

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

Direction des Ressources en Eau et en Sol

Division des Sols

**Réalisation d'un colorimètre Photoélectrique à  
Cycle automatique de mesures et Impression des  
Résultats**

**Appareil conçu pour des analyses de série**

Convention D.R.E.S. - O.R.S.T.O.M.

Action de type B

**J. SUSINI** Chimiste O.R.S.T.O.M

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

Mission en Tunisie



DECEMBRE 1977

REPUBLIQUE TUNISIENNE  
MINISTERE DE L'AGRICULTURE  
DIRECTION DES RESSOURCES EN EAU  
ET EN SOLS

---

OFFICE DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE  
OUTRE-MER  
MISSION EN TUNISIE

---

REALISATION D'UN COLORIMETRE PHOTOELECTRIQUE

A CYCLE AUTOMATIQUE DE MESURES ET IMPRESSION DES RESULTATS

---

Appareil conçu pour des analyses de série

J. SUSINI, Chimiste ORSTOM

DECEMBRE 1977

## I N T R O D U C T I O N

Nous n'ignorons pas l'existence d'un grand nombre de modèles de colorimètres photoélectriques, tous très bien conçus, mais dont les perfectionnements continuels 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 les laboratoires nous a déterminé 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

## I - PRINCIPE GENERAL

Les échantillons à colorimétrer sont mis dans des flacons pilluliers d'une capacité d'environ 10 cm<sup>3</sup> 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 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 programmateur à cames, accomplissant un cycle en 1 minute.

## 2 - LE COLORIMETRE 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 nos 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'oeil.

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 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 éclaircissements sera d'autant plus droite 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.

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

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

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

Il comprend :

a) le potentiomètre d'opposition, gros modèle d'un diamètre de 150 mm, résistance bobinée d'une valeur de  $1000\Omega$ . 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 l'adapter au dosage en cours. Le curseur du potentiomètre est entraîné par un moteur synchrone, deux sens de marche, vitesse 1 tour-minute.

b) 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.

c) le compteur d'impulsions est un modèle électro-mécanique, 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.

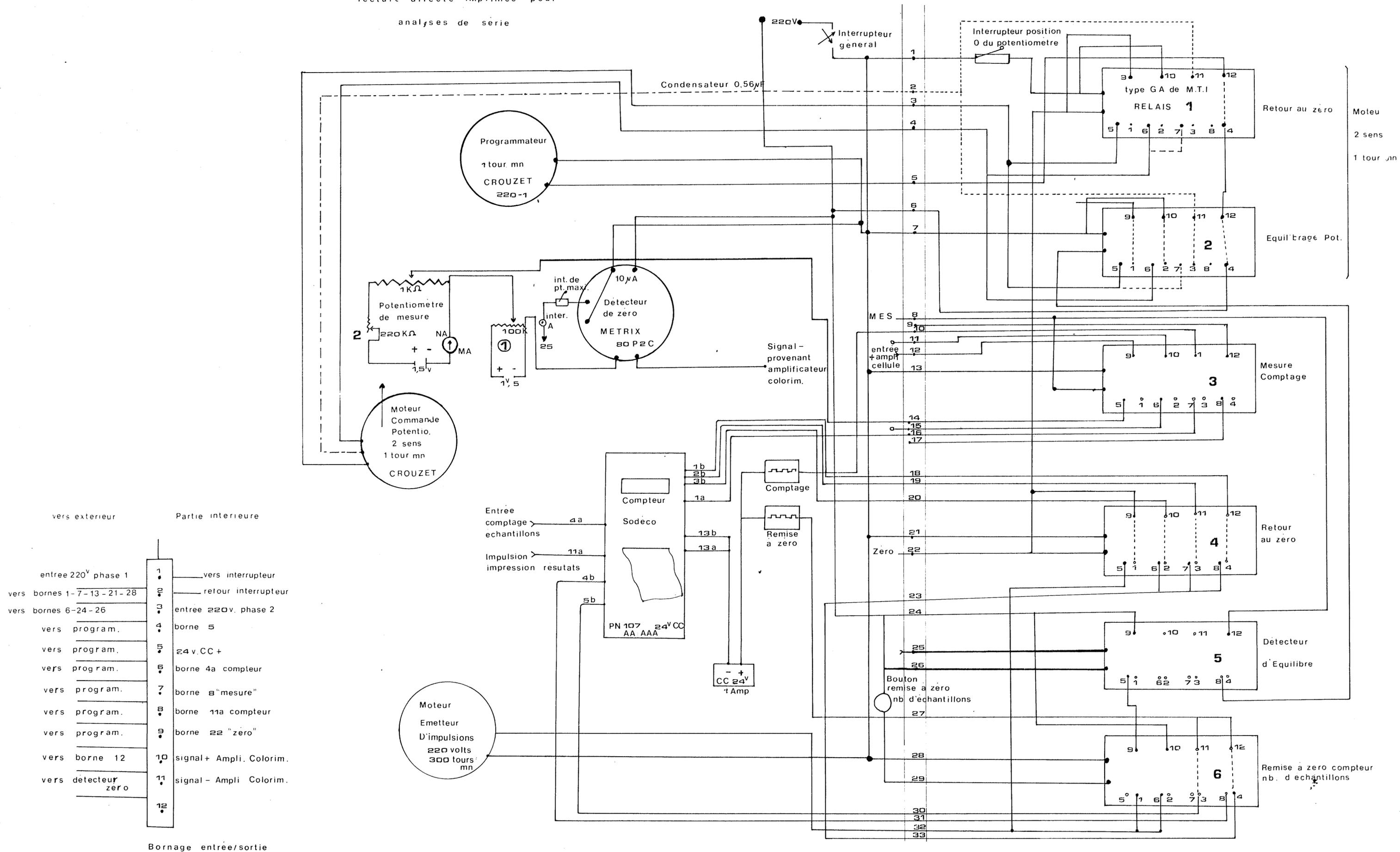
Chaque groupe de décade possède sa propre remise à zéro.

d) le détecteur de "zéro" est un micro-ampéremètre à zéro central, graduation  $0 \pm 10\mu A$  par  $0,02\mu A$ , 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 réglé, inclu dans le montage.

e) la commande des opérations. La succession des opérations nécessaires pour exécuter une mesure complète est déclanchée par un programmateur 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 6 relais.

