

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 504 680

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 08829**

(54) Procédé et appareillage pour les analyses et les titrages électrochimiques automatiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 31/16, 27/26.

(22) Date de dépôt 28 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 29-10-1982.

(71) Déposant : TACUSSEL Jacques, résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Tacussel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

- 1 -

Les opérations d'analyse électrochimique par titrage potentiométrique s'effectuent en faisant réagir une espèce titrante avec l'espèce (ou les espèces) à titrer et en suivant les équilibres ioniques au moyen d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence. La courbe représentative 5 de la fonction $E = f(V)$, dans laquelle E est la différence de potentiel entre les électrodes et V la quantité d'espèce titrante ayant réagi avec l'espèce (ou les espèces) à titrer présente des points remarquables (points d'inflexion) pour des rapports définis entre les quantités de l'espèce (ou des espèces) à titrer et de l'espèce titrante.

10 Dans l'état actuel de la technique :

- l'espèce titrante est introduite dans le milieu réactionnel, soit à vitesse constante, soit à vitesse asservie et en particulier asservie aux caractéristiques de la courbe $E = f(V)$; cette addition a lieu, soit de manière continue, soit par incrément discrets ;

15 - l'exploitation des informations acquises au fur et à mesure de l'opération est effectuée, soit par traitement analogique continu, comme par exemple dans le brevet n° 2 293 712 du déposant, soit à partir des coordonnées de points déterminés de la courbe $E = f(V)$, ces points étant définis par une condition particulière que doit remplir l'une de leurs coordonnées, par 20 exemple de correspondre à des quantités d'espèce titrante successives présentant entre elles des différences constantes, ou encore d'être séparés par des différences de potentiel égales entre deux points consécutifs.

Les techniques qui viennent d'être rappelées permettent d'obtenir 25 des résultats satisfaisants dans un assez grand nombre de cas, mais, du fait de l'extension des besoins analytiques, de l'exigence de plus en plus grande des utilisateurs et de la complexité croissante des dosages à effectuer, elles se sont révélées insuffisantes au cours des dernières années, particulièrement en ce qui concerne la précision, la rapidité, et la possibilité de séparer des espèces de propriétés voisines (par exemple des fonctions acides 30 dont les valeurs de pK_A diffèrent de moins de deux unités environ). Dans ces conditions, il s'est avéré nécessaire de créer un appareillage et un procédé opératoire nouveaux, présentant des performances supérieures à celles des appareils réalisés jusqu'à ce jour, notamment en ce qui concerne l'aptitude à 35 séparer des fonctions caractérisées par des valeurs de pK rapprochées, ainsi que la précision des résultats et la vitesse de fonctionnement.

L'invention décrite ci-après concerne un tel appareillage ainsi que les procédés opératoires mis en oeuvre pour son fonctionnement. L'appareillage est composé :

- d'une part des éléments qui permettent de définir, de mesurer et 40 de conserver les coordonnées d'un certain nombre de points de la courbe

- 2 -

$$E = f(V) ;$$

- d'autre part des éléments qui, à partir des valeurs ainsi conservées, assurent la mise en forme (lissage) de la courbe de titrage, le calcul de sa dérivée, la recherche des points d'infexion, le calcul des résultats, 5 l'affichage des conditions initiales et des résultats de calcul exprimés en normalité ou en concentration, ainsi que le tracé des courbes de titrage et l'impression des résultats de calcul ;

- enfin de claviers à touches reliés à une mémoire sauvegardée (dont le but est de conserver, d'une opération à une autre, certaines des 10 données introduites par les claviers), ce dernier ensemble étant connecté aux éléments précédents de manière à permettre à l'opérateur de leur transmettre les précisions nécessaires sur les conditions opératoires et d'une manière générale toutes les données qui définissent les commutations internes à effectuer, la nature et l'ordre des opérations à exécuter, etc.

15 Le processus opératoire selon lequel fonctionnent les éléments énumérés ci-dessus est caractérisé par le fait que les valeurs de la différence de potentiel entre les électrodes de mesure d'une part, et les valeurs de la quantité d'espèce titrante introduite dans le milieu d'autre part, mesurées dans les unités appropriées, sont surveillées d'une façon continue et traduites en signaux électriques proportionnels ; ces signaux sont combinés (par exemple par addition au moyen d'un circuit électronique, dont il existe diverses réalisations pratiques d'usage courant) et le résultat de cette combinaison est comparé à une valeur choisie initialement par l'opérateur.

Lorsqu'il y a égalité avec cette valeur, les valeurs de la différence de potentiel entre les électrodes et de la quantité d'espèce titrante correspondante sont mesurées et transmises à des circuits de l'appareillage, chargés de leur conservation, en vue des processus ultérieurs.

30 Ce procédé se différencie des procédés utilisés jusqu'alors (y compris de ceux dans lesquels un certain nombre de points discrets de la courbe sont sélectionnés en fonction de valeurs particulières, soit de la quantité d'espèce titrante additionnée, soit de la différence de potentiel entre les électrodes, soit du temps, soit de toute autre variable) par le fait que la condition à remplir pour qu'un point destiné à définir la courbe de titrage soit pris en compte concerne à la fois la quantité d'espèce titrante et la 35 différence de potentiel entre les électrodes.

La figure 1 représente le schéma d'une réalisation pratique permettant la mise en oeuvre de ce processus au moyen des éléments d'appareillage affectés aux opérations de définition, de mesure, et de conservation, des coordonnées des points de la courbe qui satisfont à la condition fixée par 40 l'opérateur. Dans la forme décrite, cette partie de l'appareillage permet

- 3 -

d'effectuer des titrages volumétriques en introduisant l'espèce titrante dans le liquide à titrer (1), qui est contenu dans le récipient (2), au moyen d'une burette à piston (7), par exemple du type décrit dans le brevet n° 2 277 332 du déposant. Cette burette comporte notamment un tube de sortie du réactif titrant (8), et une sortie (9) de signaux électriques (par exemple, soit une tension continue proportionnelle à la quantité de réactif délivrée depuis le début du titrage, soit des impulsions dont le nombre est proportionnel à ladite quantité de réactif). Le tube de sortie du réactif titrant est terminé par une pointe effilée, plongée dans le liquide (1).

10 Par ailleurs, on immerge dans ledit liquide deux électrodes formant un couple de mesure : d'une part une électrode indicatrice (3), d'autre part une électrode de référence (4). Ces deux électrodes sont réunies à un amplificateur (5) à entrée électrométrique. Le signal de sortie de cet amplificateur peut être, soit un signal analogique, soit un signal numérique. Ce signal est appliqué d'une part à un système d'acquisition des points (10), d'autre part à un système d'asservissement de vitesse (6).

Le rôle du système d'acquisition des points (10) est notamment de déterminer, en fonction des instructions données par l'opérateur, la valeur des intervalles et le nombre des points de la courbe dont les coordonnées 20 respectivement relatives à la quantité d'espèce titrante V (c'est à dire l'abscisse x) et à la différence de potentiel E entre les électrodes de mesure (c'est à dire l'ordonnée y) seront mesurées avec précision et conservées dans un dispositif de mémorisation (11), par exemple une mémoire à semi-conducteurs.

25 Pour des raisons d'ordre pratique, il n'est possible de stocker les coordonnées que d'un nombre fini de points de la courbe de titrage ; ce nombre doit être suffisant pour permettre de définir la courbe avec une précision assez grande, mais pas trop élevé pour ne pas nécessiter une trop grande capacité de mémoire, ni entraîner une durée excessive de l'opération.

30 Le fonctionnement des éléments de l'appareillage qui viennent d'être décrits est le suivant :

- une tension de commande E_V en provenance du dispositif d'asservissement de vitesse (6) est appliquée à la burette volumétrique (7) de manière à produire le déplacement du piston à la vitesse correspondant au débit 35 d'espèce titrante désiré ; l'espèce titrante est acheminée par le conduit (8) qui assure son introduction dans le milieu à titrer (1).

- en même temps que l'espèce titrante est débitée, la burette délivre sur la sortie (9) un signal proportionnel au débit, qui peut être, par exemple, soit une tension analogique, soit des impulsions, à raison d'une

- 4 -

impulsion pour un volume unitaire donné de réactif.

- au fur et à mesure que l'espèce titrante est introduite dans le milieu à titrer (1), et réagit avec lui, la différence de potentiel entre les électrodes (3) et (4) évolue ; sa valeur instantanée est mesurée par l'amplificateur (5), dont le signal de sortie peut être, selon le mode de fonctionnement adopté, et notamment selon la structure et les caractéristiques du système de définition et d'acquisition des points (10), soit un signal analogique, soit un signal numérique.

L'invention est basée sur une combinaison et un mode de fonctionnement nouveaux des divers éléments d'appareillage (1) à (10) précédemment décrits, et sur leur association aux autres éléments de l'ensemble. Au lieu d'opérer, comme il est fait dans l'état actuel de la technique, en prenant en compte la différence de potentiel entre les électrodes d'une manière continue ou à des intervalles égaux de volume, de temps, ou de différence de potentiel, on prend simultanément en considération deux de ces grandeurs (la différence de potentiel et la quantité d'espèce titrante) pour définir la position des points de la courbe de titrage qui seront acquis, en vue de tirer parti de cette courbe, de manière automatique ou manuelle, pour effectuer l'analyse du produit (1).

Les figures 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, illustrent la répartition des points obtenue, dans différentes conditions opératoires, en utilisant un système de titrage tel que décrit dans la présente demande de brevet. Ce système (qui est schématisé par la figure 8) comporte, en plus des éléments (1) à (11) de la figure 1, les éléments (12), (13) et (14) qui seront décrits ci-après, et une unité imprimante graphique (15) ; le système peut être réglé pour que l'imprimante trace, soit une courbe continue, soit des points discrets. Pour les graphes des figures 2 à 7 et 9, les réglages ont été choisis de telle manière que les points discrets, même dans les parties où ils sont le plus rapprochés, restent distincts des points immédiatement voisins.

Ces figures correspondent toutes au même type de titrage : l'addition d'une solution titrée d'une base à une prise d'essai d'un acide titré. On a opéré de la façon suivante (se reporter à la figure 1) ;
- la prise d'essai (1) contenue dans le récipient (2) était constituée par 0,5 ml d'acide chlorhydrique, HCl, 10^{-1} N ;
- l'espèce titrante, contenue dans la burette volumétrique (7) était constituée par une solution d'hydroxyde de baryum, Ba(OH)₂, environ $0,22 \cdot 10^{-2}$ N ;
- l'électrode indicatrice (3) était une électrode de verre de construction blindée ;

- 5 -

- l'électrode de référence (4) était une électrode Hg/Hg₂Cl₂/KCl (sat.) ;

la capacité de la seringue de la burette volumétrique (7) était de 5 ml ;

5 - le gain de l'amplificateur (5) était réglé de telle manière que l'axe des ordonnées puisse être gradué directement en valeurs de pH, soit, dans le présent cas, de pH = 3,0 environ à pH = 11,35 environ.

10 - l'espacement des graduations de l'axe des abscisses, grâce au choix d'un facteur de conversion approprié, était tel que le volume de la seringue (5 ml) corresponde exactement à la largeur disponible sur le diagramme.

15 On remarquera que les valeurs de pH de départ (3,03 - 3,01 - 2,99 - 3,06 - 3,03 - 3,01) et de fin de l'opération (11,34 - 11,35 - 11,35 - 11,35 - 11,33 - 11,36) présentent une légère dispersion. Les variations observées sont dues notamment aux petites erreurs possibles sur les prises d'essai, à l'influence du CO₂ atmosphérique, aux fluctuations du potentiel de "standardisation" de l'électrode de verre et du potentiel de jonction de l'électrode de référence, etc.

20 La partie du système qui est schématisée sur la figure 1 peut être réalisée en faisant usage de solutions, soit analogiques, soit numériques.

Dans le premier cas, la burette volumétrique (7) est équipée de manière à délivrer sur sa sortie (9) une tension continue analogique, par exemple nulle lorsqu'aucune quantité d'espèce titrante n'a encore été débitée, et de + 5V lorsque le piston de la seringue est arrivé en fin de course utile ; l'amplificateur (5) est du type linéaire à gain réglable et délivre sur sa sortie une tension continue, proportionnelle à la différence de potentiel entre les électrodes qui est appliquée à son entrée. Ces tensions sont appliquées à un ensemble de comparaison et de commande qui est inclus dans le système d'acquisition des points (10).

30 La figure 1 a représenté le schéma d'une réalisation possible de cet ensemble. Les tensions de sortie en provenance de l'amplificateur (5) et du dispositif d'addition de l'espèce titrante (7) sont appliquées aux entrées E_E et E_T, et par l'intermédiaire des interrupteurs S₁₀₀, S₁₀₂ et S₁₅₀, S₁₅₂ (par exemple des interrupteurs électroniques à effet de champ), aux circuits de mémorisation M₁₀₁, M₁₀₃ et M₁₅₁, M₁₅₃. Ces circuits sont composés, comme il est indiqué sur la figure, dans le cadre en pointillé M, d'un condensateur C et d'un amplificateur opérationnel A (cet amplificateur doit posséder une grande impédance d'entrée ; cette condition est satisfaite si l'on utilise, par exemple, un amplificateur avec étage d'entrée équipé de transistors

- 6 -

à effet de champ). Les tensions ainsi mises en mémoire sont appliquées aux circuits différentiels composés, selon un montage en soi connu, respectivement des résistances de même valeur R_{104} , R_{105} , R_{106} , R_{107} (par exemple $10\text{K}\Omega \pm 0,1\%$) et de l'amplificateur opérationnel A_{108} pour la voie recevant le signal proportionnel à la différence de potentiel entre les électrodes, et des composants correspondants R_{154} , R_{155} , R_{156} , R_{157} , A_{158} pour la voie recevant le signal proportionnel à la quantité d'espèce titrante. Les signaux de sortie des amplificateurs A_{108} et A_{158} sont additionnés, au moyen d'un montage en soi connu, constitué des résistances R_{109} , R_{159} , R_{111} et de l'amplificateur opérationnel A_{110} . Le signal de sortie de ce dernier est comparé avec une tension E_Δ , au moyen de deux résistances R_{112} et R_{113} dont le point commun est réuni, à travers l'interrupteur S_{115} , à l'une des entrées de l'amplificateur A_{114} dont l'autre entrée est réunie à la masse ; entre ces deux entrées est branché un condensateur de mise en mémoire.

15 Les interrupteurs S_{100} , S_{102} , S_{150} , S_{152} , S_{115} , sont commandés séquentiellement, selon un procédé en soi connu, à une fréquence convenable, par exemple en synchronisme avec la fréquence du réseau. Le tableau ci-dessous indique le diagramme des temps :

		t_0	t_1	t_2	t_3	
20	S_{100}	:	X	:	X	:
		:	:	:	:	:
	S_{102}	:	X	:	0	:
		:	:	:	:	:
	S_{150}	:	X	:	X	:
		:	:	:	:	:
	S_{152}	:	X	:	0	:
		:	:	:	:	:
	S_{115}	:	0	:	0	:
		:	:	:	:	:
25	E_v	:	0	:	X	:
		:	:	:	:	(X signifie que $E_v > 0$)
		:	:	:	:	

A l'instant t_0 , les interrupteurs S_{100} et S_{102} , S_{150} et S_{152} sont fermés ; les tensions de sortie des amplificateurs A_{108} et A_{158} sont nulles, de même que la tension de sortie de l'amplificateur A_{110} ; le commutateur S_{115} est ouvert. A l'instant t_1 les interrupteurs S_{102} et S_{152} sont ouverts, tandis que la tension de commande E_v est appliquée à la burette volumétrique (se reporter à la figure 1) ; du fait de l'addition d'espèce titrante dans le milieu réactionnel, les tensions E_E et E_T varient. A l'instant t_2 , tous

- 7 -

les interrupteurs sont ouverts ; la tension de sortie ΔE de l'amplificateur A₁₀₈ est alors égale à la différence entre la valeur initiale E_{T_0} et la valeur à l'instant t_2 , E_{T_2} , de la différence de potentiel entre les électrodes ; de même la tension de sortie ΔV est égale à la différence entre les valeurs correspondantes E_{V_0} et E_{V_2} de la différence de potentiel proportionnelle à la quantité d'espèce titrante additionnée. A l'instant t_3 l'interrupteur S₁₁₅ est fermé, et le condensateur C se charge à la tension $a\Delta E + b\Delta V$, les valeurs de a et de b dépendant des valeurs des résistances R₁₀₉ et R₁₅₉ ; cette tension est amplifiée par l'amplificateur opérationnel à grande impédance d'entrée A₁₁₄, dont le signal de sortie S servira pour commander des interrupteurs (par exemple des interrupteurs électroniques à effet de champ) assurant l'échantillonnage des coordonnées E_T et E_V , et leur stockage en mémoire.

