

Réalisation d'un colorimètre photoélectrique à cycle automatique de mesures et impression des résultats

Appareil conçu pour des analyses de série

Jean SUSINI*

*Chercheur ORSTOM
Mission ORSTOM
18, rue Charles-Nicolle
Tunis-Belvédère, Tunisie*

INTRODUCTION

Nous n'ignorons pas l'existence d'un grand nombre de modèles de colorimètres photoélectriques, tous très bien conçus, mais dont les perfectionnements continus et la complexité rendent la maintenance impossible dès que l'on s'éloigne des grands centres techniques de réparation ; le nombre important d'appareils inutilisables que nous avons pu voir dans divers laboratoires nous a incités à imaginer l'appareil décrit.

Sa réalisation peut se faire dans un laboratoire moyennement équipé et outre qu'il sera une excellente occasion de former et entraîner un petit atelier de mécanique-électronique, il sera d'un prix de revient hors de comparaison avec l'équivalent commercial. N'ayant pas de « secret » pour le laboratoire, sa maintenance sera très facile.

Il est conçu pour répondre exactement aux problèmes courants d'un laboratoire d'analyses de série (c'est le cas pour la majorité des laboratoires d'analyses sur les sols).

Le système de mesure sur compteur imprimant permet de s'affranchir d'avoir à utiliser un enregistreur potentiométrique. Le cas échéant le système de mesure peut être employé pour suivre des phénomènes à variation lente (supérieur à 1 minute) pH, Eh,...

Nous traiterons successivement :

1. Principe général de l'appareil
2. Le colorimètre proprement dit :
 - 2.1. L'optique, les filtres
 - 2.2. La cellule et son amplificateur
3. L'ensemble de mesure-comptage
4. Le système de distribution des échantillons
5. Le fonctionnement
6. Annexes

1. PRINCIPE GÉNÉRAL

Les échantillons à colorimétrer sont mis dans des flacons pilluliers d'une capacité d'environ 10 cm³ et disposés dans les trous d'un plateau perforé pouvant recevoir 60 échantillons.

Ce plateau qui avance d'un cran par minute présente successivement les pilluliers sous une pipette qui plonge dans le liquide qui sera aspiré par une petite pompe péristaltique et envoyé dans la cuve à circulation du colorimètre.

Le courant photo-électrique de la cellule est amplifié et annulé par une tension d'opposition régulièrement croissante ; pendant le temps de « montée » en tension, un émetteur d'impulsions anime un compteur électro-mécanique. A l'équilibre des tensions, un détecteur de zéro arrête le potentiomètre automatique et l'émetteur d'impulsions. Le nombre d'impulsions totalisées, proportionnel au déséquilibre donc à

*Travail effectué en convention D.R.E.S.-ORSTOM, type B au laboratoire des sols de l'ARIANA-TUNIS

l'intensité de l'absorption de la solution, est imprimé sur une bande de papier. Ensuite, le potentiomètre revient automatiquement à zéro, de même que le compteur d'impulsions. La pompe vide la cuve du liquide examiné, qui est retourné dans le pillulier. Un nouvel échantillon est amené sous la pipette de prélèvement et le cycle recommence.

La succession des différentes opérations est commandée par un programmeur à cames, accomplissant un cycle en 1 minute.

2. LE COLORIMÈTRE PROPREMENT DIT

Il a été conçu pour répondre aux problèmes des analyses de grande série, sa précision étant adaptée aux exigences de telles analyses. La simplicité de la réalisation garantit dans une certaine mesure sa stabilité et sa reproductibilité.

Toutes les mesures se situent dans le visible, entre 400 et 800 nm. De ce fait, nous avons choisi d'utiliser une cellule photo-électrique type à couche d'arrêt (au sélénium), instrument d'une merveilleuse simplicité et dont la fabrication actuelle est très bonne. La réponse d'une telle cellule est linéaire avec les éclairissements si le circuit de mesure est de résistance presque nulle. La réponse spectrale est celle de l'œil.

Les meilleures conditions de fonctionnement de la cellule, notamment sa stabilité, ont été obtenues par un amplificateur très simple.

2.1. L'optique, les filtres, l'éclairage (fig. 1)

L'éclairage est fourni par une lampe bas voltage (6 volts) à filament très ramassé. Du fait qu'une seule cellule est utilisée, la stabilité de l'éclairage doit être très grande : pour la simplicité, nous avons adopté l'utilisation d'un accumulateur monté en tampon avec son chargeur. Cette lampe se trouve située au foyer d'une lentille plan convexe de 25 mm de diamètre qui fournira un faisceau parallèle. Un diaphragme délimite exactement la surface utile de la cuve (11 x 6 mm) et peut réduire l'intensité lumineuse.

Après le diaphragme se trouvent les filtres colorés sélectionnant la longueur d'onde ; la qualité de ces filtres sera déterminante dans l'excellence de la réponse colorimétrique, nous avons adopté des filtres Specivex de la maison M.T.O. (à mi-chemin entre le filtre ordinaire et le filtre interférentiel).