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

Schéma du câblage de la partie commande du compteur  
et de la succession les opérations de mesure



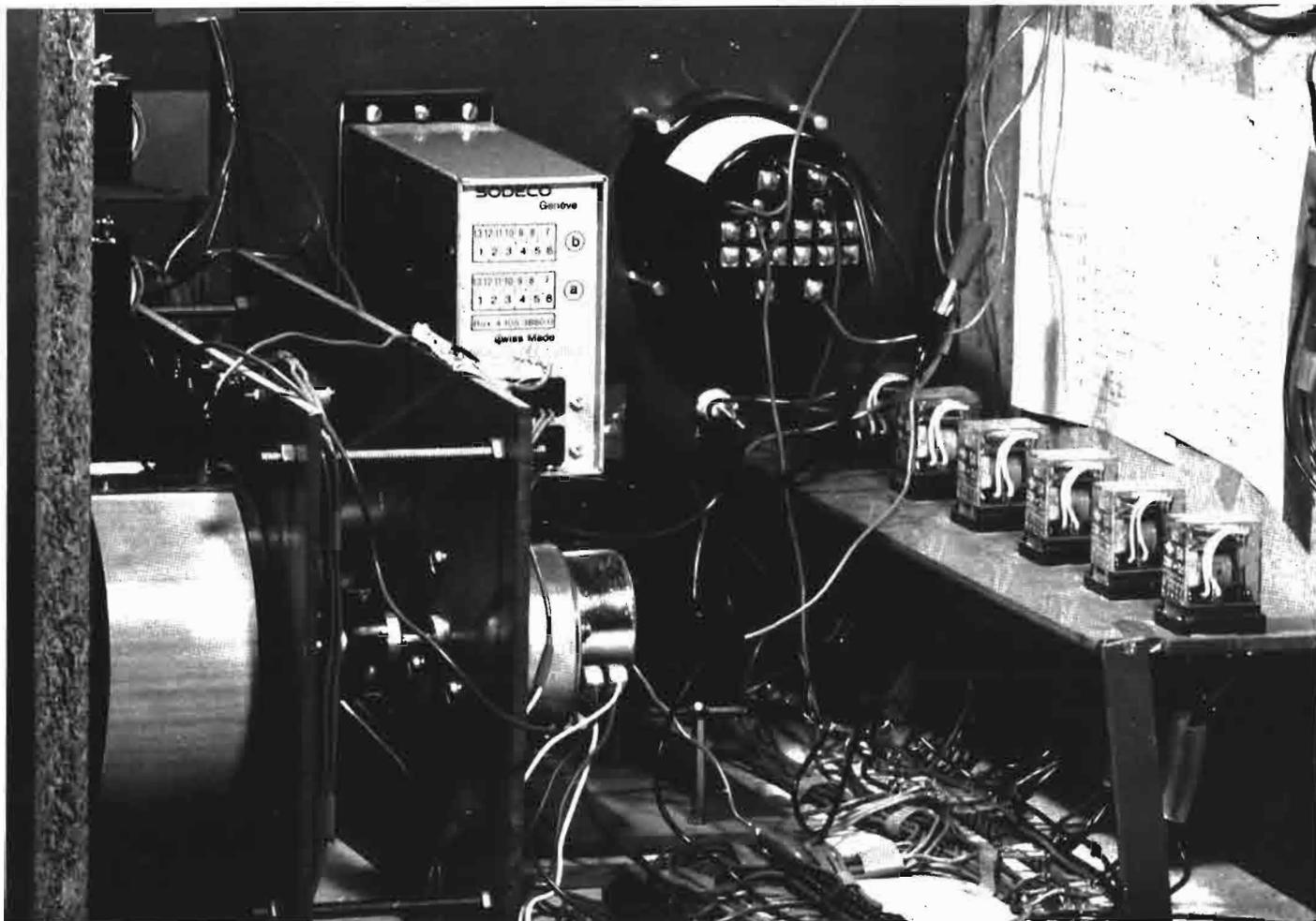


Photo n°1 - Vue disposition des éléments électriques  
à droite les relais, à gauche le potentiomètre de mesure avec son moteur