Si le gain de l'amplificateur A₁₁₄ est grand et si $R_{112} = R_{113}$, lesdits interrupteurs seront commandés lorsque la condition :

$$15 \quad a\Delta E + b\Delta V \pm \epsilon = E_\Delta$$

sera remplie (selon la polarité des signaux, $a\Delta E + b\Delta V$ doit être, soit très légèrement supérieur, soit très légèrement inférieur à E_Δ pour que les interrupteurs passent de la condition "ouvert" à la condition "fermé", ou inversement). Il découle de ce qui précède que, plus la valeur de E_Δ est petite, plus les points échantillonnés sur la courbe de titrage sont rapprochés.

Si l'on supprime le signal E_T , l'espacement des points est déterminé uniquement par le signal E_V : les points successifs correspondent alors à des échelons de quantité d'espèce titrante égaux. De la même manière, si l'on supprime le signal E_V , les points successifs correspondent à des échelons de différence de potentiel égaux.

On peut également intercaler aux points Q et Q' des amplificateurs non linéaires ayant une caractéristique de transfert entre le signal d'entrée e_e et le signal de sortie e_s du type $e_s = e_e^2$, et au point R un amplificateur non linéaire de caractéristique inverse, $e_s = \sqrt{e_e}$; le signal disponible à la sortie de l'amplificateur A₁₁₀ est alors égal à $\sqrt{a\Delta E^2 + b\Delta V^2}$.

On peut enfin supprimer l'amplificateur A₁₁₀ et les résistances qui lui sont associées, l'amplificateur A₁₁₄ et les composants qui lui sont associés, et faire suivre chacun des amplificateurs A₁₀₈ et A₁₅₈ d'un amplificateur monté de la même manière que l'amplificateur A₁₁₄, les sorties de ces derniers amplificateurs étant réunies aux entrées d'une porte "OU" dont la sortie commande les interrupteurs d'échantillonnage des coordonnées. Par un choix convenable de la polarité des signaux, on peut alors obtenir l'une des relations : $\sup(a\Delta E, b\Delta V) \pm \epsilon = E_\Delta$ ou $\inf(a\Delta E + b\Delta V) \pm \epsilon = E_\Delta$.

L'ensemble de comparaison et de commande et le système d'acquisi-

- 8 -

tion des points (10) peuvent également être réalisés de manière à traiter des signaux non plus analogiques mais numériques ; il ne comporte alors que des composants de type dit logique. Une telle réalisation permet de réduire le nombre de composants et d'accroître la fiabilité, par rapport à la solution analogique décrite ci-dessus. Pour ces raisons, elle constitue un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention.

La figure 1b illustre l'organisation des différentes sections d'une réalisation numérique possible du système, donnée à titre d'exemple non limitatif. Les signaux en provenance de l'amplificateur (5) et de la burette volumétrique (7), signaux qui sont de nature numérique, sont appliqués aux entrées E_E et E_V de l'ensemble de comparaison et de commande inclus dans le système d'acquisition des points (10). L'amplificateur (5), dont le gain est réglable, comporte un convertisseur analogique/numérique à la sortie duquel la tension mesurée est présentée à chaque instant sous forme d'un nombre N_E , par exemple binaire. Ce nombre est égal à la différence de potentiel E entre les électrodes, multipliée par un facteur de proportionnalité a , soit aE . La burette volumétrique (7) fournit sur sa sortie (9) une impulsion pour chaque unité de volume d'espèce titrante délivrée (la burette décrite dans le brevet n° 2 277 332 cité précédemment comporte une telle disposition) ; ces impulsions sont appliquées à un diviseur réglable (300) puis à un compteur numérique (301) à la sortie duquel le nombre d'unités de volume est présenté sous forme d'un nombre N_V , également binaire, si tel est le cas pour celui fourni par le voltmètre (5). Les deux nombres N_E et N_V sont additionnés par le circuit additionneur (302) ; le nombre $N_E + N_V$ disponible à la sortie dudit circuit additionneur, qui est proportionnel à $aE + bV$, est appliqué à un registre de stockage (303) dont la sortie est réunie à un deuxième circuit additionneur (304), auquel on applique par ailleurs un nombre N_Δ . La sortie de ce dernier circuit additionneur est réunie à l'une des entrées d'un circuit comparateur (305) dont l'autre entrée est réunie à la sortie du circuit additionneur (302).

L'additionneur (302), le registre de stockage (303), l'additionneur (304) et le comparateur (305) sont commandés séquentiellement, selon un procédé en soi connu, en appliquant à leur entrée "enable" un signal d'horloge d'une fréquence convenable, par exemple en synchronisme avec la fréquence du réseau. Le tableau ci-après indique le diagramme des temps :

		t_0	t_1	t_2	t_3	
E_{n_1}		:	:	:	:	
		1	0	0	1	
E_{n_2}		:	:	:	:	
		0	1	0	0	
E_{n_3}		:	:	:	:	
		0	0	1	0	
5	E_{n_4}	:	:	:	:	
		0	0	0	1	
E_v		X	X	X	0	(X signifie que $E_v > 0$)
		:	:	:	:	

(l'état 1 d'une entrée "enable" est celui pour lequel le circuit exécute la fonction auquel il est destiné).

A l'instant t_0 le signal appliqué à l'entrée E_E et les impulsions appliquées à l'entrée E_V (ces dernières après division s'il y a lieu, et comptage par le compteur (301)) sont prises en compte et additionnées par le circuit additionneur (302). On dispose alors à sa sortie d'un nombre $N_{E_0} + N_{V_0}$ qui est proportionnel, comme il a été indiqué ci-dessus, à la somme $aE + bV$, soit à l'instant t_0 , à $aE_0 + bV_0$. Par ailleurs, la tension de commande E_v est appliquée à la burette volumétrique (se reporter à la figure 1) ; du fait de l'addition d'espèce titrante dans le milieu réactionnel, les nombres N_E et N_V , qui sont proportionnels à la différence de potentiel entre les électrodes et au volume d'espèce titrante additionné, varient. A l'instant t_1 , le nombre $N_{E_1} + N_{V_1}$ est pris en compte et stocké dans le registre (303). A l'instant t_2 , le circuit additionneur (304) effectue la somme des nombres $N_{E_0} + N_{V_0}$ et N_Δ . A l'instant t_3 le circuit additionneur (302) exécute la somme des nouvelles valeurs instantanées de N_E et N_V , soit $N_{E_1} + N_{V_1}$, somme qui est proportionnelle à $aE_1 + bV_1$; ce nombre est comparé avec la somme $N_{E_0} + N_{V_0} + N_\Delta$. Si les deux nombres sont égaux, le comparateur délivre un signal sur la sortie S, qui servira pour commander des interrupteurs (par exemple des interrupteurs électroniques à effet de champ) assurant l'échantillonnage des coordonnées E_T et E_V et leur stockage en mémoire.

Le choix des unités pour la mesure des quantités d'espèce titrante et pour la mesure de la différence de potentiel entre les électrodes sera fait en fonction des conditions opératoires : volume de la seringue de la burette, plage de variation de potentiel entre les électrodes, en cours de titrage. On agira pour cela sur le réglage du diviseur numérique (300) et sur

le gain et le facteur de conversion analogique/numérique de l'amplificateur (5). Par exemple on pourra prendre 1 unité de volume = 1 μ l ; 1 unité de différence de potentiel = 25 μ V. Les valeurs numériques des quantités d'espèce titrante et de différence de potentiel mesurées en cours de titrage dépendent 5 des unités ainsi choisies, ce qui permet en pratique, compte tenu de la valeur fixée par l'opérateur pour le nombre N_{Δ} , de faire varier dans de larges limites les conditions définissant l'échantillonnage des points de la courbe de titrage.

Comme il a été exposé ci-dessus, la répartition des points sur la 10 courbe est définie, pour des conditions de fonctionnement données, par l'application de la condition $aE + bV = \text{constante}$. Il en découle que plus la valeur de la constante (c'est à dire de N_{Δ}) est petite, plus les points échantillonnés sur la courbe de titrage sont rapprochés.

Si l'on supprime l'additionneur (302) et que l'on applique directement au registre de stockage (303) le signal de sortie du compteur (301), 15 le signal proportionnel au potentiel n'étant pas utilisé, l'espacement des points dépend uniquement du signal appliqué à l'entrée E_V : les points successifs correspondent alors à des échelons de quantités d'espèce titrante égaux. De la même manière, si l'on supprime l'additionneur (302) et que l'on 20 applique directement au registre de stockage (303) le signal de sortie numérique de l'amplificateur (5), les points successifs correspondent à des échelons de différence de potentiel égaux.

On peut également, au moyen des mêmes circuits logiques élémentaires (divideurs, compteurs, additionneurs, registres, comparateurs) complétés de portes et utilisés selon un montage en soi connu, comparable à 25 celui de la figure 1b, réaliser un système de comparaison de signaux et de commande permettant d'établir entre les variables E et V l'une des relations $\sup(a\Delta E, b\Delta V) = \text{constante}$, ou $\inf(a\Delta E, b\Delta V) = \text{constante}$.

Les différentes modalités de réalisation, mettant en oeuvre des 30 procédés opérant sur des signaux, soit analogiques, soit numériques, qui ont été décrites ci-dessus à titre d'exemples non limitatifs, ont pour but de permettre de définir la courbe de titrage par un certain nombre de points, répartis de manière à fournir le maximum d'informations en vue d'exécuter un type de titrage donné de manière optimale.

Il est évident que l'emploi des microprocesseurs et des circuits 35 qui leur sont habituellement associés permet la mise en oeuvre des mêmes procédés, avec des résultats identiques, et présente en outre l'avantage de faciliter et de simplifier la prise en compte des conditions opératoires, ainsi que les opérations complémentaires de calcul arithmétique sur les données et

- 11 -

les résultats, etc. Pour la fabrication en série, l'utilisation de tels composants permet en outre de réduire le prix de revient ; de plus la fiabilité est accrue.

Comme le montrent les exemples précédents, on peut définir une courbe de titrage par un certain nombre de points satisfaisant à une relation entre la quantité d'espèce titrante additionnée, et la différence de potentiel entre les électrodes ; ce nombre de points et cette relation étant fonction du choix de l'opérateur, du type de titrage à effectuer, des conditions opératoires, de la précision requise, etc.).

Si l'on choisit comme condition que la somme des différences des coordonnées d'une part de volume et d'autre part de potentiel des points successifs (cas 1) soit constante, on obtiendra une répartition pratiquement régulière des points, au long de la courbe, ainsi qu'il apparaît sur la figure 2. Une telle répartition des points convient pour la majorité des types de titrage et notamment pour la détermination des points équivalents (qui se situent sur les portions de plus forte pente des courbes $E = f(V)$) et pour la détermination des maximums de pouvoir tampon (qui se situent sur les portions de plus faible pente des courbes).

Il est également possible de comparer les différences successives de quantités d'espèce titrante avec les différences successives de potentiel, exprimées dans les unités convenables, et de procéder à l'acquisition des coordonnées d'un point chaque fois que la plus grande de ces différences est égale à une valeur fixée à l'avance en fonction des conditions opératoires (cas 2). On obtient ainsi la répartition illustrée par la figure 3, où la distribution des points est à peu de chose près régulière.

On peut obtenir aussi une répartition assez comparable lorsque la distance de deux points successifs de la courbe (longueur du segment de droite qu'ils définissent) est constante (cas 3), ainsi qu'il apparaît sur la figure 4.

On pourra constater la différence importante qui existe entre le procédé qui vient d'être décrit et les procédés traditionnels, en comparant aux figures 2, 3 et 4 les figures 5 et 6 qui illustrent la répartition des points sur la courbe $E = f(V)$, soit lorsque l'addition d'espèce titrante est faite par incrément de volume successifs égaux (cas 4, figure 5), soit lorsque les écarts entre les potentiels d'acquisition sont égaux (cas 5, figure 6).

L'acquisition des coordonnées selon des incrément de volume égaux (cas 4, figure 5) permet d'obtenir une bonne définition de la courbe dans les parties à faible pente, au détriment de la définition dans les parties à

pente forte ; ce qui entraîne une imprécision dans la définition du point équivalent, mais est avantageux pour la détermination des maximums de pouvoir tampon. Si l'on procède par échelons de potentiel égaux (cas 5, figure 6), la précision est la meilleure dans la partie de la courbe où la pente est maximale, mais des inflexions de faible amplitude dans la partie de la courbe où la pente est minimale risquent de passer inaperçues.

Par contre, l'appareillage et le procédé selon l'invention permettent d'obtenir une répartition régulière des points sur la courbe (cas 1, 2 et 3), ce qui a comme conséquence de donner une définition de la courbe pratiquement constante, quelle que soit la pente de la partie considérée, et par conséquent de permettre de déterminer les points d'inflexion dans les meilleures conditions, aussi bien dans les parties de la courbe à forte pente que dans les parties à faible pente (figures 2, 3, 4).

On peut également opérer en comparant les différences de quantités d'espèce titrante avec les différences de potentiel, exprimées dans les unités convenables, et en procédant à l'acquisition d'un point chaque fois que le plus petit des écarts ainsi obtenus est égal à une valeur fixée à l'avance en fonction des conditions opératoires (cas 6). On obtient ainsi la répartition illustrée par la figure 7, où la densité des points est maximale dans les parties de la courbe où la pente varie le plus.

Il est possible de formuler par des relations mathématiques simples les conditions qui viennent d'être définies, relativement aux quantités d'espèce titrante et aux différences de potentiel mesurées au cours d'une opération de titrage :

- | | | |
|----|---|--------|
| 25 | cas 1 : $a(x_{n+1} - x_n) + b y_{n+1} - y_n = \text{cte}$ | fig. 2 |
| | cas 2 : $\sup(a(x_{n+1} - x_n), b y_{n+1} - y_n) = \text{cte}$ | fig. 3 |
| | cas 3 : $\sqrt{a(x_{n+1} - x_n)^2 + b(y_{n+1} - y_n)^2} = \text{cte}$ | fig. 4 |
| | cas 4 : $a(x_{n+1} - x_n) = \text{cte}$ | fig. 5 |
| | cas 5 : $b y_{n+1} - y_n = \text{cte}$ | fig. 6 |
| 30 | cas 6 : $\inf(a(x_{n+1} - x_n), b y_{n+1} - y_n) = \text{cte}$ | fig. 7 |

L'invention permet de mettre en oeuvre le procédé qui vient d'être exposé, procédé selon lequel la courbe de titrage est décomposée en un certain nombre de points, défini et limité, dont la répartition, selon le critère choisi, assure, pour une application donnée, l'acquisition d'une quantité maximale d'information avec le maximum d'efficacité et en un minimum de temps.

Pour constituer un appareillage de titrage automatique complet, on doit associer aux éléments précédemment mentionnés un certain nombre d'éléments complémentaires, conformément au schéma de la figure 8. On retrouve sur

- 13 -

celle-ci certains des éléments déjà décrits :

L'espèce (ou les espèces) à titrer est (sont) présente(s) à l'état de solution (1) contenue dans un récipient (2) ; dans la solution sont plongées une électrode indicatrice (3) et une électrode de référence (4) ; ces 5 électrodes sont réunies à un amplificateur à très forte impédance d'entrée (5). Le signal de sortie de l'amplificateur (5) est appliqué, d'une part à un système d'asservissement (6) qui commande la vitesse d'addition de l'espèce titrante par le dispositif (7) d'addition (burette volumétrique) ou de génération (générateur coulométrique) qui introduit l'espèce titrante dans la 10 solution à titrer par le conduit (ou le système d'électrodes génératrices dans le cas de la coulométrie)(8), et d'autre part au système d'acquisition des points (10).

Le signal disponible sur la sortie (9) du système de mesure dont est muni le dispositif (7) d'addition ou de génération de l'espèce titrante 15 introduite dans le milieu réactionnel, qui est appliqué au système d'acquisition des points, est également appliqué au système d'asservissement de vitesse (6). Le système d'acquisition, qui assure par échantillonnage l'acquisition des points M_n , M_{n+1} , etc. de la courbe satisfaisant au critère choisi, et les envoie dans la mémoire par une liaison bilatérale, alimente aussi le 20 système de traitement des informations (12).

Les liaisons bilatérales avec la mémoire permettent, tant pour l'acquisition des points que pour les traitements ultérieurs (lissage et recherche des inflexions), de disposer à tout instant des coordonnées des points précédemment acquis. La capacité de la mémoire (11) permet le stock- 25 age de la totalité des points acquis au cours d'une opération, points dont le nombre peut atteindre, par exemple, 256.

La relation définissant l'échelonnement des points successifs acquis par le dispositif (10) peut être fixée une fois pour toutes ou laissée au choix de l'opérateur. Elle peut être différente de celles des exemples 30 précédents.

