

**INTERNATIONAL
STANDARD
NORME
INTERNATIONALE**

**IEC
CEI**

62021-2

First edition
Première édition
2007-05

**Insulating liquids –
Determination of acidity**

**Part 2:
Colourimetric titration**

**Liquides isolants –
Détermination de l'acidité**

**Partie 2:
Titrage colorimétrique**



Reference number
Numéro de référence
IEC/CEI 62021-2:2007



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2007 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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 la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland
Email: inmail@iec.ch
Web: www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

- Catalogue of IEC publications: www.iec.ch/searchpub

The IEC on-line Catalogue enables you to search by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, withdrawn and replaced publications.

- IEC Just Published: www.iec.ch/online_news/justpub

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details twice a month all new publications released. Available on-line and also by email.

- Customer Service Centre: www.iec.ch/webstore/custserv

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please visit the Customer Service Centre FAQ or contact us:

Email: csc@iec.ch
Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

- Catalogue des publications de la CEI: www.iec.ch/searchpub/cur_fut-f.htm

Le Catalogue en-ligne de la CEI vous permet d'effectuer des recherches en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Il donne aussi des informations sur les projets et les publications retirées ou remplacées.

- Just Published CEI: www.iec.ch/online_news/justpub

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille deux fois par mois les nouvelles publications parues. Disponible en-ligne et aussi par email.

- Service Clients: www.iec.ch/webstore/custserv/custserv_entry-f.htm

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions, visitez le FAQ du Service clients ou contactez-nous:

Email: csc@iec.ch
Tél.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

**INTERNATIONAL
STANDARD
NORME
INTERNATIONALE**

**IEC
CEI**

62021-2

First edition
Première édition
2007-05

**Insulating liquids –
Determination of acidity**

**Part 2:
Colourimetric titration**

**Liquides isolants –
Détermination de l'acidité**

**Partie 2:
Titrage colorimétrique**

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY. SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

PRICE CODE
CODE PRIX

P

*For price, see current catalogue
Pour prix, voir catalogue en vigueur*

CONTENTS

FOREWORD.....	3
INTRODUCTION.....	5
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 Terms and definitions	7
4 Principle	7
5 Reagents.....	7
5.1 Titration reagent.....	7
5.2 Titration solvent.....	8
5.3 Potassium hydrogen phthalate, primary standard	8
5.4 Standard hydrochloric acid solution	8
5.5 Alkali Blue 6B indicator solution	8
5.6 Cobalt nitrate solution	8
6 Apparatus.....	8
6.1 Titration vessel.....	8
6.2 Stirrer.....	8
6.3 Burette	8
7 Sampling	8
8 Procedure	9
8.1 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution.....	9
8.2 Blank titration	9
8.3 Sample titration	10
9 Calculation of results	10
10 Precision	10
10.1 Repeatability	10
10.2 Reproducibility	11
11 Report.....	11
Annex A (informative) Determination of acidity in electrical insulating oils by photometric titration	12
Figure A.1 – Molecular structure of para-naphtolbenzein indicator in (I) acidic media and (II) basic media	15
Figure A.2 – UV spectra of para-naphthol-benzein indicator in toluene/2-propanol/water solution in (a) acidic media, (b) basic media	16

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**INSULATING LIQUIDS –
DETERMINATION OF ACIDITY –**
Part 2: Colourimetric titration

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with an IEC Publication.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62021-2 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
10/692/FDIS	10/696/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts of IEC 62021 series, under the general title *Insulating liquids – Determination of acidity* can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the maintenance result date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed;
- withdrawn;
- replaced by a revised edition, or
- amended.

INTRODUCTION

The standardized method given in IEC 62021-1 is a method for measurement of acidity in used and unused mineral oil and is a potentiometric titration requiring special instrumentation for measurement of acidity. Historically, acidity of insulating oil was measured by colourimetric titration as described in IEC 60296, 1982 edition. With the revision of IEC 60296, the colourimetric titration was deleted as that method used high volumes of sample and solvent, generating undesirable volumes of waste.

However, there is still a market requirement for having colourimetric titration as many labs use this method.

Health and safety

This International Standard does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the Standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The mineral oils which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the tests specified in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

This standard involves mineral oils, chemicals and used sample containers. The disposal of these items should be carried out in accordance with current national legislation with regard to the impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release into the environment of mineral oil.

INSULATING LIQUIDS – DETERMINATION OF ACIDITY –

Part 2: Colourimetric titration

1 Scope

This part of IEC 62021 describes a procedure for determination of the acidity of unused and used electrical mineral insulating oils.

NOTE 1 In unused and used mineral insulating oils, the constituents that may be considered to have acidic characteristics include organic acids, phenolic compounds, some oxidation products, resins, organometallic salts and additives.

The method may be used to indicate relative changes that occur in a mineral insulating oil during use under oxidizing conditions that may or may not be shown by other properties of the resulting mineral oil.

The acidity can be used in the quality control of unused mineral oil.

As a variety of oxidation products present in used mineral oil contribute to acidity and these products vary widely in their corrosion properties, the test cannot be used to predict corrosiveness of a mineral oil under service conditions.

NOTE 2 The acidity results obtained by this test method may or may not be numerically the same as those obtained by potentiometric methods, but they are generally of the same magnitude. The potentiometric method uses an endpoint at pH 11,3 to ensure titration of all species, whereas the colourimetric methods uses an indicator changing colour at approximately pH 9,5. This may lead to slightly higher results for oils with acidities above 0,3 mg KOH/g oil when using the potentiometric method.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60475: *Method of sampling liquid dielectrics*

IEC 60567: *Oil-filled electrical equipment – Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance*

ISO 5725: *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*

ISO 6619: *Petroleum products and lubricants – Neutralization number – Potentiometric titration method*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1

acidity

quantity of base, expressed in milligrams of potassium hydroxide per gram of sample, required to titrate colourimetrically a test portion in a specified solvent to the neutralization point of Alkali Blue 6B

3.2

unused oil

mineral insulating oil that has not been used in, or been in contact with electrical equipment

4 Principle

The test portion is dissolved in a specified solvent and titrated colourimetrically with alcoholic potassium hydroxide to a specified colour using Alkali Blue 6B indicator.

5 Reagents

Only reagents of recognized analytical grade and de-ionized water or water of equivalent purity shall be used.

5.1 Titration reagent

Standard alcoholic solution 0,05 mol/l potassium hydroxide.

Add 3,0 g of potassium hydroxide to 1 000 ml \pm 10 ml of 2-propanol. Boil gently for 10 min to effect solution. Cool and stopper the flask.

