

# Chimie Analytique

Titration, Systèmes pH, Densimètres, Refractomètres

## « L'Art des Sens » devise de la Société Argeville



Y. Tattevin

**Argeville est un fabricant riche en tradition de parfums et d'arômes au cœur de la région française des parfums, à proximité de Grasse. Afin de gérer l'augmentation constante du nombre d'échantillons nécessaires au contrôle de la qualité, l'entreprise s'est équipée en janvier 2009 d'un système LiQC MultiDevice pour la saisie simultanée du poids spécifique, de l'indice de réfraction et de la couleur. Ce système permet de réaliser des mesures considérablement simplifiées et d'exporter automatiquement les données au système AS400.**



C'est tout naturellement au cœur de la région des parfums, sur le Domaine d'Argeville, près de Grasse, que s'est installée en 1932 la Société Argeville.

A l'origine, la production artisanale de produits floraux naturels comme le jasmin et la rose était réalisée avec les fleurs cultivées sur les terres du domaine et des alentours. En 1981, Monsieur Jean-Jacques Ardizio donne à l'entreprise une dimension industrielle et internationale. Très vite la production artisanale régionale n'est pas suffisante, aussi des partenariats se créent avec les plus grands pays producteurs de fleurs tels l'Inde, la

## Sommaire 1/2009

### Rapport des clients

- L'Art des Sens	1
- Comparaison des courbes de titrage avec LabX®	4
- Multiple manière d'employer un pH-mètre – dans la salle la plus propre du monde !	6
- Mesures de contrôle de la conductivité	8

### Applications

- Détermination des acides alpha dans les extraits de houblon par titrage	10
- Nombre de brome et indice de brome de produits pétroliers	12
- Titrage de mercaptans	14
- Détermination des teneurs en chrome et en aluminium par titrage	16

### Conseils d'experts

- Détermination de l'indice d'acidité (TAN) – conseils et astuces	20
- Pipetage avec le « Liquid Handler » : flexible, précis, automatique	25
- Good Titration Practice™ – solutions innovantes	30

### Nouveautés

- Nouvelles possibilités d'automatisation du titrage	32
- Titrage One Click®	34
- SevenGo Duo™ – appareils multiparamètres intelligents	35

Chine, l'Égypte, Madagascar... En 1996, le Laboratoire Européen d'Extraction (site SEVESO) est créé. Cette filiale est spécialisée dans la production de concrètes et d'huiles essentielles de plantes. Elle est située au cœur de la Drôme provençale, berceau historique de la Lavande et du Lavandin. L'atelier de production comprend quatre extracteurs de 4000 litres chacun et quatre distillateurs d'une capacité de 1000 litres chacun. A Mougins (fig. 1), le site traditionnel transforme les concrètes en absolue.

Le savoir faire d'Argeville est historiquement basé sur des matières premières naturelles de qualité, cultivées sur le domaine, dès sa création. Le développement de nouvelles matières premières,

l'élaboration de compositions olfactives pour la parfumerie et la cosmétique, et la conception de compositions aromatiques pour l'industrie alimentaire, reposent sur cette même recherche de qualité.

Le travail de Recherche, de Développement et de Contrôle Qualité s'appuie sur une connaissance parfaite des marchés et des exigences des clients. Il est réalisé grâce à des techniques modernes, assistées par ordinateur, et de nouveaux outils d'aide à la création, à la formulation et à la fabrication des compositions.

### La Qualité

Le service de Contrôle Qualité assure le suivi de la qualité des produits Argeville. Un système de contrôle est imposé

aux différents stades de la fabrication (de l'approvisionnement des matières premières aux produits finis et conditionnés). Celui-ci comporte un examen organoleptique minutieux, une analyse chromatographique en phase gazeuse et différentes analyses physico-chimiques. Le service peut ainsi établir des fiches signalétiques informatisées sur AS400 (le serveur), pour chaque matière première et suivre leur utilisation, leur conservation et la qualité des compositions réalisées.

Parmi les analyses physico-chimiques la densité, l'indice de réfraction, et la couleur sont des analyses essentielles et fastidieuses.

Depuis de nombreuses années, ces analyses sont effectuées par les techniciens chimistes :

- La densité sur un densimètre non automatisé Anton Paar DNA35
- L'indice de réfraction sur RE40
- La couleur sur un Spectrocolorimètre Minolta CM-3500d

Toutes ces analyses prennent beaucoup de temps et nécessitent une quantité d'échantillons importante, sans possibilité de le récupérer ; en outre, il existe un risque d'erreur lors des saisies manuelles des résultats sur l'AS400.

Tout ceci nuit à la réactivité, face à une demande de plus en plus importante et exigeante de la part des clients.

La décision d'investir est prise en fin d'année 2008 et Mr Bernard Soulier est en charge du projet en collaboration avec le service informatique. Fin janvier 2009, la chaîne automatique de mesure de METTLER TOLEDO est installée (fig. 3). Elle comporte une unité de mesure DR40 avec un passeur d'échantillons SC30, une unité de séchage PPU et un colorimètre LOVIBOND PFX880. Le tout est piloté via le logiciel LiQC Multi-device et les données sont automatiquement transmises à l'AS400 (serveur).

Figure 1 :  
Administration  
dans le domaine  
d'Argeville



Figure 2 :  
150 échantillons  
par jour



L'installation se fait progressivement, permettant à Mr Soulier et à son équipe de se familiariser avec le système.

La chaîne de mesure fonctionne de 6 heures du matin à 21 heures et analyse près de 150 échantillons. Le carrousel de 25 échantillons tourne « sur mesure » et la cadence est soutenue puisque la durée d'analyse d'un échantillon ne dépasse pas 5 minutes (fig. 2).

Dans un souci d'optimisation du système, le nettoyage automatique se fait en un seul rinçage à l'Ethanol et le séchage est le plus rapide possible grâce à la pompe externe (PPU).

La mesure de la couleur est l'analyse la plus délicate car il faut adapter les paramètres du spectrophotomètre Minolta CM-3500d à ceux du colorimètre Lovibond.

Les mesures sur le Minolta sont effectuées par transmission avec via une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur (très fragile et onéreuse, le remplissage et le nettoyage sont longs et fastidieux). L'illuminant est D65 6500°K (lumière du jour), l'observateur est 10°CIE (1964). L'upgrade PFX995 a permis d'ajuster les paramètres du colorimètre Lovibond à ceux du spectrophotomètre Minolta. Ceci nous permet d'effectuer les mesures en valeur Lab (L: Foncé – Transparent, a: Vert - Rouge, b: Bleu – Jaune). Les résultats obtenus avec le Lovibond sont ainsi identiques à ceux du Minolta.

Tous les résultats sont enregistrés et automatiquement transmis au serveur AS400. Toutes les 2 heures, un rapport est édité (par l'AS400), mettant en évidence les



Figure 3 : Après la mesure, les échantillons, récupérés dans les fioles par le passeur d'échantillons, peuvent être utilisés pour la parfumo-thèque

éventuels écarts de mesures par rapports aux résultats attendus.

Très vite, Mr Soulier a pu apprécier les avantages qu'apporte la chaîne de mesure. Le premier critère qui a motivé ce choix d'appareillage est l'échange de données entièrement automatique entre le logiciel LiQC, et le serveur AS400.

Les analyses ne sont plus effectuées par les techniciens du laboratoire mais limitées à des gestes simples effectués par le personnel de la production. Il suffit de placer l'échantillon, identifié à l'aide du code barre, sur le carrousel et de lancer les analyses depuis le PC (fig. 4).

Le fait de récupérer les échantillons, intacts et non pollués, est un immense avantage car ils peuvent être destinés à la parfumo-thèque. D'autre part, alors qu'une simple mesure de couleur sur le Minolta nécessitait 12ml d'échantillon, nous pouvons dorénavant réaliser les trois analyses (densité, indice de réfraction, couleur) avec le même échantillon de 12ml et le récupérer pour l'échantillo-thèque.



Figure 4 : Bernard Soulier faisant fonctionner la chaîne de mesure multiparamètre LiQC de METTLER TOLEDO

La corvée du nettoyage de la cuve du spectrophotomètre n'est en outre plus d'actualité.

Grâce au logiciel LiQC, le risque d'erreur dans le transfert des données expérimentales est réduit à néant. Le clavier bloqué et les droits limités évitent les erreurs de saisies et d'interprétations de résultats. Enfin, la chaîne est tout simplement installée sur le lieu de production et de conditionnement, bien loin du laboratoire de contrôle ! Quel gain de temps, c'est une nouvelle façon de réaliser des mesures physico-chimiques !

# Analyse des résultats, rapide et simple – par la comparaison des courbes de titrage



V. Tai

**BASF Electronic Materials Taiwan Limited propose des solutions chimiques parfaitement fiables pour l'industrie électronique. Une stratégie intégrée de production, des connaissances approfondies en chimie et une présence globale constituent les éléments clés du succès d'un portefeuille cohérent de produits. Comment le contrôle qualité adapte-t-il les méthodes et comment les résultats de titrage d'échantillons d'analyse difficile peuvent-ils être comparés ?**

BASF apporte une assistance à ses clients par le biais d'une large gamme de produits et de services. Grâce à son savoir-faire, son expérience dans le domaine de la chimie et sa position de leader dans le domaine de la production et de l'analyse, BASF peut d'une part proposer à ses clients des produits chimiques ou des solutions adaptées à leurs besoins et d'autre part, développer en partenariat des produits sur la base de leurs spécifications techniques. Grâce aux installations ultramodernes adaptées à la production de produits chimiques ultra-purs et grâce au pilotage précis et la gestion des processus chimiques, BASF est en mesure de proposer des produits et des services qui se caractérisent par leur haute qualité et leur grande fiabilité.

Le laboratoire de contrôle qualité analyse avec diverses méthodes un grand nombre d'échantillons. Certains tests de

routine concernent le titrage acide-base ou le titrage en milieux non-aqueux. Parmi ceux-ci, une analyse particulièrement intéressante est : la détermination de la concentration en acide fluorhydrique (HF). C'est un des critères essentiels dans la détermination de la qualité d'un produit requérant le respect de tolérances très strictes.

Le laboratoire a été équipé d'un titreux Excellence de METTLER TOLEDO. Une automatisation s'est en outre avérée nécessaire pour augmenter la cadence de mesure des échantillons et répondre aux nouvelles spécifications. BASF a choisi un titreux Excellence T70 équipé de quatre burettes, d'un passeur d'échantillons Rondo 20 muni d'une unité de gestion des couvercles CoverUp™ (fig. 1 & 2), d'une pompe péristaltique SP250 et du logiciel pour PC « LabX® titration » pour la gestion des données.

## Principales tâches

La réalisation des mesures constitue un défi particulier du fait du large éventail d'échantillons à analyser. Le respect de tolérances très strictes est applicable à chacun de ces échantillons. En effet, les résultats doivent être précis et ne présenter que de très faibles coefficients de variation. Si un produit ne remplit pas ces exigences, il ne satisfait pas le contrôle de qualité et n'est pas validé.

Le système est géré par cinq à dix opérateurs d'un niveau de qualification allant du technicien de laboratoire à l'ingénieur. Une forte activité règne en général dans le laboratoire et chacun des collaborateurs est chargé de réaliser et de terminer une série entière d'analyses. Le démarrage de l'analyse par les boutons de raccourci One Click® sur l'écran et la page d'accueil personnalisée permettent de gagner du temps et d'augmenter la sécurité. En effet, il serait long et fastidieux de devoir établir manuellement les comptes rendus. Il faut traiter rapidement les données générées par les analyses et définir des méthodes pour une analyse rapide et fiable.

Etant donné la forte disparité des échantillons, il est nécessaire de déterminer les conditions optimales d'analyse. Le développement d'une méthode mais aussi les analyses de routine nécessitent la comparaison de nombreuses données de tests afin de déterminer les plus adaptées, comparaison largement facilitée par la superposition des courbes à l'aide du logiciel pour PC « LabX® titration ».

Figure 1 : Titreux Excellence T70 équipé du passeur d'échantillons Rondo 20 et d'une unité d'ouverture des récipients d'échantillon CoverUp™



## Logiciel LabX® titration – le partenaire idéal

Jamais il n'a été plus simple d'effectuer un titrage, de saisir toutes les données et d'établir un compte rendu après chaque analyse – et ce automatiquement – qu'avec la solution logicielle de METTLER TOLEDO. L'opérateur peut travailler avec le titreur pendant les analyses. La courbe de titrage peut être affichée en temps réel sur l'écran du PC, l'opérateur voit ainsi immédiatement si l'évolution du titrage est celle attendue (fig. 3).

Dès que les résultats du lot test sont disponibles, les courbes de titrage peuvent être affichées sur un seul graphique à l'aide de la fonction « Superposer les courbes ». Comment cela fonctionne-t-il ? C'est tout simple :

1. Double-cliquez dans « Aperçu Compte rendu » sur un pictogramme de courbe. La courbe de titrage s'affiche alors dans la fenêtre de travail.
2. Sélectionnez ensuite « Aperçu > Courbe > Superposer les courbes » dans la barre de menu.
3. Sélectionnez une courbe afin de l'afficher en surbrillance sur la courbe principale. Cliquez sur OK pour valider votre sélection. Répétez ces opérations pour d'autres courbes ou pressez et maintenez pressée la touche CTRL pendant que vous sélectionnez d'autres courbes.

Les courbes sont représentées en différentes couleurs (fig. 4). Afin d'obtenir des informations sur les courbes en surbrillance, allez sur « Aperçu > Courbe > Courbes superposées » dans la barre de menu. La flexibilité du logiciel permet de mettre en surbrillance un nombre pratiquement illimité de courbes.

## Conclusion

L'association performante du titreur Excellence T70, du passeur d'échantillons Rondo 20 et du logiciel pour PC LabX® titration constitue une solution idéale pour tous les titrages. Elle permet non seulement de traiter un grand nombre d'échantillons par lot mais aussi l'analyse systématique et professionnelle des résultats.

La mise en surbrillance des courbes avec LabX® permet un grand gain de temps ; en effet, les concentrations de HF peuvent être rapidement analysées en seulement quelques clics de souris. La comparaison permet de déterminer facilement les conditions optimales de titrage et ainsi de développer rapidement et simplement les

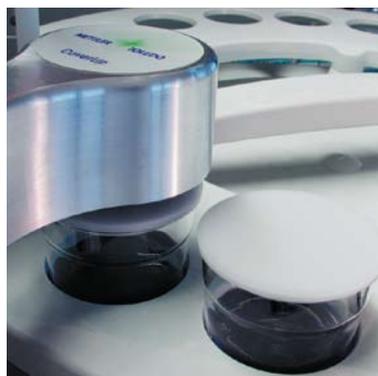


Figure 2 : CoverUp™ permet une ouverture automatique des récipients d'échantillons juste avant le titrage

méthodes. Pour les analyses de routine, on voit également sans équivoque si les titrages sont reproductibles ou si la courbe a été altérée par un effet quelconque.

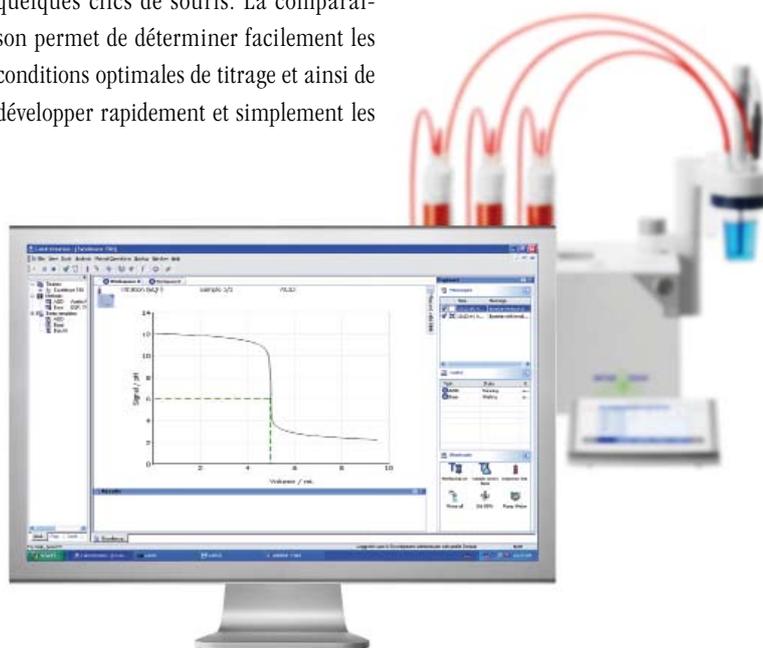


Figure 3 : La page-écran LabX® peut être facilement adaptée aux exigences individuelles de l'utilisateur

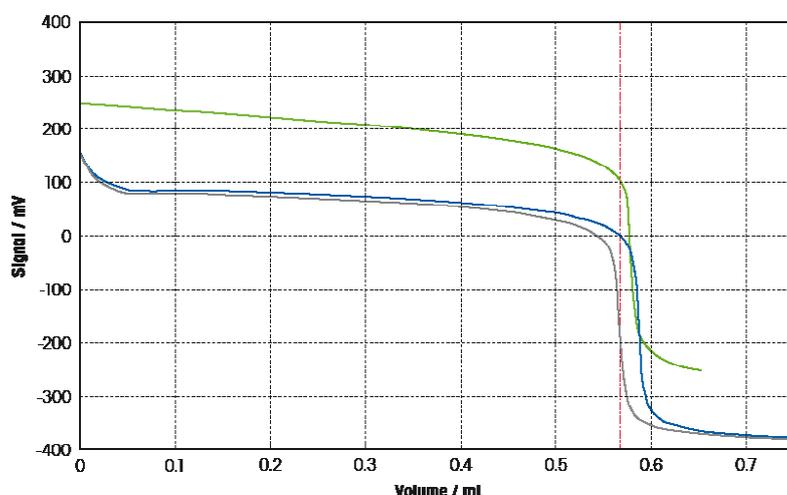


Figure 4 : Courbes de titrage superposées avec LabX®  
Echantillon : solution d'acide fluorhydrique HF dans différentes conditions de réaction.  
Réactif : 0,1 N NaOH (hydroxyde de sodium), capteur : DGi111-SC

# Multiple manière d'employer un pH-mètre – dans la salle la plus propre du monde !



K. Sägeser

L'institut Fraunhofer de technique de production et d'automatisation (IPA) de Stuttgart utilise depuis peu un pH-mètre SevenMulti™ de METTLER TOLEDO. L'IPA Fraunhofer possède la salle la plus propre du monde, dans laquelle le SevenMulti™ est utilisé. Il est très rare qu'un pH-mètre soit soumis à des conditions ambiantes aussi extrêmes. Mais le SevenMulti™ maîtrise avec facilité toutes les applications.