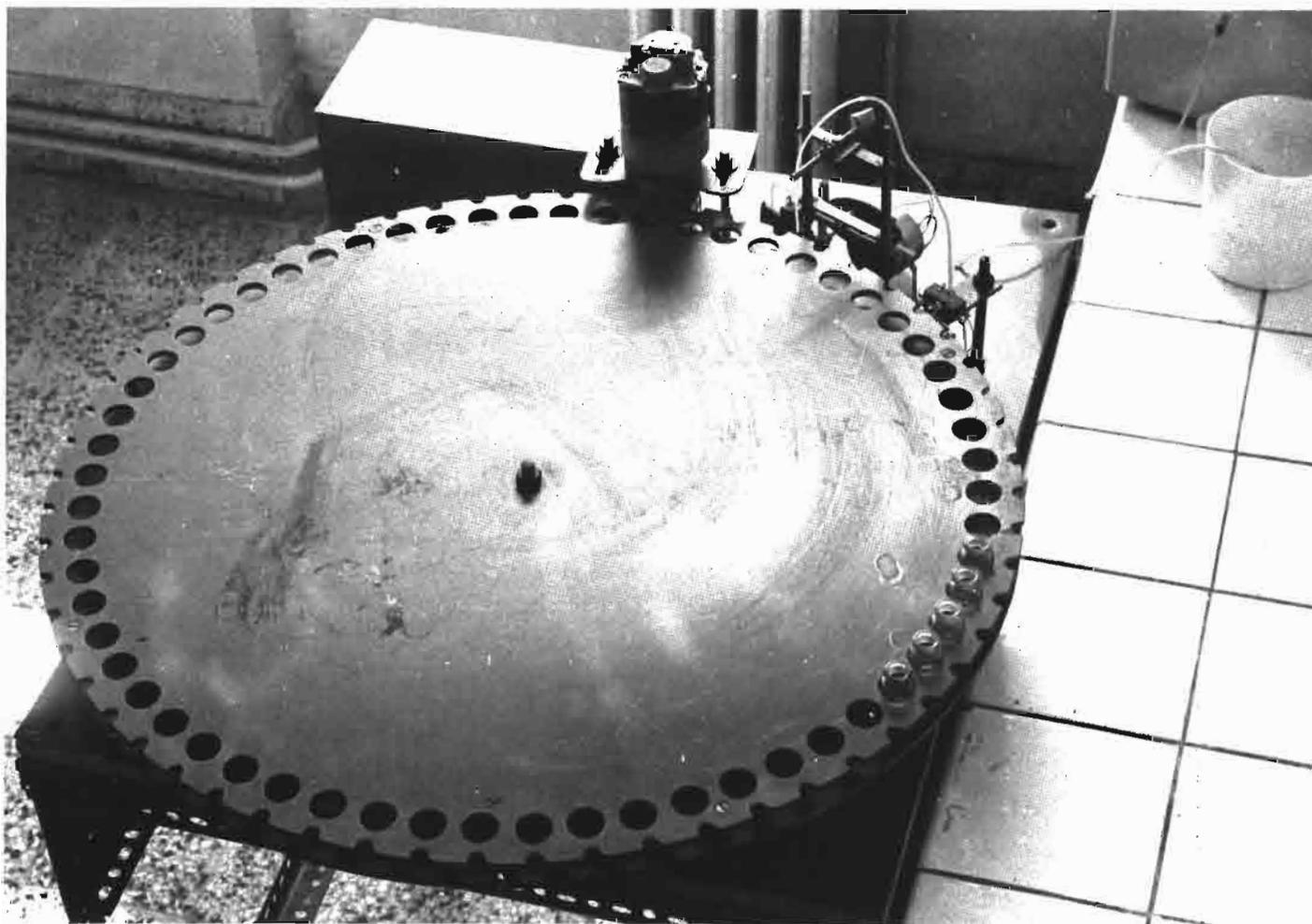


Photo n°2 - Vue générale du plateau distributeur

#### 4 - LE SYSTEME DE DISTRIBUTION DES ECHANTILLONS

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, 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. Puissance du moteur 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.