Allow the solution to stand in the dark for 2 days and then filter the supernatant liquid through a 5 μ m membrane filter. Store in a suitable amber glass bottle.

The concentration of this solution is approximately 0,05 mol/l and shall be standardized as described in 8.1. For periodic tests on equipment in service, faster titration may be achieved by the use of 0,1 mol/l potassium hydroxide by agreement between the laboratory and the equipment owner, although this may result in poorer precision and detection limit.

Commercial alcoholic potassium hydroxide solution may be used, if necessary diluting to 0,05 mol/l with 2-propanol. This shall be standardized as described in 8.1.

Store and use in such a manner that the solution is protected from atmospheric carbon dioxide and in such a way that it does not come into contact with cork, rubber or saponifiable stopcock grease. The solution may be protected by inert gas or by means of a guard tube containing soda-lime absorbent.

5.2 Titration solvent

2-propanol (isopropanol; IPA), pure.

5.3 Potassium hydrogen phthalate, primary standard

This should be dried before use for 2 h at 105 °C.

5.4 Standard hydrochloric acid solution

A 0,1 mol/l solution of hydrochloric acid in de-ionized water, prepared as in ISO 6619, may be used. Other acids may be used, provided they are certified against a primary standard.

5.5 Alkali blue 6B indicator solution

Dissolve 2 g ± 0.1 g of alkali blue 6B in 100 ml of 2-propanol or azeotropic ethanol containing 1 ml of the hydrochloric acid solution. After 24 h, carry out a titration to check whether the indicator has been sufficiently sensitized. The indicator is satisfactory if the colour changes distinctly from blue to red comparable to that of a 10 % solution of cobalt nitrate. If sensitization is insufficient, repeat the addition of the hydrochloric acid solution and check again after 24 h. Continue until sensitization is satisfactory. Filter and store in a brown bottle in the dark.

Commercial alkali blue 6B solution may be used as an alternative if the concentration is within the range 0,05 % to 5 %. If the concentration is not 2 %, the amount added to the solvent in 8.2 and 8.3 should be adjusted to maintain the same ultimate concentration.

5.6 Cobalt nitrate solution

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution, 10 % in water.

6 Apparatus

6.1 Titration vessel

This should be as small as possible, sufficient to contain the solvent, sample and stirrer and be inert to the reagents. Glass conical vessels are preferred.

6.2 Stirrer

Stirring may be manual by swirling the solution on the titration vessel, or mechanically using a variable speed stirrer fitted with a propeller, paddle or magnetic bar of chemically inert surface material.

6.3 Burette

A burette or syringe capable of adding aliquots of 0,001 ml shall be used.

7 Sampling

Samples shall be taken following the procedure given in IEC 60475 and/or IEC 60567.

Ensure that the test portion is representative by thoroughly mixing, as any sediment present may be acidic or have adsorbed acidic material from the liquid phase.

8 Procedure

Rinse and fill the burette with 0,05 mol/l alcoholic potassium hydroxide solution (5.1).

Standardize the alcoholic potassium hydroxide solution at least every two weeks against potassium hydrogen phthalate (5.3) or certified standard 0,1 mol/l acid.

Carry out a blank titration on the solvent (5.2) each day and after changing to a fresh batch of solvent.

8.1 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution

Standardize the alcoholic potassium hydroxide solution, using a suitable indicator, against 0,1 g to 0,16 g of potassium hydrogen phthalate, weighed to an accuracy of 0,000 2 g and dissolved in approximately 100 ml of carbon dioxide free water.

Alternatively the standardization can be performed by potentiometric titration.

Calculate the molarity M to the nearest 0,000 5 using Equation (1):

$$\text{Molarity} = \frac{1\,000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

where

m is the mass of potassium hydrogen phthalate, in grams;

p is the percent purity of the potassium hydrogen phthalate;

V is the volume of potassium hydroxide solution, in millilitres.

Alternatively, certified standard 0,1 mol/l acid may be used to standardize the alcoholic potassium hydroxide solution.

Calculate the molarity M to the nearest 0,000 5 using Equation (2):

$$\text{Molarity} = \frac{V_1 \times M_A}{V_0} \quad (2)$$

where

V_1 is the volume of 0,1 mol/l standard acid used to titrate the solution, in millilitres;

M_A is the molarity of the standard hydrochloric acid;

V_0 is the volume of potassium hydroxide solution, in millilitres.

8.2 Blank titration

Perform a blank titration at a temperature not above 25 °C on 10 ml ± 0,1 ml aliquots of the solvent containing 0,5 % of alkali blue 6B indicator solution (5.5) using the standardized alcoholic potassium hydroxide solution. The endpoint shall be as soon as a colour change from blue to a red colour comparable to that of the cobalt nitrate solution (5.6) is obtained and persists for at least 15 s.

Carry out triplicate titrations and calculate the mean result, in millilitres to the nearest 0,001 ml, as the blank value V_0 .

Protect the solvent from atmospheric carbon dioxide and use within 8 h.

8.3 Sample titration

Weigh 5 g of sample to the nearest 0,01 g into the titration vessel. Add 10 ml ± 0,1 ml of the solvent solution containing 0,5 % of alkali blue 6B indicator solution (5.5). Swirl to dissolve the oil and immediately titrate at a temperature not above 25 °C with the standardized potassium hydroxide solution. A typical end point is as described in 8.2. However, since the colour change may vary for different oils, pre-titration may be necessary to establish this. In such cases, the endpoint shall be reached as soon as a stable colour change, which persists for at least 15 s, is obtained.

NOTE Before titrating, the colour may vary from blue to green and at the endpoint from red to light orange to dark yellow-brown, depending on the original colour of the oil.

Carry out determinations for each oil sample and note the result, in millilitres, to the nearest 0,001 ml, as the titration value V_1 .

9 Calculation of results

Calculate, for each determination, the acidity to the nearest 0,005, expressed as mg KOH/g of oil, using Equation (3):

$$\text{Acidity} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (3)$$

where

- V_1 is the volume of alcoholic KOH solution used to titrate the test sample, in millilitres;
- V_0 is the mean volume of alcoholic KOH solution used for the blank titration, in millilitres;
- M is the molarity of alcoholic KOH solution;
- m is the mass of the test portion used, in grams.

10 Precision

The repeatability and reproducibility limits were established in accordance with ISO 5725.

10.1 Repeatability

The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below only in one case in 20:

- unused oils -15 %;
- used oils -10 %.

NOTE The repeatability values for unused oils only apply where the result is significantly above the quantification limit, which has been established as 0,01 mg KOH/g oil.

10.2 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below only in one case in 20:

- unused oils – 35 %;
- used oils – 20 %.