La société Fraunhofer est l'un des organismes européens leaders en matière de recherche appliquée. Dans son propre intérêt, ses travaux sont destinés à une application directe en entreprises, elle n'effectue pas de recherche fondamentale. Les mandants sont des entreprises de services ou sont issus de l'industrie et du secteur public. Les 57 instituts Fraunhofer, répartis sur 40 sites dans toute l'Allemagne, emploient 15 000 collaborateurs. Leur volume annuel de re-

cherche se monte à 1,4 milliard d'euros. Une collaboration internationale étroite règne au travers de ses filiales dans les autres pays européens, aux USA, en Asie et au Proche-Orient.

## Institut Fraunhofer de technique de production et d'automatisation IPA

Les principaux sujets traités par l'institut sont entre autres : la logistique d'entreprise, l'automatisation, la robotique et les techniques de surface. Les matériaux et les moyens de fonctionnement testés par l'IPA Fraunhofer, reçoivent le certificat « IPA TESTED DEVICE », qui atteste la compatibilité avec les salles propres. Ce peut être un robot, un câble, une chaise, des axes linéaires, etc.

Afin de donner des indications précises sur chaque matière ou objet testé et accorder le certificat, différents tests physiques et microbiologiques doivent être réalisés. Notre interlocuteur au sein de l'IPA Fraunhofer est Markus Keller, du service Production ultrapropre et microproduction.

## Production ultrapropre et microproduction

Le service « Production ultrapropre et microproduction » est chargé des questions de techniques de fabrication de produits miniaturisés dans des processus de production sensibles à la contamination, provenant des branches telles que l'industrie des semi-conducteurs, l'industrie automobile, et des sciences de la vie. Le fleuron de ce service est la salle la plus

propre du monde : elle est dix fois plus propre qu'une salle selon la norme ISO 1, qui représente officiellement un niveau ultrapropre. Cette « salle superpropre » fonctionne sous surpression et sous un flux d'air laminaire de 0,45 m/s. Les conditions ambiantes sont : 22 °C 45% d'humidité relative.

Markus Keller explique : « Le SevenMulti™ S47 est utilisé à l'IPA Fraunhofer pour différentes études et à différents endroits ». Les principaux tests sont :

### • Nettoyabilité des surfaces

Toutes les surfaces employées dans un environnement de production sous des conditions strictes d'hygiène doivent être, selon le groupe européen pour la promotion de la conception hygiénique des équipements (EHEDG : Hygienic Engineering & Design Group), particulièrement faciles à nettoyer et à désinfecter. Les surfaces en acier inoxydable poli sont en général considérées idéales.

On utilise toutefois de plus en plus de nouvelles matières dont la nettoyabilité doit être garantie. Pour la mesure de l'efficacité du nettoyage, le nombre de germes microbiologiques des surfaces est déterminé avant et après nettoyage, avec un procédé appelé « de prélèvement » (fig. 1 & 2). Une boîte de Pétri contenant de l'agar nutritif est appuyée pendant 5 secondes avec un poids défini sur la surface testée.

• Cette méthode d'étude utilise le SevenMulti™ et l'électrode pH InLab® Routine Pro pour la fabrication de

Figure 1 : Aucune croissance de microorganisme après un nettoyage réussi

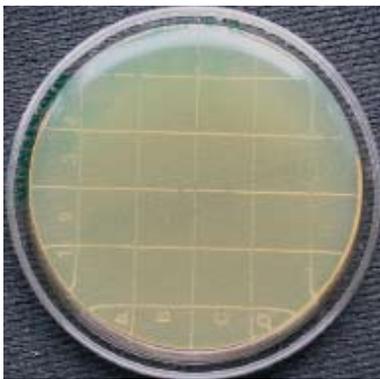


Figure 2 : Dans le cas d'un nettoyage déficieux, forte colonisation après incubation sur l'agar nutritif



l'agar nutritif et l'ajustage exact du pH de la solution.

#### • Métabolisme des matières

Sous des conditions ambiantes et environnementales définies, des microorganismes peuvent coloniser et proliférer sur les surfaces en matière plastique. Leur présence peut non seulement endommager le plastique lui-même mais aussi nuire au fonctionnement des éléments contenant du plastique. L'IPA Fraunhofer a évalué le métabolisme microbien selon la norme EN ISO 846.

On contrôle l'action microbiologique sur les échantillons plastique dans un milieu nutritif incomplet (ne contenant pas de carbone). En l'absence de croissance des souches, l'échantillon ne contient aucune substance nutritive favorisant la croissance : un métabolisme microbien peut être exclu.

La valeur du pH de la solution de sels minéraux souche est ajustée avec une solution de 0,01 mol/L de NaOH à l'aide d'un SevenMulti™ S47 à deux canaux.

D'autres études pour lesquelles le SevenMulti™ est employé et non décrites en détail, sont les suivantes :

- Etude de l'acidification de solutions de rinçage dans des tests sur des métaux extractibles.
- Contrôle de la valeur du pH de solvants lors de l'élimination par lavage de particules organiques de pH instable, p. ex. étapes amonts de fabrication des médicaments, afin que celles-ci



Figure 3 : Markus Keller ajuste à l'aide du SevenMulti™ S47 la valeur exacte du pH d'une solution tampon de phosphate de potassium. Afin de minimiser une éventuelle contamination, des vêtements de protection et des masques sont obligatoires dans la salle la plus propre du monde

ne se dissolvent pas ou afin de les stabiliser.

- Contrôle de l'eau très pure avec la nouvelle InLab® 741 et l'unité de conductivité du SevenMulti™.
- Ajustage des caractéristiques des solutions tampons, par exemple tampon de phosphate de potassium.

Les deux dernières applications se trouvent en général dans des salles ultrapro-

pres (fig. 3). A cet effet, le SevenMulti™ doit subir des étapes de nettoyage très poussé, dont le nettoyage à l'isopropanol et le séchage sous jet d'air pur.

Markus Keller est satisfait : « La fonction deux canaux du SevenMulti™ S47 permet d'effectuer toutes les mesures de pH et de conductivité avec un appareil compact, néanmoins très précis. »

# Mesures simples et précises de contrôle de conductivité chez MIELE Professionnel



A. Stütz

La société MIELE tire avantage des possibilités de l'électrode de conductivité InLab®741 associée au SevenMulti™ S70, couple idéal pour la mesure de l'eau pure. Le système de mesure s'est imposé avec succès pour la mesure de contrôle des électrodes de conductivité en ligne de désinfecteurs de grande capacité.



L'entreprise familiale MIELE s'est établie depuis sa fondation en 1899 comme fabricant d'appareils électroménagers et d'appareils de nettoyage professionnels, conçus sur des critères de haute qualité, de longue durée de vie et de préservation des ressources. Une grande importance a été accordée aux contrôles réguliers et stricts de la qualité des appareils. Le conductimètre SevenMulti™ S70 de METTLER TOLEDO associé à l'électrode de conductivité InLab®741 a démontré sa fiabilité dans le domaine de la mesure de la conductivité de l'eau pure. Lors d'une

visite dans la ville allemande de Bielefeld, Monsieur Balzer et Monsieur Schartner, nous ont montré comment le système de mesure était utilisé chez Miele dans le contrôle de la qualité et ont répondu dans le détail à nos questions.

## Désinfecteur de grande capacité MIELE – grand frère du lave-vaisselle

La société MIELE produit dans la gamme MIELE-Professional des désinfecteurs de grande capacité (appelés également automate de nettoyage et de désinfection). Un désinfecteur de grande capacité n'est rien d'autre qu'un très grand lave-vaisselle qui non seulement nettoie, mais aussi désinfecte, répond Monsieur Balzer à notre regard interrogateur. Cette machine est essentiellement utilisée dans les cliniques.

Notamment dans les blocs opératoires, là où le risque d'infection est particulièrement élevé, tous les instruments et appareillages doivent être absolument stériles. Le matériel souillé est transporté hors d'une telle salle stérile mais doit y revenir ; ces deux opérations sont réalisées à l'aide d'un désinfecteur de grande capacité, encastré dans le mur, servant de sas entre la salle extérieure et la salle stérile (fig. 1).

## Désinfection thermique avec de l'eau pure – mesure en ligne de la conductivité comme indicateur de la pureté

Un processus de lavage peut comporter plusieurs phases. La désinfection thermique du matériel médical à usage dans

une salle stérile est effectuée selon les spécifications de la loi MPG (loi sur les produits à usage médical) : rinçage de dix minutes à une température minimale de 90 °C avec une eau totalement désionisée afin d'éliminer de 98 à 99 % des germes. Les désinfecteurs de grande capacité MIELE fonctionnent même à une température de 93 °C. Afin de surveiller la puissance de nettoyage, une unité intégrée de mesure en ligne de la conductivité contrôle la pureté de l'eau de rinçage évacuée.

## Gain de temps et très grande précision – InLab®741 et SevenMulti™ S70 : un couple imbattable

Lors du test de validation en production de MIELE et lors de la maintenance annuelle des désinfecteurs de grande capacité directement chez le client ou lors de réparations, le bon fonctionnement de l'unité intégrée de mesure en ligne est contrôlé par les collaborateurs MIELE. Monsieur Schartner nous montre comment l'électrode de conductivité InLab®741 est utilisée. L'InLab®741-5m est installée par l'intermédiaire d'une dérivation, directement dans le système, à côté de l'unité intégrée de mesure de conductivité (fig. 3).

Le câble de cinq mètres de long permet d'effectuer facilement cette mesure de contrôle, même si les appareils sont déjà installés. L'InLab®741, électrode bipolaire en acier inoxydable de haute qualité, est parfaitement adaptée pour les très faibles conductivités, dans la plage de 0,001 µS/cm à 500 µS/cm maximum et résiste à

Figure 1 : Désinfecteur de grande capacité MIELE-Professional pendant le contrôle de la qualité



Figure 2 : Cycle de rinçage avec de l'eau totalement désionisée



des températures allant jusqu'à 100 °C, ce qui est particulièrement important pour cette application. Afin d'effectuer une mesure de la conductivité au plus haut niveau de précision, la société MIELE a choisi le conductimètre SevenMulti™ S70 qui se révèle être un partenaire idéal pour les mesures de faibles conductivités.

Monsieur Balzer saisit directement dans l'appareil, la constante absolue de la cellule, indiquée sur le certificat et sur le câble de l'électrode (avec une précision de six chiffres après la virgule). Il explique qu'ainsi, il n'est plus nécessaire d'effectuer un long étalonnage avec les solutions correspondantes. La saisie additionnelle du coefficient de correction de la température déjà connu (coefficient  $\alpha$ ) de l'eau de rinçage, permet d'obtenir des résultats très précis, sans perte de temps.

### Evaluation de l'électrode de conductivité InLab®741 dans un test de dureté

Après l'installation de l'InLab®741, Monsieur Schartner lance sur le désinfecteur de grande capacité un programme test spécial, à l'aide duquel la mesure de conductivité en ligne est contrôlée. Le processus comprend cinq à six cycles consécutifs de lavage, ce qui permet d'obtenir une reproductibilité des résultats suffisamment élevée (fig. 2).

Pendant chaque cycle de rinçage, une solution saline est ajoutée par étapes prédéfinies à l'eau de rinçage à l'aide d'une pompe de dosage. Le rinçage dure jusqu'à l'obtention d'une conductivité de 1,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Par l'intermédiaire d'un signal analogique, les valeurs de mesure de l'InLab®741 sont directement transmises par le SevenMulti™ sur l'ordinateur de



Figure 3 : L'électrode InLab®741 est installée par l'intermédiaire d'une dérivation à côté de l'unité de mesure intégrée

pilotage du désinfecteur et peuvent être ainsi directement comparées avec les données de la mesure de conductivité en ligne (fig. 4).

La tension dans le laboratoire d'essai de MIELE augmente alors que les deux valeurs de la conductivité sur le moniteur continuent à diminuer. Finalement, l'unité interne de mesure de conductivité affiche 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pas de chiffre après la virgule) tandis que celle de l'électrode de conductivité InLab®741 affiche 1,142  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (fig. 5) ; le test est arrêté. Si la valeur obtenue par l'unité interne de mesure de conductivité diffère de moins de 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de la valeur de référence, l'évaluation de l'InLab®741 est positive et l'appareil est validé pour la mise en service. Monsieur Balzer est visiblement satisfait de la précision de la mesure : « On peut vraiment se fier à cette électrode ».

L'ensemble du test dure normalement d'une à une heure et demi et peut être simultanément effectué sur cinq à six appareils dans l'atelier MIELE. Il est tout à fait possible que d'autres InLab®741 soient bientôt utilisées comme « experts » pour les tests de dureté.



Figure 4 : Les valeurs de mesure de référence sont directement transmises par le SevenMulti™ sur l'ordinateur de pilotage du désinfecteur de grande capacité



Figure 5 : Affichage de la valeur mesurée sur le SevenMulti™

# Détermination automatique des acides alpha dans les extraits de houblon par titrage conductimétrique



M. Wild

Le houblon, plante grimpante de la même famille que le chanvre cultivé (fig. 1), est en raison de son taux élevé d'acide alpha (substance amère), un des principaux ingrédients dans le processus de brassage de la bière. Le goût de cette dernière est fortement influencé par la quantité de houblon ajoutée.



Figure 1 :  
Plante de houblon  
avec fleurs femelles

## Qualité constante – avec sécurité !

Afin de brasser une bière ayant toujours le même goût, il est important de déterminer la teneur exacte en acide alpha. La teneur de cette substance amère joue, en outre, un rôle essentiel comme paramètre de facturation entre les brasseurs et les agriculteurs. La convention européenne des brasseurs (European Brewery Convention, EBC) élabore des normes et des méthodes d'analyse pour garantir un standard analytique.

Figure 2 :  
Produit fini : pellets  
de houblon, sous  
la forme employée  
dans les brasseries



La méthode EBC 7.4 décrit le titrage conductimétrique du houblon et des pellets (fig. 2). Après une extraction au toluène, une aliquote est dissoute dans du méthanol. L'échantillon obtenu est alors titré par conductimétrie avec une solution d'acétate de plomb, selon la procédure suivante :

La solution titrante est une solution d'acétate de plomb : 20 g de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et 0,5 mL d'acide acétique sont dissouts dans 1 L de méthanol. Pour la détermination de la concentration de la solution d'acétate de plomb, 4 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,05 mol/L sont versés dans 40 mL de méthanol. La consommation jusqu'au point d'équivalence est utilisée pour le calcul de la concentration. Au point d'équivalence, la totalité du sulfate de l'acide sulfurique est précipitée sous forme de sulfate de plomb et la conductivité a atteint un minimum. Elle réaugmente ensuite avec l'addition supplémentaire d'acétate de plomb (fig. 3).

Pour la détermination de l'acide alpha dans les extraits de houblon, des parties aliquotes sont préparées en fonction de la variété, de l'extrait et de la teneur prévue, puis placées dans un récipient de titrage. L'addition du mélange de solvant par une pompe péristaltique est rapide et fiable. Après une courte période de conditionnement, le titrage est de nouveau effectué avec la solution d'acétate de plomb et la consommation au point d'équivalence convertie en teneur, en %, d'acide alpha (fig. 4).

## Temps d'analyse réduit – cadence élevée – précision maximale

Environ 85% du houblon allemand est produit à Hallertau, le plus grand domaine de houblon au monde, avec en 2008, une part du marché mondiale supérieure à 30%. Pour les entreprises transformant le houblon, il est donc nécessaire d'analyser un très grand nombre d'échantillons, en fonctionnement par équipes, 24 heures sur 24. METTLER TOLEDO a relevé ce défi. Notre solution pour l'industrie du houblon est constituée de l'appareillage suivant (fig. 5) :

- Titreur Excellence avec carte de conductivité
- Electrode InLab 718
- Rondo 20 pour une haute cadence d'échantillons
- Pompe SP250 pour un rapide ajout des solvants
- Logiciel pour PC LabX® titration pour le pilotage, l'exploitation des données et l'archivage des résultats
- Pipettes Rainin pour la détermination du titre et l'ajout d'échantillon

Nous répondons ainsi à toutes les exigences et pouvons assurer une analyse conforme aux normes de la méthode EBC.

