
NORME INTERNATIONALE



760

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer (Méthode générale)

Determination of water — Karl Fischer method (General method)

Première édition — 1978-12-01

ITeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 760:1978](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1a8f732f-45e2-4f95-9d23-8ec0b8396e76/iso-760-1978)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1a8f732f-45e2-4f95-9d23-8ec0b8396e76/iso-760-1978>

CDU 661 : (543.71 + 543.81)

Réf. n° : ISO 760-1978 (F)

Descripteurs : produit chimique, analyse chimique, dosage, eau, méthode volumétrique, méthode électrométrique, réactif de Karl Fischer.

Prix basé sur 12 pages

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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

Avant 1972, les résultats des travaux des comités techniques étaient publiés comme recommandations ISO; ces documents ont ensuite été transformés en Normes internationales. Compte tenu de cette procédure, le comité technique ISO/TC 47, après examen, fut d'avis que la Recommandation ISO/R 760-1968 pouvait, du point de vue technique, être transformée. La Norme internationale ISO 760-1978 remplaça donc la Recommandation ISO/R 760-1968.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1a8f732f-45e2-4f95-9d23-8ec0b8396e76/iso-760-1978>

Les comités membres des pays suivants avaient approuvé la Recommandation ISO/R 760-1968 :

Allemagne, R.F.	Espagne	Pologne
Australie	France	Portugal
Autriche	Hongrie	Roumanie
Belgique	Inde	Royaume-Uni
Chili	Israël	Tchécoslovaquie
Colombie	Italie	U.R.S.S.
Corée, Rép. de	Japon	Yougoslavie
Égypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	

Les comités membres des pays suivants l'avaient désapprouvée pour des raisons techniques :

Nouvelle-Zélande
U.S.A.

Le comité membre du pays suivant avait désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 760 en Norme internationale :

Pays-Bas

SOMMAIRE	Page
1 Objet et domaine d'application	1
2 Principe.	1
3 Réactions	1
4 Réactifs et produits.	1
5 Appareillage.	2
6 Titration visuelle	3
7 Titration électrométrique directe	4
8 Titration électrométrique en retour	5
9 Procès-verbal d'essai	7
Annexes	
A Étalonnage du réactif de Karl Fischer avec une solution méthanolique étalon d'eau	8
B Appareillage type pour titration visuelle ou pour titration électrométrique directe	9
C Appareillage type pour titration électrométrique en retour	11

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1a81732f-45e2-4b95-9d23-8ec0b8396e76/iso-760-1978>

iTeh STANDARD PREVIEW
 (standards.iteh.ai)

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 760:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1a8f732f-45e2-4f95-9d23-8ec0b8396e76/iso-760-1978>

Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer (Méthode générale)

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie une méthode générale, connue sous le nom de «méthode de Karl Fischer»^[1], de dosage de l'eau libre et de l'eau de cristallisation dans la plupart des produits chimiques, solides ou liquides, organiques ou inorganiques.

Des précautions sont nécessaires dans certains cas. Elles sont spécifiées, pour chaque produit, dans les Normes internationales correspondantes.

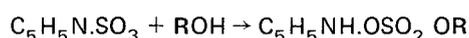
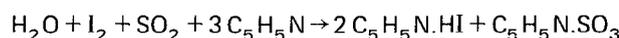
Deux modes de titrage sont spécifiés, selon que le point final de la réaction est déterminé par observation d'un virage (procédé visuel) ou par électrométrie. Le procédé visuel ne peut être utilisé que pour analyser des solutions non colorées et lorsqu'on ne dispose pas d'appareillage électrométrique; il s'agit toujours d'un titrage direct. D'autre part, le procédé électrométrique peut comporter soit un titrage direct, soit un titrage en retour. Le procédé électrométrique, direct ou indirect, est le plus précis; c'est pourquoi il est recommandé.

