

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

62021-1

Première édition
First edition
2003-06

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

**Partie 1:
Titration potentiométrique automatique**

**Insulating liquids –
Determination of acidity –**

**Part 1:
Automatic potentiometric titration**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 62021-1:2003

Numérotation des publications

Depuis le 1er janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000. Ainsi, la CEI 34-1 devient la CEI 60034-1.

Editions consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Informations supplémentaires sur les publications de la CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique. Des renseignements relatifs à cette publication, y compris sa validité, sont disponibles dans le Catalogue des publications de la CEI (voir ci-dessous) en plus des nouvelles éditions, amendements et corrigenda. Des informations sur les sujets à l'étude et l'avancement des travaux entrepris par le comité d'études qui a élaboré cette publication, ainsi que la liste des publications parues, sont également disponibles par l'intermédiaire de:

- Site web de la CEI (www.iec.ch)
- Catalogue des publications de la CEI

Le catalogue en ligne sur le site web de la CEI (http://www.iec.ch/searchpub/cur_fut.htm) vous permet de faire des recherches en utilisant de nombreux critères, comprenant des recherches textuelles, par comité d'études ou date de publication. Des informations en ligne sont également disponibles sur les nouvelles publications, les publications remplacées ou retirées, ainsi que sur les corrigenda.

- IEC Just Published

Ce résumé des dernières publications parues (http://www.iec.ch/online_news/justpub/jp_entry.htm) est aussi disponible par courrier électronique. Veuillez prendre contact avec le Service client (voir ci-dessous) pour plus d'informations.

- Service clients

Si vous avez des questions au sujet de cette publication ou avez besoin de renseignements supplémentaires, prenez contact avec le Service clients:

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

Publication numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series. For example, IEC 34-1 is now referred to as IEC 60034-1.

Consolidated editions

The IEC is now publishing consolidated versions of its publications. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Further information on IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology. Information relating to this publication, including its validity, is available in the IEC Catalogue of publications (see below) in addition to new editions, amendments and corrigenda. Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is also available from the following:

- IEC Web Site (www.iec.ch)
- Catalogue of IEC publications

The on-line catalogue on the IEC web site (http://www.iec.ch/searchpub/cur_fut.htm) enables you to search by a variety of criteria including text searches, technical committees and date of publication. On-line information is also available on recently issued publications, withdrawn and replaced publications, as well as corrigenda.

- IEC Just Published

This summary of recently issued publications (http://www.iec.ch/online_news/justpub/jp_entry.htm) is also available by email. Please contact the Customer Service Centre (see below) for further information.

- Customer Service Centre

If you have any questions regarding this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre:

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

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

62021-1

Première édition
First edition
2003-06

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

**Partie 1:
Titrage potentiométrique automatique**

**Insulating liquids –
Determination of acidity –**

**Part 1:
Automatic potentiometric titration**

© IEC 2003 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

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'éditeur.

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 the publisher.

International Electrotechnical Commission, 3, rue de Varembe, PO Box 131, CH-1211 Geneva 20, Switzerland
Telephone: +41 22 919 02 11 Telefax: +41 22 919 03 00 E-mail: inmail@iec.ch Web: www.iec.ch



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

**CODE PRIX
PRICE CODE**

M

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

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	4
INTRODUCTION	6
1 Domaine d'application.....	8
2 Références normatives	8
3 Termes et définitions	8
4 Principe	10
5 Réactifs et produits auxiliaires	10
5.1 Réactifs	10
5.2 Réactif titrant	10
5.3 Solvant titrant	10
5.4 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire.....	10
5.5 Électrolyte de référence de chlorure de potassium.....	12
5.6 Solutions tampons aqueuses	12
5.7 Solution de nettoyage	12
6 Appareillage	12
6.1 Appareillage de titrage potentiométrique.....	12
6.2 Électrode de verre	12
6.3 Électrode de référence	12
6.4 Agitateur.....	14
6.5 Récipient de titrage	14
6.6 Dispositif de titrage.....	14
7 Échantillonnage	14
8 Préparation et maintenance du système d'électrode	14
9 Étalonnage de l'appareillage.....	16
10 Procédure.....	16
10.1 Détermination du titre de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium	16
10.2 Titrage à blanc.....	18
10.3 Titrage d'échantillons.....	18
11 Calcul	20
12 Précision	20
12.1 Répétabilité	20
12.2 Reproductibilité.....	20
13 Rapport	22
Bibliographie.....	24