L'industrie du houblon apprécie les avantages de ce système ainsi que le support apporté par METTLER TOLEDO tant en terme d'applications que de services. Les titreur Excellence offrent non seulement une grande simplicité d'emploi en mode de routine mais aussi une grande flexibilité pour les activités de développement. Les résultats sont plus fiables que ceux obtenus jusqu'ici par l'exploitation manuelle d'une courbe enregistrée. L'automatisation perfectionnée avec le système METTLER TOLEDO permet d'analyser jusqu'à 100 échantillons par jour.

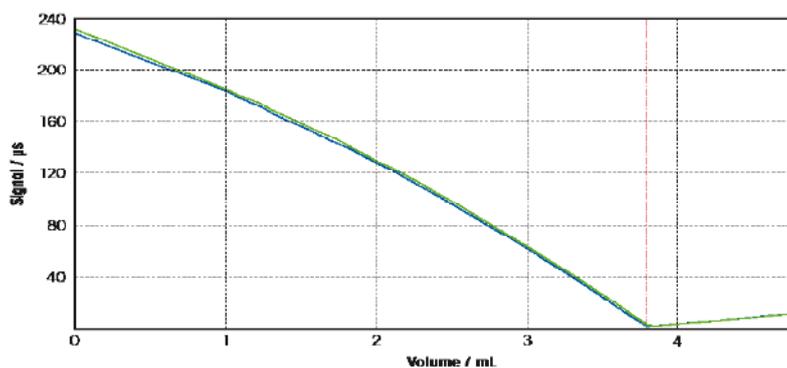


Figure 3 :  
Courbe de titrage  
obtenue avec de  
l'acide sulfurique

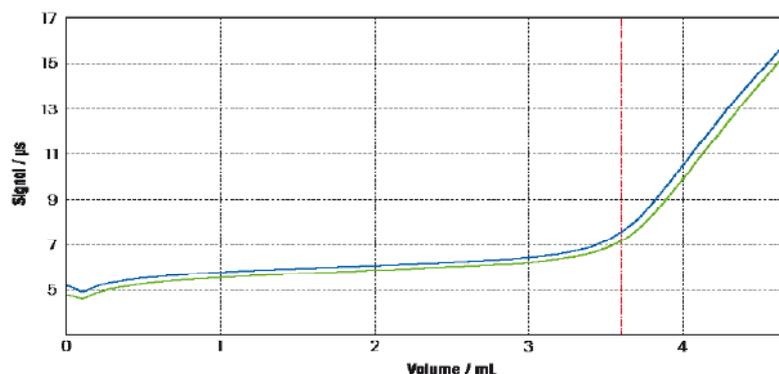


Figure 4 :  
Courbe de titrage  
normale d'échan-  
tillons réels



Figure 5 :  
Analyse standard  
du houblon avec un  
titreur Excellence, un  
Rondo 20 et le logi-  
ciel LabX® titration de  
METTLER TOLEDO

Rx	Nom	n	Moyenne	Unité	s	Ecart type
R1	Teneur	7	19,968324	g/L	0,033124	0,166%
R4	Titre	7	0,99842		0,001656	0,166%

Tableau 1 :  
La détermination de la  
concentration ne dure  
que quelques minutes  
et fournit des valeurs  
reproductibles

N°	ID	Rx	Résultat
1	Extrait A 1	R1 = R2 =	Consommation 3,456 mL Teneur 49,35%
2	Extrait A 2	R1 = R2 =	Consommation 3,450 mL Teneur 50,04%
3	Extrait B 1	R1 = R2 =	Consommation 3,595 mL Teneur 32,27%
4	Extrait B 2	R1 = R2 =	Consommation 3,651 mL Teneur 32,44%
5	Extrait C 1	R1 = R2 =	Consommation 3,305 mL Teneur 51,52%
6	Extrait C 2	R1 = R2 =	Consommation 3,378 mL Teneur 51,78%
7	Pellet A 1	R1 = R2 =	Consommation 3,250 mL Teneur 18,05%
8	Pellet A 2	R1 = R2 =	Consommation 3,245 mL Teneur 17,95%

Tableau 2 :  
Le tableau présente les  
résultats obtenus pour  
différents extraits de  
houblon par une dou-  
ble détermination

# Nombre de brome et indice de brome de produits pétroliers



T. Fossum

**Les huiles minérales sont généralement constituées d'un mélange de nombreuses molécules contenant des doubles liaisons C=C. Le nombre de ces doubles liaisons est exprimé par le degré d'insaturation et est un paramètre important pour la détermination de la qualité des nombreuses matières premières et produits finis, tels que les carburants et les lubrifiants. Comment est-il déterminé ?**

La mesure du nombre de brome et de l'indice de brome est une méthode analytique de détermination du degré d'insaturation, c'est-à-dire du taux de doubles liaisons réactives C=C (oléfine) dans un hydrocarbure. Les doubles liaisons C=C peuvent réticuler ou réagir avec l'oxygène pour former un époxyde, également très réactif. La réticulation de l'hydrocarbure génère des chaînes moléculaires longues ou ramifiées (polymères), qui ne sont plus liquides mais solides, appelées résines ou laques. Celles-ci peuvent se déposer dans les circuits de carburant ou les carburateurs et boucher les filtres et les conduites de faibles diamètres par lesquels le carburant est injecté à l'intérieur du moteur à combustion. La diminution du débit du carburant entraîne une diminution de la puissance du moteur et peut même conduire à l'impossibilité de démarrage.

## Le titrage met en œuvre une réaction très simple

La principale réaction utilisée pour la détermination du nombre de brome par titrage est le dépôt d'une molécule de brome biatomique sur la double liaison C=C. Un atome de brome se fixe sur chacun des atomes de carbone de la double liaison (fig. 1). Lors du titrage, on ajou-

te peu à peu du brome. La présence de brome est déterminée par l'intermédiaire d'une électrode à deux pointes de platine entre lesquelles passe un courant de polarisation. Si la concentration en brome diminue, on ajoute du brome à la solution. S'il n'y a plus de doubles liaisons pour la réaction, la concentration en brome de la solution augmente et le titrage est arrêté.

La quantité de brome ajouté correspond à la quantité d'oléfine initialement présente. Le nombre de brome désigne la quantité de brome, en grammes, qui réagit avec 100 g d'échantillon dans les conditions d'essai. L'indice de brome indique la consommation de brome en milligrammes pour 100 g d'échantillon.

Le brome peut participer à d'autres réactions: oxydations, substitutions, réactions avec les liaisons sulfures, l'azote ou encore l'oxygène. Les réactions d'oxydation et de substitution évoluent lentement aux basses températures. Les spécifications indiquent donc que tous les tests doivent être effectués selon les normes ASTM D1159 (nombre de brome des distillats de pétrole et d'oléfines), ASTM D2710 (indice de brome des hydrocarbures) et ASTM D5776 (indice de brome des hydrocarbures aromatiques par méthode électro-

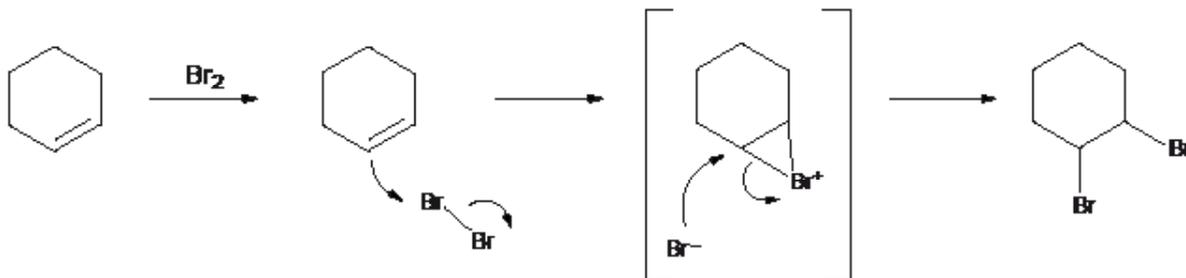
métrique), à des températures comprises entre 0 et 5 °C. Les alpha-oléfines, pour lesquelles la double liaison se trouve en fin de chaîne carbonée, sont moins réactives vis-à-vis du brome – il ne se produit donc qu'une réaction partielle.

## Détermination facile du nombre de brome

Les conditions d'essai d'une détermination potentiométrique (électrométrique) du nombre de brome ou de l'indice de brome spécifient un solvant polaire acide composé d'acide acétique (714 ml), de trichloréthane ou de chloroforme (134 ml), de méthanol (134 mL) et d'acide sulfurique (à 16,7%, 18 mL). Ce mélange est agité à température constante, entre 0 et 5 °C, pendant l'addition progressive d'un réactif contenant du bromure et du bromate (KBrO<sub>3</sub> et KBr).

Le titrage est contrôlé à l'aide d'une électrode à double pointe platine traversée par un courant constant de manière à ce qu'une pointe soit chargée positivement et l'autre négativement. L'atteinte du point final se traduit par une forte variation de potentiel. On prédéfinit un point final dans cette plage. Le titrage est terminé si le potentiel reste à cette valeur pendant un temps déterminé.

Figure 1 : Schéma d'addition du brome sur la double liaison du cyclohexène



Les titreurs Excellence sont parfaitement adaptés pour la détermination du nombre de brome et de l'indice de brome. Le raccourci One Click® pour le nombre de brome facilite le début de l'analyse. Le kit KF comprend un gestionnaire de solvant « Solvent Manager », qui permet l'échange du solvant par un raccourci One Click® et protège ainsi du contact avec les produits chimiques. La solution est maintenue entre 0 °C et 5 °C dans le récipient KF régulé en température. Cette analyse à basse température nécessite l'emploi d'un cryostat externe. Il en est de même pour la détermination de l'indice de brome. Le titrage s'effectue au point d'équivalence (EQP) pour les faibles nombres de brome.

### Indice de brome – propre et élégant...

La méthode coulométrique propose une détermination particulièrement élégante, propre et précise, pour laquelle le brome n'est plus ajouté par une burette mais directement produit dans le récipient de titrage, par un courant d'électrolyse au niveau de l'anode d'une génératrice. Aucun produit chimique ne doit être manipulé et le courant génère la quantité nécessaire de brome de manière plus précise qu'il n'est possible par ajout par une burette classique. La norme ASTM D1492 prévoit une méthode pour la détermination coulométrique de l'indice de brome pour les faibles concentrations. Celle-ci est effectuée à la température ambiante à l'aide d'une cellule d'électrolyse sans diaphragme. L'indice de brome usuel d'échantillons provenant de l'industrie est compris entre 2 et 50 pour les échantillons aromatiques purs tels que le benzène, le toluène ou le xylène. Dans le cas des produits raffinés, c'est-à-dire les hydrocarbures obtenus par craquage et destinés à la fabrication de l'essence, l'indice de brome peut être nettement plus élevé, voire se situer entre plusieurs centaines et plusieurs milliers.

Le coulomètre C30X de METTLER TOLEDO est un appareil performant, avec lequel la teneur en eau d'un grand nombre d'échantillons peut être déterminée selon la méthode Karl Fischer. Il offre également une méthode spéciale pour la détermination rapide et précise de l'indice de brome. Le processus est rapide pour les valeurs élevées de l'indice de brome, il l'est par contre moins pour les faibles valeurs. Ceci permet cependant une détermination rapide et précise, même pour les faibles indices de brome de l'ordre de l'unité avec un solvant exempt de mercure. La méthode simple permet d'effectuer des analyses pour lesquelles une méthode spécifique ne doit pas être élaborée. En effet, il est possible d'utiliser des modèles de méthodes prédéfinis. Le solvant est alors affiché en grisé et d'autres échantillons peuvent être analysés ultérieurement avec la même méthode.

### ... et par raccourci One Click®

L'interface utilisateur One Click® permet d'accéder directement à toutes les tâches de routine. Une simple pression de touche suffit pour lancer une méthode, analyser un échantillon ou changer de solvant. La conception intelligente de la cellule coulométrique d'électrolyse facilite le nettoyage et offre une très haute précision. Pour la vidange et le remplissage



Figure 2 : Titreur T70 pour la détermination du nombre de brome et par exemple des TAN/TBN

Valeur théorique	n	Résultat	Ecart type
141	3	144,2	0,9%
8,5	3	10,1	0,3%
3,8	3	6,0	1,3%
0,9	3	1,9	0,2%
Hexane	3	1,4	0,3%

Tableau 1 : Résultats obtenus avec le C30. Les échantillons sont constitués de cyclohexène dilué avec du toluène

du récipient de titrage, le gestionnaire de solvant « Solvent Manager » est tout simplement activé par le titreur : plus de contact avec les produits chimiques ! Avec le coulomètre C30, vous êtes sûr que vos échantillons satisfont aux spécifications techniques.



Figure 3 : Le coulomètre C30X en mode routine

# Affectation du point d'équivalence correct dans le titrage de mercaptans



S. Vincent

La détermination de la teneur en hydrogène sulfuré et en mercaptan des distillats de pétrole et autres produits hydrocarbures est très répandue dans l'industrie pétrochimique. La teneur en soufre dans les carburants est un paramètre important pour le contrôle de la qualité et les seuils sont définis par des normes strictes.



Figure 1 : Les pluies acides provoquent des dommages importants, non seulement aux bâtiments mais aussi aux œuvres d'art

Une teneur élevée en soufre dans les carburants entraîne une combustion inefficace et des dépôts acides corrosifs, qui endommagent les éléments des mo-

teurs. Le soufre présent est rejeté dans l'atmosphère sous forme de dioxyde de soufre. Dissous dans l'eau il forme de l'acide sulfurique qui retombe sous forme de pluies acides. Cette pluie acide nuit non seulement à l'environnement mais aussi aux structures des bâtiments (fig. 1), avec pour conséquence un impact économique négatif.

Le contrôle de la teneur en soufre de tous les distillats de pétrole est donc obligatoire. Il existe un grand nombre de méthodes de tests, parmi lesquelles les techniques d'analyse basées sur le titrage se sont révélées les plus fiables. La méthode standard UOP 163-05 prévoit un titrage simple avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, qui permet une détermination des composés du soufre. Mais la vie n'est pas toujours aussi simple...

Les composés du soufre très fréquemment présents dans les distillats de pétrole sont l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) et l'alkylmercaptan (RSH). Ce peut être également du soufre élémentaire. Celui-ci réagit avec le mercaptan pour former du polysulfure (RSSH). La majorité des échantillons réels sont des mélanges de ces composants, qui se reflètent sur le profil de la courbe de titrage correspondante. La technique employée pour tout échantillon inconnu doit prendre en compte ces possibilités et permettre néanmoins un calcul rapide et simple du résultat correct.

La méthode UOP163-05 (disponible chez ASTM) décrit la manière d'exploiter les différents types de courbes dans la pratique. La première étape consiste à vérifier la présence d'hydrogène sulfuré dans l'échantillon. Elle peut être réalisée par une recherche qualitative à l'aide de papiers à l'acétate de plomb ou de la méthode « Doctor test » selon l'UOP 41. Un résultat positif signifie la présence de  $H_2S$ . A partir de ces résultats, cinq possibilités doivent être considérées.

## Interprétation de la courbe de titrage

Le défi dans l'automatisation de cette méthode est de garantir qu'indépendamment du type de courbe, seuls des résultats corrects soient calculés. Deux variables sont à prendre en compte :

- le nombre de points d'équivalence (EQP) sur la courbe
- le résultat du « Doctor test » (positif ou négatif)

La première variable fait partie des données brutes (nEQ) et est donc facilement accessible. Le résultat du « Doctor test » peut être saisi avec les données de l'échantillon en employant un facteur correctif en format binaire. Le facteur est défini égal à 1 ( $f=1$ ) pour des échantillons avec un résultat positif et égal à zéro ( $f=0$ ) pour des échantillons avec un résultat négatif (fig. 2).

Lorsque le titreur Excellence, modèle T90, est utilisé, des conditions peuvent être

Figure 2 : Saisie du facteur correctif f avec les données d'échantillon

Echantillon 1/1	
Méthodes > ... > Liste des échantillons > Données d'échantillon	Tasks
Numéro	1
ID 1	--
Taille d'échantillon	0 g
Masse volumique	1.0 g/mL
Commentaire	
Facteur de correction	1.0
Annuler	OK

Figure 3 : Condition appliquée à la fonction de calcul

Calcul	
Méthodes > Modèles > Méthode > Calcul	
Limites de résultat	<input type="checkbox"/>
Statistiques	<input type="checkbox"/>
Fonctions supplémentaires de statistiques	<input type="checkbox"/>
Envoyer à la mémoire cache	<input type="checkbox"/>
Condition	<input checked="" type="checkbox"/>
Formule	rEQ=2ANDf=1
Annuler	Supprimer
Propositions de résultat	
OK	

ajoutées aux fonctions de calcul (fig. 3). Le tableau 1 récapitule tous les calculs nécessaires aux cinq possibilités de cette méthode.

Quelle procédure appliquer pour les cas où, au lieu d'un T90, seul un titre T50 ou T70 est disponible pour ces tests ?

### Calculs combinés

La réponse est complexe car aucune condition ne peut être employée pour exclure un calcul erroné des résultats. On obtient dans le meilleur des cas, des résultats inexploitable tels que zéro ou NaN (Not a number – aucun chiffre). Les formules de calcul elles-mêmes doivent être modifiées. Les termes f ou (1-f) garantissent que le H<sub>2</sub>S ne sera calculé que s'il est effectivement présent (voir tableau 2).

Les résultats de ces calculs permettent l'identification de la valeur correcte de RSH, comme le montre le tableau 3. Les éléments supplémentaires (x – nEQ) des deuxième et troisième calculs (tableau 2) évitent l'obtention de plusieurs résultats RSH dans le cas des scénarii avec deux ou trois points d'équivalence (fig. 5 & 6). Pour la teneur en mercaptan, on obtient en effet un et un seul résultat différent de zéro (voir tableau 3).

