
**Produits pétroliers — Détermination de
l'indice de base — Méthode par titrage
potentiométrique à l'acide perchlorique**

*Petroleum products — Determination of base number — Perchloric acid
potentiometric titration method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 3771:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 3771:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

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.org
Web www.iso.org

Publié 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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 du présent document 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.

L'ISO 3771 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 3771:1994), qui a fait l'objet d'une révision technique.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 3771:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3771:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>

Produits pétroliers — Détermination de l'indice de base — Méthode par titrage potentiométrique à l'acide perchlorique

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale peut impliquer 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 la présente Norme internationale 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 Norme internationale spécifie une méthode permettant de déterminer les constituants basiques dans les produits pétroliers, par titrage potentiométrique au moyen d'acide perchlorique dans de l'acide acétique glacial.

Les constituants qui peuvent être considérés comme ayant des propriétés basiques comprennent les bases organiques et inorganiques, les composés aminés, les sels d'acides faibles (par exemple les savons), les sels basiques de bases polyacides et les sels de métaux lourds.

Les plages de valeurs des indices de base pour lesquelles les valeurs de fidélité de la méthode ont été établies sont:

- huiles fraîches: indice de base allant de 3 à 45;
- concentrats d'additifs: indice de base allant de 5 à 45;
- huiles usagées: indice de base allant de 3 à 30.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

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

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

indice de base

w_{BN}

quantité d'acide perchlorique, exprimée en équivalent de milligrammes d'hydroxyde de potassium, nécessaire pour titrer 1 g d'échantillon dissous dans le solvant spécifié de manière à obtenir un point d'inflexion bien défini, tel que spécifié dans la présente Norme internationale

4 Principe

L'échantillon est dissous dans un mélange essentiellement anhydre de toluène, d'acétone et d'acide acétique glacial, puis titré avec une solution volumétrique étalon d'acide perchlorique dans de l'acide acétique glacial avec un titrimètre potentiométrique. Une électrode en verre combinée pH-Ag/AgCl (6.2) est utilisée. Les valeurs relevées sur l'instrument de mesure sont reportées sur un graphique en fonction des volumes correspondants de la solution de titrage, et le point final correspond au dernier point d'inflexion de la courbe résultante.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau conforme au grade 3 de l'ISO 3696.

5.1 Acide acétique (CH_3COOH), glacial.

5.2 Anhydride acétique [$(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$].

5.3 Toluène.

5.4 Acétone.

5.5 Tris (hydroxyméthyl)-aminométhane (Tris) ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$).

5.6 Hydrogénophthalate de potassium ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

5.7 Bromure de tétraéthyl ammonium 0,4 mol, électrolyte. Utiliser un électrolyte approprié non aqueux dans l'électrode. Le bromure de tétraéthyl ammonium (TEABr dans de l'éthylène glycol, 0,4 mol/l) est un exemple d'électrolyte adapté. En règle générale, suivre les instructions du fabricant pour l'utilisation de l'électrolyte dans l'électrode. Préparer une solution (0,4 mol/l) de TEABr dans de l'éthylène glycol.

5.8 Chlorure de lithium (LiCl). Les fabricants d'électrodes recommandent à titre d'alternative une solution saturée en chlorure de lithium dans de l'éthanol (dénaturé à 96 %). Dissoudre 70 g de LiCl dans 500 ml d'éthanol à température ambiante, en agitant pendant plusieurs heures.

5.9 Solvant de titrage. Ajouter 6 volumes de toluène (5.3) à 3 volumes d'acide acétique (5.1) à 1 volume d'acétone (5.4).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66dbb7f6-32dc-4ebf-a83e-878005befde8/iso-3771-2011>

5.10 Acide perchlorique (HClO_4), solution acétique normale en volume à 0,1 mol/l.

5.10.1 Un mélange à 0,1 mol/l d'acide acétique et d'acide perchlorique est disponible dans le commerce. Il peut, si nécessaire, être préparé avec de l'acide perchlorique concentré (HClO_4), de l'acide acétique et de l'anhydride acétique. L'acide perchlorique est disponible à différentes concentrations, la quantité requise d'anhydride acétique dépend de la concentration. Trois options usuelles figurent dans le Tableau 1. Lors de la préparation du mélange, dissoudre d'abord la quantité nécessaire d'acide perchlorique dans 500 ml d'acide acétique, ajouter la quantité appropriée d'anhydride acétique et diluer à 1 l avec de l'acide acétique.

Stocker cette solution au moins 24 h avant l'étalonnage.

AVERTISSEMENT — Cette solution d'acide perchlorique n'est pas dangereuse dans les conditions de l'essai, mais l'acide perchlorique concentré est un oxydant puissant à l'état sec ou lorsqu'il est chauffé. Éviter absolument tout contact avec des matières organiques dans des conditions qui pourraient entraîner un séchage ou un chauffage. En cas de déversement accidentel, laver immédiatement et minutieusement à l'eau.

NOTE Éviter tout excès d'anhydride acétique afin de prévenir l'acétylation des amines primaires ou secondaires susceptibles d'être présentes dans l'échantillon testé.