NOTE The reproducibility values for unused oils only apply where the result is significantly above the quantification limit, which has been established as 0,01 mg KOH/g oil.

11 Report

The test report shall contain at least the following information.

- The type and identification of the product tested.
- A reference to this International Standard.
- The result of the test (see Clause 9) expressed to the nearest 0,01 mg KOH/g of oil.
- Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.
- The date of the test.

Annex A (informative)

Determination of acidity in electrical insulating oils by photometric titration

A.1 Principle

A sample of new or used oil is dissolved in a mixture of toluene and 2-propanol containing a small amount of water. The solution is titrated at ambient temperature with alcoholic potassium hydroxide. The neutralization of acid components in oil is detected by the colour change of the added para-naphtolbenzein indicator, using a photometric sensor at 660 nm.

A.2 Reagents and solvents

- Para-naphtolbenzein indicator (1 % in alcoholic solution)
- Potassium hydroxide solution in 2-propanol (1 mol/l)
- Potassium hydrogen phthalate
- 2-Propanol, anhydrous, HPLC grade
- Toluene, HPLC grade
- Demineralized water, conductivity < 0,1 µS/cm
- Methanol, HPLC grade
- CO₂ absorbing agent, 8-20 mesh
- Water absorbing agent, 10-20 mesh

NOTE It is recommended to filter all solvents, solutions and oil samples prior to use.

A.2.1 Preparation of titration solutions and solvents

A.2.1.1 Potassium hydroxide alcoholic solution (0,05 mol/l)

Introduce 50 ml of the potassium hydroxide solution in 2-propanol (1 mol/l) into a volumetric vessel of 1 l. Make up to 1,0 l with 2-propanol.

A.2.1.2 Potassium hydrogen phthalate solution (0,05 mol/l)

Crush 10 g of potassium hydrogen phthalate in a mortar and dry at 120 °C for 1 h, then cool in a desiccator containing a water-absorbing agent. Weigh about 5 g of dried potassium hydrogen phthalate precisely in a scoop and introduce it in a volumetric vessel of 500 ml. Wash the scoop several times with small amounts of water into the volumetric vessel. Make up to 500,0 ml with demineralised water.

Calculate the molarity to the nearest 0,000 5 using following Equation (A.1):

$$\text{Molarity } (M_{\text{KPH}}) = \frac{m}{204,23 \times 0,5} \quad (\text{A.1})$$

where *m* is the mass of potassium hydrogen phthalate, in gram.

A.2.1.3 Titration solvent

The composition of the titration solvent in % volume/volume is: 50 % toluene, 49,5 % 2-propanol, 0,5 % demineralized water. 500 µl of para-naphtolbenzein indicator solution is added per 100 ml of titration solvent.

A.3 Apparatus

A.3.1 Volumetric titrator

The apparatus shall be equipped with an automatic burette of 5 ml capacity with a dispensing accuracy of $\pm 0,01$ ml. A guard tube containing the water and carbon dioxide absorbing agents is necessary for the reservoir for the alcoholic potassium hydroxide solution.

A.3.2 Titration vessel

The titration vessel shall have a 100 ml capacity and be inert to the reagents.

NOTE The vessel volume should be such that the photometer probe is covered by liquid during the titration.

A.3.3 Titration stand

A suitable stand shall be provided to support the titration vessel, stirrer, automatic burette and photometric sensor.

A.3.4 Stirrer

The stirrer shall be mechanical or electrical, having variable speed.

A.3.5 Recorder/printer

A device shall be required to record/print out the data coming from the titrator and photometric sensor.

NOTE 1 Installing the titration apparatus in a fume hood will eliminate solvent vapours from the laboratory environment.

NOTE 2 An automatic sampler may be used to increase the productivity of analyses.

A.3.6 Photometric sensor

A suitable sensor is equipped with a glass-fibre light guide probe measuring the transmission of light in the visible region, equipped with a filter allowing measurements to be made in a bandwidth of less than 10 nm at any visible wavelength.

The molecular structures of para-naphtolbenzein indicator in acidic and basic media are indicated in Figure A.1. The UV transmission rate is maximum at 660 nm in acidic media, giving the solution an orange colour (Figure A.2). It is minimum at 660 nm in basic media, changing the solution to green colour. The wavelength of the photometric sensor therefore is set at 660 nm.

NOTE Phenolphthalein indicator may also be used at 550 nm.

A.4 Procedure

A.4.1 Preparation and maintenance of the titration system

It is necessary to clean the titration vessel, stirrer and photometric sensor with methanol and to air-dry them before each use.

NOTE If the photometer and its controller cannot be set to achieve the manufacturer's recommended parameters, this may be an indication that the photometer is dirty and should be cleaned more thoroughly.

A.4.2 Determination of acidity of the titration solvent

Install the photometric sensor on the titration stand and connect it to the titrator. Flush the automatic burette 3 times into a beaker using the KOH solution. The tubes carrying the KOH solution should not contain bubbles after these operations. Fix a cleaned titration vessel to the titration stand.

Introduce 50 ml ± 0,1 ml of titration solvent into the titration vessel. Start the stirrer. Place the tip of the automatic burette in the centre of the solution, at about 2,5 cm from the stirrer. The optical path of the photometric sensor should be void of any bubbles. If there are bubbles, adjust stirring speed to eliminate them. Set the voltage on the photometric sensor at 1 000 mV.

Start titrating with the potassium hydroxide alcoholic solution (0,05 mol/l) and the automatic burette. The printer will print the titration curve (in mV vs. ml), the first derivative of the titration curve (in mV/ml vs. ml) and the volume of KOH solution used (in ml). Note volume of KOH used for neutralization of titration solvent as V_0 .

NOTE The above procedure should be carried out daily.

A.4.3 Determination of molarity of the potassium hydroxide alcoholic solution (0,05 mol/l)

Proceed as follows:

- a) fix a cleaned titration vessel to the titration stand;
- b) introduce 1 ml ± 0,01 of potassium hydrogen phthalate water solution (0,05 mol/l) into the titration vessel. Add 50 ml of titration solvent;
- c) titrate as in A.4.2.

Calculate the molarity of the KOH solution to the nearest 0,000 5 using the following Equation (A.2):

$$\text{Molarity} = \frac{1 \times M_{\text{KHP}}}{V} \quad (\text{A.2})$$

where

M_{KHP} is molarity of potassium hydrogen phthalate;

V is volume of potassium hydroxide solution, in millilitres.

Calculate the final value of molarity as the average of 3 determinations.

NOTE Procedure A.4.3 need only be carried out each month. The potassium hydroxide alcoholic solution has been found quite stable with time when suitably stored; see 5.1.

