

**L'INFORMATISATION DES DOSAGES  
PHMETRIQUES AVEC L'INTERFACE ORPHY  
ET LE LOGICIEL REGRESSI (2<sup>ème</sup> partie \*)  
Comment rendre votre burette automatique  
ou presque...**

**Guy DURLIAT <sup>(1)</sup> et Jean-Michel MILLET <sup>(2)</sup>**

Les modalités d'acquisition et de traitement en mode semi-automatique étant établies (1<sup>re</sup> partie), l'objectif est :

- de s'affranchir de l'entrée des volumes au clavier en employant une méthode continue de **double acquisition pH et volume**,
- tout en n'utilisant que le **matériel le plus courant** de nos laboratoires donc en excluant burettes ou systèmes de distribution automatiques et balances électroniques.

### AUTOMATISATION DU DOSAGE

L'interface permet de relever le pH en fonction du temps : il faut alors connaître la relation entre le temps et le volume pour transformer les données acquises en  $\text{pH}=f(v)$  (traitable par les moyens décrits en 1<sup>ère</sup> partie), ce qu'on peut essayer de résoudre en :

- cherchant un débit constant qu'on mesurera ; l'adaptation des montages possibles aux dosages potentiométriques nous a paru malcommode.
- travaillant au débit variable de la burette en écoulement continu, ce qui impose d'établir et de paramétrer l'équation de débit  $\text{volume}=f(\text{temps})$  : c'est cette solution que nous avons retenue pour l'intérêt des problèmes qu'elle pose.

---

(\*) 1<sup>re</sup> partie parue dans le Bulletin n° 64.

(1) Ecole Normale Supérieure de Cachan, dépt. A3 biochimie-génie biologique, 61 avenue du président Wilson, 94235 Cachan cédex.

(2) Lycée H. Brisson, 25 avenue H. Brisson, 18103 Vierzon cédex.

## I Le montage et les essais de reproductibilité :

Le temps de réponse pH/volume (homogénéisation + inertie des électrodes) impose une vitesse d'écoulement faible : le débit maximum de la burette (robinet complètement ouvert) est diminué fortement (au "jugé" dans un premier temps) par la résistance d'un cathéter dont on adapte la section et la longueur (*figure 5*).

On suit l'écoulement d'eau distillée sur une quinzaine de ml (on projette des réactions entre 0 et 12,5 ml pour les 125 points de la version actuelle de Régressi) en relevant les couples  $v/t$  tous les 0,5 ml. Cette opération est répétée à différents moments pour évaluer la reproductibilité de la vidange.

Les séries de valeurs sont saisies en constituant les différentes "pages" d'un fichier de Régressi. Les diagrammes de la *figure 6* montrent :

- un résultat attendu : la fonction est non linéaire, le débit diminue avec le volume restant dans la burette,
- un résultat moins attendu... et gênant : la reproductibilité de l'écoulement est insuffisante pour envisager un étalonnage de la burette avec la solution titrante une fois pour toutes. Les écarts possibles à différents moments de la vidange sont évaluables sur les données (tableau) :

tableau. Écarts entre les essais à différents instants de la vidange.

essai v ml	1	2	3	4	5	6	°	écart maximum %
	temps s							
2	89	86	90	97	97	93		12
4	183	176	186	199	197	191		12.3
6	279	272	286	306	303	292		11.8
8	380	371	391	417	414	398		12.1
10	487	478	501	536	531	509		11.4
12	599	588	617	661	656	629		11.7

Les différences d'un essai à l'autre sont dues :

à la façon d'ouvrir le robinet et de repérer le temps 0,

à la hauteur  $h_0$  (sommet de la burette - niveau dans le bécher),

et à la finesse du capillaire dont l'écoulement est affecté par de petites bulles ou particules en suspension (fibres de papier filtre par exemple).