Après le filtre se trouve la cuve du type à circulation avec système anti-bulles, le liquide arrive par le bas et débouche en haut ; dans notre système, l'orifice supérieur sert uniquement de trop plein de sécurité, le

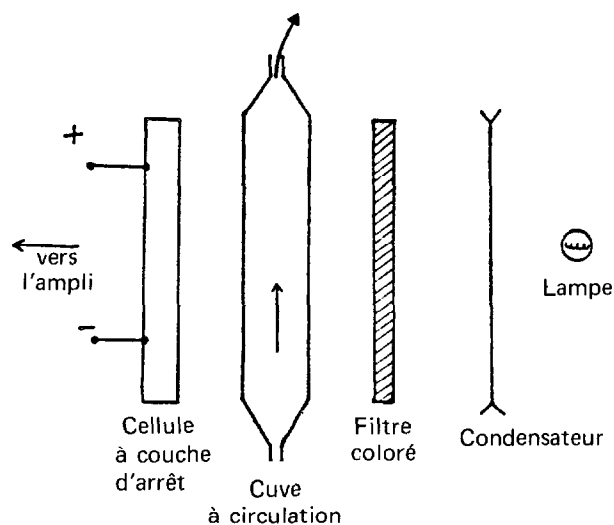


Fig. 1. — Disposition des éléments du colorimètre

liquide revenant dans le flacon. La cuve a une traversée de 10 mm.

2.2. La cellule photo-électrique et son amplificateur (fig. 2)

La cellule photo-électrique utilisée est du type au sélénium, dite à couche d'arrêt, d'un diamètre de 25 mm ; elle est montée dans un boîtier de plastique découvrant un espace utile d'environ 10 mm de diamètre.

Une telle cellule est d'autant plus fidèle que la surface éclairée est petite ; d'autre part, sa réponse pour les éclairissements sera d'autant plus rectiligne qu'elle débitera dans un circuit extérieur de résistance de faible valeur (au mieux le court-circuit). Ce problème n'a pu recevoir de solution correcte que depuis l'emploi des transistors, et encore mieux, et plus simple, avec les amplificateurs opérationnels : c'est cette solution qui a été retenue.

Le courant de cellule est appliqué à l'entrée d'un amplificateur Philbrick référence 1319, monté en convertisseur courant-tension. Le coefficient d'amplification est choisi assez faible, de façon à avoir pour tous les cas un signal de sortie n'excédant pas 800 mV, mais plus souvent 500 mV. Pour la simplicité du montage, l'amplificateur est alimenté avec des piles de 4,5 V montées en série (6 piles) : la faible consommation du module (courant de repos 3mA) assure un long service ; ce n'est donc point une contrainte. La stabilité du montage est excellente, en tous cas suffisante pour n'avoir pas à repasser le témoin.

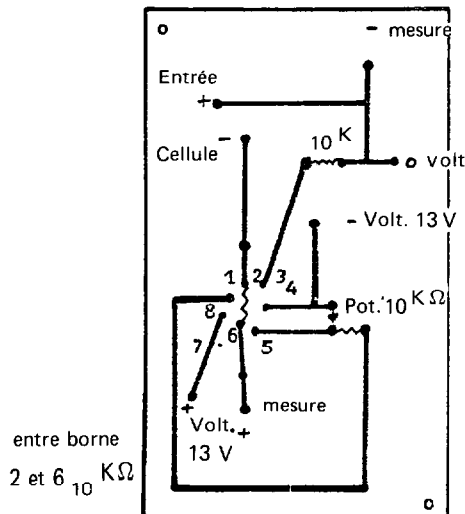
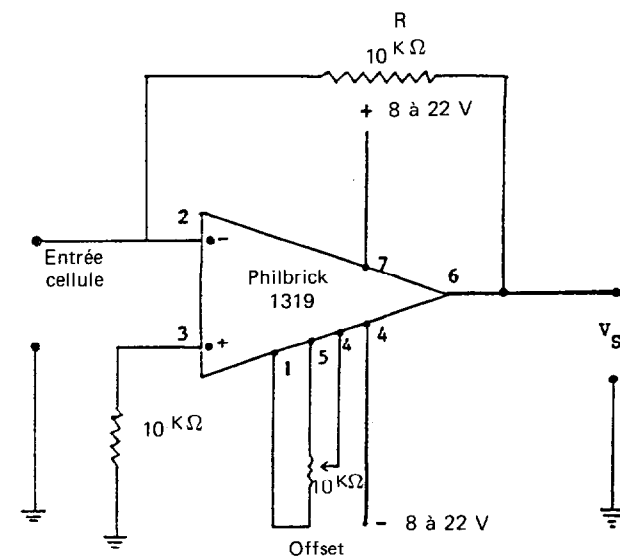


Fig. 2. — Montage convertisseur courant-tension

La tension de sortie est appliquée directement au potentiomètre d'opposition.

Le câblage est fait sur circuit imprimé (fig. 2).

3. L'ENSEMBLE DE MESURE-COMPTAGE (câblage : fig. 3 et photo 1)

Il comprend :

Le potentiomètre d'opposition, gros modèle d'un diamètre de 150 mm, à résistance bobinée d'une valeur de 1000 Ω. Le potentiomètre est parcouru par un courant réglable provenant d'une pile de 1,5 V ; les différentes valeurs de courant permettent de faire varier la résolution et de l'adapter au dosage en cours. Le curseur du potentiomètre est entraîné par un moteur synchrone, à deux sens de marche, dont la vitesse est de 1 tour-minute.

L'émetteur des impulsions qui seront envoyées au compteur. Il est constitué d'un moteur asynchrone (vitesse 300 tours-minute), sur l'axe duquel sont fixées deux cames venant à chaque rotation appuyer chacune sur un contacteur, cet ensemble « émet » 300 impulsions/minute. Une came sert au comptage, l'autre à la remise à zéro du compteur.