Tableau 1 — Volumes de dilution de l'acide perchlorique et de l'anhydride acétique basés sur les concentrations d'acide perchlorique

Concentration d'acide perchlorique % (m/m) ^a	Ajout d'acide perchlorique ml	Anhydride acétique ml
70 à 72	8,5	30
60 à 62	10,2	35
57	11,8	40

^a Pour les besoins de la présente Norme internationale, l'expression «% (m/m)» est utilisée pour désigner la fraction massique des produits.

5.10.2 L'étalonnage peut être effectué en utilisant soit du tris (hydroxyméthyl)-aminométhane (5.5), soit de l'hydrogénophthalate de potassium (5.6), comme décrit ci-dessous. Des solutions certifiées disponibles dans le commerce peuvent être utilisées à la place de l'étalonnage.

a) Procédure A utilisant le tris (hydroxyméthyl)-aminométhane (5.5)

Sécher du tris (hydroxyméthyl)-aminométhane sur du gel de silice dans un dessiccateur (au moins 24 h à température ambiante). Mesurer environ 0,05 g de tris (hydroxyméthyl)-aminométhane à 0,1 mg près et le dissoudre dans 60 ml d'acide acétique. Titrer la solution avec de l'acide perchlorique (5.10) en utilisant le système d'électrodes et les méthodes indiquées en 8.1 à 8.4 et en 9.3 à 9.6. Détecter le point final selon la méthode utilisée pour déterminer l'indice de base (10.1). Ajuster le titrage chaque fois qu'une nouvelle solution de titrage est préparée ou au moins une fois par semaine.

b) Procédure B utilisant l'hydrogénophthalate de potassium (5.6)

Sécher une quantité d'hydrogénophthalate de potassium (5.6) pendant 2 h dans une étuve à 120 °C et laisser refroidir dans un dessiccateur. Dissoudre 0,1 g à 0,2 g d'hydrogénophthalate de potassium pesé à 0,1 mg près et dans 60 ml d'acide acétique (5.1). Titrer avec la solution d'acide perchlorique (5.10.1) en appliquant la méthode appropriée (voir la procédure A ci-dessus). Ajuster le titrage chaque fois qu'une nouvelle solution de titrage est préparée ou au moins une fois par semaine.

5.10.3 Le calcul de la concentration est effectué comme décrit ci-dessous.

a) Procédure A utilisant le tris (hydroxyméthyl)-aminométhane (5.5)

Calculer la concentration, $c_{0(\text{Tris})}$, en moles par litre, de la solution d'acide perchlorique à partir de l'Équation (1).

$$c_{0(\text{Tris})} = \frac{m_{\text{Tris}} \times f_c}{121,14 \times V_{\text{pa}}} \quad (1)$$

où

m_{Tris} est la masse de tris (hydroxyméthyl)-aminométhane (5.5), exprimée en milligrammes;

f_c est le facteur de correction calculé à partir de la concentration donnée dans le certificat/100;

121,14 est la masse molaire du tris (hydroxyméthyl)-aminométhane (5.5), exprimée en milligrammes par millimole;

V_{pa} est le volume de solution d'acide perchlorique utilisé, exprimé en millilitres.

b) Procédure B utilisant l'hydrogénophthalate de potassium (5.6)

Calculer la concentration, $c_{0(KHP)}$, en moles par litre, de solution d'acide perchlorique à partir de l'Équation (2).

$$c_{0(KHP)} = \frac{m_{KHP} \times f_c}{204,22 \times V_{pa}} \quad (2)$$

où

m_{KHP} est la masse d'hydrogénophthalate de potassium (5.6), exprimée en milligrammes;

f_c est le facteur de correction calculé à partir de la concentration donnée dans le certificat/100;

204,22 est la masse molaire de l'hydrogénophthalate de potassium (5.6), exprimée en milligrammes par millimole;

V_{pa} est le volume de solution d'acide perchlorique utilisé, exprimé en millilitres.

6 Appareillage

6.1 Appareil de titrage potentiométrique. Des appareils de titrage, contrôlés de manière acceptable par un microprocesseur, existent avec des burettes automatiques; ils assurent un titrage rapide et fiable en opération de routine. Ils effectuent automatiquement le titrage, la représentation graphique et l'évaluation de la courbe. Les burettes automatiques doivent avoir une précision égale à au moins 1/5 000 du volume réel balayé des cylindres pour assurer une précision appropriée. Le titrage de l'acide perchlorique à 0,1 mol/l peut être effectué par ajouts identiques en volume (incréments) ou, selon le développement de la courbe, par ajouts de volumes variables (dynamiques). Les deux méthodes de dosage sont valables, néanmoins, une distribution optimale des points de mesure ne peut être obtenue que si le titrage s'effectue de façon dynamique. Suivre les recommandations du fabricant pour l'ajustement des paramètres de titrage.