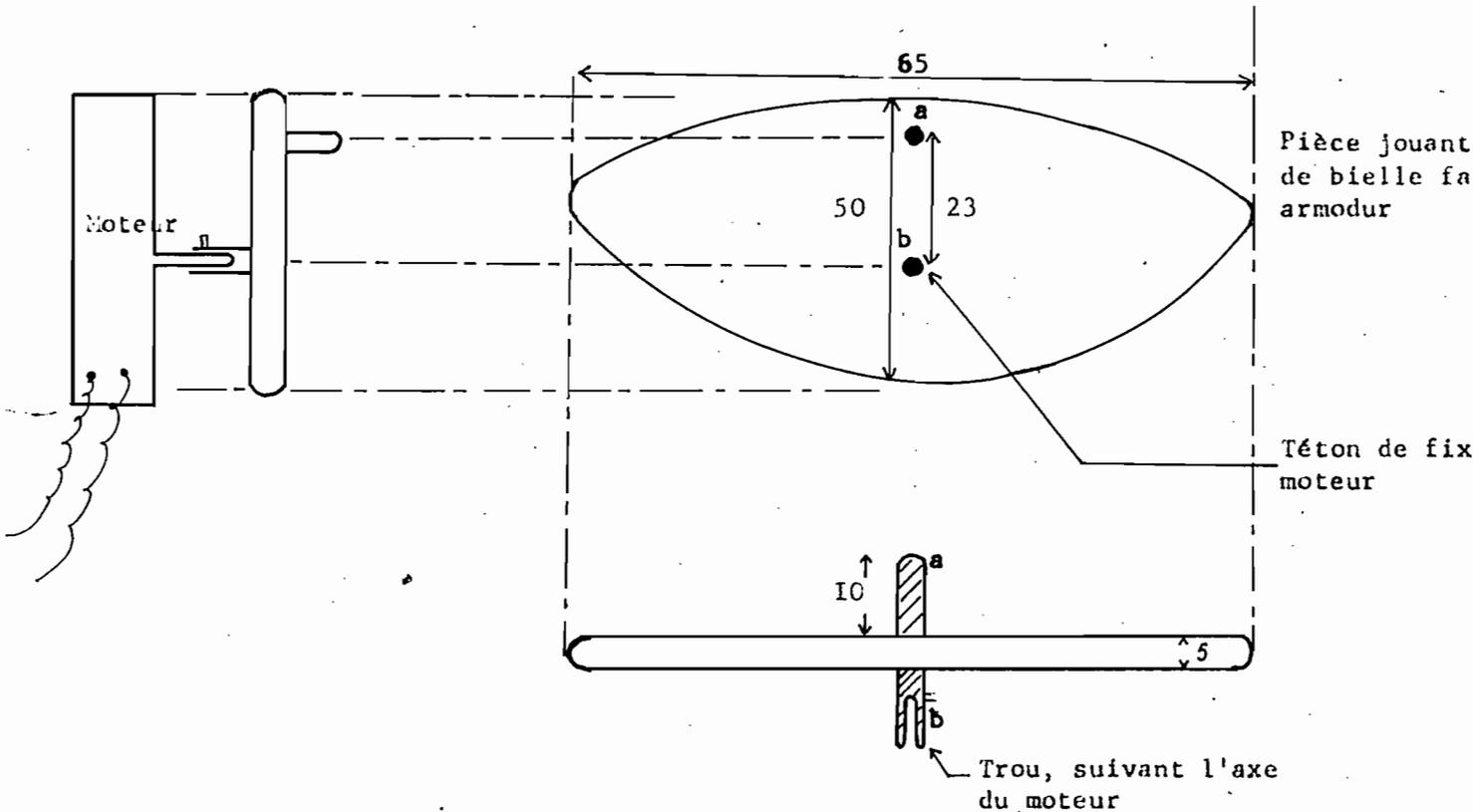
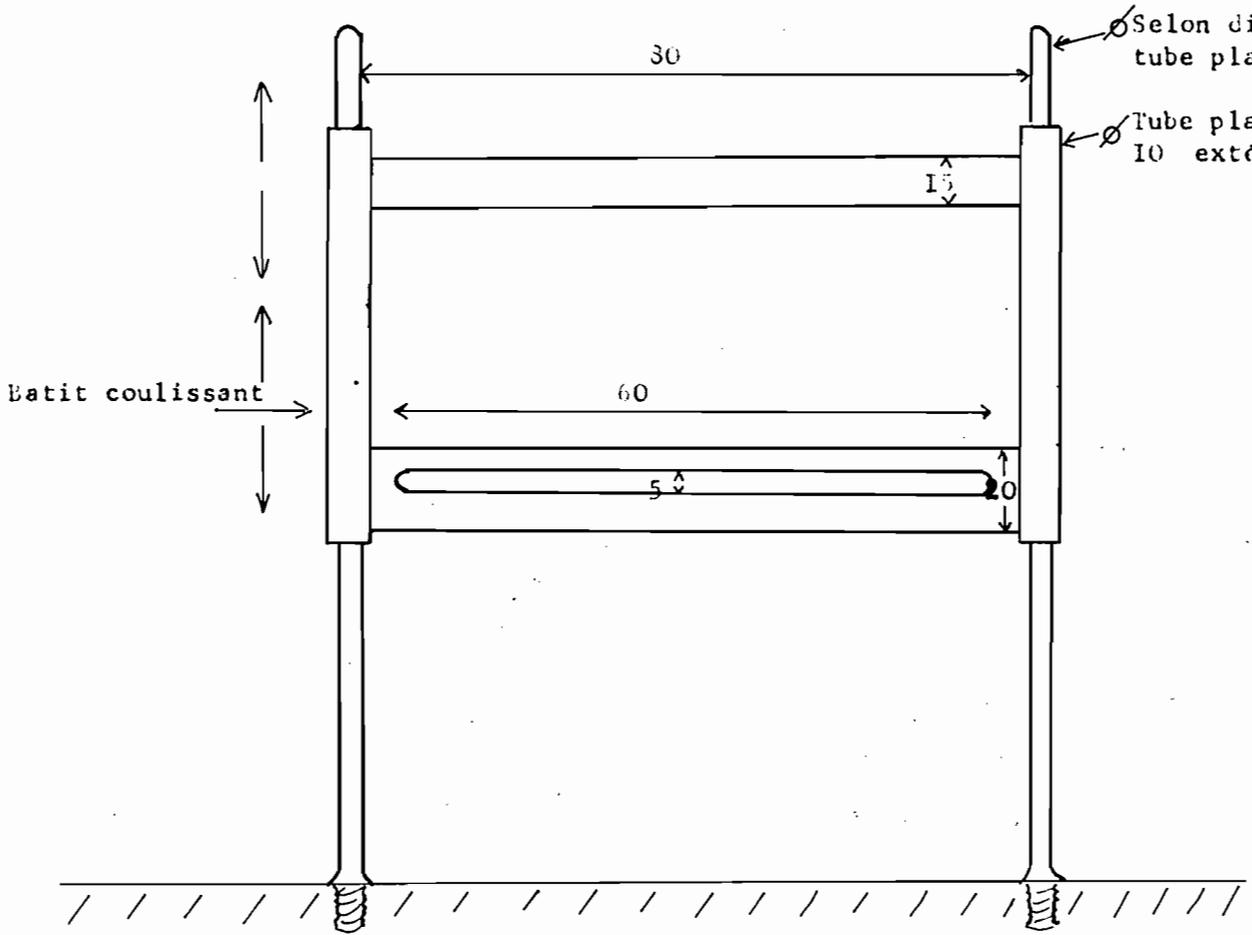
Cette bielle est animée par un moteur synchrone, vitesse 10 tours-minute, puissance environ 12 watts. L'arrêt de la bielle est commandé par un contacteur sur lequel elle vient buter ce qui coupe l'alimentation du moteur.