CONTENTS

FOREWORD	5
INTRODUCTION	7
1 Scope	9
2 Normative references.....	9
3 Terms and definitions	9
4 Principle	11
5 Reagents and auxiliary products	11
5.1 Reagents	11
5.2 Titration reagent	11
5.3 Titration solvent	11
5.4 Potassium hydrogen phthalate, primary standard.....	11
5.5 Potassium chloride reference electrolyte.....	13
5.6 Aqueous buffer solutions	13
5.7 Cleaning solution	13
6 Apparatus	13
6.1 Potentiometric titration apparatus	13
6.2 Glass indicating electrode.....	13
6.3 Reference electrode	13
6.4 Stirrer	15
6.5 Titration vessel	15
6.6 Titration stand	15
7 Sampling	15
8 Preparation and maintenance of electrode system	15
9 Calibration of apparatus.....	17
10 Procedure.....	17
10.1 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution.....	17
10.2 Blank titration	19
10.3 Sample titration	19
11 Calculation.....	21
12 Precision	21
12.1 Repeatability.....	21
12.2 Reproducibility.....	21
13 Report	23
Bibliography	25

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

LIQUIDES ISOLANTS – DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ –

Partie 1: Titrage potentiométrique automatique

AVANT-PROPOS

- 1) La CEI (Commission Électrotechnique Internationale) 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. Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. 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 intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les documents produits se présentent sous la forme de recommandations internationales. Ils sont publiés comme normes, spécifications techniques, rapports techniques ou guides et agréés comme tels par les Comités nationaux.
- 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 la norme de la CEI et la norme nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.
- 5) La CEI n'a fixé aucune procédure concernant le marquage comme indication d'approbation et sa responsabilité n'est pas engagée quand un matériel est déclaré conforme à l'une de ses normes.
- 6) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale 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 62021-1 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
10/559/FDIS	10/564/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.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant 2012. A cette date, la publication sera

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

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**INSULATING LIQUIDS –
DETERMINATION OF ACIDITY –****Part 1: Automatic potentiometric titration**

FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the 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, the IEC publishes International Standards. 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. The 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 the 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 National Committees.
- 3) The documents produced have the form of recommendations for international use and are published in the form of standards, technical specifications, technical reports or guides, and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.
- 5) The IEC provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with one of its standards.
- 6) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this International Standard may be the subject of patent rights. The IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62021-1 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
10/559/FDIS	10/564/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.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until 2012. At this date, the publication will be

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

INTRODUCTION

Avertissement général

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 que les liquides isolants qui font l'objet de la présente norme soient manipulés 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.

Certaines procédures référencées dans la présente norme concernent l'utilisation de processus qui pourraient entraîner une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de guide.

Environnement

La présente norme correspond aux huiles isolantes minérales, aux produits chimiques, aux récipients d'échantillons usagés et aux solides contaminés par des fluides. Il est recommandé que l'élimination de ces éléments soit effectuée conformément aux réglementations locales pour ce qui concerne leur impact sur l'environnement. Il convient de prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter de rejeter ces huiles dans l'environnement.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-1:2003

INTRODUCTION

General caution

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 insulating liquids which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with the 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 procedures referenced in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

Environment

This standard gives rise to mineral insulating oils, chemicals, used sample containers and fluid-contaminated solids. The disposal of these items should be carried out according to local regulations with regard to their impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release into the environment of these oils.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-1:2003

LIQUIDES ISOLANTS – DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ –

Partie 1: Titrage potentiométrique automatique

1 Domaine d'application

La présente partie de la CEI 62021 décrit la 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 son utilisation par oxydation, indépendamment de la couleur ou d'autres propriétés de l'huile.