De manière à disposer dès le début du titrage de suffisamment d'information pour les traitements, on acquiert les p premiers points par incrément d'espèce titrante égaux. De même, pour ne pas prolonger inutilement le tracé de la courbe au delà de la partie intéressante pour l'opérateur, on acquiert les d derniers points dans les mêmes conditions. En pratique, on 35 pourra choisir $p = d = 5$.

La figure 9 illustre la répartition des points sur une courbe de titrage décrite dans ces conditions, la répartition des points étant faite par incrément de volume égaux dans les parties initiale et finale, et selon le critère choisi par l'opérateur pour le reste de la courbe.

Les informations en provenance du système d'acquisition des points, et de la mémoire, sont ensuite traitées par les sections ultérieures de l'appareillage représenté par la figure 8.

L'examen des coordonnées homologues des points qui ont été acquis 5 peut montrer que ceux-ci n'occupent pas toujours exactement la place qu'ils devraient avoir sur une courbe idéale ; ceci est facile à mettre en évidence lorsqu'on a affaire à un cas où la courbe pratique doit coïncider avec la courbe théorique calculée. Ce phénomène de dispersion, qui peut conduire à des résultats de titrage erronés, a notamment pour cause le "bruit" (c'est 10 à dire les fluctuations erratiques instantanées) qui affecte les signaux correspondant aux mesures de différence de potentiel entre les électrodes et de quantité d'espèce titrante, et la présence d'éventuels points de titrage aberrants. Pour minimiser ou supprimer les erreurs qui peuvent résulter de ces phénomènes parasites, on remplace pour les opérations ultérieures les 15 coordonnées de chaque point, reprises dans la mémoire, par les moyennes respectives, simples ou pondérées, des coordonnées homologues antérieures et postérieures. Ainsi, pour un point $M(x_n, y_n)$, on remplacera la valeur x_n de quantité d'espèce titrante par $(x_{n-4} + x_{n-3} + x_{n-2} + x_{n-1} + x_n + x_{n+1} + x_{n+2} + x_{n+3} + x_{n+4})/9$ et on fera de même pour y_n . Pour cela on additionne, par 20 tout procédé électrique ou électronique connu, pour chaque coordonnée, les signaux électriques qui lui sont proportionnels, puis on divise la somme par le nombre de facteurs p dont elle est composée. On réalise ainsi, dans sa forme la plus simple, une opération de lissage, dans ce cas sur 9 points. On appellera paramètre de lissage L le facteur $(p - 1)/2$ (dans ce cas $L = 4$).

25 Par rapport aux solutions utilisées précédemment, le procédé de lissage permet d'obtenir, sur le plan technique, des résultats pratiques supérieurs :

- les points équivalents aberrants, produits par des irrégularités non significatives de la courbe, sont éliminés pour un réglage convenable de la valeur du paramètre L .

30 - les points équivalents significatifs sont définis avec une meilleure précision, du fait que l'influence des signaux parasites est réduite ou supprimée.

A partir des points de la courbe de titrage stockés dans la mémoire (11), le dispositif (12) établit la courbe dérivée correspondante et recherche 35 les points équivalents correspondant aux maximums de ladite courbe dérivée. On obtient l'abscisse du (ou des) point(s) équivalent(s) par la projection, sur l'axe des x (quantités d'espèce titrante), du point de concours des tangentes à la courbe dérivée ou à sa transformée selon la relation (8)

- 15 -

ci-après, tangentes de plus forte pente en valeur absolue, ainsi qu'il est illustré par la figure 10.

A partir des coordonnées des points équivalents, le système de calcul (13) détermine la concentration des espèces titrées et les exprime, par exemple, en normalité, grammes par litre, équivalents-grammes par kilogramme, grammes par kilogramme, ppm, etc. selon le choix de l'opérateur.

Ces résultats sont affichés au moyen d'une unité de visualisation alphanumérique (14), qui assure également l'affichage des données et conditions opératoires, lorsqu'elles sont introduites initialement dans le système, ainsi qu'il sera exposé ci-après.

Par ailleurs, une unité imprimante graphique (15) fournit des documents archivables sur lesquels peuvent figurer :

- données et conditions opératoires
- résultats
- 15 - courbe de titrage directe
- courbe dérivée transformée (après traitements de lissage et/ou de compression)
- courbes obtenues en temps différé par un nouveau traitement avec des paramètres différents, ce traitement portant sur les coordonnées des 20 points de la courbe acquis initialement.

La possibilité de traitement en temps différé des points d'une courbe, dans le cas présent en modifiant le paramètre de lissage L, est illustrée par les figures 11 et 12, qui sont relatives, l'une au titrage en solution aqueuse de deux mono acides, dont les pK_A sont respectivement de 25 3,20 et de 6,35, par de l'ammoniaque 10^{-1} N ($pK_A = 9,25$), les concentrations des acides étant respectivement de 0,098 N et 0,002 N, l'autre à l'influence du paramètre de lissage L sur l'aspect des courbes dérivées lissées (par lissage pondéré) et sur les résultats des calculs.

On s'est placé intentionnellement dans des conditions où le signal appliqué à l'amplificateur d'entrée est affecté d'un bruit important (d'une valeur efficace d'environ 0,25 mV) : la figure 11 comporte, d'une part la courbe de titrage directe, et d'autre part la courbe dérivée non lissée, sur laquelle le bruit apparaît nettement. La figure 12 comporte trois courbes dérivées : A, B, C ; les abscisses ont été multipliées par le facteur 10 par rapport à celles de la courbe dérivée de la figure 10. La courbe A est obtenue avec un paramètre de lissage $L = 0$: le bruit est très apparent.

Avec un paramètre de lissage de 5 (ce qui signifie que l'opération de lissage porte sur cinq points de part et d'autre du point à définir), on obtient une courbe dérivée mettant en évidence les deux points équivalents.

40 Avec un paramètre de lissage de 15, les deux pics sont confondus

et il n'est plus possible de séparer les deux acides, ainsi qu'il apparaît par ailleurs dans les résultats des calculs.

On voit donc que le choix d'un paramètre de lissage approprié est capital, en ce qui concerne les résultats pratiques. Il y a lieu de signaler 5 que le niveau de bruit affectant le signal, dans cet exemple, présente une valeur élevée qui n'est atteinte qu'exceptionnellement, et que, ainsi qu'il sera développé ci-après, des dispositions adéquates en ce qui concerne la construction des électrodes et la conception de l'amplificateur d'entrée permettent d'obtenir un rapport signal/bruit très favorable, même dans les cas 10 les plus difficiles.

La courbe dérivée transformée tracée par l'unité imprimante est obtenue en comprimant la dynamique de la courbe $E'(V)$, obtenue à partir de la courbe de titrage directe $E = f(V)$, cette compression étant effectuée par une conversion logarithmique. L'intérêt de cette conversion est notamment, lors- 15 que la courbe dérivée présente des pics d'amplitude très différente, par exemple : 2,5 - 25 - 250 mm, soit dans un rapport de 100, de réduire ces écarts d'amplitude, qui deviennent (dans le présent exemple et en utilisant les logarithmes décimaux) : 0,398 ; 1,398 ; 2,398, le rapport des valeurs extrêmes étant alors de 6,03 contre 100 précédemment. La compression (qui doit être 20 accompagnée d'un changement d'échelle approprié) à comme résultat pratique de permettre à l'observateur de bien mieux discerner la forme et la position des pics les moins hauts. Toutefois, cette transformation, qui résulte de la mise en œuvre de la relation

$$E'_{\text{transformée}} = a \log E' \quad (7)$$

25 ne permet pas d'obtenir une courbe reproduisant, mise à part la valeur des ordonnées, l'allure de la courbe représentative de E' , pour les valeurs de E' égales ou inférieures à 1. En effet $\log n$ est égal à 0 pour $n = 1$ et est négatif pour $0 < n < 1$. On rétablit la concordance de l'allure de la courbe dérivée et de sa transformée, en définissant cette dernière par la relation :

$$E'_{\text{transformée}} = a(\text{signe de } E') \log(b + c|E'|) \quad (8)$$

La figure 13 permet d'apprécier l'intérêt de ce traitement. Elle reproduit les courbes dérivées premières de la courbe de titrage d'un mélange de trois fonctions acides [première acidité de l'acide orthophosphorique $10^{-1} N(pK_A = 2,12)$, acide formique $10^{-1} N(pK_A = 3,75)$, deuxième acidité de 35 l'acide orthophosphorique $10^{-1} N(pK_A = 7,21)$], par la potasse N :

- en ordonnées linéaires
- après transformation des ordonnées selon la relation (10).

On constate que, sur la courbe en ordonnées linéaires, les deux premiers pics (ceux dont la hauteur est la plus faible) présentent une

amplitude minime. Par contre, sur la courbe transformée, l'amplitude de ces pics est environ deux fois et demie supérieure, ce qui est favorable à une détermination précise des points équivalents (en particulier le premier, qui est à peine apparent en ordonnées linéaires).

5 Pour chaque opération, diverses données et informations doivent être fournies par l'utilisateur à l'appareillage, à destination de plusieurs des éléments du système qui vient d'être décrit, pour fixer le comportement de ce dernier en fonction des conditions opératoires choisies et des données initiales, afin que le titrage à effectuer soit complètement défini.

10 L'énumération ci-après indique, à titre d'exemple, l'ensemble des données pratiques et conditions opératoires à préciser par l'opérateur : caractérisation du titrage, date, identification de l'opérateur, type de l'échantillon, nature du milieu réactionnel, des électrodes, nature et normalité du titrant ; type et mode de titrage : direct ou en retour, à point final
 15 prédéterminé ou avec détection automatique des inflexions, avec addition continue ou incrémentielle de l'espèce titrante ; unités de l'échelle des ordonnées : pH (pX) ou mV ; données numériques de titrage : volume de la seringue, ou quantité de courant maximale par opération dans le cas de la coulométrie, zone morte initiale (% de la valeur précédente) pendant laquelle les inflexions éventuellement détectées ne sont pas prises en compte, point jusqu'auquel les inflexions recherchées sont prises en compte, ordonnées (potentiel, pH ou pX) initiale et finale de l'axe y, fourchette d'amplitude du volume de l'incrément (dans le cas d'un titrage incrémentiel), vitesse maximale et vitesse minimale d'addition ou de génération de l'espèce titrante ; données de
 20 traitement et de calcul : paramètres de lissage, poids ou volume de la prise d'essai, poids équivalents, unité dans laquelle le résultat doit être exprimé, normalité de l'espèce titrante (volumétrie) ou gamme de courant de génération (coulométrie), valeur du blanc (s'il y a lieu), etc.

Ces différentes informations, dont une partie est constituée par
 30 des valeurs numériques relatives au titrage à effectuer, sont introduites par l'opérateur au moyen de contacts, qui peuvent être groupés en un clavier de fonctions (16) et un clavier numérique (17) (se reporter à la figure 8). Elles sont stockées dans une mémoire (18) qui est sauvegardée, c'est à dire maintenue en permanence sous tension au moyen d'une pile ou d'un accumulateur auxiliaire, de manière à conserver les informations qu'elle contient, même lorsque
 35 l'alimentation générale du système par le réseau est interrompue.

On peut stocker ainsi un certain nombre d'ensembles de données, chacun propre à un cas opératoire type : le nombre de ces ensembles dépend de la taille de la mémoire. Au moyen d'un code approprié, l'opérateur peut rappeler l'ensemble de données qu'il désire, avant de mettre en route une

opération de titrage.

Les claviers d'introduction des données et des conditions opératoires, (16) et (17), et la mémoire (18) qui leur est associée, constituent une unité de commande qui est reliée par des connexions aux divers éléments 5 de l'appareil (amplificateur d'entrée (5), système d'asservissement (6), dispositif d'addition de l'espèce titrante (7), système d'acquisition des points (10), système de lissage et de recherche des inflexions (12), système de calcul (13), etc.).

La liste des données et des conditions peut être obtenue en entrant 10 par le clavier un ordre d'impression. On obtient ainsi une liste du type de celle reproduite ci-après :

DONNEES INITIALES

Fichier titrage No :	3 (1...14)
Date :	21.04.1981 (j.m.a)
15 Code opérateur :	123 (0-9999)
Numéro de l'essai :	1 (0-9999)

MODE DE TITRAGE

Etalonnage titrant :	0 (1 ou 0)
Titrage direct :	1 (1 ou 0)
20 Detect. inflexions :	1 (1 ou 0)
Addition continue :	1 (1 ou 0)

DONNEES DE TITRAGE

Unité ordonnées :	(pH,pX)
Volume seringue :	10 (ml)
25 V. début traitement:	23 (%V.ser)
Volume maximal :	80 (%V.ser)
Ordonnée initiale :	2.0 (pH,pX)
Ordonnée finale :	11.0 (pH,pX)
Vitesse minimale :	1 (1...9)
30 Vitesse maximale :	8 (1...9)

DONNEES DE CALCUL

Paramètre lissage :	7 (0...20)
Prise d'essai :	5.0000 E+00 (ml)
Unité résultats :	(N)
35 Normalité titrant :	1.0000 E+01 (N)
Volume blanc :	0.000 (ml)
DONNEES pH ou pX	
pH(pX) tarage :	7.000 (pH,pX)
Potentiel tarage :	1.0 (mV)
40 pH(pX)étalonnage :	4.008 (pH,pX)

Les indications figurant entre parenthèses apparaissent successivement sur l'afficheur alphanumérique lorsque l'opérateur dialogue avec le système ; elles lui indiquent en quels termes il doit répondre : limites inférieure et supérieure des valeurs à fixer, nature des renseignements à fournir, décision, par oui (1) ou par non (0), unités, etc.

- 19 -

Potentiel étalon : 174.3 (mV)
 Pente : -57.9 (mV/pH)

DONNEES AUXILIAIRES

Rinçage seringue : 3 (1...9)
 5 Copie → fichier No : 4 (1...14)

Outre l'introduction des données initiales et des conditions opératoires, l'ensemble constitué par les claviers et la mémoire qui leur est associée permet de modifier, après l'acquisition des points de la courbe au cours d'un titrage, les paramètres de traitement et de calcul, en vue d'une 10 nouvelle exploitation des acquisitions dans des conditions de traitement et/ou de calcul différentes.

Lorsque le potentiel du point final d'un titrage est connu à l'avance avec précision, il peut être avantageux d'opérer selon le mode "à point final prédéterminé", c'est à dire en précisant la valeur de pH, pX ou potentiel correspondant au point équivalent, valeur à laquelle l'addition d'espèce titrante est interrompue automatiquement par l'appareillage ; dans les autres cas on utilisera le mode avec détection automatique des inflexions.

Le paramètre de lissage dont il a été question précédemment permet de définir le nombre de points de la courbe sur lequel porte le traitement 20 de lissage : plus le nombre de points concernés est élevé et moindre est l'influence des points aberrants ; toutefois, si le traitement de lissage porte sur un trop grand nombre de points, on risque de ne pas prendre en considération des irrégularités de la courbe qui ont néanmoins une valeur significative.

25 Les figures 14 a et 14 b illustrent l'influence du paramètre de lissage L.

Chacune réunit :

- la courbe de titrage directe $E = f(V)$ de l'acide citrique
 $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot 10^{-1} M$;

30 - la courbe dérivée transformée $E'(V)$, sur laquelle a été défini un segment $M_1N_1(M_2N_2)$ correspondant au titrage des deux premières acidités ;
 - en haut à droite par rapport à ces deux premières courbes, le segment correspondant de courbe dérivée, dont les ordonnées ont été amplifiées dix fois, $M'_1N'_1(M'_2N'_2)$, ainsi que le segment de courbe directe correspondante ;

- en bas à droite par rapport à ces deux premières courbes, le tableau des points équivalents détectés par l'appareillage.

La présence, dans la courbe de la figure 14 a, de points aberrants (qui apparaissent sous forme d'irrégularités de la courbe dérivée, particulièrement visibles après amplification des ordonnées sur le segment $M'_1N'_1$)

perturbe le traitement et l'un des points calculés n'est pas un point équivalent véritable ; grâce à un lissage convenable ($L = 5$) les irrégularités sont presque entièrement éliminées de la courbe 14 b, comme le montre le segment de courbe dérivée amplifié $M'2N'2$, et les points calculés correspondent bien aux points équivalents vrais, avec une faible erreur d'environ $\pm 2\%$ due à la très faible quantité d'information disponible dans les deux premiers pics, dont l'amplitude est très minime, et à des phénomènes secondaires (effets de la dilution et de la variation de la force ionique dus à l'addition du titrant, etc.).

10 Selon les caractéristiques de la réaction mise en jeu et notamment selon que la réaction est rapide ou lente, que la courbe de titrage présente une pente moyenne et relativement constante ou des portions de pentes successivement faible(s) et forte(s), etc., il est nécessaire de faire varier la vitesse d'addition de l'espèce titrante. Pour cela, l'opérateur réglera de 15 manière appropriée les vitesses d'addition respectivement maximale et minimale, en agissant sur les limites supérieure et inférieure du signal E_v qui est appliqué au dispositif d'addition de l'espèce titrante (7), (ou dans le cas où l'addition est faite de manière incrémentielle, les amplitudes maximale et minimale définissant l'incrément).

