
**Pétrole brut — Dosage de l'eau — Méthode
de Karl Fischer par titrage potentiométrique**

*Crude petroleum — Determination of water — Potentiometric Karl Fischer
titration method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10336:1997](#)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-
d7ed6184be24/iso-10336-1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-d7ed6184be24/iso-10336-1997)



Sommaire		Page
1	Domaine d'application	1
2	Références normatives	1
3	Principe	2
4	Réactifs	2
5	Appareillage	3
6	Échantillonnage et préparation de l'échantillon	4
7	Mode opératoire	4
8	Calculs	6
9	Expression des résultats	7
10	Fidélité	7
11	Rapport d'essai	8
Annexe A	(normative) Manipulation de l'échantillon	9

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10336:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-d7ed6184be24/iso-10336-1997)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-d7ed6184be24/iso-10336-1997>

© ISO 1997

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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
Internet central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

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 10336 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*, sous-comité SC 6, *Transfert des livraisons en vrac, prise en compte, inspection et résolutions des divergences*.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 10336:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-d7ed6184be24/iso-10336-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-d7ed6184be24/iso-10336-1997>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10336:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-d7ed6184be24/iso-10336-1997>

Pétrole brut — Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer par titrage potentiométrique

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale implique l'intervention de produits, d'opérations et d'équipements à caractère dangereux. La présente Norme internationale n'a pas la prétention d'aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter et d'établir des règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse de Karl Fischer par titrage potentiométrique permettant de déterminer directement la teneur en eau d'un pétrole brut. Elle est applicable dans un domaine de teneur en eau compris entre 0,05 % (m/m) et 2,00 % (m/m) dans des pétroles bruts contenant moins de 0,05 % (m/m) mais plus de 0,005 % (m/m) de soufre présent sous forme soit de mercaptans, soit d'ions sulfure, ou encore sous les deux formes. Elle est applicable dans un domaine de teneur en eau compris entre 0,02 % (m/m) et 2,00 % (m/m) dans des pétroles bruts contenant moins de 0,005 % (m/m) de soufre présent sous forme soit de mercaptans, soit d'ions sulfure, ou encore sous les deux formes.

ISO 10336:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45->

NOTE 1 Lorsqu'elles sont associées à un phénomène de condensation ou à des réactions d'oxydoréduction, un certain nombre de substances ou de catégories de composés peuvent interférer pendant la détermination de la teneur en eau par la méthode de Karl Fischer par titrimétrie. Toutefois, en ce qui concerne les pétroles bruts, les seules substances pouvant éventuellement perturber l'analyse sont les mercaptans ou les ions sulfure. Si la teneur en soufre est inférieure à 0,05 % (m/m), la perturbation due à ces substances est insignifiante pour des teneurs en eau comprises entre 0,05 % (m/m) et 2,00 % (m/m).

NOTE 2 Pour les besoins de la présente Norme internationale, les expressions «% (m/m)» et «% (V/V)» représentent respectivement les fractions massique et volumique.

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, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente 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 3170:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel.*

ISO 3171:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage automatique en oléoduc.*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 3733:1976, *Produits pétroliers et produits bitumineux — Détermination de la teneur en eau — Méthode par distillation.*

ISO 3734:1997, *Produits pétroliers — Détermination de la teneur en eau et en sédiments dans les fuel-oils résiduels — Méthode par centrifugation.*

3 Principe

Après avoir homogénéisé le pétrole brut à l'aide d'un mélangeur, on injecte une prise d'essai, préalablement pesée, dans la cuve de titrage de l'appareil de Karl Fischer contenant un solvant en agitation. L'eau présente est titrée à l'aide du réactif de Karl Fischer jusqu'à ce que le point final potentiométrique soit atteint.

4 Réactifs

4.1 Réactifs de Karl Fischer.

Utiliser des réactifs commerciaux répondant aux exigences décrites ci-après.

4.1.1 Réactif de Karl Fischer contenant de la pyridine, équivalence en eau nominale 5 mg d'eau par millilitre de réactif (5 mg/ml). Le réactif doit être à base de méthanol ou d'éther monométhylique d'éthylène-glycol. Le réactif utilisé doit présenter une équivalence en eau minimale de 3 mg/ml lors de l'étalonnage décrit en 7.2. Le solvant à utiliser avec ce réactif est décrit en 4.6.1.

4.1.2 Réactif de Karl Fischer sans pyridine, contenant de l'iode, du dioxyde de soufre et une amine inodore, équivalence en eau nominale 5 mg d'eau par millilitre de réactif. Le réactif peut être utilisé non dilué, ou dilué par addition de 3 volumes de réactif de Karl Fischer sans pyridine à un volume de xylène. Dans les deux cas, il doit présenter une équivalence en eau minimale de 3 mg/ml lors de l'étalonnage décrit en 7.2. Le solvant à utiliser avec ce réactif est décrit en 4.6.2.