## II L'étude de la fonction débit :

### III1 approche empirique :

Au vu de l'allure des courbes expérimentales on pose l'hypothèse d'une cinétique d'écoulement du fluide d'ordre 1 par rapport au volume restant dans la burette. On propose alors au logiciel l'équation-modèle  $v = v_0 (1 - e^{-kt})$  avec  $v_0$  volume total, et en donnant à  $k$  un ordre de grandeur par calcul rapide du % de variation du volume par unité de temps ( $0.001 \text{ s}^{-1}$ ) .... ou tout à fait arbitrairement, l'initialisation des paramètres n'étant pas critique.

On obtient le résultat de la *figure 7a* ... pas complètement satisfaisant ; par approches, en initialisant  $v_0$  à une valeur très supérieure (de l'ordre de 50 au lieu de 30ml) on obtient une modélisation bien meilleure. Ce terme semble ne pas représenter le volume de liquide initial.

### III2 approche théorique :

#### *hypothèses et développement*

Pour établir l'équation de la fonction volume  $v=f(t)$  du montage de la *figure 5* on considère que:

- au sommet et à la surface du liquide dans le bécher règne la pression atmosphérique,
- dans la burette (et le bécher), l'écoulement étant lent on est en régime hydrostatique :  $P_B = P_A + rgh_B$ ,
- dans le cathéter, la vitesse étant faible et le diamètre petit le régime est laminaire : la perte de charge vaut (note 7) :

$$\Delta P = \frac{128 \cdot q_v \cdot \rho \cdot V \cdot l}{\pi d^4}$$

$q_v$  : débit volumique

$r$  : masse volumique

$V$  : viscosité cinématique

$l$  et  $d$  : longueur et diamètre du tuyau

La perte de charge est compensée par la pression motrice :

$$\frac{128 \cdot q_v \cdot \rho \cdot V \cdot l}{\pi d^4} = \rho g h$$

soit 
$$q_v = \frac{dv}{dt} = \frac{g \cdot h \cdot \pi \cdot d^4}{128 \cdot V \cdot l} \quad (v : \text{volume})$$

La variation du volume est reliée à h par 
$$\frac{dv}{dt} = -S \cdot \frac{dh}{dt},$$

S étant la section de la burette.

On a donc 
$$\frac{dh}{dt} = -h \frac{g \cdot \pi \cdot d^4}{128 \cdot V \cdot l} \frac{1}{S} = -\frac{h}{\tau} \quad \text{soit} \quad h = h_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

La fonction du volume écoulé  $v = (h_0 - h)S$  et du temps t est donc :

$$v = h_0 \cdot S (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{128 \cdot V \cdot l \cdot S}{g \cdot h \cdot d^4}$$

### **conséquences et application**

- Pour juger du respect des hypothèses on évalue le nombre de Reynolds dont la valeur critique est 2000 pour le régime laminaire :

$$R = \frac{w \cdot d}{V} = \frac{q_v \cdot d}{S \cdot V} = \frac{4 q_v}{\pi \cdot d \cdot V}$$

w : vitesse moyenne,  $q_v$  : débit volumique,  
V : viscosité cinématique, d et S : diamètre et section du tube.

L'application au dispositif expérimental (*figure 5*, débit de l'ordre de  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) donne  $\sim 60$ , valeur  $\ll 2000$  : le régime est bien laminaire.

- On voit que  $v_0 (= h_0 \cdot S)$  a une signification différente du volume initial contenu dans la burette puisqu'il y a un rétrécissement important au niveau du robinet et du cathéter : approximativement  $v_0 = v_1 \cdot (h_0/h_1)$ .

On propose donc aux données expérimentales v/t la fonction théorique établie avec l'ordre de grandeur des paramètres :

- pour  $v_0$ , la relation précédente donne  $\sim 56 \text{ ml}$  (voir *figure 5*).
- pour  $\tau$  on peut procéder de différentes façons :

\* on applique son expression : dans le cas du montage décrit on obtient (en prenant pour V de l'eau  $\sim 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) environ 3000 s.

[Il faut noter la dépendance en puissance 4 du diamètre du cathéter : ce calcul n'a de validité que s'il est très précisément connu et constant.]