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 ou peuvent ne pas être numériquement les mêmes que ceux obtenus par des méthodes colorimétriques, mais ils sont généralement du même ordre de grandeur.

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).

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

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, prescrite pour titrer par potentiométrie une prise d'essai dans un solvant spécifié jusqu'au pH de 11,5

3.2

huile neuve

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

INSULATING LIQUIDS – DETERMINATION OF ACIDITY –

Part 1: Automatic potentiometric titration

1 Scope

This part of IEC 62021 describes the procedure for the 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 regardless of the colour or 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 colorimetric methods, but they are generally of the same magnitude.

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*

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 potentiometrically a test portion in a specified solvent to obtain a pH of 11,5

3.2

unused oil

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

4 Principe

La portion d'essai est dissoute dans un solvant et titrée par potentiométrie avec une solution d'hydroxyde de potassium au moyen d'une électrode de verre et d'une électrode de référence. Les valeurs mesurées sont automatiquement reportées en fonction des volumes respectifs de solution de titrage; le point final est le volume qui correspond au pH de 11,5. Ce principe a été retenu afin d'inclure tous les points d'inflexion et de faire en sorte que le résultat final soit peu modifié par la variation rapide du pH après le dernier point d'inflexion. Bien que l'utilisation des points d'inflexion soit plus précise, il s'est avéré que la mesure de points d'inflexion faibles était plus dépendante des appareils de mesure et donnait une plus médiocre reproductibilité.

5 Réactifs et produits auxiliaires

5.1 Réactifs

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

5.2 Réactif titrant

Solution alcoolique 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 ainsi que décrit en 10.1. 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 à une plus faible limite de détection.

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

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 10.1.

5.3 Solvant titrant

2-propanol (isopropanol, IPA).

5.4 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire

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

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

4 Principle

The test portion is dissolved in solvent and titrated potentiometrically with alcoholic potassium hydroxide using a glass-indicating electrode and a reference electrode. The meter readings are plotted automatically against the respective volumes of titrant and the end-point is taken when the volume corresponds to a pH of 11,5. This was found to include all inflection points, with very little effect on the result from the rapid change in pH after the last inflection point. While use of inflection points is more accurate, it was found that measurement of weak inflection points was more instrument-dependent and gave poorer reproducibility.

5 Reagents and auxiliary products

5.1 Reagents

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

5.2 Titration reagent

Standard volumetric 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 10.1. 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.

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

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 10.1.

5.3 Titration solvent

2-propanol (isopropanol, IPA).

5.4 Potassium hydrogen phthalate, primary standard

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

NOTE 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 Electrolyte de référence de chlorure de potassium

Préparer la solution de chlorure de potassium dans l'eau dé-ionisée à la concentration recommandée par le fabricant d'électrode. Des solutions commerciales peuvent être utilisées, si elles sont disponibles.

5.6 Solutions tampons aqueuses

Solutions tampons de pH, adaptées pour l'étalonnage des électrodes, par exemple, pH 4, pH 7 et pH 11.

5.7 Solution de nettoyage

Peser 8 g de peroxydisulfate d'ammonium dans un bécher en verre. Ajouter soigneusement 100 ml d'acide sulfurique à 98 % et agiter doucement. Avant utilisation, il convient de laisser reposer la solution toute la nuit pour que le solide se dissolve complètement.

AVERTISSEMENT – Le peroxydisulfate d'ammonium est un agent fortement oxydant. L'acide sulfurique est un agent fortement corrosif. A manipuler avec précaution.

