

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.04.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.10.03 Bulletin 03/42.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CHOPIN Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DERUELLE JACQUES, DUBAT ARNAUD et LECOMTE EMMANUEL.

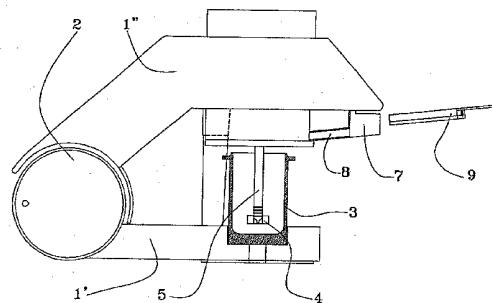
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET CHAMBON.

⑤4 PROCÉDE ET APPAREIL DE MESURE PAR AMPÉROMÉTRIE DU TAUX D'ABSORPTION D'IODE D'UNE SUBSTANCE.

⑤7 L'invention concerne un procédé de mesure par ampérométrie du taux d'absorption d'iode d'une substance et en particulier de la farine de blé, procédé qui est notamment remarquable en ce qu'il consiste à préparer une solution susceptible de fournir de l'iode par réaction électrochimique, à générer de l'iode par réaction électrochimique, à mesurer un courant d'électrolyse de la solution, à introduire la substance à analyser dans la solution, à mesurer un courant d'électrolyse du mélange et à déterminer le taux d'absorption d'iode par la substance en fonction des courants mesurés qui sont eux-mêmes fonction de la concentration d'iode.

L'invention concerne aussi un appareil pour la mise en oeuvre du procédé, comportant un récipient (3) destiné à recevoir une suspension de la substance à mesurer et un agitateur (4), et comportant en outre au moins une paire d'électrodes (11) de mesure du courant d'électrolyse et au moins une paire d'électrodes (10) de génération d'iode.



L'invention concerne un procédé et un appareil de mesure par ampérométrie du taux d'absorption d'iode d'une substance.

En vue d'analyses qualitatives, il est connu de mesurer le taux d'amidon endommagé d'une farine de blé. A cet effet, pour pallier les inconvénients des méthodes enzymatiques, il a été imaginé d'évaluer ce taux d'endommagement en mesurant par ampérométrie la quantité absorbée d'iode d'une suspension très diluée de farine.

En effet, l'amidon absorbe l'iode tandis que la concentration d'iode d'une solution peut être évaluée par la mesure d'un courant d'électrolyse, la quantité d'iode absorbée étant inversement proportionnelle à l'intensité dudit courant d'électrolyse.

Les appareils connus pour une telle mesure comportent un récipient dans lequel on mesure le courant d'électrolyse entre deux électrodes d'un mélange de farine et d'une solution iodée.

Toutefois, les solutions chimiques utilisables sont peu stables, les électrodes sont fragiles et l'étalonnage de tels appareils est particulièrement difficile.

C'est pourquoi l'invention propose un procédé et un appareil qui sont originaux pour mesurer par ampérométrie le taux d'absorption d'iode d'une substance et en particulier d'une farine pour déterminer son taux d'amidon endommagé.

Le procédé selon l'invention est notamment remarquable en ce qu'il consiste à préparer une solution susceptible de fournir de l'iode par réaction électrochimique, à générer de l'iode par réaction électrochimique, à mesurer un courant d'électrolyse de la solution, à introduire la substance à analyser dans la solution, à mesurer un courant d'électrolyse du mélange et à déterminer le taux d'absorption d'iode par la substance en fonction des courants mesurés qui sont eux-mêmes fonction de la concentration d'iode.

En plus de la nouveauté d'une fabrication électrochimique de l'iode, le procédé selon l'invention préconise, contrairement à l'art connu et ce qui aurait pu être imaginé, d'introduire, ou ici de générer de l'iode avant l'introduction de la substance plutôt que d'introduire l'iode dans une suspension contenant déjà la substance.

