
**Produits pétroliers — Dosage de l'eau —
Méthode de titrage Karl Fischer par
coulométrie**

*Petroleum products — Determination of water — Coulometric Karl Fischer
titration method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 12937:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5632b87b-b6bf-406b-a1da-0de841bfc264/iso-12937-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5632b87b-b6bf-406b-a1da-0de841bfc264/iso-12937-2000>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 12937:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5632b87b-b6bf-406b-a1da-0de841bfc264/iso-12937-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5632b87b-b6bf-406b-a1da-0de841bfc264/iso-12937-2000>

© ISO 2000

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.ch
Web www.iso.ch

Imprimé en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	2
4 Produits et réactifs	2
5 Appareillage	3
6 Échantillonnage et préparation de l'échantillon (voir annexe A)	3
7 Préparation de l'appareillage	4
8 Essai de vérification de l'appareillage	5
9 Mode opératoire	5
10 Calculs	5
11 Expression des résultats	6
12 Fidélité	6
13 Rapport d'essai	6
Annexe A (normative) Manipulation de l'échantillon	8
Annexe B (informative) Méthode d'essai alternative utilisant une détermination volumétrique de la taille de l'échantillon	11

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

La Norme internationale ISO 12937 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 résolution des divergences*.

L'annexe A constitue un élément normatif de la présente Norme internationale. L'annexe B est donnée seulement à titre d'information.

[ISO 12937:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5632b87b-b6bf-406b-a1da-0de841bfc264/iso-12937-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5632b87b-b6bf-406b-a1da-0de841bfc264/iso-12937-2000>

Produits pétroliers — Dosage de l'eau — Méthode de titrage Karl Fischer par coulométrie

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'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 utilisation.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage direct de l'eau dans les produits pétroliers dont le point d'ébullition est inférieur à 390 °C. Elle couvre la gamme des fractions massiques allant de 0,003 % (m/m) à 0,100 % (m/m). Elle ne s'applique pas aux essences contenant des cétones ni aux fuel-oils résiduels.

La présente Norme internationale peut être applicable aux huiles de base lubrifiantes. Cependant, la fidélité n'a pas été établie pour ces produits.

La fidélité donnée à l'article 12 est basée sur des données obtenues avec une cellule double et un jeu de deux solutions d'électrolytes.

NOTE 1 Lorsqu'elles sont associées à des réactions de condensation ou d'oxydoréduction, un certain nombre de substances et de catégories de composés peuvent interférer pendant le dosage de l'eau par la méthode Karl Fischer. Dans le cas des produits pétroliers, les interférences les plus courantes sont celles de l'hydrogène sulfuré et du soufre sous forme de mercaptans. Cependant, si ces derniers se trouvent à des fractions massiques de soufre inférieures à 0,003 % (m/m), ils ne provoquent pas d'interférences significatives entre 0,003 % (m/m) et 0,100 % (m/m) de teneur en eau. Les autres composés soufrés organiques que l'on trouve couramment, tels que les sulfures, les disulfures et les thiophènes, n'interfèrent pas.

NOTE 2 L'annexe B donne à titre d'information un autre mode opératoire pour le dosage direct de l'eau dans les produits pétroliers dans la gamme de 0,003 % (V/V) à 0,100 % (V/V). Les limites d'utilisation de cette méthode alternative de mesure du volume sont décrites dans l'annexe B.

NOTE 3 Pour les besoins de la présente Norme internationale, les termes «% (m/m)» et «% (V/V)» sont utilisés pour représenter respectivement les fractions massiques et les fractions volumiques d'un produit.

2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

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*.

3 Principe

Un échantillon est examiné visuellement (voir 6.2.1). S'il est clair et limpide et s'il ne présente ni particules en suspension ni gouttelettes d'eau lorsqu'on le fait tourbillonner, une prise d'essai pesée est injectée dans la cellule de titrage d'un appareil coulométrique Karl Fischer dans lequel l'iode nécessaire à la réaction de Karl Fischer est générée coulométriquement à l'anode. Une fois toute l'eau titrée, on détecte l'iode en excès par un détecteur potentiométrique de point final et on termine le titrage. D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole d'iode réagit avec une mole d'eau, et la quantité d'eau est donc proportionnelle au courant intégré total d'après la loi de Faraday.