\* on cherche à l'estimer sur la courbe expérimentale  $v=f(t)$  :

si la courbe ne montre que le début de l'écoulement (c'est le cas ici),  $\tau$  est de toute façon supérieur à la durée de l'expérience ; on en aura une valeur approximative en l'estimant à 3 fois cette durée : 2300-2400 s ici.

la meilleure méthode consisterait à pouvoir faire une expérience plus longue rendant l'appréciation visuelle de l'asymptote  $v_0$  possible :  $t_0$  tel que  $v=2/3 v_0$  donne alors une valeur suffisamment proche de  $\tau$ . Les caractéristiques du dispositif (capacité de la burette et débit) ne le permettent pas.

Les résultats de la modélisation proposée pour une expérience de vidange puis pour tous les essais du fichier sont donnés à la *figure 7* : l'accord entre l'équation théorique et les points expérimentaux est remarquable. Le tableau associé met en évidence la variation des paramètres  $v_0$  et  $\tau$  d'un essai à l'autre.

On a donc à cette étape le moyen de traduire une acquisition  $pH=f(t)$  en  $pH=f(v)$  donc d'automatiser le dosage. Deux cas se présentent :

- **essais approchés** (détermination des prises d'essai et des concentrations préalable à un dosage par exemple) : après l'acquisition  $pH/t$  on pourra appliquer l'équation  $v=f(t)$  avec des valeurs moyennes des paramètres du montage (dans beaucoup de cas on peut même faire ces déterminations directement sur les courbes  $pH=f(t)$ ) avec une valeur moyenne du débit.
- **essais à réaliser avec précision** : l'acquisition  $pH/t$  lancée, on relève quelques couples de valeurs  $t/v$  (le temps s'inscrit dans la fenêtre d'état) ; on pourra alors paramétrer la fonction d'écoulement de chaque dosage.

### III L'application à la détermination de l'alcalinité d'une eau :

- appareils et solutions : ceux décrits dans la 1ère partie ; l'échantillon analysé est de l'eau de Vittel Grande Source, prise : 100 ml.
- précautions : le temps de réponse des électrodes étant un facteur limitant, le débit doit être assez faible (de l'ordre de 1ml/min) et la

vitesse d'agitation suffisante (mais sans production de bulles) ; le mieux est de plonger le cathéter dans la solution. Dans ces conditions on obtient, avec l'interface 8 bits, des courbes assez régulières.

### **III1 l'acquisition :**

L'Abscisse temps est choisie ; après sélection et étalonnage de la voie d'Orphy recevant le pHmètre, on définit le programme d'enregistrement, par exemple :

nombre de points : 125 (maximum de la version actuelle de Régressi)

intervalle : 5 s

La synchronisation clavier convient pour ce phénomène lent.

A l'ouverture du robinet la frappe d'une touche déclenche l'acquisition ; on suit le temps qui s'affiche dans la fenêtre d'état pour relever quelques valeurs du volume délivré. On obtient à l'écran la courbe de la *figure 8a*.

### **III2 l'exploitation :**

Les relevés temps/volume sont rapidement saisis dans un fichier séparé et modélisés avec la fonction théorique établie au II2. On obtient l'équation paramétrée de  $v=f(t)$  (*encart de la figure 8b*).

On reprend le fichier pH et fait calculer  $v$  au logiciel ; on a alors à sa disposition les données expérimentale (pH) et calculée ( $v$ ) qu'on peut représenter (*figure 8c*) et traiter par les différents moyens étudiés dans la 1ère partie. La *figure 9* reproduit la résolution graphique par les dérivées : elle est nette malgré l'allure des courbes dérivées due aux limites de l'acquisition aux faibles variations de pH (voir la documentation de Régressi sur la précision qu'on peut attendre de la fonction Dérivée).

## **CONCLUSIONS**

L'interface Orphy et le logiciel Régressi, qui gère l'acquisition et l'exploite, permettent d'aborder les dosages potentiométriques en bénéficiant de la conception interactive -démarche hypothèses-résultats-déductions imposée au manipulateur - caractérisant ce logiciel ouvert (voir les notes 8, 9 et 10 pour des exemples d'utilisation de cet ensemble en physique, chimie et biologie).