Le procédé selon l'invention qui consiste donc notamment à introduire la substance après la génération de l'iode offre, outre les avantages liés à la fabrication électrochimique de l'iode, l'avantage d'un étalonnage interne plus facile.

Pour éviter d'éventuelles dérives dans les mesures, on peut mesurer le courant dans la solution avant la génération de l'iode pour établir un courant de zéro.

De préférence, la solution comporte de l'eau distillée, de l'iodure et un acide faible et en particulier de l'acide borique.

Avantageusement, la solution comporte en outre en faible quantité du thiosulfate pour neutraliser l'iode qui se serait éventuellement fixée sur les électrodes  
5 de mesure et/ou de génération de l'iode.

Selon un mode de réalisation, la solution est préalablement chauffée et mélangée par brassage avant l'introduction de la substance à mesurer, le chauffage et le brassage étant maintenus pendant toute la durée du cycle de mesure.

Par exemple, la solution est chauffée jusqu'à une température d'environ 30 à  
10 40 degrés, l'éventuelle première mesure du courant de la solution est effectuée pendant quelques secondes, la génération d'iode est réalisée pendant un temps proportionnel à la masse de la substance à introduire sur la base d'environ cent secondes pour un gramme de substance, la mesure du courant d'électrolyse de la solution est effectuée après l'obtention d'un palier de concentration obtenu au bout de  
15 quelques dizaines de secondes, l'introduction de la substance est réalisée progressivement pendant quelques secondes et la mesure du courant d'électrolyse résiduel du mélange est effectuée après plusieurs dizaines de secondes à compter de la fin de l'introduction de la substance.

Si le procédé selon l'invention permet de mesurer le taux d'absorption d'iode  
20 d'une substance, il est plus particulièrement préconisé pour faire une telle mesure avec de la farine de blé en vue de mesurer son taux d'amidon endommagé qui est fonction du taux d'absorption de l'iode.

L'invention concerne aussi un appareil de mesure par ampérométrie du taux  
25 d'absorption d'iode d'une substance comportant un récipient destiné à recevoir une suspension de la substance à mesurer et un agitateur, appareil qui est notamment remarquable en ce qu'il comporte en outre au moins une paire d'électrodes de mesure du courant d'électrolyse et au moins une paire d'électrodes de génération d'iode.

De préférence, il comporte aussi un vibreur d'alimentation pour disperser la substance dans une solution préalablement introduite dans le récipient.

30 Selon un mode de réalisation tout à fait avantageux, la paire d'électrodes de mesure du courant d'électrolyse et la paire d'électrodes de génération d'iode se présentent sous la forme de paires d'anneaux aménagés sur une même sonde de conductivité et de préférence dans ce cas, un capteur de température est également aménagé sur la sonde de conductivité.

Par exemple, l'appareil comporte un moyen de chauffage sous forme d'une résistance chauffante plongeante dans le récipient.

Selon un mode de réalisation, l'appareil comporte une partie fixe formant socle aménagée pour recevoir le récipient et une partie mobile montée de manière pivotante et qui comporte l'agitateur, les paires d'électrodes, le capteur de température et l'éventuelle résistance électrique, ces éléments étant disposés sur ladite partie mobile pour pouvoir venir dans le récipient ou en ressortir au cours du pivotement qui rapproche ou respectivement écarte angulairement lesdites parties respectivement mobile et fixe.

L'invention sera bien comprise et d'autres particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre et qui se réfère aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 montre vu de face un appareil selon l'invention,

- la figure 2 est une vue de côté de l'appareil de la figure 1,

- la figure 3 montre un mode de réalisation avantageux d'électrodes pour un appareil selon l'invention.

Sur les figures 1 et 2, on peut voir un appareil selon l'invention comportant deux parties, respectivement une partie fixe formant socle 1' et une partie mobile formant tête de mesure 1'' montée pivotante sur ledit socle 1' en pouvant tourner autour d'un axe 2.

Le socle 1' est prévu pour recevoir un récipient 3 et la tête de mesure 1'' comporte notamment, comme le montre plus particulièrement la figure 1, un agitateur 4, une sonde de conductivité 5 et une résistance chauffante 6, laquelle est dite plongeante comme il sera expliqué ci-après.