A.4.4 Titration of soluble acidity in the oil sample

Proceed as follows:

- a) fix a cleaned titration vessel to the titration stand;
- b) for new oils or only slightly used oils, introduce 20 g ± 0,01 g of oil in the titration vessel. For highly used oils, introduce 5 g ± 0,01 g of oil;
- c) add 50 ml ± 0,1 ml of titration solvent and titrate as in A.4.2.

Calculate the acidity of the oil sample KOH to the nearest 0,000 5, using the following Equation (A.3):

$$\text{Acidity} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (\text{A.3})$$

where

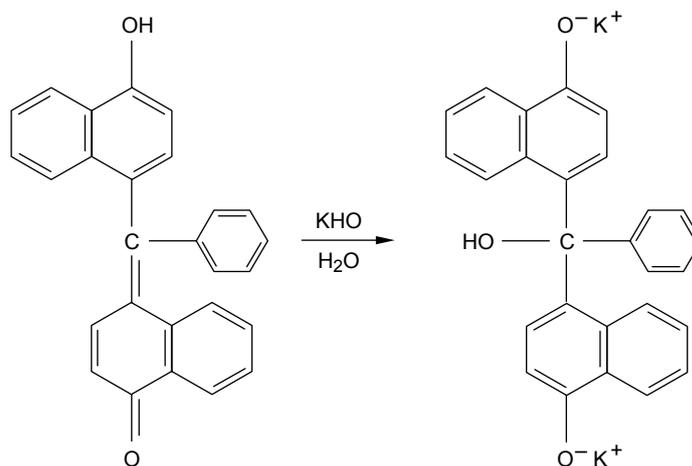
V_1 is the volume of alcoholic KOH solution used to titrate the test sample, in millilitres;

V_0 is the mean volume of alcoholic KOH solution used for the blank titration (titration solvent), in millilitres;

M is the molarity of alcoholic KOH solution;

m is the mass of the test portion used, in grams.

NOTE On modern equipment, data measured in A.4.2, A.4.3 and A.4.4 may be stored in the memory of the equipment to automate calculations.



IEC 681/07

Figure A.1 – Molecular structure of para-naphtolbenzein indicator in (I) acidic media and (II) basic media

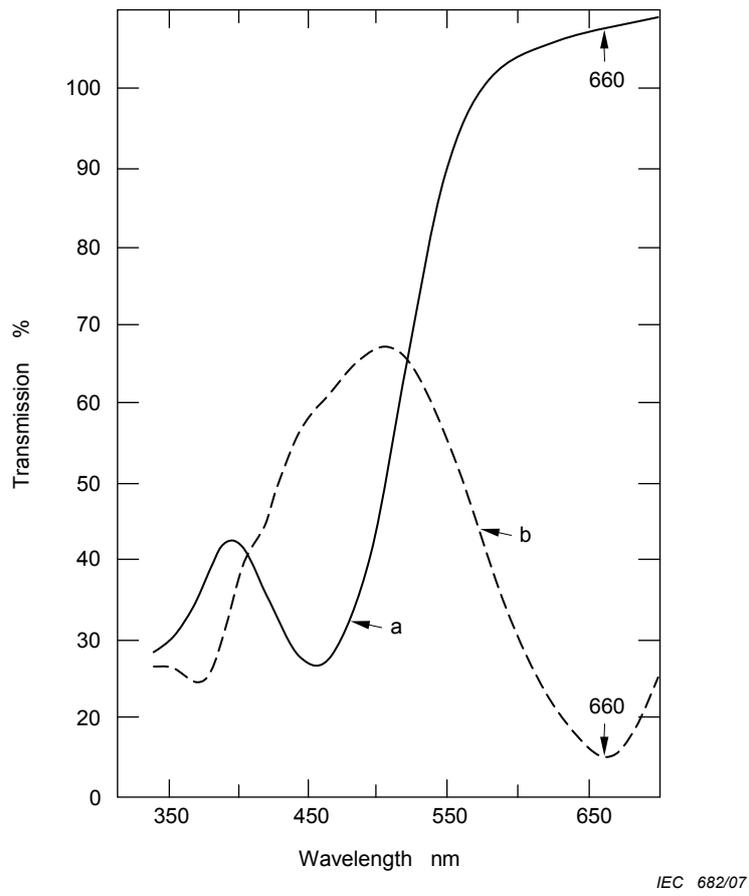


Figure A.2 – UV spectra of para-naphthol-benzoin indicator in toluene/2-propanol/water solution in (a) acidic media, (b) basic media

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	19
INTRODUCTION.....	21
1 Domaine d'application	22
2 Références normatives.....	22
3 Termes et définitions	23
4 Principe.....	23
5 Réactifs.....	23
5.1 Réactif titrant.....	23
5.2 Solvant titrant.....	24
5.3 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire	24
5.4 Solution d'acide chlorhydrique normalisée.....	24
5.5 Solution indicatrice de Bleu Alcalin 6B.....	24
5.6 Solution de nitrate de cobalt.....	24
6 Appareillage	24
6.1 Récipient de titrage	24
6.2 Agitateur	24
6.3 Burette	24
7 Échantillonnage.....	24
8 Mode opératoire	25
8.1 Détermination du titre de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium	25
8.2 Titrage à blanc	25
8.3 Titrage d'échantillons	26
9 Calcul des résultats	26
10 Précision	26
10.1 Répétabilité	26
10.2 Reproductibilité	27
11 Rapport.....	27
 Annexe A (informative) Détermination de l'acidité dans les huiles isolantes électriques par titrage photométrique.....	 28
 Figure A.1 – Structure moléculaire d'indicateur de para-naphtol-benzene dans les supports acides (I) et de base (II)	 31
Figure A.2 – Spectres UV de l'indicateur de para-naphtol-benzène dans la solution aqueuse toluène/2-propanol dans les supports acides (a) et de base (b)	32

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

LIQUIDES ISOLANTS –
DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ –

Partie 2: Titrage colorimétrique

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités techniques – tous les comités nationaux de la CEI qui sont intéressés par le sujet traité peuvent participer à ces travaux d'élaboration. Des organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales peuvent également participer à ces travaux en liaison avec la CEI. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre toute Publication de la CEI et toute publication nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.
- 5) La CEI n'a prévu aucune procédure de marquage valant indication d'approbation et n'engage pas sa responsabilité pour les équipements déclarés conformes à une de ses Publications.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 62021-2 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/692/FDIS	10/696/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série CEI 62021, présentées sous le titre général *Liquides isolants – Détermination de l'acidité* peut être consultée sur le site web de la CEI.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de maintenance indiquée sur le site web de la CEI sous «<http://webstore.iec.ch>» dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite;
- supprimée;
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

INTRODUCTION

La méthode normalisée existante dans la CEI 62021-1 est la méthode de mesure de l'acidité dans les huiles minérales neuves et usagées et il s'agit d'un titrage potentiométrique nécessitant des appareils de mesure spéciaux en vue de la mesure de l'acidité. Historiquement, l'acidité des huiles isolantes a été mesurée par titrage colorimétrique comme décrit dans la CEI 60296, édition 1982. Avec la révision de la CEI 60296, le titrage colorimétrique a été supprimé parce que cette méthode utilisait de grands volumes d'échantillons et de solvants, générant ainsi des quantités indésirables de déchets.