Des solutions de nettoyage disponibles sur le marché peuvent être utilisées, comme recommandé par le fabricant d'électrodes.

6 Appareillage

6.1 Appareillage de titrage potentiométrique

Un titrateur automatique de pH capable de titrer à un point final déterminé par pas variables ou fixes.

L'appareil de mesure doit être protégé des champs électriques parasites avec un fil de mise à la terre, de sorte qu'aucune perturbation de lecture ne soit produite lorsqu'on touche une quelconque partie du système.

Une burette automatique d'une précision minimale de $\pm 0,005$ ml ou plus est exigée.

Un récipient pour la solution de titrage. Il doit être équipé d'un tube de protection contenant de la chaux sodée ou d'autres matériaux d'absorption du dioxyde de carbone.

6.2 Electrode de verre

L'utilisation d'une électrode de verre spécifiquement conçue pour des titrages en milieu non aqueux est recommandée.

L'électrode doit être raccordée au potentiomètre au moyen d'un câble blindé approprié tel que la résistance entre le blindage et la longueur complète du raccordement électrique soit supérieure à 50 000 M Ω .

6.3 Electrode de référence

L'électrode doit être constituée de verre et doit être munie d'un joint mobile sous forme de manchon ou de bouchon pour rendre aisé le lavage de l'élément contenant l'électrolyte de référence. Il est recommandé d'utiliser une électrode à double jonction et de remplir les éléments avec de l'électrolyte à base de chlorure de potassium (voir 5.5). L'électrode doit être réservée pour les titrages en milieu non aqueux.

5.5 Potassium chloride reference electrolyte

Prepare a solution of potassium chloride in de-ionized water at the concentration recommended by the electrode manufacturer. Commercially available solutions may be used where available.

5.6 Aqueous buffer solutions

Buffer solutions of suitable pH for calibration of electrodes, for example, pH 4, pH 7 and pH 11.

5.7 Cleaning solution

Weigh 8 g of ammonium peroxydisulphate into a glass beaker. Carefully add 100 ml of 98 % sulphuric acid and gently stir. Before use, the solution should be left overnight for the solid to dissolve completely.

WARNING – Ammonium peroxydisulphate is a strong oxidizing agent. Sulphuric acid is a strong corrosive agent. Handle carefully.

Commercially available cleaning solutions as recommended by the electrode manufacturer may be used.

6 Apparatus

6.1 Potentiometric titration apparatus

An automatic pH titrimer capable of titrating to a fixed end-point using either variable or fixed titrant increments.

The instrument shall be protected from stray electrical fields so that no change of the reading is produced by touching any part of the system with a grounded lead.

An automatic burette with a dispensing accuracy of $\pm 0,005$ ml or better is required.

A reservoir for the titrating solution. It shall be fitted with a guard tube containing soda lime or other carbon dioxide absorbing material.

6.2 Glass indicating electrode

A glass electrode specifically designed for non-aqueous titrations is recommended.

The electrode shall be connected to the potentiometer by means of a suitably screened cable such that the resistance between the screening and the entire length of the electrical connection is greater than 50 000 M Ω .

6.3 Reference electrode

The electrode shall be made of glass and shall be provided with a movable joint in the form of a sleeve or plug to facilitate easy washing of the reference electrolyte cell. It is recommended that a double junction design is used and the electrolyte cells filled with potassium chloride electrolyte (see 5.5). The electrode shall be reserved for non-aqueous titrations.

NOTE Certaines combinaisons alternatives d'électrode-électrolyte se sont avérées donner des résultats satisfaisants, bien que l'on n'ait pas déterminé la précision correspondante. Les électrodes combinées peuvent être utilisées, à condition qu'elles soient conformes à cette norme et aient au moins une vitesse de réponse similaire.

