

---

---

**Agents de surface et détergents —  
Détermination de la teneur en eau —  
Méthodes de Karl Fischer**

*Surface-active agents and detergents — Determination of water  
content — Karl Fischer methods*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 4317:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d1ff107-037d-4ae7-886a-c71b33bb7c2b/iso-4317-2011)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d1ff107-037d-4ae7-886a-  
c71b33bb7c2b/iso-4317-2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d1ff107-037d-4ae7-886a-c71b33bb7c2b/iso-4317-2011)



**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 4317:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d1ff107-037d-4ae7-886a-c71b33bb7c2b/iso-4317-2011>



**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](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

**Sommaire**

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>5</b> <b>Méthodes d'essai</b> .....	<b>2</b>
<b>5.1</b> <b>Généralités</b> .....	<b>2</b>
<b>5.2</b> <b>Méthode de titrage volumétrique</b> .....	<b>2</b>
<b>5.3</b> <b>Méthode de titrage coulométrique</b> .....	<b>6</b>
<b>6</b> <b>Fidélité</b> .....	<b>9</b>
<b>6.1</b> <b>Fidélité de la méthode de titrage volumétrique</b> .....	<b>9</b>
<b>6.2</b> <b>Fidélité de la méthode de titrage coulométrique</b> .....	<b>10</b>
<b>7</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Préparation du réactif de Karl Fischer contenant de la pyridine</b> .....	<b>11</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Résultats d'essais interlaboratoires</b> .....	<b>12</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>14</b>

ISO 4317:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d1ff107-037d-4ae7-886a-c71b33bb7c2b/iso-4317-2011>

## 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 4317 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 91, *Agents de surface*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 4317:1991), qui a fait l'objet d'une révision technique pour incorporer les modifications suivantes:

- la méthode de titrage coulométrique en 5.3 a été ajoutée;
- l'ancienne Annexe B a été supprimée;
- les résultats d'essais interlaboratoires ont été ajoutés dans une nouvelle Annexe B;
- la Bibliographie a été ajoutée.

# Agents de surface et détergents — Détermination de la teneur en eau — Méthodes de Karl Fischer

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie deux méthodes de titrage (volumétrique et coulométrique) pour la détermination de la teneur en eau des agents de surface et des détergents à l'aide du réactif de Karl Fischer.

Ces méthodes sont applicables aux produits à l'état pulvérulent et à l'état pâteux, ainsi qu'aux produits en solution.

Elles ne sont applicables que si cela est indiqué dans la norme particulière à chaque produit.

Étant donné que les composés alcalins réagissent avec le réactif de Karl Fischer, les méthodes donnent des résultats en excès dans le cas d'échantillons contenant des silicates, carbonates, hydroxydes ou borates de métaux alcalins. En conséquence, les échantillons doivent être analysés pour détecter la présence de tels sels alcalins avant la détermination de la teneur en eau.

## 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 607, *Agents de surface et détergents — Méthodes de division d'un échantillon*

ISO 3696:1987, *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

#### teneur en eau

fraction massique d'eau libre, d'eau de cristallisation, d'eau absorbée ou occluse, calculée à partir de la quantité de réactif de Karl Fischer utilisée conformément à la présente Norme internationale

NOTE La teneur en eau est exprimée en pourcentage en masse.

## 4 Principe

La teneur en eau d'une prise d'essai est déterminée d'après la réaction de l'eau en présence du réactif de Karl Fischer.

## 5 Méthodes d'essai

### 5.1 Généralités

Deux méthodes de titrage utilisant le réactif de Karl Fischer sont décrites: une méthode de titrage volumétrique et une méthode de titrage coulométrique.

La méthode de titrage volumétrique doit être utilisée pour les échantillons ayant une teneur en eau supérieure ou égale à 2 %; la méthode de titrage coulométrique doit être utilisée pour les échantillons ayant une teneur en eau inférieure ou égale à 0,1 %. Si la teneur en eau est comprise entre 0,1 % et 2 %, les deux méthodes peuvent être utilisées indifféremment.

### 5.2 Méthode de titrage volumétrique

#### 5.2.1 Principe

Réaction de l'eau contenue dans une prise d'essai avec une solution d'iode et de dioxyde de soufre dans un mélange approprié (réactif de Karl Fischer), préalablement étalonné par titrage d'une masse d'eau exactement connue. Calcul de la teneur en eau, en pourcentage en masse, à partir de la quantité de réactif utilisée.

#### 5.2.2 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée de qualité 2 (5.2.2.1).

**5.2.2.1 Eau distillée**, ou eau de pureté au moins équivalente, satisfaisant aux exigences relatives à l'eau de qualité 2 selon l'ISO 3696.