Toutefois, il existe encore une exigence du marché en faveur du titrage colorimétrique sachant que de nombreux laboratoires utilisent cette méthode.

Santé et sécurité

La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la norme d'établir les pratiques sanitaires et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des limites réglementaires avant utilisation.

Il est recommandé de manipuler les huiles minérales qui font l'objet de la présente norme dans le respect de l'hygiène du personnel. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. Dans le cas d'un contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certains des essais spécifiés dans la présente norme impliquent des opérations pouvant conduire à une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de guide.

La présente norme implique les huiles minérales, les produits chimiques et les récipients d'échantillons usagés. Il convient d'effectuer l'élimination de ces éléments conformément à la législation nationale en vigueur pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement. Il convient de prendre toute précaution pour éviter de rejeter ces huiles dans l'environnement.

LIQUIDES ISOLANTS – DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ –

Partie 2: Titrage colorimétrique

1 Domaine d'application

La présente partie de la CEI 62021 décrit une procédure pour la détermination de l'acidité des huiles isolantes minérales électriques neuves et usagées.

NOTE 1 Dans des huiles isolantes minérales neuves et usagées, les constituants qui peuvent être considérés comme ayant des caractéristiques acides comprennent des acides organiques, des composés phénoliques, certains produits d'oxydation, des résines, des sels organométalliques et additifs.

La méthode peut être utilisée pour indiquer des modifications relatives qui se produisent dans une huile minérale isolante pendant l'utilisation dans des conditions d'oxydation qui peuvent être ou peuvent ne pas être révélées par d'autres propriétés de l'huile minérale résultante.

L'acidité peut être utilisée dans le contrôle de la qualité des huiles minérales neuves.

Comme divers produits d'oxydation présents dans l'huile minérale usagée contribuent à l'acidité et comme ces produits varient largement du point de vue de leurs propriétés de corrosion, l'essai ne peut pas être utilisé pour prévoir la corrosivité d'une huile minérale dans des conditions de service.

NOTE 2 Les résultats d'acidité obtenus par cette méthode d'essai peuvent être ou peuvent ne pas être numériquement les mêmes que ceux obtenus par des méthodes potentiométriques, mais ils sont généralement du même ordre de grandeur. La méthode potentiométrique utilise un point final à pH 11,3 pour assurer le titrage de toutes les espèces, alors que la méthode colorimétrique utilise un indicateur à couleur changeante de pH 9,5 environ. Ceci peut conduire à des résultats légèrement plus élevés pour des huiles avec des acidités supérieures à 0,3 mg KOH/g d'huile en utilisant la méthode potentiométrique.

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, c'est l'édition la plus récente du document référencé (y compris tous ses amendements) qui s'applique.

CEI 60475, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

CEI 60567: *Matériels électriques immergés – Echantillonnage de gaz et d'huile pour analyse des gaz libres et dissous – Lignes directrices*

ISO 5725: *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*

ISO 6619: *Produits pétroliers et lubrifiants – Indice de neutralisation – Méthode par titrage potentiométrique*

3 Termes et définitions

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

3.1

acidité

quantité de base, exprimée en milligrammes d'hydroxyde de potassium par gramme d'échantillon, exigée pour titrer par colorimétrie une prise d'essai dans un solvant spécifié jusqu'au point de neutralisation de Bleu Alcalin 6B

3.2

huile neuve

huile minérale isolante qui n'a pas été utilisée dans le matériel électrique ou n'a pas été en contact avec ce dernier

4 Principe

La portion d'essai est dissoute dans un solvant spécifié et titrée par colorimétrie avec de l'hydroxyde de potassium alcoolique à une couleur spécifiée utilisant l'indicateur Bleu Alcalin 6B.

5 Réactifs

Seuls doivent être utilisés des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau dé-ionisée ou une eau de pureté équivalente.

5.1 Réactif titrant

Solution alcoolique normalisée d'hydroxyde de potassium à 0,05 mol/l.

Ajouter 3,0 g d'hydroxyde de potassium à 1 000 ml \pm 10 ml de 2-propanol. Faire bouillir doucement pendant 10 min pour obtenir la solution. Refroidir et boucher la fiole.

Laisser la solution dans un endroit sombre pendant 2 jours et ensuite filtrer le liquide surnageant au travers d'une membrane filtrante de 5 μ m. Stocker dans une bouteille adaptée de verre ambré.

La concentration de cette solution est d'approximativement 0,05 mol/l et doit être normalisée comme décrit en 8.1. Pour des essais périodiques sur un matériel en service, un titrage plus rapide peut être obtenu en utilisant de l'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l après accord entre le laboratoire et le propriétaire du matériel, bien que l'on puisse aboutir ainsi à une plus médiocre précision et une plus faible limite de détection.

Une solution commerciale alcoolique d'hydroxyde de potassium peut être utilisée, en la diluant si nécessaire à 0,05 mol/l avec du 2-propanol. Celle-ci doit être titrée comme décrit en 8.1.

Stocker et utiliser de telle manière que la solution soit protégée du dioxyde de carbone de l'atmosphère et de telle façon qu'elle ne vienne pas en contact avec le bouchon, le caoutchouc ou la graisse saponifiable du robinet d'arrêt. La solution peut être protégée par du gaz inerte ou au moyen d'un tube de protection contenant un absorbant à base de chaux sodée.

5.2 Solvant titrant

2-propanol (isopropanol; IPA), pur.

5.3 Hydrogénéphthalate de potassium, étalon primaire

Il convient de le sécher avant utilisation pendant 2 h à 105 °C.

5.4 Solution d'acide chlorhydrique normalisée

Une solution à 0,1 mol/l d'acide chlorhydrique dans l'eau dé-ionisée, préparée comme dans l'ISO 6619, peut être utilisée. D'autres acides peuvent être utilisés, à condition qu'ils soient certifiés par rapport à un étalon primaire.