Si l'échantillon n'est pas clair et limpide, ou s'il présente des gouttelettes d'eau ou des particules en suspension lorsqu'on le fait tourbillonner, on ajoute un volume d'une solution de dioctylsulfosuccinate de sodium avant de l'homogénéiser au moyen d'un mélangeur. On procède alors de la même façon que précédemment sur une prise d'essai pesée.

4 Produits et réactifs

4.1 Tamis moléculaire en granulés, du type 4A

Activer le tamis moléculaire dans un four réglé entre 200 °C et 250 °C pendant 4 h. Le transvaser immédiatement dans un récipient étanche et sec ou dans un dessiccateur, puis laisser refroidir.

4.2 Xylène, de qualité analytique.

Déshydrater le xylène en lui ajoutant du tamis moléculaire activé (4.1) à raison de 100 g environ pour 2 l de xylène. Laisser reposer une nuit.

4.3 Réactifs Karl Fischer

Utiliser des réactifs du commerce répondant aux prescriptions de performance décrites à l'article 8.

4.3.1 Solution d'électrolyte d'anode (anolyte)

Mélanger 6 parties par volume de solution d'anode Karl Fischer avec 4 parties par volume de xylène anhydre (4.2).

NOTE On peut mélanger la solution d'anode Karl Fischer et le xylène dans d'autres proportions à condition que les critères en matière de performance décrits à l'article 8 soient respectés.

4.3.2 Solution d'électrolyte de cathode (catholyte)

Utiliser une solution de cathode Karl Fischer disponible dans le commerce.

4.3.3 **Solution Karl Fischer unique**, pour utilisation à la place des solutions d'électrolyte (4.3.1 et 4.3.2) dans le cas des cellules avec ou sans diaphragme.

4.4 Dioctylsulfosuccinate de sodium, de qualité analytique.

NOTE 1 Le dioctylsulfosuccinate de sodium est également commercialisé sous les noms d'ester dioctylique de l'acide sodium sulfosuccinique, et de sel disodique de dioctylsulfosuccinate.

NOTE 2 On peut utiliser d'autres agents tensioactifs anioniques à la place du dioctylsulfosuccinate de sodium, à condition qu'ils répondent aux critères de l'annexe normative A.

4.4.1 Solution de dioctylsulfosuccinate de sodium

Sécher le dioctylsulfosuccinate de sodium (4.4) dans un four pendant 4 h à une température comprise entre 105 °C et 110 °C. Transférer le ensuite immédiatement dans un flacon séché fermant hermétiquement ou dans un dessiccateur, et laisser refroidir. Après refroidissement, dissoudre 10 g de ce dioctylsulfosuccinate de sodium

séché dans du xylène anhydre (4.2) et compléter jusqu'à 100 ml avec ce même solvant. La fraction massique d'eau dans cette solution doit être inférieure à 0,010 % (*m/m*) lorsqu'elle est vérifiée selon la procédure décrite à l'article 9.

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

5 Appareillage

5.1 Appareil automatique de titrage coulométrique Karl Fischer, répondant aux critères donnés à l'article 8.

5.2 Mélangeur sans aération, répondant aux critères d'homogénéisation donnés en A.3.

NOTE On peut utiliser soit les mélangeurs internes, soit les mélangeurs par circulation semblables à ceux utilisés pour les récipients à échantillonnage automatique, à condition qu'ils répondent aux critères de l'annexe A.

5.3 Seringues, en verre, avec aiguilles de longueur suffisante pour que la pointe puisse plonger sous la surface de l'anolyte lorsqu'elles sont insérées à travers le septum de l'orifice d'injection. Le diamètre intérieur des aiguilles utilisées doit être le plus petit possible, mais suffisant pour empêcher tout problème de contre-pression ou de blocage pendant l'échantillonnage.

NOTE 1 Des aiguilles de diamètre intérieur compris entre 0,5 mm et 0,8 mm se sont révélées appropriées.

NOTE 2 Il est recommandé d'utiliser des seringues des tailles suivantes:

- a) 10 µl à aiguille fixe, pour le contrôle périodique des performances de l'appareil de titrage,
- b) 1 ml ou 2 ml pour les échantillons de produits pétroliers, et
- c) 10 ml pour l'injection de la solution de dioctylsulfosuccinate de sodium dans des produits pétroliers qui ne sont pas clairs et limpides, ou qui contiennent de l'eau libre ou des particules en suspension.