2 PRINCIPE

Réaction de l'eau contenue dans une prise d'essai avec une solution d'iode et de dioxyde de soufre dans un mélange de pyridine et de méthanol (réactif de Karl Fischer). Ce réactif est préalablement étalonné par titrage d'une masse d'eau exactement connue (voir 6.1, 7.1 et 8.1).

NOTE — Le méthanol peut être remplacé par du méthoxy-2 éthanol (éther monométhyle de l'éthylène glycol ou méthylcellosolve). Avec ce solvant, un volume de titrage plus constant est obtenu et le réactif peut être utilisé avec des aldéhydes et des cétones, sans l'emploi d'une technique spéciale.^[2]

3 RÉACTIONS^[3]



4 RÉACTIFS ET PRODUITS

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Méthanol, dont la teneur en eau est inférieure à 0,05 % (*m/m*). Si cette limite est dépassée, déshydrater le produit par distillation en présence de copeaux de magnésium activés par de l'iode. Recueillir le distillat dans un récipient protégé de l'humidité atmosphérique par un tube de garde garni avec de l'agent déshydratant (4.9).

4.2 Méthoxy-2 éthanol (Éther monométhyle de l'éthylène glycol ou méthylcellosolve), dont la teneur en eau est inférieure à 0,05 % (*m/m*). Si cette limite est dépassée, déshydrater le produit par distillation, en rejetant la première partie du distillat qui contient l'eau.

4.3 Pyridine, dont la teneur en eau est inférieure à 0,05 % (*m/m*). Si cette limite est dépassée, déshydrater le produit par distillation, en rejetant la première partie du distillat qui contient l'eau.

4.4 Solvant de l'échantillon : soit un mélange contenant 4 volumes du méthanol (4.1) et 1 volume de la pyridine (4.3), soit (de préférence pour l'analyse des produits contenant des groupements carbonyles) un mélange contenant 4 volumes du méthoxy-2 éthanol (4.2) et 1 volume de la pyridine (4.3). Dans certains cas spéciaux, d'autres solvants peuvent être recommandés; par exemple : l'acide acétique, la pyridine ou un mélange contenant 1 volume du méthanol (4.1) et 3 volumes de chloroforme.

4.5 Réactif de Karl Fischer

Introduire 670 ml du méthanol (4.1) ou du méthoxy-2 éthanol (4.2) dans un flacon en verre brun préalablement séché, d'une capacité légèrement supérieure à 1 litre et muni d'un bouchon en verre rodé.

Ajouter 85 g environ d'iode. Boucher le flacon et agiter de temps en temps jusqu'à dissolution complète de l'iode. Ajouter alors 270 ml environ de la pyridine (4.3), reboucher le flacon et homogénéiser. Dans cette solution, dissoudre 65 g de dioxyde de soufre en suivant les modalités spécifiées ci-après, en refroidissant afin qu'à aucun moment, la température ne dépasse 20 °C.

NOTE — La dissolution de dioxyde de soufre étant exothermique, il est nécessaire de refroidir au préalable le flacon et son contenu jusqu'à 0 °C environ en le plongeant, par exemple, dans un bain de glace fondante ou dans de la glace carbonique pilée.

Remplacer alors le bouchon en verre rodé par un dispositif d'introduction du dioxyde de soufre, constitué d'un bouchon en liège traversé par un thermomètre, d'un tube adducteur en verre de 6 mm x 8 mm, plongeant jusqu'à 10 mm du fond du flacon, et d'un petit tube capillaire de mise à l'atmosphère.

Placer le tout avec le bain de glace fondante sur une balance et peser à 1 g près, puis relier le tube d'entrée à une bouteille de dioxyde de soufre par un raccord souple et un tube de dessiccation garni avec de l'agent déshydratant (4.9) et ouvrir doucement la vanne de la bouteille.

Régler le débit du dioxyde de soufre de manière que la totalité du gaz soit régulièrement absorbée, sans que le liquide marque une tendance à s'élever dans le tube adducteur.