6.4 Agitateur

Il convient que l'agitateur soit à vitesse variable et soit équipé d'une vis, d'ailettes ou d'un barreau magnétique à surface chimiquement inerte. Il doit être mis à la terre pour éviter toute perturbation de lecture au cours du titrage.

6.5 Récipient de titrage

Il est recommandé qu'il soit aussi petit que possible, suffisant pour contenir le solvant, l'échantillon, l'agitateur et les électrodes et être inerte vis-à-vis des réactifs. Les récipients de verre sont préférables pour prévenir les phénomènes électrostatiques.

6.6 Dispositif de titrage

Un dispositif adapté pour le support du bécher, des électrodes, de l'agitateur et de la burette.

7 Echantillonnage

Les échantillons doivent être prélevés en suivant la procédure indiquée dans la CEI 60475.

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 Préparation et maintenance du système d'électrode

Bien que les électrodes ne soient pas particulièrement fragiles, il convient de les manipuler avec soin à tous moments.

8.1 Préparation

Rincer les électrodes avec le 2-propanol et enfin avec l'eau dé-ionisée.

A la suite de chaque titrage, immerger les électrodes dans l'eau dé-ionisée pour éliminer tout excès d'électrolyte adhérent à l'extérieur de l'électrode et laisser s'écouler l'excès d'eau. Il convient que le temps d'immersion soit suffisant pour prévenir tout effet de mémoire sur les titrages suivants.

Lorsqu'elles sont utilisées, il convient que tout bouchon éventuellement présent sur l'électrode de référence soit enlevé et que le niveau d'électrolyte dans l'électrode soit maintenu au-dessus de celui du liquide dans le récipient de titrage pour empêcher l'entrée de contaminants dans l'électrode.

8.2 Maintenance

8.2.1 Electrode de verre

Nettoyer l'électrode chaque semaine en immergeant la pointe dans de l'acide chlorhydrique 0,1 mol/l pendant 12 h puis en lavant à l'aide d'eau dé-ionisée. Si un nettoyage plus agressif est nécessaire, immerger la pointe de l'électrode dans la solution de nettoyage (voir 5.7) pendant 5 min puis effectuer un lavage complet à l'aide d'eau dé-ionisée. Il convient d'effectuer ce traitement mensuellement, lorsque l'électrode est utilisée régulièrement.

NOTE Certain alternative electrode-electrolyte combinations have been found to give satisfactory results, although the precision using these alternatives has not been determined. Combined electrodes may be used provided they otherwise conform to this standard and have at least a similar speed of response.

6.4 Stirrer

The stirrer should have a variable speed and be fitted with a propeller, paddle or magnetic bar of chemically inert surface material. It shall be electrically grounded to avoid any change in the meter reading during the course of the titration.

6.5 Titration vessel

This should be as small as possible, sufficient to contain the solvent, sample, stirrer and electrodes and be inert to the reagents. Glass vessels are preferred to prevent build-up of electrostatic charge.

6.6 Titration stand

A suitable stand to support the beaker, electrodes, stirrer and burette.

7 Sampling

Samples shall be taken following the procedure given in IEC 60475.

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 Preparation and maintenance of electrode system

Although electrodes are not particularly fragile they should be handled carefully at all times.

8.1 Preparation

Rinse the electrodes with 2-propanol and finally with de-ionized water.

Following each titration immerse the electrodes in de-ionized water to remove any surplus electrolyte adhering to the outside of the electrode and allow excess water to drain off. The immersion time should be sufficient to prevent any memory effects on subsequent titrations.

When in use, any plug that is present on the reference electrode should be removed and the electrolyte level in the electrode kept above that of liquid in the titration vessel to prevent entry of contaminants into the electrode.

8.2 Maintenance

8.2.1 Glass electrode

Clean the electrode weekly by immersing the tip in 0,1 mol/l hydrochloric acid for 12 h followed by washing with de-ionized water. If more aggressive cleaning is required, immerse the electrode tip in cleaning solution (see 5.7) for 5 min and follow this by thorough washing with de-ionized water. This treatment should be carried out on a monthly basis when the electrode is in regular use.