5.5 Solution indicatrice de bleu alcalin 6B

Dissoudre 2 g \pm 0,1 g de bleu alcalin 6B dans 100 ml de 2-propanol ou d'éthanol azéotropique contenant 1 ml de solution d'acide chlorhydrique. Après 24 h, effectuer le titrage pour vérifier si l'indicateur a été suffisamment sensibilisé. L'indicateur est satisfaisant si la couleur passe distinctement du bleu au rouge comparable à celle d'une solution à 10 % de nitrate de cobalt. Si la sensibilisation est insuffisante, répéter l'addition de solution d'acide chlorhydrique et vérifier de nouveau 24 h après. Continuer jusqu'à ce que la sensibilisation soit satisfaisante. Filtrer et stocker dans un flacon brun dans l'obscurité.

La solution de bleu alcalin du commerce peut être utilisée en variante si la concentration se situe dans la gamme comprise entre 0,05 % et 5 %. Si la concentration n'est pas de 2 %, il convient d'ajuster la quantité ajoutée au solvant de 8.2 et de 8.3 pour conserver la même concentration ultime.

5.6 Solution de nitrate de cobalt

Solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 % dans l'eau.

6 Appareillage

6.1 Récipient de titrage

Il doit être aussi petit que possible, suffisant pour contenir le solvant, l'échantillon, l'agitateur et être inerte vis-à-vis des réactifs. Les récipients de verre de forme conique sont préférables.

6.2 Agitateur

L'agitateur peut être manuel et remuer la solution dans le récipient de titrage ou il peut s'agir d'un agitateur mécanique à vitesse variable équipé d'une vis, d'ailettes ou d'un barreau mécanique à surface chimiquement inerte.

6.3 Burette

Une burette ou une seringue capable d'ajouter des aliquotes de 0,001 ml doit être utilisée.

7 Échantillonnage

Les échantillons doivent être prélevés en suivant la procédure indiquée dans la CEI 60475 et/ou dans la CEI 60567.

S'assurer que la prise d'essai est représentative en agitant minutieusement, étant donné que tout sédiment présent peut être acide ou avoir absorbé des composés acides de la phase liquide.

8 Mode opératoire

Rincer et remplir la burette avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0,05 mol/l (5.1).

Titre la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium au moins toutes les deux semaines avec une solution d'hydrogénéphthalate de potassium (5.3) ou un acide 0,1 mol/l normalisé certifié.

Effectuer un titrage à blanc sur le solvant (5.2) quotidiennement et après mise en oeuvre d'un lot neuf de solvant.

8.1 Détermination du titre de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium

Titre la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, au moyen d'un indicateur adapté, à l'aide d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium préparée comme suit: peser 0,1 g à 0,16 g d'hydrogénéphthalate de potassium à 0,000 2 g près et les dissoudre dans 100 ml d'eau exempte de dioxyde de carbone.

En variante, le titrage peut être réalisé par titrage potentiométrique.

Calculer la molarité M à 0,000 5 près au moyen de l'Equation (1) :

$$\text{Molarité} = \frac{1\,000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

où

m est la masse pesée d'hydrogénéphthalate de potassium, en grammes;

p est la pureté en pourcentage de l'hydrogénéphthalate de potassium;

V est le volume de solution d'hydroxyde de potassium, en millilitres.

En variante, une solution acide à 0,1 mol/l de norme certifiée peut être utilisée pour titrer la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium.

Calculer la molarité M à 0,000 5 près au moyen de l'Equation (2) :

$$\text{Molarité} = \frac{V_1 \times M_A}{V_0} \quad (2)$$

où

V_1 est le volume de solution acide normalisée à 0,1 mol/l utilisée pour le titrage, en millilitres;

M_A est la molarité de l'acide chlorhydrique normalisé;

V_0 est le volume de solution d'hydroxyde de potassium, en millilitres.

8.2 Titrage à blanc

Réaliser un titrage à blanc à une température non supérieure à 25 °C sur des aliquotes de 10 ml \pm 0,1 ml du solvant contenant 0,5 % de solution indicatrice bleu alcalin 6B (5.5) au moyen de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium. Le point final doit être atteint dès qu'une couleur passe de la couleur bleue à une couleur rouge comparable à celle de la solution de nitrate de cobalt (5.6) et que cette modification persiste pendant au moins 15 s.

Effectuer les titrages en trois exemplaires et calculer la moyenne des résultats, en millilitres à 0,001 ml près, comme la valeur à blanc V_0 .

Protéger le solvant du dioxyde de carbone de l'atmosphère et l'utiliser dans les 8 h qui suivent.

8.3 Titrage d'échantillons

Peser 5 g d'échantillon au plus proche 0,01 g dans le récipient de titrage. Ajouter 10 ml ± 0,1 ml de la solution de solvant contenant 0,5 % de solution indicatrice bleu alcalin 6B (5.5). Remuer pour dissoudre l'huile et titrer immédiatement à une température non supérieure à 25 °C avec la solution normalisée d'hydroxyde de potassium. Un point final typique est décrit en 8.2. Cependant, étant donné que la modification de couleur peut varier pour différentes huiles, le pré-titrage peut être nécessaire pour établir cela. Dans ce cas, le point final doit être atteint dès que l'on obtient une modification stable de couleur qui persiste pendant au moins 15 s.

NOTE Avant le titrage, la couleur peut varier du bleu au vert et au point final du rouge à l'orange clair au brun-jaune foncé, en fonction de la couleur d'origine de l'huile.

Effectuer les déterminations pour chaque échantillon d'huile et noter le résultat, en millilitres, au plus proche 0,001 ml, comme la valeur de titrage V_1 .

9 Calcul des résultats

Pour chaque détermination, calculer l'acidité exprimée en mg KOH/g d'huile, à 0,005 près, en utilisant l'Equation (3):

$$\text{Acidité} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (3)$$

où

V_1 est le volume de solution alcoolique KOH utilisée pour titrer l'échantillon d'essai, en millilitres;

V_0 est le volume moyen de solution alcoolique KOH utilisée pour le titrage à blanc, en millilitres;

M est la molarité de solution alcoolique KOH;

m est la masse de la prise d'essai utilisée, en grammes.

10 Précision

Les limites de répétabilité et de reproductibilité ont été établies conformément à l'ISO 5725.

10.1 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essai successifs obtenus par le même opérateur avec le même appareillage dans des conditions de fonctionnement constantes sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement un cas sur 20:

- huiles neuves -15 %;
- huiles usagées -10 %.

