

MANIPULATION N° 4-S3

DOSAGE DE L'EAU PAR LA MÉTHODE DE KARL-FISCHER

4.1- INTRODUCTION.

La détermination de la teneur en eau d'un composé chimique est un dosage important, effectué sous forme d'une analyse routinière dans de nombreux laboratoires. L'expérience a révélé que la répétabilité des résultats obtenus par les méthodes de séchage (par chauffage ou par le vide), de distillation azéotropique, ou physico-chimiques (détermination de la masse volumique, de la résistivité, ...) laisse à désirer.

C'est pour cette raison que la méthode du dosage de l'eau par le réactif de Karl-Fischer est celle qui est utilisée par la plupart des laboratoires. Elle permet le dosage de l'eau dans les substances solides, liquides ou gazeuses. Elle est utilisée habituellement pour déterminer des teneurs en eau de l'ordre de 0,5 à 5 %, mais elle peut s'appliquer en fait à des échantillons contenant entre 10^{-4} et 100 % d'eau.

Le dosage peut être réalisé avec deux types d'appareillage : l'un, coulométrique, où le réactif est préparé par électrolyse directement dans la cellule de dosage; l'autre, volumétrique, où le réactif est ajouté à l'aide d'une burette. C'est ce dernier qui sera utilisé dans cette manipulation.

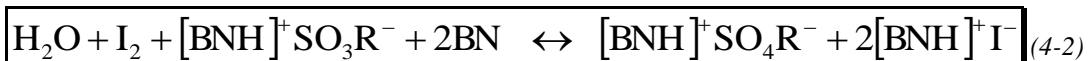
4.2- PRINCIPE DU DOSAGE.

4.2.1- Réaction du dosage.

Le réactif de Karl-Fischer est composé de diiode et de dioxyde de soufre en solution dans une amine organique (BN) et un alcool (R-OH). Initialement l'amine utilisée était la pyridine et l'alcool le méthanol, ce dernier étant remplacé maintenant par le méthoxy-2-éthanol. En présence d'eau le diiode est réduit par le dioxyde de soufre suivant la réaction :



La réaction est en fait plus complexe car l'amine neutralise les produits acides formés et l'alcool participe à la réaction tout en jouant également le rôle de solvant. La réaction globale est la suivante :



Les composés formés dans la réaction (4-2) étant très stables, l'eau réagit quantitativement, mole à mole, avec le diiode.

Actuellement le réactif de Karl-Fischer est commercialisé sous deux formes :

- ✓ Un réactif à deux composants comprenant, d'une part le solvant contenant le dioxyde de soufre et une amine en solution dans du méthanol, d'autre part le réactif contenant le diiode en solution dans du méthanol.

- ✓ Un réactif composite stabilisé contenant le dioxyde de soufre, le diiode et une amine, en solution dans du 2-méthoxyéthanol ou du 1,2-dihydroxypropane. Ces alcools remplacent le méthanol. C'est ce réactif qui est utilisé dans ce TP.

Le réactif composite est d'une utilisation plus simple, mais il est moins stable que le réactif à deux composants. La pyridine, qui est l'amine utilisée dans le réactif original, peut être remplacée par une amine inodore et moins toxique comme la diéthanolamine ou l'imidazole. Le réactif composite permet de doser environ **5 mg d'eau par ml** et sa composition est proche de la suivante :

diiode	:	133 g
dioxyde de soufre	:	70 g
pyridine	:	425 ml
2-méthoxyéthanol	:	425 ml

4.2.2- Détection de la fin du dosage.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour mettre en évidence la fin de la réaction :

- ✓ Visuelle (coloration brune due au diiode en excès).
- ✓ Spectrophotométrique (mesure de l'absorption de la solution à 475 nm).
- ✓ Electrochimiques :
 - Potentiométrie à courant imposé.
 - Ampérométrie.