### Conclusion

Tous les modèles de la gamme Excellence de titrage permettent de sélectionner le calcul correct selon la méthode normalisée UOP 163-05, le modèle T90 étant la plus pratique et la meilleure des solutions.

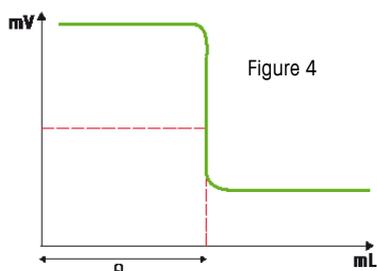


Figure 4

#### Courbe avec 1 point d'équivalence

- a) « Doctor test » positif  
L'EQP est obtenu par le titrage de l'H<sub>2</sub>S.  
 $R = Q \cdot C / m$
- b) « Doctor test » négatif  
L'EQP est obtenu par titrage du mercaptan RSH.

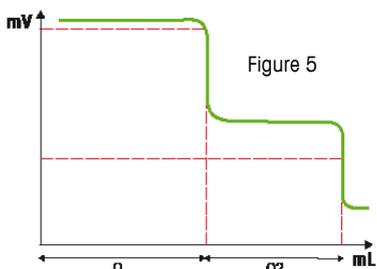


Figure 5

#### Courbe avec 2 EQP

- a) « Doctor test » positif  
Le premier EQP est obtenu par le titrage de l'H<sub>2</sub>S ( $R = Q \cdot C / m$ ).  
Le deuxième EQP est obtenu par le titrage du mercaptan RSH.  
( $R = Q2 \cdot C / m$ )
- b) « Doctor test » négatif  
L'échantillon contient du soufre élémentaire, nous ignorons donc le premier EQP et imputons au deuxième EQP toute la consommation, attribuée au mercaptan.  
( $R = (Q + Q2) \cdot C / m$ )

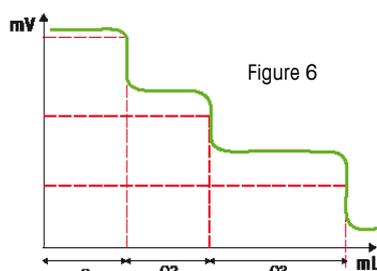


Figure 6

#### Courbe avec 3 EQP

- a) « Doctor test » positif  
Le premier EQP est obtenu par le titrage de l'H<sub>2</sub>S ( $R = Q \cdot C / m$ ).  
Le deuxième EQP est obtenu à partir du polysulfure qui est généré par la réaction mercaptan - soufre avec le soufre élémentaire. Cet EQP est ignoré.  
Le troisième EQP est obtenu par le titrage du mercaptan ; le calcul doit toutefois se baser sur l'ensemble de la consommation de réactif, du premier au troisième EQP.  
( $R = (Q2 + Q3) \cdot C / m$ )

Résultat	Formule	Condition	Applicable pour n EQP
ppm H <sub>2</sub> S	$R = Q \cdot C / m$	f=1	1, 2 ou 3
ppm RSH	$R2 = Q \cdot C / m$	nEQ=1 AND f=0	1
ppm RSH	$R3 = Q2 \cdot C / m$	nEQ=2 AND f=1	2
ppm RSH	$R4 = (Q + Q2) \cdot C / m$	nEQ=2 AND f=0	2
ppm RSH	$R5 = (Q2 + Q3) \cdot C / m$	nEQ=3 AND f=1	3

Tableau 1 : Calculs et conditions pour la méthode T90

Résultat	Formule
ppm H <sub>2</sub> S	$R = Q \cdot C \cdot f / m$
ppm RSH	$R2 = Q \cdot C \cdot (1-f) \cdot (2 - nEQ) / m$
ppm RSH	$R3 = Q2 \cdot C \cdot f \cdot (3 - nEQ) / m$
ppm RSH	$R4 = (Q + Q2) \cdot (1-f) \cdot C / m$
ppm RSH	$R5 = (Q2 + Q3) \cdot f \cdot C / m$

Tableau 2 : Calcul pour la méthode T50/T70

nEQ/test	R1	R2	R3	R4	R5
1+	xxx	0	NaN	NaN	NaN
1-	0	xxx	NaN	NaN	NaN
2+	xxx	0	xxx	0	NaN
2-	0	0	0	xxx	NaN
3+	xxx	0	0	0	xxx

Tableau 3 : Identification de la valeur correcte de RSH (xxx = résultat, NaN = aucun résultat)

# Détermination des teneurs en chrome et en aluminium avec un titrage base



Dr. D. Widmer

Afin de garantir une qualité constante des revêtements de chrome, les bains galvaniques doivent être contrôlés en permanence. Pour cela on détermine la teneur en acide, en chrome(VI) et celle de l'aluminium(III) produit par une réaction secondaire. Un titrage par la soude constitue la méthode d'analyse la plus simple et la plus fiable. Les concentrations sont obtenues en appliquant aux points d'équivalence de la courbe de neutralisation des coefficients déterminés de façon empirique. Le système de titrage T90/Rondo 20 permet d'automatiser sans problème ces analyses.



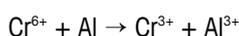
## Processus non souhaités dans le bain galvanique

Le chrome est un métal dur et anti-corrosif. Les couches de chrome sont déposées sur d'autres métaux dans des bains galvaniques afin de les protéger de l'usure.

A cet effet, les pièces métalliques correspondantes sont plongées dans un bain d'acide sulfurique ayant une haute concentration en cations de chrome(VI) et un courant est généré entre le bain et la pièce métallique. Prenons par exemple une société en Angleterre qui applique de cette manière un revêtement de chrome sur des pièces en aluminium.

Pour la réalisation d'un bain classique de chrome, un réservoir est rempli environ à moitié d'eau à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique concentré et du trioxyde de chrome solide. La solution est agitée puis le réservoir est rempli d'eau jusqu'au volume final souhaité. Elle est de couleur orange foncé et sa concentration est de 270 g/L d'acide sulfurique et de 55 g/L de chrome. Une fine couche de chrome

se dépose galvaniquement sur les pièces en aluminium plongées dans le bain. Il se produit parallèlement la réaction d'oxydoréduction non souhaitée suivante :



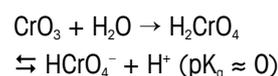
De petites quantités d'aluminium métallique sont oxydées en aluminium(III) et le chrome(VI) réduit en chrome(III). Le chrome est ainsi consommé sans contribuer au revêtement. La solution devient d'autant plus brune qu'elle contient du chrome(III) en raison de la couleur verte de cet ion. Un bain usagé contient jusqu'à 14 g/L d'aluminium sous forme dissoute. On peut partir du principe que la concentration en aluminium(III) de la solution correspond toujours à celle du chrome(III).

## Réaction chimique pendant un titrage base

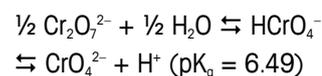
Normalement la teneur en acide d'une solution échantillon est déterminée par un titrage avec de la soude et celle de l'aluminium et du chrome par un titrage complexométrique. L'éthylène diamine

tétra-acétique (EDTA) peut former un complexe avec le chrome et à haute température également avec l'aluminium. En raison de la couleur foncée de la solution elle-même, une détermination photométrique du point d'équivalence n'est pas possible. La détermination de tous les ions est par conséquent effectuée par titrage basique. La haute teneur en acide de la solution nécessite un titrage avec une solution de NaOH 1 M.

Si l'on ajoute du trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) solide dans l'eau, la réaction suivante entraîne la formation d'acide chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) et de chromate d'hydrogène ( $\text{HCrO}_4^-$ ) :



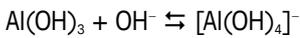
Le chromate d'hydrogène ( $\text{HCrO}_4^-$ ) est en équilibre avec le dichromate orange ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) et le chromate jaune ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Le titrage avec du NaOH déplace l'équilibre vers le chromate:



Pour chaque mole de  $\text{CrO}_3$  présente, il se forme une mole de protons dissociés supplémentaire. Lors du titrage basique, ce proton est titré en même temps que les deux acidités de l'acide sulfurique. L'autre proton de l'acide chromique formé est titré à un EQP séparé. Lorsqu'une solution contenant de l'aluminium(III) est titrée avec du NaOH, on attend deux EQP: un par précipitation de l'hydroxyde d'aluminium



et l'autre par la complexation de l'hydroxyde d'aluminium



Le rapport de consommation du réactif est en fait 3:1. Les cations d'aluminium forment au cours de l'ajout d'ions hydroxyde plutôt un complexe Al-OH, qui ne réagit que lentement à une addition supplémentaire de soude et ne correspond pas à un rapport stœchiométrique. Une condition importante pour un titrage n'est ainsi pas satisfaite, aucun palier net n'est donc détecté dans la courbe de titrage. Il en est de même avec le chrome(III).

### Interprétation d'une courbe de titrage présentant de deux à quatre points d'équivalence

Une solution test réalisée à partir de sels correspondants avec de l'acide sulfurique, du chrome(VI), chrome(III) et aluminium(III) montre lors du titrage avec de la soude trois points d'équivalence (voir fig. 1):

- le premier des deux protons de l'acide sulfurique et d'un proton de l'acide chromique
- le deuxième du chrome(III) et de l'aluminium(III)
- le troisième du chrome(VI), c.-à-d. du deuxième proton de l'acide chromique

Dans le cas du deuxième, on observe un précipité et dans le cas du troisième, un virage de couleur de l'orange au jaune. Un quatrième n'est détecté que pour de hautes concentrations d'aluminium. Un grand nombre de titrages avec différentes concentrations d'ions métalliques a été effectué afin de déterminer l'influence de la concentration en ions métalliques sur la consommation de réactifs des trois EQP.

Etonnamment, il s'est révélé que non seulement les positions du deuxième, mais aussi des premier et troisième EQP, dépendent de la concentration en chrome(III)

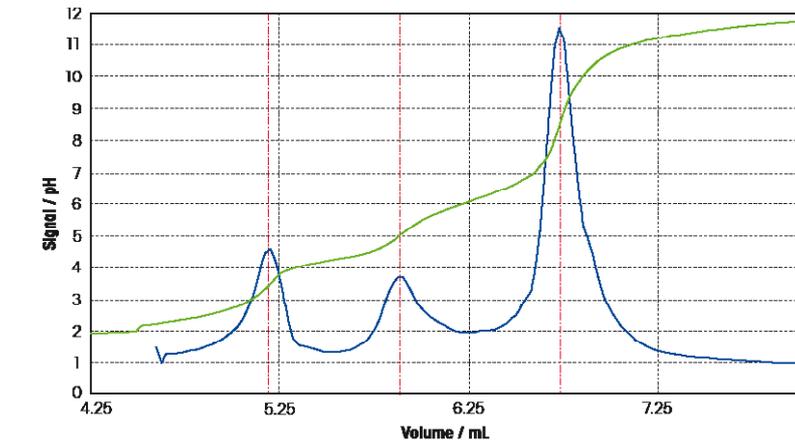


Figure 1 : Courbe de titrage de la solution test avec la soude caustique

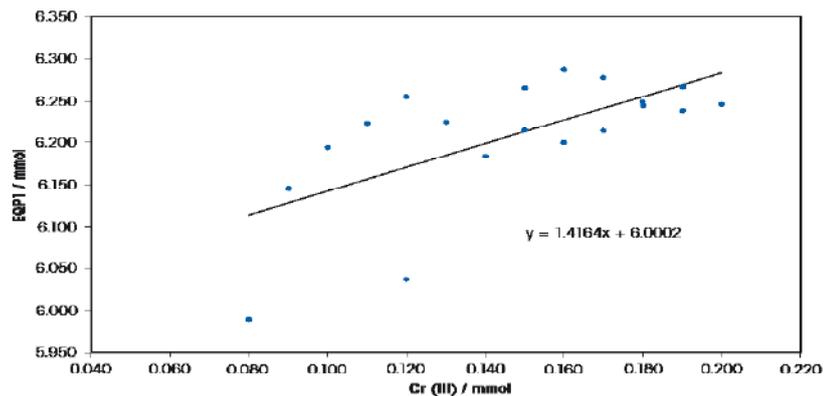
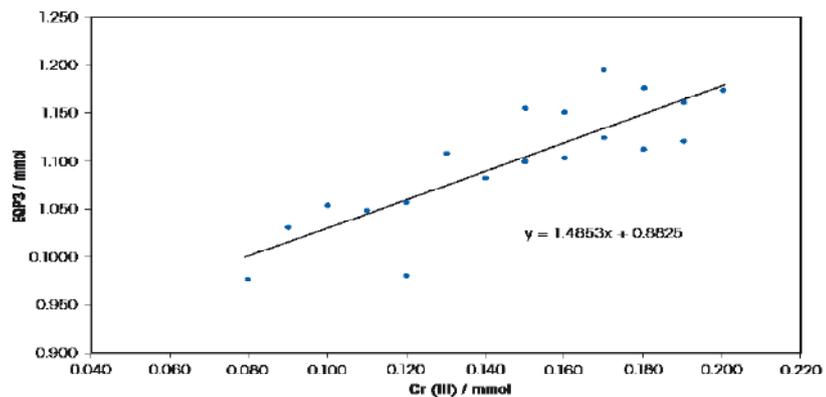
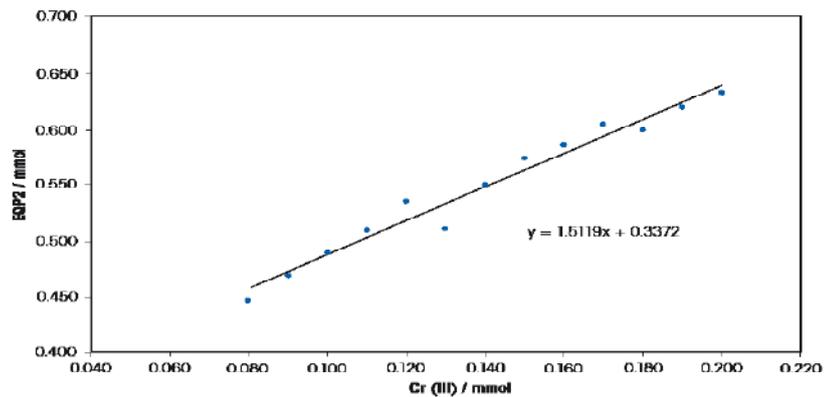


Figure 2 : Influence de la concentration en chrome(III) sur la position des EQP



(voir fig. 2). Etant donné que celle-ci est faible par rapport à celle de l'acide sulfurique et du chrome(VI), l'influence est faible. Si l'on considère – comme décrit ci-dessus – que le chrome(III) et l'aluminium(III) sont présents dans la solution avec le

même rapport stœchiométrique, ces deux cations ne doivent pas être différenciés. Il a été déterminé empiriquement que la quantité de réactif du deuxième EQP correspond à 4,6 fois celle du chrome(III) ou de l'aluminium(III). Pour plus de 6 g/L de

chrome(III), soit 3 g/L d'aluminium(III), des résultats exacts peuvent être obtenus de cette manière (tableau 1) : pour une série d'échantillons, le coefficient de variation est inférieur à un pourcent. Pour des concentrations inférieures à 2 g/L chrome(III), soit 1 g/L d'aluminium(III), l'EQP n'est pas détecté car la courbe de titrage est trop plate. C'est la limite de détermination de cette méthode.

La teneur en chrome(VI) est directement déterminée à partir du troisième EQP. Il faut toutefois prendre en compte le fait que pour des concentrations trop faibles en chrome(III)/aluminium(III), le deuxième EQP provient déjà du chrome(VI). En conséquence, la valeur du pH du deuxième EQP est exploitée : si elle est inférieure à 8,5, c'est celle du chrome(III)/aluminium(III). Si elle est supérieure à 8,5, c'est celle de l'EQP du chrome(VI). Une condition correspondante dans la méthode du titreur permet de déterminer l'EQP correct. La consommation de réactif pour le chrome(VI) est enregistrée dans une valeur auxiliaire du titreur. Il ne faut cependant pas partir du principe que le dernier EQP provient du titrage du chrome(VI). En effet,

un quatrième EQP peut être observé si la concentration en aluminium est relativement élevée.

La concentration d'acide est calculée en soustrayant de la consommation du réactif au premier EQP celle du chrome(VI), afin de tenir compte du premier proton acide de l'acide chromique. La valeur auxiliaire mentionnée ci-dessus est alors utilisée.

### Méthode de la double boucle pour l'analyse individuelle de tous les cations

S'il n'est pas possible de partir de l'égalité aluminium(III)/chrome(III) et si la teneur de tous les cations doit être déterminée séparément, il faut réaliser deux titrages. Le premier est effectué selon la procédure décrite ci-dessus. Un échantillon identique est oxydé avant le deuxième titrage afin que tout le chrome(III) soit sous la forme de chrome(VI). Le titrage est alors également effectué avec une solution de NaOH 1 M ; on prévoit également trois points d'équivalence :

- le premier provenant des protons fortement acides (non pris en compte)

- le deuxième provenant de l'aluminium(III)
- le troisième provenant du chrome(VI) et du chrome(III) oxydé en chrome(VI)

Pour l'oxydation, on ajoute à 1 mL d'échantillon 250 mg de peroxydisulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) et 1 mL d'eau. La solution brune portée à ébullition pendant 10–15 minutes sur une platine chauffante devient orange en raison de l'oxydation du chrome(III) vert en chrome(VI) orange.

