eau par millilitre du réactif de Karl Fischer, à l'aide de l'équation

$$T = \frac{m}{V}$$

où

m est la masse, en milligrammes, d'eau introduite;

V est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer nécessaire pour titrer l'eau introduite.

7 Échantillonnage

Voir ISO 10101-1:1993, article 5.

8 Mode opératoire

NOTES
1 fedc-60b3-4dec-b31f
3/7e01809886/iso-10101-2-1993

9 L'appareillage peut être utilisé en laboratoire, ou avec les précautions adéquates, à l'extérieur sur le site d'exploitation. Les différences entre ces deux approches sont décrites en 8.3. Comme il est difficile d'échantillonner des courants gazeux sans modifier leur teneur en eau, on peut s'attendre à ce que le matériel soit plus fréquemment utilisé à l'extérieur.

10 Que le dosage soit effectué à l'intérieur ou à l'extérieur, le premier résultat obtenu sera vraisemblablement erroné en raison de l'incertitude associée au branchement du courant gazeux et à la purge des lignes d'échantillonnage. Il est donc nécessaire de procéder à plusieurs dosages successifs sur un courant gazeux ayant un débit continu de 1 l/min.

8.1 Vider le contenu de la cuve (5.4) et introduire dans celle-ci 20 ml de solution absorbante (4.2), avec la seringue sèche (5.5). Ajouter si nécessaire de l'eau en quantité suffisante pour que l'électromètre indique un excès d'eau, et titrer avec du réactif de Karl Fischer (4.1) jusqu'à retour au zéro.

8.2 Fermer la tubulure d'entrée du gaz avec un bouchon en verre rodé 7/16, et la tubulure de sortie avec un bouchon en verre rodé 5/13. Remuer plusieurs fois la cuve pour mouiller les parois intérieures et régler à nouveau le zéro en ajoutant du réactif. Répéter cette opération jusqu'à ce que l'aiguille soit stabilisée sur zéro.

8.3 Les paragraphes 8.3.1 et 8.3.2 se rapportent respectivement à l'utilisation de l'appareillage en laboratoire et sur le site d'exploitation.

8.3.1 Éteindre l'agitateur et procéder aux opérations décrites en 8.4. Si l'échantillon est prélevé dans une ligne purgée en continu, le temps de purge indiqué en 8.4 peut être réduit.

8.3.2 Dans le laboratoire, débrancher l'appareil du circuit d'alimentation électrique, passer en fonctionnement sur batteries et vérifier que celles-ci sont bonnes. Éteindre l'agitateur et vérifier que le sélecteur est sur «lecture». L'appareil est prêt à être transféré sur le site.

ATTENTION — Le matériel n'est ni à l'épreuve des flammes ni intrinsèquement sûr. Lorsqu'il est utilisé dans une zone à risques, il faut respecter les règles locales de sécurité. Il convient, comme précaution élémentaire, de vérifier l'absence de gaz inflammables dans la zone où il doit être utilisé.

8.4 Ouvrir le robinet au point d'échantillonnage et purger la ligne pendant 5 min à environ 10 l/min. Brancher le gazomètre humide (5.2) au point d'échantillonnage et régler le débit à la valeur prescrite (1 l/min pour les gaz ayant une teneur en eau inférieure à 50 mg/m³). Poursuivre la purge pendant 30 min.

8.5 Débrancher le compteur volumétrique et raccorder le tube d'entrée du gaz dans la cuve au point d'échantillonnage, à l'aide d'un raccord métallique (avec joints toriques en polychloroprène) permettant le raccordement verre-verre ou métal-verre.

NOTE 11 Il y a lieu de n'utiliser en aucun cas des tubes en PVC ou matériau similaire pour relier le point d'échantillonnage à la cuve. Ce type de tubes permet en effet la diffusion d'eau dans l'échantillon.

8.6 Raccorder la sortie du tube de garde rempli de chlorure de calcium (5.3) au gazomètre et son entrée à la sortie de la cuve.

NOTE 12 Il est admis d'effectuer le raccordement à l'aide de tubes flexibles.

8.7 Raccorder la cuve de titrage au courant gazeux en introduisant le tube d'entrée du gaz dans un joint conique de 7/16 et balayer la cuve avec le gaz pendant 5 min, en ajoutant si nécessaire du réactif de façon à maintenir l'aiguille de l'électromètre sur zéro.

8.8 Noter la valeur indiquée par le compteur volumétrique à un moment où le voltmètre indique zéro. Noter également le volume de réactif (lu sur la burette à 0,002 ml près) qui correspond à ce volume de gaz.

Ce premier résultat de titrage peut être négligé car il est très probablement faux.