C'est la potentiométrie à courant imposé (*dead-stop end point*) qui est la plus utilisée. Dans cette méthode un générateur de tension continue relié à deux électrodes de platine, débite un courant constant faible de l'ordre de 20 à 50 μA . La différence de potentiel, δU , entre les deux électrodes est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre. Cette différence de potentiel, qui est d'environ 540 mV au début et pendant le dosage, devient inférieure à 50 mV en fin de dosage.

Pour comprendre comment évolue la différence de potentiel au cours du dosage il faut considérer les courbes intensité-potential, $i = f(U)$, de la solution. Si l'on fait un dosage direct, c'est à dire que l'on verse le réactif de Karl-Fischer dans la solution où se trouve l'échantillon contenant de l'eau, le diiode introduit est transformé en ions iodure suivant la réaction 4-1. Par conséquent au début et en cours de dosage seuls les ions I^- sont présents dans la solution. Le potentiel de chacune des électrodes est déterminé par l'intersection des droites correspondant aux courants $+i$ (anode) et $-i$ (cathode) avec la courbe $i = f(U)$ de la solution (figure 4-1). La différence de potentiel est représentée par :

$$\delta U = U_{o1} - U_{r1} \approx U_{o2} - U_{r1} \quad (4-3)$$

avec δU de l'ordre de 540 mV.

En fin de dosage la présence d'un léger excès de réactif entraîne l'apparition de diiode, I_2 , dans la solution. Le système I_2/I^- étant "rapide", le diiode I_2 se réduit à un potentiel voisin de celui où s'oxyde les ions iodure. Dans ces conditions la différence de potentiel entre les deux électrodes devient beaucoup plus faible, car la partie de la courbe qui coupe les droites $+i$ et $-i$ a une forte pente (figure 4-2) :

T.P. 4-S3

Figure 4-1. - Courbes $i=f(U)$ de la solution en cours de dosage

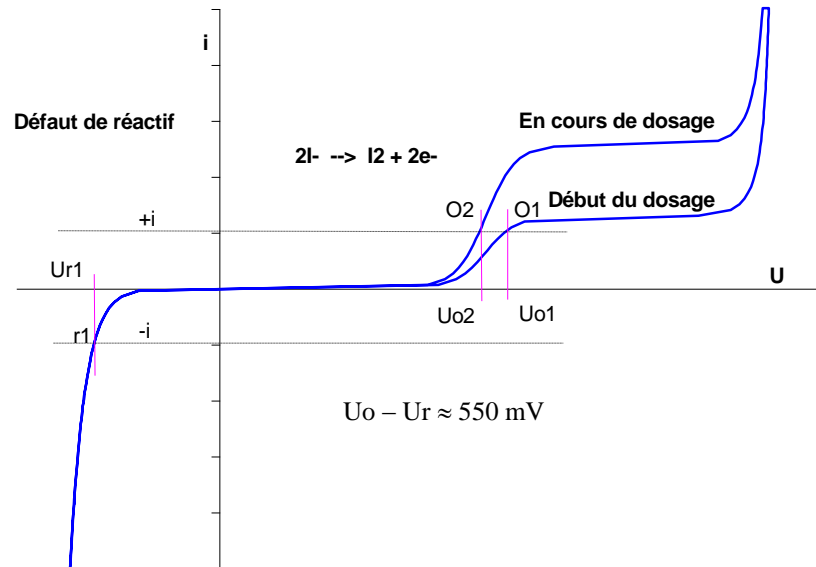
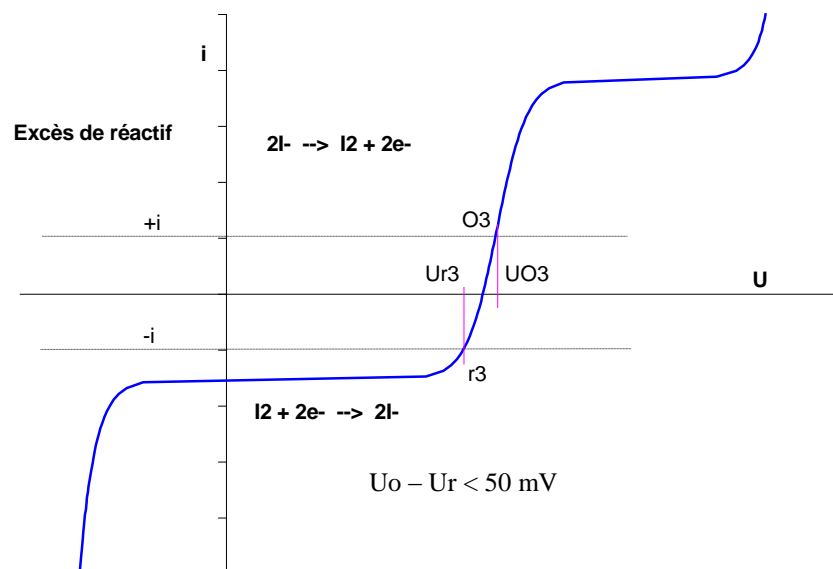