4.2 Xylène, de qualité pour analyse.

4.3 Méthanol, spécialement déshydraté pour la méthode de titrage de Karl Fischer et contenant moins de 0,05 % (m/m) d'eau.

4.4 N-éthylpipéridine, de qualité pour analyse.

4.5 Solvant pour réactif de Karl Fischer sans pyridine.

Utiliser un solvant commercial contenant du dioxyde de soufre et une amine inodore dissoute dans du méthanol.

4.6 Solvants de titrage.

Utiliser le solvant décrit en 4.6.1 avec le réactif de Karl Fischer contenant de la pyridine, et le solvant décrit en 4.6.2 avec le réactif de Karl Fischer sans pyridine.

4.6.1 Solvant de titrage pour réactif de Karl Fischer contenant de la pyridine.

Mélanger 40 ml de *N*-éthyl pipéridine, 20 ml de méthanol et 40 ml de réactif de Karl Fischer (4.1.1) dans un récipient en verre hermétique. Fermer hermétiquement le récipient et laisser reposer le mélange pendant une nuit avant d'y ajouter 200 ml de xylène.

NOTE — Il peut être nécessaire de rajouter du méthanol pour s'assurer que la solution est monophasique.

4.6.2 Solvant de titrage pour réactif de Karl Fischer sans pyridine.

Mélanger 1 volume de xylène à 1 volume de solvant sans pyridine (4.5) et conserver le produit dans un récipient en verre hermétique. Un solvant à base de 3 volumes de chloroforme et de 1 volume de solvant sans pyridine peut également être utilisé.

AVERTISSEMENT — Il convient de manipuler le chloroforme avec les précautions qui s'imposent puisqu'il est cancérigène.

4.7 Eau, conforme à la qualité 3 de l'ISO 3696.

5 Appareillage

5.1 Appareil de Karl Fischer, à point final potentiométrique.

NOTE — Divers types d'appareils de titrage Karl Fischer sont commercialisés. Certains d'entre eux arrêtent automatiquement le titrage lorsque le point final est atteint. Le mode d'emploi de ces appareils est fourni par les fabricants et n'est par conséquent pas décrit dans la présente Norme internationale.

[ISO 10336:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-17e46184f245/iso-10336-1997)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-17e46184f245/iso-10336-1997)

5.2 Mélangeur sans aération, permettant d'atteindre les critères d'homogénéité décrits dans l'annexe A.

NOTE — Les mélangeurs internes ou ceux à circulation externe, tels que ceux utilisés pour l'échantillonnage automatique de pétrole brut, peuvent être employés pourvu qu'ils soient conformes aux principes énoncés dans l'annexe A.

5.3 Seringues.

Le mieux pour introduire les prises d'essai dans la cuve de titrage est d'utiliser une seringue en verre à embout Luer, munie d'une aiguille hypodermique assez longue pour que son extrémité puisse descendre sous la surface du solvant de titrage lorsque l'aiguille est introduite au travers du septum qui ferme l'orifice d'introduction. Le diamètre interne du canal des aiguilles doit être le plus petit possible, mais assez grand pour éviter les problèmes de refoulement et de blocage lors de l'échantillonnage.

NOTE 1 Les aiguilles d'un diamètre interne de 0,5 mm à 0,8 mm conviennent pour ce type d'opération.

NOTE 2 Les capacités de seringues recommandées sont les suivantes:

- 10 µl, avec aiguille fixe pour l'addition d'eau durant l'étalonnage du réactif (7.2), sous la surface du solvant;
- 500 µl, 1 ml, 2 ml et 5 ml pour les échantillons de pétrole brut.

5.4 Balance, permettant une lecture de pesée précise à $\pm 0,1$ mg.

5.5 Thermomètre, permettant de mesurer la température de l'échantillon à 1 °C près.

6 Échantillonnage et préparation de l'échantillon (voir annexe A)

6.1 Généralités

On entend par échantillonnage toutes les étapes nécessaires pour obtenir une portion représentative du produit contenu dans un oléoduc, un réservoir ou tout autre dispositif, et pour la transférer dans un récipient d'essais en laboratoire.

6.2 Échantillon pour laboratoire

Seuls les échantillons représentatifs obtenus selon les principes énoncés dans l'ISO 3170 ou l'ISO 3171 doivent être utilisés pour les besoins de la présente Norme internationale.

6.3 Préparation de l'échantillon pour laboratoire

La procédure de traitement d'échantillon présentée ci-après doit être respectée, en plus de ce qui est indiqué en 6.2.

6.3.1 Juste avant de procéder à l'homogénéisation, noter la température, en degrés Celsius, de l'échantillon pour laboratoire.

6.3.2 Brasser l'échantillon pour laboratoire juste avant de procéder à l'analyse afin de le rendre parfaitement homogène. Brasser l'échantillon de laboratoire dans le récipient d'origine en respectant une durée, une vitesse et une position relative du mélangeur par rapport au fond du récipient qui doivent être adaptées au pétrole brut analysé, au regard des données établies par la procédure décrite en A.3.3 Le volume et la teneur en eau du pétrole brut ne doivent pas excéder les valeurs maximales autorisées en A.3.3.