Les dosages peuvent être faits de manières différentes selon les niveaux -pré ou post-bac- ou la progression de l'apprentissage :

- *en méthode "semi-automatique"* (désormais classique) dans laquelle les données sont exploitées par traitement graphique ou modélisation de la fonction,
- *en méthode "automatique"* (pas complètement cependant) par acquisition continue sans matériel particulier dont l'originalité est la "traduction" de l'acquisition  $pH=f(t)$  à débit variable en  $pH=f(v)$  par les possibilités de modélisation non linéaire du logiciel.

Les problèmes rencontrés pour la mise au point du dosage "automatique" ont l'intérêt de bien illustrer la façon de poser et de faire avancer un projet ; ils sont relatifs à :

1) *l'acquisition continue du pH dont on peut faire deux critiques :*

- l'interface 8 bits donne des courbes brutes en temps réel -quoique satisfaisantes en optimisant les conditions opératoires- plus ou moins irrégulières,
- la fréquence des relevés étant fixée pour toute la durée de la réaction, on obtient une surcharge de points inutile ou même encombrante (voir les problèmes de dérivation) dans les zones hors équivalence.

Une version de Régressi corrige ces deux défauts : le nombre total de relevés à l'acquisition est augmenté mais le nuage de points est traité en temps réel par dérivation de façon à :

d'une part lisser la courbe (on voit à l'écran le lissage s'opérer sur les points expérimentaux marqués par le curseur actif au fur et à mesure de l'acquisition),

et d'autre part éliminer les valeurs non utiles pour augmenter la densité dans les zones d'équivalence. La *figure 10* montre les tracés et répartitions de points qu'on obtient alors. On comparera la qualité des dérivations (*figure 11*) à celle des résultats précédents.

2) *la reproductibilité de la fonction d'écoulement. L'insuffisance que son étude (bon exercice) révèle, impose - pour des dosages de précision - un relevé simultané de couples  $v/t$  à l'acquisition  $pH/t$ .*

Si le but est une automatisation maximum de la manipulation, il faut chercher à remplacer ces relevés manuels :

soit en mettant au point un moyen de repérage par une autre entrée d'Orphy (note 11),

soit en optant pour un montage à débit constant : le problème ne sera résolu qu'à la condition de reproductibilité de l'écoulement, soit en substituant à l'acquisition pH/temps une double acquisition pH/paramètre relié directement au volume écoulé comme la hauteur de la colonne liquide ou plus naturellement la masse de la solution réactionnelle exportée par la sortie analogique ou numérique (Régressi gère les sorties interfacées RS232 après paramétrage) d'une balance électronique dont les performances précision et temps d'intégration sont compatibles avec un dosage continu .... mais alors on revient au problème d'équipement !

Guy DURLIAT  
Jean-Michel MILLET

## NOTES

- 7 R. Comolet, Mécanique expérimentale des fluides, tome II, p 90 (Masson 1982).
- 8 G. Durliat. Acquisition et Exploitation de données à l'aide de l'interface Orphy et du logiciel Régressi : quelques exemples de manipulation de biochimie. Bulletin de l'EPI, sept. 90 n° 59, p 195-208.
- 9 G. Durliat et J-M. Millet. Acquisition et exploitation de données expérimentales : la solution Orphy-Régressi n° spécial "Informatique et laboratoire" de l'Opéron, bulletin de l'UPBM (Union des professeurs de physiologie, biochimie et microbiologie), XVI-1990-(3-4).
- 10 Recueil de Fiches de Travaux Pratiques, DLC15, groupe EVARISTE-CNAM : à paraître.
- 11 l'essai, tenté, d'un repérage des volumes écoulés par l'envoi de tops à l'aide d'un interrupteur fugitif sur une deuxième entrée d'Orphy pourrait être une première solution ; la difficulté est que les signaux, s'ils sont indépendants du programme, tombent statistiquement entre deux instants d'acquisition.

## REMERCIEMENTS

à M-A. Besson, professeur de chimie au lycée Maximilien Sorre de Cachan.

à M. Lacroix et J-B. Mora, adjoints techniques à l'ENS de Cachan.