- 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.

Dans l'ordre :

- contact 1 : impulsion comptant le n° 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.

COTES EN mm.



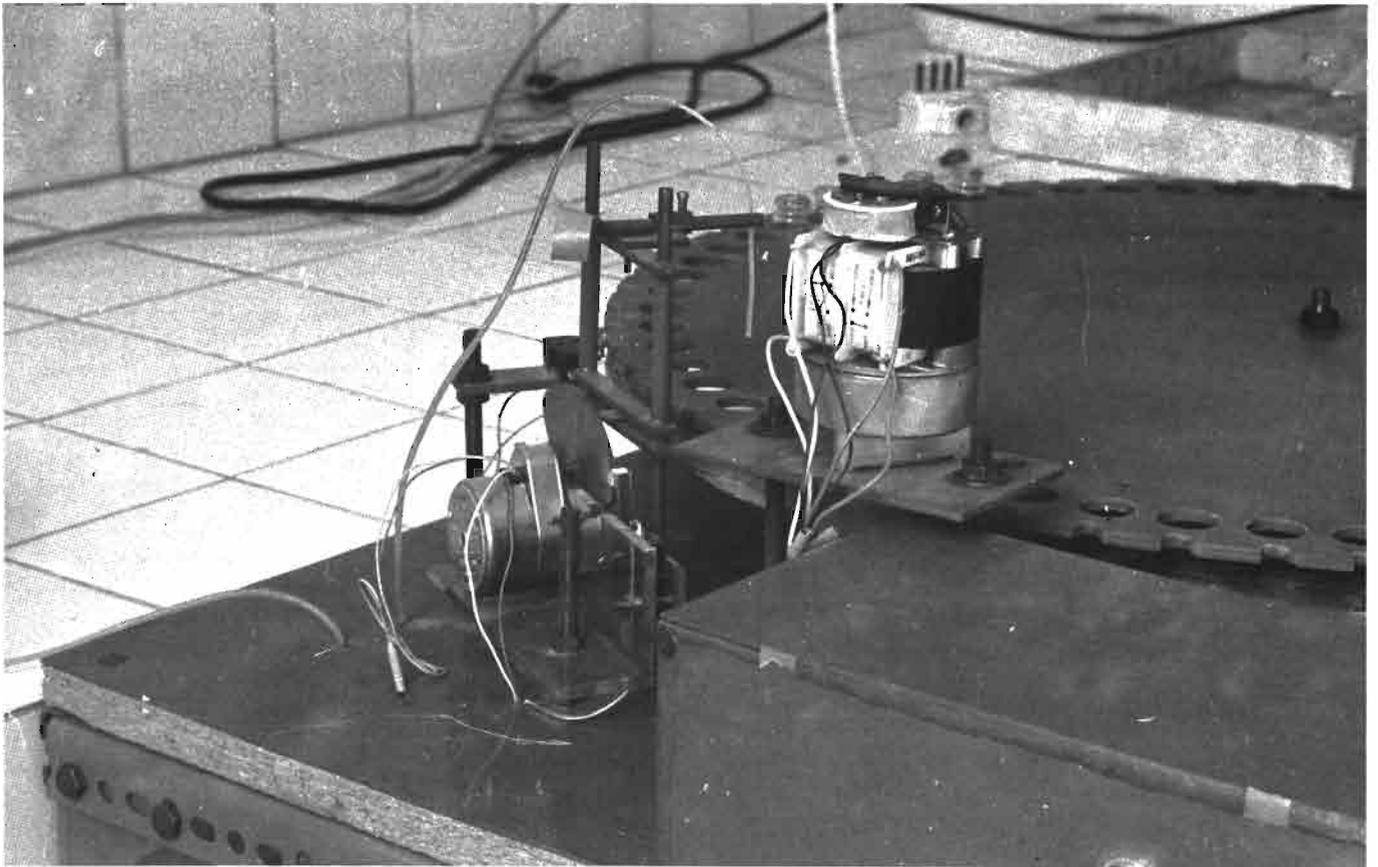


Photo n°3 - Vue du système de montée et descente de la pipette de prélèvement

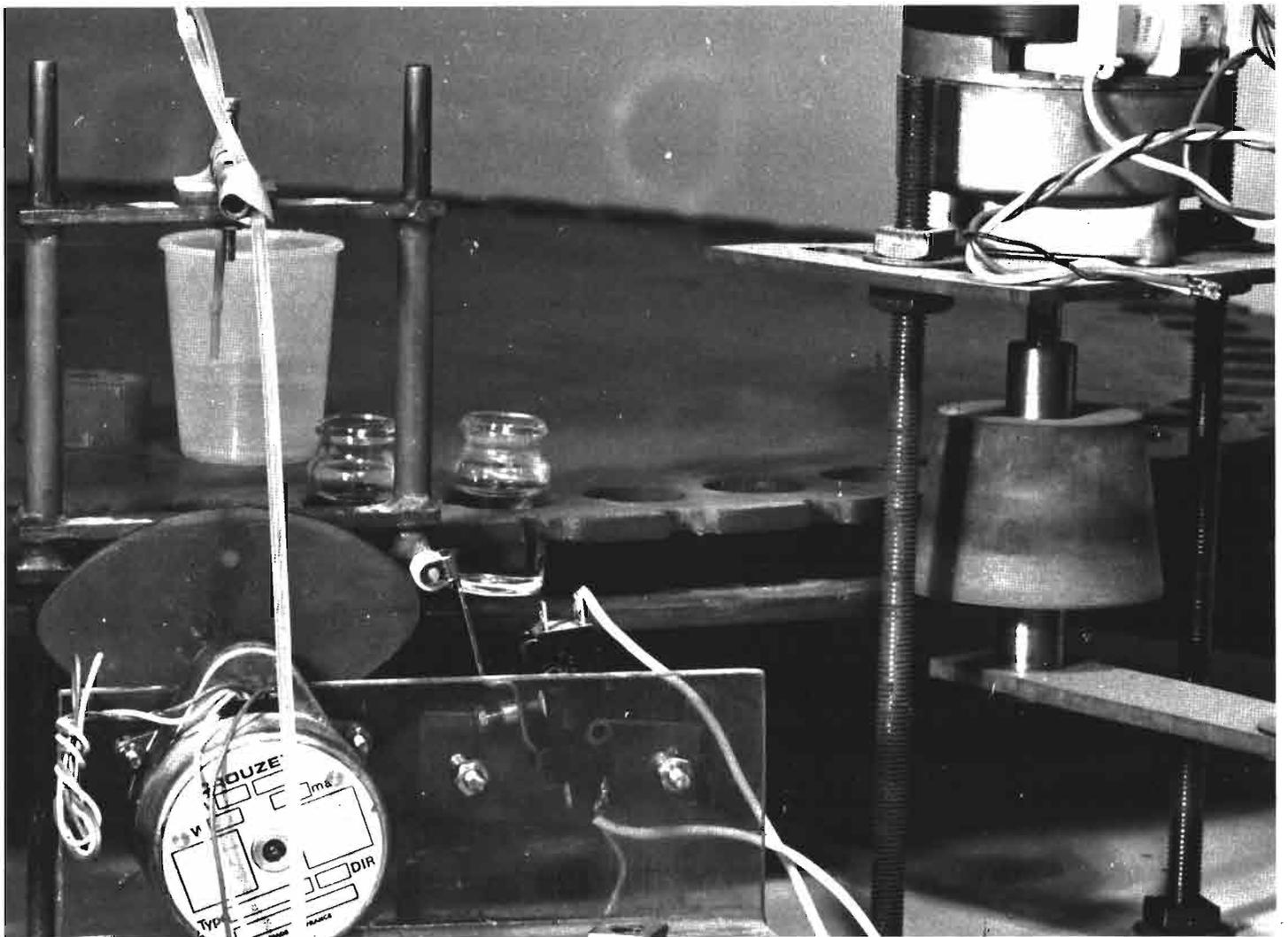
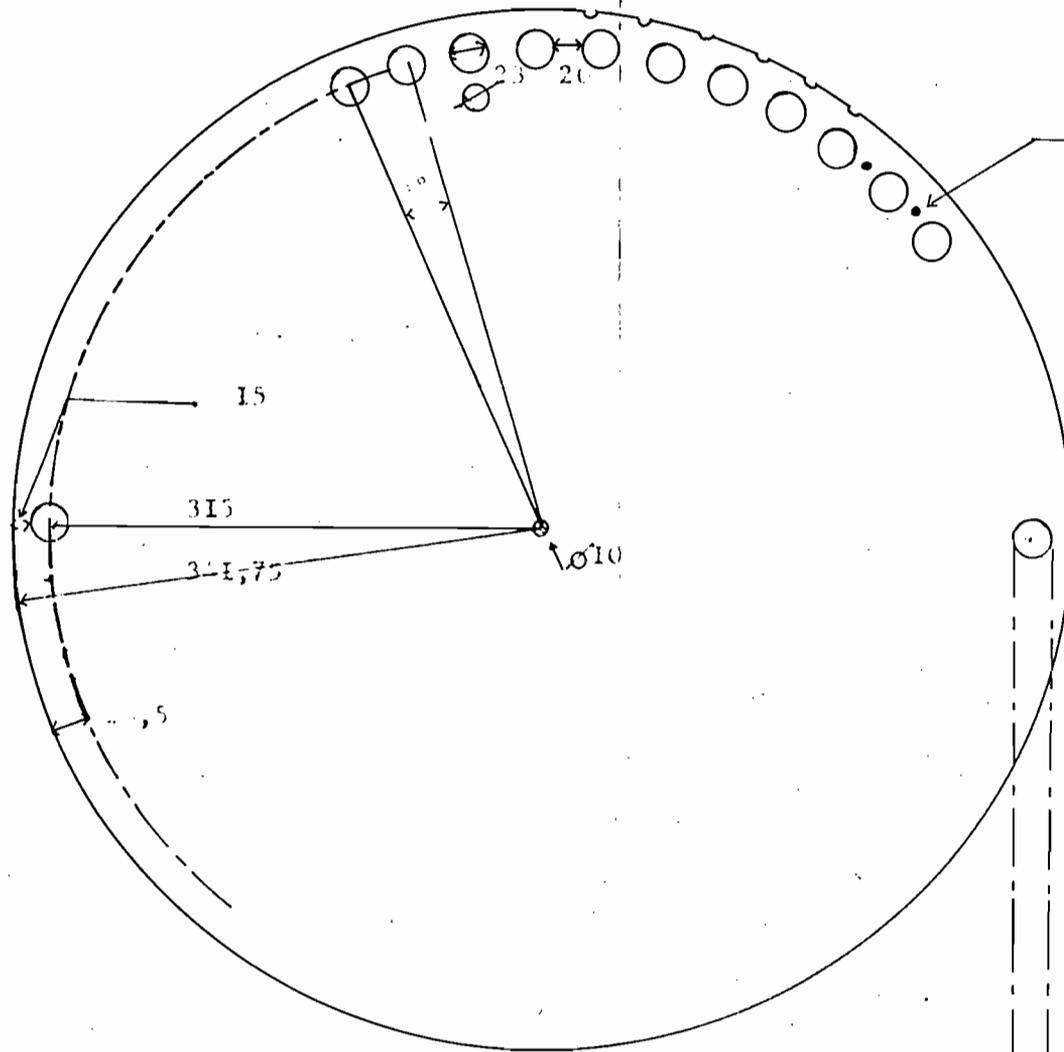