En outre, la tête de mesure 1'' comporte un guide 7 équipé d'un vibreur 8 destiné à recevoir un instrument de chargement de la substance sous forme d'une petite pelle schématisée en 9 sur la figure 2.

Les éléments 4, 5 et 6 mentionnés ci-avant sont regroupés et positionnés de manière à pouvoir venir plonger dans le récipient 3 comme le montrent les figures 1 et

2, lorsque la tête 1'' est rapprochée par pivotement du socle 1', position dans laquelle lesdits éléments sont sensiblement verticaux.

On comprend bien entendu qu'un pivotement inverse dans le sens d'un écartement angulaire des parties 1' et 1'' permet de retirer les éléments 4, 5 et 6 du  
5 récipient 3.

En outre, comme le montrent les figures et en particulier la figure 3, la sonde de conductivité 5 comporte deux paires d'électrodes respectivement 10 et 11 et un capteur régulateur de température 12.

Avantageusement dans le mode de réalisation représenté, les paires  
10 d'électrodes 10 et 11 se présentent sous la forme de paires d'anneaux, la paire d'électrodes 10 étant destinée à générer de l'iode et la paire d'électrodes 11 à mesurer l'iode consommée comme il sera expliqué ci-après.

Suite à la description qui précède d'un appareil selon l'invention, l'utilisation de celui-ci et le procédé selon l'invention sont simples à comprendre.

15 On prépare une solution dans le récipient 3 à base d'eau distillée, d'iodure et d'un acide faible tel que de l'acide borique.

Eventuellement, on y ajoute du thiosulfate pour neutraliser l'iode qui se serait éventuellement fixée sur les électrodes de mesure et/ou les électrodes de génération de l'iode.

20 Par exemple, pour 120 ml d'eau distillée, on introduit 3 grammes d'iodure, 3 grammes d'acide borique et une goutte de thiosulfate.

Cette solution étant prête, on dispose le récipient 3 sur le socle 1', la tête 1'' étant relevée et on fait pivoter cette dernière vers le socle 1' de telle sorte que l'appareil prend la position représentée sur les figures 1 et 2, position dans laquelle  
25 la sonde 5, l'agitateur 4 et la résistance 6 plongent dans la solution contenue dans ledit récipient.

On mélange alors par brassage la solution au moyen de l'agitateur 4 et on la chauffe à l'aide de la résistance chauffante 6.

La solution est ainsi chauffée jusqu'à une température d'environ 35 degrés,  
30 ce qui est contrôlé par le capteur régulateur de température 12 aménagé sur la sonde 5. Le chauffage contrôlé et le mélange par brassage sont maintenus durant toute la durée du cycle.

La paire d'électrodes de mesure 11 permet de faire une première mesure de courant, par exemple pendant dix secondes afin de déterminer si besoin est un

courant de zéro, celui-ci étant généralement nul du fait de la présence du thiosulfate qui neutralise l'iode éventuellement fixée sur les électrodes.

Ensuite, on génère de l'iode par réaction électrochimique au moyen de la paire d'électrodes 10 pendant un temps proportionnel à la masse de la substance à mesurer sur la base par exemple de cent secondes pour une masse de un gramme, soit donc un temps de génération d'iode en secondes égal à cent fois la masse de substance.

Après stabilisation du courant d'électrolyse pendant un certain palier de concentration, par exemple de quelques dizaines de secondes, on mesure le courant d'électrolyse ce qui donne une valeur notée «  $I_m$  ».

Suite à cette mesure, on introduit la substance à mesurer, par exemple de la farine de blé dont on veut connaître le taux d'amidon endommagé.

La quantité de farine est prédéterminée, comme déjà dit, par le temps de génération d'iode (ou inversement), soit par exemple un gramme.

