

**NORMA  
VENEZOLANA**

---

**COVENIN  
1009 - 82**

**PRODUCTOS DERIVADOS  
DEL PETRÓLEO.  
MÉTODO DE ENSAYO PARA  
DETERMINAR EL CONTENIDO  
DE HUMEDAD EN  
HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.  
MÉTODO KARL FISCHER**

**(1<sup>ra.</sup> EDICIÓN)**



**PDVSA**

---



**COVENIN**

---

NORMA VENEZOLANA  
 PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETROLEO  
 METODO DE ENSAYO PARA DETERMINAR  
 EL CONTENIDO DE HUMEDAD EN HIDROCARBUROS  
 LIQUIDOS. METODO KARL FISCHER

COVENIN  
1009-82

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

COVENIN 883-82 Determinación del peso específico por el Método del Hidrómetro.

2 ALCANCE

Esta norma contempla el método para determinar el contenido de agua en concentraciones de 50 a 1000 ppm en hidrocarburos líquidos.

3 RESUMEN DEL ENSAYO

El material a ser ensayado se somete a una titulación potenciométrica con el reactivo de Karl Fischer hasta que se alcance el punto final.

4 EQUIPOS Y REACTIVOS

4.1 EQUIPOS (ver Figura 1).

4.1.1 Bureta, de 10 ml de capacidad, con apreciación de 0,05 ml y con una llave de paso de tres vías fija a uno de sus extremos, la cual debe ser lubricada adecuadamente (NOTA 1).

NOTA 1: Como lubricante deben utilizarse grasas adecuadas que no sean afectadas por el reactivo de Karl Fischer.

4.1.2 Recipiente para el Reactivo de Karl Fischer. Se deben utilizar botellas de vidrio de color ámbar.

4.1.3 Agitador Magnético.

4.1.4 Baño de Hielo.

4.1.5 Matraz de Titulación, de tres cuellos y con una capacidad aproximada de 500 ml.

4.1.6 Circuito Eléctrico, (ver Fig. 1) constituido por las siguientes partes:

4.1.6.1 Microamperímetro, tipo d-c, con un intervalo de 0 a 50 A y con una resistencia interna de 1.500 ohm aproximadamente.

4.1.6.2 Pila seca de 1,5 V.

/2

4.1.6.3 Electrodo, (ver Fig. 2) los cuales se pueden construir de la manera siguiente:

4.1.6.3.1 Se fija una pieza de alambre de platino de aproximadamente 25 mm (1 plg) de longitud y de 0,3 a 0,8 mm (0,01 a 0,03 plg) de diámetro dentro de un tubo de vidrio de 160 mm (6,3 plg) de longitud. Aproximadamente 7,1 mm (0,28 plg) de alambre debe quedar dentro del tubo, por encima del sello, y 15,2 mm (0,60 plg) por debajo del sello.

4.1.6.3.2 Se dobla cuidadosamente el tubo de vidrio a una distancia entre 20 a 30 mm (0,78 a 1,18 plg) por encima del sello.

4.1.6.3.3 Se dobla el alambre de platino que sobresale del tubo, dándole forma de gancho de aproximadamente 6,4 mm (0,25 plg) de diámetro.

4.1.6.3.4 Se vierte suficiente mercurio en el tubo de tal manera que se asegure un buen contacto entre el alambre de platino y el alambre terminal que completará el circuito. El alambre terminal debe ser de plomo para evitar amalgamas que inhiban el flujo de corriente.

4.1.6.3.5 Se coloca en el extremo superior del tubo un alambre de plomo para completar el circuito.

NOTA 2: La formación de grietas alrededor del sello del tubo de vidrio produce alteraciones en la eficiencia de los electrodos.

NOTA 3: Existen otros ensamblajes del aparato para determinar el contenido de agua por el Reactivo Karl Fischer, que pueden facilitar más la operación y que pueden ser utilizados adecuadamente, pero en caso de litigio, se empleará el aparato que se indica en esta norma.