**5.2.2.2 Réactif de Karl Fischer**, de préférence en préparation du commerce.

Un réactif contenant de la pyridine peut être préparé comme décrit dans l'Annexe A, à titre d'information. Un réactif sans pyridine peut être utilisé s'il a été démontré qu'il était approprié; le cas échéant, cela doit être indiqué dans le rapport d'essai.

**NOTE** Un réactif sans pyridine approprié contenant de l'iode, du dioxyde de soufre et une amine dissoute dans le 2-méthoxy-éthanol est commercialement disponible.

**5.2.2.3 Tartrate de sodium dihydraté** ou **acide oxalique dihydraté**, utilisé comme étalon de référence du réactif de Karl Fischer, ou **eau** (5.2.2.1).

**5.2.2.4 Solvant**, par exemple 2-méthoxy-éthanol, propan-1-ol ou méthanol.

S'il est reconnu que ces solvants interfèrent sur la détermination (par exemple pour le dosage de l'eau dans les aldéhydes ou les cétones), on peut utiliser le chloroforme (trichlorométhane) ou le dichlorométhane; le cas échéant, cela doit être indiqué dans le rapport d'essai.

**AVERTISSEMENT — Le chloroforme et le dichlorométhane sont nocifs par inhalation et ingestion, et sont irritants pour la peau, avec possibilité d'effets irréversibles et risque de conséquences graves pour la santé en cas d'exposition prolongée.**

#### 5.2.3 Appareillage

Utiliser du matériel courant de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

**5.2.3.1 Appareil de Karl Fischer**, entièrement automatique ou semi-automatique, comprenant les éléments suivants:

- un ensemble de titrage équipé d'une double électrode en platine,
- une burette à piston de 20 ml de capacité,

- des tubes à dessécher contenant du gel de silice activé, du chlorure de calcium ou du perchlorate de magnésium,
- un vase de dosage,
- un agitateur magnétique.

**5.2.3.2 Seringue micrométrique**, de 100 µl de capacité.

**5.2.3.3 Pipette graduée**, de 20 ml de capacité.

**5.2.3.4 Seringue**, d'environ 10 ml de capacité nominale, avec un tube en verre de 2 mm à 4 mm de diamètre intérieur, à aiguille amovible adaptée à la seringue par un système adéquat.

**5.2.3.5 Balance**, précise à 0,1 mg.

## 5.2.4 Échantillonnage

L'échantillon pour laboratoire d'agent de surface ou de détergent doit avoir été préparé et conservé conformément aux exigences de l'ISO 607.

## 5.2.5 Mode opératoire

### 5.2.5.1 Généralités

L'humidité atmosphérique est la plus grande cause d'interférence dans le titrage de Karl Fischer. Pour y remédier, prendre particulièrement soin de bien sécher l'appareil utilisé et de manipuler rapidement les prises d'essai et les solvants. Pour utiliser l'appareil de Karl Fischer, suivre les instructions du fabricant.

### 5.2.5.2 Détermination de l'équivalent en eau du réactif de Karl Fischer (5.2.2.2)

Déterminer l'équivalent en eau du réactif pour chaque nouveau flacon de réactif, puis au moins toutes les semaines.

Il est nécessaire de contrôler le titre du réactif de Karl Fischer, car le titre des solutions étalons peut varier. Le type d'appareil utilisé et les exigences de précisions analytiques déterminent la fréquence du contrôle des titres des solutions.

Placer le barreau magnétique de l'agitateur dans le vase de dosage de l'appareil de Karl Fischer (5.2.3.1) en utilisant des pinces, y transférer 10 ml de l'un des solvants (5.2.2.4) utilisés et titrer avec le réactif de Karl Fischer (5.2.2.2).

En cas d'absolue nécessité, par exemple pour le dosage de l'eau dans les aldéhydes ou les cétones, utiliser du chloroforme ou du dichlorométhane (voir 5.2.2.4) comme solvant.

Soit:

Peser, à 0,1 mg près dans un vase à peser, 200 mg à 250 mg de tartrate de sodium dihydraté ou d'acide oxalique dihydraté (5.2.2.3) et les introduire dans le vase de dosage, puis repeser le vase à peser et dissoudre le tartrate de sodium ou l'acide oxalique dans le solvant sous agitation modérée.

Soit, en variante:

Introduire une quantité d'eau (5.2.2.1) d'environ 40 mg à l'aide d'un flacon compte-gouttes, pesé avant et après introduction de l'eau dans le vase de dosage.

La quantité de solvant utilisée doit être suffisante pour immerger l'électrode sous 2 mm ou 3 mm.