Le compteur d'impulsions est un modèle électromécanique, imprimant sur une bande de papier ; il comprend 3 décades de comptage (0 à 999) et 2 décades numérotant les échantillons de 0 à 99. Chaque groupe de décades possède sa propre remise à zéro.

Le détecteur de « zéro » est un micro-ampèremètre à zéro central (graduation $0 \pm 10 \mu\text{A}$ par $0,02 \mu\text{A}$). Cet appareil est muni d'un index mobile positionné sur le zéro ; dès que l'aiguille s'écarte de cette position, un relais est alimenté et commande le départ simultané du comptage et du potentiomètre d'opposition qui rétablit l'équilibre électrique. L'alimentation du compteur se fait en courant continu 24 volts, fourni par un ensemble régulé, inclus dans le montage.

La commande des opérations. La succession des opérations nécessaires pour exécuter une mesure complète est déclenchée par un programmeur à cames qui commande également le plateau distributeur d'échantillons. Les opérations secondaires propres à l'ensemble de comptage-mesure sont assurées par un ensemble de 7 relais.

Remarque : Dans un montage utilisant de nombreux relais il est très difficile, sinon impossible d'annuler l'onde de commutation, pour notre cas cette onde légère affecte l'équilibre du galvanomètre de zéro et compromet la stabilité et la reproductibilité de la mesure, peut même la rendre impossible. Pour tourner cette difficulté, le fonctionnement du relais n° 5, qui commande l'équilibrage potentiométrique est retardé d'environ 5 secondes par un relais retard associé — (le temps de retard supérieur au temps de manifestation du parasite).

Colorimètre photo-électrique à
lecture directe imprimée pour
analyses de série

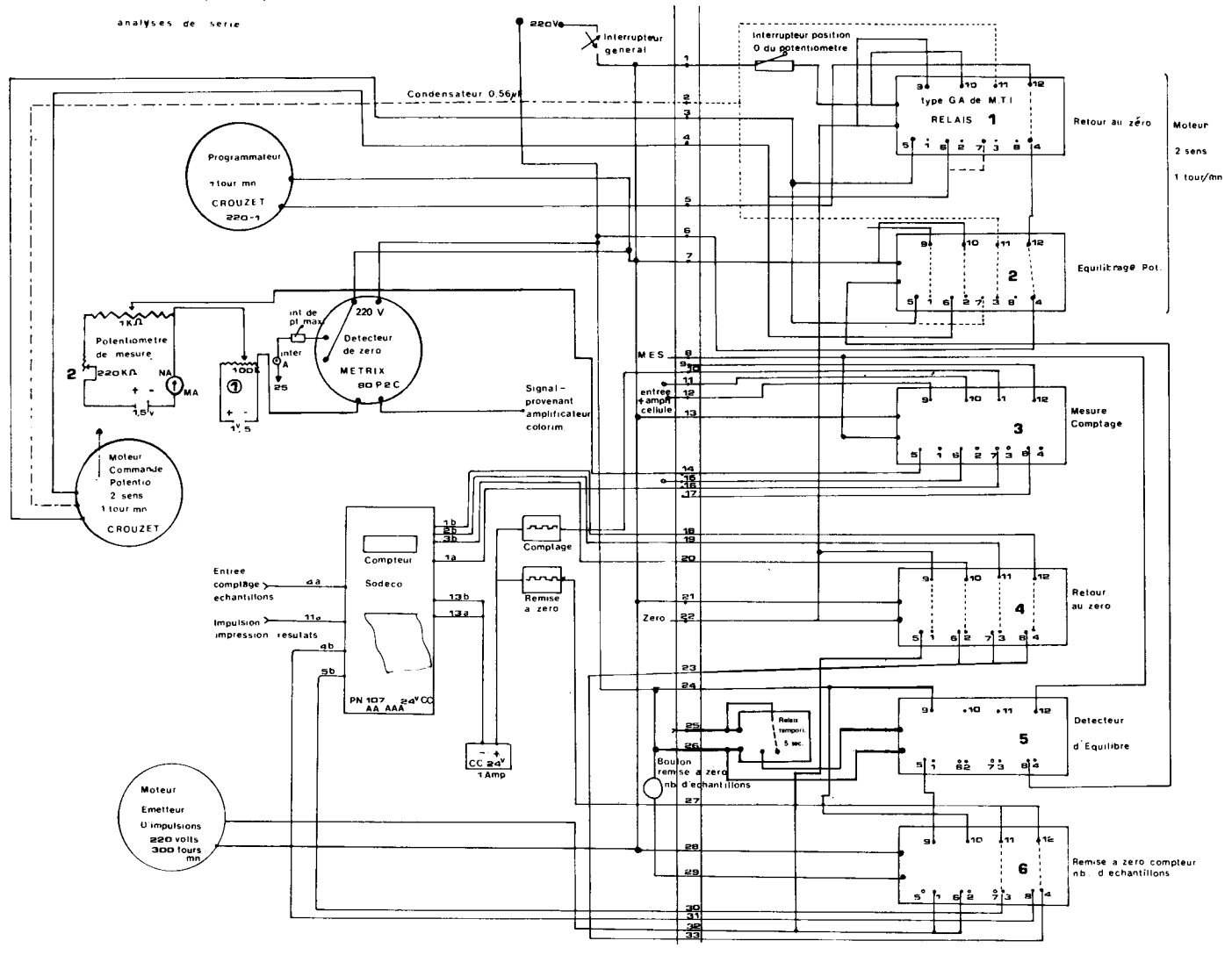


Fig. 3. — Schéma de câblage de la partie commande du compteur et de la succession des opérations de mesure