5.4 Balance, permettant de peser à $\pm 0,1$ mg près.

5.5 Fiole jaugée, de 100 ml de capacité.

5.6 Flacons à fermeture hermétique ou **dessiccateurs**, pour conserver le tamis moléculaire activé et le dioctylsulfosuccinate de sodium séché.

5.7 Étuves, pouvant fonctionner à des températures comprises entre 105 °C et 110 °C et entre 200 °C et 250 °C.

5.8 Bain de refroidissement, si nécessaire, pouvant répondre aux exigences de 6.2.8.

5.9 Thermomètre, capable de mesurer la température de l'échantillon à 1 °C près.

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

6.1 Échantillonnage

Prélever les échantillons conformément à l'ISO 3170, à l'ISO 3171 ou à une norme nationale équivalente.

Si l'échantillonnage est effectué manuellement, utiliser une bouteille en verre borosilicaté clair. Si une technique de prélèvement automatique est utilisée, soit prélever une partie de l'échantillon pour doser l'eau, soit traiter tout l'échantillon reçu comme décrit en 6.2.4.

6.2 Préparation de l'échantillon

6.2.1 Si l'échantillon est contenu dans un récipient opaque ou ne permettant pas l'examen visuel, il convient de le traiter comme s'il n'était pas clair et limpide (voir 6.2.4). Il est recommandé de ne pas le transvaser dans un autre récipient.

6.2.2 Immédiatement avant l'analyse, agiter vigoureusement l'échantillon à la main pendant 30 s, puis l'examiner après décantation des bulles d'air. Pour cela, tenir l'échantillon vers la lumière et rechercher la présence d'un trouble ou d'un défaut de clarté, puis le faire tourbillonner et examiner à la fois le fond du tourbillon produit et le fond du récipient d'échantillon, afin d'y déceler la présence de gouttelettes d'eau ou de particules en suspension. Apprécier visuellement la limpidité et noter le caractère clair et limpide ou non clair et limpide. Noter la présence éventuelle de gouttelettes d'eau ou de particules en suspension lorsque le remous a été provoqué.

6.2.3 Si l'échantillon est déclaré clair et limpide, et libre de gouttelettes d'eau et de particules en suspension, procéder selon 9.

6.2.4 Si l'échantillon est déclaré non clair et limpide, ou si la présence de gouttelettes d'eau et de particules a été notée en le faisant tourbillonner, procéder selon 6.2.5 à 6.2.8.

NOTE La fidélité de cette méthode, dans le cas d'échantillons qui ne sont pas clairs et limpides, dépend étroitement de l'efficacité de l'étape d'homogénéisation. Celle-ci est contrôlée régulièrement, voir l'annexe normative A.

6.2.5 Utiliser une seringue propre et sèche (5.3), de 10 ml, pour ajouter un volume de solution de dioctylsulfosuccinate de sodium (4.4.1), en suivant la procédure donnée dans l'annexe A.

NOTE Il n'est pas nécessaire de corriger la teneur en eau de l'échantillon par rapport à la teneur en eau de la solution de dioctylsulfosuccinate de sodium, cette dernière étant négligeable.

6.2.6 Noter la température de l'échantillon en degrés Celsius immédiatement avant de le mélanger.

6.2.7 Pour être sûr de son homogénéité, mélanger l'échantillon dans son récipient d'origine immédiatement avant l'analyse. On doit adopter les conditions de mélange (durée, vitesse et position du mélangeur par rapport au fond du récipient) établies selon la procédure décrite en A.3 et convenant à la nature et à la taille de l'échantillon. Le volume de l'échantillon ainsi que la teneur en eau de l'échantillon ne doivent pas dépasser les valeurs maximales validées en A.3.

6.2.8 Noter la température de l'échantillon de laboratoire en degrés Celsius immédiatement après l'avoir mélangé. La différence entre cette température et celle relevée en 6.2.6 ne doit pas dépasser 2 °C, sinon il peut se produire une perte de légers ou d'eau. Dans le cas où l'on ne parvient pas à respecter ce critère, placer l'échantillon dans un bain de refroidissement (5.8) avant de procéder à 6.2.6.

7 Préparation de l'appareillage

7.1 À cause de la réaction connue de l'acétone et d'autres cétones avec le réactif de Karl Fischer, l'utilisation de ces solvants n'est pas autorisée pour sécher les appareillages, les seringues pour échantillons, les homogénéisateurs et les récipients d'échantillons.