8.9 Sans interrompre le courant gazeux, faire passer la cuve de titrage un volume supplémentaire de gaz (10 litres pour les gaz contenant moins de 50 mgH₂O/m³), en ajoutant à nouveau du réactif de façon à maintenir l'aiguille du voltmètre sur le zéro, ou à son voisinage, pendant toute la durée du titrage. Noter la valeur indiquée par le gazomètre à un moment où le voltmètre est sur zéro, ainsi que le volume de réactif consommé (lu sur la burette à 0,002 ml près). Noter également la température et la pression du gaz dans le gazomètre.

8.10 Répéter les opérations décrites en 8.9 autant de fois que nécessaire pour obtenir une valeur constante (quatre titrages au minimum).

9 Expression des résultats

9.1 Mode de calcul

Calculer la teneur en eau $\rho(\text{H}_2\text{O})$, exprimée en milligrammes par mètre cube à 273,15 K (0 °C) et 101,325 kPa (1 atm), du gaz à l'aide de l'équation

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{VT \times 1\,000(273,15 + \theta_A) \times 101,325}{V_A(p_A - p_W) \times 273,15}$$

V est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer utilisé pour le titrage;

T est l'équivalent en eau, en milligrammes d'eau par millilitre, du réactif de Karl Fischer, calculé en 6.4;

θ_A est la température, en degrés Celsius, du gaz dans le gazomètre;

V_A est le volume, en litres, de gaz qui a traversé la cuve de titrage;

p_A est la pression absolue, en kilopascals, du gaz dans le gazomètre;

p_W est la pression de vapeur, en kilopascals, de l'eau à la température θ_A .

On peut, si nécessaire, corriger la teneur en eau ainsi obtenue pour tenir compte de l'interférence de composés du soufre, comme décrit dans l'ISO 10101-1:1993, article 4.

9.2 Fidélité

La fidélité de la méthode n'a pas encore été établie par un programme d'essais interlaboratoires.

10 Rapport d'essai

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

- a) référence à la présente partie de l'ISO 10101;
- b) date et durée de l'échantillonnage ou du dosage;
- c) lieu de l'échantillonnage ou du dosage;
- d) réalisation de l'analyse sur le site d'exploitation ou après transfert de l'échantillon en laboratoire;
- e) température et pression du courant gazeux au moment de l'échantillonnage ou de l'analyse;
- f) concentration des substances interférentes éventuellement présentes dans le gaz, et correction correspondante;
- g) tout écart par rapport au mode opératoire prescrit.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10101-2:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b401fedc-60b3-4dec-b31f-7a7e618b9886/iso-10101-2-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b401fedc-60b3-4dec-b31f-7a7e618b9886/iso-10101-2-1993>

Annexe A (normative)

Appareil de Karl Fischer

L'appareillage est représenté aux figures A.1 et A.2. Il se compose pour l'essentiel des éléments suivants.

A.1 Burette

La burette utilisée est un modèle à piston, de 5 ml de capacité, avec un robinet à deux voies en PTFE, et elle est fixée sur la base de l'appareil. L'échelle est graduée de 0,005 ml en 0,005 ml. Il est possible d'estimer le volume contenu dans la burette à 0,002 ml près. Il est admis d'utiliser une burette automatique ayant des performances au moins égales.

A.2 Réservoir

Il s'agit d'un flacon laveur de Durand de 250 ml, modifié et protégé par un tube dessiccateur comme représenté à la figure A.2. Le raccordement du réservoir à la burette est assuré par un raccord bout à bout rendu étanche à l'aide d'un tube en néoprène.

A.3 Cellule de titrage

Il s'agit d'une cuve munie de deux joints coniques en verre rodé 7/16 pour le raccordement des tubes d'entrée du gaz et d'introduction du réactif, d'un joint conique en verre rodé 5/13 pour la sortie du gaz et d'un raccord vissé pour l'électrode. On peut également installer un raccord oblique sur le côté de la cellule, pour un septum.

Les raccords en verre rodé ne sont pas lubrifiés (l'étanchéité est réalisée par le réactif lorsqu'on remue la cuve pour humidifier ses parois intérieures). Le tube d'entrée du gaz a un diamètre interne de 2,5 mm et pénètre dans la cuve jusqu'à 5 mm du fond au moins. Le flexible provenant de la burette se prolonge par un tube fin de diamètre interne égal à 0,2 mm, afin d'empêcher la diffusion du réactif dans la cuve.

NOTE 13 Pour raccorder la cuve à la burette, il est nécessaire d'utiliser un tube en polyéthylène flexible afin de pouvoir remuer la cuve sans déranger les raccordements. La diffusion de l'humidité à travers le tube reste négligeable pendant la durée normale d'utilisation. S'il est resté du réactif dans le tube pendant un certain temps, il convient de le rincer soigneusement avant utilisation.

A.4 Base

La base de l'appareil contient des circuits électroniques (dont un schéma est représenté à la figure A.3) et un agitateur magnétique.