20 En ce qui concerne l'addition ou la génération de l'espèce titrante, il y a lieu de préciser que le dispositif d'addition (7) peut être, sans modification de la structure générale du système, soit une burette ou une pompe volumétrique, soit un générateur coulométrique, et que l'addition de l'espèce titrante peut se faire, soit de façon continue, soit de façon incrémentielle.

25 Dans ce dernier cas, après l'addition de chaque incrément d'espèce titrante, le système "surveille" l'évolution des conditions électrochimiques dans le milieu réactionnel et pour cela mesure la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence jusqu'à ce que sa 30 dérive soit devenue inférieure à une valeur de consigne ("critère de stabilisation"), avant que l'addition d'espèce titrante soit reprise.

Pour obtenir le maximum de précision, il est nécessaire que la vitesse puisse varier entre deux limites définissant un intervalle étendu (par exemple de 1 à 2^8 , par échelons d'une unité, ce qui représente 256 valeurs).

Afin d'éviter le blocage du titrage par arrêt de l'addition d'espèce titrante, la vitesse minimale v_{min} et par conséquent le signal qui la commande ne doivent pas être nuls. En cours de titrage, l'appareillage adapte la vitesse d'addition à la pente de la courbe, de manière que les parties à forte pente de cette dernière soient décrites à faible vitesse, afin de

laisser aux équilibres réactionnels le temps de s'établir, et qu'il n'y ait pas de phénomène de dépassement, ou de sous-titrage.

La vitesse d'addition doit être supérieure ou égale à la vitesse minimale v_{min} et inférieure ou égale à la vitesse maximale v_{max} choisies par l'opérateur ; entre ces limites, elle est proportionnelle à la pente instantanée S_i de la courbe de titrage ; toutefois, pour éviter des variations brutes qui seraient produites par la présence de points aberrants sur la courbe, on effectue un lissage sur n valeurs, en prenant en considération les $n - 1$ valeurs précédentes de vitesse. On prend également en considération la plus faible valeur de la pente depuis le premier point, pour définir la dynamique de variation de v_i . Cette manière de procéder pour déterminer la vitesse instantanée peut être exprimée par les relations suivantes :

$$v_i = \sup(v_{min}, \bar{v}) \quad (9)$$

$$v = \frac{1}{n} ((n - 1) \bar{v}_{prec} + u) \quad (10)$$

$$u = \frac{a \cdot v_{max}}{b + cS_i + dS_{min}} \quad (11)$$

où v_{max} est la vitesse d'addition maximale fixée par l'opérateur, S_i la pente de la courbe au point considéré, S_{min} la plus faible valeur de cette pente depuis le premier point jusqu'au point considéré, et a , b , c , d des coefficients numériques.

Bien qu'il ne soit pas impossible d'effectuer tous les traitements dont il a été question précédemment par des calculs analogiques, il est préférable de procéder par des calculs numériques en utilisant pour cela, par exemple, soit une calculatrice électronique connectée aux autres éléments par des lignes d'entrée et de sortie, soit un ordinateur, soit un ensemble comportant un microprocesseur avec ses divers circuits annexes, incorporés à l'appareillage.

Le traitement par lissage du signal en provenance des électrodes (3) et (4), qui est appliqué à travers l'amplificateur d'entrée (5), d'une part au système de recherche des inflexions (12), d'autre part au système d'asservissement (6) de la vitesse d'addition de l'espèce titrante, permet, comme il a été expliqué et illustré (figures 14 a et b), de réduire les conséquences des fluctuations erratiques dont il peut être affecté (irrégularités dans le tracé des courbes obtenues, résultats de calcul entachés d'erreur). Ces fluctuations sont dues notamment au mélange imparfait de la solution à titrer et de l'espèce titrante, à l'instant où celle-ci est additionnée ou générée dans le milieu réactionnel, et aux signaux parasites, d'origine électromagnétique ou électrostatique, qui peuvent être captés par la cellule de mesure, et plus particulièrement par les électrodes, surtout

si leur résistance interne est élevée (ce qui peut être le cas, par exemple, si l'électrode indicatrice est une électrode de verre). L'amplitude de ces signaux parasites, en outre, est accrue lorsque le milieu réactionnel est peu conducteur (titrages en milieu non aqueux).

5 On peut diminuer considérablement l'importance des signaux perturbateurs d'origine electrostatique en donnant au circuit d'entrée une structure entièrement symétrique. Pour cela, on a mis au point dans le cadre du présent appareillage, des couples d'électrodes formés d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence de construction en tous points identique, sauf
10 en ce qui concerne l'extrémité en contact électrique avec la solution. Par exemple, on associera à une électrode de verre blindée une électrode de référence au calomel également blindée, de mêmes dimensions ; ces deux électrodes ne diffèrent que par la partie terminale qui est pour l'une une membrane de verre sensible à la concentration ionique et pour l'autre une jonction électrolytique ; le blindage de ces deux électrodes est réuni à la masse électrique de l'appareillage et les conducteurs aboutissant au système électrochimique interne desdites électrodes sont connectés aux deux entrées symétriques
15 d'un amplificateur différentiel à grande impédance d'entrée. Par ailleurs, une troisième électrode, constituée d'un matériau inattaquable par la solution
20 à étudier, par exemple du platine ou du carbone, est plongée dans la solution à titrer ; cette électrode est connectée à la masse électrique de l'appareillage, de manière à fixer le potentiel électrique de la solution.

La figure 15 reproduit le schéma électrique d'une réalisation possible de l'amplificateur différentiel à grande impédance d'entrée. Les électrodes indicatrice E_1 et de référence E_2 sont connectées aux entrées non inverseuses des amplificateurs opérationnels A_1 et A'_1 , à grande impédance d'entrée (par exemple des amplificateurs avec étage d'entrée équipé de transistors à effet de champ) ; pour chacun de ces amplificateurs, l'entrée inverseuse et la sortie sont réunies, de manière que le gain soit égal à + 1. Les sorties
25 des amplificateurs A_1 et A'_1 sont reliées respectivement aux résistances R_1 et R_2 qui sont réunies aux entrées de l'amplificateur opérationnel et aux résistances R_3 et R_4 ; l'autre extrémité de ces dernières résistances est connectée, pour R_3 , à la sortie de l'amplificateur opérationnel A_2 et, pour R_4 , à la masse électrique ; les quatre résistances R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 sont de valeur égale (par exemple $10 \text{ k}\Omega$) ; dans ces conditions le montage se comporte en amplificateur différentiel de gain différentiel égal à 1. L'ensemble des amplificateurs opérationnels A_1 , A'_1 et A_2 , et des résistances R_1 , R_2 , R_3 et R_4 constitue un amplificateur différentiel à grande impédance d'entrée de gain différentiel égal à 1. La sortie de cet amplificateur est réunie à l'entrée

- 23 -

de l'amplificateur (5) de la figure 7.

La courbe de la figure 16 illustre les résultats obtenus dans ces conditions lorsqu'on effectue le titrage de quatre phénols dans le diméthyl-formamide (milieu non aqueux très peu conducteur) : la définition des points 5 équivalents est néanmoins excellente, et une impureté présente dans le solvant est mise en évidence (quatrième pic).

En comparaison des appareillages de titrage automatique actuellement construits et/ou commercialisés, l'appareillage et le procédé qui font 10 l'objet de la présente demande de brevet possèdent des avantages techniques appréciables, notamment :

- l'acquisition des informations relatives à la courbe de titrage $E = f(V)$ a lieu par points, dont le nombre et la répartition sont optimalisés, d'une part par l'utilisateur, qui a le choix de certaines des données et des 15 conditions opératoires, d'autre part par le système qui définit en fonction desdites données et conditions, et du comportement du système électrochimique sur lequel portent les mesures, les coefficients, facteurs et paramètres figurant dans les algorithmes de traitement, les mieux adaptés au cas dans lequel on se trouve.

La rapidité et la précision d'une opération de titrage sont ainsi 20 substantiellement améliorées ;

- les informations acquises relativement à la courbe de titrage sont stockées dans une mémoire, ce qui permet à la fois leur utilisation immédiate et leur rappel en temps différé pour les différentes opérations de traitement aboutissant au tracé de la courbe de titrage directe, des courbes 25 dérivées correspondantes avec la (les) valeur(s) de paramètre de lissage choisie(s) par l'opérateur, la transformation des courbes dérivées pour la mise en évidence des pics de faible amplitude, la détermination des points équivalents vrais par une méthode de tangentes, etc. ; ces différentes possibilités et dispositions rendent l'emploi de l'appareillage rapide et aisément 30 et lui confèrent une grande adaptabilité ; la vitesse d'addition de l'espèce titrante est asservie à la pente lissée de la courbe $E = f(V)$, ce qui élimine les variations erratiques de cette vitesse, variations qui perturberaient les équilibres réactionnels ;

- les informations relatives à certaines des données du titrage et 35 aux conditions opératoires sont stockées dans une mémoire sauvegardée, ce qui permet de les rappeler à tout moment et ainsi d'éviter d'avoir à les introduire de nouveau d'une séance de travail à une séance ultérieure, ou si, au cours d'une même séance, l'opérateur passe d'un type de titrage à un autre, ce qui se traduit par un gain de temps et une plus grande sécurité par

l'élimination de risques d'erreurs ;

- l'amplificateur d'entrée peut être de type différentiel, l'électrode indicatrice et l'électrode de référence de construction blindée, et le potentiel moyen du liquide à titrer fixé par l'intermédiaire d'une troisième 5 électrode, inattaquable, ce qui permet d'éviter que des signaux parasites ne prennent naissance dans la cellule de mesure, par exemple sous l'influence de champs extérieurs, et perturbent les informations acquises en cours d'opération ; Ces dispositions sont particulièrement utiles lorsque le milieu réactionnel est peu conducteur (titrages en milieu non aqueux) ; la précision 10 et la reproductivité des résultats sont meilleures dans tous les cas, et il devient possible d'exécuter des dosages jusque là incertains ou réputés irréalisables dans certaines conditions (mesures sur les huiles, détermination des TAN et TBN, etc.) ;

- l'appareillage peut être construit sous une forme compacte et 15 comporter un microprocesseur incorporé, ce qui permet de réunir tous les éléments à l'exception de la cellule de mesure et, le cas échéant, d'une machine imprimante, en une seule unité d'encombrement modéré et de manipulation aisée. Il peut également être prévu de séparer les claviers et le dispositif d'affichage sous forme d'une unité de travail indépendante.

20 La figure 17 illustre les résultats obtenus au moyen d'un appareillage mettant en oeuvre les principes exposés et conforme à la description qui a été faite. On a choisi un cas particulièrement difficile ; la solution soumise à l'opération de titrage est un mélange d'acides comportant au total cinq fonctions acides :

25 - acide citrique $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3$, $10^{-2} M$ qui présente trois acidités ($\text{pK}_{\text{A}1} = 6,4$; $\text{pK}_{\text{A}2} = 4,76$; $\text{pK}_{\text{A}3} = 3,13$) ;
 - acide diéthylbarbiturique $\text{OC}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CO}-\text{NH}$, $10^{-2} M$ (véronal) qui présente une acidité ($\text{pK}_{\text{A}} = 7,98$)
 - acide borique H_3BO_3 , $10^{-2} M$, qui présente une acidité ($\text{pK}_{\text{A}} = 9,23$)

30 La prise d'essai de ce mélange est de 100 ml et le titrage est effectué par une solution titrée de potasse décarbonatée, 1M.

Conformément aux résultats des calculs effectués sur la base des équations d'équilibre, la courbe $E = f(V)$ présente une pente initialement assez forte, et l'"effet tampon" est important dans une zone de pH comprise 35 entre 2 et 9 ; les inflexions correspondant aux quatre acidités situées dans cet intervalle sont très peu marquées (sauf la troisième acidité de l'acide citrique) ; mais la partie de la courbe dérivée transformée correspondante comporte néanmoins quatre pics exploitables ; la cinquième acidité, correspondant à la neutralisation de l'acide borique, donne une inflexion très

nette.

On constate que la courbe de titrage directe $E = f(V)$ ne présente, pour cinq points équivalents, que deux inflexions typiques qui puissent être exploitées directement.

5 Par contre, sur la courbe dérivée transformée, les cinq pics obtenus traduisent bien le titrage des cinq fonctions acides, et les volumes correspondant aux points équivalents sont parfaitement corrects.

La qualité de ces résultats est directement imputable au procédé suivant l'invention ; toutefois, d'une façon générale, il y a lieu de tenir 10 compte, dans les problèmes difficiles, des nombreux facteurs qui affectent les équilibres ioniques (et notamment les concentrations des différentes espèces) : la position de certains points équivalents peut différer quelque peu de celle qu'ils devraient, théoriquement, occuper. Il y a lieu, pour expliquer, et pour corriger par le calcul le cas échéant, d'éventuelles erreurs par rapport à la 15 stoechiométrie, de prendre en considération diverses causes perturbatrices au nombre desquelles on peut citer : l'influence du CO_2 atmosphérique ; l'influence de l'addition du réactif titrant (effet de dilution, variation de force ionique) et en particulier ses conséquences sur les équilibres chimiques (modification des valeurs de pK_A , de pH) et sur le potentiel de jonction de l'électrode de référence ; l'interférence réciproque des pK_A de valeurs proches ($\Delta pK_A < 1,5$) ; ainsi que les écarts possibles par rapport au titre théorique des produits utilisés et la présence possible d'impuretés dans le solvant ou les espèces à titrer.

Que les titrages aient lieu en milieu aqueux, partiellement aqueux 25 ou non aqueux, on devra tenir compte du fait que le solvant cesse d'être présent sous sa forme théorique idéale lorsque la force ionique, la taille des ions ou des molécules des espèces, le degré de solvatation, interviennent de façon appréciable.

Les résultats obtenus au moyen de l'appareillage décrit et des 30 procédés utilisés ont été comparés dans la pratique industrielle quotidienne (contrôles de fabrication par titrages systématiques) ainsi que dans des laboratoires de recherche à ceux que différents appareils destinés au même usage avaient jusque là permis d'atteindre ; cette comparaison, tant en ce qui concerne la précision, la facilité et la rapidité de manipulation, que le 35 nombre des problèmes types qu'il a été possible de résoudre, ont, dans tous les cas, abouti à des résultats pratiques en faveur de l'invention présentée ci-dessus.

REVENDICATIONS

1 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique d'une solution par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, dans lequel la tension E_m provenant d'un capteur sensible aux conditions électrochimiques, traduisant à chaque instant l'état de la solution, est appliquée à un amplificateur délivrant un signal électrique de sortie $f(E_m)$ proportionnel à E_m puis traitée, le résultat de ce traitement étant utilisé d'une part pour commander l'addition d'espèce titrante au moyen d'un dispositif d'addition de ladite espèce délivrant un signal électrique de sortie $f(V_m)$ proportionnel à la quantité V_m d'espèce titrante additionnée ou générée, la dite quantité additionnée et la vitesse d'addition de ladite espèce variant en sens inverse de la pente de la courbe de titrage $E_m = f(V_m)$, et d'autre part pour calculer les concentrations des espèces en solution, tandis que les coordonnées des points de ladite courbe utilisées pour le traitement sont définies, pour chaque point, par les valeurs des abscisses $x = E_m$ et des ordonnées $y = V_m$, caractérisé en ce que la répartition et le nombre desdits points, dans les limites choisies initialement par l'opérateur en fonction du système électrochimique étudié et compte tenu des réglages de base de l'appareillage, sont ajustés automatiquement par ledit appareillage en cours d'opération, de telle sorte que le signal électrique de sortie $f(E_m)$ de l'amplificateur auquel est branché le capteur sensible aux conditions électrochimiques et le signal électrique de sortie $f(V_m)$ du dispositif d'addition d'espèce titrante, après avoir été s'il y a lieu divisés pour être dans une proportion convenable, puis combinés par exemple au moyen de circuits électroniques tels que amplificateurs, additionneurs, soustracteurs, mémorisateurs, registres, et comparés à une valeur de référence E_Δ ou N_Δ , il existe une relation constante, pour toute paire de points situés sur la courbe, entre les valeurs des signaux électriques, analogiques ou numériques $f(E_m)$ et $f(V_m)$, cette relation étant choisie par l'opérateur en fonction du type de titrage à effectuer et des conditions opératoires, pour assurer la répartition optimale des points sur la courbe de manière à obtenir, en particulier, la meilleure précision des résultats, la meilleure séparation des fonctions chimiques de pK voisins, et une rapidité de fonctionnement aussi grande que possible.

2 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'addition de l'espèce titrante est faite par incrément successifs égaux respectivement dans les parties initiale et finale de la courbe.