[ISO 10336:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45-)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3fb71867-b962-4710-9b45->

6.3.3 Noter la température, en degrés Celsius, de l'échantillon pour laboratoire juste après l'avoir homogénéisé. L'écart de température entre ce relevé et le précédent (6.3.1) ne doit pas dépasser 10 °C afin de ne pas occasionner une déshydratation ou une déstabilisation de l'émulsion.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation de l'appareillage

Régler l'appareillage en suivant les instructions du fabricant.

7.2 Étalonage du réactif de Karl Fischer

7.2.1 Le réactif de Karl Fischer doit être titré quotidiennement avant toute utilisation. La procédure d'étalonnage est la même pour les deux types de solutions: ensemble solvant/réactif de titrage avec pyridine ou ensemble solvant/réactif de titrage sans pyridine.

7.2.2 Verser un volume suffisant du solvant de titrage approprié (avec ou sans pyridine) dans une cuve de titrage propre et sèche jusqu'à ce que les électrodes soient recouvertes. Le volume de solvant nécessaire dépend de la taille de la cuve. Fermer hermétiquement tous les orifices de la cuve, mettre en marche l'agitateur magnétique et le régler pour obtenir une agitation douce. Allumer l'appareil de mesure et ajouter la solution de titrage de Karl Fischer contenue dans la burette jusqu'à ce que le point final soit atteint. Imprimer un mouvement rotatif à la cuve de titrage de manière à en sécher les parois

internes. Rajouter, si nécessaire, du réactif de Karl Fischer jusqu'à ce qu'un point final stable soit atteint et puisse être maintenu pendant au moins 30 s. Répéter les mouvements rotatifs et le titrage jusqu'à ce que les parois soient complètement sèches.

7.2.3 Remplir une seringue de 10 µl d'eau (4.7) en prenant soin d'éliminer toute bulle d'air. Essuyer l'aiguille avec un papier absorbant pour éliminer tout surplus d'eau à sa surface. Ajouter le contenu de la seringue au solvant pour échantillon contenu dans la cuve de titrage et qui a été préalablement titré jusqu'au point final. S'assurer avant de vider la seringue que l'extrémité de l'aiguille se trouve bien sous la surface du solvant de titrage. Refermer immédiatement la cuve de manière hermétique. Titrer l'eau à l'aide du réactif de Karl Fischer jusqu'à ce qu'un point final stable soit atteint et maintenu pendant au moins 30 s. Après ajout de l'eau, ne pas agiter la cuve de titrage. Mesurer à 0,01 ml près le volume de titrant nécessaire pour atteindre le point final.

7.2.4 Calculer l'équivalence en eau du réactif de Karl Fischer comme suit:

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

où

F est l'équivalence en eau, en milligrammes par millilitre, du réactif de Karl Fischer;

V est le volume, en microlitres, d'eau ajouté (étant entendu que 1 µl d'eau pèse 1 mg);

T est le titre, en millilitres.

7.2.5 Répéter la procédure décrite précédemment à partir de l'étape 7.2.3 pour effectuer une double détermination. Les deux valeurs obtenues pour l'équivalence en eau doivent être identiques à 2 % près. Si l'écart dépasse cette tolérance, jeter le contenu de la cuve de titrage. Verser un autre volume du solvant de titrage approprié dans la cuve et répéter la procédure d'étalonnage à partir de l'étape 7.2.2. Si l'écart obtenu pour ces nouvelles mesures reste toujours supérieur à la tolérance de 2 %, il est probable que le réactif de Karl Fischer ou le solvant de titrage n'est pas assez récent. Préparer de nouveaux produits et recommencer la procédure à partir de l'étape 7.2.2.

7.2.6 Calculer la valeur moyenne d'équivalence en eau et la noter.

7.3 Prise d'essai

Homogénéiser l'échantillon pour laboratoire exactement comme prescrit de 6.3.1 à 6.3.3.

7.3.1 Ajouter au contenu de la cuve de titrage le solvant d'échantillonnage récemment préparé, avec ou sans pyridine selon les besoins, et titrer le solvant jusqu'à atteindre le point final comme indiqué en 7.2.2.

7.3.2 Sécher une seringue de capacité appropriée (voir tableau 1) en aspirant le solvant d'échantillonnage dans la seringue puis en le rejetant dans la cuve de titrage. Si le contenu de la cuve est alors humidifié, rajouter du réactif de Karl Fischer jusqu'à ce que le point final puisse être maintenu pendant au moins 30 s sans adjonction supplémentaire de solution de titrage. Répéter cette procédure de séchage jusqu'à ce qu'il ne soit plus du tout nécessaire d'ajouter du réactif de Karl Fischer pour maintenir le point final pendant plus de 30 s. (Il est également possible d'utiliser des seringues séchées au four et laissées à refroidir dans un dessiccateur.)