Pour cette introduction, on utilise la pelle 9 qui contient la substance et que l'on introduit dans le guide 7, ladite substance étant ensuite déversée et dispersée progressivement dans le récipient 3 au moyen du vibreur 8 qui secoue la pelle 9, par exemple pendant quelques secondes avec des vibrations plus fortes vers la fin.

Dès l'introduction de la substance, celle-ci absorbe plus ou moins l'iode et le courant d'électrolyse chute brutalement. On mesure après plusieurs dizaines de secondes le courant d'électrolyse résiduel, soit «  $I_r$  ».

Il est alors facile de déterminer le taux d'absorption d'iode et donc par exemple le taux d'amidon endommagé, notamment en mesurant le rapport «  $I_r/I_m$  ».

Cette mesure du rapport permet notamment d'obtenir un auto-étalonnage sachant que le courant peut varier en fonction de la position des électrodes et l'agitation dans la solution.

De nombreuses variantes peuvent évidemment être imaginées sans sortir du cadre de l'invention.

Par exemple, la pesée de la substance qui va être introduite peut être précise alors qu'il est difficile d'introduire une quantité précise déterminée. En conséquence, on peut par exemple corriger le courant  $I_m$  en fonction de la masse réelle de farine pour ramener sa valeur à celle qui correspond à un gramme.

En outre, on peut aussi avec un tel appareil faire d'autres mesures, comme par exemple mesurer la vitesse d'absorption qui permet d'évaluer la dureté de la farine, etc.

## REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de mesure par ampérométrie du taux d'absorption d'iode d'une substance, *caractérisé* en ce qu'il consiste à préparer une solution susceptible de  
5 fournir de l'iode par réaction électrochimique, à générer de l'iode par réaction électrochimique, à mesurer un courant d'électrolyse de la solution, à introduire la substance à analyser dans la solution, à mesurer un courant d'électrolyse du mélange et à déterminer le taux d'absorption d'iode par la substance en fonction des courants mesurés qui sont eux-mêmes fonction de la concentration d'iode.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1, *caractérisé* en ce qu'il consiste à mesurer le courant dans la solution avant la génération de l'iode pour établir un courant de zéro.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisé* en ce que la solution comporte de l'eau distillée, de l'iodure et un acide faible.
- 15 4) Procédé selon la revendication 3, *caractérisé* en ce que l'acide faible est de l'acide borique.
- 5) Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, *caractérisé* en ce que la solution comporte en outre en faible quantité du thiosulfate pour neutraliser l'iode qui se serait éventuellement fixée sur les électrodes de mesure et/ou de génération de  
20 l'iode.
- 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé* en ce que la solution est préalablement chauffée et mélangée par brassage avant l'introduction de la substance à mesurer, le chauffage et le brassage étant maintenus pendant toute la durée du cycle de mesure.
- 25 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé* en ce que la solution est chauffée jusqu'à une température d'environ 30 à 40 degrés, l'éventuelle première mesure du courant de la solution est effectuée pendant quelques secondes, la génération d'iode est réalisée pendant un temps proportionnel à la masse de la substance à introduire sur la base d'environ cent secondes pour un gramme de  
30 substance, la mesure du courant d'électrolyse de la solution est effectuée après l'obtention d'un palier de concentration obtenu au bout de quelques dizaines de secondes, l'introduction de la substance est réalisée progressivement pendant quelques secondes et la mesure du courant d'électrolyse résiduel du mélange est

effectuée après plusieurs dizaines de secondes à compter de la fin de l'introduction de la substance.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, *caractérisé* en ce que la substance utilisée est de la farine de blé en vue de mesurer son taux d'amidon endommagé qui est fonction du taux d'absorption d'iode.

9) Appareil de mesure par ampérométrie du taux d'absorption d'iode d'une substance comportant un récipient (3) destiné à recevoir une suspension de la substance à mesurer et un agitateur (4), *caractérisé* en ce qu'il comporte en outre au moins une paire d'électrodes (11) de mesure du courant d'électrolyse et au moins une

10) Appareil selon la revendication 9, *caractérisé* en ce qu'il comporte en outre un vibreur d'alimentation (8) pour disperser la substance dans une solution préalablement introduite dans le récipient.