4.1.7 Potenciómetro, con una resistencia de 2.000 ohmio.

4.2 REACTIVOS. En todas las pruebas indicadas en este ensayo se utilizarán reactivos de grado analítico. A menos que se indique lo contrario, siempre que se haga referencia al agua, se entenderá como agua destilada.

4.2.1 Solución Patrón del Reactivo de Karl Fischer. Para cada litro de solución se procede de la manera siguiente:

4.2.1.1 Se coloca en una botella de vidrio, seca y provista de un tapón de vidrio, 270  $\pm$  2 ml de piridina y se disuelven en ella 85  $\pm$  1 g de iodo.

4.2.1.2 Se vierten en la botella 670  $\pm$  2 ml de metanol (99,9 por ciento) y se enfría la mezcla en el baño de hielo hasta que alcance una temperatura por debajo de 4°C (39,2°F).

4.2.1.3 Se burbujea dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) (ver NOTA 4) (pasado previamente por ácido sulfúrico concentrado) a través de la mezcla fría. Se continúa burbujeando con SO<sub>2</sub> hasta que el volumen de la mezcla se incremente en 50  $\pm$  1 ml.

/3

4.2.1.4 Se agita bien la mezcla y se guarda ésta durante un período no menor de 12 h, antes de proceder a su uso.

NOTA 4: PRECAUCION. Debe tenerse cuidado en el manejo del dióxido de azufre, ya que éste es un gas tóxico, por lo tanto el procedimiento debe realizarse bajo una campana de seguridad.

4.2.2 Solución Diluida del Reactivo de Karl Fischer. Se ajusta la concentración de la solución patrón del reactivo de Karl Fischer a una equivalencia en agua de 2 a 3 mg de agua por ml de solución, mediante dilución con piridina.

4.2.3 Solvente de la Muestra. Se mezcla un volumen de metanol con tres volúmenes de cloroformo.

4.2.4 Tartrato de Sodio Dihidratado.

## 5 PROCEDIMIENTO

La presencia en la muestra de álcalis libres, agentes oxidantes o reductores, mercaptanos, algunas sustancias básicas nitrogenadas y otros materiales que reaccionan con iodo interfieren en la exactitud de este método. La presencia de una parte por millón de azufre en forma de mercaptanos produce un error en la titulación de aproximadamente 0,2 p.p.m de agua.

5.1 NORMALIZACION DEL REACTIVO KARL FISCHER. La solución diluida del reactivo Karl Fischer debe ser normalizada diariamente. Esta normalización puede hacerse usando el método A o el B que se describen a continuación:

5.1.1 Método A.

5.1.1.1 Se vierten 50 ml del solvente de muestra en el matraz de titulación limpio y seco.

5.1.1.2 Se conectan al matraz, la bureta, el recipiente con el reactivo Karl Fischer y el circuito eléctrico tal como se indica en la Fig. 1.

5.1.1.3 Se ajusta el agitador magnético para que se produzca un movimiento de agitación suave.

5.1.1.4 Se pone en funcionamiento el circuito eléctrico y se ajusta el potenciómetro de tal manera que el microamperímetro indique un punto de referencia de aproximadamente  $1\mu$  A de flujo eléctrico.

5.1.1.5 Se agrega al solvente, desde la bureta, pequeñas cantidades del reactivo Karl Fischer, de tal manera que la aguja del microamperímetro se aleje de la posición de referencia inicial. Al comenzar la adición del reactivo, la aguja se alejará del punto de referencia debido a la concentración del reactivo sin reaccionar cerca de los electrodos, pero luego la aguja se acercará nuevamente al punto de referencia. A medida que se acerca el punto final, la aguja regresará mas lentamente, después de la adición

/4

de cada porción de reactivo. El punto final de titulación se alcanza cuando después de la adición de una gota del reactivo la aguja del microamperímetro permanece alejada no menos de  $1 \mu\text{A}$  del punto de referencia inicial, durante 30 s.