Figure 4-2. - Courbe $i=f(U)$ de la solution en fin de dosage



$$\delta U = U_{o3} - U_{r3} < 100 \text{ mV} \quad (4-4)$$

La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes permet donc de mettre en évidence la fin du dosage. Cependant la réaction 4-2 étant assez lente, le potentiel mesuré aux bornes des électrodes indicatrices n'est pas stable. A l'approche de la fin de la réaction il reste un certain temps près du zéro puis remonte progressivement. Pour obtenir une bonne répétabilité sur les résultats il est donc préférable d'automatiser le dosage à l'aide d'un appareil appelé "titrimètre".

Avec les titrimètres modernes, on se fixe un seuil de potentiel et une temporisation. Le débit de réactif, qui est variable, est asservi à l'écart entre le potentiel mesuré et ce seuil. Lorsque le potentiel reste inférieur au seuil pendant la durée de la temporisation, le dosage est terminé.

4.3- LIMITES D'APPLICATION - RÉPÉTABILITÉ.

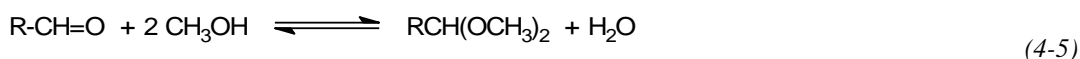
La méthode de Karl-Fischer permet le dosage de l'eau dans tous les matériaux et composés, organiques ou minéraux. L'échantillon peut être dosé directement ou en solution dans un solvant rigoureusement anhydre (méthanol, éthanol, propane-2-ol, 1,2-dihydroxyéthane, 2-méthoxyéthanol). Pour les solides on peut considérer deux cas :

- ✓ Les hydrates contenant de l'eau de cristallisation.
- ✓ Les composés cristallisants contenant de l'eau adhérente et de l'eau incluse.

Pour les premiers, s'il est souhaitable que le solide se dissolve dans le solvant, cette condition n'est pas impérative, les sels étant déshydratés au cours du dosage. Pour les seconds, l'eau adhérente peut être facilement dosée en suspension, alors que l'eau incluse ne peut être déterminée que si le sel se dissout complètement.

Certains composés interfèrent et nécessitent des précautions particulières ou un réactif spécial. Citons :

- ✓ ➤ Les cétones et aldéhydes qui réagissent avec les alcools pour donner des cétals ou des acétals :



- ✓ Les mercaptans qui sont oxydés par le diiode :



- ✓ L'acide ascorbique, la quinone, l'acide formique qui réagissent avec le diiode.

La vitesse de la réaction 4-2 étant la plus élevée lorsque le pH se situe entre 5 et 7, il est parfois souhaitable de travailler en présence d'un tampon, en particulier pour le dosage de substances fortement acides ou basiques.