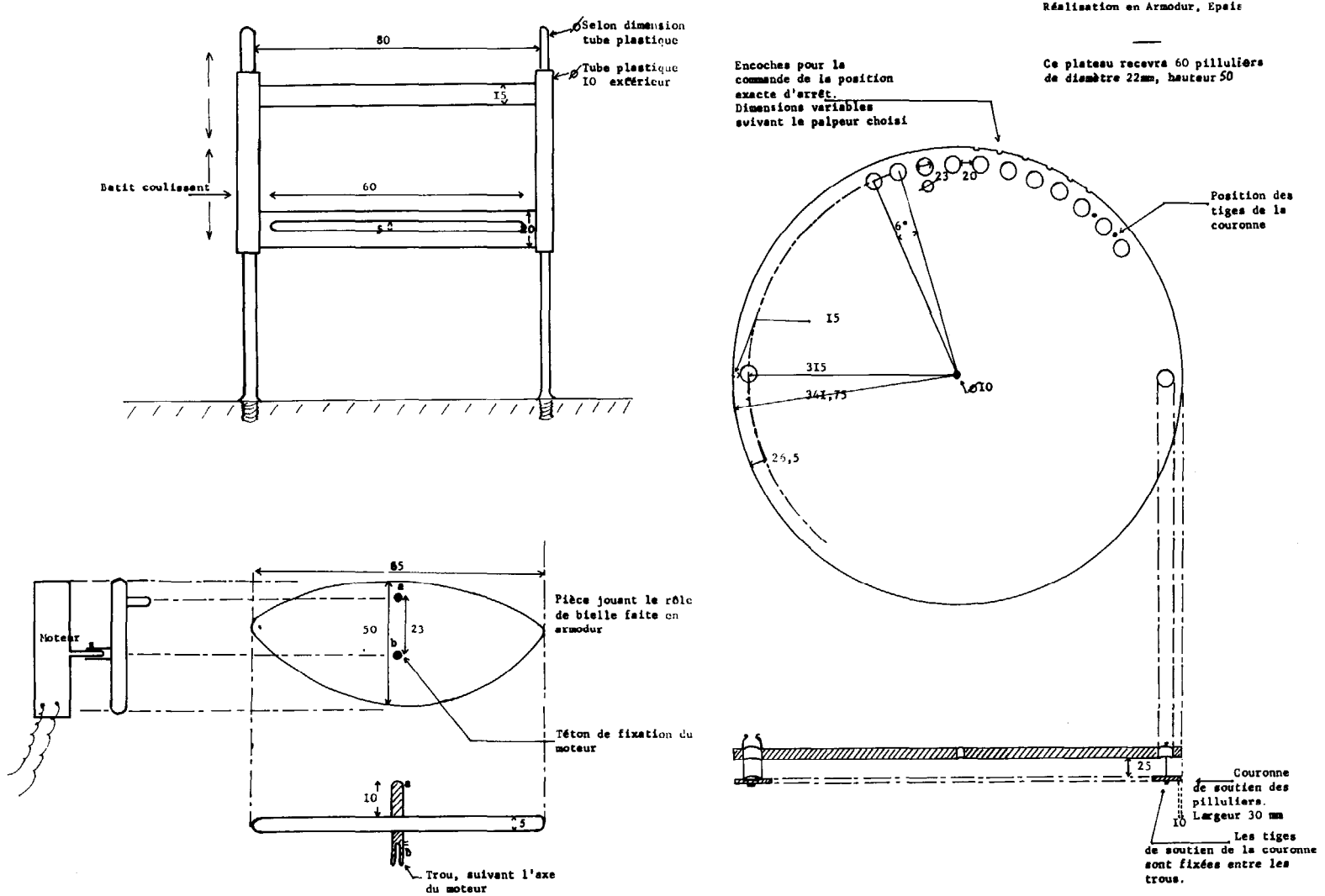


Fig. 4. — A gauche : Système de montée et de descente de la pipette de prélèvement - cotes en mm
 A droite : Plateau distributeur d'échantillons. Analyse en contenu.

