
NORME INTERNATIONALE



894

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

Agents de surface — prim. Alkylsulfates de sodium techniques — Méthode d'analyse

Surface active agents — Technical sodium primary alkylsulphates — Methods of analysis

Première édition — 1977-11-01
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8a4c396e-6fe4-4bcd-b276-f378af659f/iso-894-1977>

CDU 661.185 : 543

Réf. n° : ISO 894-1977 (F)

Descripteurs : agent de surface, alkylsulfate primaire de sodium, analyse chimique, dosage, eau, pH, alcalinité, acidité, sulfate de sodium, chlorure de sodium.

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.

La Norme internationale ISO 894 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 91, *Agents de surface*, et a été soumise aux comités membres en octobre 1975.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Portugal
Allemagne	Inde	Roumanie
Australie	Iran	Royaume-Uni
Belgique	Japon	Suisse
Brésil	Mexique	Turquie
Canada	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Espagne	Pays-Bas	U.S.A.
France	Pologne	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Cette Norme internationale annule et remplace la Recommandation ISO/R 894-1968, dont elle constitue une révision technique.

Agents de surface – prim. Alkylsulfates de sodium techniques – Méthode d'analyse

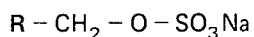
0 INTRODUCTION

La particule «prim» précédant, dans le titre, le nom générique des produits, a pour but de les distinguer des produits qui pourraient être désignés, conformément aux usages scientifiques actuellement admis, comme sec. alkylsulfates de sodium techniques; les premiers, comme l'illustre d'ailleurs la formule générale donnée plus loin, dérivent d'alcools primaires, alors que les seconds peuvent être considérés comme dérivant d'alcools secondaires.

Ce sont donc les premiers qui font l'objet de la présente Norme internationale. Dans l'usage courant, ils sont communément appelés sulfates d'alcools gras primaires techniques.

Dans un but d'allègement et de simplification, on a supprimé, dans le texte de la présente Norme internationale, la particule «prim» devant la désignation «alkylsulfates de sodium», mais il reste bien entendu qu'il ne peut s'agir que de «prim. alkylsulfates de sodium».

Les produits faisant l'objet de la présente Norme internationale répondent à la formule générale



où R est un radical aliphatique.

1 OBJET

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'analyse des alkylsulfates de sodium techniques. Elle comprend les déterminations suivantes :

- Mesurage du pH.
- Détermination de la teneur en eau.
- Détermination de l'alcalinité libre, éventuellement de l'acidité libre.
- Détermination de l'alcalinité totale.
- Détermination de la teneur en produits extractibles à l'éther de pétrole.

– Détermination de la teneur en produits extractibles à l'oxyde diéthylique, après hydrolyse acide (alcools gras combinés techniques).

– Détermination de la teneur en sulfate de sodium.

– Détermination de la teneur en chlorure de sodium.

Elle établit en outre, en annexe, un schéma général de l'analyse.

2 DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale ne s'applique qu'aux alkylsulfates de sodium techniques en poudre, en pâte ou liquides (solutions aqueuses), exempts de tout produit étranger à leur fabrication.

3 RÉFÉRENCES

ISO 607, *Agents de surface – Détergents – Méthodes de division d'un échantillon.*¹⁾

ISO 2877, *Acide sulfurique à usage industriel – Dosage des chlorures – Méthode potentiométrique.*

ISO 4314, *Agents de surface – Détermination de l'alcalinité libre ou de l'acidité libre – Méthode titrimétrique.*

ISO 4315, *Agents de surface – Détermination de l'alcalinité – Méthode titrimétrique.*

ISO 4316, *Agents de surface – Détermination du pH des solutions aqueuses d'agents de surface – Méthode potentiométrique.*

ISO 4317, *Agents de surface – Détermination de la teneur en eau – Méthode de Karl Fischer.*

ISO 4318, *Agents de surface et savons – Détermination de la teneur en eau – Méthode par entraînement azéotropique.*

ISO . . . , *Agents de surface – Dosage des sulfates – Méthode titrimétrique.*²⁾

1) En préparation. (Révision de l'ISO/R 607.)

2) En préparation.

4 ÉCHANTILLONNAGE

Préparer et conserver un échantillon pour laboratoire de 300 g environ selon les prescriptions de l'ISO 607.