Lorsqu'elle n'est pas utilisée, immerger la moitié inférieure de l'électrode dans de l'eau dé-ionisée. Ne pas laisser l'électrode sécher. Si cela se produit, la réactivation est possible par immersion dans la solution de nettoyage (voir 5.7) comme indiqué ci-dessus.

8.2.2 Electrode de référence

Vider et remplir l'électrode avec l'électrolyte à base de chlorure de potassium (voir 5.5) au moins une fois par semaine. Lors de l'utilisation d'une électrode équipée d'un manchon, enlever avec soin le manchon de verre dépoli et essuyer entièrement les deux surfaces de manchons de verre dépoli. Replacer le manchon de façon lâche et laisser quelques gouttes d'électrolyte s'écouler pour nettoyer le joint de verre dépoli et pour mouiller les surfaces dépolies entièrement avec l'électrolyte. Mettre le manchon en place et remplir de nouveau d'électrolyte à base de chlorure de potassium (voir 5.5).

Lorsqu'elle n'est pas utilisée, immerger l'électrode dans l'électrolyte (voir 5.5) en gardant le niveau de l'électrolyte dans l'électrode au-dessus du niveau du liquide d'immersion. Il convient que les ouvertures de remplissage soient couvertes pendant le stockage.

Il convient que l'électrode soit nettoyée de façon appropriée au moins une fois par semaine par un lavage à grande eau dé-ionisée. La remplir d'électrolyte à base de chlorure de potassium (voir 5.5).

9 Etalonnage de l'appareillage

Déterminer quotidiennement la valeur du pH des solutions tampons (voir 5.6). La valeur du point limite de titrage correspondant au pH 11,5 est ensuite extrapolée et doit être saisie dans le programme de l'appareil.

Il convient que la linéarité et la pente du titrimètre potentiométrique sur la plage de pH comprise entre 4 et 11 soient conformes aux tolérances du fabricant d'électrodes.

La correction de température doit être appliquée.

NOTE Du fait de l'effet significatif de la température sur le pH des solutions tampons (voir 5.6), il est souhaitable de maintenir la température aussi proche que possible de la température d'étalonnage du fabricant de tampons.

10 Procédure

Installer l'appareillage conformément aux instructions du fabricant.

Rincer et remplir la burette avec la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (voir 5.2) à 0,05 mol/l (ou 0,1 mol/l comme en 5.2).

Titre la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,05 mol/l avec une solution d'hydrogénéphthalate de potassium (voir 10.1).

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

Titre la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium par potentiométrie 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 (voir 10.1) à 0,0002 g près et les dissoudre dans 100 ml d'eau exempte de gaz carbonique.

$$\text{Molarité} = \frac{1000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

When not in use, immerse the lower half of the electrode in de-ionized water. Do not allow the electrode to dry out. If this occurs it may be possible to reactivate by immersing in cleaning solution (see 5.7) as detailed above.

8.2.2 Reference electrode

Drain and fill the electrode with potassium chloride electrolyte (see 5.5) at least once a week. When using the sleeve-type electrode, carefully remove the ground-glass sleeve and thoroughly wipe both ground-glass sleeve surfaces. Replace the sleeve loosely and allow a few drops of electrolyte to drain through to flush the ground-glass joint and to wet the ground surfaces thoroughly with electrolyte. Set the sleeve in place and refill with potassium chloride electrolyte (see 5.5).

When not in use, immerse the electrode in electrolyte (see 5.5) keeping the level of the electrolyte in the electrode above that of the immersion fluid level. The filling apertures should be covered during storage.

The electrode should be cleaned as necessary (at least weekly) by flushing with de-ionized water. Refill with potassium chloride electrolyte (see 5.5).

