

COMPOSES ORGANIQUES MISCIBLES OU SOLUBLES DANS LE METHANOL - DOSAGE DE L'EAU - METHODE DE KARL FISCHER

Page 1/13

SANS RESTRICTION D'UTILISATION

AVANT-PROPOS

Ce document est en conformité technique avec la méthode d'essai RENAULT n° 1169.
Il ne doit pas être modifié sans une consultation préalable de RENAULT.
Il est conforme à l'accord intervenu entre les Services Normalisation de PEUGEOT S.A. et RENAULT en JANVIER 1984.

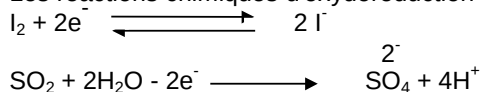
1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La méthode permet de doser l'eau présente en quantité peu importante (généralement inférieure à 5 %) dans divers composés organiques miscibles ou solubles dans le méthanol tels que polyols, résines phénoliques en solution alcoolique, solvants organiques, liquides de ressuage, liquides de freins, liquides de refroidissement, etc. Dans le cas de produits peu solubles dans le méthanol (graisse par exemple), la méthode peut être utilisable en remplaçant le méthanol ou le solvant par un mélange méthanol-chloroforme (50-50) ou solvant-chloroforme (50-50).

Lorsque les liquides examinés contiennent des composés susceptibles de perturber l'application de cette méthode (voir liste non limitative au paragraphe 7), l'essai doit être effectué après extraction quantitative de la partie aqueuse selon un procédé tel que celui décrit en annexe 3. Le dosage s'effectue en utilisant le réactif de Karl FISCHER classique ou tout autre produit du commerce équivalent.

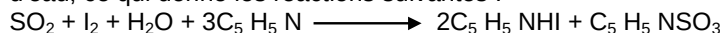
2.PRINCIPE

Les réactions chimiques d'oxydoréduction qui servent de base à la méthode sont les suivantes :



Ce système permet un dosage volumétrique, en utilisant la méthode des électrodes polarisées.

Lors de l'utilisation du réactif de FISCHER, l'équilibre est déplacé vers la droite par neutralisation de l'acide libéré par la pyridine. Le solvant généralement utilisé est du méthanol dont une molécule remplace une molécule d'eau, ce qui donne les réactions suivantes :



Tant qu'il y a de l'eau, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas d'iode en excès, la résistance du milieu réactionnel est élevée ; il ne passe aucun courant. Par contre, en présence d'un excès d'iode, le milieu est conducteur.

La détermination du point de neutralisation peut s'effectuer suivant deux méthodes de dosage :

- Dosage direct : la première goutte de réactif de FISCHER en excès apporte de l'iode libre qui provoque la dépoléarisation de la cathode et permet le passage du courant, décelé par un dispositif électrique approprié.
- Dosage en retour : l'excès de réactif de FISCHER, ajouté à la prise d'essai, est titré par une solution étalon d'eau ; la première goutte en excès provoque la polarisation de la cathode et l'interruption du passage du courant, décelé par un dispositif électrique approprié.

Nota : En règle générale, le dosage direct doit être préféré au dosage en retour.

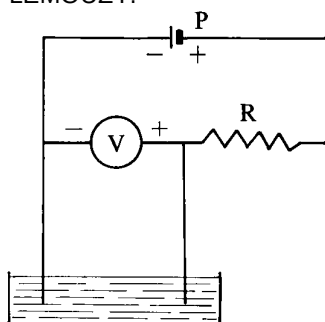
3. APPAREILLAGES

3.1. TITRIMETRE A DEUX POSTES MANUELS

du type PROLABO (suivant annexe 1)

Il comprend essentiellement :

- deux électrodes de platine,
- deux burettes de 25 ml (au 1/10 de ml) à remplissage automatique chacune étant reliée à un flacon de réserve. En principe, le poste de droite B_2 est utilisé pour le réactif de FISCHER, le poste de gauche B_1 est réservé au méthanol ; elles sont munies de bouchons absorbant l'humidité contenant du chlorure de calcium (4.5),
- un vase à réaction dans lequel plongent les électrodes de platine ; ce vase est protégé de l'humidité atmosphérique par un tube contenant du chlorure de calcium (4.5),
- un agitateur magnétique,
- un dispositif de mesure potentiométrique suivant le schéma représenté ci-après et comprenant :
 - deux piles (P) de 1,45 V montées en série,
 - une résistance (R) de 1 M Ω ,
 - un potentiomètre (V) à haute impédance permettant de mesurer les différences de potentiel de 0 mV à 500 mV, par exemple multimesureur LEMOUZY.



3.2. TITRIMETRE A DEUX POSTES AUTOMATIQUES

du type TITRATOR E 551 (suivant annexe 2)

Il comprend essentiellement :

- une électrode double de platine,
- deux burettes à piston,
- deux flacons de réserve de réactifs munis de bouchons absorbant l'humidité (chlorure de calcium) (4.5),
- trois récipients de titrage,
- un agitateur magnétique,
- un galvanomètre avec régulateur de la tension de polarisation.

3.3. BALANCE DE PRECISION

permettant d'apprécier le dixième de milligramme.