3 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une

des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les différences des signaux électriques, analogiques ou numériques $f(E_m)$ et $f(V_m)$ respectivement relatifs à deux points consécutifs sont combinés par addition de leurs valeurs absolues, ladite somme étant maintenue constante pour toute paire de deux points consécutifs situés sur la courbe.

4 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les différences des signaux électriques analogiques ou numériques $f(E_m)$ et $f(V_m)$ respectivement relatifs à des points consécutifs sont comparées, de manière que la plus grande de ces différences reste constante pour toute paire de points consécutifs situés sur la courbe.

5 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la longueur de l'hypothénuse du triangle construit avec les différences des signaux électriques analogiques ou numériques $f(E_m)$ et $f(V_m)$ respectivement relatifs à des points consécutifs, comme côtés de l'angle droit, reste constante pour toute paire de deux points consécutifs situés sur la courbe.

20 6 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les différences des signaux électriques analogiques ou numériques $f(E_m)$ et $f(V_m)$ respectivement relatifs à des points consécutifs sont comparées, de manière que la plus petite de ces différences reste constante pour toute paire de deux points consécutifs situés sur la courbe.

7 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'addition de la-
30 dite espèce est effectuée de manière continue.

8 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'addition de la-
dite espèce est effectuée par incrément discrets.

35 9 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'espèce titrante est introduite dans la solution à analyser sous forme d'une solution d'un réactif approprié, par volumétrie.

40 10 - Procédé automatique de contrôle et d'analyse électrochimique

par addition commandée d'une espèce titrante à vitesse asservie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'espèce titrante est générée par coulométrie.

11 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une 5 quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les coordonnées des points de la courbe qui satisfont à l'une des revendications 3 à 7, sont stockées dans une mémoire, par exemple du type magnétique, à semi-conducteurs, à bulles, etc., en vue de leur utilisation ou de leur traitement ultérieurs.

12 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une 10 quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'addition de l'espèce titrante est effectuée à une vitesse et s'il y a lieu en une quantité définies de manière numérique, les valeurs minimales et maximales de ces variables pouvant être fixées par les réglages de base et par l'opérateur.

13 - Appareillage selon la revendication 12, caractérisé en ce que 15 la vitesse instantanée v_i d'addition de l'espèce titrante est reliée à une grandeur u , elle-même reliée à la pente S de la courbe $E_m = f(V_m)$ par une relation de la forme :

$$u = \frac{a \cdot v_{\max}}{b + cS + dS_{\min}}$$

où v_{\max} est la vitesse d'addition maximale fixée par l'opérateur, S la pente 20 de la courbe au point considéré, S_{\min} la plus faible valeur de cette pente depuis le premier point jusqu'au point considéré, et a , b , c et d des coefficients numériques.

14 - Appareillage selon la revendication 13, caractérisé en ce que la vitesse instantanée v_i d'addition de l'espèce titrante est d'une part, 25 supérieure ou maintenue égale à une valeur minimale v_{\min} , et d'autre part lissée par référence aux $n-1$ valeurs précédentes de manière à éviter des variations brutales ou aberrantes, selon les relations :

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \left[(n-1) \bar{v}_{\text{préc}} + u \right]$$

$$v_i = \sup(v_{\min}, \bar{v})$$

30 où $\bar{v}_{\text{préc}}$ est la valeur lissée calculée précédemment.

15 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les coordonnées des points discrets de la courbe $E_m = f(V)$ acquis comme il est défini dans la revendication 1 sont traités après lissage pour obtenir la courbe dérivée 35 correspondante $E' = f(V)$.

16 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la dynamique de la dérivée E' de la fonction $E = f(V)$ est comprimée, afin de faciliter sa

présentation sous forme graphique et en vue des traitements ultérieurs des informations qu'elle contient, en lui faisant subir la transformation définie par la relation :

$$E'_{\text{transformée}} = a(\text{signe de } E') \log(b + c|E'|)$$

5 17 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon les revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les points équivalents caractéristiques des équilibres électrochimiques mis en oeuvre sont déterminés par l'abscisse du point de concours des tangentes successives à la courbe dérivée directe ou transformée, tangentes dont la valeur absolue de la pente est
10 maximale.

18 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon les revendications 1 à 17, dans lequel les conditions opératoires choisies par l'utilisateur sont stockées dans une mémoire, par exemple du type magnétique, à cartes perforées, à semi-conducteurs, à bulles, etc., et peuvent être rappelées à son initiative au début d'une opération ou d'une série d'opérations.
15

19 - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon les revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le capteur de mesure plongé dans la solution à étudier est constitué de deux électrodes, l'une indicatrice et l'autre de référence, de structure aussi voisine que possible et de préférence l'une et l'autre de construction blindée, ces deux électrodes étant connectées respectivement aux entrées de deux amplificateurs convertisseurs d'impédance, et la sortie desdits amplificateurs étant connectée à l'entrée d'un amplificateur différentiel dont la sortie alimente le système de mesure et de traitement des signaux ainsi obtenus, tandis qu'une troisième électrode, constituée d'un matériau inattaquable par la solution à étudier, par exemple du platine ou du carbone, est plongée dans ladite solution et connectée à la masse électrique des amplificateurs électroniques, de manière à fixer le potentiel électrique de la solution.
20

25 20 - Appareillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'addition d'espèce titrante est interrompue lorsqu'une condition fixée par l'opérateur est atteinte.
30

PLANCHE 1/17

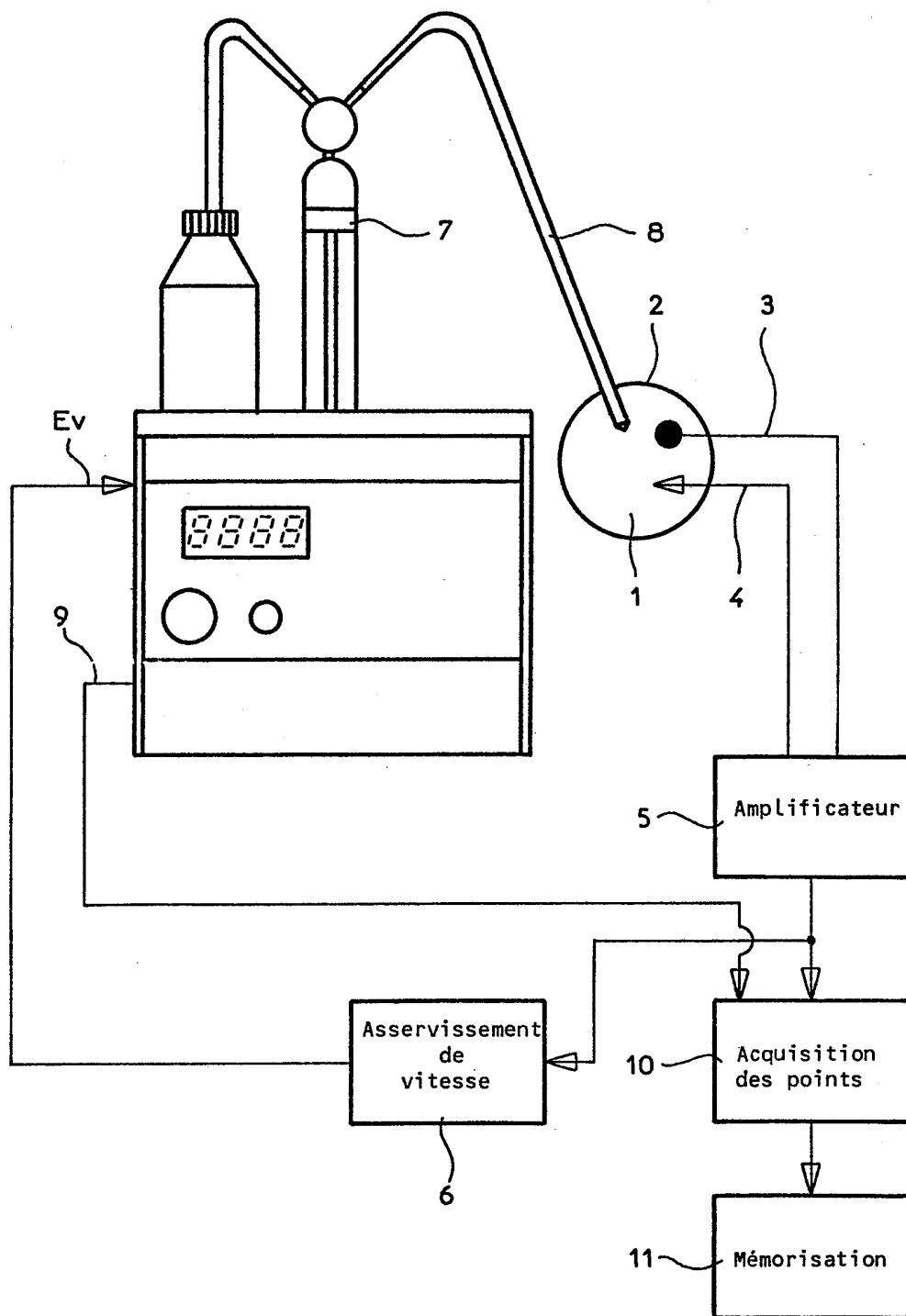


FIG. 1

PLANCHES 1a-b/17

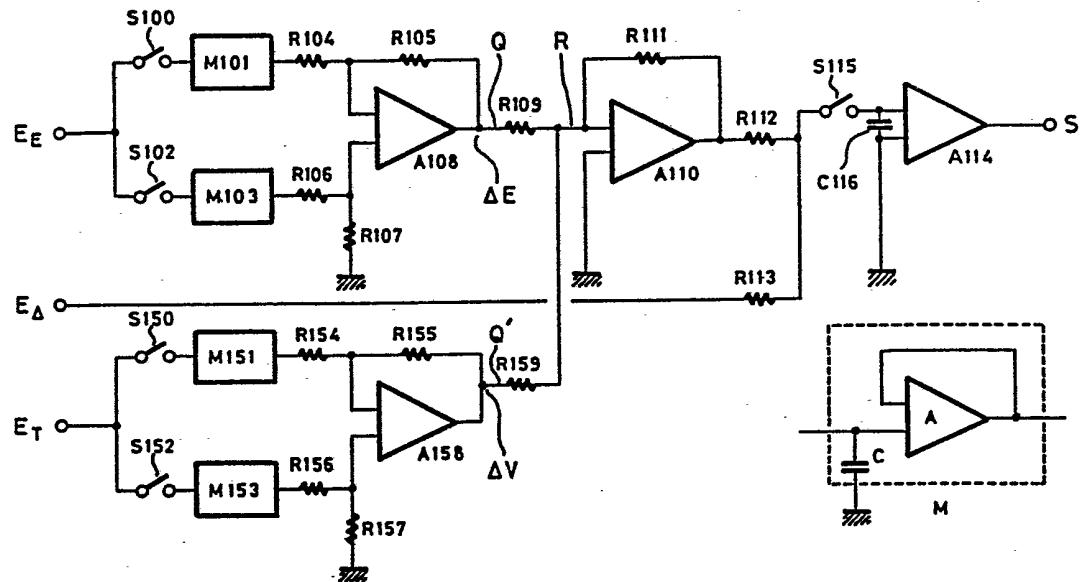


FIG. 1a

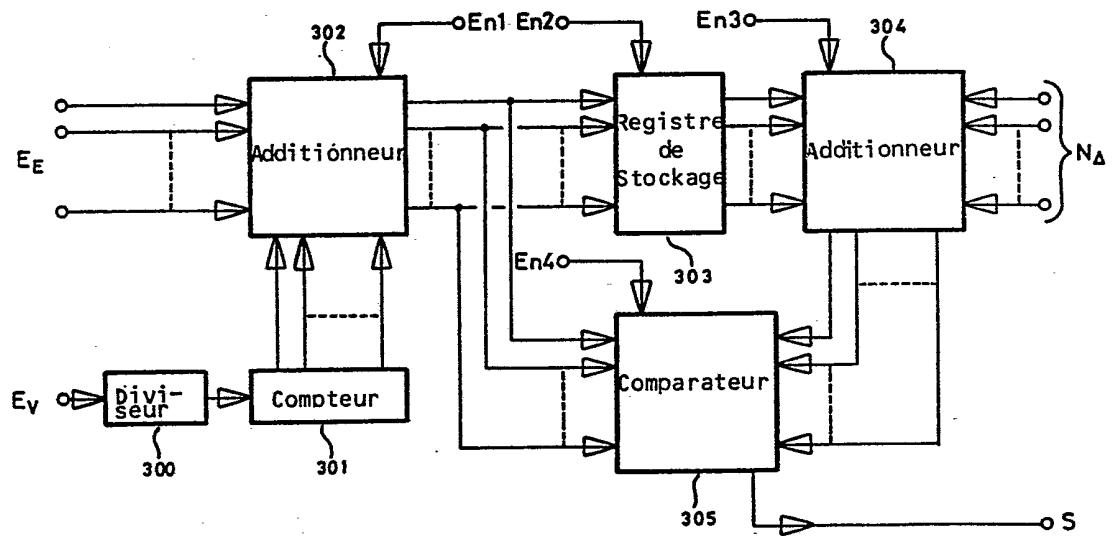
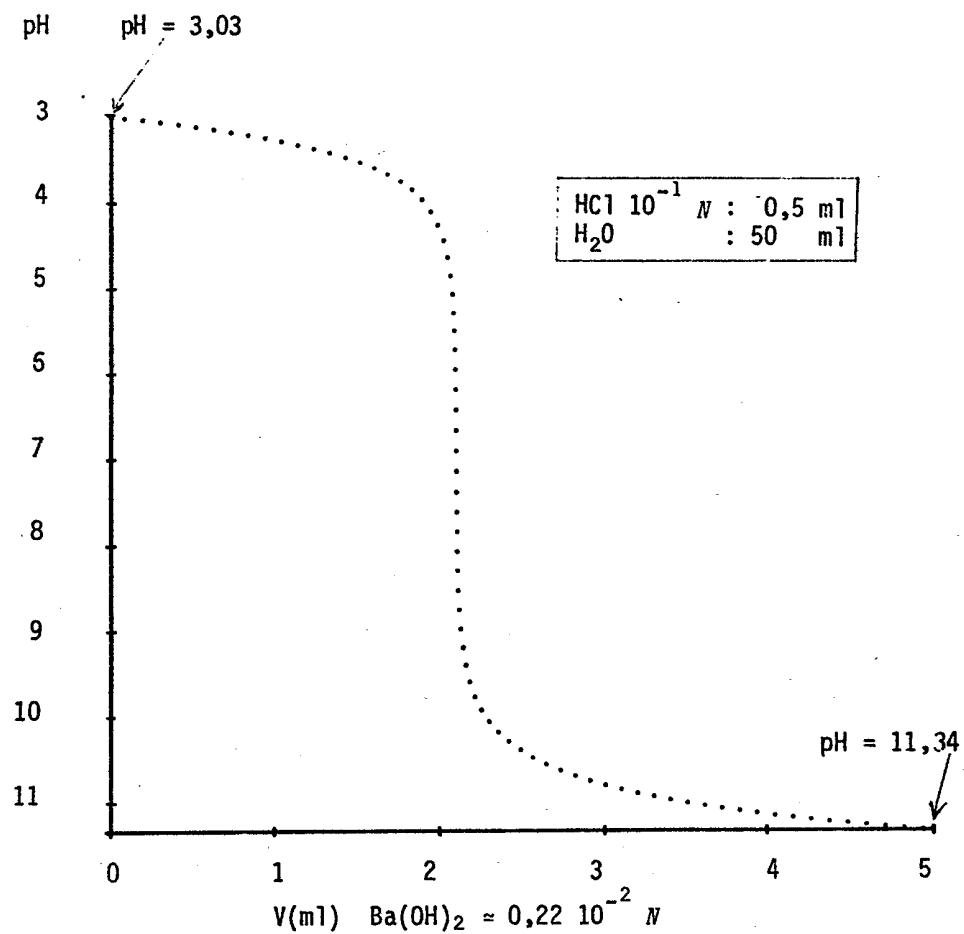