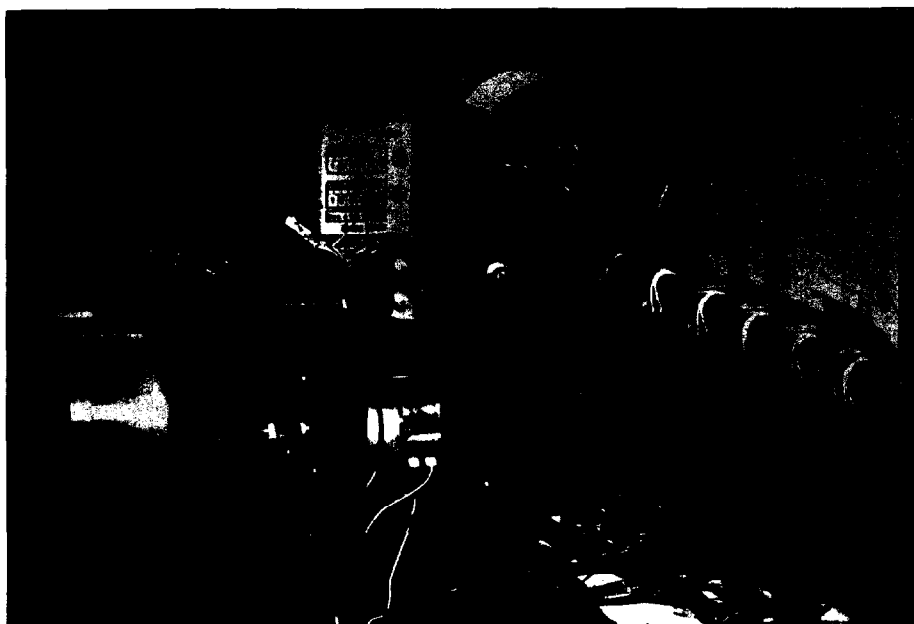


Photo 1. — Vue disposition des éléments électriques
à droite les relais, à gauche le potentiomètre de mesure
avec son moteur



Photo 2. — Vue générale du plateau distributeur

4. LE SYSTÈME DE DISTRIBUTION DES ÉCHANTILLONS

Il comprend :

- un plateau en PVC de 5 mm d'épaisseur (fig. 4 et photo 2), d'un diamètre de 682 mm, perforé à 15 mm du bord de 60 trous d'un diamètre de 23 mm. En face de chaque trou se trouve une encoche ronde (1/2 cercle de 5 mm de diamètre). L'usinage des encoches doit être d'une parfaite régularité, car elles vont déterminer la précision du positionnement à l'arrêt du plateau. Ce plateau est doublé d'une couronne qui soutiendra les pilluliers. Le plateau est maintenu horizontal par un axe central monté sur roulement à billes.

La rotation du plateau est obtenue par la friction d'une roue caoutchoutée de 4 cm de diamètre, directement fixée sur l'axe d'un moteur asynchrone (10 tours-minute), muni d'un frein électro-mécanique pour obtenir un arrêt net. La puissance du

moteur est d'environ 17 watts (photo 4).

- le système de pipetage (photo 3) doit commander la montée et la descente de la pipette de prélèvement dans le pillulier. Il est très simple et consiste en un mouvement de bielle guidée par deux tiges verticales. Cette bielle est animée par un moteur synchrone (vitesse 10 tours-minute, puissance environ 12 watts). L'arrêt de la bielle est commandé par un contacteur sur lequel elle vient buter, ce qui coupe l'alimentation du moteur.
- l'aspiration du liquide est assurée par une petite pompe péristaltique animée par un moteur asynchrone (vitesse 50 tours-minute), avec frein électro-mécanique d'une puissance de 17,5 watts. Ce moteur est à deux sens de marche.
- le programmeur (fig. 5) est du type à cames réglables agissant sur des contacteurs, son cycle est de 1 tour-minute ; il possède 9 contacts commandant chacun une opération.

