

I- Principe de la méthode et réaction impliquée

a) *Principe*

Un titrage Karl Fischer a pour but de déterminer la teneur en eau d'un échantillon quelque soit son état (solide ou liquide) dissous dans un solvant, le réactif contenant l'iode réagit avec l'eau de l'échantillon. Cette teneur en eau détectée peut aller de quelques ppm (mg/kg) à 100%. La fin du titrage est établie lorsque l'iode est en excès [1].

Cette méthode s'est imposée comme étant l'une des plus répandues en contrôle qualité ainsi que pour les contrôles à différentes étapes de production du produit, mais aussi en recherche et développement [2]. C'est une méthode précise et très efficace.

Le titrage de Karl Fischer peut s'effectuer de deux manières différentes : coulométrique ou volumétrique [3]. Cette méthode est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode dans une solution d'hydroxyde de méthanol.

- **Méthode coulométrique** [4]: Ici, l'iode de la réaction est produit directement dans la cellule de titrage (où se trouve l'échantillon) qui est dotée de trois électrodes.

Sous-tension, la première électrode (l'anode) va produire du diiode et la seconde électrode (la cathode) va transformer l'hydrogène en H₂.

Enfin, la dernière électrode est l'électrode de mesure, elle va permettre de déterminer le point de titrage, c'est-à-dire la quantité d'électricité nécessaire pour que l'eau soit transformée en composé non-conducteur. Ainsi, on va pouvoir déterminer la teneur en eau de l'échantillon. La méthode coulométrique est utilisée pour détecter de plus petite quantité d'eau (ppm).

- **Méthode volumétrique** : ici, l'iode présente dans la solution de Karl Fischer est introduit dans la solution par une burette à piston jusqu'à ce que l'iode soit en excès. De ce fait, la quantité d'iode convertie est déterminée à partir du volume de la solution de Karl Fischer (contenant l'iode) ajouté. La méthode volumétrique est quant à elle, est plus flexible, on peut utiliser un grand nombre d'échantillons et de solvants et convient à des échantillons à haute teneur en humidité.

b) *Réaction impliquée*

Le réactif de Karl Fischer est composé de SO₂ et de I₂ en solution dans une amine organique et d'un alcool. En présence d'eau, le diiode est réduit par le dioxyde de soufre [5] :



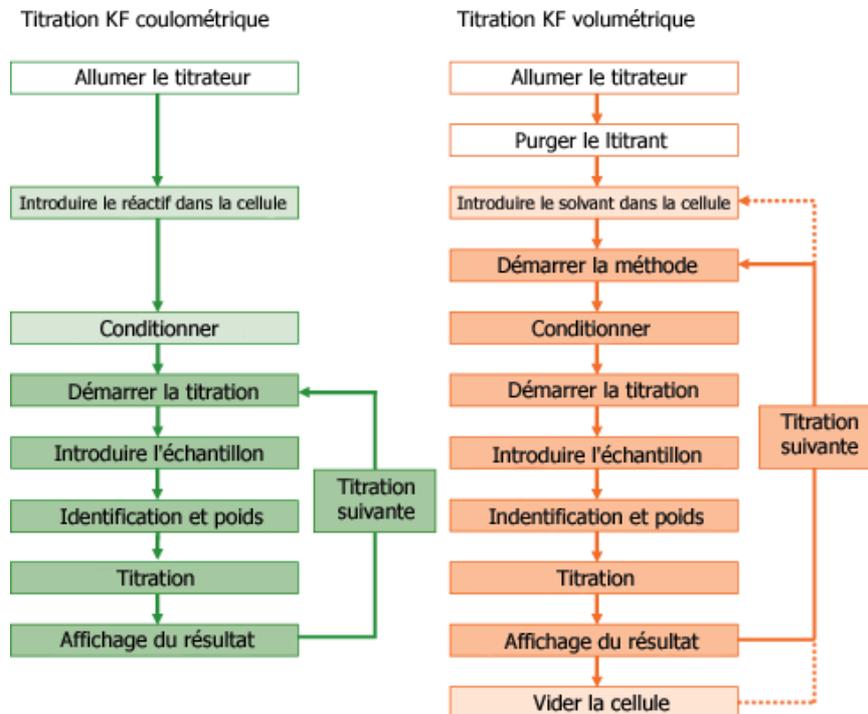
Cependant, cette réaction chimique est réversible, rendant ce dosage non-quantitatif. Pour répondre à ce problème, on ajoute une base (RN) souvent de l'imidazole, qui va capter l'acidité formée lors de la réaction (H₂SO₄ + 2HI). La réaction sera déplacée vers la droite et on pourra ainsi effectuer un dosage quantitatif.