9 Calibration of apparatus

Determine the pH reading for the buffer solutions (see 5.6) on a daily basis. The value of the titration end-point of pH 11,5 is then extrapolated and must be entered into the instrumental programme.

The linearity and slope of the potentiometric titration over the pH range 4 to 11 should comply with the electrode manufacturer's tolerances.

Temperature correction shall be applied.

NOTE Owing to the significant effect of temperature on the pH of the buffer solutions (see 5.6), it is desirable to keep the temperature as close to the buffer manufacturer's calibration temperature as possible.

10 Procedure

Set up the apparatus in accordance with the manufacturer's instructions.

Rinse and fill the burette with 0,05 mol/l (or 0,1 mol/l as in 5.2) alcoholic potassium hydroxide solution (see 5.2).

Standardize the 0,05 mol/l alcoholic potassium hydroxide solution regularly against potassium hydrogen phthalate (see 10.1).

10.1 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution

Standardize the alcoholic potassium hydroxide solution potentiometrically against 0,1 g to 0,16 g of the potassium hydrogen phthalate, weighed to an accuracy of 0,0002 g and dissolved in approximately 100 ml of carbon dioxide free water.

$$\text{Molarity} = \frac{1000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

où

m est la masse pesée d'hydrogénophthalate de potassium, en g;

p est la pureté de l'hydrogénophthalate de potassium;

204,23 est la masse molaire de l'hydrogénophthalate de potassium;

V est le volume de solution alcoolique de KOH (voir 5.2) utilisée pour le titrage, en ml.

En variante, une solution acide à 0,1 mol/l peut être utilisée pour titrer la solution alcoolique de KOH (voir note de 5.4).

$$\text{Molarité} = \frac{V_1 \times 0,1}{V_0} \quad (2)$$

où

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

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

10.2 Titrage à blanc

Réaliser un titrage à blanc en double comme en 10.3, sur 20 ml $\pm$ 0,1 ml de solvant (voir 5.3), et cela quotidiennement ou après mise en œuvre d'un lot neuf de solvant.

Les titrages à blanc doivent être poursuivis jusqu'à ce que deux titrages consécutifs ne présentent pas une différence de plus de 0,005 ml, sur la base de 20 ml de solvant, la moyenne de ceux-ci est alors calculée pour obtenir V_0 (voir Article 11).

Lorsqu'un volume de solvant supérieur à 20 ml est exigé du fait de contraintes liées à l'appareillage, le même volume de solvant doit être utilisé pour le titrage d'échantillons.

L'obtention de valeurs élevées peut provenir de l'absorption de dioxyde de carbone ou de l'acidité intrinsèque du 2-propanol. Si la valeur à blanc est supérieure à 0,06 ml (pour 20 ml de solvant), des mesures doivent être prises pour supprimer la cause des valeurs élevées.

10.3 Titrage d'échantillons

Préparer l'échantillon pour le titrage comme indiqué à l'Article 7 et peser 5 g $\pm$ 0,1 g d'huile minérale au plus proche 0,01 g, dans la récipient de titrage. Ajouter 20 ml $\pm$ 0,1 ml de solvant de titrage (voir 5.3).

Placer le récipient de titrage sur le dispositif de titrage, et agiter la solution jusqu'à dissolution de l'échantillon et pH constant, en prenant soin de limiter la vitesse d'agitation pour éviter des projections et/ou une aération de la solution.

Effectuer le titrage avec la solution d'hydroxyde de potassium à 0,05 mol/l (ou 0,1 mol/l comme indiqué en 5.2), en suivant les recommandations du fabricant de l'appareil de mesure, jusqu'au point final à pH 11,5, ou pH supérieur si l'appareil de mesure ne peut pas être réglé pour un titrage à point final.

NOTE 1 L'ajout de solution titrée en dynamique est préférable pour réduire le temps d'analyse total.