5 PRINCIPE GÉNÉRAL¹⁾

Avec une prise d'essai, constitution d'une solution hydroalcoolique d'où sont isolés les produits extractibles à l'éther de pétrole.

Évaporation jusqu'à siccité du liquide hydroalcoolique résiduaire en présence d'éthanol. Hydrolyse acide à chaud du résidu sec et isolement du liquide réactionnel acide de la totalité des produits extractibles à l'oxyde diéthylique (alcools gras combinés techniques).

Sur des prises d'essai séparées :

- mesurage du pH;
- détermination de la teneur en eau;
- détermination de l'alcalinité libre, éventuellement de l'acidité libre;
- détermination de l'alcalinité totale;
- détermination de la teneur en sulfate de sodium;
- détermination de la teneur en chlorure de sodium.

6 MÉTHODE D'ANALYSE

6.1 Mesurage du pH

Effectuer le mesurage du pH selon la méthode spécifiée dans l'ISO 4316, sur une solution à 10 % (m/m) de l'échantillon pour laboratoire.

NOTE — Si le pH est inférieur à 7,0, l'échantillon et le lot qu'il représente seront instables; en conséquence, les résultats de la majeure partie des essais seront variables dans le temps. Dans ces conditions, le lot est habituellement rejeté sans effectuer les autres analyses.

6.2 Détermination de la teneur en eau

En fonction de la teneur en eau du produit, effectuer la détermination selon l'une des deux méthodes suivantes :

- a) la méthode de Karl Fischer, applicable aux produits ayant moins de 10 % (m/m) d'eau;
- b) la méthode par entraînement azéotropique, applicable seulement aux produits ayant plus de 5 % (m/m) d'eau.

6.2.1 Méthode de Karl Fischer

Effectuer la détermination de la teneur en eau selon la méthode spécifiée dans l'ISO 4317.

6.2.2 Méthode par entraînement azéotropique

Effectuer la détermination de la teneur en eau selon la méthode spécifiée dans l'ISO 4318.

6.3 Détermination de l'alcalinité libre, éventuellement de l'acidité libre

Effectuer la détermination de l'alcalinité libre ou de l'acidité libre selon la méthode spécifiée dans l'ISO 4314.

6.4 Détermination de l'alcalinité totale

Le cas peut se présenter où le mesurage du pH, selon 6.1, révèle un pH significativement supérieur à 7, et où la détermination de l'alcalinité, selon 6.3, conduit à un indice d'alcalinité significativement supérieur à 0,3. Dans de tels cas, il convient de procéder à la détermination de l'alcalinité totale selon la méthode spécifiée dans l'ISO 4315.

6.5 Détermination de la teneur en produits extractibles à l'éther de pétrole

6.5.1 Introduction

Les produits extractibles à l'éther de pétrole comprennent les produits exempts de soufre, ainsi que, le cas échéant, les produits contenant du soufre mais non ionisables en solution aqueuse.

6.5.2 Principe

Extraction des produits spécifiés en 6.5.1, à l'aide d'éther de pétrole, de la solution hydroalcoolique de la prise d'essai, en tenant compte de la volatilité des produits en question.

6.5.3 Réactifs

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

6.5.3.1 Sulfate de sodium, anhydre.

6.5.3.2 Éthanol, solution à 96 % (V/V).

6.5.3.3 Éthanol, solution à 50 % (V/V).

6.5.3.4 Éther de pétrole, distillant entre 40 et 60 °C.

Le résidu d'évaporation ne doit pas être supérieur à 0,002 % (m/m).

6.5.3.5 Hydroxyde de sodium, solution 0,1 N environ.

6.5.3.6 Phénolphtaléine, solution à 1 g/l dans de l'éthanol.

1) Voir, en annexe, le schéma général de l'analyse.

6.5.4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

6.5.4.1 Ballon à fond rond, de capacité 250 ml, à col rodé.

6.5.4.2 Colonne à fractionner, de longueur 20 cm, à pointes (diamètre intérieur 10 mm environ), possédant à son extrémité inférieure un joint rodé mâle adaptable au col rodé du ballon (6.5.4.1).

