

Première édition
1998-05-01

Corrigée et réimprimée
2000-02-01

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

**Partie 2:
Méthode par titrage potentiométrique**

*Petroleum products — Determination of saponification number —
Part 2: Potentiometric titration method*
(standards.iteh.ai)

[ISO 6293-2:1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-13d7276dfc71/iso-6293-2-1998)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-13d7276dfc71/iso-6293-2-1998>



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 6293-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Conjointement avec l'ISO 6293-1, cette première édition annule et remplace l'ISO 6293:1983, dont elle constitue une révision technique.

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*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 6293.

© ISO 1998

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

Produits pétroliers — Détermination de l'indice de saponification —

Partie 2:

Méthode par titrage potentiométrique

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente partie de l'ISO 6293 implique l'intervention de produits, d'opérations et d'équipements à caractère dangereux. La présente partie de l'ISO 6293 n'est pas censée 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 l'utilisation.

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6293 prescrit une méthode par titrage potentiométrique pour le dosage des constituants des produits pétroliers qui sont saponifiés dans les conditions de l'essai. L'ISO 6293-1 prescrit une détermination par titrage avec indicateur coloré.

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 usagées, ou à des huiles contenant ces composés interférant 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 Ces produits étrangers comportent certains acides organiques, ainsi que, pour 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 6293-1:1996, *Produits pétroliers — Détermination de l'indice de saponification — Partie 1: Méthode par titrage avec indicateur coloré.*

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 butan-2-one, est chauffée avec une quantité donnée de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium. L'excès de base est titré par potentiométrie par une solution titrée d'acide chlorhydrique, et l'indice de saponification est calculé.

5 Produits et réactifs

ISO 6293-2:1998

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-13d7276df671/iso-6293-2-1998)

[13d7276df671/iso-6293-2-1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-13d7276df671/iso-6293-2-1998)

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 distillée ou de l'eau conforme à la qualité 3 de l'ISO 3696.

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

NOTES

1 Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 6293, les expressions «% (m/m)» et «% (V/V)» sont utilisées pour représenter respectivement les fractions massique et volumique.

2 On peut remplacer l'éthanol par du propan-2-ol à 99 % (V/V) lors des analyses de routine, sans modifier la sensibilité ou la fidélité de la méthode. Cependant, il convient de ne pas utiliser cette substitution pour les 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. Titrer 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.

AVERTISSEMENT — L'hydroxyde de baryum est très alcalin et très toxique s'il est avalé. S'équiper de vêtements de protection pour éviter le contact avec la peau qui pourrait causer une irritation sévère.

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. Les bouteilles de 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 110 °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. Titrer conformément à 5.3.2.

5.3.1 Préparation

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

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 avec 8 ml environ (mesurés exactement) de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,5 mol/l (5.2) dilués avec 125 ml d'eau exempte de dioxyde de carbone.

NOTES

ISO 6293-2:1998

1 En raison du coefficient de dilatation relativement important des liquides organiques tels que l'éthanol ou le propan-2-ol, il convient d'effectuer le titrage 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 par des solutions à 0,1 mol/l pour les réactifs définis en 5.2 et 5.3 et dans les articles 7 et 8. Les valeurs correspondantes de fidélité ne sont pas encore disponibles.

5.4 Butan-2-one (méthyléthylcétone), de qualité pour analyse.

NOTE — Conserver la butan-2-one dans un flacon en verre sombre ou brun.

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

5.6 Phénolphtaléine, solution d'indicateur neutralisée.

Dissoudre 1 g de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol (5.1). Neutraliser avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l, jusqu'à obtention d'une couleur rose pale.

5.7 Phtalate acide de potassium.

5.8 Chlorure de potassium, solution aqueuse à 3,0 mol/l.

Préparer la solution en dissolvant 225 g de chlorure de potassium sous forme solide (KCl) dans 1,0 litre d'eau.

5.9 Xylène.

5.10 Chlorobenzène.

AVERTISSEMENT — Le chlorobenzène présente des risques pour l'environnement. Des recherches sont en cours sur d'autres solvants de remplacement.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Fiole conique et réfrigérant.

Une fiole conique de 250 ml ou 300 ml de capacité, résistant aux bases (voir la note ci-dessous), 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.

NOTE — Il convient de nettoyer les fioles avec des produits de nettoyage non basiques, pour obtenir une propreté équivalente à celle que donnerait le mélange sulfo-chromique (voir l'avertissement). 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 sulfo-chromique, 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'écartier les flacons anciens qu'un long usage a rendus 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 sulfo-chromique 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 sulfo-chromique, il est essentiel de porter des lunettes de sécurité et des vêtements de protection. Ne jamais aspirer le mélange à 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 Potentiomètre, de haute précision, capable de différencier l'ion carbonate de l'ion hydroxyde lors du dosage de l'hydroxyde de potassium (KOH) par l'acide chlorhydrique. Les appareils peuvent être automatiques, à enregistreur ou manuels.

6.4 Électrodes, de grande qualité. L'annexe A décrit le nettoyage et l'entretien des électrodes.

6.4.1 Électrode combinée en verre, ou un couple de deux électrodes adaptées, une électrode de verre et une électrode de référence.

