

NORME
INTERNATIONALE

ISO
6293-1

Première édition
1996-12-01

**Produits pétroliers — Détermination
de l'indice de saponification —**

Partie 1:
Méthode par titrage avec indicateur coloré

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

<https://standards.iteh.ai/en/standards/sist/d71b-100-bc5d-4b-e1-bc6f-2e6c51fb9a7b/iso-6293-1-1996>

ISO 6293-1:1996
Petroleum products — Determination of saponification number —
Part 1: Colour-indicator titration method



Numéro de référence
ISO 6293-1:1996(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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

iTeh STANDARD PREVIEW

La Norme internationale ISO 6293-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*. (standards.iteh.ai)

Cette première édition annule et remplace partiellement la première édition de l'ISO 6293:1983, dont elle constitue une révision technique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dc7bbd00-bc5d-4b44-bccf-2e6c51fb9a7b/iso-6293-1-1996>

L'ISO 6293 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Produits pétroliers — Détermination de l'indice de saponification*:

- *Partie 1: Méthode par titrage avec indicateur coloré*
- *Partie 2: Méthode par titrage potentiométrique*

© ISO 1996

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

Imprimé en Suisse

Produits pétroliers — Détermination de l'indice de saponification —

Partie 1:

Méthode par titrage avec indicateur coloré

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.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6293 prescrit une méthode par titrage avec indicateur coloré pour le dosage des constituants des produits pétroliers qui sont saponifiés dans les conditions de l'essai.

La méthode est applicable aux produits dont l'indice de saponification est compris entre 2 mg KOH/g et 200 mg KOH/g.

Les composés du soufre, du phosphore ou des halogènes, ainsi que certains autres produits, interfèrent par réaction avec les bases ou les acides dans les conditions de l'essai.

NOTES

1 Si on applique la méthode à des huiles moteur usées ou à des huiles turbine usées, ou à des huiles contenant ces composés interférants comme additifs, il convient d'interpréter les résultats avec précaution, en gardant à l'esprit que les résultats peuvent être trop forts en raison de ces réactions parasites.

2 Les composés interférants ci-dessus sont contenus dans les matières étrangères comprenant certains acides organiques et la plupart des savons non alcalins. L'odeur d'hydrogène sulfuré qui se dégage vers la fin du titrage en retour dans l'essai de saponification est une indication de la présence de certains types de composés sulfurés réactifs, tandis que les composés du chlore, du phosphore et d'autres matières susceptibles d'interférer sur le résultat, ne manifestent pas leur présence pendant l'essai. Une détermination gravimétrique de la quantité réelle d'acides gras est une des méthodes pour l'estimation de tels composés.

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 6293. 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 6293 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 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*.

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

ISO 6353-3:1987, *Réactifs pour analyse chimique — Partie 3: Spécifications — Deuxième série*.

3 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 6293, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 saponifier: Hydrolyser une graisse avec une base pour former un alcool et le sel d'un acide gras.

3.2 indice de saponification: Nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium consommés par gramme d'échantillon dans les conditions prescrites pour cet essai.

4 Principe

Une prise d'essai de produit pétrolier de masse connue, dissoute dans la butane-2-one, est chauffée avec une quantité donnée de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium. L'excès de base est titré par une solution titrée d'acide chlorhydrique, en présence de phénolphaléine comme indicateur, et l'indice de saponification est calculé.

ISO 6293-1:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dc7bbd00-bc5d-4b44-bccf-2e6c51fb9a7b/iso-6293-1-1996>

5 Réactifs et produits

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs prescrits dans l'ISO 6353-2 et l'ISO 6353-3 s'ils y sont mentionnés. Si tel n'est pas le cas, utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue. Utiliser uniquement de l'eau conforme à la qualité 3 de l'ISO 3696.

5.1 Éthanol, à 95 % (V/V), ou solution comprenant 90 % (V/V) d'éthanol à 95 % (V/V) et 10 % (V/V) de méthanol, ou éthanol absolu.

NOTE — Des études ont démontré que le propane-2-ol à 99 % (V/V) peut remplacer l'éthanol lors des analyses de routine tout en conduisant à une sensibilité et une fidélité équivalentes. Cependant, il convient de ne pas effectuer cette substitution pour des essais d'arbitrage.