7.2 Suivre les instructions du fabricant pour préparer et faire fonctionner l'appareil de titrage.

7.3 Sceller hermétiquement les joints et les raccords à la cellule de dosage, pour empêcher l'humidité atmosphérique d'y pénétrer.

7.4 Si une seule solution Karl Fischer (4.3.3) est utilisée, ajouter cette solution à la cellule.

7.5 Si des solutions d'électrolyte séparées sont utilisées, ajouter l'anolyte (4.3.1) au compartiment extérieur de la cellule de dosage jusqu'au niveau recommandé par le fabricant. Ajouter le catholyte (4.3.2) au compartiment intérieur de la cellule de dosage jusqu'à un niveau qui soit inférieur de 2 mm à 3 mm à celui de l'anolyte.

7.6 Mettre en marche l'appareil de titrage et l'agitateur. Titrer l'humidité résiduelle dans la cellule de dosage jusqu'au point final. Ne pas aller plus loin dans la procédure avant que le courant résiduel (ou taux de titrage résiduel) soit constant et inférieur à la valeur maximale recommandée par le fabricant de l'instrument (voir note ci-après).

NOTE Le fait qu'un courant résiduel reste élevé pendant une période prolongée peut être dû à la présence d'humidité sur les parois internes de la cellule de titrage. Si l'on remue doucement la cellule, la solution électrolyte lavera les parois intérieures. Il convient de vérifier de même toutes les connexions pour s'assurer que l'humidité atmosphérique n'entre pas dans la cellule. Il est recommandé de laisser l'appareil de titrage allumé en permanence afin de garder le courant résiduel à un niveau toujours bas.

7.7 Si le récipient a été contaminé par un produit pétrolier, nettoyer avec précaution les compartiments de l'anode et de la cathode avec du xylène (4.2). Si le fritté se bouche, nettoyer avec précaution avec du xylène (4.2). Ne pas utiliser d'acétone ou d'autres cétones pour nettoyer ou sécher l'appareillage.

8 Essai de vérification de l'appareillage

Le titrage de l'eau dépend directement du nombre de coulombs consommés. Toutefois, la performance des réactifs diminue avec le temps et doit être contrôlée périodiquement en injectant exactement 10 µl d'eau (4.5). Il est suggéré d'effectuer ce contrôle chaque fois que des réactifs frais sont utilisés, et ensuite toutes les 10 injections. Remplacer les solutions d'anolyte (4.3.1) et de catholyte (4.3.2), ou la solution unique Karl Fischer (4.3.3) dans les cas suivants:

- le résultat d'une injection de 10 µl d'eau n'est pas dans l'intervalle $10\,000\ \mu\text{g} \pm 200\ \mu\text{g}$, ou est élevé de façon persistante;
- un courant résiduel instable, ou séparation de phase dans le compartiment externe ou présence d'une pellicule de produit pétrolier recouvrant les électrodes;
- le volume total de produit pétrolier dans la cellule de dosage dépasse le tiers du volume de l'anolyte;
- l'appareil de titrage affiche des messages d'erreur indiquant qu'il faut changer les électrolytes (voir les instructions du fabricant).

9 Mode opératoire

Immédiatement après avoir préparé l'échantillon (voir 6.2), utiliser une seringue propre et sèche (5.3) pour soutirer au moins trois prises d'essai de l'échantillon de laboratoire et les jeter. Soutirer immédiatement une prise d'essai de 1 ml à 2 ml de l'échantillon de laboratoire, nettoyer l'aiguille avec un papier absorbant et peser la seringue et son contenu à 0,1 mg près. Introduire l'aiguille par le septum de l'orifice d'introduction, commencer le titrage, et, l'aiguille étant juste au-dessous de la surface du liquide, injecter toute la prise d'essai. Retirer la seringue, essuyer l'aiguille avec un papier absorbant propre et peser de nouveau la seringue à 0,1 mg près. Une fois le point final atteint, noter la quantité d'eau titrée indiquée sur l'afficheur de l'appareil de titrage (5.1).

10 Calculs

Calculer la fraction massique d'eau, w , exprimée en pourcentage, au moyen de l'équation suivante:

$$w = \frac{100m_2}{m_1 \times 10^6}$$

$$= \frac{m_2}{m_1 \times 10^4}$$