6.5.4.3 Réfrigérant droit, de longueur nominale 160 mm, conforme à l'ISO 4799.

6.5.4.4 Trois ampoules à décanter, de capacité 500 ml, à bouchon en verre rodé, conformes à l'ISO 4800.

6.5.4.5 Fiole conique, de capacité 250 ml, conforme à l'ISO 1773.

6.5.5 Mode opératoire

6.5.5.1 PRISE D'ESSAI

Peser, à 0,01 g près, dans un bécher de 100 ml, une quantité de l'échantillon pour laboratoire, telle qu'elle contienne 4 g environ d'alkylsulfates de sodium.

6.5.5.2 DÉTERMINATION

Dissoudre, ou diluer suivant le cas, en agitant avec une baguette en verre, la prise d'essai (6.5.5.1) avec 50 ml d'eau chaude (70 °C environ), puis ajouter 50 ml de la solution d'éthanol (6.5.3.2) en continuant d'agiter. Introduire la solution obtenue dans l'une des ampoules à décanter (6.5.4.4) (A). Laver le bécher alternativement avec de petites portions égales d'eau chaude et de la solution d'éthanol (6.5.3.2) jusqu'à ce que le volume final atteigne 300 ml environ.

Vérifier que la solution est faiblement alcaline à la solution de phénolphthaléine (6.5.3.6) et, éventuellement, alcaliniser à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium (6.5.3.5) jusqu'à virage au rose pâle de l'indicateur.

Agiter pour bien homogénéiser. Laisser refroidir.

Ajouter 50 ml de l'éther de pétrole (6.5.3.4).

Agiter vigoureusement durant 30 s environ et laisser décanter. Ajouter la quantité minimale de la solution d'éthanol (6.5.3.2) nécessaire pour briser l'émulsion éventuellement formée.

Transvaser la couche inférieure dans la deuxième ampoule à décanter (6.5.4.4) (B). Extraire de nouveau avec 50 ml de l'éther de pétrole. Recueillir la couche inférieure dans la troisième ampoule à décanter (6.5.4.4) (C) et transvaser la couche supérieure dans la première ampoule à décanter (A).

Procéder à l'extraction de la phase hydroalcoolique encore trois fois avec chaque fois 50 ml de l'éther de pétrole.

Réunir les phases hydrocarbonées dans l'ampoule à décanter (A) et transvaser la phase hydroalcoolique, après la dernière extraction, dans un bécher de 400 ml. Laver les ampoules à décanter (B) et (C) trois fois avec chaque fois 10 ml de la solution d'éthanol (6.5.3.3).

Ajouter les liquides de lavage à la phase hydroalcoolique contenue dans le bécher.

Laver l'extrait hydrocarboné avec des portions de la solution d'éthanol (6.5.3.3), jusqu'à disparition de réaction alcaline; joindre ces liquides de lavage à la phase hydroalcoolique.

Cette solution, L₁, sert à la détermination de la teneur en alcools gras combinés techniques.

Transvaser quantitativement la couche hydrocarbonée dans la fiole conique (6.5.4.5) contenant 10 g environ du sulfate de sodium (6.5.3.1). Agiter, laisser reposer durant 30 min, puis filtrer à travers un filtre en papier dans le ballon (6.5.4.1) contenant quelques billes en verre, préalablement taré. Laver la fiole conique, le sulfate de sodium et le filtre cinq fois avec chaque fois 10 ml de l'éther de pétrole. Faire particulièrement attention aux bords du papier filtre, qui ne doivent plus présenter de taches grasses.

Adapter la colonne à fractionner (6.5.4.2) et le réfrigérant (6.5.4.3), placer le ballon sur une plaque chauffante ou dans un bain d'eau bouillante, et distiller jusqu'au départ de la presque totalité du solvant. Retirer la colonne à fractionner, laisser refroidir jusqu'à 30 °C environ et éliminer les dernières traces de solvant par un court balayage d'air sec et froid. À cet effet, maintenir le balayage d'air et faire tourner, à la main et en dehors de la plaque chauffante ou du bain d'eau bouillante, le ballon dans une position inclinée, autour de lui-même. De cette manière, le liquide dans le ballon se répartit sur la paroi en un film mince, ce qui facilite le départ des dernières traces de solvant.