NOTE — Les électrodes de référence suivantes conviennent: électrode au chlorure d'argent (AgCl), au chlorure de lithium saturé (LiCl), au chlorure de potassium saturé (KCl) / calomel.

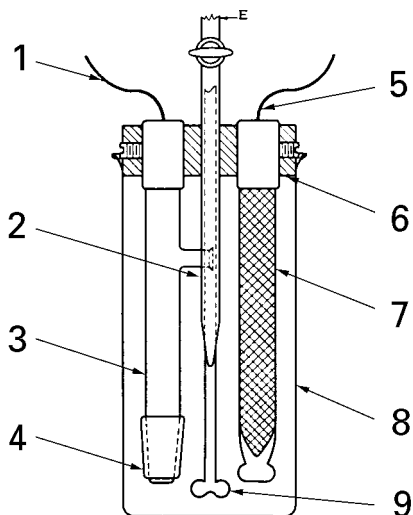
6.5 Agitateur, soit magnétique, soit à ailettes, permettant une agitation très vigoureuse.

NOTE — Le meilleur barreau aimanté s'avère être une baguette simple de 25 mm × 5 mm revêtue de polytétrafluoréthylène (PTFE).

6.6 Béchers, de capacité 250 ml et 300 ml, de forme haute, munis ou non d'un bec verseur.

6.7 Appareil de dosage, dont un exemple est illustré à la figure 1.

6.7.1 Agitateur, à vitesse variable, mécanique ou électrique, à hélice ou pale en matériau inerte, ou un agitateur magnétique (6.5). Ces appareils doivent tous être mis à la terre afin de ne pas provoquer de changement permanent au compteur au cours du dosage.



Légende

- 1 Fil en plomb de l'électrode de référence
- 2 Extrémité allongée de la burette (devant l'agitateur)
- 3 Électrode de référence, B
- 4 Manchon avec joint de contact en verre dépoli
- 5 Fil armé en plomb pour l'électrode de verre
- 6 Soutien en Bakélite
- 7 Électrode en verre (protection interne), C
- 8 Bécher, A
- 9 Agitateur à ailettes, D (derrière l'extrémité de la burette)

Figure 1 — Exemple d'appareil de dosage
(standards.iteh.ai)

6.7.2 Burette, manuelle ou automatique, d'une capacité de 10 ml ou 25 ml, graduée tous les 0,05 ml et étalonnée avec une précision de $\pm 0,02$ ml.

6.7.3 Support de l'appareil de dosage, capable de tenir le bécher, les électrodes, l'agitateur et la burette.

NOTES

1 Il est souhaitable de disposer d'un appareil pour le dosage qui permette d'enlever le bécher sans déplacer les électrodes, la burette et l'agitateur.

2 Certains appareils sont sensibles au parasitage créé par l'électricité statique, ce qui se traduit par des mouvements erratiques du stylo enregistreur ou de l'aiguille du compteur, lorsque l'opérateur s'approche de l'appareil de dosage. Dans ce cas, entourer le bécher d'un cylindre de toile métallique en cuivre, relié à la terre.

6.8 Balance, avec une précision de lecture de 0,2 mg.

7 Essai à blanc

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

NOTE — 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. Il convient que les essais à blanc effectués en double s'accordent à 0,5 ml près. Utiliser les moyennes pour effectuer les calculs (voir article 9).

7.2 Introduire dans la fiole conique (6.1), à l'aide d'une burette ou d'une pipette (voir note 1 ci-dessous), $25 \text{ ml} \pm 0,03 \text{ ml}$ de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (5.2) et $25 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml}$ de butan-2-one (5.4). Adapter le réfrigérant à la fiole et chauffer pendant 30 min à reflux (voir note 2 ci-dessous). Arrêter le chauffage et ajouter immédiatement 50 ml d'essence pétrolière (5.5) (voir notes 3 et 4) en la faisant couler avec précaution dans le réfrigérant (retirer le réfrigérant s'il est du type champignon).

NOTES

- 1 Si l'on utilise une pipette graduée, attendre 30 s après chaque ajout pour permettre un écoulement complet.
- 2 Le mode opératoire normalisé nécessite que le mélange soit soumis à un chauffage à reflux pendant 10 min. Cependant, 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 lui-même.
- 3 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.
- 4 Dans le cas 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 encore chaude, sans la réchauffer avec la solution d'acide chlorhydrique (5.3).

7.4 Verser la solution dans un bécher (6.6). Nettoyer la fiole avec deux prises de 10 ml d'essence pétrolière et ajouter ces solutions de rinçage dans le bécher.

7.5 Placer le bécher, avec un barreau aimanté si un tel agitateur est utilisé, sur le support de l'appareil de dosage (muni éventuellement du système d'agitation magnétique). Plonger les électrodes aussi bas que possible sans toucher les pales de l'agitateur ou le barreau aimanté. Agiter avec le plus de force possible sans provoquer d'aération excessive de la solution, ni d'éclaboussures.

7.6 Doser la solution du blanc avec de l'acide chlorhydrique (5.3), versé à raison de 2 ml/min, en utilisant le système de dosage potentiométrique.