FIG. 1b

2504680

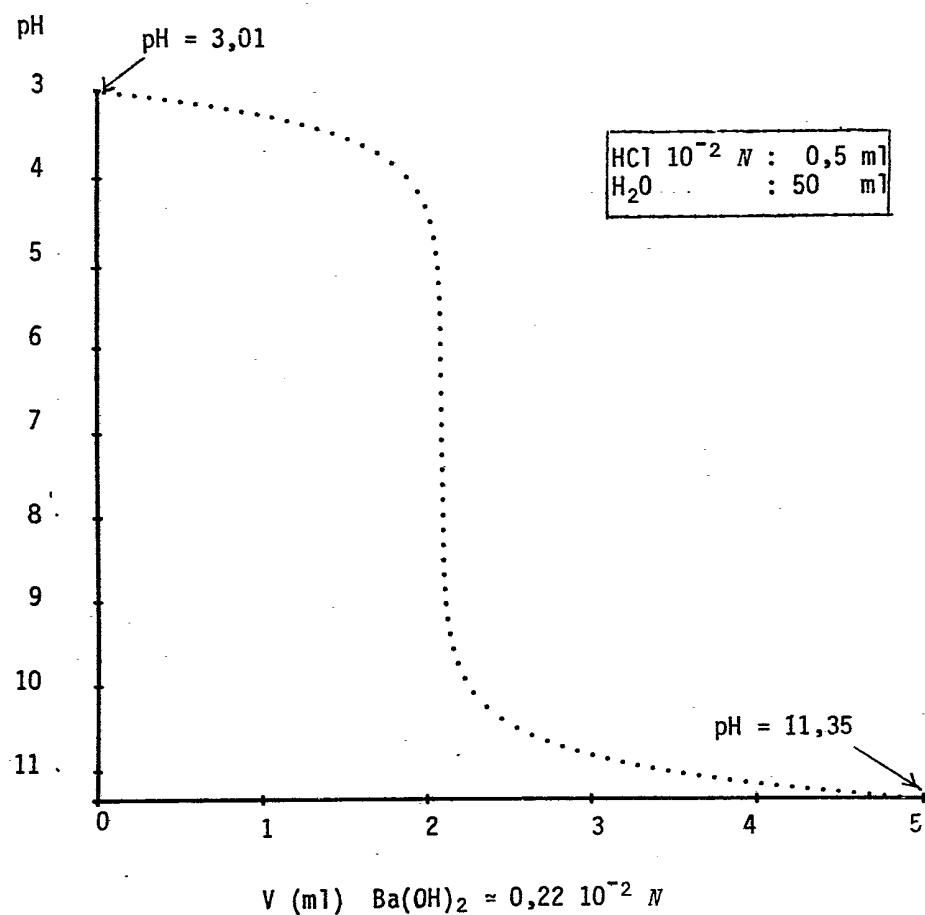
PLANCHE 2/17



$$a|\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n| + b(V_{n+1} - V_n) = \text{cte}$$

FIG. 2

PLANCHE 3/17

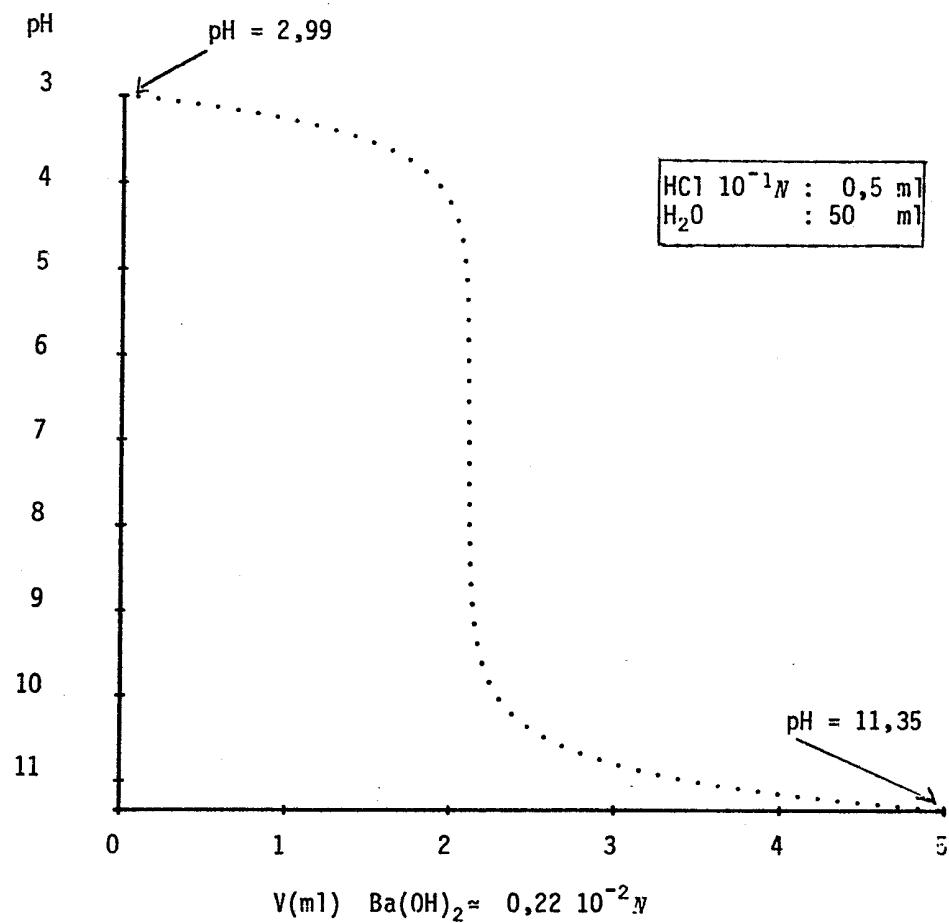


$$\text{sup}(a|\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n|, b(V_{n+1} - V_n)) = \text{cte}$$

FIG. 3

2504680

PLANCHE 4/17



$$\sqrt{a(\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n)^2 + b(V_{n+1} - V_n)^2} = \text{cte}$$

FIG. 4

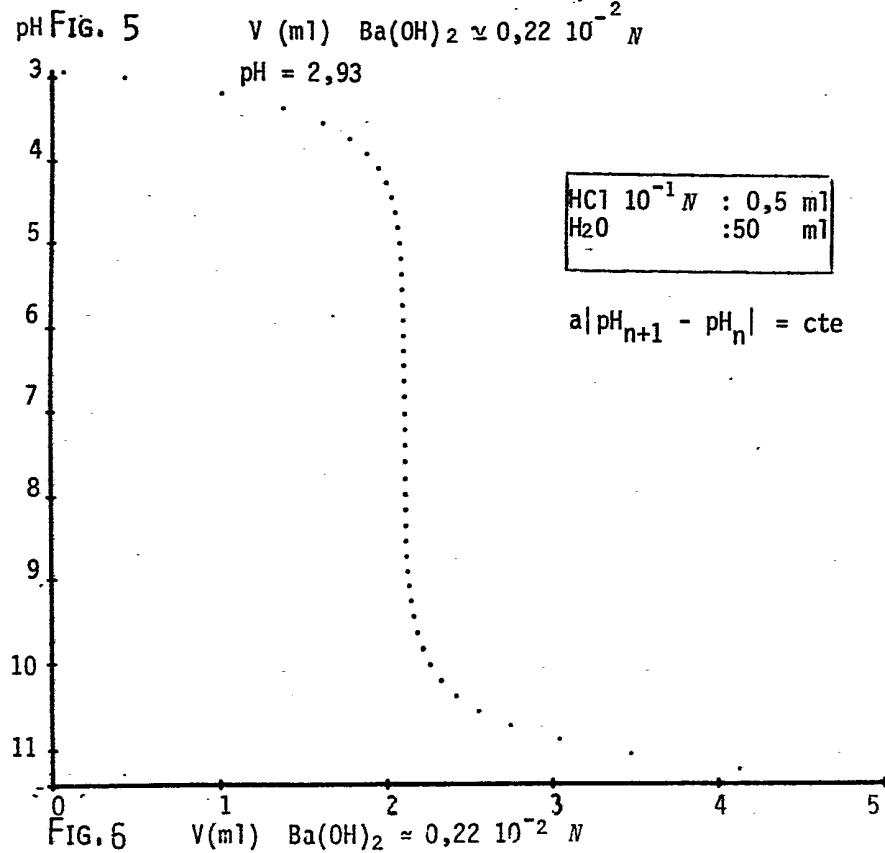
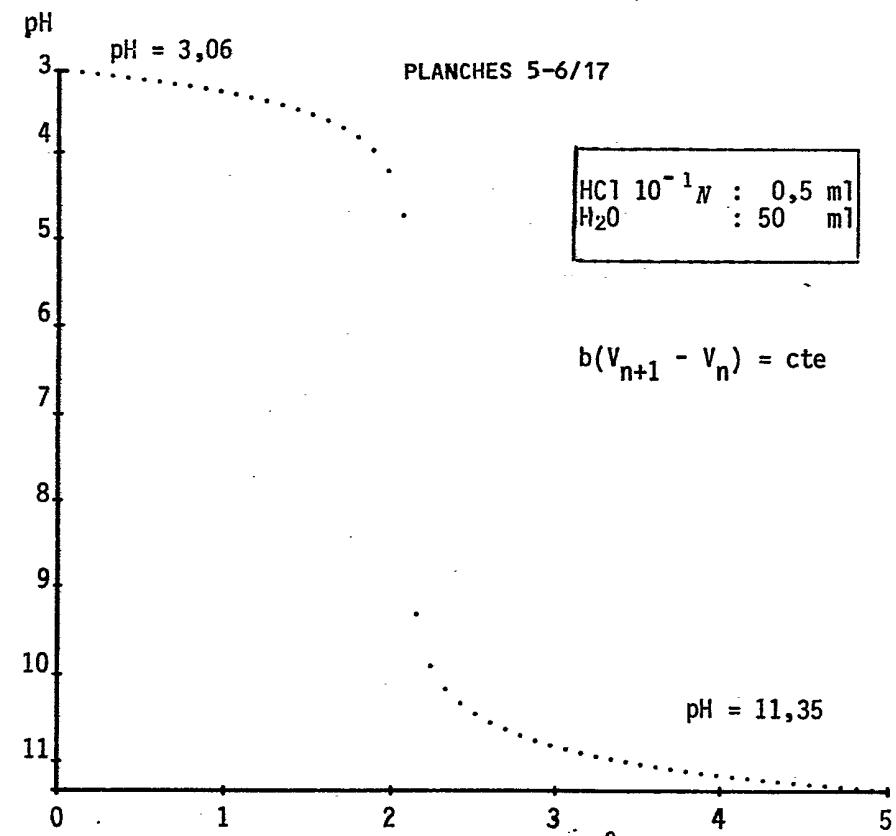
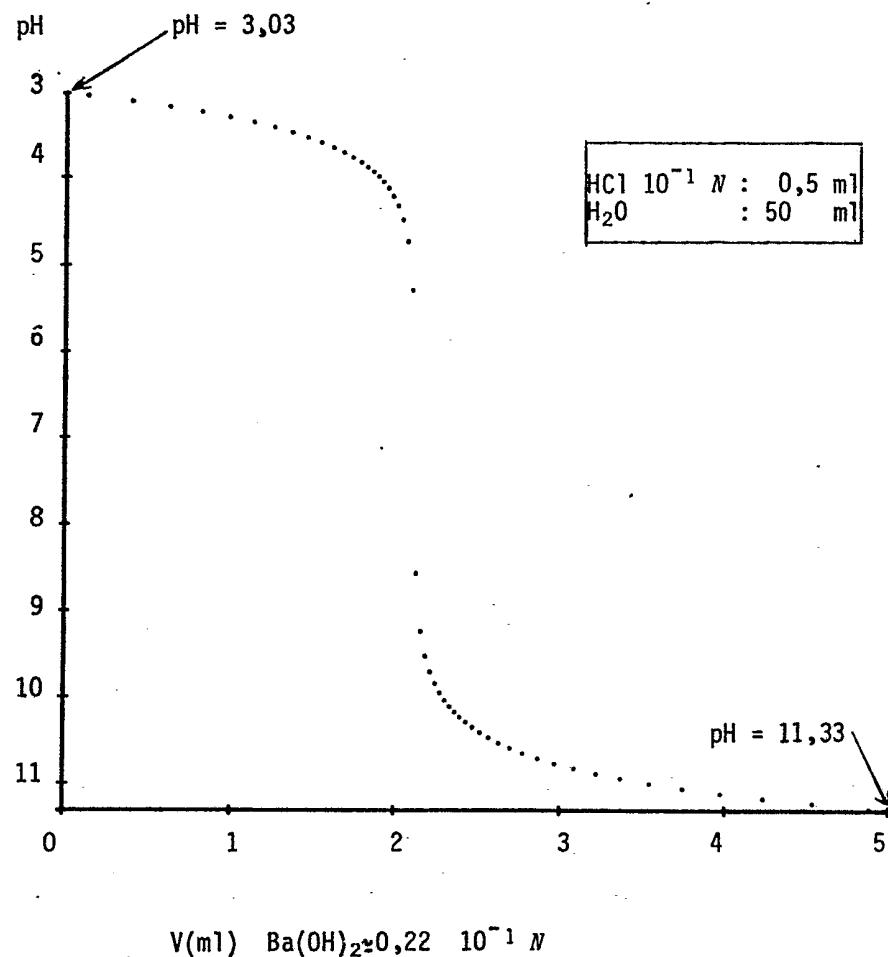


PLANCHE 7/17



$$\inf(a|\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n|, b(V_{n+1} - V_n)) = \text{cte}$$

FIG. 7

PLANCHE 8/17

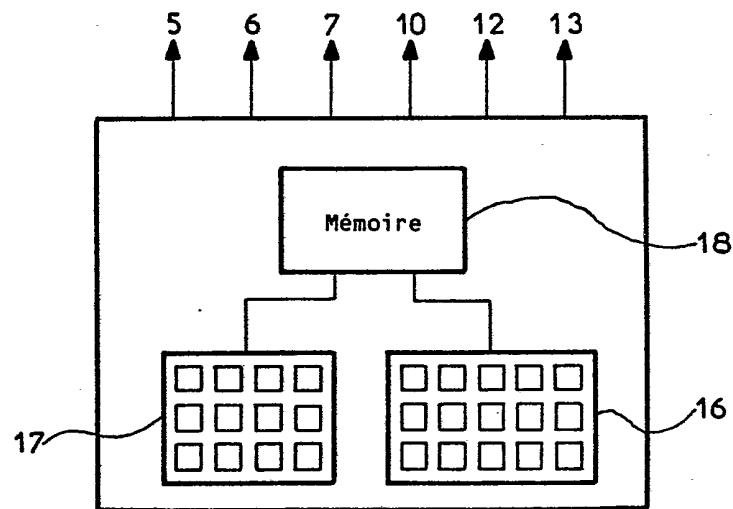
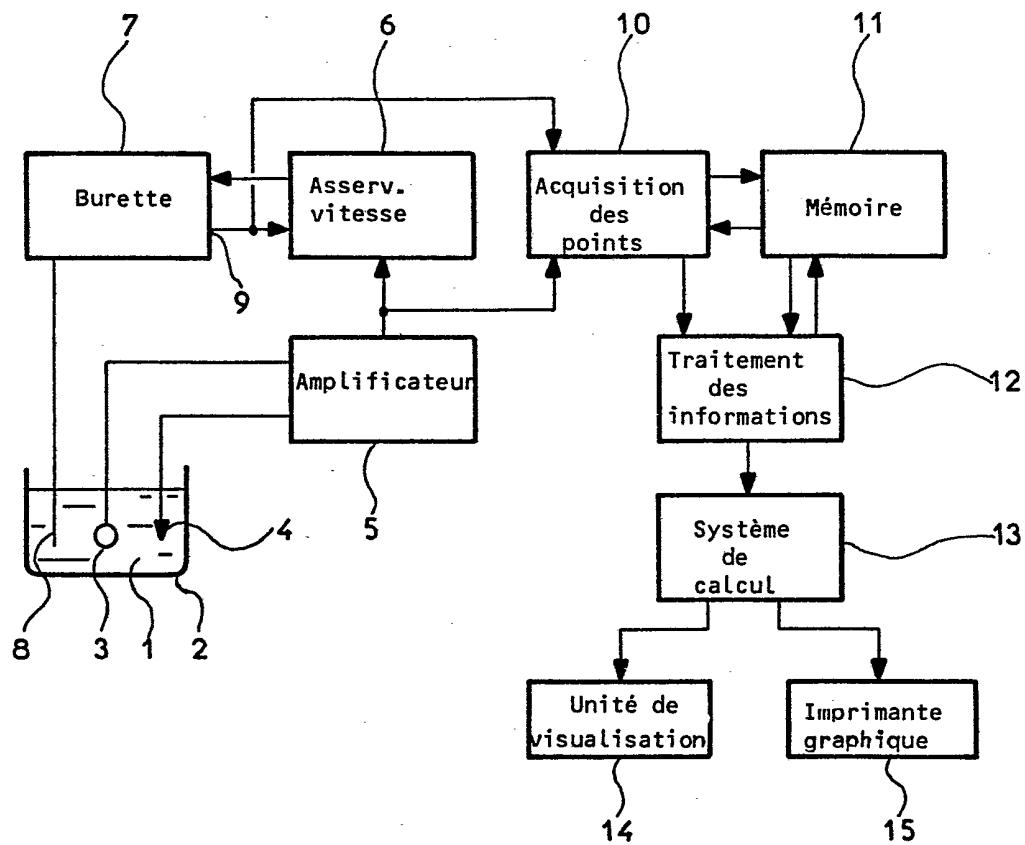