Maintenir l'équilibre de la balance en augmentant progressivement la tare et surveiller la température du liquide qui doit rester inférieure à 20 °C. Fermer la vanne de la bouteille dès que l'augmentation de masse atteint 65 g.

Déconnecter immédiatement le raccord souple et repeser le flacon et son dispositif d'adduction. La masse de dioxyde de soufre dissoute doit être comprise entre 60 et 70 g. Un léger excès n'est pas nuisible.

Boucher le flacon, homogénéiser la solution et attendre 24 h au moins avant de l'utiliser. En effet, par suite de réactions mal connues qui se poursuivent dans le réactif frais, l'équivalent en eau de celui-ci décroît d'abord rapidement, puis beaucoup plus lentement.

Cet équivalent en eau est compris entre 3,5 et 4,5 mg/ml. Il doit être déterminé quotidiennement si l'on a utilisé du méthanol, mais moins souvent si l'on a employé du méthoxy-2 éthanol.

D'autre part, on peut préparer un réactif de Karl Fischer, dont l'équivalent en eau est plus faible, en diluant la solution obtenue précédemment avec du solvant de l'échantillon (4.4).

Conserver le réactif ainsi préparé à l'abri de la lumière et de l'humidité. La meilleure solution consiste à le stocker, dans ce but, dans le réservoir à réactif (5.1.1.5).

4.6 Tartrate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou, en variante, **eau**.

4.7 Eau, solution méthanolique étalon correspondant à 10 g d'eau par litre.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, parfaitement sèche et contenant 50 ml environ du méthanol (4.1), ajouter, à l'aide d'une microburette ou d'une pipette, 1 ml d'eau. Compléter au volume avec du même méthanol et homogénéiser. [Pour l'étalonnage du réactif de Karl Fischer (4.5) par rapport à cette solution, voir annexe A, chapitre A.1 ou A.2, selon qu'on applique le procédé visuel ou le procédé par titrage électrométrique direct.]

1 ml de cette solution étalon contient 10 mg d'eau.

4.8 Eau, solution méthanolique étalon correspondant à 2 g d'eau par litre.

Dans une fiole jaugée de 500 ml, parfaitement sèche et contenant 100 ml environ du méthanol (4.1), ajouter, à l'aide d'une microburette ou d'une pipette, 1 ml d'eau. Compléter au volume avec du même méthanol et homogénéiser. (Voir la correspondance en volume de cette solution avec le réactif de Karl Fischer en 8.2.2.)

1 ml de cette solution étalon contient 2 mg d'eau.

4.9 Aluminosilicate de sodium anhydre, en granules de diamètre 1,7 mm, utilisé comme agent déshydratant.

Les granules peuvent être régénérés par lavage à l'eau et séchage à 350 °C durant 48 h au moins.

En variante, du **gel de silice activé** peut être utilisé comme agent déshydratant.

4.10 Graisse à base de silicone, pour lubrifier les joints en verre rodés.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.itech.ai)

5 APPAREILLAGE

Toute la verrerie doit être séchée au préalable par séjour de 30 min dans une étuve réglée à 130 °C environ, puis refroidie et conservée dans un dessiccateur garni avec de l'agent déshydratant (4.9).

5.1 Pour la méthode directe (par titrage visuel ou électrométrique)

5.1.1 Un exemple d'appareillage type, à utiliser pour appliquer cette méthode, est donné à l'annexe B, dans le cas où l'on ne disposerait pas d'appareil commercial. Cet appareillage type comprend les éléments décrits ci-après.

5.1.1.1 Burette automatique, de capacité 25 ml, à pointe fine, graduée en 0,05 ml et protégée de l'humidité atmosphérique par un tube de garde garni avec de l'agent déshydratant (4.9).

5.1.1.2 Vase à réaction, de capacité utile 100 ml, relié au robinet de la burette automatique (5.1.1.1) par l'intermédiaire d'un joint rodé et comportant deux tubulures latérales : l'une permettant l'introduction des électrodes en platine si l'on applique la méthode électrométrique, et l'autre munie d'un «bouchon-pénicilline» pour l'introduction éventuelle de prises d'essai liquides à l'aide d'une seringue, sans ouverture du vase.