5.1.1.6 Desde una pipeta de pesar previamente pesada con precisión de 0,1 mg, se añade al matraz de titulación una gota de agua, se tapa el matraz y se pesa nuevamente la pipeta.

5.1.1.7 Se procede a titular otra vez con el reactivo Karl Fischer, la solución contenida en el matraz. Para esto se repite lo indicado en los pasos "4" y "5" del método "A".

5.1.1.8 Se calcula la equivalencia en agua del reactivo Karl Fischer aplicando la siguiente expresión:

$$F = P/T$$

F = Equivalencia en agua del reactivo Karl Fischer, mg/ml.

P = Miligramos de agua añadido.

T = Mililitros de reactivo requerido para titular el agua agregada a la solución.

#### 5.1.2 Método B.

5.1.2.1 Se vierten 50 ml de metanol como solvente de muestra, en el matraz de titulación.

5.1.2.2 Se repiten los pasos desde el punto 5.1.1.2 hasta el 5.1.1.5 del Método "A".

5.1.2.3 Se seca a peso constante tartrato de sodio dihidratado en un horno a  $150 \pm 5^\circ\text{C}$ .

5.1.2.4 Usando una espátula limpia y seca, se introducen en el matraz de titulación aproximadamente 250 mg de tartrato de sodio dihidratado pesados con una precisión de 0,1 mg. Se sumerge la espátula dentro de la solución para remover cualquier traza de tartrato que pudiera quedar adherida a ella.

NOTA 6: Para facilitar la transferencia del tartrato, a los matraces que tengan cuellos angostos, se debe usar una espátula que tenga la punta doblada en ángulo recto.

5.1.2.5 Se tapa el matraz y se titula la mezcla contenida en él, siguiendo los pasos desde el punto 5.1.1.2 hasta el 5.1.1.5 del Método "A".

5.1.2.6 Se calcula el contenido de agua en el tartrato de sodio dihidratado y seco.

5.1.2.7 Se calcula la equivalencia en agua del reactivo Karl Fischer aplicando la expresión siguiente: /5

$$F = \frac{A \times B}{100 T}$$

Donde:

F = equivalencia en agua del reactivo Karl Fischer, mg/ml.

A = miligramos de tartrato de sodio dihidratado usados.

B = porcentaje de agua contenida en el tartrato de sodio dihidratado seco.

T = mililitros de reactivo Karl Fischer, usados para titular el agua contenida en el tartrato de sodio.

## 5.2 ENSAYO DE LA MUESTRA.

5.2.1 Se vierten en el matraz de titulación 50 ml del solvente de muestra y se titula con el reactivo Karl Fischer normalizado hasta que se alcance el punto final. La titulación se realiza según lo indicado desde el paso 5.1.1.2 hasta el 5.1.1.5 del Método "A". Es importante tapar lo antes posible el orificio de entrada de muestra al matraz de titulación para prevenir la absorción de humedad atmosférica.

5.2.2 Se determina el peso específico de la muestra mediante la norma COVENIN 883 (R) "Determinación del peso específico Gravedad por el Método del Hidrómetro".

5.2.3 De inmediato se vierten en el matraz 50 ml de la muestra a ensayar y se titula la solución hasta su punto final siguiendo los pasos desde el punto 5.1.1.2 hasta el 5.1.1.5 del Método "A". Se registra el volumen de reactivo Karl Fischer usado en la titulación.

## 6 CALCULO

Para calcular el contenido de agua presente en la muestra ensayada se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{Contenido de agua (ppm)} = \frac{C \times F \times 1000}{M}$$

Donde:

C = volumen de reactivo Karl Fischer requeridos para la titulación de la muestra (ml).

F = equivalente en agua del reactivo, (mg/ml)

1000= factor para convertir a ppm.

/6

M = gramos de muestra ensayada = V x D.