11) Appareil selon l'une des revendications 9 et 10, *caractérisé* en ce que la

15 paire d'électrodes (11) de mesure du courant d'électrolyse et la paire d'électrodes (10) de génération d'iode se présentent sous la forme de paires d'anneaux aménagés sur une même sonde (5) de conductivité.

12) Appareil selon la revendication 11, *caractérisé* en ce qu'un capteur de température (12) est également aménagé sur la sonde de conductivité (5).

20 13) Appareil selon l'une des revendications 9 à 12, *caractérisé* en ce qu'il comporte en outre un moyen de chauffage sous forme d'une résistance chauffante (6) plongeante dans le récipient (3).

14) Appareil selon l'une des revendications 9 à 13, *caractérisé* en ce qu'il comporte une partie fixe formant socle (1') aménagée pour recevoir le récipient (3) et

25 une partie mobile (1'') montée de manière pivotante et qui comporte l'agitateur (4), les paires d'électrodes (10,11), le capteur de température (12) et l'éventuelle résistance électrique (6), ces éléments étant disposés sur ladite partie mobile (1'') pour pouvoir venir dans le récipient (3) ou en ressortir au cours du pivotement qui rapproche ou respectivement écarte angulairement lesdites parties respectivement mobile (1'') et

30 fixe (1').