Il est bon d'avoir présent à l'esprit que les alcools inférieurs, tels que, par exemple, l'alcool laurique, sont suffisamment volatils, surtout en présence de traces d'humidité, ce qui peut causer, le cas échéant, des pertes non négligeables. Il faut donc apporter un soin particulier à l'évaporation du solvant, surtout au cours du balayage avec l'air. À cet effet, effectuer une première pesée du ballon, refroidi à la température ambiante et soigneusement essuyé, lorsqu'on perçoit encore l'odeur du solvant. Noter la masse, puis réchauffer le ballon à 30 °C environ, afin d'en liquéfier le contenu, et procéder à un nouveau balayage de 1 min. Après refroidissement et essuyage de la fiole, la peser de nouveau et noter la masse.

En répétant ces opérations et en portant les résultats des pesées successives sur un graphique sur papier millimétré, on constatera qu'après une chute rapide, la courbe atteint un palier inférieur pratiquement horizontal. La seconde pesée sur le palier est considérée comme étant la fin de l'opération, et la masse notée est considérée comme étant le résidu sec final. La différence des deux dernières pesées ne devrait se manifester que sur le troisième chiffre significatif.

6.5.6 Expression des résultats

6.5.6.1 MODE DE CALCUL

La teneur en produits extractibles à l'éther de pétrole est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$m_1 \times \frac{100}{m_0}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.5.5.1);

m_1 est la masse, en grammes, du résidu obtenu.

6.5.6.2 REPRODUCTIBILITÉ

La différence entre les résultats obtenus sur le même échantillon, dans deux laboratoires différents, ne devrait pas dépasser 1 %.

6.6 Détermination de la teneur en produits extractibles à l'oxyde diéthylique après hydrolyse acide (alcools gras combinés techniques)

6.6.1 Principe

Évaporation, au cinquième de son volume, du liquide hydroalcoolique L_1 provenant du précédent dosage (voir 6.5.5.2), addition d'éthanol et évaporation jusqu'à siccité.

Dissolution du résidu sec dans de l'eau, puis, après addition d'acide chlorhydrique, hydrolyse acide, à l'ébullition. L'hydrolyse terminée, extraction, à froid et à l'aide d'oxyde diéthylique, de la totalité des matières grasses libérées.

L'ensemble de ces matières grasses est constitué presque exclusivement par les alcools gras combinés, mais peut toutefois contenir, le cas échéant, et en proportions généralement très faibles, des dérivés sulfoniques (sulfonés vrais) et des acides gras.

NOTE – Il est très important que la solution reste alcaline pendant cette détermination.

6.6.2 Réactifs

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

6.6.2.1 Sulfate de sodium, anhydre.

6.6.2.2 Éthanol, solution à 96 % (V/V), rendue faiblement alcaline avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

6.6.2.3 Oxyde diéthylique.

6.6.2.4 Acide chlorhydrique, solution ρ_{20} 1,19 g/ml, exempte d'ions sulfate.

6.6.2.5 Acide chlorhydrique, solution 1 N environ.

6.6.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

6.6.3.1 Ballon de saponification, de capacité 250 ml.

6.6.3.2 Trois ampoules à décanter, de capacité 500 ml, conformes à l'ISO 4800.

6.6.3.3 Ballon à fond rond, de capacité 250 ml, à col rodé.

6.6.3.4 Colonne à fractionner, de longueur 20 cm, à pointes (diamètre intérieur 10 mm environ), possédant à son extrémité inférieure un joint rodé mâle adaptable au col rodé du ballon (6.6.3.3).

6.6.3.5 Réfrigérant droit, de longueur nominale 160 mm, conforme à l'ISO 4799.

6.6.4 Mode opératoire

6.6.4.1 PRISE D'ESSAI

Utiliser la solution hydroalcoolique L_1 provenant de la détermination de la teneur en produits extractibles à l'éther de pétrole (voir 6.5).

6.6.4.2 DÉTERMINATION

Amener la prise d'essai (6.6.4.1) à environ un cinquième de son volume, par évaporation au bain d'eau bouillante sous courant d'air. Ajouter 20 ml de la solution d'éthanol (6.6.2.2) et évaporer jusqu'à siccité.

Dissoudre, au besoin à chaud, dans 50 ml d'eau et transvaser quantitativement dans le ballon de saponification (6.6.3.1), à l'aide d'eau, en complétant à un volume final de 100 ml environ. Ajouter deux billes en verre, puis, prudemment, 35 ml de la solution d'acide chlorhydrique (6.6.2.4). (Il faut, en effet, avoir soin d'éviter des débordements dus à la formation de mousses provenant de la décomposition de carbonates formés éventuellement lors de l'évaporation jusqu'à siccité.)