NOTE 2 Lorsque le temps de titrage dépasse 15 min, il peut être nécessaire d'éviter l'absorption de dioxyde de carbone en protégeant la solution sous un matelas d'azote.

A l'issue du titrage, noter la valeur de burette V_1 (voir Article 11) à pH 11,5.

where

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

p is the purity of potassium hydrogen phthalate;

204,23 is the molecular weight of potassium hydrogen phthalate;

V is the volume of alcoholic KOH solution (see 5.2) used to titrate the solution, in ml.

Alternatively, standard 0,1 mol/l acid may be used to standardize the alcoholic KOH (see note in 5.4).

$$\text{Molarity} = \frac{V_1 \times 0,1}{V_0} \quad (2)$$

where

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

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

10.2 Blank titration

Perform a blank titration in duplicate as in 10.3, on $20 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ of the solvent (see 5.3) daily and after changing to a fresh batch of solvent.

Blank titrations shall be continued until two consecutive titrations differ by no more than 0,005 ml, based on 20 ml of solvent and the mean of these is calculated as V_0 (see Clause 11).

Where a higher solvent volume than 20 ml is required because of apparatus constraints, the same volume of solvent shall be used for the sample titration.

High values may arise from carbon dioxide absorption or inherent 2-propanol acidity. If the blank value is greater than 0,06 ml (based on 20 ml of solvent), steps shall be taken to remove the cause of the high values.

10.3 Sample titration

Prepare the sample for titration as described in Clause 7 and weigh $5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ of the mineral oil to the nearest 0,01 g into the titration vessel. Add $20 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ of titration solvent (see 5.3).

Place the titration vessel on the titration stand and stir the solution until the sample has dissolved and the pH reading is constant, taking care to limit the speed of stirring to avoid spattering and/or stirring air into the solution.

Carry out the titration with 0,05 mol/l (or 0,1 mol/l as in 5.2) potassium hydroxide, following the instrument manufacturer's recommendations, to an end-point of pH 11,5 or higher if the instrument cannot be set for a dead-stop titration.

NOTE 1 Dynamic titrant addition is preferred to reduce the overall analysis time.

NOTE 2 When the titration time exceeds 15 min, it may be necessary to prevent carbon dioxide absorption by blanketing the solution with nitrogen.

On completion of the titration, record the burette reading V_1 (see Clause 11) at the pH reading of 11,5.

Rincer les électrodes et la pointe de la burette à l'aide d'un solvant de titrage (voir 5.3). Réhydrater l'électrode de verre en immergeant le bulbe dans l'eau dé-ionisée (voir 8.1) et laisser s'écouler l'excès d'eau. Lorsque l'analyse est pratiquée sur de l'huile oxydée, il convient d'immerger l'électrode dans de l'eau dé-ionisée contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, après quoi, elle est rincée dans de l'eau dé-ionisée.

Si d'autres titrages ne sont pas effectués immédiatement, les électrodes doivent être conservées dans de l'eau dé-ionisée.

11 Calcul

Calculer l'acidité, exprimée en mg KOH/g d'huile, à 0,01 près, en utilisant l'équation suivante:

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

où

V_1 est le volume de solution alcoolique KOH (voir 5.2) utilisée pour titrer la prise d'essai, en ml;

V_0 est le volume de solution alcoolique KOH (voir 5.2) utilisée pour le titrage à blanc, en ml;

M est la molarité de solution alcoolique KOH (voir 5.2);

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

12 Précision

12.1 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 matériel 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: 6 % de la valeur moyenne;
- huiles usagées: 12 % de la valeur moyenne.

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 0,014 mg KOH/g.

12.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un matériel 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: 28 % de la valeur moyenne;
- huiles usagées: 35 % de la valeur moyenne.

NOTE Les limites de répétabilité et de reproductibilité ont été établies conformément à l'ISO 5725 pour les huiles usagées. Celles qui concernent l'huile neuve proviennent de l'ISO 6619.