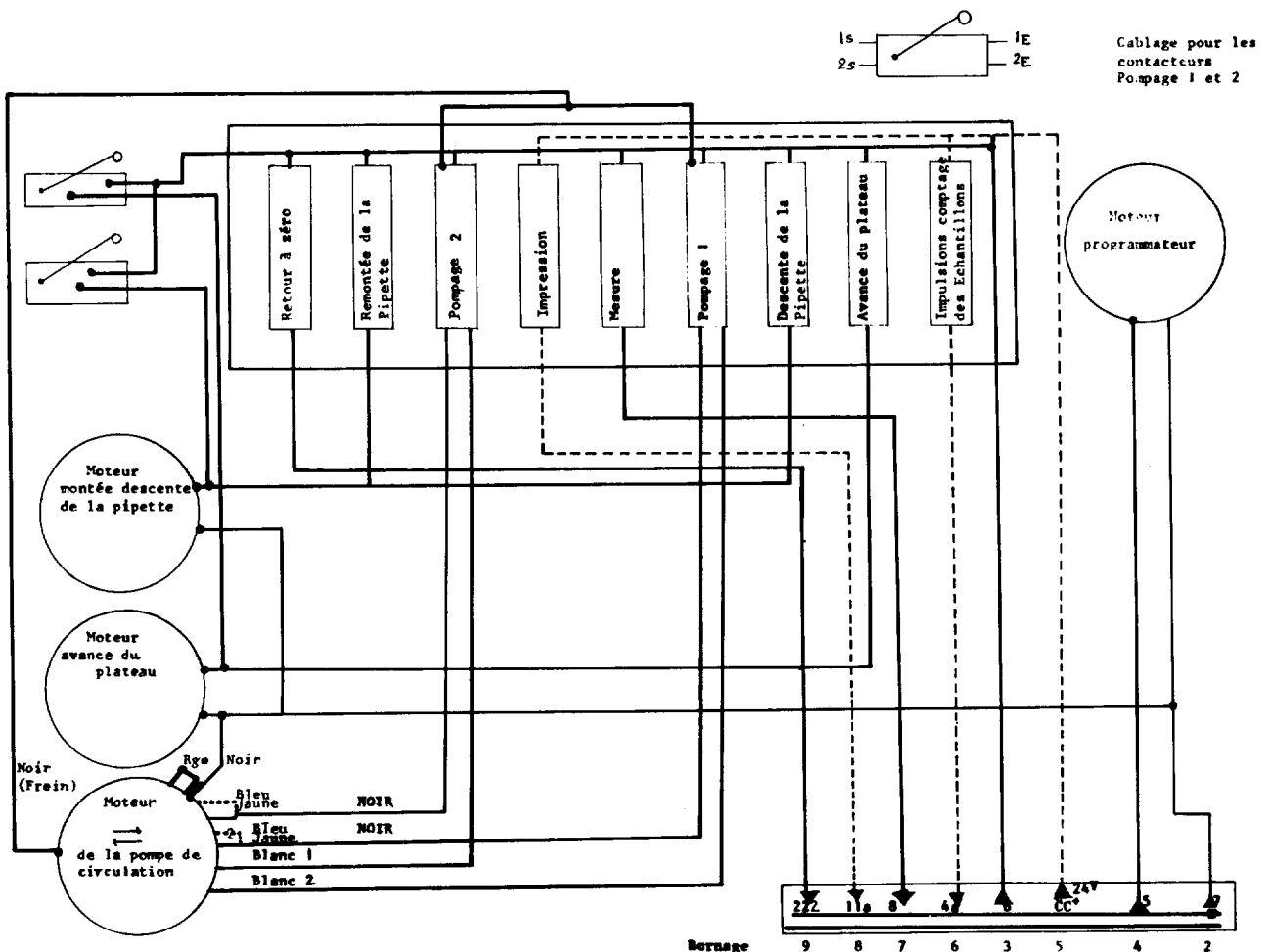


Fig. 5. — Colorimètre photo-électrique. Cablage programmeur commandant l'ensemble du colorimètre automatique

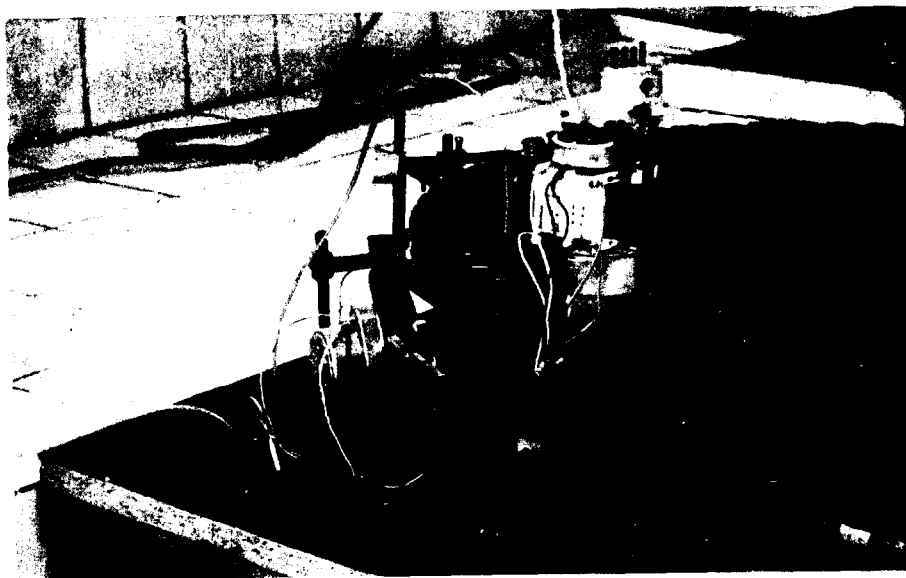


Photo 3. — Vue du système de montée et descente de la pipette de prélèvement

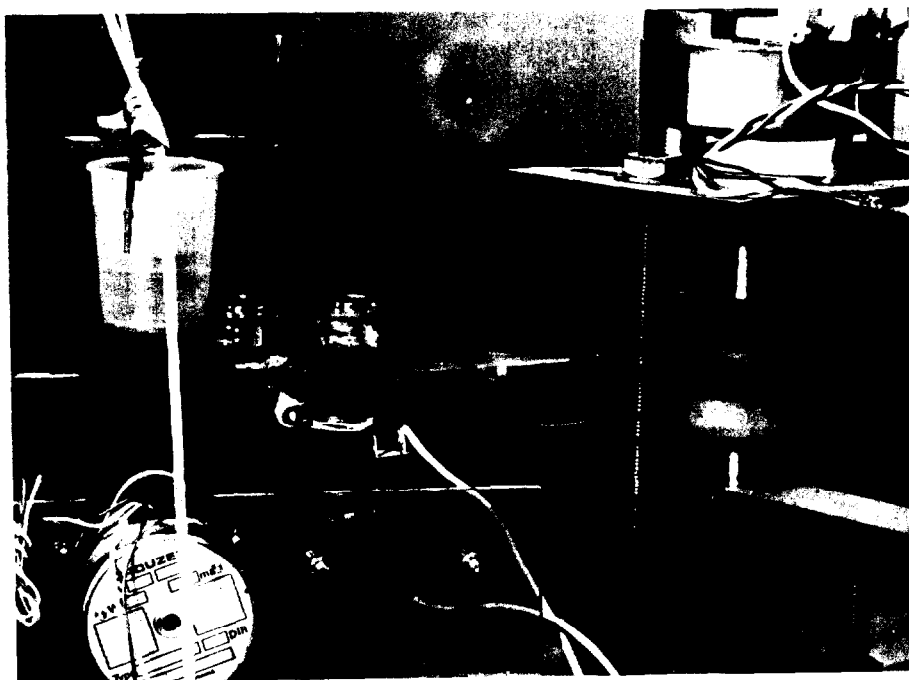


Photo 4. — Détails du système de montée et descente de la pipette de prélèvement
Vue du système d'entraînement du plateau

Dans l'ordre :

contact 1 : impulsion comptant le numéro de l'échantillon

contact 2 : avance du plateau

contact 3 : descente de la pipette dans le pillulier

contact 4 : pompage du liquide vers la cellule colorimétrique

contact 5 : commande de la mesure

contact 6 : commande de l'impression du résultat

contact 7 : aspiration du liquide, renvoyé dans le pillulier

contact 8 : remontée de la pipette

contact 9 : remise à zéro du compteur d'impulsions.

lyser environ 60 échantillons à l'heure. Les impulsions fournissent une valeur proportionnelle à l'intensité de la coloration ; il sera donc nécessaire de construire une courbe de dosage avec les chiffres fournis par une gamme étalon (exemples : dosage du carbone et des chlorures). Pour les dosages donnant une réponse linéaire, une simple multiplication fournit les valeurs.