5.1.1.3 Électrodes en platine (voir annexe B, figures 1 et 2), soudées à un tube en verre permettant leur introduction au fond du vase à réaction (5.1.1.2) et reliées à deux fils de cuivre destinés à les connecter au dispositif de détection électrométrique du point final (5.1.1.7). (À supprimer dans le cas de la méthode visuelle.)

5.1.1.4 Agitateur électromagnétique, fonctionnant à une fréquence de rotation de 150 à 300 min⁻¹, avec barreau en fer doux enrobé de verre ou de polytétrafluoroéthylène (PTFE), et disposé sur un socle dont la hauteur est réglable.

5.1.1.5 Réservoir à réactif de Karl Fischer, en verre brun, de capacité 3 litres environ et dans lequel plonge, à travers le bouchon en verre rodé, le tube de remplissage de la burette automatique (5.1.1.1).

5.1.1.6 Poire en caoutchouc, reliée à un flacon absorbeur garni avec de l'agent déshydratant (4.9), pour l'admission d'air sec sous pression dans le réservoir à réactif (5.1.1.5), en vue du remplissage de la burette automatique (5.1.1.1).

5.1.1.7 Dispositif de détection électrométrique du point final, schématisé à la figure 3 de l'annexe B. (À supprimer dans le cas de la méthode visuelle.)

5.1.2 Seringues médicales, de capacité appropriée et dont le volume est calibré.

5.1.3 Petit tube en verre, fermé à l'une de ses extrémités et muni, à l'autre, d'un bouchon en caoutchouc, destiné à peser et à introduire dans le vase à réaction, par exemple, la masse du tartrate de sodium (4.6) (0,250 g environ) servant à étalonner le réactif de Karl Fischer (4.5), ou encore des prises d'essai provenant d'échantillons solides.

5.2 Pour la méthode par titrage électrométrique en retour

5.2.1 Un exemple d'appareillage type, à utiliser pour appliquer cette méthode, est donné à l'annexe C, dans le cas où l'on ne disposerait pas d'appareil commercial. Cet appareillage type comprend les éléments décrits ci-après.

5.2.1.1 Deux burettes automatiques, de capacité 25 ml, à pointes fines, reliées directement à leurs réservoirs : l'un en verre brun pour le réactif de Karl Fischer (4.5) et l'autre pour la solution méthanolique étalon d'eau (4.8).

5.2.1.2 Vase à réaction, de capacité utile 100 ml, relié aux robinets des burettes automatiques (5.2.1.1) par l'intermédiaire de joints rodés et comportant deux tubulures latérales : l'une permettant l'introduction des électrodes en platine et l'autre munie d'un «bouchon-penicilline» pour l'introduction éventuelle de prises d'essai liquides à l'aide d'une seringue, sans ouverture du vase.

5.2.1.3 Tube sécheur, reliant, en circuit fermé, les réservoirs des burettes (5.2.1.1) et le bouchon du vase à réaction (5.2.1.2).

5.2.1.4 Électrodes en platine (voir annexe C, figures 4 et 5), soudées à un tube en verre permettant leur introduction au fond du vase à réaction (5.1.1.2) et reliées à deux fils de cuivre destinés à les connecter au dispositif de détection électrométrique du point final (5.2.1.6).

5.2.1.5 Agitateur électromagnétique, fonctionnant à une fréquence de rotation de 150 à 300 min⁻¹, avec barreau en fer doux enrobé de verre ou de polytétrafluoroéthylène (PTFE), et disposé sur un socle dont la hauteur est réglable.