NOTE Les valeurs de répétabilité pour les huiles neuves s'appliquent seulement lorsque le résultat est, de façon significative, supérieur à la limite de quantification établie à 0,01 mg KOH/g.

10.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement un cas sur 20:

- huiles neuves - 35 %;
- huiles usagées - 20 %.

NOTE Les valeurs de reproductibilité pour les huiles neuves s'appliquent seulement lorsque le résultat est, de façon significative, supérieur à la limite de quantification établie à 0,01 mg KOH/g d'huile.

11 Rapport

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes:

- Le type et l'identification du produit essayé.
- Une référence à la présente Norme internationale.
- Le résultat de l'essai (voir Article 9), exprimé en mg KOH/g d'huile à 0,01 près.
- Tout écart, après accord ou d'une autre façon, par rapport à la procédure spécifiée.
- La date de l'essai.

Annexe A (informative)

Détermination de l'acidité dans les huiles isolantes électriques par titrage photométrique

A.1 Principe

Un échantillon d'huile neuve ou usagée est dissous dans un mélange de toluène et de 2-propanol contenant une petite quantité d'eau. La solution est titrée à température ambiante avec de l'hydroxyde de potassium alcoolique. La neutralisation des composants acides dans l'huile est détectée par la modification de la couleur de l'indicateur de para-naphtol-benzeine ajouté, au moyen d'un capteur photométrique à 660 nm.

A.2 Réactifs et solvants

- Indicateur de para-naphtol-benzeine(1 % en solution alcoolique)
- Solution d'hydroxyde de potassium en 2-propanol (1 mol/l)
- Hydrogénophtalate de potassium
- 2-Propanol, anhydre, classe CLHP
- Toluène, classe CLHP
- Eau déminéralisée, conductivité < 0,1 µS/cm
- Méthanol, classe CLHP
- Agent absorbant CO₂, mesh 8-20
- Agent absorbant d'eau, 10-20 mesh

NOTE Il est recommandé de filtrer tous les solvants, solutions et échantillons d'huile avant usage.

A.2.1 Préparation des solutions de titrage et des solvants

A.2.1.1 Solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (0,05 mol/l)

Introduire 50 ml de la solution d'hydroxyde de potassium dans 2-propanol (1 mol/l) à l'intérieur d'un récipient volumétrique de 1 l. Compléter à 1,0 l avec du 2-propanol.

A.2.1.2 Solution d'hydrogénophtalate de potassium (0,05 mol/l)

Ecraser 10 g d'hydrogénophtalate de potassium dans un mortier et sécher à 120 °C pendant 1 h, puis refroidir dans un desiccateur contenant un agent absorbant d'eau. Peser environ 5 g de d'hydrogénophtalate de potassium séché de manière précise dans un godet et l'introduire dans un récipient volumétrique de 500 ml. Laver le godet plusieurs fois avec de petites quantités d'eau dans le récipient volumétrique. Compléter à 500,0 ml avec de l'eau déminéralisée.

Calculer la molarité à 0,0005 près au moyen de l'Equation (A .) suivante :

$$\text{Molarité } (M_{KPH}) = \frac{m}{204,23 \times 0,5} \quad (\text{A.1})$$

où m est la masse pesée d'hydrogénophtalate de potassium, en grammes.

A.2.1.3 Solvant titrant

La composition du solvant titrant en % volume/volume est: toluène à 50 %, 2-propanol à 49,5 %, eau déminéralisée à 0,5 %. 500 µl de solution indicatrice de para-naphtol-benzéine sont ajoutés par 100 ml de solvant titrant.

A.3 Appareillage

A.3.1 Titrimètre volumétrique

L'appareillage doit être équipé d'une burette automatique d'une capacité de 5 ml d'une précision de jaugeur de ±0,01ml. Un tube de protection contenant de l'eau et des agents absorbants de dioxyde de carbone est nécessaire pour le récipient de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium.

A.3.2 Récipient de titrage

Le récipient de titrage doit être d'une capacité de 100 ml et inerte vis-à-vis des réactifs.

NOTE Il convient que le volume du récipient soit tel que la sonde photométrique soit recouverte par le liquide au cours du titrage.

A.3.3 Dispositif de titrage

Ce dispositif est adapté pour le support du récipient de titrage, de l'agitateur, de la burette automatique et du capteur photométrique.

A.3.4 Agitateur

L'agitateur doit être mécanique ou électrique, à vitesse variable.

A.3.5 Enregistreur/imprimante

Un dispositif doit être fourni pour enregistrer/imprimer les données émanant du titrimètre et du capteur photométrique.

NOTE 1 L'installation de l'appareillage de titrage dans une hotte d'aspiration éliminera les vapeurs de solvants de l'environnement du laboratoire.

NOTE 2 Un échantillonneur automatique peut être utilisé pour accroître la productivité des analyses.

A.3.6 Capteur photométrique

Un capteur adapté est équipé d'une sonde guide de lumière à fibre de verre mesurant la transmission de la lumière dans le domaine visible, équipée d'un filtre permettant de faire des mesures dans une largeur de bande inférieure à 10 nm à toute longueur d'onde visible.

Les structures moléculaires d'indicateur de para-naphtol-benzéine dans les supports acides et de base sont indiquées à la Figure A.1. La vitesse de transmission UV est maximale à 660 nm dans des supports acides, en donnant à la solution une couleur orange (Figure A.2). Il est minimal à 660 nm dans des supports de base, faisant passer la solution en couleur verte. La longueur d'onde du capteur photométrique est de ce fait réglée à 660 nm.

NOTE L'indicateur phénolphthaléine peut également être utilisé à 550 nm.

A.4 Mode opératoire

A.4.1 Préparation et maintenance du système de titrage

Il est nécessaire de nettoyer le récipient de titrage, l'agitateur et le capteur photométrique avec du méthanol et de les sécher à l'air avant chaque utilisation.

NOTE Si le photomètre et son contrôleur ne peuvent pas être réglés pour atteindre les paramètres recommandés par le fabricant, ceci peut être une indication que le photomètre est sale et il convient de le nettoyer de manière plus soignée.

A.4.2 Détermination de l'acidité du solvant titrant

Installer le capteur photométrique sur le dispositif de titrage et le raccorder au titrimètre. Rincer la burette automatique 3 fois dans un bécher au moyen de la solution KOH. Il convient que les tubes comportant la solution KOH ne contiennent pas de bulles après ces opérations. Fixer un récipient de titrage propre au dispositif de titrage.