Comme déjà dit, la stabilité est suffisante pour avoir une bonne reproductibilité d'une courbe à l'autre, ce qui en principe permettrait de s'affranchir du passage, à chaque opération d'une gamme d'étalons (mais d'autres facteurs, extérieurs au colorimètre, interviennent souvent).

Cet appareillage est utilisé dans notre laboratoire, notamment pour des analyses de série sur les sols. Des milliers de déterminations ont été faites sans aucun ennui.

5. FONCTIONNEMENT ET CONCLUSION

L'appareil permet sans aucune intervention d'ana-

*Manuscrit reçu au Service des Publications de l'ORSTOM
le 26 avril 1979*

BIBLIOGRAPHIE

BLET (B.). — Recherches théoriques et pratiques sur les cellules photo-électriques à couche d'arrêt. *Mesures*, Mai 1953, n° 192 page 239 et n° 197-198-203-206-216-219.

LANGE (B.). — Analyse colorimétrique (traduction de G. Dufrasne) - Dunod.

STROBEL, 1962. — Les méthodes physiques en chimie. Masson édit.

DUGEHAULT, 1975. — Applications pratiques de l'amplificateur opérationnel. Éditions Scientifiques et Techniques Françaises.

ANNEXES

Résumé des opérations pour le fonctionnement du colorimètre

MISE EN MARCHÉ

1° Mettre le filtre choisi pour le dosage, la cuve de mesure est pleine d'eau (arrêt précédent).

- Mettre en marche l'éclairage du colorimètre
- Mettre en marche l'amplificateur : interrupteur 1 sur marche
- Interrupteur 2 sur marche

Régler le zéro A avec le bouton C

Attendre 30 minutes.

Régler à nouveau le zéro C, qui, à partir de ce moment, ne doit pratiquement plus bouger.

2° Disposer les pilluliers contenant la gamme du dosage choisi, *le témoin en premier*. Ensuite :

- Interrupteur 2 sur arrêt
- Interrupteur 3 sur arrêt
- Interrupteur 4 sur marche
- Interrupteur 5 sur marche
- Interrupteur 6 sur marche

Le plateau distributeur d'échantillons se met en marche. Quand le voyant 2 s'allume se tenir prêt à manœuvrer l'interrupteur 6, qui sera mis sur arrêt, quand le voyant 3 s'allume (très peu de temps après l'extinction du voyant 2).

Régler le zéro avec le bouton C, attendre quelques minutes afin de s'assurer de la stabilité.

Puis : Interrupteur 6 sur marche.

Quand le voyant 1 s'éteindra, mettre l'interrupteur 3 marche.

Régler la sensibilité choisie avec le bouton D (Choisir une valeur $< 0,5$ mA).

L'appareil est alors en fonctionnement automatique.

ARRÊT DE L'APPAREIL

En fin de dosage, disposer 2 ou 3 pilluliers avec de l'eau distillée.

Après le passage du dernier échantillon, quand le voyant 1 s'éteindra :

- Interrupteur 2 sur arrêt (il y est déjà)
- Interrupteur 3 sur arrêt

Attendre le passage du dernier pillulier d'eau.

Arrêter avec l'interrupteur 6 juste à l'extinction du voyant 2.

A ce moment, la cuve est pleine d'eau, et la pipette de prélèvement est en position basse.

- Arrêter 4 5
- Arrêter 1
- Arrêter 4

Eteindre l'éclairage du colorimètre.

NOTE

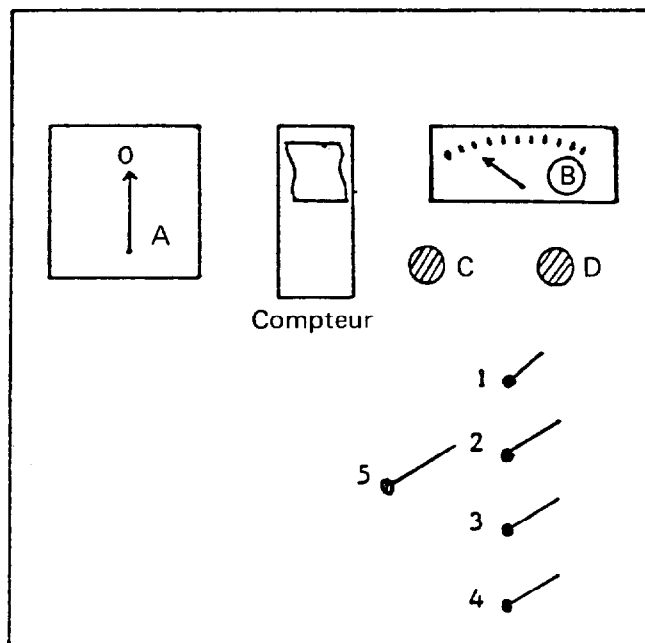
Lors d'une première mise en route, le programmeur étant en début de cycle, disposer un pillulier avec de l'eau distillée.