La répétabilité et l'exactitude de la méthode dépendent des réactifs utilisés et de la quantité d'eau dosée. Lorsque la quantité d'eau est faible la méthode présente une erreur systématique importante si on utilise des réactifs classiques. Pour des quantités d'eau de l'ordre de 30 mg la répétabilité varie habituellement entre $\pm 0,4$ et ± 1 % suivant les échantillons. Avec des réactifs HYDRANAL[®] commercialisés par la société Riedel-deHaen l'erreur systématique et la dispersion sont plus faibles comme le montre le tableau 4-1.

Avec les burettes automatiques actuelles, pour obtenir une répétabilité convenable il est recommandé d'utiliser des prises d'essai contenant une quantité d'eau de l'ordre de **10 à 20 mg**. Le réactif ayant un titre correspondant à environ 5 mg d'eau par ml, la descente de burette doit être de l'ordre de **2 à 4 ml**. De plus il

T.P. 4-53

est important de veiller à ce que le minimum d'air pénètre dans la cellule lors de l'introduction des échantillons. En effet l'air pouvant contenir jusqu'à 20 mg d'eau par litre, une goutte (0,01 ml) de réactif correspond à environ 2,5 ml d'air étranger.

TABLEAU 4-1			
Erreur systématique et dispersion des résultats lors du dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fischer (20 mesures)			
Teneur en eau (mg)	Réactifs K-F conventionnels	HYDRANAL composite	HYDRANAL -solvant + HYDRANAL-titrant
100	+0,00 ± 0,44%	+0,00 ± 0,30%	+0,00 ± 0,20%
50	+0,56 ± 0,62%	+0,06 ± 0,24%	+0,01 ± 0,30%
20	+1,68 ± 0,93%	+0,33 ± 0,60%	+0,02 ± 0,25%
10	+2,59 ± 1,85%	+0,84 ± 0,60%	+0,10 ± 0,50%
5	+2,40 ± 2,50%	+0,20 ± 1,20%	+0,20 ± 1,00%

4.4- ÉTALONNAGE DU RÉACTIF DE KARL-FISCHER.

Le titre du réactif de Karl-Fischer se définit comme étant le nombre de mg d'eau pouvant réagir avec un ml de réactif. Il se détermine en introduisant dans la cellule de mesure une quantité d'eau connue qui est ensuite dosée par le réactif. Cet étalonnage peut se faire :

- ✓ Par introduction directe d'eau.
- ✓ A l'aide d'une solution étalon d'eau dans du méthanol.
- ✓ Par l'intermédiaire d'un composé qui cristallise avec un nombre de molécules d'eau déterminé, comme par exemple :
 - L'acide oxalique, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (28,58% d'eau).
 - Le perchlorate de sodium, $NaClO_4 \cdot H_2O$ (12,83% d'eau).
 - L'acide picrique, $C_6H_2OH(NO_2)_3 \cdot H_2O$ (7,29% d'eau).
 - **Le tartrate disodique, $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ (15,66% d'eau).**

Ce dernier composé est le plus utilisé car il est stable dans les conditions normales, ne se décompose pas et n'absorbe pas d'humidité atmosphérique. Sa teneur réelle en eau est de **15,66 % +/- 0,05**.

4.5- MODE OPÉRATOIRE.

RÉACTIFS

Réactif de Karl-Fischer stabilisé (titre \approx 5 mg/ml)
 Méthanol purifié.
 Solvant spécial (méthanol + SO_2 + imidazole).
 Tartrate disodique, $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$.



MATÉRIEL

- 3 tubes de verre pour prélever les échantillons solides.
- 3 seringues pour prélever les échantillons liquides.
- 1 bécher servant de tare.
- 1 pissette de méthanol.
- 1 cellule de dosage.
- 1 agitateur magnétique.
- 1 poste de dosage METROHM 795 KFT Titrino avec burette de 10 ml.
- 1 stand de dosage METROHM 703 Ti Stand avec cellule et agitateur magnétique.
- 1 réceptacle équipé d'une pompe pour ajout de méthanol pur et vidange de la cellule.