Adapter le réfrigérant (6.6.3.5) et faire bouillir à reflux durant 4 h au moins. Refroidir et transvaser quantitativement dans l'une des ampoules à décanter (6.6.3.2) (A). Laver soigneusement et quantitativement le réfrigérant et le ballon avec de l'oxyde diéthylique (6.6.2.3) et de l'eau, et ajouter les liquides de lavage au contenu de l'ampoule à décanter.

Agiter pour bien homogénéiser.

Ajouter 30 ml de l'oxyde diéthylique. Agiter vigoureusement et laisser décanter.

Transvaser la couche inférieure dans la deuxième ampoule à décanter (6.6.3.2) (B). Extraire de nouveau avec 30 ml de l'oxyde diéthylique. Recueillir la couche inférieure dans la troisième ampoule à décanter (6.6.3.2) (C) et transvaser la couche supérieure dans la première ampoule à décanter (A).

Procéder à l'extraction de la phase aqueuse encore trois fois avec chaque fois 30 ml de l'oxyde diéthylique.

Réunir les phases étherées dans l'ampoule à décanter (A) et laver l'extrait étheré trois fois avec chaque fois 15 ml de la solution d'acide chlorhydrique (6.6.2.5).

Transvaser quantitativement l'extrait étheré dans une fiole conique de 250 ml, contenant 10 g environ du sulfate de sodium (6.6.2.1). Agiter, laisser reposer durant 30 min, puis filtrer à travers un filtre en papier dans le ballon (6.6.3.3) contenant quelques billes en verre, préalablement taré. Laver la fiole conique, le sulfate de sodium et le filtre cinq fois avec chaque fois 10 ml de l'oxyde diéthylique. Faire particulièrement attention aux bords du papier filtre, qui ne doivent plus présenter de taches grasses.

Adapter la colonne à fractionner (6.6.3.4) et le réfrigérant (6.6.3.5), placer le ballon dans un bain d'eau bouillante et distiller jusqu'au départ de la presque totalité du solvant. Retirer la colonne à fractionner et éliminer les dernières traces de solvant par un court balayage d'air sec et froid. À cet effet, maintenir le balayage d'air et faire tourner, à la main et en dehors du bain d'eau bouillante, le ballon dans une position inclinée, autour de lui-même. De cette manière, le liquide dans le ballon se répartit sur la paroi en un film mince, ce qui facilite le départ des dernières traces de solvant.

Il est bon d'avoir présent à l'esprit que les alcools inférieurs, tels que, par exemple, l'alcool laurique, sont suffisamment volatils, surtout en présence de traces d'humidité, ce qui peut causer, le cas échéant, des pertes non négligeables. Il faut donc apporter un soin particulier à l'évaporation du solvant, surtout au cours du balayage avec l'air. À cet effet, effectuer une première pesée du ballon, refroidi à la température ambiante et soigneusement essuyé, lorsqu'on perçoit encore l'odeur du solvant. Noter la masse, puis réchauffer le ballon à 30 °C environ, afin d'en liquéfier le contenu, et procéder à un nouveau balayage de 1 min. Après refroidissement et essuyage de la fiole, la peser de nouveau et noter la masse.

En répétant ces opérations et en portant les résultats des pesées successives sur un graphique sur papier millimétré, on constatera qu'après une chute rapide, la courbe atteint un palier inférieur pratiquement horizontal. La seconde pesée sur le palier est considérée comme étant la fin de l'opération, et la masse notée est considérée comme étant le résidu sec final. La différence des deux dernières pesées ne devrait se manifester que sur le troisième chiffre significatif.

6.6.5 Expression des résultats

6.6.5.1 MODE DE CALCUL

La teneur en produits extractibles à l'oxyde diéthylique, après hydrolyse acide, est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$m_1 \times \frac{100}{m_0}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.5.5.1);

m_1 est la masse, en grammes, du résidu obtenu.

6.6.5.2 REPRODUCTIBILITÉ

La différence entre les résultats obtenus sur le même échantillon, dans deux laboratoires différents, ne devrait pas dépasser 1 %.