## ANNEXES

figure 5. Schéma du montage.

Le débit ne doit pas dépasser  $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .  
( $d$  : diamètre,  $l$  : longueur)

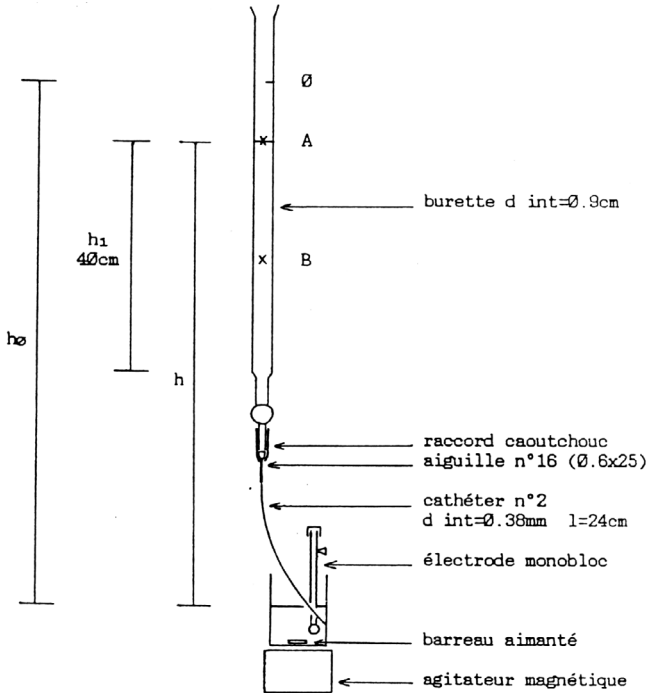


figure 6. Test de reproductibilité de l'écoulement de la burette.

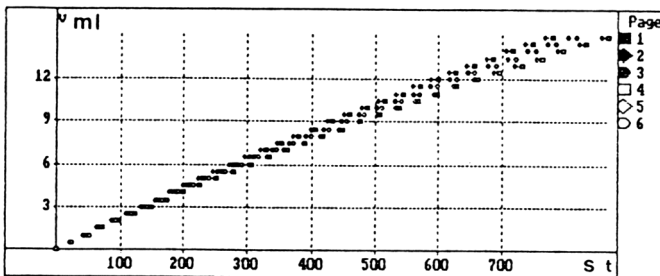
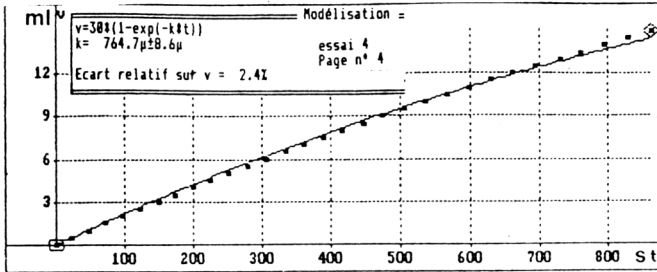
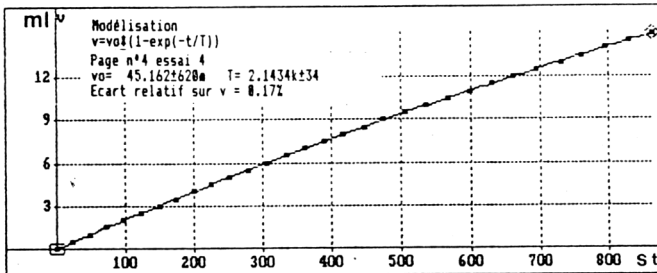


figure 7. Modélisation de la fonction de vidange.

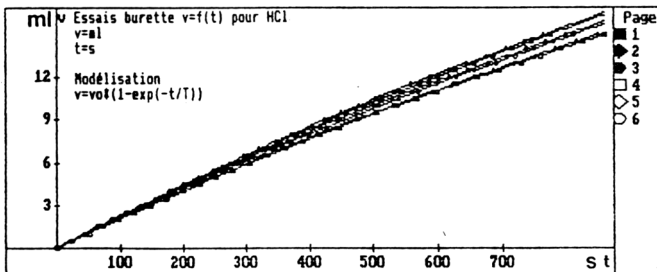
a) essai d'une équation empirique.



b) application à l'un des essais de l'équation obtenue par la modélisation du système.



c) superposition des 6 essais avec leurs modélisations ; on peut juger sur le tableau des écarts entre les valeurs numériques des paramètres d'un essai à l'autre.