FIG. 8

2504680

PLANCHE 9/17

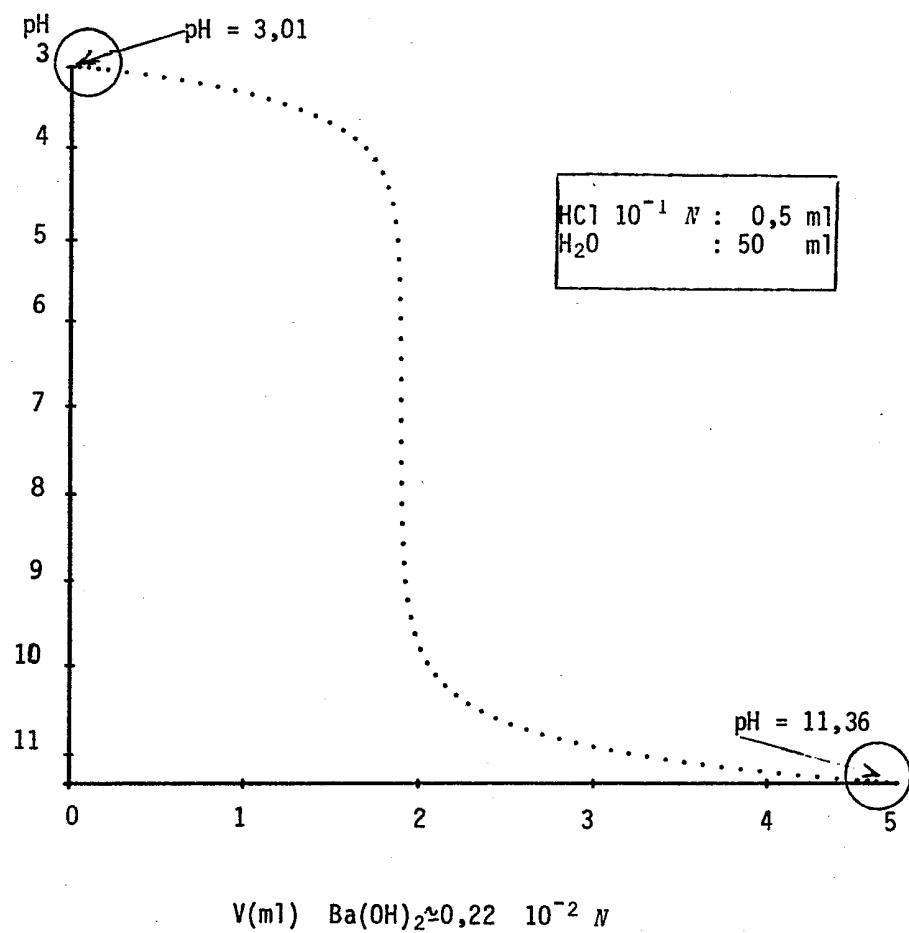


FIG. 9

PLANCHE 10/17

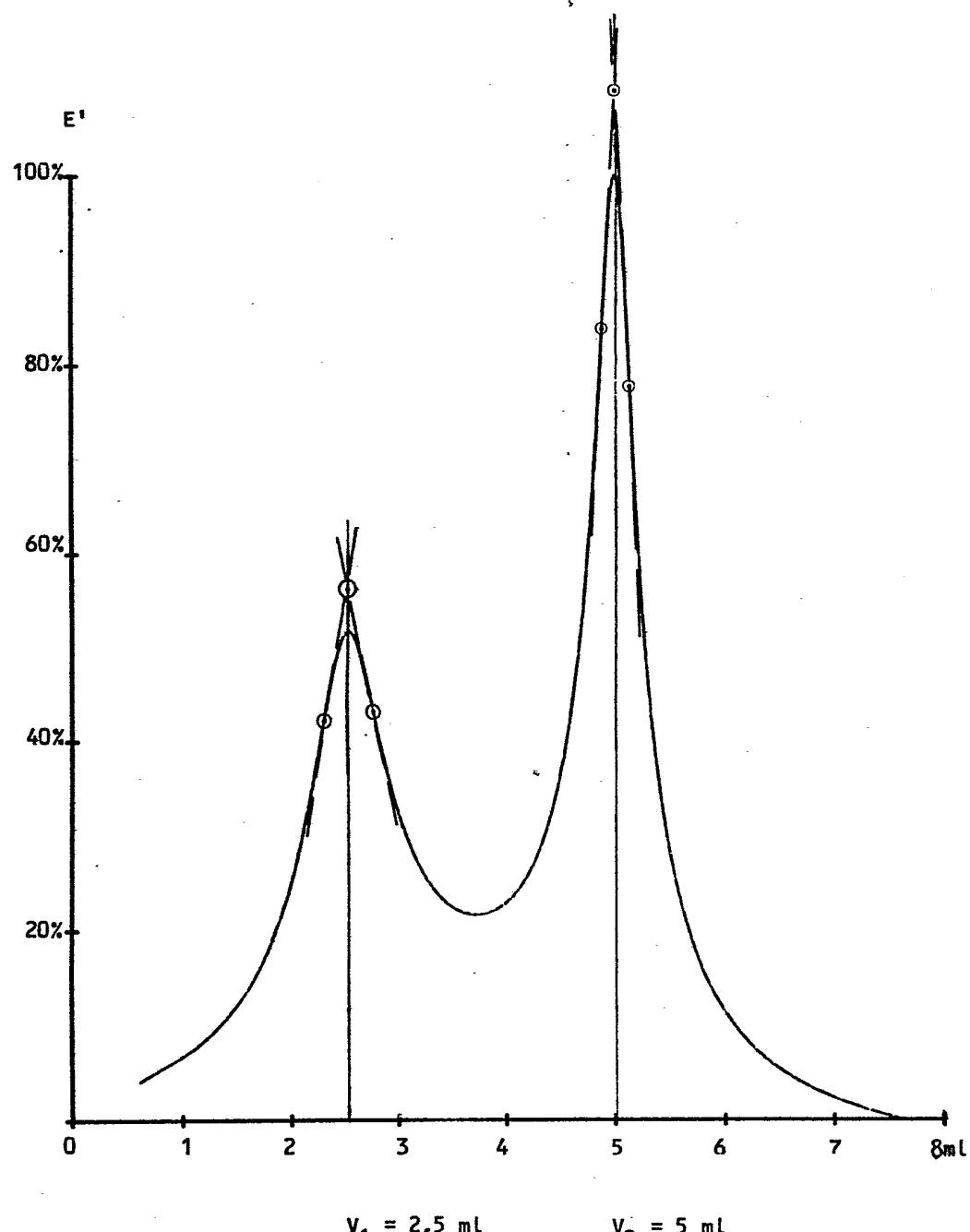


FIG. 10

PLANCHE 11/17

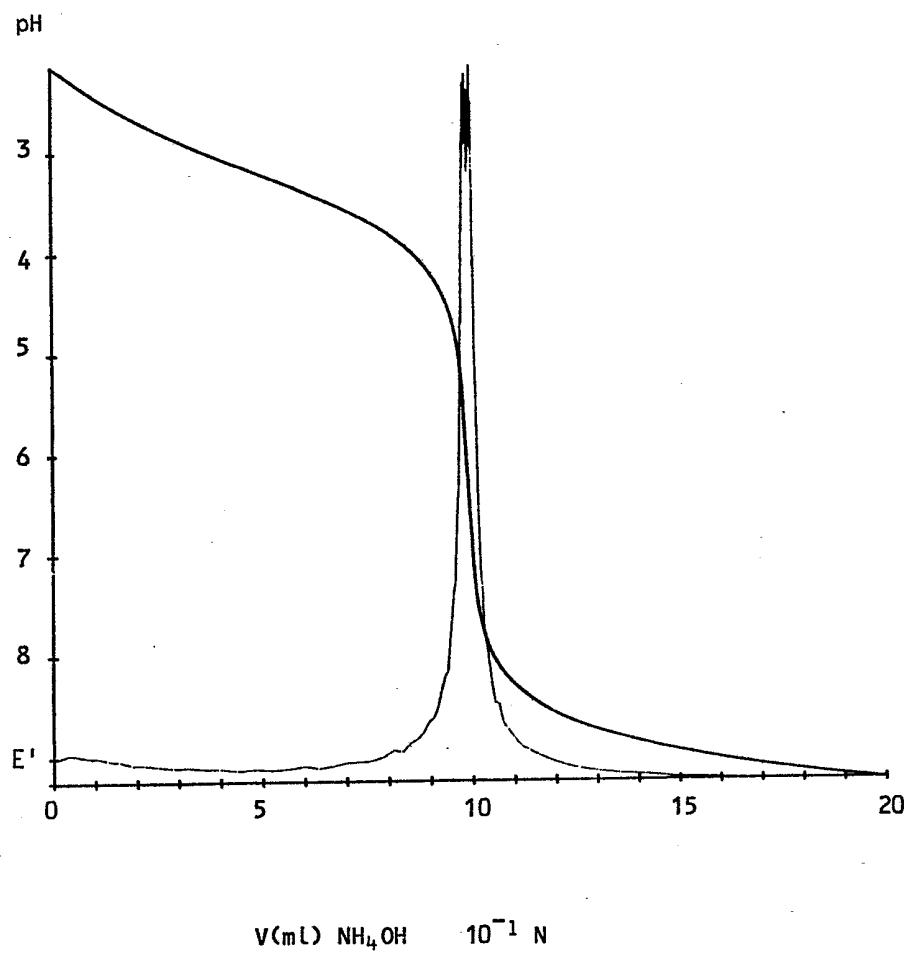


FIG. 11

PLANCHE 12/17

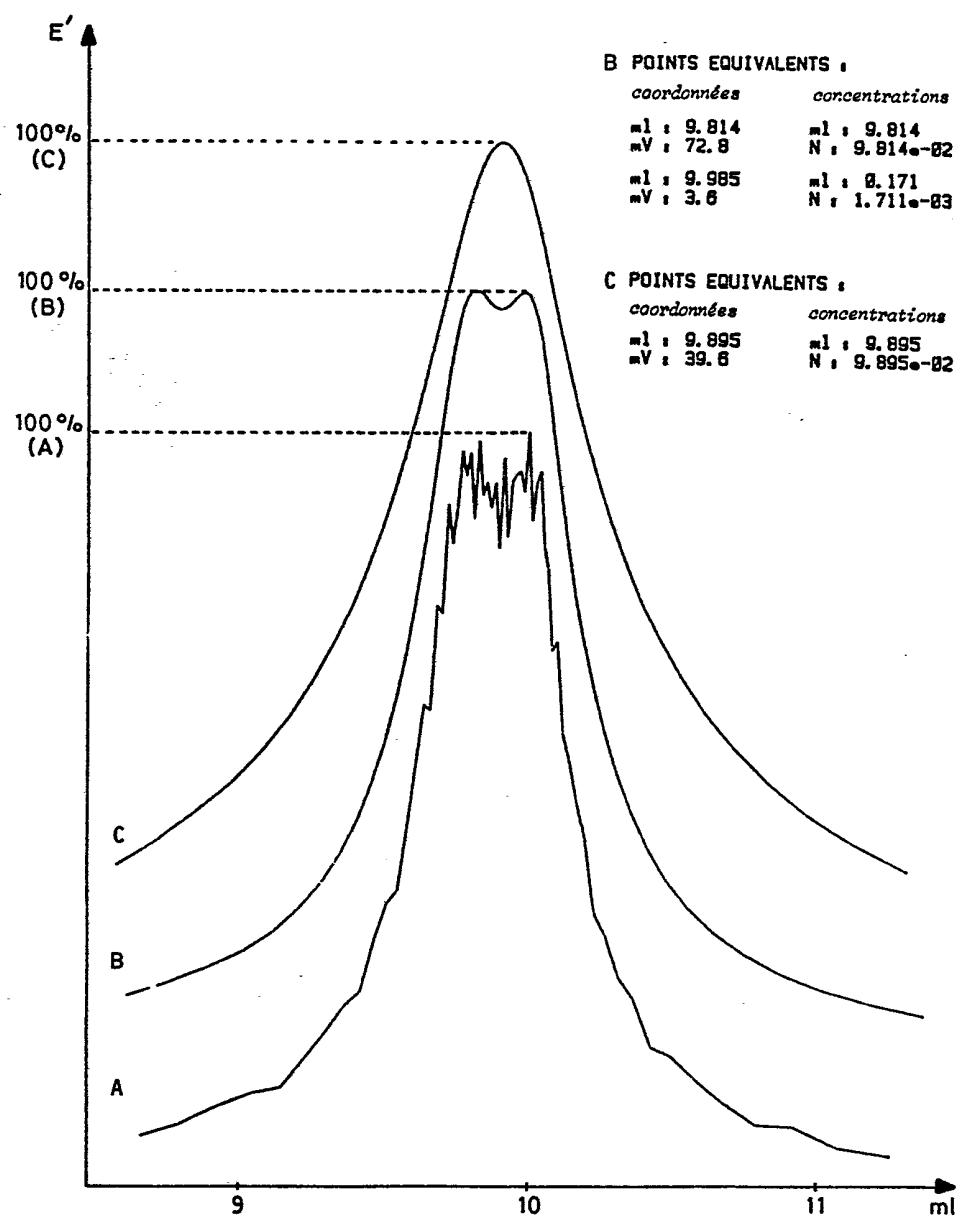


FIG. 12

PLANCHE 13/17

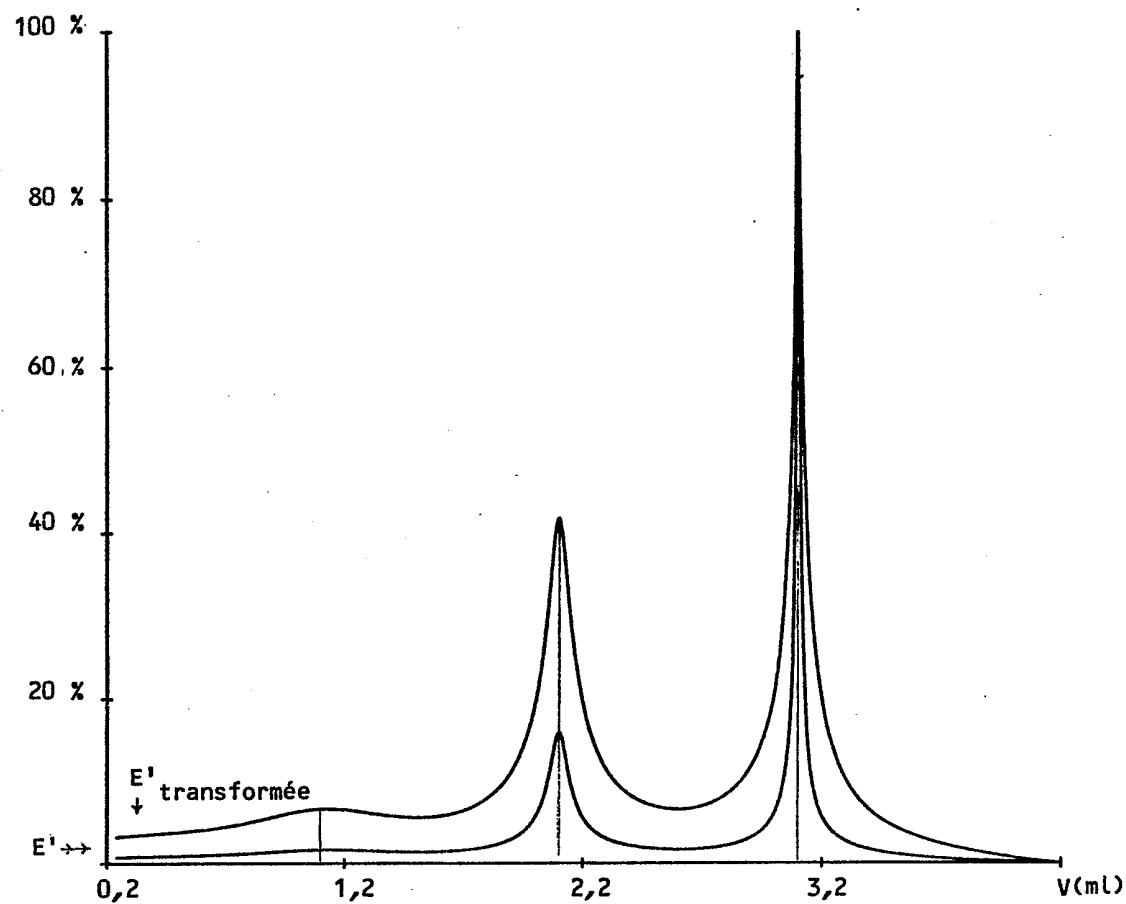


FIG. 13

PLANCHES 14a-b/17

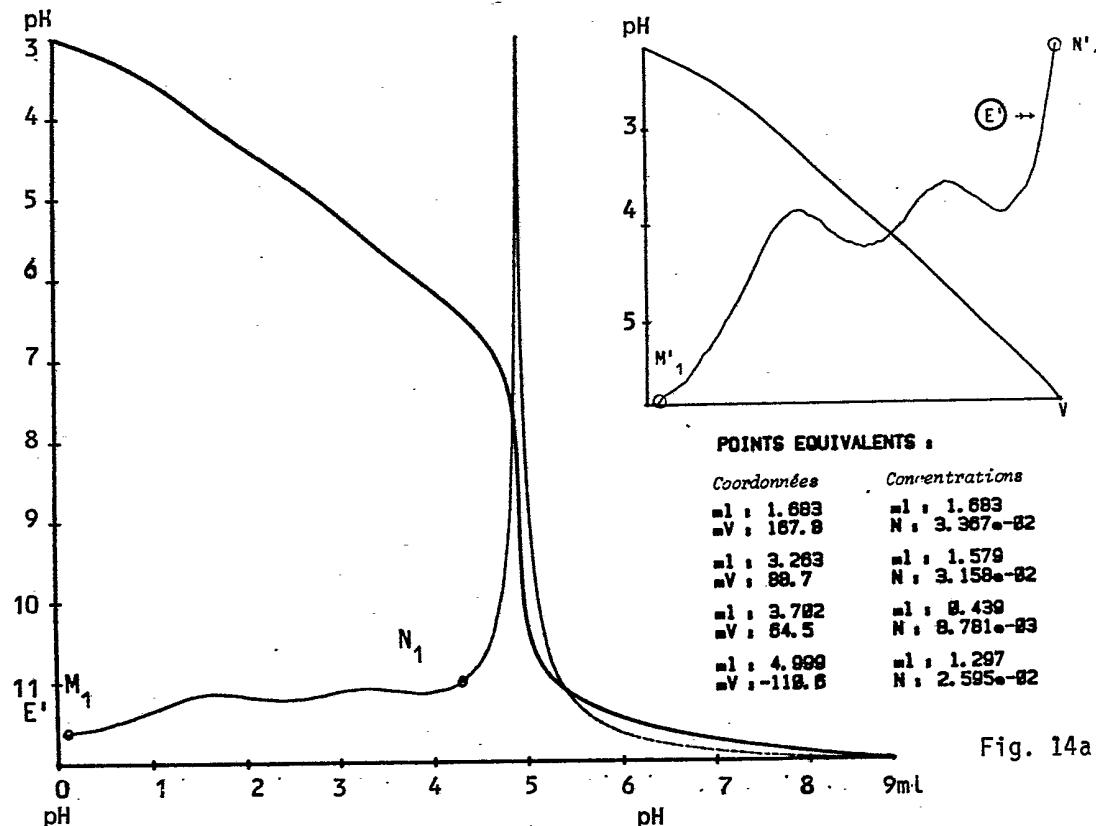


Fig. 14a

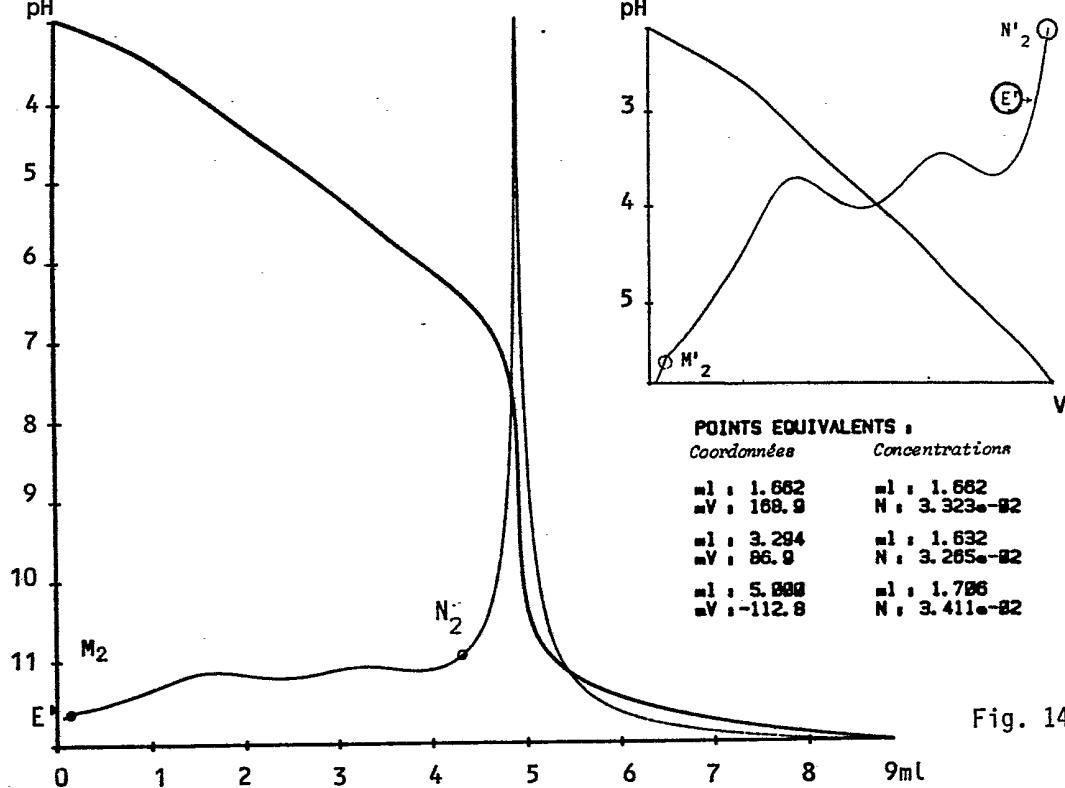


Fig. 14b

PLANCHE 15/17

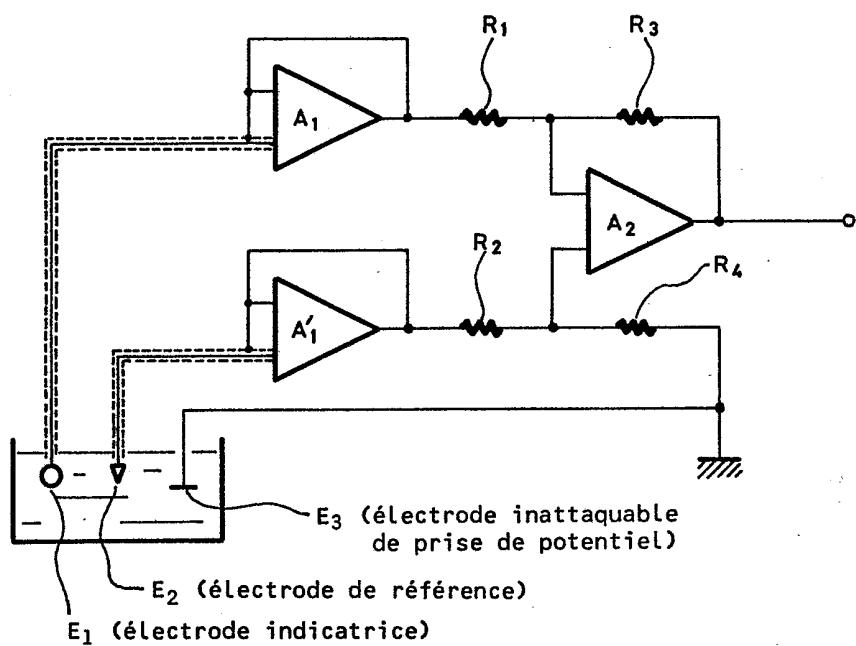
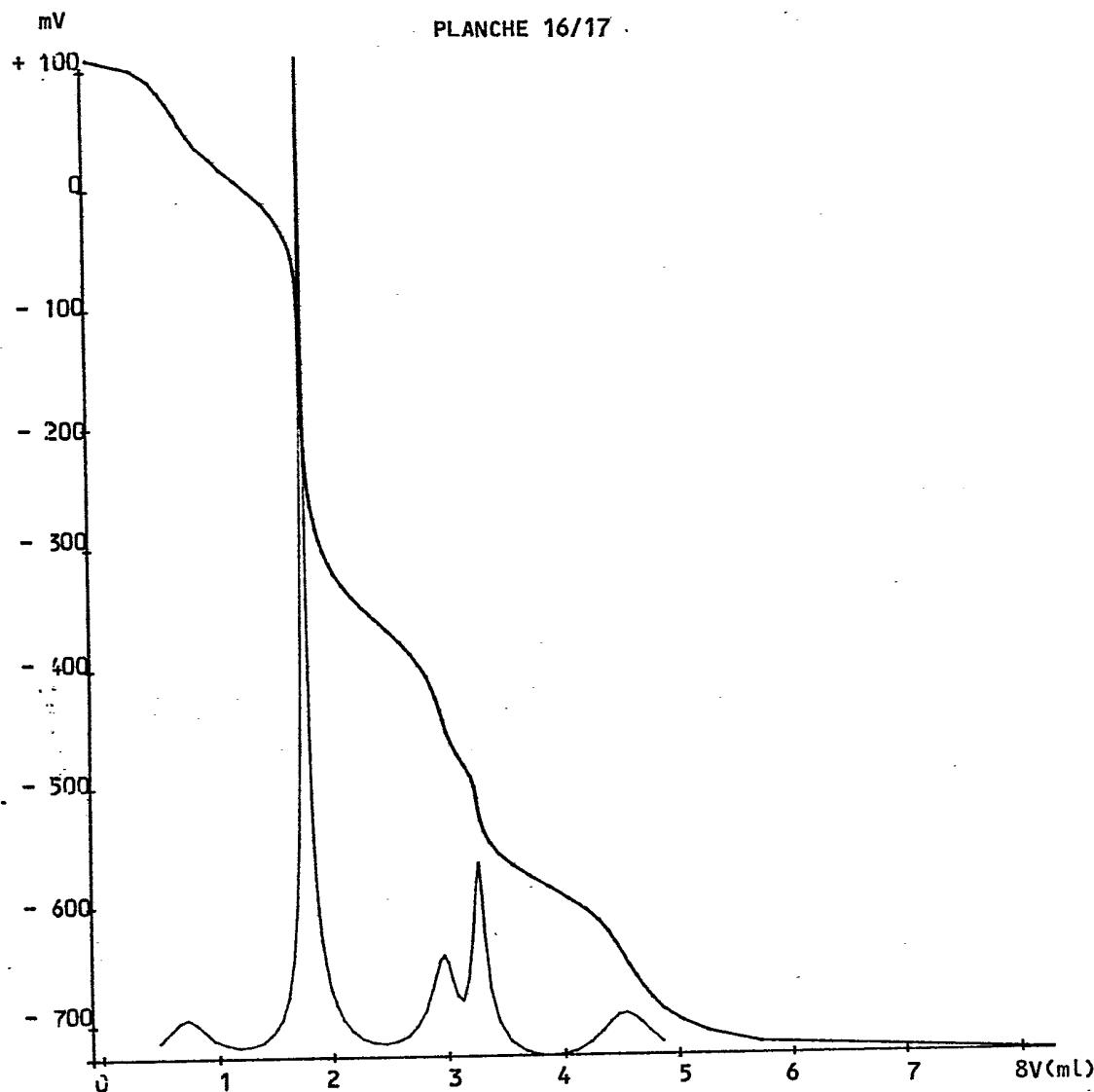


FIG. 15

**DONNEES INITIALES :**

No. Titrage : 1
 Date : 27/03/88
 Operateur : 1
 Code eah. : 3
 No. essai : 1
 Echantillon : Solution dans le DMF des quatre phénols suivants :

- 1) orthonitrophénol
- 2) trinitrophénol
- 3) orthotertiobutylphénol
- 4) dinitrotertiobutylphénol

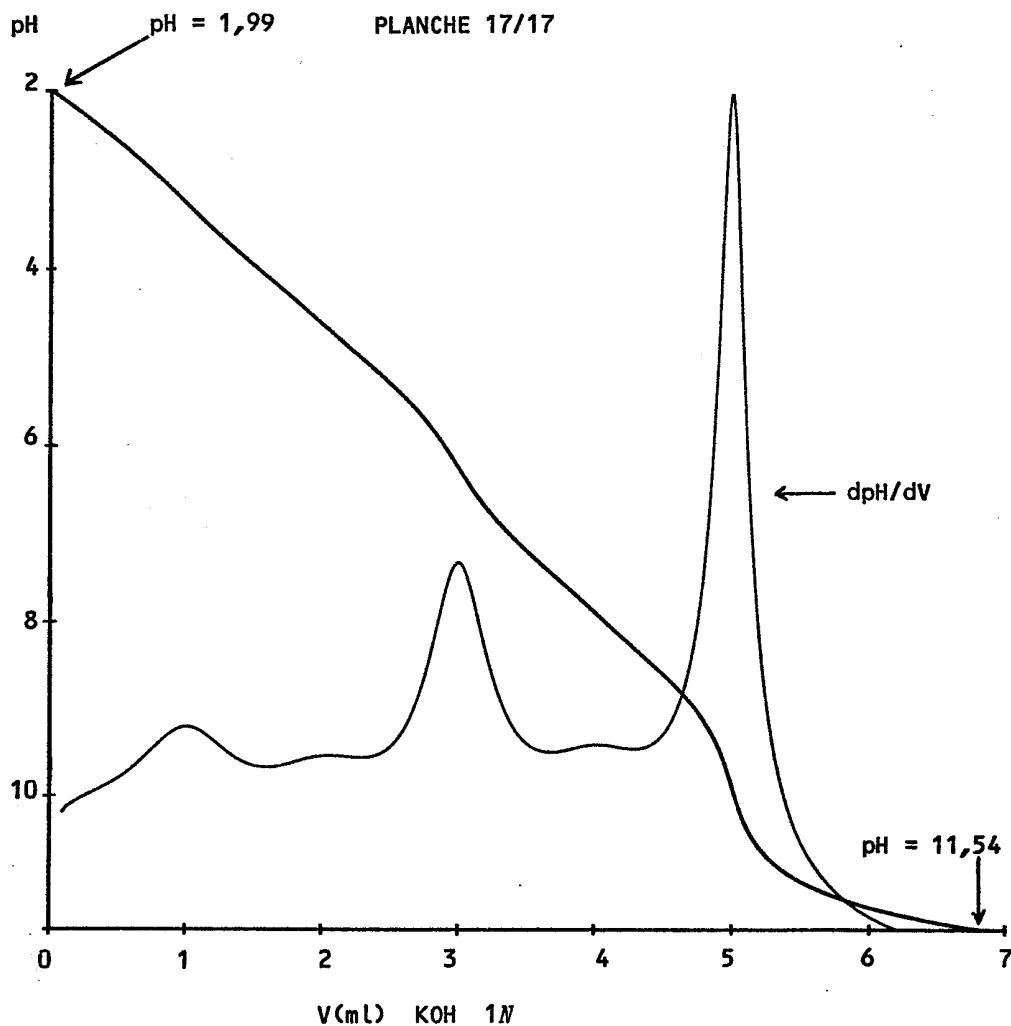
Titrant : (Eu)² NOH dans méthanol + isopropanol