1/1

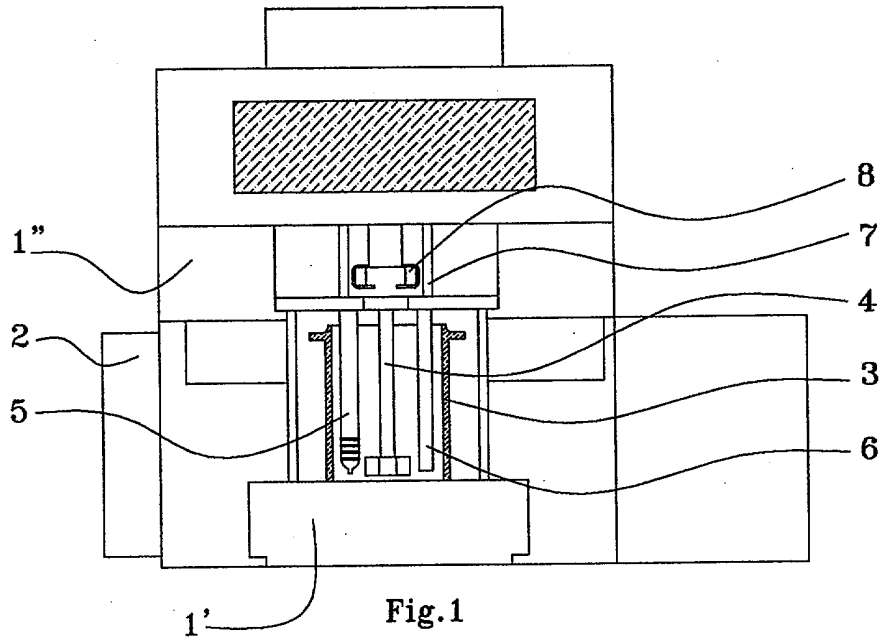


Fig. 1

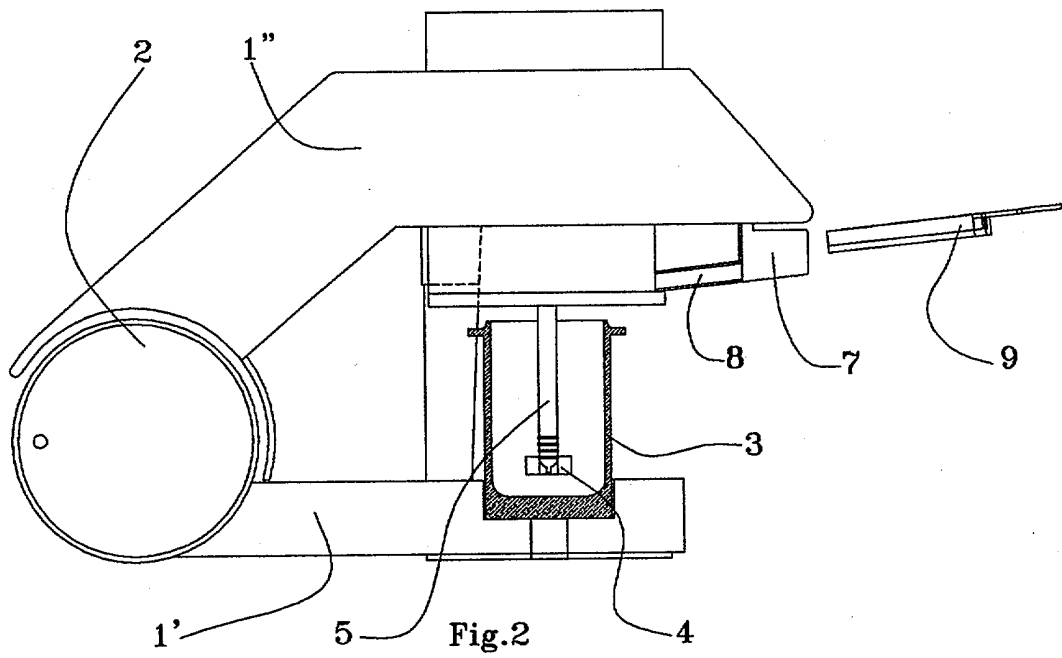


Fig. 2

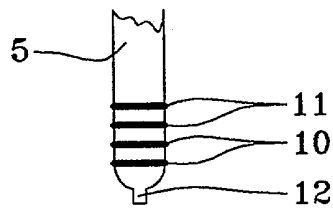


Fig. 3

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 616540  
FR 0204587

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199840 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1998-465831 XP002226882 & RU 2 105 296 C (MINERAL RAW MATERIALS RES INST), 20 février 1998 (1998-02-20) * abrégé *	1,3,4	G01N27/26
Y	----- US 5 098 848 A (VOLZ-THOMAS ANDREAS ET AL) 24 mars 1992 (1992-03-24) * le document en entier *	2,9	
Y	----- US 5 098 848 A (VOLZ-THOMAS ANDREAS ET AL) 24 mars 1992 (1992-03-24) * le document en entier *	2,9	
A	----- GB 1 558 066 A (ICI LTD) 19 décembre 1979 (1979-12-19) * le document en entier *	1,9	
A	----- US 4 172 015 A (BAMFORD ROBERT A ET AL) 23 octobre 1979 (1979-10-23) * le document en entier *	1,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 janvier 2003		Joyce, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0204587 FA 616540**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-01-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
RU 2105296	C	20-02-1998	RU	2105296 C1	20-02-1998
US 5098848	A	24-03-1992	DE	3931193 A1	28-03-1991
			CA	2025650 A1	20-03-1991
			EP	0418798 A2	27-03-1991
GB 1558066	A	19-12-1979	BE	851666 A1	22-08-1977
			CH	625885 A5	15-10-1981
			DE	2708585 A1	20-10-1977
			ES	456316 A1	01-05-1978
			FR	2342495 A1	23-09-1977
			IT	1074655 B	20-04-1985
			JP	52122189 A	14-10-1977
US 4172015	A	23-10-1979	GB	1552620 A	19-09-1979
			AU	510349 B2	19-06-1980
			AU	3349878 A	30-08-1979
			BE	864274 A1	23-08-1978
			CA	1110699 A1	13-10-1981
			DE	2808339 A1	07-09-1978
			ES	467382 A1	16-10-1978
			FR	2382010 A1	22-09-1978
			IT	1095437 B	10-08-1985
			JP	53127787 A	08-11-1978
			NL	7802033 A ,B,	30-08-1978
			SE	7802197 A	29-08-1978
			ZA	7800996 A	30-05-1979