Page n°1 essai 1  
 $v_0 = 50.2952600$   $T = 2.1959 \pm 30$   
 Ecart relatif sur  $v = 0.131$

Page n°2 essai 2  
 $v_0 = 45.8332340$   $T = 1.9366 \pm 26$   
 Ecart relatif sur  $v = 0.141$

Page n°3 essai 3  
 $v_0 = 47.4812600$   $T = 2.1163 \pm 30$   
 Ecart relatif sur  $v = 0.151$

Page n°4 essai 4  
 $v_0 = 45.1622620$   $T = 2.1434 \pm 34$   
 Ecart relatif sur  $v = 0.171$

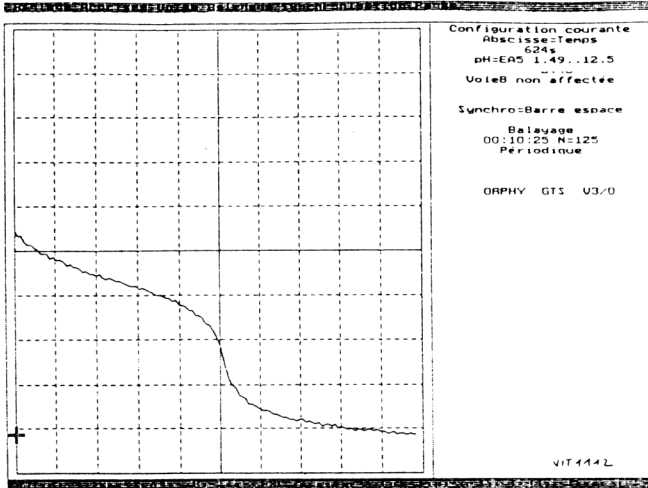
Page n°5 essai 5  
 $v_0 = 46.9022560$   $T = 2.2175 \pm 30$   
 Ecart relatif sur  $v = 0.141$

Page n°6 essai 6  
 $v_0 = 49.72121.4$   $T = 2.2732 \pm 73$   
 Ecart relatif sur  $v = 0.311$

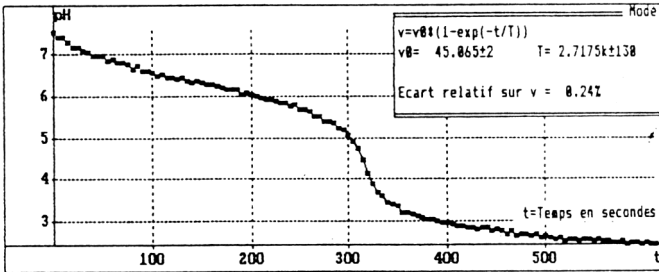
**figure 8.** Dosage en continu d'une eau minérale.

Eau de Vittel 100 ml, HCl 0.125 mol.l<sup>-1</sup>

a) acquisition par le programme : 125 mesures à intervalle 5 s.



b) courbe renvoyée par le logiciel. En encart : modélisation de la vidange sur les couples de valeurs v/t relevés "au vol".



c) courbe pH=f(v) produite par l'application de la fonction précédente. En encart : graphe d'écoulement modélisé.