V = volumen de muestra ensayada, (ml).

D = densidad relativa de la muestra, (gm/ml) (numéricamente igual al peso específico).

## 7 PRECISION

Los siguientes criterios se pueden usar para juzgar la aceptabilidad de los resultados obtenidos en los ensayos de los turbocombustibles.

7.1 REPETIBILIDAD. Resultados por duplicado obtenidos por un mismo operador se deben considerar sospechosos si éstos difieren en más de 11 ppm para un contenido de agua de 50 a 1000 ppm.

7.2 REPRODUCIBILIDAD. La reproducibilidad de este método aún no ha sido establecida.

## 8 TIEMPO DE ANALISIS

8.1 El tiempo requerido para la ejecución de un análisis es de 1 hora y media.

8.2 Las horas-hombre requeridas para la ejecución de una prueba es de 0,75 horas.

## 9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ASTM D 1744 (American Society for Testing and Materials).

## CALCULO

$$\text{Contenido de agua (ppm)} = \frac{C \times F \times 1000}{M}$$

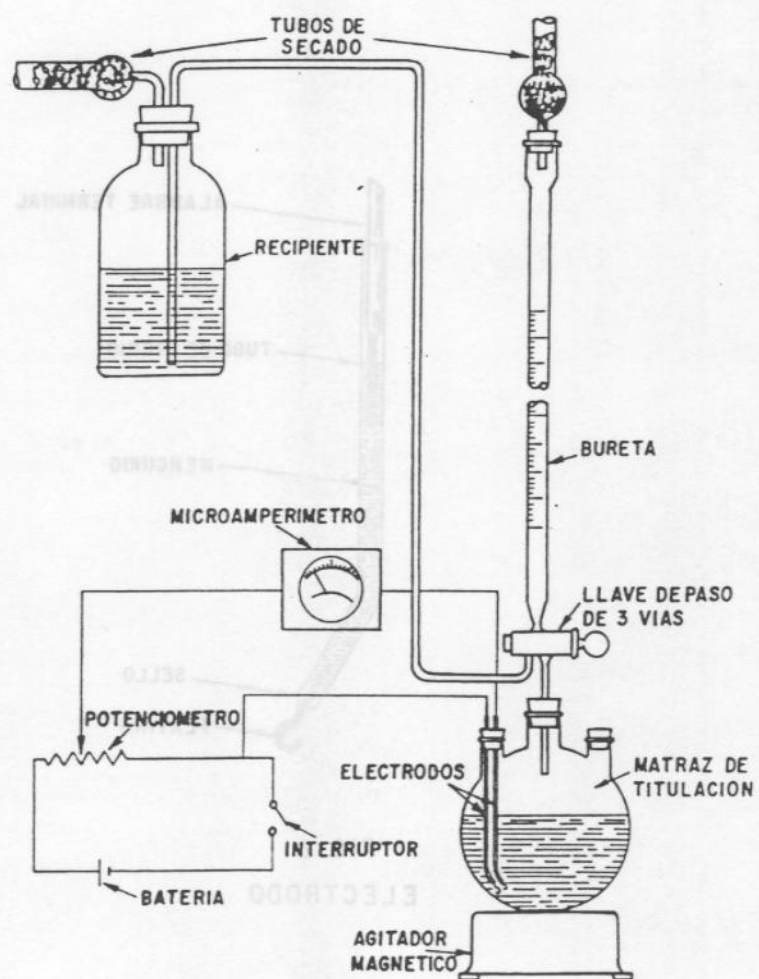


FIG. 1  
APARATO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO  
DE AGUA POR EL REACTIVO DE KARL FISCHER



**COVENIN**  
1009 - 82

**CATEGORÍA**  
**B**

---

**COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES**  
**MINISTERIO DE FOMENTO**  
**Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común piso 11 y 12**  
**Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12**  
**CARACAS**

**publicación de:**



**CDU: 665.6:001.4**

**RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS**  
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

---