Introduire 50 ml ± 0,1 ml de solvant de titrage dans le vaisseau de titrage. Utiliser l'agitateur. Placer l'extrémité de la burette automatique au centre de la solution, à environ 2,5 cm de l'agitateur. Il convient que le trajet optique du capteur photométrique soit exempt de bulles. S'il existe des bulles, ajuster la vitesse d'agitation pour les éliminer. Régler la tension sur le capteur photométrique à 1 000 mV.

Débuter le titrage avec la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (0,05 mol/l) et la burette automatique. L'imprimante imprime la courbe de titrage (en mV vs. ml), la première dérivée de la courbe de titrage (en mV/ml vs. ml) et le volume de la solution KOH utilisée (en ml). Noter le volume de KOH utilisé pour la neutralisation du solvant de titrage pour obtenir V_0 .

NOTE Il convient d'effectuer quotidiennement la procédure ci-dessus.

A.4.3 Détermination de la molarité de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (0,05 mol/l)

Procéder comme suit :

- fixer un récipient de titrage propre au dispositif de titrage ;
- introduire 1 ml ± 0,01 de solution aqueuse d'hydrogénéphthalate de potassium (0,05 mol/l) dans le récipient de titrage. Ajouter 50 ml de solvant de titrage ;
- titrer comme dans A.4.2.

Calculer la molarité de la solution KOH à 0,000 5 près au moyen de l'Equation (A.2) suivante.

$$\text{Molarité} = \frac{1 \times M_{KHP}}{V} \quad (\text{A.2})$$

où

M_{KHP} est la molarité de l'hydrogénéphthalate de potassium ;

V est le volume de solution d'hydroxyde de potassium, en millilitres.

Calculer la valeur finale de molarité comme la moyenne des 3 déterminations.

NOTE La procédure A.4.3 n'est nécessaire que tous les mois. La solution alcoolique d'hydroxyde de potassium s'est avérée plutôt stable avec le temps en cas de stockage adapté; voir 5.1.

A.4.4 Titrage d'acidité soluble dans l'échantillon d'huile

Procéder comme suit:

- fixer un récipient de titrage nettoyé au dispositif de titrage;
- pour les huiles neuves ou les huiles pratiquement neuves, introduire 20 g ± 0,01 g d'huile dans le récipient de titrage. Pour les huiles très usagées, introduire 5 g ± 0,01 g d'huile;
- ajouter 50 ml ± 0,1 ml de titrage de solvant et titrer comme dans A.4.2

Calculer l'acidité de l'échantillon d'huile KOH à 0,000 5 près au moyen de l'Equation (A.3) suivante :

$$\text{Acidité} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (\text{A.3})$$

où

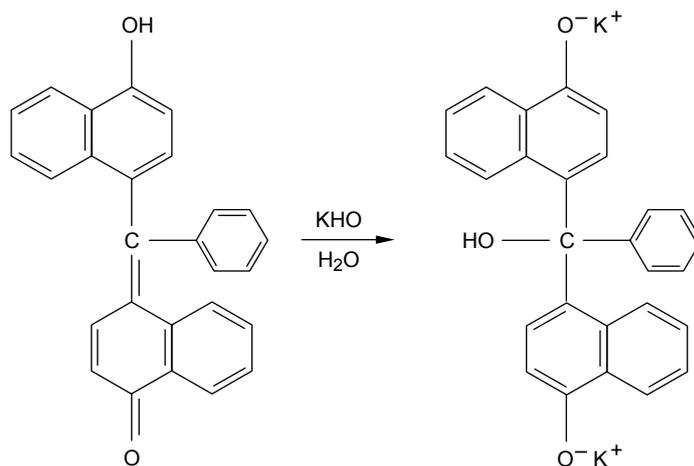
V_1 est le volume de solution alcoolique KOH utilisée pour titrer l'échantillon d'essai, en millilitres;

V_0 est le volume moyen de solution alcoolique KOH utilisée pour le titrage à blanc (solvant de titrage), en millilitres;

M est la molarité de solution alcoolique KOH;

m est la masse de la prise d'essai utilisée, en grammes.

NOTE Sur les équipements modernes, les données mesurées en A.4.2, A.4.3 et A.4.4 peuvent être stockées dans la mémoire de l'équipement en vue d'automatiser les calculs.



IEC 681/07

Figure A.1 – Structure moléculaire d'indicateur de para-naphtol-benzene dans les supports acides (I) et de base (II)

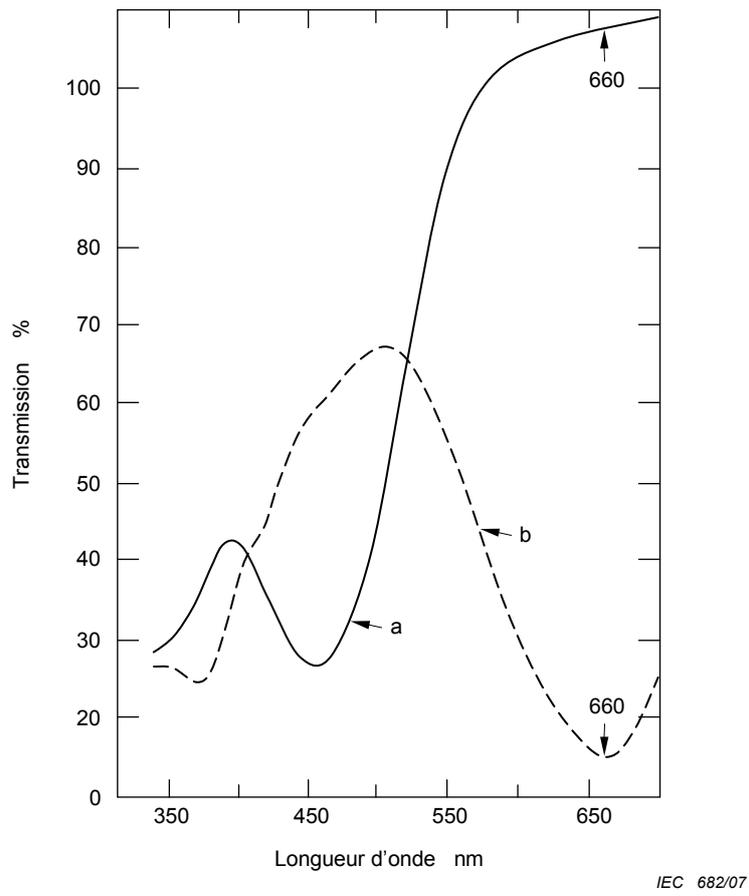


Figure A.2 – Spectres UV de l'indicateur de para-naphtol-benzène dans la solution aqueuse toluène/2-propanol dans les supports acides (a) et de base (b) .

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

ISBN 2-8318-9148-5



9 782831 891484

ICS 29.040.10