## ISO 4317:2011(F)

Par ajout de réactif de Karl Fischer, titrer jusqu'à ce que le point d'équivalence électrométrique soit atteint, ce qui est le cas lorsque, après ajout goutte à goutte de réactif de Karl Fischer, la valeur observée reste constante durant 30 s.

L'équivalent en eau,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ , exprimé en milligrammes d'eau par millilitre, est donné par l'une des équations suivantes:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1 \times w_{\text{H}_2\text{O}}}{100V_1}$$

ou

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_2}{V_1}$$

où

$m_1$  est la masse, en milligrammes, de tartrate de sodium dihydraté ou d'acide oxalique dihydraté (5.2.2.3) utilisée;

$m_2$  est la masse, en milligrammes, d'eau (5.2.2.1) utilisée;

$w_{\text{H}_2\text{O}}$  est la teneur en eau, en pourcentage en masse, de l'étalon de référence (5.2.2.3) utilisé, c'est-à-dire 15,66 pour le tartrate de sodium dihydraté ou 28,57 pour l'acide oxalique dihydraté;

$V_1$  est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer (5.2.2.2) utilisé pour le titrage.

### 5.2.5.3 Détermination de la teneur en eau [ISO 4317:2011](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d1ff107-037d-4ae7-886a-c71b33bb7c2b/iso-4317-2011>

#### 5.2.5.3.1 Généralités

Selon les caractéristiques de l'échantillon pour laboratoire, l'une des deux méthodes suivantes doit être choisie: la méthode générale (5.2.5.3.2) ou la méthode par dissolution (5.2.5.3.3).

La méthode générale convient pour les échantillons homogènes qu'il est facile d'introduire dans le vase de dosage.

La méthode par dissolution doit être utilisée pour les échantillons d'homogénéité douteuse et/ou pour les échantillons qu'il est difficile d'introduire dans le vase de dosage.

#### 5.2.5.3.2 Méthode générale

##### 5.2.5.3.2.1 Détermination

Introduire 20 ml de solvant (5.2.2.4) et le barreau magnétique de l'agitateur (en utilisant des pinces) dans le vase de dosage de l'appareil de Karl Fischer (5.2.3.1). Tout en agitant, ajouter le réactif de Karl Fischer (5.2.2.2) jusqu'à ce que le point d'équivalence soit atteint, comme indiqué par l'appareil de lecture. Ne pas enregistrer la quantité de réactif utilisée.

Ajouter la prise d'essai. Contrôler la quantité à 0,1 mg près par différence des masses ( $m_0$ ). Choisir la quantité de manière à consommer un volume de réactif de Karl Fischer correspondant à plus de 50 % de la capacité de la burette à piston. Agiter pour dissoudre et titrer jusqu'au même point d'équivalence. Noter le volume de réactif de Karl Fischer utilisé ( $V_2$ ).

Effectuer un deuxième dosage en ajoutant une autre prise d'essai et en répétant le titrage.



### 5.2.5.3.2.2 Expression des résultats

La teneur en eau de l'échantillon,  $w_S$ , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule:

$$w_S = \frac{\rho_{H_2O} \times V_2}{m_0} \times 100$$

où

$V_2$  est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer (5.2.2.2) utilisé pour la détermination;

$m_0$  est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai;

$\rho_{H_2O}$  a la même signification qu'en 5.2.5.2.

### 5.2.5.3.3 Méthode par dissolution

#### 5.2.5.3.3.1 Détermination

Peser une quantité adéquate d'échantillon de laboratoire ( $m_1$ ) et l'introduire dans un flacon sec. Ajouter une quantité adéquate d'un solvant organique ( $m_2$ ) qui n'interfère pas avec le réactif de Karl Fischer (5.2.2.2). Choisir les quantités de manière à utiliser la plus grande quantité possible d'échantillon et la plus faible proportion possible de solvant, afin d'obtenir un mélange gérable et de préserver la représentativité du prélèvement. Enregistrer la masse à 0,001 g près. Boucher le flacon et agiter jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

S'il reste des sels insolubles au fond du flacon à ce stade, la méthode doit être abandonnée, car:

- une partie de l'eau peut avoir été convertie en eau de cristallisation de ces sels insolubles, et
- un mode opératoire rigoureux inclurait la détermination correcte de la masse de ces sels insolubles.

Déterminer la teneur en eau du solvant ( $w_2$ ) et du mélange ( $w_b$ ), selon le mode opératoire décrit en 5.2.5.3.2.