Les indications concernant l'appareillage seront données au cours de la séance de T.P.

4.5.1- Préparation de la cellule et dosages.

Les valeurs adoptées pour les principaux paramètres nécessaires aux dosages sont les suivantes :

- méthode de dosage : KF2
- courant de polarisation : 50 μ A
- potentiel final : 50 mV
- plage de régulation : 50 mV
- temporisation : 15 s
- limites de prise d'essai : 0,080 à 1 g

Si la cellule est vide, introduire un volume suffisant de méthanol de façon à recouvrir les électrodes, sinon laisser le solvant déjà présent. Mettre le poste de dosage sous tension en appuyant sur la touche rouge marche/arrêt (⏻). L'appareil se met en mode conditionnement et effectue son zéro en neutralisant l'eau résiduelle présente dans la cellule. Cette opération peut durer quelques minutes.

Pour commencer les dosages :

- 1 - Appuyer sur la touche **START** (clavier ou poste) une première fois. L'appareil fait son zéro. Attendre que le message « dérive OK » s'affiche, ce qui indique que la dérive (volume ajouté par minute) est inférieure à 5 μ l/min et qu'il n'y a donc plus d'eau résiduelle dans la cellule.
- 2 - **Prélever un échantillon et faire la première pesée** (voir ci-dessous).
- 3 - Vérifier que le message « dérive OK » est affiché et appuyer sur la touche **START**.
- 4 - Mettre en place l'échantillon dans la cellule et faire la deuxième pesée pour connaître la masse introduite.
- 5 - Entrer la masse de la prise d'essai en grammes à l'aide du clavier. Pour cela appuyer sur **CLEAR** (optionnel) et taper la valeur numérique en terminant la saisie par **ENTER**.
- 6 - Le dosage démarre et lorsque les conditions de fin de dosage sont satisfaites, le volume nécessaire au dosage, exprimé en ml, s'affiche sur l'écran. Il suffit de noter la valeur. La durée d'un dosage sera comprise entre 5 et 10 min.
- 7 - Pour effectuer un autre dosage reprendre à l'étape 2.

Les liquides sont prélevés à l'aide d'une seringue de 1 ml qui est pesée avant (faire le tarage à zéro) puis après l'introduction de l'échantillon dans la cellule (la masse apparaît alors en négatif). La quantité de liquide prélevée sera de **0,5 ml** pour tous les échantillons.

Les solides en poudre sont prélevés dans des petits tubes en verre qui sont pesés, comme pour les liquides, avant puis après l'introduction de l'échantillon. Ces tubes devront être parfaitement propres et secs. Il faudra faire attention de ne pas faire tomber du solide sur la paroi de la cellule. La quantité à prélever est d'environ **0,100 g**. Cela correspond à une hauteur de solide au fond du tube de 7mm (soit le diamètre d'une seringue de 1 ml).

Pour éviter les entrées d'humidité atmosphérique refermer rapidement la cellule après l'introduction de l'échantillon.

TP 4-53

Pour obtenir une précision convenable, il est nécessaire de réaliser trois à quatre essais par échantillon.

Le dosage des liquides étant plus facile que celui des solides, les échantillons liquides seront analysés les premiers.

4.5.2- Détermination du titre du réactif.

Le réactif de Karl-Fischer permet de doser environ 5 mg d'eau par ml. Son titre exact est déterminé avec une substance étalon comme le tartrate disodique. Le pourcentage en eau du tartrate disodique, P_E , est de **15,66 %**. Soit m_{ta} (g) la masse de tartrate placée dans la cellule. La quantité d'eau (mg) introduite est de :

$$m_{eau} = \underbrace{\frac{15,66 \times m_{ta}}{100}}_{\substack{\text{masse d'eau en} \\ \text{grammes}}} \times \underbrace{1000}_{\text{g} \rightarrow \text{mg}} \quad (4-7)$$

Si V (ml) est le volume de réactif nécessaire pour doser cette eau, le titre E (mg/ml) du réactif se calcule par la relation :

$$E = \frac{m_{eau}}{V} = \frac{15,66 \times m_{ta}}{100} \times 1000 \times \frac{1}{V} \quad (4-8)$$

Soit :

$$\boxed{E = \frac{156,6 \times m_{ta}}{V}} \quad (4-9)$$

Réaliser trois à quatre dosages et calculer la valeur moyenne.