Photo n°4 - Détails du système de montée et descente de la pipette de prélèvement  
Vue du système d'entraînement du plateau

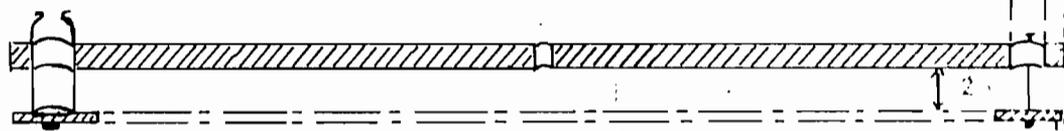
Réalisation en Armocour, épais

Encoches pour la commande de la position exacte d'arrêt.  
Dimensions variables suivant le palpeur choisi

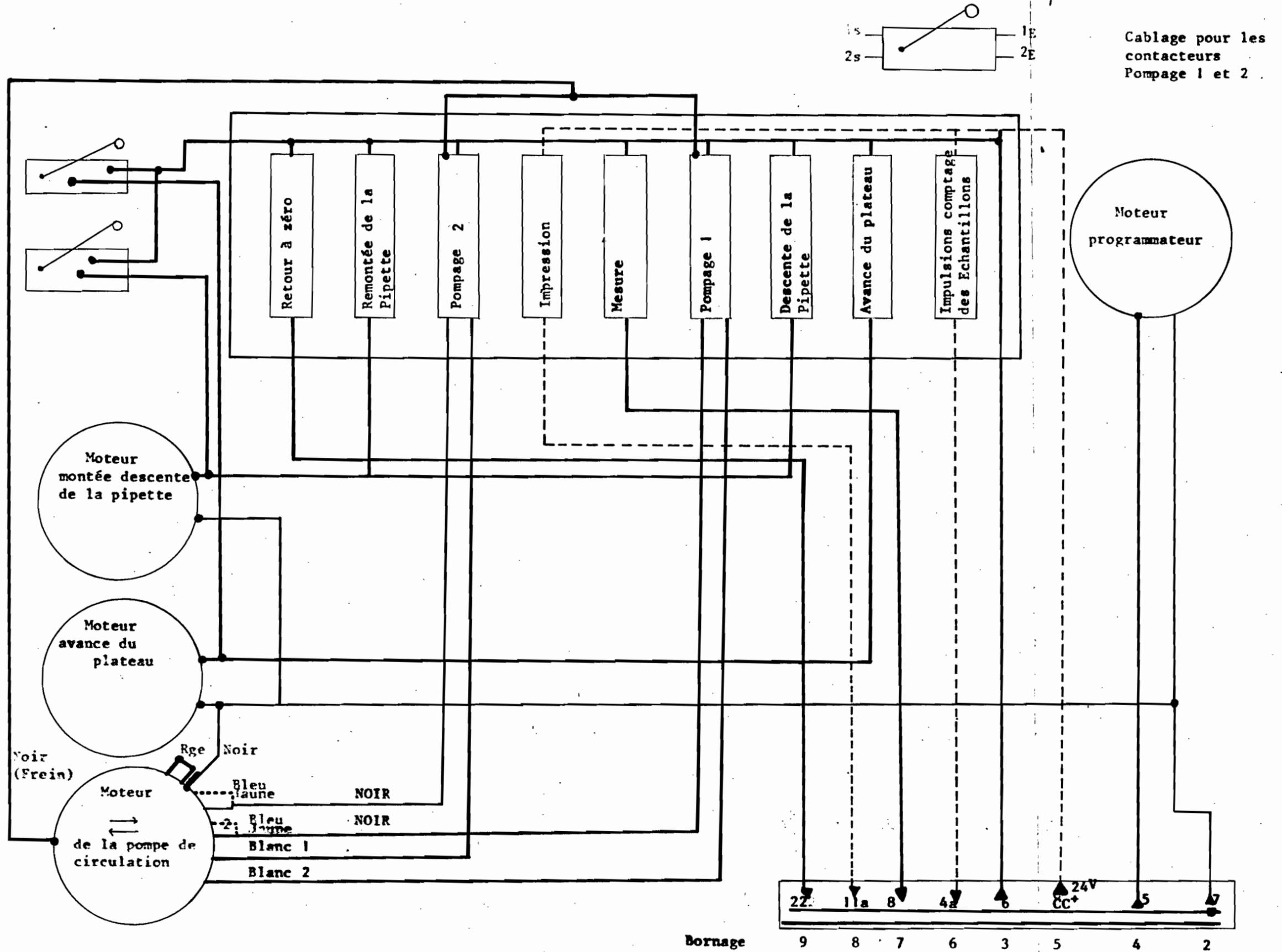
Ce plateau recevra des pilules de diamètre 22mm, hauteur 50



Position des tiges de la couronne



la couronne de soutien des piluliers a une largeur de 10 mm.  
Les tiges de soutien de la couronne sont fixées entre les trous.