#### 5.2.5.3.3.2 Expression des résultats

La teneur en eau du produit,  $w_P$ , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule:

$$w_P = \frac{w_b(m_1 + m_2) - m_2 \times w_2}{m_1}$$

où

$m_1$  est la masse, en grammes, de l'échantillon prélevé en 5.2.5.3.3.1;

$m_2$  est la masse, en grammes, du solvant utilisé en 5.2.5.3.3.1;

$w_b$  est la teneur en eau du mélange conformément à 5.2.5.3.3.1, en pourcentage (fraction massique);

$w_2$  est la teneur en eau du solvant conformément à 5.2.5.3.3.1, en pourcentage (fraction massique).

### 5.3 Méthode de titrage coulométrique

#### 5.3.1 Principe

Placer la solution électrolytique et l'échantillon dans la cellule d'électrolyse, en faire l'électrolyse en faisant passer le courant d'électrolyse, réaliser la réaction de Karl Fischer entre l'iode produit et l'eau présente dans la solution, et déterminer la teneur en eau en prenant en compte la quantité d'électricité au point d'équivalence du dosage. Le point d'équivalence est détecté par une mesure de tension sous régulation de courant.

**IMPORTANT — La méthode de titrage coulométrique ne doit pas être appliquée, par exemple, si l'échantillon contient de l'aniline ou du phénol, ce qui entraîne une réaction à l'électrode, ou si l'échantillon peut entraîner un blocage de la membrane en raison de la présence d'impuretés ou influencer sur le rendement électrique. En particulier s'il s'agit d'un échantillon solide, confirmer s'il est complètement dissous ou non.**

#### 5.3.2 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée de qualité 2 (5.2.2.1). On peut utiliser un anolyte, un catholyte, une solution eau-alcool ou une solution eau-carbonate de propylène vendus dans le commerce.

**5.3.2.1 Solution électrolytique contenue dans le compartiment anodique (anolyte).** L'anolyte doit être un mélange, par exemple, d'ions iode, de dioxyde soufre, de pyridine ou d'une autre base, et d'un solvant organique comme le méthanol.

Pour les échantillons contenant, par exemple, des aldéhydes ou des cétones, qui sont susceptibles de réagir avec le méthanol, remplacer ce dernier par du chloroforme, du 2-méthoxyéthanol, du carbonate de propylène ou équivalent.

**5.3.2.2 Solution électrolytique contenue dans le compartiment cathodique (catholyte).** Le catholyte doit être préparé par mélange de sels inorganiques et de sels organiques comme les sels d'ammonium quaternaire ou le chlorhydrate d'amine avec un solvant organique comme le méthanol ou équivalent.

**5.3.2.3 Solution eau-alcool ou solution eau-carbonate de propylène.** Ajouter de l'eau au 2-méthoxyéthanol ou au carbonate de propylène de sorte que 1 ml de la solution contienne environ 4 mg d'eau. Cette solution peut être utilisée pour ajouter de faibles quantités d'eau.