4.5.3- Détermination du pourcentage en eau dans les échantillons.

Soit : m : la masse de la prise d'essai en **grammes**
 E : le titre du réactif exprimé en **mg d'eau par ml**
 V : le volume de réactif en **ml** utilisé pour le dosage de l'eau.

Le pourcentage d'eau, P_E , est donné par la relation :

$$P_E = \underbrace{\frac{E \times V}{1000}}_{\substack{\text{masse d'eau en} \\ \text{grammes dans} \\ \text{l'échantillon}}} \times \underbrace{\frac{100}{m}}_{\substack{\text{ramenée à} \\ 100 \text{ g} \\ \text{d'échantillon}}} \quad (4-10)$$

Soit :

$$\boxed{P_E = \frac{0,1 \times E \times V}{m}} \quad (4-11)$$

4.6- RÉSULTATS A DONNER (VOIR FICHE EN FIN DE CHAPITRE).

- Titre du réactif de Karl-Fischer (3 ou 4 mesures + moyenne).
- Teneur en eau de chaque échantillon (3 ou 4 mesures + moyenne).

4.7- BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. MITCHELL et D.M. SMITH, "Aquametry", 2^e éd., Chemical Analysis Series, vol. 5, part. 1, 2 et 3, Wiley, 1977.
- (2) I.M. KOLTHOFF et P.J. ELVING, "Treatise on Analytical Chemistry", part. 1, vol. 1., sect. A, Interscience Publishers, 1961.
- (3) C. GRETHER et P. BRUTTEL, "Application - Bulletin n° A 77f", Metrohm Herison, 1973.
- (4) E. SCHOLZ, "HYDRANAL - Réactifs E. Sholz pour la détermination de la teneur en eau selon le titrage de Karl Fischer", 3^e éd., Riedel-deHaen, 1982.
- (5) G.H. JEFFERY et coll., "VOGEL's Textbook of Quantitative Chemical Analysis", 5^e éd., Longman, 1991.
- (6) D.C. HARRIS, "Quantitative Chemical Analysis", 4^e éd., Freeman, 1995.
- (7) D.A. SKOOG, D.M WEST et F.J. HOLLER, "Chimie Analytique", 7^e éd., DeBoeck Université, 1997.

T.P. 4-S3

FICHE DE RÉSULTATS		
T.P. 4-S3 - KARL-FISCHER		
NOM(S):	GROUPE: _____	DATE: __/__/__

DÉTERMINATION DU TITRE DU RÉACTIF :

	Masse de tartrate (m_{ta} ; g)	Volume de réactif (V ; ml)	Titre du réactif E (mg/ml)
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3			
(Essai 4)			
Moyenne			

DOSAGES DES ÉCHANTILLONS (COMMENCER PAR LES LIQUIDES) :

Échantillon 1: Référence (nom):_____

	Masse (m ; g)	Volume de réactif (V ; ml)	Teneur en eau (P_E ; % massique)
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3			
Essai 4			
Moyenne			

Échantillon 2: Référence (nom):_____

	Masse (m ; g)	Volume de réactif (V ; ml)	Teneur en eau (P_E ; % massique)
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3			
Essai 4			
Moyenne			

Échantillon 3: Référence (nom):_____

	Masse (m ; g)	Volume de réactif (V ; ml)	Teneur en eau (P_E ; % massique)
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3			
Essai 4			
Moyenne			

Échantillon 4: Référence (nom):_____

	Masse (m ; g)	Volume de réactif (V ; ml)	Teneur en eau (P_E ; % massique)
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3			
Moyenne			