Mettre en marche 5

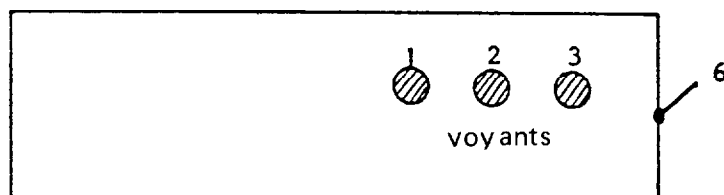
Mettre en marche 6

dès que le voyant 2 s'allume, arrêter 6

et reprendre les manœuvres à mise à marche.



Face avant du colorimètre



Panneau sur le plateau distributeur

- A Micro ampèremètre de zéro
- (B) Milli-ampèremètre de sensibilité de l'échelle de comptage
- (C) Potentiomètre de réglage du zéro sur le témoin
- (D) Résistance de réglage de sensibilité de l'échelle de comptage

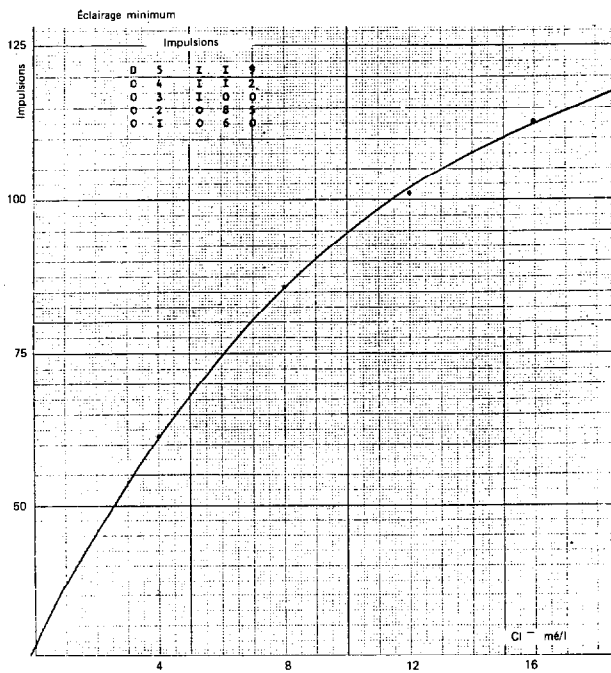
Interrupteurs

- 1 Mise en route de l'amplificateur
- 2 Commande lecture directe pour réglage du zéro en attente de stabilisation de l'amplificateur
- 3 Comptage, ou non
- 4 Alimentation Échelle sensibilité
- 5 Alimentation générale
- 6 Marche - Arrêt programmeur

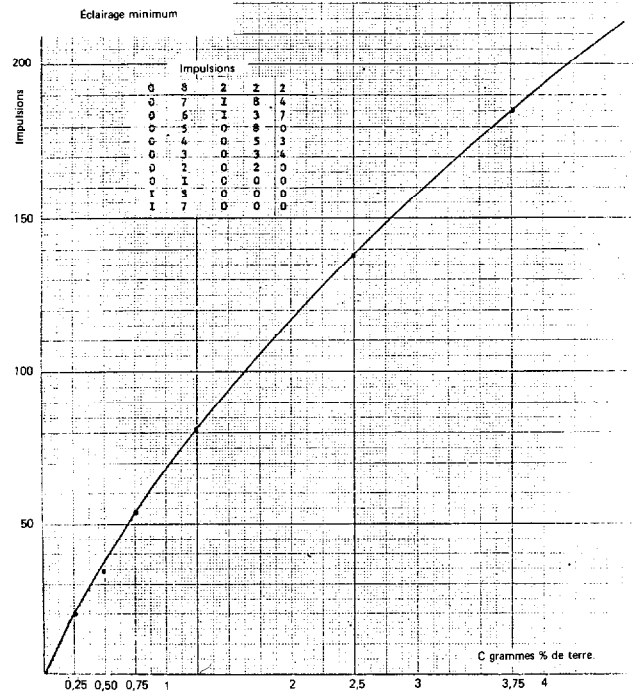
Voyants

- 1 Pompe de vidange
- 2 Pompe d'aspiration
- 3 Mesure

Exemples de courbes de dosage



Dosage des chlorures - Appareil automatique, 490 mm.
Courant potentiomètre 0,2 mA.



Dosage du Carbone - Appareil automatique, 580 mm,
Cuve 1 cm. Courant potentiomètre 0,2 mA.

Indications concernant les références du matériel le plus important

- Moteurs micro-réducteurs avec frein, modèle CROUZET-FRANCE
- Compteur imprimant, marque SODECO, 24 volts C.C. - SUISSE - type 107 N - AAIAAA
- Galvanomètre de zéro à point de consigne METRIX 80 P 2 C - FRANCE
- Potentiomètre de mesure, M.C.B. - FRANCE
- Cellules photo-électriques, SESAM - CONLIEGE - FRANCE
- Filtres colorés, SPECIVEX - M.T.O. - FRANCE
- Amplificateur PHILBRICK - FRANCE
- Pompe péristaltique, modèle COOLE-PARMER, U.S.A.

Coût approximatif de l'ensemble :
12 à 13 000 francs.