Ainsi, on aura [1] : $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{RN} \rightarrow [\text{RNH}]\text{SO}_4\text{CH}_3 + 2[\text{RNH}]\text{I}$

L'utilisation de Méthanol permet d'augmenter la sensibilité de la réaction en ayant une stœchiométrie de 1 :1 entre l'eau et le diiode.

II- Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales pour les deux méthodes évoquées sont décrites ci-dessous [6] :



Selon la nature de l'échantillon, la méthode de travail doit être adaptée.

a) ***Échantillon solide [1]***

Les échantillons, sont pesés et ajoutés de telle sorte à ce que leur exposition à l'air soit limitée et l'échantillon est directement introduit dans la cellule de titrage.

On peut utiliser ce qu'on appelle « la pesée différentielle » pour obtenir une masse précise de l'échantillon à analyser. Ici, on effectue la tare lorsque l'échantillon est placé dans un contenant sur la balance. Une fois l'échantillon placé dans la cellule de titrage, on remplace le contenant sur la balance. La valeur affichée correspond à la masse exacte de l'échantillon ajouté.

Il est possible de concasser ou écraser l'échantillon avant de le peser si ce dernier est trop dur ou cassant. A contrario, les échantillons plus mous peuvent être découpés en morceaux de taille plus petite.

b) ***Échantillon liquide***

Généralement, les échantillons liquides sont prélevés et ajoutés dans la cellule de titrage à l'aide d'une seringue. Dans ce cas, on devra rincer la seringue et l'aiguille 2 ou 3 fois avec l'échantillon avant de l'ajouter. Si l'échantillon est visqueux, on privilégiera l'utilisation d'une seringue avec une grosse aiguille ou même sans aiguille.

On peut aussi peser les liquides de la même façon que les échantillons solides, par pesée différentielle. Aussi, lorsque nous avons des huiles, il faudra procéder à une homogénéisation avant l'échantillonnage.

III- Limitations et précautions de la technique

Bien que la technique de titration KF est très pratique en vue de sa rapidité et de sa sélectivité, cette dernière a quelques limites.

Premièrement comme vu précédemment, la méthode de travail doit être adaptée à l'échantillon.

Deuxièmement, le pH est un facteur important à prendre en compte [7]. En effet, pour que le titrage KF soit optimal, il faut que le pH soit compris entre 5 et 7. En dessous de 5, la réaction est beaucoup plus lente et au-dessus de cette plage, une réaction secondaire apparaît. Tout dépassement de cette gamme de pH peut entraîner une anomalie. Il faut donc que ce dernier soit souvent contrôlé.

Aussi, le titrage n'est possible que sur l'eau libre de l'échantillon. Le titrage de l'eau lié et l'eau de constitution n'est pas possible. Dans les substances solides par exemple, l'eau est souvent contenue dans les cellules. Il faut donc utiliser des méthodes permettant de libérer l'eau liée et de constitution.

IV- Aspects ayant trait à la sécurité

a) Réactif Karl Fischer [8]

Le réactif de Karl Fischer est un mélange de Méthanol, Pyridine, Iode et de dioxyde de Soufre. Ce mélange et ses vapeurs sont inflammables, toxique par ingestion, par contact avec la peau ou par inhalation, il provoque des brûlures de la peau et des lésions des yeux. Aussi, il est dangereux pour la santé lors d'une exposition répétée.

Il est donc important de porter des EPI, tels qu'une blouse, lunettes et gants. Il est primordial d'éviter tout contact avec la peau et les yeux. Du fait de sa toxicité, il faut que son utilisation soit faite sous hotte.