La méthode développée consiste en deux boucles d'échantillons avec chacune un titrage EQP jusqu'à un pH 12. Le calcul est effectué à la fin, avec les conditions et les valeurs auxiliaires. Si la concentration en chrome(III)/aluminium(III) est inférieure à la limite de détermination, les deux courbes de titrage présentent la même évolution avec deux EQP, le deuxième provenant du chrome(VI) et le premier de l'acide sulfurique et du chrome(VI). Sinon les deux concentrations sont calculées de la manière suivante :

- Acide sulfurique : il est déterminé à partir du premier EQP du premier titrage, la consommation correspondant

Tableau 1 : Récapitulation des résultats de titrage obtenus avec des solutions tests de différentes concentrations en cations métalliques (3 échantillons par série)

s = écart absolu  
srel = écart type (précision)

		Concentration théorique	Moyenne	s	srel	Recouvrement
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	mol/L	2,508	2,546	0,010	0,37%	101,5%
<b>Cr(VI)</b>	g/L	49,971	49,825	0,551	1,11%	99,7%
<b>Cr(III)</b>	g/L	4,173	4,281	0,090	2,10%	102,6%
<b>Al(III)</b>	g/L	2,165	2,221	0,047	2,09%	102,6%
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	mol/L	2,508	2,559	0,005	0,20%	102,0%
<b>Cr(VI)</b>	g/L	49,971	46,684	0,415	0,89%	93,4%
<b>Cr(III)</b>	g/L	2,086	2,306	0,041	1,79%	110,5%
<b>Al(III)</b>	g/L	1,083	1,197	0,022	1,80%	110,5%
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	mol/L	2,006	2,039	0,008	0,39%	101,6%
<b>Cr(VI)</b>	g/L	39,977	38,980	0,340	0,87%	97,5%
<b>Cr(III)</b>	g/L	3,130	3,297	0,030	0,91%	105,3%
<b>Al(III)</b>	g/L	1,624	1,711	0,016	0,91%	105,3%
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	mol/L	2,006	2,023	0,018	0,88%	100,8%
<b>Cr(VI)</b>	g/L	39,977	42,231	0,943	2,23%	105,6%
<b>Cr(III)</b>	g/L	5,216	5,375	0,168	3,13%	103,1%
<b>Al(III)</b>	g/L	2,707	2,790	0,087	3,12%	103,1%
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	mol/L	1,755	1,764	0,005	0,29%	100,5%
<b>Cr(VI)</b>	g/L	34,980	36,365	0,665	1,83%	104,0%
<b>Cr(III)</b>	g/L	4,173	4,322	0,039	0,91%	103,6%
<b>Al(III)</b>	g/L	2,165	2,243	0,021	0,91%	103,6%

au chrome(VI) devant être soustraite.

- Chrome(VI) : le plus simple est le calcul à partir de la consommation du troisième EQP du premier titrage. Cette valeur varie toutefois fortement et dépend de la concentration en aluminium(III). Le résultat est meilleur en utilisant le troisième EQP du deuxième titrage, duquel est déduite la teneur en chrome(III).
- Aluminium(III) : théoriquement, trois ions hydroxydes par cation aluminium sont nécessaires pour le deuxième EQP du deuxième titrage (nombre d'équivalence  $z = 3$ ). Des séries de mesures complètes dans la plage de concentrations correspondante et une régression linéaire des résultats permettent d'obtenir un meilleur recouvrement avec une approximation avec chiffres après la virgule.
- Chrome(III) : la différence entre les consommations de réactif de chacun des trois EQP des deux titrages permettrait de calculer la concentration en chrome(III). Cette valeur varie toutefois fortement. En effet, la consommation pour cet EQP sans chrome(III) conduit à des résultats avec une grande dispersion. La détermination est plus précise si le deuxième EQP du premier titrage est utilisé comme base de calcul. Une valeur pour le chrome(III) est calculée à l'aide d'une formule de calcul à plusieurs termes et des valeurs empiriques, où l'on soustrait la consommation correspondant à l'aluminium(III).

### Automatisation avec le Rondo 20

La méthode développée utilise des fonctions qui ne sont exécutées que dans des conditions définies. Ceci est supporté par le titreur Excellence T90. Le passeur d'échantillons Rondo 20 offre une solution automatique permettant l'étude d'un grand nombre d'échantillons (fig. 3). L'unité de rinçage PowerShower™ empêche la contamination de l'échantillon à analyser par l'échantillon précédemment titré et peut également être utilisée pour diluer le volume d'échantillon à 50 mL.



Figure 3 : Titreur Excellence T90 équipé du passeur d'échantillons Rondo 20 et de la balance analytique Excellence

Indépendamment de la méthode employée, à une ou deux boucles, seuls le réactif NaOH à 1 mol/L et l'électrode pH DG111-SC sont nécessaires. Les récipients en verre employés permettent l'oxydation de l'échantillon sur la platine chauffante. Le logiciel pour PC LabX® pro titration permet d'enregistrer tous les résultats, qui peuvent ensuite être traités et transférés dans un LIMS.

Supposons que tous les cations soient déterminés séparément avec la méthode à deux boucles. Des séries de quatre échantillons sont nécessaires pour l'obtention d'un résultat exact. Un modèle a été créé avec quatre échantillons dans les première et deuxième boucles et les positions de départ 1 et 5 du Rondo. Avant le démarrage, 1 mL du bain galvanique a été versé dans chacun des quatre premiers récipients. Des récipients contenant 1 mL du bain galvanique dilué avec 1 mL d'eau ont été placés dans les positions 5 à 8 et oxydés avec du peroxydisulfate de sodium sur la platine chauffante (voir ci-dessus). Un récipient contenant une solution de KCl est placé à la position suivant le dernier récipient d'échantillon, l'électrode y est plongée en fin d'opération pour régénération.

Un deuxième modèle utilisant les positions de départ 10 et 14 permet l'opération suivante (voir fig. 4) : en regroupant en séries consécutives les deux modèles en une seule séquence, l'analyse de deux échantillons de bain galvanique peut être

démarrée en un seul clic de souris. Le système de titrage fonctionne la nuit en l'absence du laborantin.

### Conclusion

Un titrage par la soude d'un bain galvanique permet de déterminer les teneurs élevées en acide sulfurique et en chrome ainsi qu'une teneur en aluminium relativement faible. Dans ces conditions, la précision et le recouvrement sont excellents. En raison des interactions mentionnées, on est en présence de proportions non-stœchiométriques, qui rendent plus difficile une analyse fiable. Par la connaissance empirique de ces rapports non stœchiométriques et l'adaptation correspondante de la méthode, il existe une solution opérationnelle pouvant être automatisée efficacement avec le système de titrage T90/Rondo 20.

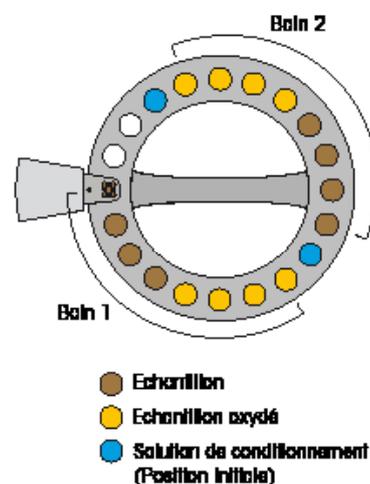


Figure 4 : Schéma du Rondo avec les positions des échantillons pour l'analyse de deux bains dans une méthode à deux boucles avec quatre échantillons chacune

# Détermination de l'indice d'acidité (TAN) – conseils et astuces



A. Aichert

La détermination de l'indice d'acidité (AN) dans les huiles minérales est un titrage potentiométrique non aqueux qui entraîne fréquemment des problèmes traduits par exemple par des résultats non-reproductibles, voire erronés, la non-détection du point d'équivalence, de longs temps de titrage, etc. Une expérience de longues années montre que des mesures adaptées permettent de résoudre la majorité des problèmes.



## 1. L'électrode

Une bonne électrode est nécessaire pour une détermination précise et fiable. Les électrodes de titrage DGi113-SC et DGi116-Solvent, ont été développées spécialement pour les titrages non-aqueux (fig. 2).

### L'état de l'électrode peut être évalué par les test suivants :

- Etalonnage avec des tampons pH 4 et pH 7. Le zéro doit se trouver entre  $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ , la pente entre  $-55$  et  $-59,2 \text{ mV/pH}$ .
- La différence de potentiel entre les tampons pH 4 et pH 7 doit être de  $158 \text{ mV}$  au minimum.

- Pour la détermination du temps de réponse de l'électrode, on recommande la procédure suivante avec laquelle la dérive du signal est déterminée pour les pH 4, 7 et 11 : plonger l'électrode pendant une minute dans de l'eau puis dans les tampons pH 4, 7 ou 11. Lire le potentiel après 30 secondes d'immersion dans le tampon, puis une nouvelle fois 30 secondes plus tard. La différence entre les potentiels (dérive) ne doit pas être supérieure à  $3 \text{ mV}$ .

Les titrateurs METTLER TOLEDO de la dernière génération proposent un test d'électrode qui guide l'utilisateur de ma-



Figure 1 : DGi113-SC et DGi116-Solvent : les électrodes spécialement étudiées pour les titrages non-aqueux

nière interactive dans les étapes citées ci-dessus et fournit automatiquement les résultats obtenus pour les paramètres suivants : zéro, pente et temps de réponse (dérive).

Le tableau 1 présente les valeurs expérimentales types obtenues par ces tests.

## 2. Etalonnage du réactif

Le réactif KOH à  $0,1 \text{ mol/L}$  dans du 2-Propanol est étalonné par de l'hydrogénéphthalate de potassium (KHP) dans de l'eau désionisée (exempte de  $\text{CO}_2$ ).

### Facteurs importants pour l'étalonnage du réactif :

- La faible stabilité du réactif KOH à  $0,1 \text{ mol/L}$  dans le 2-Propanol requiert un étalonnage tous les deux jours au minimum.
- Il est impérativement nécessaire d'utiliser une balance avec la résolution adaptée pour les pesées de  $70\text{--}110 \text{ mg}$  de KHP, c.-à-d. avec une résolution de quatre chiffres après la virgule au minimum, 5 chiffres étant l'idéal.
- Trois déterminations au minimum devraient être réalisées afin d'obtenir une moyenne fiable.
- L'utilisation de récipients en verre est un avantage car les effets électrostatiques par exemple peuvent être réduits lors de la pesée.

## 3. Détermination du potentiel du tampon

Selon la nouvelle norme ASTM D664-07, il est possible d'employer des tampons aqueux de pH 4 et pH 11. Les potentiels des tampons sont enregistrés comme valeurs auxiliaires dans les paramètres du

titreur et servent de critères de point final pour l'indice SAN (Strong Acid Number, pH 4) et l'indice d'acidité TAN (Total Acid Number, pH 11) lors du titrage.

### Marche à suivre :

Le potentiel du tampon est mesuré après un temps d'agitation de 5 minutes. La température doit être à 2 °C près celle utilisée pour le titrage.

### A quelle fréquence, les valeurs des tampons doivent-elles être déterminées ?

- Tous les jours au minimum
- A chaque changement d'électrode
- Après chaque nettoyage de l'électrode
- Après un conditionnement de l'électrode de longue durée (> 3 h)

Facteurs importants pour la détermination du potentiel du tampon :

- Le tampon de pH 11 n'est pas stable. Conservé dans un récipient non scellé, son potentiel varie de 0,1 mV / min. Il faudrait donc toujours utiliser une solution tampon neuve pour chaque détermination du potentiel, et limiter la durée d'utilisation d'un récipient de tampon ouvert à une semaine.
- Il est recommandé, avant la mesure du potentiel du tampon, de conditionner l'électrode pendant 3 à 5 minutes dans de l'eau désionisée à pH de 5–5,5.

Il ne faut en aucun cas conditionner l'électrode dans un solvant (Solvent 664) avant la mesure du potentiel du tampon. En effet, ceci entraînerait le séchage de la couche de gel de la membrane sensible au pH, un retard de l'ajustage du potentiel et des valeurs de mesure instables.

### 4. Détermination de la valeur à blanc du solvant

Il est nécessaire de déterminer la valeur à blanc du solvant (Solvent 664), constitué de 49,5% de 2-Propanol, 50% de toluène et 0,5% d'eau. La valeur à blanc est provoquée par les composants à réaction acide, qui entraînent une plus grande consommation de réactif. La valeur à blanc se situe en général entre 0,01 et 0,002 mmol.

Electrode	diff. pH 4 → pH 7	Dérive à pH 11	Dérive à pH 4
DGi113-SC	167,6 – 177,4 mV	0,2 – 0,7 mV	0,7 to 2,0 mV
DGi116-Solvent	172,0 – 176,0 mV	0,2 – 1,4 mV	0,2 to 1,4 mV

La norme ASTM D664-07 spécifie que la valeur à blanc doit être déterminée avec les mêmes paramètres de méthode que ceux employés pour l'échantillon.

Il est recommandé de déterminer la valeur à blanc avec les paramètres suivants :

Ajout de réactif :

$$dE(\text{set}) = 8 \text{ mV}$$

$$dV(\text{min}) = 0,002 \text{ mL}$$

$$dV(\text{max}) = 0,02 \text{ mL}$$

Saisie de la valeur de mesure :

$$dE = 0,5 \text{ mV}$$

$$dt = 6 \text{ s}$$

$$t(\text{min}) = 30 \text{ s}$$

$$t(\text{max}) = 60 \text{ s}$$

La courbe de titrage est exploitée soit au point d'équivalence, soit au potentiel du tampon de pH 11.

### Facteurs importants pour la détermination de la valeur à blanc :

- Avant de déterminer la valeur à blanc, agiter pendant 60 s au moins pour permettre l'équilibrage du potentiel de l'électrode dans le solvant.
- Une valeur à blanc trop élevée peut provenir d'un ajustage trop lent du potentiel de l'électrode. Le potentiel peut

alors rester « bloqué » entre -100 et -200 mV malgré l'addition de réactif. Le potentiel de tampon utilisé comme critère de point final sera en conséquence atteint pour une consommation de réactif trop élevée. Dans ce cas, il faut nettoyer l'électrode et la conditionner pendant la nuit dans de l'eau de pH 5–5,5.

- Un potentiel instable peut entraîner une mauvaise répétabilité de la valeur à blanc. Les précautions suivantes ont fait dans ce cas leurs preuves : Emploi de récipients en verre au lieu de récipients en plastique pour minimiser l'influence des effets électrostatiques. Utilisation d'un incrément fixe = 0,02 mL lors de l'addition du réactif et d'une durée fixe = 40 s pour la saisie de la valeur de mesure.

- Avant la détermination de la valeur à blanc, l'électrode doit être plongée pendant 1 minute dans le solvant (Solvent 664) après le conditionnement dans de l'eau désionisée.

### 5. Analyse de l'échantillon Préparation de l'échantillon :

Lorsque l'échantillon reste longtemps au repos, les parties aqueuses se séparent de l'huile. L'indice d'acidité dans la partie

Tableau 1 : Valeurs de mesure des DGi113-SC et DGi116-Solvent, généralement obtenues lors d'un test d'électrode



Figure 2 : Les données actualisées de titrage sont enregistrées sur la puce RFID totalement encapsulée dans le boîtier de la burette ; un échange sans contact, fiable, avec le titreur est ainsi assuré

supérieure de l'échantillon est en conséquence plus élevée que celle de la partie inférieure. L'échantillon doit donc être homogénéisé avant le prélèvement, par vibrations par exemple.

La norme ASTM D664-07 conseille les paramètres suivants :

Addition du réactif :  
 $dE(\text{set}) = 5-5,5 \text{ mV}$   
 $dV(\text{min}) = 0,05 \text{ mL}$

$dV(\text{max}) = 0,5 \text{ mL}$

Saisie de la valeur de mesure:

$dE = 10 \text{ mV}$

$dt = 10 \text{ s}$

$t(\text{min}) = 15 \text{ s}$

$t(\text{max}) = 60 \text{ s}$

La courbe de titrage peut être exploitée au point d'équivalence (EQP). En l'absence d'EQP, elle doit être exploitée au potentiel du tampon de pH 11 (fig. 3).

### Valeurs optimales des paramètres pour différents échantillons

Des tests effectués sur différents échantillons d'huile ont montré que les valeurs de paramètres indiquées ci-dessous sont optimales pour l'obtention de résultats corrects et reproductibles.

Huiles neuves et usagées avec exploitation au potentiel du tampon :

#### Méthode normale :

Paramètres :  $dE_{\text{set}} = 12 \text{ mV}$

$dV_{\text{min}} = 0,05 \text{ mL}$

$dV_{\text{max}} = 0,3 \text{ mL}$

$dE = 1,0 \text{ mV}$

$dt = 6 \text{ s}$

$t_{\text{min}} = 15 \text{ s}$

$t_{\text{max}} = 60 \text{ s}$

#### Méthode prudente :

Paramètres :  $dE_{\text{set}} = 8 \text{ mV}$

$dV_{\text{min}} = 0,05 \text{ mL}$

$dV_{\text{max}} = 0,3 \text{ mL}$

$dE = 0,5 \text{ mV}$

$dt = 6 \text{ s}$

$t_{\text{min}} = 15 \text{ s}$

$t_{\text{max}} = 60 \text{ s}$

Huiles neuves et usagées avec exploitation au point d'équivalence :

Paramètres :  $dV = 0,1 \text{ mL}$

$dt = 30 \text{ s}$

Les tests ont montré que la méthode avec incréments fixes du réactif et temps fixe pour la saisie de la valeur mesurée, permet d'obtenir la meilleure répétabilité et des résultats exacts lorsque l'exploitation est effectuée au point d'équivalence. Ces paramètres permettent une exploitation plus fiable que celle obtenue avec la saisie contrôlée des valeurs de mesure à l'équilibre, même pour des inflexions peu prononcées au point d'équivalence (fig. 4).