NOTE — On attend deux points d'inflexion avec les points d'équivalence correspondants. Le premier correspond à l'hydroxyde de potassium (KOH) libre, le second à une petite quantité de carbonate de potassium (K_2CO_3) généralement présent dans le KOH vendu dans le commerce.

7.7 Noter le premier point d'inflexion.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-13d7276dfc71/iso-6293-2-1998>

NOTE — On peut ajouter une dose d'acide chlorhydrique dans le blanc au préalable pour accélérer le dosage.

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.

Tableau 1 — Masse de la prise d'essai

Indice de saponification présumé mg KOH/g	Masse de la 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

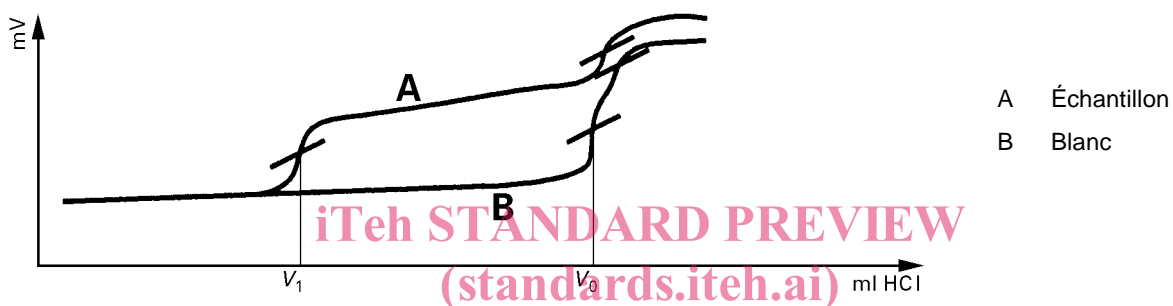
8.2 Détermination

8.2.1 Peser la prise d'essai à 0,01 g près, dans la fiole conique (6.1). Ajouter 25 ml ± 1 ml de butan-2-one (5.4), puis 25 ml ± 0,03 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (5.2) mesurés dans une burette ou dans une pipette (voir note 1 relative à 7.2). Dissoudre les échantillons difficiles à dissoudre en premier, dans 15 ml à 25 ml de xylène (5.9), avant d'ajouter la butan-2-one.

8.2.2 Adapter le réfrigérant à la fiole et chauffer pendant 30 min à reflux (voir note 2 relative à 7.2). Arrêter le chauffage et ajouter immédiatement 50 ml d'essence pétrolière (5.5) (voir notes 3 et 4 relatives à 7.2) en la faisant couler avec précaution dans le réfrigérant (retirer le réfrigérant s'il est du type champignon).

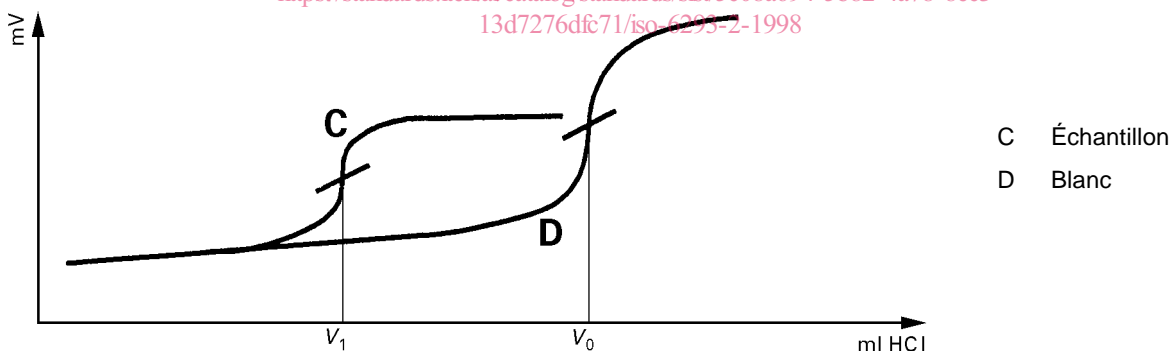
8.2.3 Titrer la solution pendant qu'elle est chaude, sans la réchauffer, sans ajouter de produit de dosage au préalable, avec la solution d'acide chlorhydrique (5.3) de la manière décrite en 7.6 et 7.7. La figure 2 représente une courbe de dosage complète.

NOTE — Les lectures de potentiels sont relativement constantes. Avant ajout du produit de dosage, la lecture est à – 520 mV. Le premier point d'inflexion est moyennement net, et a lieu à environ – 300 mV. Le second point d'inflexion est extrêmement marqué et a lieu à environ 50 mV.



a) Avec utilisation de l'hydroxyde de potassium (KOH) avec carbonate

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c08a694-5b82-4a78-8ec3-13d7276dfc71/iso-6293-2-1998>



b) Avec utilisation de l'hydroxyde de potassium (KOH) sans carbonate

Figure 2 — Exemples de courbes de dosage

9 Calculs

Calculer l'indice de saponification, SN, en milligrammes de KOH par gramme d'échantillon, à l'aide de l'équation 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;