2.2. Éléments d'étiquetage



Mention d'avertissement

Danger

Mentions de danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
H301 + H311 + H331 - Toxique par ingestion, par contact cutané ou par inhalation
H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes
H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

Conseils de prudence

P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer
P280 - Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage
P301 + P330 + P331 - EN CAS D'INGESTION : Rincer la bouche. NE PAS faire vomir
P303 + P361 + P353 - EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau ou se doucher
P305 + P351 + P338 - EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer
P310 - Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

b) Eau dans les produits [2]

La détermination de la teneur en eau est une des principales analyses effectuées en laboratoire. La présence d'eau dans certains produits peut avoir de graves conséquences, que ce soit sur leurs conservations ou bien sur leurs stabilités.

C'est pour cela que des normes sont mises en place pour superviser ces analyses : les pharmacopées, les réglementations agro-alimentaires, les lignes directrices de l'ISO et les méthodes de l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Ces derniers imposent des teneurs limites en eau afin d'avoir une stabilité et la qualité des produits proposés.

V- Autres informations [1]**a) Solutions pour contrer les réactions secondaires si $pH > 7$**

<u>Problème</u>	<u>Solution</u>
Aldehydes + Cétone réagissent avec MeOH et forment de l'eau et faussent donc le résultat	Utilisation de réactif spéciaux autre que le méthanol pour les aldehydes et cétones contenues dans l'échantillon.
Aldehydes + Cétone réagissent avec SO ₂ => consommation de l'H ₂ O.	Le titrage doit être rapide ; dès l'ajout de l'échantillon avec ajout rapide du réactif
Les échantillons oxydables réagissent avec l'Iode dans le réactif.	Effectuer une analyse avec une extraction externe ou en utilisant la technique du four Karl Fischer indirecte.

b) Dérive de la méthode

Une dérive est possible du a l'humidité de l'air. En effet, une cellule de titrage n'est pas totalement étanche.

On qualifie la dérive comme étant la « quantité d'eau pénétrant dans la cellule de titrage par intervalle de temps, exprimée généralement en $\mu\text{L}/\text{min}$. ». Il est donc important de quantifier cette dérive pour obtenir un résultat correct.

Pour contrer cette dérive, on peut utiliser un tube desséchant comportant un tamis moléculaire. Ce dernier doit être changé fréquemment pour avoir un fonctionnement optimal.

Table des matières

[1] Mettler Toledo. *Les bases du titrage, Théorie et pratique*. 2013, www.mt.com/easyplustitration

[2] Merck , *Titrage (notamment Karl Fischer)*.

<https://www.sigmaaldrich.com/US/en/applications/analytical-chemistry/titration-and-karl-fischer>.

Consulté le 8 mai 2022.

[3] Huazheng, *Théorie du titrage karl fischer* 07 avril 2017. *Fabrication électrique Huazheng (Baoding) Co., Ltd,*

<http://fr.electric-test.com/info/karl-fischer-titration-theory18894003.html> Consulté le 8 mai 2022.

[4] SERVICE & INDUSTRIE *En quoi consiste la méthode de titrage Karl Fischer?*, 8 février 2017,

<https://www.service-industrie.fr/methode-karl-fischer-quesaco.html>.

[5] L. Lavauzelle, J. Molinet, P. Vanloot, M. Antoni. *DOSAGE DE L'EAU PAR LA MÉTHODE DE KARL-FISCHER*. I.U.T. - Département Chimie - Travaux pratique de Chimie Analytique de deuxième année (Electrochimie), août/16.

[6] *Titration de Karl Fischer – détermination de la teneur en eau*. Grosseron,

<https://www.grosseron.com/Assets/Client/images/GROSSERON/Schema/T226529.PDF>. Consulté le 8 mai 2022.

[7] *Titrage Volumétrique Karl Fischer Théorie et Pratique*. Radiometer analytical A Hach Company Brand, juin 2007.

https://www.igz.ch/downloads/8587/KarlFischer_T&P-f.pdf

[8] *Fiche de données de sécurité*. ThermoFisher Scientific, révision n°6 en décembre 2020.

https://www.fishersci.fr/chemicalProductData_uk/wercs?itemCode=10223960&lang=FR