5.2 Hydroxyde de potassium, solution alcoolique titrée, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$.

Préparer la solution conformément à 5.2.1 ou utiliser une solution commerciale. Étalonner conformément à 5.2.2.

5.2.1 Préparation

Ajouter environ 29 g d'hydroxyde de potassium solide à 1 litre d'éthanol (5.1) dans une fiole conique de 2 litres. Mettre à ébullition douce sous agitation pendant 10 min à 15 min. Ajouter au moins 2 g d'hydroxyde de baryum $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ et mettre à ébullition douce pendant 5 min à 10 min supplémentaires.

Laisser refroidir et maintenir à température ambiante pendant au moins 24 h dans le noir. Transférer dans le récipient de stockage, par filtration ou par transfert sous l'effet de la pression d'un gaz inerte (sans dioxyde de carbone).

Stocker la solution dans une bouteille résistant aux produits chimiques, sans la mettre en contact avec le liège ou le caoutchouc ou une graisse à rodage saponifiable, et en la protégeant de l'atmosphère par un tube de garde rempli d'un absorbant à base de chaux sodée ou de silicate de sodium non fibreux (Ascarite, Carbosarb ou Indecarb)¹⁾. Les bouteilles en verre ne sont pas recommandées pour le stockage.

5.2.2 Étalonnage

Étalonner la solution assez souvent pour détecter des variations de concentration de 0,000 5 mol/l. Pour ce faire, utiliser de préférence 2,0 g à 2,1 g de phtalate acide de potassium pur (5.7), qui a été séché pendant 1 h à 100 °C, pesé avec une exactitude de $\pm 0,000 2$ g, et mis en solution dans 100 ml $\pm 0,01$ ml d'eau exempte de dioxyde de carbone. Utiliser la phénolphtaléine (5.6) pour détecter le point de virage.

5.3 Acide chlorhydrique, solution alcoolique titrée, $c(\text{HCl}) = 0,5$ mol/l.

Préparer la solution conformément à 5.3.1 ou utiliser une solution commerciale. Étalonner conformément à 5.3.2.

5.3.1 Préparation

Mélanger 45 ml d'acide chlorhydrique concentré [35,4 % (m/m)] à 1 litre d'éthanol (5.1).

5.3.2 Étalonnage

Étalonner la solution assez souvent pour détecter des variations de concentration de 0,000 5 mol/l. Procéder de préférence par titrage potentiométrique de 8 ml environ (mesurés exactement) de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (5.2) dilués dans 125 ml d'eau exempte de dioxyde de carbone.

NOTES

1 En raison du coefficient de dilatation relativement important des liquides organiques tels que l'éthanol ou le propane-2-ol, il convient d'effectuer l'étalonnage des solutions alcooliques à une température proche de celle mesurée lors du titrage des prises d'essai et proche de 20 °C.

2 Dans le cas d'indices de saponification présumés inférieurs à 2, une meilleure fidélité peut être obtenue en remplaçant les solutions d'hydroxyde de potassium et d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l de concentration par des solutions à 0,1 mol/l de concentration pour les réactifs définis en 5.2, 5.3 et dans les articles 7 et 8. Les valeurs correspondantes de fidélité ne sont pas encore disponibles.

5.4 Butane-2-one (méthyléthylcétone), de qualité technique.

Conserver la butane-2-one dans des flacons en verre sombres ou bruns.

5.5 Essence pétrolière, bouillant entre 60 °C et 80 °C.

5.6 Phénolphtaléine, solution d'indicateur neutralisée.

Dissoudre 1,0 g de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol (5.1). Neutraliser avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium, $c(\text{KOH}) = 0,1$ mol/l, jusqu'à obtention d'une couleur rose.

5.7 Phtalate acide de potassium.

1) Ascarite, Carbosarb et Indecarb 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 6293 et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif des produits ainsi désignés.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Fiole conique et réfrigérant. Fiole conique de 250 ml ou 300 ml de capacité, résistant aux bases, sur laquelle est adapté un réfrigérant à reflux de type droit ou champignon. Le réfrigérant de type droit doit être raccordé à la fiole par un joint en verre rodé; le réfrigérant de type champignon doit être raccordé de façon non étanche pour permettre l'aération de la fiole.