## 5 - FONCTIONNEMENT ET CONCLUSION

L'appareil permet sans aucune intervention d'analyser environ 60 échantillons à l'heure.

Les impulsions fournissent une valeur proportionnelle à l'intensité de la coloration, il sera 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 d'avoir, à chaque fois, à passer une gamme d'étalons (mais souvent d'autres facteurs interviennent extérieurs au colorimètre).

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.

---

## BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

B. BLET 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

B. LANGE Analyse colorimétrique, traduction de G. DUFRASNE - DUNOD, 1947.

STROBEL Les méthodes physiques en chimie. MASSON édit. , 1962.

DUGEHAULT Applications pratiques de l'amplificateur opérationnel.

Editions Scientifiques et Techniques Française, 1975.

A N N E X E S

---

- Résumé des opérations de mise en marche de l'appareil
- Exemples de courbes de dosage
- Indications sur les références du matériel employé

RESUME DES OPERATIONS POUR LE FONCTIONNEMENT DU COLORIMETRE

Mise en marche

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 : interr. (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 le 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 manoeuvrer 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) sur marche.

Régler la sensibilité choisie avec le bouton (D) (Choisir une valeur  $< \dot{a}$  0,5mA)

L'appareil est maintenant 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

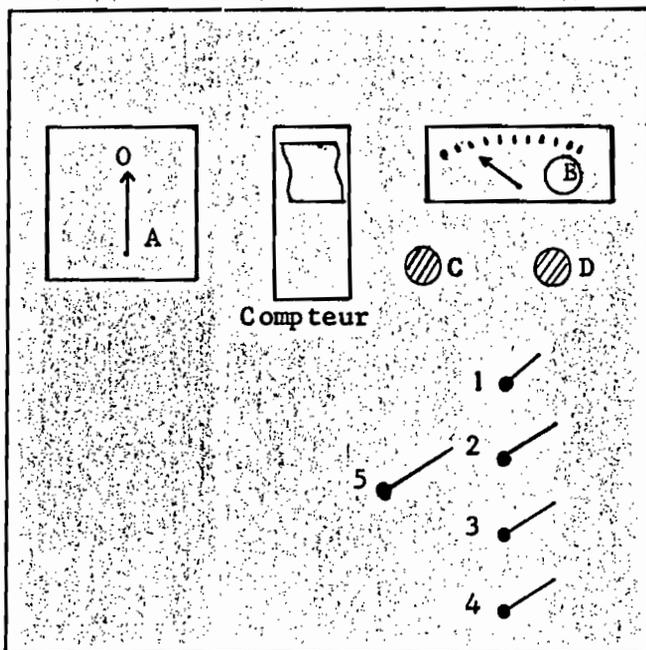
Lors d'une première mise en route le programmeur étant en début de cycle disposer un pillulier avec de l'eau distillée

Mettre en marche ⑤

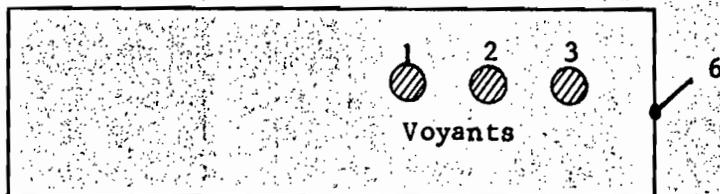
Mettre en marche ⑥

dès que le voyant ② s'allume arrêter ⑥

et reprendre les manoeuvres à mise en marche



Face avant du Colorimètre



Panneau sur le plateau distributeur

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

Intéruppteurs

- 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 Echelle sensibilité
- 5. Alimentation générale
- 6. Marche - Arrêt programmeur