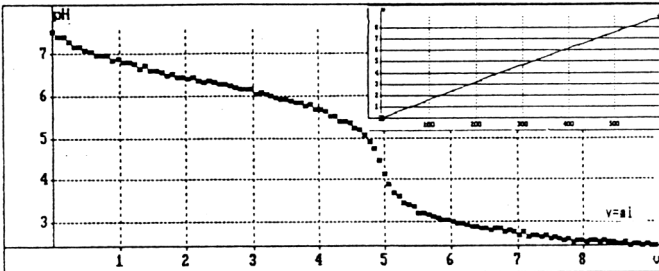
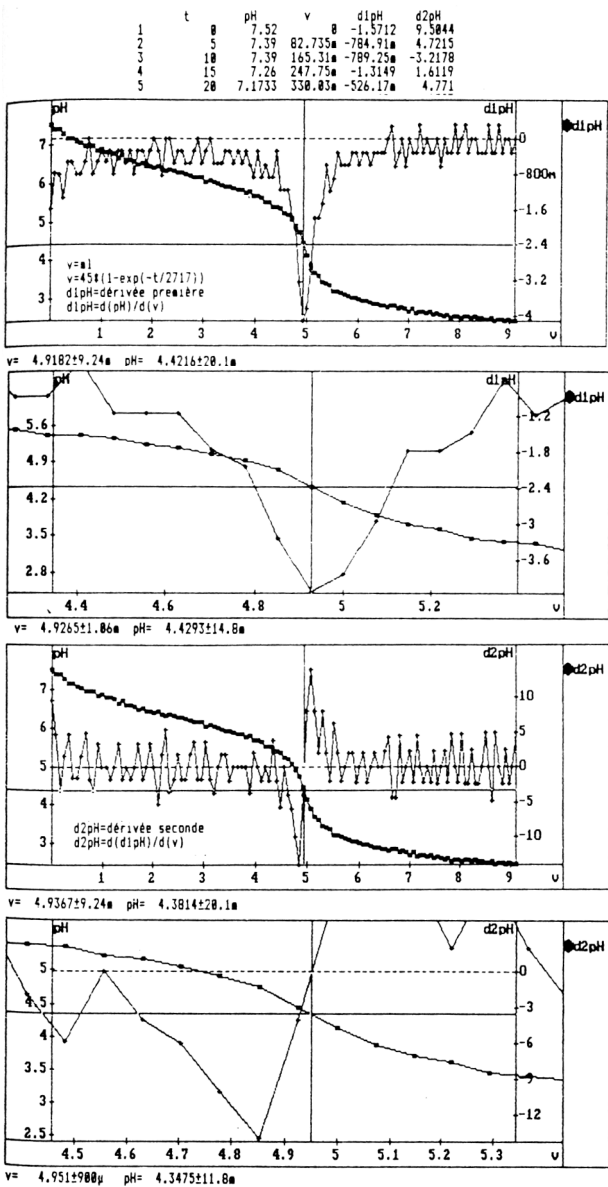


figure 9. Dosage en continu d'une eau minérale : exploitation.



a) tableau des calculs et superposition des courbes pH et dérivée première.

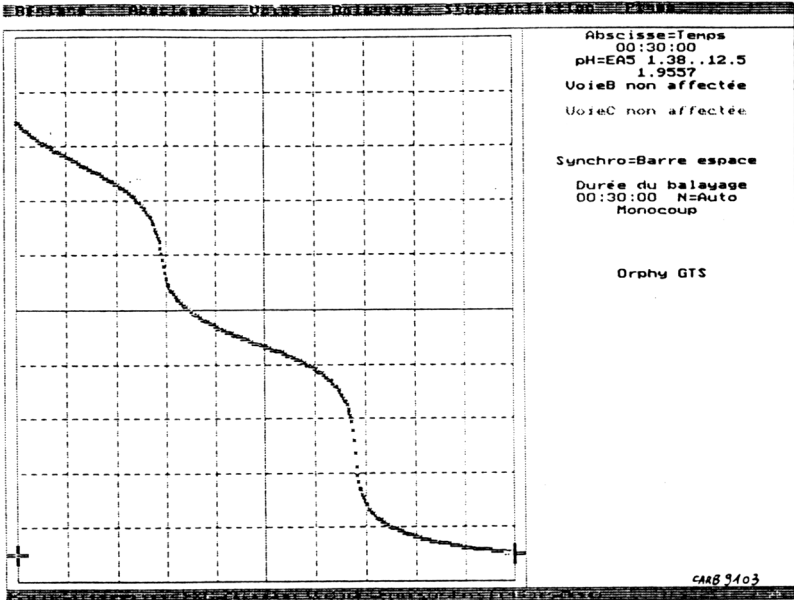
b) zoom pour la résolution graphique de l'équivalence.

c) et d) même procédé avec la dérivée seconde.