5.2.1.6 Dispositif de détection électrométrique du point final, schématisé à la figure 3 de l'annexe B.

5.2.2 Seringues médicales, de capacité appropriée et dont le volume est calibré.

5.2.3 Petit tube en verre, fermé à l'une de ses extrémités et muni, à l'autre, d'un bouchon en caoutchouc, destiné à peser et à introduire dans le vase à réaction, par exemple, la masse du tartrate de sodium (4.6) (0,250 g environ) servant à étalonner le réactif de Karl Fischer (4.5), ou encore des prises d'essai provenant d'échantillons solides.

6 TITRAGE VISUEL

6.1 Principe de la détection du point final

Décoloration du réactif de Karl Fischer, coloré par l'iode, au fur et à mesure de son introduction dans la prise d'essai contenant l'eau à doser. Observation de la coloration qui se développe dans la prise d'essai lors de l'addition de la première goutte de réactif en excès.

6.2 Mode opératoire

6.2.1 Étalonnage du réactif de Karl Fischer

6.2.1.1 L'appareillage étant assemblé comme indiqué à l'annexe B et les joints étant lubrifiés avec de la graisse (4.10), introduire, à l'aide d'une seringue (5.1.2), à travers le «bouchon-penicilline», 25 ml du méthanol (4.1) dans le vase à réaction (5.1.1.2). Mettre en marche l'agitateur électromagnétique (5.1.1.4). Afin de faire réagir les traces d'eau contenues dans le méthanol, ajouter du réactif de Karl Fischer (4.5), contenu dans la burette automatique (5.1.1.1), jusqu'à l'obtention d'une coloration brune.

6.2.1.2 Peser, à 0,000 1 g près, dans le petit tube en verre (5.1.3), 0,250 g environ du tartrate de sodium (4.6). Introduire très rapidement la matière dans le vase à réaction en enlevant, durant quelques secondes, le «bouchon-penicilline», puis repeser le petit tube en verre, afin de connaître, par différence, la masse (m_1) du tartrate de sodium utilisée.

On peut également exécuter l'étalonnage en introduisant une masse (m_2) d'eau de 0,040 g environ, provenant d'un récipient compte-gouttes, pesé avant et après introduction dans le vase à réaction.¹⁾

Titre ensuite l'eau, introduite en quantité connue, avec le réactif de Karl Fischer (4.5) à étalonner, jusqu'à l'obtention de la même coloration brune qu'en 6.2.1.1, et noter le volume (V_1) de réactif utilisé.

6.2.2 Dosage

Vider le vase à réaction (5.1.1.2) par son robinet de vidange. Y introduire, à l'aide d'une seringue (5.1.2) dont l'aiguille passe à travers le «bouchon-pénicilline», 25 ml, ou tout autre volume approprié indiqué dans le mode opératoire relatif au produit analysé, du méthanol (4.1) ou d'un autre solvant (4.3 ou 4.4). Mettre en marche l'agitateur électromagnétique (5.1.1.4). Afin de faire réagir les traces d'eau contenues dans le solvant utilisé, ajouter du réactif de Karl Fischer (4.5), contenu dans la burette automatique (5.1.1.1), jusqu'à l'obtention d'une coloration brune.

Introduire alors la prise d'essai prescrite, prélevée à l'aide d'une seringue s'il s'agit d'un liquide, ou pesée à 0,000 1 g près dans le petit tube en verre (5.1.3) s'il s'agit d'une poudre solide, et titrer avec le réactif de Karl Fischer, jusqu'à l'obtention de la même coloration brune.

Noter le volume (V_2) de réactif de Karl Fischer utilisé pour le dosage.

NOTE — Il convient d'utiliser une prise d'essai dont la teneur en eau corresponde à une consommation en réactif de Karl Fischer mesurable avec une précision suffisante. Eventuellement, augmenter proportionnellement les quantités de solvant et d'échantillon utilisées et employer alors un vase à réaction de capacité appropriée.