### Facteurs importants pour le titrage :

- a) L'électrode doit être conditionnée pendant 5 minutes au minimum dans de l'eau à un pH 5-5.5 après chaque échantillon d'huile. Afin d'obtenir la valeur de pH requise

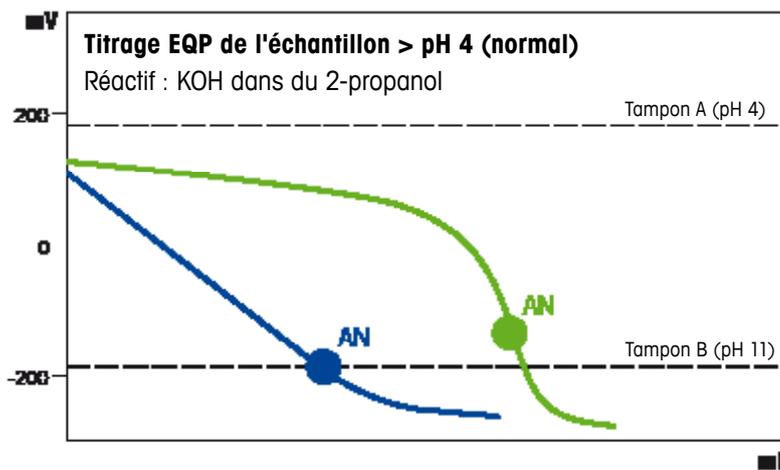


Figure 3 : Formes de courbes généralement obtenues par un titrage TAN, pouvant être exploitées au point d'équivalence et/ou au potentiel du tampon

Figure 4 : Courbes de titrage de l'étalon TAN (TAN030, Paragon Scientific Ltd; valeur théorique = AN = 2.96 mg/g) enregistrées avec différents paramètres. L'évolution de la courbe au point d'équivalence est nettement plus régulière avec un incrément de réactif et une durée de saisie des valeurs de mesure fixes

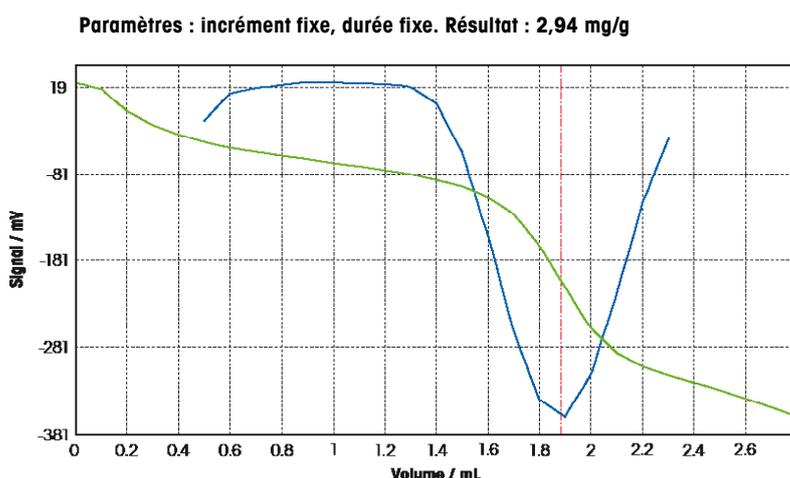
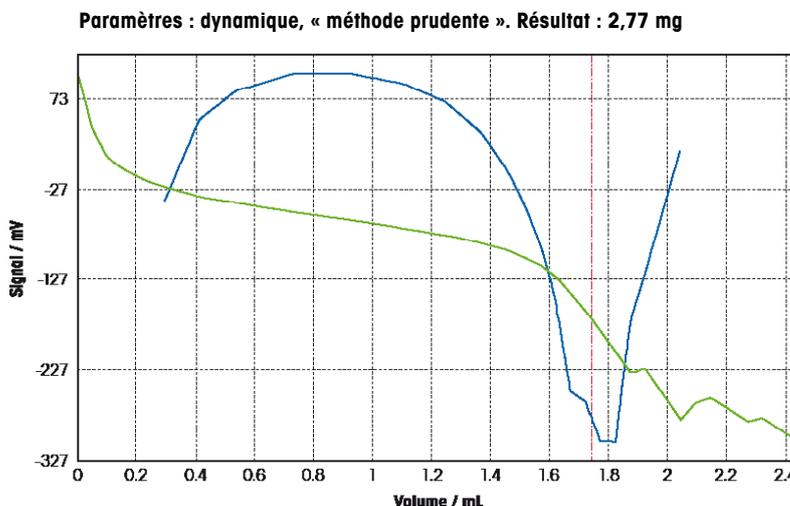




Figure 5 :  
Titreur Excellence  
T90 avec deux  
Rondo 20 pour la  
détermination auto-  
matique de 2 fois  
20 échantillons en  
mode parallèle

de la solution de conditionnement, 40 mL d'eau désionisée sont mélangés à 10 mL de tampon de pH 4. Les tests effectués avec les électrodes DGi113-SC et DGi116-Solvent ont montré que, pour une mesure dans le solvant (Solvent 664) avec 5 mL de KOH à 0,1 mol/L, le potentiel varie après 20 minutes de 30–40 mV (de -490 mV à -460 mV). Après un conditionnement de 10 minutes dans l'eau, le potentiel de -490 mV est de nouveau atteint.

b) De nombreuses huiles souillent très fortement l'électrode de sorte qu'un nettoyage spécial avec du chloroforme ou du toluène est nécessaire après chaque échantillon. Sans nettoyage, la valeur TAN augmente de 10–30% après chaque échantillon. Il est donc recommandé de conditionner l'électrode dans du chloroforme, du toluène ou un mélange des deux pendant 3 minutes avec une vitesse d'agitation de 70–90%.

c) Avant le titrage, l'agitation doit durer 60 secondes au minimum afin que l'électrode ait suffisamment de temps pour s'ajuster au potentiel de la solution non-aqueuse. Cette mesure permet de plus d'éviter la présence additionnelle d'un point d'équivalence erroné au début du titrage.

d) En raison de la réduction des influences électrostatiques, le signal mV obtenu avec un récipient en verre est plus stable que celui obtenu avec un récipient en plastique. La détection

de l'EQP ainsi que la répétabilité sont ainsi améliorées.

On recommande pour une détermination du TAN, la procédure de nettoyage suivante :

#### Après le titrage de l'échantillon :

- Rincer avec 15–20 mL de solvant
- (Solvent 664)
- Conditionner dans du chloroforme, du toluène ou un mélange des deux pendant 3 minutes avec une vitesse d'agitation de 70–90%
- Conditionner dans de l'eau désionisée à un pH 5–5,5 pendant 5 minutes au moins.

#### Avant le titrage de l'échantillon :

- Conditionner dans 60 mL de solvant (Solvent 664) pendant 1–2 minutes.

Pour une réalisation automatique de cette procédure de nettoyage, on recommande le passeur d'échantillons Rondo 20 (fig. 6). On peut définir jusqu'à trois récipients de conditionnement plus un récipient de rinçage, pour l'exécution des étapes requises de conditionnement dans les solvants de différentes polarités et un nettoyage intensif avec l'unité de rinçage PowerShower™.

## 6. Réactif TBAOH

(hydroxyde de tétrabutylammonium) On peut employer comme réactif pour le titrage TAN au lieu de KOH à 0,1 mol/L

dans du 2-propanol, du TBAOH dans du 2-propanol/méthanol. Il faut toutefois noter que ce réactif n'est pas proposé dans la norme ASTM D664-07.

#### Avantages du TBAOH :

- Palier plus important et plus marqué au point d'équivalence (environ deux fois plus grand qu'avec le KOH)
- Signal de mesure plus stable
- Exploitation plus fiable et meilleure de l'EQP
- Meilleure concordance des valeurs AN déterminées au point d'équivalence et au potentiel du tampon.

#### Inconvénients du TBAOH :

- Légèrement moins stable que le KOH dans du 2-propanol. Ceci nécessite un étalonnage quotidien.
- Nettement plus cher que le KOH dans du 2-propanol

Le tableau 2 compare les courbes de titrage obtenues pour un même échantillon d'huile, avec 0,1 mol/L de KOH ou avec 0,1 mol/L de TBAOH. Les titreurs, électrode et échantillon sont identiques.

## 7. Conclusion

L'observation des points suivants permet d'obtenir des résultats fiables d'un titrage TAN :

- Les électrodes adaptées sont les DGi113-SC et DGi116-Solvent. Leur état doit être régulièrement contrôlé par des tests.

- L'étalonnage du réactif doit être effectué tous les deux jours au minimum, en utilisant une balance analytique avec 4–5 chiffres après la virgule et des récipients en verre.
- Déterminer le potentiel du tampon au moins une fois par jour avec un tampon neuf de pH 11. Conditionner l'électrode pendant 3–5 minutes dans de l'eau à un pH 5–5,5 avant la détermination.
- Conditionner l'électrode pendant environ 1 minute dans le solvant avant la détermination de la valeur à blanc. Employer des récipients en verre. La valeur à blanc doit se situer entre 0,01 et 0,002 mmol. Dans le cas de problèmes (valeurs trop élevées), effectuer le titrage avec incrément (0,02 mL) et durée (40 s) fixes.
- Après chaque échantillon d'huile, conditionner l'électrode pendant 5 minutes au moins dans de l'eau à un pH 5–5,5.
- Dans le cas d'huiles usagées, nettoyer l'électrode après chaque échantillon par un conditionnement dans du chloroforme, du toluène ou un mélange des deux pendant 3 minutes à une vitesse d'agitation de 70–90%.
- Avant chaque titrage de l'échantillon d'huile, conditionner l'électrode pendant 1–2 minutes dans 60 mL de solvant (Solvent 664). Agiter ensuite pendant 60 secondes avant le titrage, avec l'électrode dans l'échantillon d'huile.
- Utiliser les valeurs de paramètres optimaux pour le titrage de l'échantillon.
- Dans le cas d'échantillons d'huile avec des EQP difficilement exploitables ou non-fiables, le réactif TBAOH permet d'obtenir des résultats nettement meilleurs que le KOH.
- Les systèmes de contrôle des réactifs ainsi que les électrodes prêtes à l'emploi (Plug & Play) rappellent à l'utilisateur la fréquence de calibrage et de test requise pour maintenir la précision des analyses. Ces routines peuvent être facilement démarrées à l'aide des raccourcis sur le terminal Excellence.
- Un avertissement des systèmes de contrôle peut simplement prévenir l'utilisateur de la nécessité de réaliser les tests d'électrode et l'étalonnage du réactif ou l'y obliger par le blocage de la méthode.
- Les multiples possibilités facilitent l'optimisation de la méthode par l'utilisateur, afin qu'il puisse trouver les bons paramètres pour chaque échantillon et les optimiser simplement.
- Les étapes longues et fastidieuses de conditionnement et de nettoyage pour la maintenance de l'électrode peuvent être automatisées avec fiabilité à l'aide du passeur d'échantillons Rondo.

Les caractéristiques ci-après des titreur Excellence assistent l'utilisateur dans la réalisation fiable des analyses :

Tableau 2 :  
Tableau des valeurs de mesure obtenues par titrage d'un échantillon d'huile avec différents réactifs (KOH ou TBAOH) à l'aide d'une DGi113-SC et d'un titreur Excellence T70

Avec KOH: AN = 1,71 mg/g			
Volume mL	Signal mV	1 <sup>ère</sup> dérivée mV/mL	Temps min:s
0,0000	6,4		0:30
0,1000	-12,8	-191,9	1:00
0,2000	-37,6	-248,1	1:30
0,3000	-55,9	-182,9	2:00
0,4000	-70,2	-143,5	2:30
0,5000	-83,3	-130,5	3:00
0,6000	-98,5	-151,9	3:30
0,7000	-120,3	-218,4	4:00
0,8000	-153,6	-332,8	4:30
<b>0,9000</b>	<b>-195,3</b>	<b>-416,8</b>	<b>5:00</b>
1,0000	-236,1	-408,4	5:30
1,1000	-271,5	-354,1	6:00

Avec TBAOH: AN = 1,73 mg/g			
Volume mL	Signal mV	1 <sup>ère</sup> dérivée mV/mL	Temps min:s
0,0000	14,9		0:30
0,1000	-39,7	-545,4	1:00
0,2000	-68,5	-288,2	1:30
0,3000	-87,0	-184,8	2:00
0,4000	-103,7	-166,7	2:30
0,5000	-127,5	-238,4	3:00
0,6000	-174,0	-464,6	3:30
0,7000	-264,8	-908,6	4:00
<b>0,8000</b>	<b>-368,9</b>	<b>-1040,4</b>	<b>4:30</b>
0,9000	-448,5	-796,1	5:00
1,0000	-495,8	-473,7	5:30

# Pipetage avec le « Liquid Handler » : flexible, précis, automatique



Dr. H.-J. Muhr

**Déterminer tous les jours, avec fiabilité, l'indice d'acidité de nombreux échantillons d'huile sans les peser, en posant simplement les récipients contenant les échantillons sur le passeur d'échantillons et confier toutes les autres opérations à un système automatique de pipetage et de titrage. Cela fonctionne-t-il dans la pratique ? Découvrez le vous-même !**

## Pipetage ou pesée ?

C'est LA question que se posent souvent les responsables de laboratoire pour la préparation des échantillons dans le contrôle analytique de la qualité. La réponse est évidente pour les solides, mais ne l'est pas pour les liquides. Il se pose, dans ce dernier cas, de nombreuses autres questions telles que :

- La viscosité du liquide permet-elle un pipetage ?
- La précision de la masse obtenue par pipetage, satisfait-elle aux exigences de qualité analytique
- ou la pesée est-elle inégalable de ce point de vue ?
- De ces deux techniques, laquelle peut être facilement et économiquement automatisée ?

Afin de répondre exhaustivement à ces questions, rendons-nous dans un laboratoire de contrôle de la qualité d'une entreprise pétrochimique !

## Comment mesure-t-on de très nombreux échantillons de manière précise, sûre et efficace ?

Ce laboratoire analyse tous les ans jusqu'à 115 000 échantillons d'huile usagée (huile de moteur diesel de bateaux), dont 55 000 sont titrés pour la détermination de l'indice d'acidité ou de basicité. Etant donné qu'il s'agit d'un laboratoire externe, une attention particulière doit être portée sur la fiabilité des analyses. Afin de gérer le grand nombre d'échantillons, des systèmes de titrage automatisés sont impérativement nécessaires. La responsable du laboratoire devait dernièrement

prendre une décision sur la manière de mesurer le plus efficacement possible les échantillons d'huile, sans nuire à la précision des résultats. La pesée avec une balance analytique lui paraissait adaptée en raison de la précision obtenue, mais la praticabilité et le risque d'erreurs la firent douter. Il faut en effet transmettre au titreur non seulement l'identification univoque des échantillons mais aussi la valeur du poids de l'échantillon, ce qui peut entraîner des interventions involontaires, surtout pour une exécution sous contraintes de temps. La pesée de l'échantillon est une étape manuelle supplémentaire, qui devient une charge de

temps considérable pour ce nombre élevé d'échantillons et représente une source d'erreur additionnelle.

La responsable du laboratoire a donc recherché une autre solution. Les échantillons d'huile étant liquides, leur mesure par pipetage se conçoit aisément. Il faut toutefois observer les conditions cadres suivantes :

- Le laborantin ne doit préparer qu'une quantité approximative d'échantillon dans un récipient. Le système de pipetage y prélève alors, automatiquement et sans autre action de la part du laborantin, la quantité exact d'échantillon.



Figure 1 : Système automatique de titrage : T90, Sample Handler et Liquid Handler



aspiré, exempt de bulles, dans cette dernière par le Liquid Handler.

Le Liquid Handler prélève ensuite une aliquote définie de l'échantillon puis la transfère dans le récipient de titrage placé sur la position fixe « SR » contenant le mélange de solvants, pour une dissolution immédiate de l'échantillon. Grâce à cette technique de pipetage, l'échantillon d'huile passe uniquement dans la pipette ou dans le tuyau d'aspiration. Toute contamination de la burette par l'échantillon d'huile du Liquid Handler est ainsi exclue. Le déroulement de la mesure de l'échantillon est décrit dans le détail sur les graphiques de la figure 4. L'échantillon est aspiré par un tuyau d'aspiration fixé à la tête de titrage, utilisé comme pipette. La pipette est raccordée par l'intermédiaire d'un tuyau à un port de la vanne multivoie du Liquid Handler.

Deux points forts du Liquid Handler, importants pour le type de mesure d'échantillon souhaité par la responsable du laboratoire QC, sont explicités ci-dessous :

- la flexibilité
- la précision et la répétabilité

### Pipetage flexible

Le volume d'échantillon à pipeter est défini dans la méthode sous forme de formule, par exemple comme  $f \cdot 2$ . Le facteur,  $f$ , est un facteur spécifique à l'échantillon, qui permet de définir individuellement dans la fenêtre de saisie du gestionnaire du Sample Handler, le volume à pipeter de chaque échantillon en fonction de l'indice d'acidité attendu, sans devoir modifier la méthode.