NOTES

1 Il convient d'effectuer, sur les alcools gras combinés techniques isolés, la détermination de l'indice d'alcalinité et de l'indice d'acidité selon l'ISO 4314.

2 L'indice d'acidité devrait être inférieur ou au plus égal à 2.

6.7 Détermination de la teneur en sulfate de sodium

Effectuer la détermination de la teneur en sulfate de sodium selon la méthode spécifiée dans l'ISO . . .

6.8 Détermination de la teneur en chlorure de sodium

6.8.1 Principe

Titration potentiométrique des ions chlorure (Cl^-) avec une solution titrée de nitrate d'argent, en milieu nitrique, suivie à l'aide d'électrodes : électrode en argent (électrode de mesurage) et électrode au mercure-sulfate de mercure(I) (électrode de référence).

6.8.2 Réactifs

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

6.8.2.1 Acide nitrique, solution ρ_{20} 1,33 g/ml.

6.8.2.2 Acide nitrique, solution 6 N environ.

6.8.2.3 Nitrate d'argent, solution titrée 0,1 N environ.

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 500 ml, 8,5 g de nitrate d'argent, compléter au volume et homogénéiser.

Conserver la solution dans un flacon en verre inactinique.

6.8.2.4 Chlorure de potassium, solution étalon de référence 0,1 N.

Peser, à 0,001 g près, 3,728 g de chlorure de potassium préalablement séché durant 2 h à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur. Dissoudre dans un peu d'eau et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée à un trait de 500 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

6.8.2.5 Méthylorange, solution à 1 g/l.

6.8.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

6.8.3.1 Potentiomètre, sensibilité 2 mV (potentiel de - 500 à + 500 mV).

6.8.3.2 Électrode en argent.

6.8.3.3 Électrode au mercure-sulfate de mercure(I) (avec solution de sulfate de potassium comme liquide de jonction).

NOTE — Dans le cas où une telle électrode de référence n'est pas disponible, on peut utiliser à sa place une électrode au calomel-KCl saturé, mais elle doit être reliée par un pont à nitrate de potassium-agar au bécher, où se fait le titrage et où plonge l'électrode de mesurage (Ag).

Un tel pont peut être très facilement confectionné de la manière suivante : Saturer 100 ml d'eau avec 32 g environ de nitrate de potassium, puis y ajouter 4 g d'agar. Chauffer à 70 °C jusqu'à dissolution complète. Remplir un tube capillaire en U (diamètre intérieur 2 à 3 mm, longueur des branches 8 à 10 cm, distance entre les branches 6 cm environ), toujours à 70 °C environ, avec la solution précédente, puis laisser refroidir. Pendant le refroidissement, les extrémités libres des branches doivent plonger dans la solution.

6.8.3.4 Agitateur électromagnétique.

6.8.3.5 Burette, de capacité 50 ml, conforme à l'ISO/R 385, classe A.

6.8.4 Mode opératoire

Afin de réduire les effets d'hystérésis thermique et électrique, faire en sorte que les températures des électrodes, de l'eau utilisée pour les lavages, des solutions étalons et de la solution d'essai, soient le plus voisines possible les unes des autres. Les températures des solutions étalons et de la solution d'essai ne doivent pas différer de plus de 1 °C. La température de mesurage recommandée doit, lorsque cela est possible, être de 20 °C.

NOTE — La méthode de dosage est conforme à celle qui est spécifiée dans l'ISO 2877, ainsi qu'à la méthode générale de dosage des chlorures par potentiométrie mise au point par le comité technique ISO/TC 47.

6.8.4.1 PRISE D'ESSAI

Peser, à 0,001 g près, dans un bécher de 250 ml, 2 g environ de l'échantillon pour laboratoire.

6.8.4.2 ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT

6.8.4.2.1 Préparation de l'appareillage

Effectuer les branchements nécessaires et mettre l'appareil sous tension. Le laisser fonctionner, selon les instructions du constructeur, durant un temps suffisant pour obtenir une bonne stabilisation électrique avant de commencer les mesurages.

Noter la température de la solution étalon de référence, effectuer les réglages correspondants du circuit de correction de température et vérifier le zéro de l'appareil. Ces réglages ne devront pas être modifiés au cours de la suite des opérations.