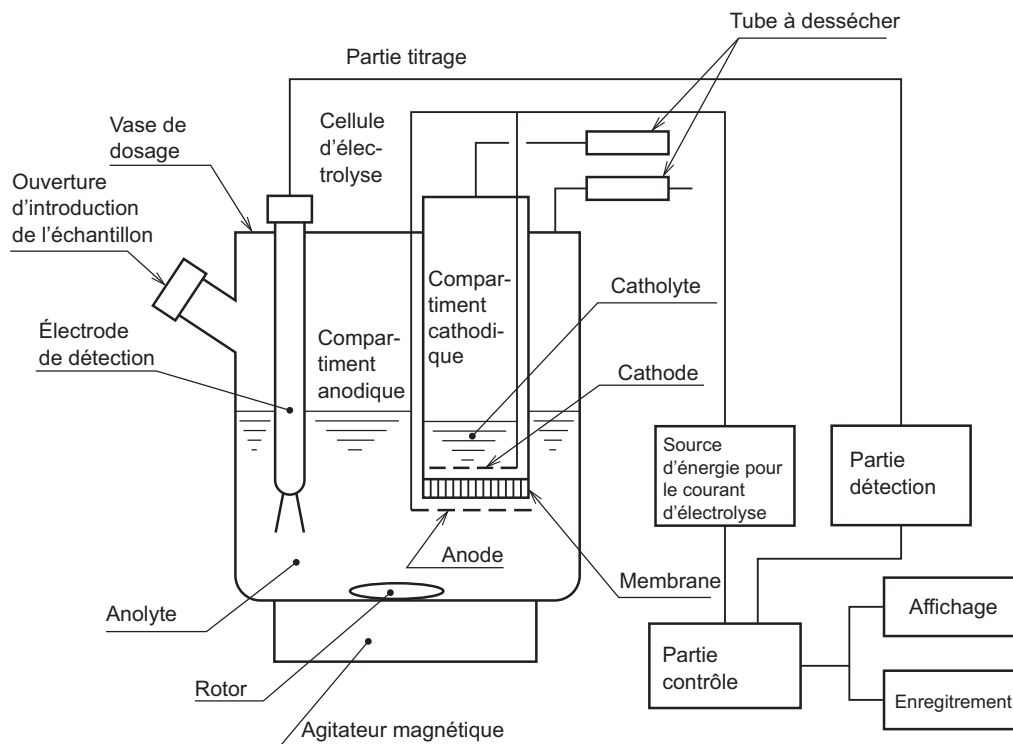
#### 5.3.3 Appareillage

Utiliser du matériel courant de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

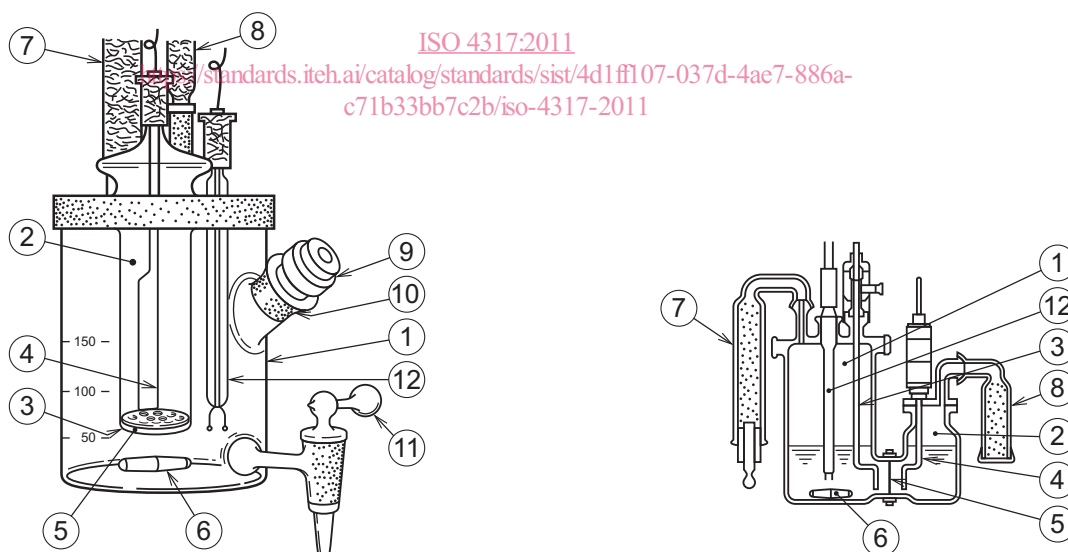
**5.3.3.1 Appareil de titrage coulométrique automatique,** composé de plusieurs parties: titrage, contrôle, affichage et enregistrement. Un exemple de conception est représenté à la Figure 1.

**5.3.3.2 Cellule d'électrolyse,** constituée d'un vase en verre d'environ 200 ml de capacité et composée d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique, tous deux équipés d'une électrode de platine et séparés par une membrane (par exemple en céramique, échangeuse d'ions ou équivalent).

En cas d'utilisation d'une micro-seringue ou d'un injecteur pour l'échantillonnage, l'ouverture d'introduction de l'échantillon doit être équipée d'un bouchon rodé en acier inoxydable ou en résine de tétrafluoroéthylène avec septum. La cellule d'électrolyse doit être équipée d'un détecteur et d'un tube à dessécher contenant un dessiccant, par exemple du gel de silice. Un exemple de cellule est représenté à la Figure 2. Il convient d'introduire un rotor dans la cellule lors du titrage.



**Figure 1 — Exemple d'appareil de titrage coulométrique**  
(standards.iteh.ai)



**a) Type de compartiment cathodique intérieur**

**b) Type de compartiment cathodique extérieur**

**Légende**

- |   |                         |    |   |
|---|-------------------------|----|---|
| 1 | compartiment anodique   | 7  | tube à dessécher pour compartiment anodique   |
| 2 | compartiment cathodique | 8  | tube à dessécher pour compartiment cathodique |
| 3 | anode                   | 9  | bouchon                                       |
| 4 | cathode                 | 10 | ouverture d'introduction de l'échantillon     |
| 5 | membrane                | 11 | robinet de vidange                            |
| 6 | rotor                   | 12 | détecteur                                     |

**Figure 2 — Exemple de cellule d'électrolyse**