

NORME
INTERNATIONALE

ISO
6296

Première édition
2000-08-15

Corrigée et réimprimée
2000-12-15

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

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

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6296:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-
b1e08a298337/iso-6296-2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000)



Numéro de référence
ISO 6296:2000(F)

© ISO 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 6296:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000>

© 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	1
4 Produits et réactifs	2
5 Appareillage	3
6 Échantillonnage et préparation de l'échantillon (voir annexe A)	4
7 Mode opératoire	5
8 Calculs	6
9 Expression des résultats	7
10 Fidélité	7
11 Rapport d'essai	7
Annexe A (normative) Manipulation des échantillons	8

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6296:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000>

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 6296 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.

[ISO 6296:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cb318a9-3bed-4587-8bff-b1e08a298337/iso-6296-2000>

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

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 des teneurs allant de 0,003 % (m/m) à 0,100 % (m/m).

La présente Norme internationale peut s'appliquer aux produits pétroliers ayant un point d'ébullition supérieur à 390 °C et aux huiles de base lubrifiantes. Cependant, la fidélité n'a pas été établie pour ces produits.

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 concentrations inférieures à 0,003 % (m/m) en soufre, 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 Pour les besoins de la présente Norme internationale, l'expression «% (m/m)» est utilisée pour désigner la fraction massique.

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 gouttelettes d'eau, ni particules en suspension lorsqu'on le fait tourbillonner, une prise d'essai pesée est injectée dans la cellule de titrage d'un appareil potentiométrique Karl Fischer contenant un solvant mixte. L'eau présente est titrée jusqu'au point final potentiométrique avec un réactif Karl Fischer. Si l'échantillon n'est pas clair et limpide, ou qu'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, de type 4A

Activer le tamis moléculaire dans un four pendant 4 h à une température comprise entre 200 °C et 250 °C. Le transvaser immédiatement dans un flacon sec fermant hermétiquement ou dans un dessiccateur, et 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. Laisser reposer une nuit.

4.3 Réactifs Karl Fischer

Utiliser des réactifs disponibles dans le commerce répondant aux critères ci-après.

4.3.1 Réactif Karl Fischer contenant de la pyridine, d'équivalent nominal en eau de 5 mg d'eau/millilitre de réactif (5 mg/ml). Ce réactif doit être à base de méthanol ou de méthoxy-2 éthanol. Le réactif Karl Fischer doit présenter un équivalent en eau minimal de 3 mg/ml lorsqu'il est dosé conformément à 7.1. Utiliser le solvant prescrit en 4.8.1 avec ce réactif.

4.3.2 Réactif Karl Fischer sans pyridine, contenant de l'iode, du dioxyde de soufre et une amine inodore, d'équivalent nominal en eau de 5 mg/ml. Ce réactif Karl Fischer doit présenter un équivalent en eau minimal de 3 mg/ml lorsqu'il est dosé conformément à 7.1. Utiliser le solvant prescrit en 4.8.2 avec ce réactif.

4.3.3 Réactif Karl Fischer spécialement formulé pour les cétones, d'équivalent nominal en eau de 5 mg/ml. Ce réactif Karl Fischer doit présenter un équivalent en eau minimal de 3 mg/ml lorsqu'il est dosé conformément à 7.1. Utiliser le solvant prescrit en 4.8.3 avec ce réactif.

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 sodique 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 A.

4.4.1 Solution de dioctylsulfosuccinate de sodium

Sécher le dioctylsulfosuccinate (4.4) de sodium dans un four pendant 4 h à une température comprise entre 105 °C et 110 °C. Le transférer 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 en 7.2.

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

4.6 Méthanol, spécialement déshydraté pour l'analyse de Karl Fischer, de teneur en eau inférieure à 0,05 % (*m/m*).

4.7 *N*-éthyl pipéridine, de qualité analytique.

4.8 Solvant de titrage

Utiliser le solvant prescrit en 4.8.1 avec le réactif Karl Fischer contenant de la pyridine (4.3.1), le solvant prescrit en 4.8.2 avec le réactif Karl Fischer sans pyridine (4.3.2) et le solvant prescrit en 4.8.3 avec le réactif Karl Fischer pour cétones (4.3.3).

4.8.1 Solvant de titrage pour le réactif Karl Fischer contenant de la pyridine

Dans un flacon en verre fermant hermétiquement, mélanger 40 ml de *N*-éthyl pipéridine (4.7), 20 ml de méthanol (4.6) et 40 ml de réactif Karl Fischer contenant de la pyridine (4.3.1). Laisser ce mélange reposer une nuit, puis y ajouter 200 ml de xylène anhydre (4.2). Si nécessaire, ajouter de nouveau du méthanol jusqu'à obtenir une seule phase.