6.3 Expression des résultats

6.3.1 Équivalent en eau du réactif de Karl Fischer

L'équivalent en eau, T , du réactif de Karl Fischer (4.5), exprimé en milligrammes d'eau par millilitre de réactif, est donné par l'une des formules

$$T = \frac{m_1 \times 0,156\ 6}{V_1} \text{ ou } T = \frac{m_2}{V_1}$$

où

m_1 est la masse, en milligrammes, du tartrate de sodium (4.6) introduite, dans le cas où ce réactif est utilisé pour l'étalonnage (6.2.1.2);

m_2 est la masse, en milligrammes, d'eau introduite dans le cas où l'eau pure est utilisée pour l'étalonnage (6.2.1.2);

V_1 est le volume, en millilitres, du réactif de Karl Fischer (4.5) utilisé pour l'étalonnage;

0,156 6 est le facteur de calcul de l'eau du tartrate de sodium dihydraté.

6.3.2 Teneur en eau de l'échantillon

La teneur en eau de l'échantillon, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'une des formules

$$\frac{V_2 \times T}{m_0 \times 10} \text{ ou } \frac{V_2 \times T}{V_0 \times \rho \times 10}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (dans le cas des produits solides);

V_0 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (dans le cas des produits liquides);

ρ est la masse volumique à 20 °C, en grammes par millilitre, de l'échantillon (dans le cas des produits liquides);

V_2 est le volume, en millilitres, du réactif de Karl Fischer (4.5) utilisé pour le dosage (6.2.2);

T est l'équivalent en eau, en milligrammes par millilitre, du réactif de Karl Fischer, calculé selon 6.3.1.

7 TITRAGE ÉLECTROMÉTRIQUE DIRECT

7.1 Principe de la détection du point final

Immersion, dans la solution, de deux électrodes en platine soumises à une différence de potentiel : tant que la solution contient de l'eau, la polarisation de la cathode s'oppose au passage du courant. Indication du point final du titrage par la dépolarisation de la cathode qui s'accompagne d'une brusque augmentation de l'intensité du courant (décelée par un dispositif électrique approprié).

7.2 Mode opératoire

7.2.1 Étalonnage du réactif de Karl Fischer

7.2.1.1 L'appareillage étant assemblé comme indiqué à la figure 1 de l'annexe B et les joints étant lubrifiés avec de la graisse (4.10), introduire, à l'aide d'une seringue (5.1.2), à travers le «bouchon-pénicilline», 25 ml du méthanol (4.1) dans le vase à réaction (5.1.1.2). Mettre en marche l'agitateur électromagnétique (5.1.1.4) et fermer le circuit du dispositif de détection électrométrique du point final (5.1.1.7).

Régler l'appareil de manière qu'une tension de l'ordre de 1 à 2 V soit appliquée aux électrodes et que le galvanomètre indique un faible courant, généralement de l'ordre de

1) Dans le cas d'étalonnage avec la solution méthanolique étalon d'eau (4.7), voir annexe A, chapitre A.1.

quelques microampères. Afin de faire réagir les traces d'eau contenues dans le méthanol, ajouter du réactif de Karl Fischer (4.5) jusqu'à ce que le galvanomètre accuse une brusque augmentation de l'intensité du courant, de l'ordre de 10 à 20 μA , qui reste stable durant 1 min au moins.

7.2.1.2 Peser, à 0,000 1 g près, dans le petit tube en verre (5.1.3), 0,250 g environ du tartrate de sodium (4.6). Introduire très rapidement la matière dans le vase à réaction, en enlevant, durant quelques secondes, le «bouchon-pénicilline», puis repeser le petit tube en verre, afin de connaître, par différence, la masse (m_3) du tartrate de sodium utilisée.

On peut également exécuter l'étalonnage en introduisant une masse (m_4) d'eau de 0,040 g environ, provenant d'un récipient compte-gouttes, pesé avant et après introduction dans le vase à réaction.¹⁾

Titre ensuite l'eau, introduite en quantité connue, avec le réactif de Karl Fischer à étalonner, jusqu'à même déviation de l'aiguille du galvanomètre, stable durant 1 min au moins. Noter le volume (V_3) de réactif utilisé.