La verrerie doit être chimiquement propre. Il convient de nettoyer les fioles avec des produits de nettoyage non basiques, pour obtenir une propreté équivalente à celle que donnerait le mélange sulfochromique (voir l'avertissement qui suit). Pour comparer les efficacités de nettoyage, on peut se baser sur l'aspect visuel ou la perte de masse au chauffage. En utilisant des solutions de nettoyage détergentes ou d'autres produits fortement oxydants, on évite les risques propres au mélange sulfochromique, ce qui est mieux pour les analyses de routine. Il est préférable d'utiliser les fioles en verre borosilicaté. Les fioles neuves peuvent conduire à des résultats en excès, tandis qu'il convient d'écarter les flacons anciens qu'un long usage a rendu piquetés. Il est conseillé d'effectuer des essais à blanc à la fois avec des fioles neuves et des fioles ayant déjà servi.

AVERTISSEMENT — Le mélange sulfochromique présente des risques pour la santé. Il est toxique, est reconnu cancérigène en raison des composés de Cr(VI) qu'il contient, est fortement corrosif, et peut réagir dangereusement avec des produits organiques. Lorsqu'un nettoyage est effectué au mélange sulfochromique, il est essentiel de porter des lunettes de sécurité et des vêtements de protection. Ne jamais aspirer le mélange par la bouche. Après usage, ne pas rejeter les produits à l'évier, mais les neutraliser avec beaucoup de précautions, en raison de la présence d'acide sulfurique concentré, et les jeter en respectant les réglementations relatives aux déchets toxiques de laboratoire (le chrome est très nocif pour l'environnement).

Les solutions de nettoyage acides fortement oxydantes mais ne contenant pas de chrome sont aussi très corrosives et risquent de réagir dangereusement avec des produits organiques, mais elles ne présentent pas les problèmes particuliers liés aux rejets de produits contenant du chrome.

6.2 Plaque chauffante, chauffée à la vapeur ou à l'électricité.

6.3 Burette de titrage, de 50 ml de capacité graduée tous les 0,1 ml, ou de 10 ml de capacité graduée tous les 0,05 ml.

6.4 Balance, donnant une lecture de pesée précise à 0,2 mg près.

7 Essais à blanc

7.1 Effectuer un ou plusieurs essais à blanc sur chaque lot d'échantillons de la manière décrite en 7.2 et 7.3.

Il convient d'effectuer les essais à blanc en double sur des échantillons nécessitant une très grande précision. Les valeurs de fidélité sont basées sur des essais à blanc effectués en double. Un seul essai à blanc est suffisant pour le travail de routine.

7.2 Introduire dans la fiole conique (6.1), à l'aide d'une burette ou d'une pipette, 25 ml \pm 0,03 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (5.2) et 25 ml \pm 1 ml de butane-2-one (5.4). Si l'on utilise une pipette graduée, attendre 30 s après chaque ajout pour permettre un écoulement complet.

Adapter le réfrigérant à la fiole et chauffer pendant 30 min à reflux.

NOTE 1 Il est reconnu que certains corps gras sont saponifiés rapidement et qu'une saponification complète s'obtient en 10 min après le début du reflux. Par ailleurs, certains produits ne sont saponifiables que très difficilement et l'essai peut durer plus de 2 h dans certains cas. Ni la période la plus courte, ni la période la plus longue ne devront être prises en considération, sauf par accord mutuel entre les parties intéressées. Il convient que le temps de reflux de l'essai à blanc soit toujours le même que celui pratiqué dans le cas de l'essai proprement dit.

Arrêter le chauffage et ajouter immédiatement 50 ml d'essence pétrolière (5.5) en la faisant couler avec précaution dans le réfrigérant (retirer le réfrigérant s'il est du type champignon).

NOTE 2 Le fait de verser 50 ml d'essence pétrolière dans le réfrigérant à la fin de la saponification a pour effet non seulement de rincer le réfrigérant, mais aussi de refroidir le mélange réactif. Néanmoins, lorsqu'il s'agit d'huiles isolantes, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'essence pétrolière.

7.3 Titrer la solution à blanc pendant qu'elle est chaude, sans la réchauffer, avec la solution d'acide chlorhydrique (5.3), en présence de trois gouttes de la solution d'indicateur à la phénolphthaléine (5.6).