NOTES

14 L'électronique fonctionne de la façon suivante.

En présence d'un excès d'eau, les électrodes sont polarisées et l'impédance entre les électrodes est du même ordre de grandeur que la résistance de 1 M Ω . Le voltmètre indique alors environ 0,5 V. En présence d'un excès de réactif, les électrodes sont dépolairesées et l'impédance devient très faible par rapport à la résistance de 1 M Ω . Le voltmètre indique alors 0 V. Ce type de circuit permet de déterminer le point final de réaction avec beaucoup plus de finesse que les circuits de mesure du courant classiques.

15 L'expérience a montré que, pour assurer une homogénéisation satisfaisante du contenu de la cuve de titrage, le barreau magnétique doit avoir une longueur de 20 mm à 25 mm.

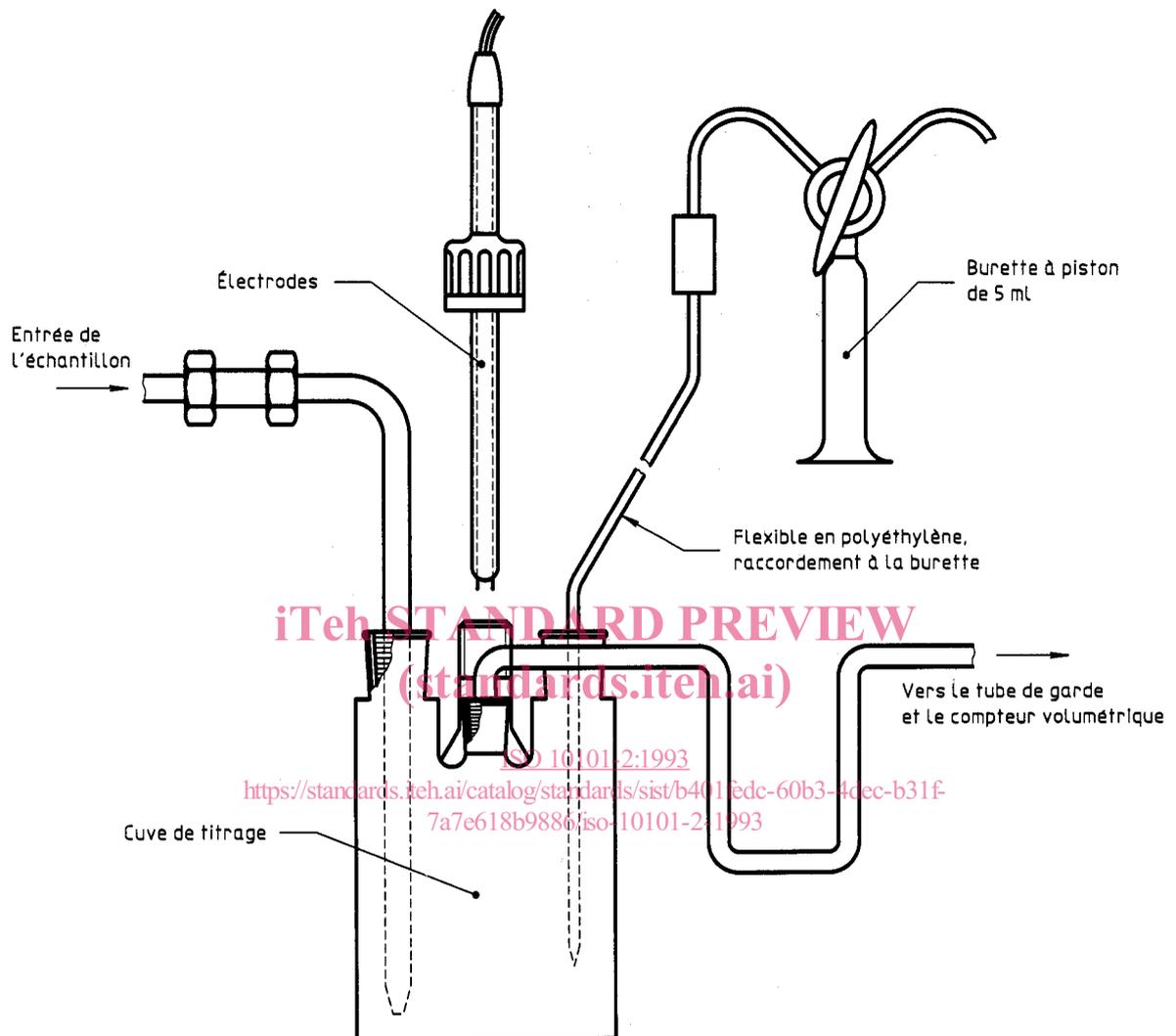


Figure A.1 — Détails de la cellule de titrage