(voir le paragraphe III2 du texte pour l'origine des valeurs irrégulières des dérivées).

**figure 10.** Dosage continu HCl/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> géré par une version de Régressi pourvue d'une fonction de lissage et de tri des points.

a) tracé à l'écran pendant l'acquisition.



b) résultat de l'application de l'équation modélisée  $v=f(t)$ . En haut : répartition des 96 points retenus lors de l'acquisition entre les différentes phases de la réaction.

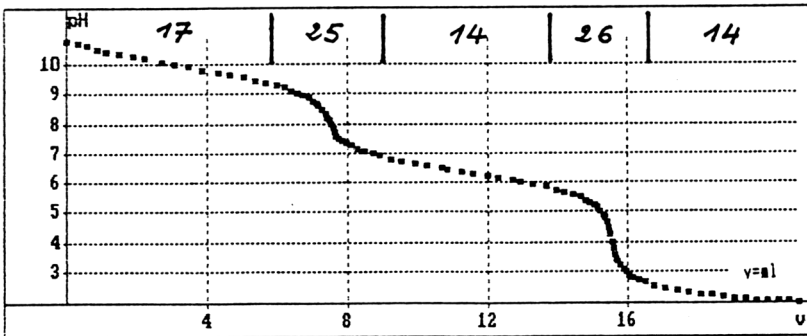
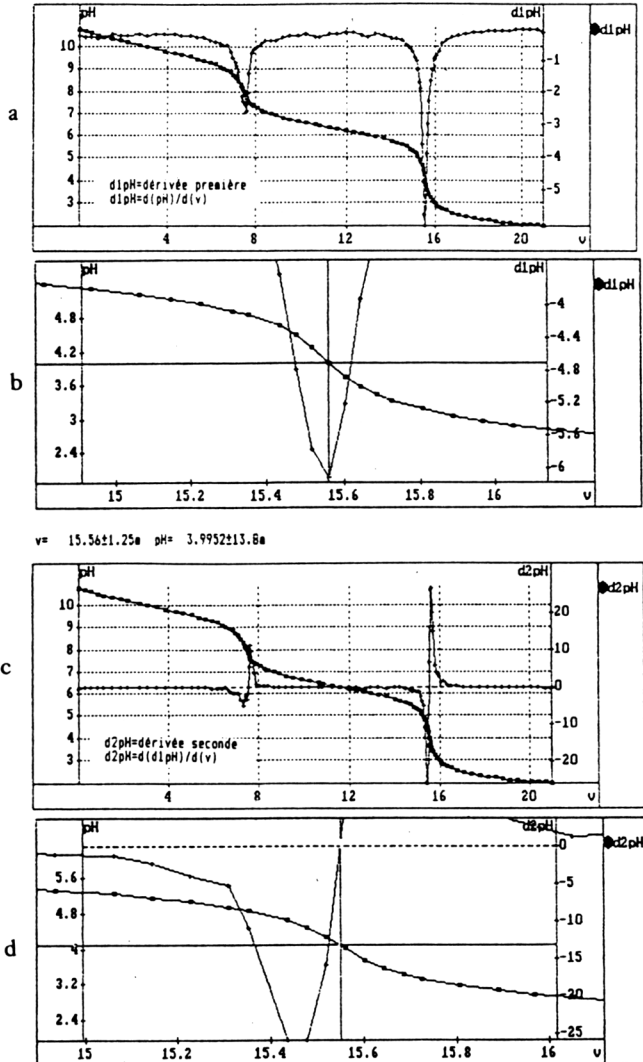


figure 11. Dosage continu HCl/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : traitement des données.



Détermination graphique des points d'équivalence par les dérivées première (a et b) et seconde (c et d).

On notera la régularité des courbes dérivées produites par cette méthode d'acquisition comparée à celle de la figure 9.