6.8.4.2.2 Titration

Prélever respectivement 5,00 ml et 10,00 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium (6.8.2.4) et les introduire dans deux béchers, propres et secs, de capacité convenable (par exemple 150 ml). Exécuter sur chacune des solutions le titrage suivant.

Après avoir acidifié par la solution d'acide nitrique (6.8.2.2), ajouter une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume de 100 ml environ.

Soumettre à l'agitation la solution obtenue et y plonger l'électrode en argent (6.8.3.2) ainsi que l'extrémité libre du pont; brancher les électrodes au potentiomètre (6.8.3.1) et noter la valeur du potentiel de départ, après avoir vérifié le zéro de l'appareil.

Ajouter, à l'aide de la burette (6.8.3.5), des fractions de 1 ml à la fois de la solution de nitrate d'argent (6.8.2.3) et attendre, après chaque ajout, la stabilisation du potentiel.

Noter, dans les deux premières colonnes d'un tableau, les volumes ajoutés au fur et à mesure, ainsi que les valeurs correspondantes des potentiels.

A l'approche du point d'équivalence, continuer l'addition de la solution de nitrate d'argent par fractions de 0,05 ml.

Dans une troisième colonne, noter les incréments successifs du potentiel E ($\Delta_1 E$). Noter, dans une quatrième colonne, les différences, $\Delta_2 E$, positives ou négatives, entre les incréments du potentiel, $\Delta_1 E$.

La fin du titrage correspond à l'addition de 0,05 ml de la solution de nitrate d'argent qui donne la valeur maximale de $\Delta_1 E$.

Pour calculer le volume exact (V_{EQ}) de la solution de nitrate d'argent correspondant à la fin de la réaction, appliquer la formule

$$V_{EQ} = V_0 + V_1 \frac{b}{B}$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate d'argent (6.8.2.3), immédiatement inférieur au volume qui a donné l'incrément maximal de $\Delta_1 E$;

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate d'argent (6.8.2.3), correspondant à la dernière fraction ajoutée (0,05 ml);

b est la dernière valeur positive de $\Delta_2 E$;

B est la somme des valeurs absolues du dernier $\Delta_2 E$ positif et du premier $\Delta_2 E$ négatif.

6.8.4.2.3 Calcul de la normalité de la solution

La normalité, T , de la solution de nitrate d'argent est donnée par la formule

$$T = T_0 \times \frac{5}{V_2 - V_3}$$

où

T_0 est la normalité de la solution étalon de référence de chlorure de potassium (6.8.2.4);

V_2 est la valeur, en millilitres, de V_{EQ} , correspondant au titrage de 10 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium (6.8.2.4);

V_3 est la valeur, en millilitres, de V_{EQ} , correspondant au titrage de 5 ml de la solution étalon de référence de chlorure de potassium (6.8.2.4);

5 est la différence, en millilitres, entre les deux volumes prélevés de la solution étalon de référence de chlorure de potassium (6.8.2.4).

6.8.4.3 DÉTERMINATION

Dissoudre, ou diluer suivant le cas, la prise d'essai (6.8.4.1) avec 100 ml d'eau. Ajouter 10 ml de la solution d'acide nitrique (6.8.2.1), poursuivre selon les instructions données en 6.8.4.2.1 et 6.8.4.2.2.

6.8.5 Expression des résultats**6.8.5.1 MODE DE CALCUL**

La teneur en ions chlorure est donnée, en pourcentage en masse de chlorure de sodium, par la formule

$$V_4 \times T \times 0,0585 \times \frac{100}{m} = \frac{5,85 \times T \times V_4}{m}$$

où

T est la normalité de la solution de nitrate d'argent, calculée selon 6.8.4.2.3;

V_4 est la valeur, en millilitres, de V_{EQ} , correspondant au dosage (6.8.4.3);

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.8.4.1).

6.8.5.2 REPRODUCTIBILITÉ

La différence entre les résultats obtenus sur le même échantillon, dans deux laboratoires différents, ne devrait pas dépasser 0,2 %.

NOTE — Si la teneur en chlorure de sodium est inférieure à 0,1 % (m/m), indiquer «traces».

7 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- référence de la méthode utilisée (référence de la présente Norme internationale);
- résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- conditions de l'essai;
- tous les détails opératoires non prévus dans la présente Norme internationale, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.