3.4. ETUVE

à 60 °C - 70 °C pour sécher la verrerie.

3.5. BECHERS

de 50 ml et 100 ml.

3.6. UNE FIOLE JAUGEE

de 1000 ml et deux fioles jaugées de 500 ml, bouchées émeri.

3.7. DESSICCATEUR

garni de chlorure de calcium (4.5).

Nota : Les appareillages (3.1) et (3.2) peuvent être utilisés indifféremment, quelle que soit la méthode retenue pour déterminer le point de neutralisation.

4. REACTIFS

4.1. REACTIF DE FISCHER

(suivant norme NF T 20-052)

Celui-ci est commercialisé en deux solutions A et B qui, séparément, sont stables. Elles sont prévues pour être mélangées, à 0 °C, avant emploi (volume à volume) :

- solution A : dissolution d'iode dans du méthanol,
- solution B : dissolution d'anhydride sulfureux dans un mélange de pyridine et de méthanol.

Pour préparer 1 litre de réactif de FISCHER, mesurer, à 20 °C, 500 ml de chacune des deux solutions à l'aide de fioles jaugées (3.6). Transférer la solution d'anhydride sulfureux dans la fiole jaugée d'un litre (3.6), boucher et refroidir à 0 °C.

Ajouter progressivement la solution d'iode en maintenant l'ambiance réfrigérante et en évitant autant que possible les entrées d'humidité. Homogénéiser la solution résultante, l'introduire rapidement dans la réserve du titrimètre.

4.2. METHANOL

Pour analyse dont la teneur en eau est comprise entre 0,05 % et 0,15 % en masse.

Nota : Les réactifs (4.1) et (4.2) peuvent être remplacés respectivement par les produits de la Société BAKER :

- TITRANT REAQUANT,
- SOLVANT REAQUANT,

ou tout autre produit du commerce équivalent.

Ceux-ci doivent être utilisés conjointement car, de par leur composition, les réactions chimiques mises en jeu sont différentes.

4.3. ETALONS POUR L'APPORT D'EAU

L'eau nécessaire pour l'étalonnage du réactif de FISCHER peut être apportée par pesée à l'aide des produits suivants :

- eau distillée,
- tartrate de sodium : $\text{Na}_2 \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ (15,66 % d'eau),
- terpine hydratée cristallisée : $\text{C}_{10} \text{H}_{20} \text{O}_2, 2\text{H}_2 \text{O}$ (9,47 % d'eau).

4.4. SOLUTION ETALON D'EAU (DOSAGE EN RETOUR)

Méthanol dont la teneur en eau correspond approximativement à l'équivalent en eau du réactif de FISCHER utilisé (ce sera soit une solution commerciale, soit une préparation faite au laboratoire).

4.5. CHLORURE DE CALCIUM ANHYDRE

4.6. CHLOROFORME POUR ANALYSE ANHYDRE

4.7. ACETONE POUR ANALYSE

5. MODES OPERATOIRES

- Pour la manipulation des appareillages (3.1) et (3.2) se reporter aux modes d'emploi communiqués par les fabricants.
- Toute la verrerie utilisée (voir paragraphe 3) doit être lavée à l'acétone (4.7), séchée dans l'étuve (3.4) pendant au moins 2 heures, refroidie et conservée dans le dessiccateur (3.7).

5.1. DOSAGE DIRECT

5.1.1. DETERMINATION DE L'EQUIVALENCE EN EAU DU REACTIF DE FISCHER (4.1)

Introduire, dans un vase à réaction une quantité appropriée de méthanol (4.2) de façon à recouvrir les électrodes. Agiter et neutraliser l'eau présente dans le milieu réactionnel en laissant couler lentement le réactif de FISCHER (4.1) jusqu'à ce que la différence de potentiel indiquée sur le potentiomètre soit nulle.

La réaction est lente et, bien avant le point d'équivalence, la différence de potentiel chute jusqu'à zéro après chaque addition de réactif (2 à 3 gouttes), puis remonte progressivement ; au point d'équivalence, la chute de potentiel est soudaine et persistante. Immédiatement après cette opération, introduire, dans le vase à réaction, une masse m du produit d'étalonnage (4.3) comprise entre 150 mg et 200 mg pour le tartrate de sodium ou entre 200 mg et 250 mg pour la terpine hydratée. Celle-ci est déterminée par double pesée. Agiter jusqu'à dissolution complète. Neutraliser l'eau par ajouts de réactif de FISCHER jusqu'à ce que la différence de potentiel soit nulle ; soit V le volume, en millilitres, de réactif utilisé.

L'équivalence en eau du réactif de FISCHER, K , c'est-à-dire la masse d'eau en milligrammes correspondant à 1 ml de réactif est calculée à l'aide des formules (1) ou (2).

Si on a utilisé la terpine hydratée :

$$K = \frac{0,0947 m}{V} \quad (1).$$

Si on a utilisé le tartrate de sodium :

$$K = \frac{0,1566 m}{V} \quad (2).$$

dans lesquelles m = masse en milligrammes de la prise d'essai,
 V = volume en millilitres de réactif utilisé.

Cette détermination doit être faite en double et renouvelée pour chaque série de dosages effectuée à plus d'une journée d'intervalle.