Voyants

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

Eclairage minimum

DOSAGE DES CHLORURES

Appareil automatique

490 nm

Courant potentiomètre 0,2 mA

Impulsions

0	5	1	1	9
0	4	1	1	2
0	3	1	0	0
0	2	0	8	5
0	1	0	6	0

Impulsions

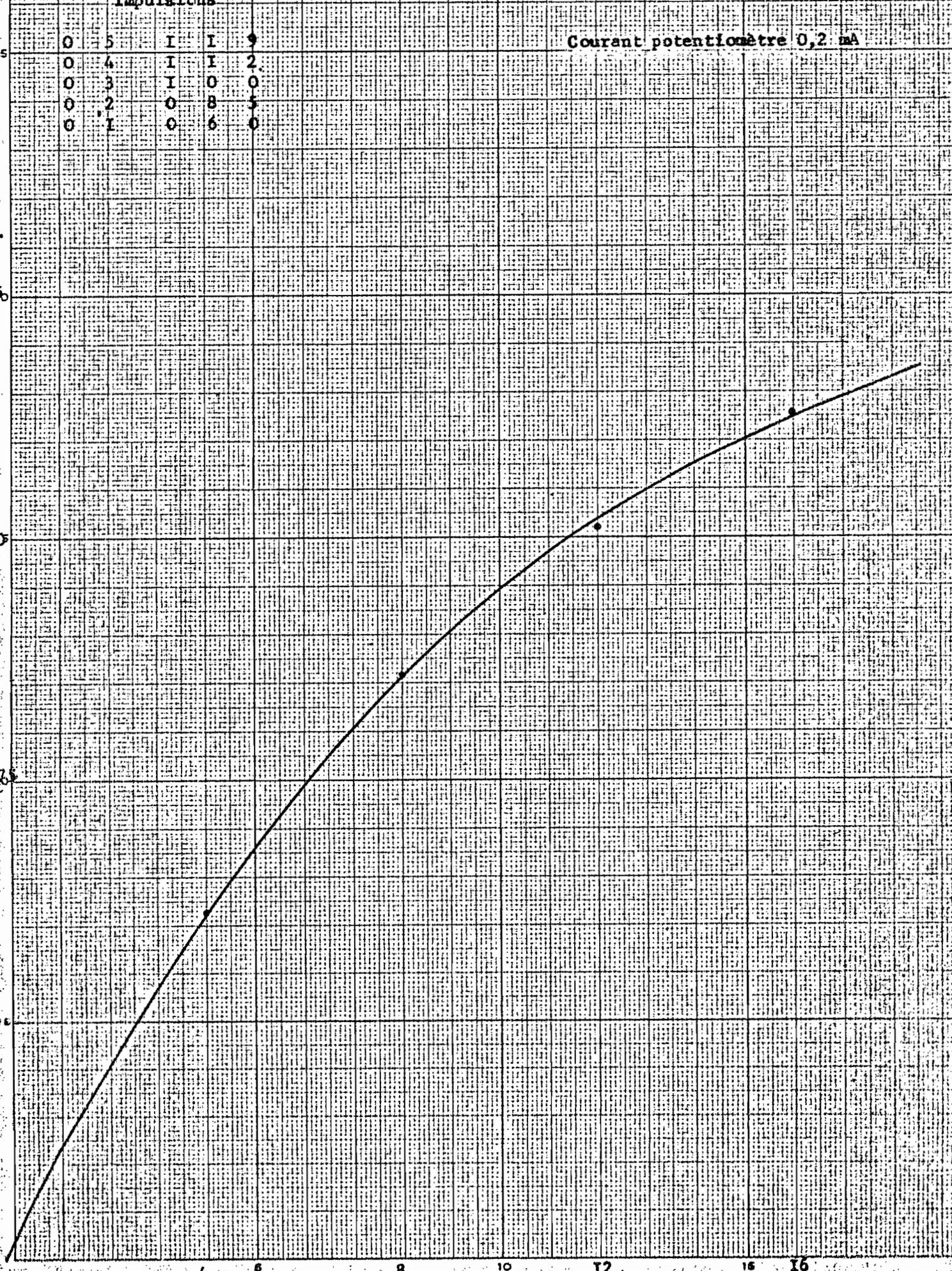
25

00

50

100

4 6 8 10 12 14 16



Eclairage minimum

DOSAGE DU CARBONE

Appareil automatique

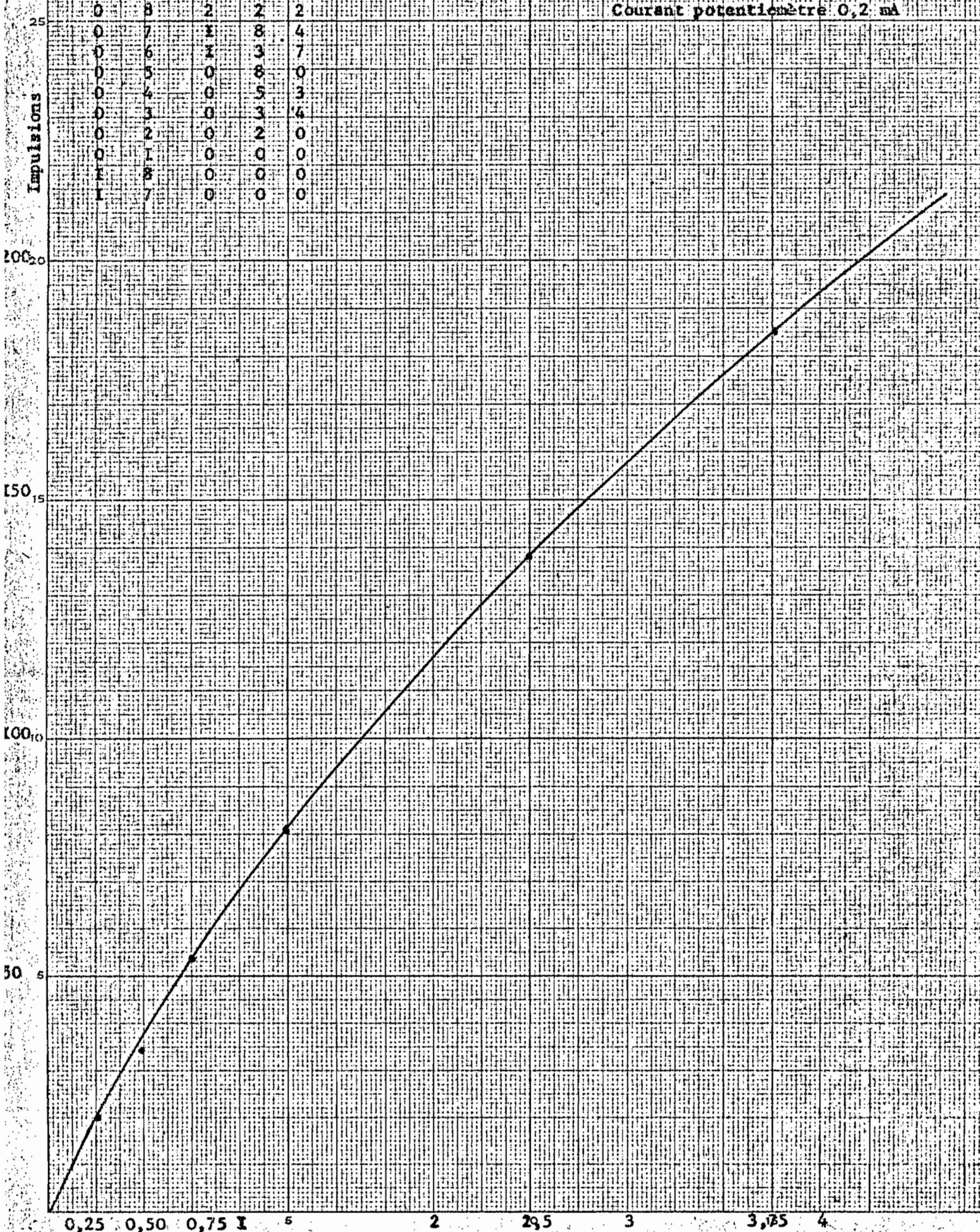
580 nm Cuve 1 cm

Courant potentiomètre 0,2 mA

Impulsions

Impulsions

0	0	2	2	2
0	7	4	8	4
0	6	4	3	7
0	5	0	8	0
0	4	0	5	3
0	3	0	3	4
0	2	0	2	0
0	1	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0



INDICATIONS CONCERNANT LES REFERENCES DU MATERIEL 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.