 Electrodes : {DMFB 10
 {EMFC 10

POINTS EQUIVALENTS :

Coordonnées	Concentrations
mL : 0.798	d_mL : 0.798
mV : 112.7	N : 1.581e-02 1)
mL : 1.816	d_mL : 1.823
mV : -95.7	N : 2.051e-02 2)
mL : 2.996	d_mL : 1.186
mV : -419.1	N : 2.361e-02 3)
mL : 3.298	d_mL : 0.308
mV : -499.7	N : 5.997e-03 x)
mL : 4.572	d_mL : 1.278
mV : -845.0	N : 2.552e-02 5)

x) impureté du DMF

FIG. 16



DONNEES INITIALES :

No. Titrage : 7
 Date : 27/03/81
 Operateur : 456
 No. essai : 1
 Echantillon : (acide citrique
 acide diethylbarbiturique
 acide borique)
 Titrant : KOH
 Milieu : H₂O
 Electrode : TB/HS - C7
 Norm. Tit. : 1.000e-02 N

POINTS EQUIVALENTS :

Coordonnées	Concentrations
m ₁ : 0.998 pH : 3.705	m ₁ : 0.998 N : 9.984e-03
m ₁ : 1.992 pH : 5.070	m ₁ : 0.993 N : 9.934e-03
m ₁ : 3.000 pH : 6.710	m ₁ : 1.000 N : 1.000e-02
m ₁ : 4.000 pH : 8.362	m ₁ : 1.000 N : 1.000e-02
m ₁ : 4.997 pH : 10.370	m ₁ : 0.997 N : 9.966e-03

FIG. 17