Après décoloration de l'indicateur, ajouter goutte à goutte encore un peu d'indicateur. Si, à la suite de cette addition, la couleur revient, poursuivre le titrage en procédant si nécessaire à de nouvelles additions d'indicateur, goutte à goutte, jusqu'à ce que le point de virage soit atteint. Le point de virage est atteint lorsque la couleur de l'indicateur a complètement disparu et ne réapparaît plus immédiatement après une nouvelle addition d'indicateur.

Afin d'éviter que le mélange réactionnel ne s'émulsifie, mais de s'assurer que les phases sont en contact, secouer énergiquement la fiole lorsqu'on approche du point de virage.

8 Mode opératoire

8.1 Prise d'essai

Choisir une masse de prise d'essai selon le tableau 1 en fonction de l'indice de saponification présumé.

NOTE — La masse de prise d'essai est indiquée sur la base d'un dosage en retour compris entre 40 % et 80 % du blanc, et d'une valeur maximale de 20 g.

ISO 6293-1:1996
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/700400-0290-4b44-bccf-2e6e5189a7b/iso-6293-1-1996>

Tableau 1 — Masse de la prise d'essai

Indice de saponification présumé mg KOH/g	Masse de prise d'essai g
181 à 400	1
111 à 180	2
71 à 110	3
31 à 70	5
16 à 30	10
0 à 15	20

8.2 Détermination

8.2.1 Peser la prise d'essai à 0,01 g près dans la fiole conique (6.1). Ajouter 25 ml \pm 1 ml de butane-2-one (5.4), puis 25 ml \pm 0,03 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (5.2), mesurés à l'aide d'une burette ou d'une pipette (voir 7.2). Adapter le réfrigérant à la fiole et chauffer pendant 30 min à reflux (voir 7.2). Arrêter le chauffage et ajouter immédiatement 50 ml d'essence pétrolière (5.5) en la faisant couler avec précaution dans le réfrigérant (retirer le réfrigérant s'il est du type champignon).

8.2.2 Titrer la solution pendant qu'elle est chaude, sans la chauffer, avec la solution d'acide chlorhydrique (5.3) de la manière décrite en 7.3.

NOTE — Lorsque l'essai est pratiqué sur des cires, il peut s'avérer nécessaire de réchauffer la solution pendant le titrage afin d'empêcher la prise en masse de l'échantillon.

9 Calcul

Calculer l'indice de saponification, SN, en milligrammes de KOH par gramme d'échantillon, à l'aide de l'équation (1) suivante:

$$SN = \frac{(V_0 - V_1) c_{\text{HCl}} \times 56,1}{m} \quad \dots (1)$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour le titrage de la prise d'essai;

V_0 est le volume, en millilitres, de solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour le titrage de la solution à blanc;

c_{HCl} est la concentration, en moles par litre, de la solution titrée d'acide chlorhydrique;

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

10 Expression des résultats

Reporter comme indice de saponification le résultat calculé dans l'article 9, exprimé en milligrammes de KOH par gramme d'échantillon et arrondi comme suit:

pour les huiles électriques isolantes: à 0,1 près;

pour les indices de saponification inférieurs à 50: à 0,5 près;

pour les indices de saponification supérieurs ou égaux à 50: à 1 près.

11 Fidélité

ISO 6293-1:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dc7bbd00-bc5d-4b44-bccf-2e6c51fb9a7b/iso-6293-1-1996>

La fidélité de la méthode, obtenue à partir de l'examen statistique des résultats interlaboratoires, est donnée en 11.1 et 11.2 et est illustrée par la figure 1.

NOTE — Aucune valeur de fidélité ne peut être donnée pour les huiles neuves ou usées très colorées, ou pour les huiles dont la saponification produit des solutions sombres, car la couleur peut interférer avec la détection du point de fin de titrage.

11.1 Répétabilité, r

La différence entre les résultats d'essais successifs obtenus par le même opérateur, avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, ne devrait, au cours d'une longue série d'essais effectués en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, dépasser qu'une fois sur 20 la valeur suivante:

$$r = 0,26\sqrt{x}$$

où x est la moyenne des deux résultats comparés.