4.8.2 Solvant de titrage pour le réactif Karl Fischer sans pyridine

Mélanger une partie en volume de solvant sans pyridine disponible dans le commerce, contenant du dioxyde de soufre et une amine inodore dans du méthanol, avec une partie en volume de xylène anhydre (4.2). Conserver dans un flacon en verre fermant hermétiquement.

4.8.3 Solvant de titrage pour le réactif Karl Fischer spécialement formulé pour les cétones

Mélanger quatre parties en volume de solvant Karl Fischer pour titrage en présence de cétones avec quatre parties en volume de xylène anhydre (4.2) et deux parties en volume de *N*-éthyl pipéridine (4.7). Conserver dans un flacon en verre fermant hermétiquement.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5 Appareillage

5.1 Appareil de titrage Karl Fischer, utilisant le point final potentiométrique

NOTE Des appareils de titrage Karl Fischer existent dans le commerce, certains d'entre eux arrêtent automatiquement le titrage lorsque le point final est atteint. Les fabricants de ces appareils en fournissent les instructions d'utilisation, et celles-ci ne sont pas reprises ici.

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 de tailles suivantes:

- a) 10 µl à aiguille fixe, pour le contrôle périodique des performances de l'appareil de titrage;
- b) 5 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, 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 non 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 7.2.

6.2.4 Si l'échantillon est déclaré non clair et non 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 annexe 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 de celle de la solution de dioctylsulfosuccinate de sodium, la teneur en eau de 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. 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 dans 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 Mode opératoire

7.1 Étalonnage du réactif Karl Fischer

7.1.1 Le réactif Karl Fischer doit être étalonné chaque jour avant utilisation. Adopter la même procédure d'étalonnage pour le système titrant/solvant contenant de la pyridine, le système titrant/solvant sans pyridine et le système titrant/solvant spécialement formulé pour les cétones.

7.1.2 Ajouter suffisamment de solvant de titrage approprié (4.8) (contenant de la pyridine, sans pyridine ou spécialement formulé pour les cétones) dans la cellule de titrage (5.1) propre et sèche pour couvrir les électrodes. Boucher tous les orifices de la cellule, mettre l'agitateur électromagnétique en marche et le régler de manière à obtenir une agitation douce et régulière. Mettre le circuit de l'indicateur en marche puis ajouter avec la burette le titrant de Karl Fischer jusqu'à atteindre le point final. Faire tourbillonner le contenu de la cellule de manière à déshydrater ses parois internes. Si nécessaire, ajouter de nouveau du réactif jusqu'à atteindre un point final se maintenant pendant au moins 15 s. Recommencer ces étapes de mise en tourbillon et de titrage jusqu'à déshydratation complète des parois de la cellule.

7.1.3 Remplir une seringue (5.3) de 10 µl d'eau en prenant soin d'éliminer les bulles d'air. Éliminer toute trace d'eau restant sur la surface extérieure de l'aiguille en l'essuyant avec un papier absorbant. Injecter le contenu de la seringue dans le solvant de titrage préalablement ajusté à son point final, en veillant à placer la pointe de l'aiguille sous la surface du solvant. Reboucher immédiatement la cellule de titrage. Titrer l'eau avec le réactif de Karl Fischer jusqu'à obtenir un point final persistant et se maintenant pendant au moins 15 s. Ne pas secouer la cellule après addition de l'eau. Noter le volume de titrant nécessaire pour atteindre le point final au 0,01 ml le plus proche.

7.1.4 Calculer l'équivalent en eau du réactif Karl Fischer à l'aide de l'équation suivante:

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

où

F est l'équivalent en eau du réactif Karl Fischer, en milligrammes par millilitre (mg/ml);

V est le volume d'eau ajoutée, en microlitres (µl) (en admettant que 1 µl d'eau pèse 1 mg);

T est le volume du réactif Karl Fischer utilisé pour le titrage, en millilitres (ml).

7.1.5 Recommencer les étapes 7.1.3 et 7.1.4, pour obtenir un résultat en double. Si l'écart existant entre les deux valeurs est supérieur à 2 % relatif, rejeter le contenu de la cellule de titrage. Y placer un nouveau volume de solvant de titrage approprié et recommencer la procédure d'étalonnage à partir de l'étape 7.1.2. Si les résultats obtenus sur deux nouvelles prises d'essai d'eau s'écartent de nouveau de plus de 2 % relatif, il est probable que le réactif de Karl Fischer, et/ou le solvant de titrage, sont périmés. Les remplacer par des réactifs frais, puis recommencer à partir de l'étape 7.1.2.

7.1.6 Calculer et noter la valeur moyenne d'équivalent en eau.

7.2 Prise d'essai

7.2.1 Mélanger l'échantillon de laboratoire conformément à l'article 6.

7.2.2 Ajouter du solvant de titrage frais dans la cellule de titrage, avec pyridine, sans pyridine, ou spécialement formulé pour les cétones, selon le cas, puis titrer le solvant jusqu'au point final comme indiqué en 7.1.2. Bien que