7.2.2 Dosage

Vider le vase à réaction (5.1.1.2) par son robinet de vidange. Y introduire, à l'aide d'une seringue (5.1.2) dont l'aiguille passe à travers le «bouchon-pénicilline», 25 ml, ou tout autre volume approprié indiqué dans le mode opératoire relatif au produit analysé, du méthanol (4.1) ou d'un autre solvant (4.3 ou 4.4). Mettre en marche l'agitateur électromagnétique (5.1.1.4). Afin de faire réagir les traces d'eau contenues dans le solvant utilisé, ajouter du réactif de Karl Fischer (4.5), en procédant comme spécifié en 7.2.1, jusqu'à brusque déviation stable durant 1 min au moins.

Introduire alors la prise d'essai prescrite, prélevée à l'aide d'une seringue s'il s'agit d'un liquide, ou pesée à 0,000 1 g près dans le petit tube en verre (5.1.3) s'il s'agit d'une poudre solide, et titrer avec le réactif de Karl Fischer, en utilisant toujours le même procédé électrométrique pour détecter le point final de la réaction.

Noter le volume (V_4) de réactif de Karl Fischer utilisé pour le dosage.

NOTE — Il convient d'utiliser une prise d'essai dont la teneur en eau corresponde à une consommation en réactif de Karl Fischer mesurable avec une précision suffisante. Éventuellement, augmenter proportionnellement les quantités de solvant et d'échantillon utilisées et employer alors un vase à réaction de capacité appropriée.

7.3 Expression des résultats

7.3.1 Équivalent en eau du réactif de Karl Fischer

L'équivalent en eau, T , du réactif de Karl Fischer (4.5), exprimé en milligrammes d'eau par millilitre de réactif, est donné par l'une des formules

$$T = \frac{m_3 \times 0,156\ 6}{V_3} \quad \text{ou} \quad T = \frac{m_4}{V_3}$$

où

m_3 est la masse, en milligrammes, du tartrate de sodium (4.6) introduite, dans le cas où ce réactif est utilisé pour l'étalonnage (7.2.1.2);

m_4 est la masse, en milligrammes, d'eau introduite, dans le cas où l'eau pure est utilisée pour l'étalonnage (7.2.1.2);

V_3 est le volume, en millilitres, du réactif de Karl Fischer (4.5) utilisé pour l'étalonnage;

0,156 6 est le facteur de calcul de l'eau du tartrate de sodium dihydraté.

7.3.2 Teneur en eau de l'échantillon

La teneur en eau de l'échantillon, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'une des formules

$$\frac{V_4 \times T}{m_0 \times 10} \quad \text{ou} \quad \frac{V_4 \times T}{V_0 \times \rho \times 10}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (dans le cas des produits solides);

V_0 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (dans le cas des produits liquides);

ρ est la masse volumique à 20 °C, en grammes par millilitre, de l'échantillon (dans le cas des produits liquides);

V_4 est le volume, en millilitres, du réactif de Karl Fischer (4.5) utilisé pour le dosage (7.2.2);

T est l'équivalent en eau, en milligrammes par millilitre, du réactif de Karl Fischer, calculé selon 7.3.1.

8 TITRAGE ÉLECTROMÉTRIQUE EN RETOUR

8.1 Principe de la détection du point final

Addition d'un excès de réactif de Karl Fischer qui est ensuite titré en retour par une solution méthanolique étalon d'eau. Soumission des électrodes à une différence de potentiel très faible mais suffisante pour provoquer une déviation importante de l'aiguille du galvanomètre au début du titrage en retour. Indication du point final du titrage par la polarisation de la cathode qui s'accompagne d'une brusque annulation du courant (décelée par un dispositif électrique approprié).

1) Dans le cas d'étalonnage avec la solution méthanolique étalon d'eau (4.7), voir annexe A, chapitre A.2.