11.2 Reproductibilité, R

La différence entre deux résultats identiques et indépendants, obtenus par différents opérateurs travaillant dans des laboratoires différents, sur un même produit ne devrait, au cours d'une longue série d'essais effectués en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, dépasser qu'une fois sur 20 la valeur suivante:

$$R = 0,74\sqrt{x}$$

où x est la moyenne des deux résultats comparés.

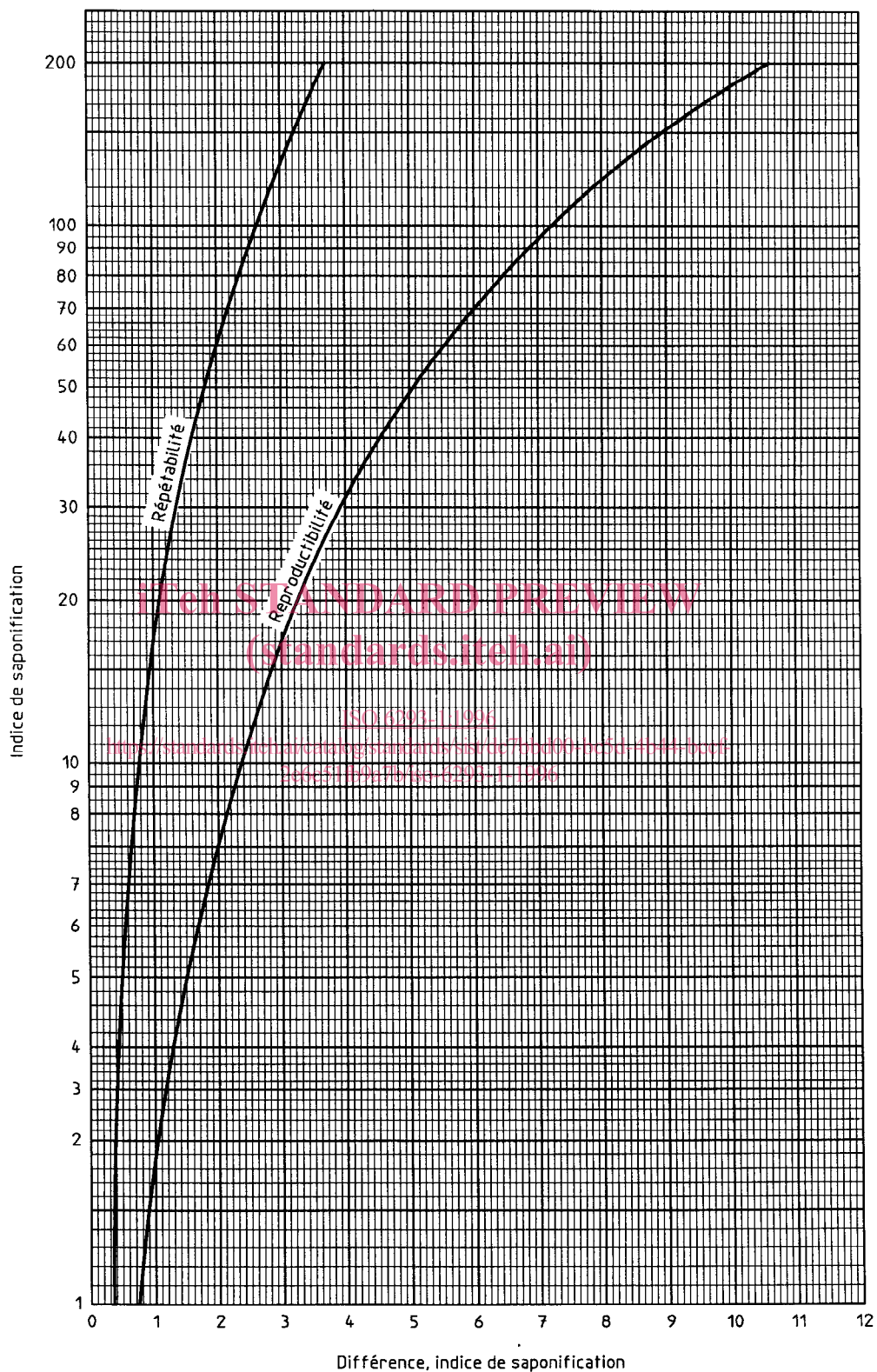


Figure 1 — Données de fidélité