6.2 Électrode en verre combinée pH-Ag/AgCl, pour une utilisation en milieu anhydre. Les effets électrostatiques sont une source fréquente de problèmes (interférences, signaux fluctuants, réponse d'ajustement médiocre) lorsque des électrodes de pH sont utilisées en milieu non aqueux. L'électrode de pH en verre doit remplir les critères suivants afin de minimiser les interférences et d'améliorer l'exactitude et la fiabilité des mesures. Utiliser une électrode combinée avec une faible résistance de membrane (de l'ordre de 100 MΩ à 200 MΩ). L'électrode de référence intégrée doit avoir un diaphragme à manchon flexible afin de faciliter le nettoyage du diaphragme. Cela garantira que la résistance du diaphragme de l'électrode de référence est minimale et que la protection complète de l'électrode est assurée. L'électrode de référence doit également posséder une cellule de référence Ag/AgCl. De plus, l'électrode de référence doit être protégée à l'intérieur afin que les effets électrostatiques restent indépendants du niveau du réactif (5.7 et 5.8).

6.3 Agitateur, mécanique ou électrique, à vitesse variable et à hélice ou à pale en matériau chimiquement inerte. Si un agitateur électrique est utilisé, il doit être relié à la terre de manière que l'allumage ou l'extinction du moteur n'entraîne pas de modification permanente de la lecture de l'instrument pendant le déroulement du titrage. Un agitateur magnétique à barreaux peut être utilisé s'il remplit les conditions déjà mentionnées.

6.4 Bêcher de titrage, de forme haute, d'une capacité appropriée.

6.5 Support de titrage, approprié pour le bêcher, les électrodes, l'agitateur et la burette.

NOTE Il est préférable d'utiliser un montage permettant le retrait du bêcher sans toucher aux électrodes, à la burette et à l'agitateur.

6.6 Balance, ayant une résolution de 0,001 g ou moins pour les valeurs d'indice de base allant jusqu'à 30 et de 0,000 1 g pour les valeurs d'indice de base supérieures à 30.

7 Préparation de l'échantillon d'essai

S'assurer que l'échantillon d'essai est représentatif, car tout sédiment peut être acide ou basique ou avoir absorbé un produit acide ou basique provenant de la phase liquide.

NOTE Si nécessaire, les échantillons pour laboratoire peuvent être chauffés jusqu'à 60 °C afin de faciliter le mélange. Les huiles usagées seront agitées vigoureusement pour assurer leur homogénéité avant de préparer l'échantillon d'essai.

8 Préparation du dispositif avec l'électrode

8.1 Préparation des électrodes

Retirer le bouchon du goulot de remplissage de l'électrode. S'assurer que le manchon en verre rôdé est bien en place en le poussant fermement vers le haut ou vers le bas (selon le type d'électrode). Faire légèrement tourner le manchon en verre rôdé et le pousser encore doucement vers l'intérieur. Laisser couler quelques gouttes d'électrolyte (pour rincer le diaphragme) et laisser l'électrolyte se répandre entre la surface du verre rôdé et la cellule intérieure du cœur. Verser l'électrolyte jusqu'en haut du goulot de remplissage de l'électrode. En plus de sa fonction primaire, l'électrolyte produit un champ électrique protégeant des interférences extérieures. Les électrodes de pH sont particulièrement sensibles aux interférences lorsqu'elles sont utilisées avec des solvants non aqueux. Il est par conséquent très important que le niveau de l'électrolyte soit le plus élevé possible. N'effectuer les mesurages et les titrages qu'après avoir enlevé le couvercle.

Préconditionner de nouvelles électrodes. Il a été constaté que l'immersion des électrodes neuves dans le mélange de solvant pendant 12 h est un procédé efficace. Le même procédé s'applique aux électrodes utilisées dans de l'eau (voir 8.3).

8.2 Entretien des électrodes

Laver minutieusement les électrodes avant un stockage de longue durée puis les conserver dans le même électrolyte qui sera utilisé pour les remplir. Obtenir le goulot de remplissage durant le stockage.

8.3 Essai des électrodes

S'il y a le moindre doute au sujet de la performance de l'électrode, par exemple lors de l'ajustement du titre, tester l'électrode avec une solution tampon, par exemple avec un tampon de pH normalisé (pH 4 et pH 7). Comme l'électrode est une électrode de pH pour les titrages acide/base, l'essai est différent d'un essai avec une électrode standard. Mesurer la différence de potentiel (utiliser l'échelle en mV) du titrimètre (ou un pH-mètre) entre deux solutions tampons avec un pH 4 et un pH 7. La performance appropriée donne une différence d'au moins 150 mV (50 mV/dpH).

Conditionner l'électrode après cet essai (voir 8.1).

8.4 Nettoyage des électrodes

Rincer minutieusement l'électrode avec le solvant entre les titrages (un rinçage au toluène puis à l'éther de pétrole, puis de nouveau au toluène, s'est avéré efficace). L'électrode ne doit pas être recouverte d'un film d'huile après le rinçage. Une immersion de l'électrode et un lavage automatique se sont avérés efficaces avec les différents échantillonneurs automatiques disponibles sur le marché.

9 Performance

9.1 Quantités d'échantillon

Choisir la masse de l'échantillon de manière à utiliser environ 5 ml de solution d'acide perchlorique à l'inflexion. Le Tableau 2 indique la masse de l'échantillon d'essai en fonction de l'indice de base total (3.1).