La vitesse d'aspiration de l'échantillon dans la pipette ou dans le tuyau d'aspiration doit être d'autant plus lente que la viscosité de l'échantillon est élevée. Ceci peut être défini par la saisie correspondante de la vitesse d'aspiration dans la plage de 1,5 mL/min à 150 mL/min. Un temps d'attente suffisant doit être de plus laissé, en particulier pour les échantillons très visqueux, afin que le volume

d'échantillon fixé par la course de la pipette puisse totalement couler dans la pointe de dosage ou dans le tuyau. Ces deux paramètres peuvent être également calculés en fonction de l'échantillon à l'aide du facteur  $f$ .

Un choix judicieux des fonctions de calcul permet d'optimiser le processus de pipetage, relativement long, afin satisfaisant à la spécification de 6 minutes d'analyse par échantillon. Il est de plus garanti que le volume d'échantillon pipeté est le volume optimal pour l'indice d'acidité correspondant.

### Pipetage très précis et d'une grande répétabilité

Le dosage et le pipetage du Liquid Handler sont extrêmement précis. Des mesures métrologiques ont confirmé que la précision du dosage répondait, indépendamment du volume de fluide aspiré ou éjecté, aux exigences de la norme ISO 8655-3 relative aux systèmes de dosage par burettes. Que le volume dosé ou pipeté soit de 10, 20, 100, 1000 ou 50'000  $\mu\text{L}$ , le volume est toujours très exact (tableaux 1 et 2) !

### Processus automatisés

Avant le titrage, le capteur DGi113-SCS est calibré avec les tampons 4 et 11. La valeur à blanc du mélange de solvants (toluène/isopropanol/eau 500/495/5) est ensuite déterminée à l'aide d'une triple détermination par titrage avec du KOH 0,1M dans de l'isopropanol et est enregistrée comme valeur auxiliaire dans les paramètres du titreux Excellence T90. Un volume de 50 mL du mélange de solvants, dosé avec exactitude par le Liquid Handler, est nécessaire pour la détermination de la valeur à blanc et celle de l'échantillon.

Après le prélèvement d'échantillon décrit ci-dessus, le titrage est effectué dans le récipient de titrage en verre. Le récipient de titrage est ensuite vidangé, l'accessoire de titrage nettoyé et le capteur plongé dans trois solutions de conditionnement. L'échantillon suivant est ensuite analysé. Le processus étalonnage – détermination de la valeur à blanc – titrage peut être programmé comme une séquence de séries d'échantillons à l'aide du gestionnaire « Handler Manager » et se déroule automatiquement (voir UserCom 13).

Volume nominal [mL]	Volume mesuré * [mL]	Différence absolu [ $\mu\text{L}$ ]	Ecart absolu [ $\mu\text{L}$ ]	Incertitude du dosage [%]
0.05	0.05022	0.22844	0.28883	0.4569
0.20	0.20032	0.31897	0.92769	0.1595
0.50	0.50002	0.02156	0.70194	0.0043
1.00	0.99965	-0.34705	1.26773	-0.0347
5.00	4.9977	-2.29599	3.81381	-0.0459
10.00	9.99413	-5.86388	6.20353	-0.0587

Tableau 1 : Précision du dosage du Liquid Handler à partir d'une burette pleine, c.-à-d. remplie de 50 mL d'eau désionisée et dégazée. Les dosages sont répétés 10 fois

Volume nominal [mL]	Volume mesuré * [mL]	Différence absolu [ $\mu\text{L}$ ]	Ecart absolu [ $\mu\text{L}$ ]	Incertitude du dosage [%]
0.05	0.04979	-0.20265	0.04763	-0.4053
0.20	0.19919	-0.80862	2.8103	-0.4053
0.50	0.49936	-0.63074	0.2746	-0.1262
1.00	0.99841	-1.59039	0.93667	-0.1591
5.00	4.99677	-3.22203	4.94846	-0.0645
10.00	9.99239	-7.60825	4.8697	-0.0761
15.00	14.98728	-12.71645	5.9108	-0.0848
30.00	29.9774	-22.51391	10.7234	-0.0751
50.00	49.96175	-38.24181	5.05866	-0.0765

Tableau 2 : Précision du dosage du Liquid Handler à partir d'une burette vide, c.-à-d. le volume aspiré est ensuite immédiatement dosé

\* Moyenne de 10 mesures

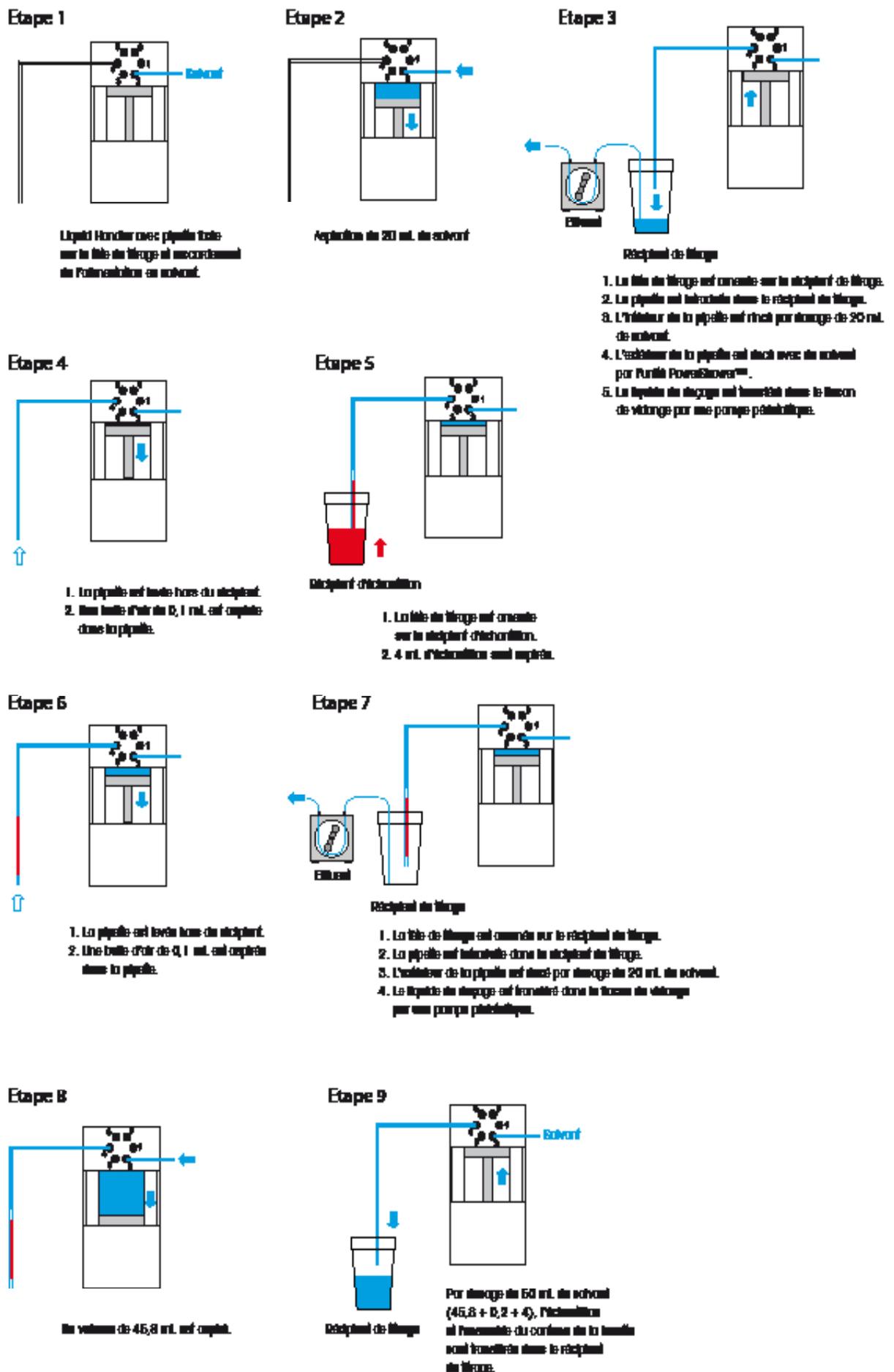


Figure 4 : Représentation schématique du processus de pipetage sur le Sample Handler

## Mesures pour une analyse fiable de la série d'échantillons

### Nettoyage et élimination

Un titrage est effectué à pH 11, l'indice d'acidité de l'échantillon est calculé en tenant compte de la valeur à blanc du solvant, puis la solution titrée est transférée dans le flacon de vidange. Le capteur et les accessoires sont de nouveau nettoyés par la PowerShower™ avec le mélange de solvants, la solution de rinçage est évacuée par aspiration et rejetée en continu dans le flacon de vidange. Une élimination fiable des résidus même colants, l'absence d'entraînement d'échantillon ou de l'obturation du diaphragme et donc la constance des performances du capteur sont ainsi garanties.

Etant donné que le mélange de solvants est transféré après chaque titrage et nettoyage dans un flacon de vidange placé sous une hotte, le plateau d'échantillons du Sample Handler est quasiment « exempt de solvant ». L'air du laboratoire n'est donc pas contaminé. Les récipients d'échantillons d'huile sont éliminés après l'aliquotage.

### Capteur

Après le titrage, le capteur est conditionnée sous agitation pendant une durée définie, dans le récipient C1 contenant le mélange de solvants puis dans le récipient C2 contenant de l'isopropanol et enfin dans l'eau du récipient C3. Ces mesures garantissent un nettoyage supplémentaire et la restauration de la couche hydratée de la membrane sensible au pH du capteur, c.-à-d., le capteur est entretenue en permanence pendant la série d'échantillons, ce qui augmente encore l'intégrité des résultats et prolonge la durée de vie du capteur. Avant le pipetage de l'échantillon suivant, le récipient de titrage est briève-

ment rincé avec le mélange de solvants afin d'éliminer l'eau adhérente.

### Alarmes

La réalisation conditionnelle de fonctions de méthodes intégrée dans le titreux Excellence T90 offre des possibilités qui contribuent fortement à la fiabilité d'analyse de séries importantes d'échantillons. Par exemple, après un nombre d'échantillons donné, le déroulement peut être interrompu par l'affichage d'un avertissement indiquant à l'utilisateur la nécessité de changer les solutions de conditionnement. Cette mesure garantit la qualité de « l'entretien intégré » du capteur.

### Fixation fiable des accessoires

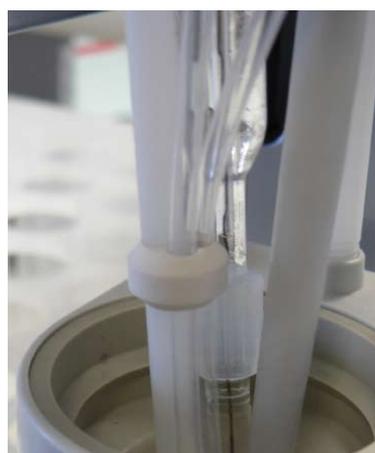
Lorsqu'on analyse un nombre d'échantillons aussi grand que ceux traités dans un laboratoire de contrôle de la qualité, les processus doivent se dérouler en totale sécurité. Afin que les tuyaux de dosage et d'aspiration soient toujours amenés avec fiabilité dans les récipients respectifs et n'entrent pas en contact avec l'agitateur à hélice ou le capteur, ils sont fixés à la pipette comme indiqué sur la figure 5 : mesure simple et très efficace.

### Conclusion

Le système automatique de titrage « T90 – Sample Handler – Liquid Handler » satisfait totalement aux exigences de la responsable de laboratoire. Grâce à la grande fiabilité et à la grande précision du Liquid Handler, elle peut se fier, la conscience tranquille, au mode particulier d'analyse des échantillons d'huile. La conception robuste du système assure un parfait fonctionnement, même dans le cas d'une très forte utilisation. La conception du passeur d'échantillons « Sample Handler » séduit par la flexibilité. Il est en effet possible de titrer des échantillons d'huile qui peuvent être pesés directe-



Figure 5 : Fixation des tuyaux de dosage et d'aspiration sur la pipette



ment dans le récipient de titrage en raison de leur très haute viscosité.

Le grand nombre de données est traité avec fiabilité par le logiciel LabX® titration. Dans une étape ultérieure d'extension, le « logiciel LabX® connect », déjà utilisé dans le gestionnaire du Sample Handler, assurera la connexion au système LIMS, l'objectif étant d'une part de préparer les séries d'échantillons par l'intermédiaire du LIMS et d'autre part d'y transférer directement les résultats.

Le système fonctionne avec fiabilité depuis son installation et sa simplicité d'utilisation est très appréciée. Il est ainsi possible de répondre à la question posée au début : le pipetage avec le Liquid Handler est une réelle alternative à la pesée !

# Good Titration Practice™ – solutions innovantes de maintenance pour des analyses correctes de titrage



Dr. H.-J. Muhr

**METTLER TOLEDO fournit depuis plus de 60 ans des produits novateurs aux entreprises industrielles et aux laboratoires. Toutefois, uniquement fabriquer des produits ne suffit pas. METTLER TOLEDO propose des solutions complètes, adaptées aux besoins spécifiques de chaque utilisateur. « Service clientèle » n'est pour nous pas un vain mot. Nos prestations de services et nos produits de maintenance de haute qualité contribuent à respecter les bonnes pratiques de titrage « Good Titration Practice™ » afin que vos investissements correspondent à vos objectifs et que les risques soient minimisés.**

Toute mesure comporte un risque, qui peut avoir des conséquences sur la qualité des produits. Si vous utilisez un titreur, évitez les erreurs de mesure en suivant les directives des « Good Titration Practice™ ». La justesse des analyses de titrage ne peut toutefois être obtenue qu'avec un personnel qualifié et des titresseurs maintenus et étalonnés dans les règles. Avec les produits de qualification et les services complémentaires tels que la vérification et la maintenance préventive, METTLER TOLEDO propose des solutions professionnelles qui garantissent des analyses correctes sur toute la durée de service du titreur.

dispositions légales ne sont pas uniquement une obligation pour les entreprises pharmaceutiques et biotechniques. En raison des exigences officielles, de plus en plus strictes, tous les fabricants certifiés ISO s'accordent la nécessité d'utiliser et de respecter des systèmes d'assurance de qualité.

Le contrôle continu de la qualité des produits à l'aide d'appareils d'analyse fait partie des tâches journalières. Le respect des dispositions officielles représente par contre un des plus grands défis. Des mesures sans erreur et précises sont ici un « must » absolu. Les erreurs, et les résultats erronés qui en découlent, peuvent nuire à la qualité du produit et dans le pire des cas, mettre en danger la sécurité du consommateur. Deux exemples d'application du titrage sont traités ci-dessous.

Le titrage Karl Fischer est régulièrement utilisé dans les laboratoires pour la détermination de la teneur en eau. Une teneur en eau limite donnée dans un produit évite une contamination microbologique, elle garantit au produit ses propriétés physiques requises telles que l'extensibilité, l'élasticité, la durabilité et la résistance.

L'importance du titrage est encore plus grande pour la détermination d'une concentration : une erreur peut provoquer un sous dosage ou un surdosage de la substance active, ce qui peut dans certaines conditions mettre en danger la santé, voire la vie des patients.

## Vos exigences

METTLER TOLEDO développe en permanence de nouvelles solutions de services pour répondre aux exigences toujours plus nombreuses. Pour les directives qui vous sont applicables, une traçabilité complète par une documentation détaillée est-elle nécessaire ? Ou avez-vous besoin uniquement d'une installation professionnelle et d'une mise en service immédiate de votre titreur ? Une qualification par METTLER TOLEDO et un choix important de services (voir tableau 1) couvrent vos divers besoins.

## Pourquoi et comment mon titreur est-il qualifié ?

Selon les nombreuses normes et directives de qualité, les procédés de fabrication et les méthodes d'analyse correspondantes doivent être contrôlés, une qualification (IQ/OQ) étant également nécessaire pour les appareils d'analyse eux-mêmes. Pour assister nos clients dans le respect de ces exigences, nous avons composé chez METTLER TOLEDO de produits de qualification pour titresseurs suivants :

- EQPac et IPac pour les titresseurs Excellence
- EQPac et IPac pour les titresseurs Compact KF
- IPac pour le titreur Compact G20 et le logiciel PC LabX®

Avec les produits de qualification IPac et EQPac, METTLER TOLEDO propose des solutions professionnelles de qualité, adaptées à vos exigences et au modèle de votre titreur.

Figure 1 : Titreur compact Karl Fischer avec la documentation IPac correspondante

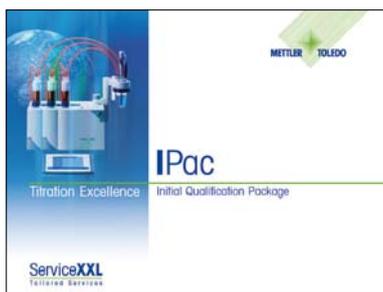


## Assurance qualité – un défi permanent

Les fabricants de biens de consommation doivent garantir la sécurité et la constante qualité de leurs produits. A cet effet, les prescriptions d'assurance qualité spécifiques à chaque domaine de produits doivent être strictement respectées. Ces

## Que signifient IPac et EQPac ?

Les IPac (Initial Qualification Packages, premier niveau de qualification) sont les solutions les plus simples et les plus rapides pour une qualification professionnelle d'appareils, correspondant aux directives. La qualification d'installation et de fonctionnement (Installation & Operational Qualification, IQ/OQ) est effectuée par des techniciens de services habilités et ayant une formation complète en usine, ceux-ci vous remettent à la fin de l'installation les documents de qualification correspondants. IPac permet une mise en service de l'appareil aussi simple que possible. En effet, les opérateurs peuvent travailler avec le titreur immédiatement après une initiation de base. IPac offre la possibilité de qualifier des systèmes déjà installés, ne possédant pas encore de qualification.



Les solutions de services EQPac (Equipment Qualification Package, qualification de l'équipement) concernent plus particulièrement le respect d'exigences strictes en raison des directives légales. Elles comprennent non seulement les documents de qualification selon les dispositions officielles, mais aussi la qualification professionnelle et l'étalonnage sur site. L'EQPac permet la qualification de votre titreur et vous disposez d'autre part d'un dossier complet dans lequel sont consignés tous les événements concernant votre titreur et son utilisation, pendant toute sa durée d'utilisation et jusqu'à sa mise au rebut. Cette solution complète de qualification vous libère des soucis relatifs à la conformité (fig. 2).

Exigences de l'utilisateur	Produit de service
Respect des directives	Services et documentation complets par des spécialistes de maintenance habilités et possédant une formation professionnelle
Documentation conforme aux exigences	Plans de qualification éprouvés
Résultats précis et fiables	Test général d'aptitude du système, basé sur les normes
Traçabilité complète des résultats	Tests de routine définis (PQ)
Niveau de performances constant	Méthode définie de routine pour la vérification
Collaborateurs qualifiés et mise en service immédiate	Formation de l'utilisateur
Étalonnage et certification	Vérification régulière des appareils (avec certification) par des spécialistes habilités de maintenance
Support et coûts de maintenance transparents	Plan de maintenance défini : parfait fonctionnement du titreur et coûts de maintenance totalement maîtrisés

Tableau 1 : Les solutions IQ/OQ pour titreurs satisfont à pratiquement toutes les exigences et apportent des avantages significatifs

## Seul un titreur vérifié fournit des résultats de mesure corrects

Le principal atout d'un instrument vérifié et qualifié est la garantie de l'exactitude des mesures du titreur pendant toute la durée de vie de ce dernier. Le contrôle régulier de la vérification ne fait pas l'objet de directives légales, mais fait partie des requis « bonnes pratiques de titrage » Good Titration Practice™ qui conseillent une vérification annuel des titreurs (fig. 3).

## Support client

Des formations professionnelles sur site vous apportent la sécurité et la compétence nécessaires à l'utilisation du titreur sans erreur de manipulation, qui pourraient entraîner des défaillances de l'appareil. Toutefois, les mesures permettant d'assurer un parfait fonctionnement du titreur sont loin d'être toutes exploitées. Une maintenance préventive régulière (si possible une fois par an) permet de réduire le risque de panne de l'appareil à un minimum. Les spécialistes habilités du service de maintenance de METTLER TOLEDO effectuent les interventions de



Figure 2 : Titreur Excellence avec classeur EQPac



Figure 3 : Mesures d'étalonnage sur le titreur Compact Karl Fischer

maintenance préventive dans les délais requis à l'aide d'une check-list préétablie. La palette de prestations de services proposée par METTLER TOLEDO garantit un parfait fonctionnement du titreur, la justesse et la traçabilité des résultats ainsi que le respect des directives légales.

# Nouvelles possibilités d'automatisation du titrage – efficace & fiable

L'automatisation des analyses d'échantillons n'apporte pas uniquement un gain de temps mais améliore également la sécurité. Etant donné que les échantillons sont automatiquement analysés, les utilisateurs peuvent se consacrer à d'autres activités. Une précision constante des analyses et l'absence de variations dues à de multiples intervenants améliorent non seulement la sécurité, mais aussi la répétabilité. METTLER TOLEDO offre de nouvelles possibilités astucieuses d'automatisation des analyses de titrage et permet ainsi d'augmenter l'efficacité et la sécurité.

## L'excellence encore améliorée : Titration Excellence, version 3.1

La version 3.1 des titrateurs Excellence T70 et T90 apporte une nouvelle dimension dans la flexibilité de l'automatisation et dans la simplicité d'utilisation :

- Assistance complète par le nouveau Liquid Handler. Le T90 peut même piloter séparément deux Liquid Handler. Deux processus très automatisés peuvent ainsi fonctionner indépendamment l'un de l'autre ou en mode synchronisé.
- Connexion d'appareils externes, notamment d'appareils de mesure de la masse volumique, de l'indice de réfraction ou de la turbidité, par l'interface intelligente RS. Il est par exemple possible d'importer et d'exporter les résultats, le titreur Excellence constituant le cœur

d'un système complet de mesures multiparamètres.

- Le mode « Analyse de boucle infinie » permet de poursuivre à l'infini une série d'échantillons. Les échantillons sont simplement positionnés et l'analyse démarre automatiquement. Le Liquid Handler permet même le prélèvement automatique des échantillons, p. ex. par une instruction RS ou en fonction du temps – sans intervention aucune de l'utilisateur.
- De nombreuses améliorations intelligentes rendent tous les titrateurs Excellence encore plus simples d'utilisation, plus efficaces et plus sûrs.

Les titrateurs Excellence existants peuvent très facilement être actualisés en version 3.1 – METTLER TOLEDO se tient à votre disposition pour plus d'informations.

## Prélèvement automatique pour le titrage : le Liquid Handler

Le système automatique de dosage ouvre de nouveaux horizons dans le domaine du titrage automatique ; en effet, il assure une tâche importante en analytique : l'aliquotage reproductible d'un fluide ou d'une solution d'échantillon.

- Dosage ou pipetage flexible, automatique, des échantillons, piloté par la méthode du titreur.
- Le robuste Liquid Handler et les titrateurs Excellence permettent d'automatiser facilement les applications les plus diverses.

Consultez également l'article « Pipetage avec le Liquid Handler » du présent numéro UserCom !

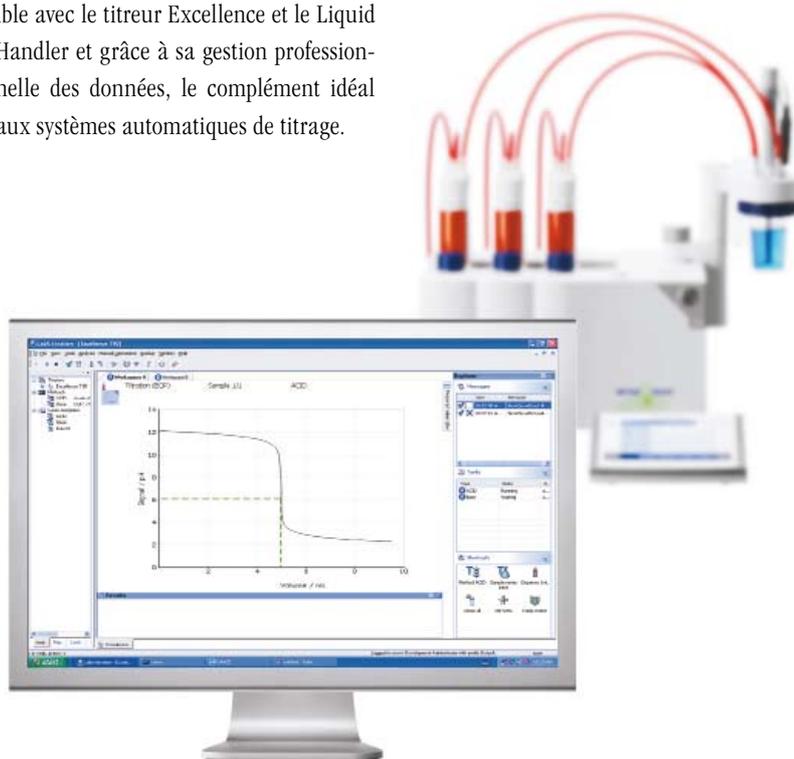


### Smart–Smarter–Smartcodes™ : LabX® titration Version 3.1

Le logiciel performant pour PC pilote tous les titreur Excellence et Compact et offre des avantages supplémentaires, par exemple en ce qui concerne les systèmes automatiques :

- Les échantillons étiquetés d'un Smart-code™ peuvent être simplement posés sur le passeur d'échantillons Rondo. LabX® pro saisit alors automatiquement les Smartcodes™ et démarre la bonne méthode de titrage. Toute intervention est ainsi évitée et la sécurité encore améliorée.
- L'instruction du LabX®, associé au titreur Excellence T90, permet l'exécution automatique sur le PC d'actions les plus diverses, relatives au déroulement du titrage : par exemple, l'envoi automatique d'un courrier électronique si un résultat est hors des tolérances.

LabX® titration 3.1 est totalement compatible avec le titreur Excellence et le Liquid Handler et grâce à sa gestion professionnelle des données, le complément idéal aux systèmes automatiques de titrage.



Le système automatique de titrage en service : titreur Excellence T90, passeur d'échantillons Rondo 20, Liquid Handler et LabX® pro titration

# Titration One Click® – simple & fiable

Le nouveau titreur Compact G20 associe simplicité et fiabilité dans un même appareil. Le G20 a été spécialement développé pour des applications de base ; grâce à l'interface utilisateur inédite « One Click® » et le concept « Plug & Play » des accessoires, son utilisation est aussi simple que possible. Le passeur d'échantillons permet d'analyser automatiquement jusqu'à 9 échantillons. Le logiciel pour PC « LabX® light titration » propose un archivage sûr des données ainsi qu'une gestion efficace des résultats.

## Titration One Click®

Le grand écran tactile couleur de l'interface utilisateur One Click® est intuitif et permet une rapide prise en main. Chaque utilisateur dispose de sa propre page d'accueil, avec son propre choix de langue et ses boutons de raccourci, qui permettent l'exécution de processus de routine par simple pression de touche.

## Utilisation fiable et installation rapide

Le réactif et le capteur sont automatiquement détectés après la connexion au titreur et toutes les données importantes sont enregistrées sur la puce des burettes ou du capteur. Les erreurs lors de l'installation de ces ressources ne sont plus d'actualité. « Plug & Play » – un titrage fiable peut être aussi simple que cela.

## Automatisation compacte et simple

L'unité automatique de titrage Rondolino est très facilement installée et ne prend que très peu de place. Les différents échantillons et les séries comportant jusqu'à neuf échantillons sont traités avec rapidité et fiabilité.

## Utilisation sûre des produits chimiques

L'utilisateur est protégé du contact avec les produits chimiques liquides grâce au gestionnaire de solvants « Solvent Manager ». Totalement pilotée par le titreur, la vidange par pompage des réactifs s'effectue après le titrage sans intervention de l'utilisateur.

## Résultats fiables grâce au test de capteur

Le test du capteur conforme aux bonnes pratiques de laboratoires, effectué avant le titrage, permet d'assurer que le capteur correspond aux spécifications prédéfinies. La fiabilité du titrage est ainsi améliorée et une excellente répétabilité de l'analyse est assurée.

## Enregistrement des données dans le logiciel pour PC

Le logiciel pour PC « LabX® light titration » permet un contrôle total du G20, un archivage sûr dans la base de données, une gestion efficace des résultats avec contrôle graphique et filtre de recherche individuels. L'interface utilisateur conviviale basée sur Windows® ainsi que le système d'aide en ligne permettent à l'opérateur d'utiliser avec fiabilité et sécurité le G20, par l'intermédiaire du logiciel « LabX® light titration ».



# SevenGo Duo™ – sécurité et fiabilité grâce aux appareils multiparamètres intelligents

Les trois nouveaux appareils de mesure multiparamètres portatifs possèdent des fonctions pour la détermination du pH, de la conductivité, de l'oxygène dissous (DO) ainsi que la mesure directe des ions par électrodes sélectives (ISE). Le gestionnaire intelligent d'électrode (ISM®) et le guidage par menu, en plusieurs langues, offrent une fiabilité maximale des résultats et une ergonomie étudiée. Le boîtier du SevenGo Duo™, robuste et étanche à l'eau est aussi bien adapté à des conditions d'utilisation extrêmes qu'à l'environnement du laboratoire.

## Gamme

- Le SG23 est un appareil à deux canaux de mesure pH et conductivité, pour les opérations de routine.
- L'appareil de mesure professionnel multiparamètres SG78 combine toutes les fonctions de mesure du pH et de la conductivité, avec un mode complet pour la détermination de la concentration en ions.
- L'appareil de mesure professionnel multiparamètres SG68 mesure les paramètres importants tels que le pH, les ions et l'oxygène dissous.

## Fonctions performantes de sécurité et utilisation intuitive

- Affichage en texte intégral, avec guide par menus en dix langues, des SG68 et SG78 pour une utilisation très intuitive.
- Nombreuses fonctions de sécurité, telles que le rappel de calibrage, la protection par mot de passe, le contrôle des seuils et les modes de travail et expert.
- Fonctions BPL pour l'enregistrement des ID de l'utilisateur, des échantillons, de l'électrode, de la date et de l'heure.

## Évitez les erreurs et gagnez du temps grâce à la gestion intelligente des capteurs (ISM®)

- Identification correcte de l'électrode : détection automatique et affichage du type et du numéro de série de l'électrode.
- Enregistrement des données d'étalonnage avec la date et l'heure dans l'électrode. Cette fonction apporte

une sécurité supplémentaire lors du transfert de l'électrode sur un autre appareil.

- Affichage des cinq derniers calibrages et de la température maximale à laquelle l'électrode a été soumise afin d'optimiser la disponibilité de l'appareil.
- Le certificat d'usine peut être à tout moment contrôlé et imprimé.

## Accessoires professionnels pour appareils de mesure professionnels

- Toutes les électrodes importantes pour la mesure du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous sont à présent disponibles en version ISM®.
- Une housse de protection en caout-

chouc assure une protection optimale contre les chocs et les coups.

- La valise robuste et compacte « Field Compact Case » protège votre équipement SevenGo Duo™ pendant le transport et permet également le rangement de tous les accessoires, câbles et électrodes compris.

## Pour de plus amples informations

Visualisez notre simulation 3D du SevenGo Duo pro™ SG78 :

[www.moreabout7.com](http://www.moreabout7.com)



# Publications

Nos chimistes de l'équipe AnaChem support applicatif ont rédigé plusieurs publications et une série de brochures d'applications pour assister la clientèle la mise en place de nouvelles techniques d'analyses. Chaque brochure porte soit sur un secteur particulier de l'industrie (par ex. papier et cellulose, pétrole et boissons), soit sur un titre ou une technique d'analyse. Toutes les publications figurent sur la liste ci-dessous avec leur numéro de commande. Vous les obtiendrez auprès de votre agence locale METTLER TOLEDO.

Publications, tirés à part et applications	allemand	anglais
Basics of Titration	51725007	51725008
Fundamentals of Titration	704152	704153
Applications Brochure KF Food, Beverage, Cosmetics	724477	
Applications Brochure 2 Various Methods	724556	724557
Applications Brochure 5 Determination in Water	51724633	51724634
Applications Brochure 6 Direct measurement with ISE	51724645	51724646
Applications Brochure 7 Incremental Techniques with ISE	51724647	51724648
Applications Brochure 8 Standardization of titrants I	51724649	51724650
Applications Brochure 9 Standardization of titrants II	51724651	51724652
Applications Brochure 10 Selected METTLER TOLEDO methods for Specialty Chemicals Market Segment		51725073
Applications Brochure 11 Gran evaluation DL7x	51724676	51724677
Applications Brochure 12 Selected Applications DL50	51724764	51724765
Applications Brochure 13 Nitrogen Determination by Kjeldahl	51724768	51724769
Applications Brochure 14 GLP in the Titration Lab	51724907	51724908
Applications Brochure 15 Guidelines for Result Check	51724909	51724910
Applications Brochure 16 Validation of Titration Methods	51724911	51724912
Applications Brochure 17 Memory card "Pulp and paper"		51724915
Applications Brochure 18 Memory card "Standardization of titrants"	51724916	51724917
Applications Brochure 19 Memory card "Determination in Beverages"	51725012	51725013
Applications Brochure 20 Petroleum		51725020
Applications Brochure 22 Surfactant Titration	51725014	51725015
Applications Brochure 23 KF Titration with DL5x		51725023
Applications Brochure 24 Edible oil and fat		51725054
Applications Brochure 25 Pharmaceutical Industry	51710070	51710071
Applications Brochure 26 METTLER TOLEDO Titrators DL31/38 *	51709854	51709855
Applications Brochure 27 KF Titration with Homogenizer		51725053
Applications Brochure 32 METTLER TOLEDO Titrators DL32/39	51725059	51725060
Applications Brochure 33 METTLER methods for DL15, DL22 F&B and DL28		51725065
Applikationsbroschüre 34 Selected METTLER TOLEDO Methods for Titration Excellence T50, T70, T90		51725066
Applications Brochure 36 Selected METTLER TOLEDO Methods for Biofuel Analysis		51725070
Applications Brochure 37 Selected Water Analysis Methods for Titration Excellence line		51725072
Applications Brochure 38 Karl Fischer methods for water content determination		51725075
Applications Brochure 40 Automatic Pipetting and Dosing with Liquid Handler		51725111

\* Egalement en français (51709856), espagnol (51709857) et italien (51709858)

## Rédaction

METTLER TOLEDO AG, Analytical  
Sonnenbergstrasse 74  
CH-8603 Schwerzenbach, Suisse  
Tél. ++41 44 806 7711  
Fax ++41 44 806 7240  
Internet : [www.titration.net](http://www.titration.net)

## Auteurs

Y. Tattevin, V. Tai, K. Sägger, A. Stütz,  
M. Wild, T. Fossum, S. Vincent, Dr. D. Widmer,  
A. Aichert, Dr. H.-J. Muhr, L. Candreia

## Mettler-Toledo AG, Analytical

Postfach, CH-8603 Schwerzenbach  
Tél. ++41 44 806 73 87  
Fax ++41 44 806 72 60

[www.mt.com](http://www.mt.com)

Pour plus d'information