

Repenser l'enseignement des sciences analytiques par la construction et l'évaluation d'instruments

Un titrateur automatique pour les dosages acido-basiques

Résumé En l'espace de cinquante ans, la chimie analytique s'est transformée en sciences analytiques, intégrant les volets instrumentation et métrologie. Pour faire écho à cette évolution dans le domaine de la formation, il est nécessaire de repenser une approche pédagogique qui puisse intégrer les différentes dimensions des sciences analytiques d'aujourd'hui. L'apparition de microcontrôleurs et de composants à très faible coût est l'occasion d'un changement de pratique. À travers l'exemple de l'élaboration d'un titrateur automatique et de l'évaluation de ses performances par les étudiants eux-mêmes, il est ainsi possible de donner du sens à tous les concepts fondamentaux des sciences analytiques, et de doter les étudiants d'un esprit critique sur la valeur du résultat d'une mesure.

Mots-clés Chimie analytique, enseignement, titrage, microcontrôleur, pH-mètre.

Abstract Redesigning analytical sciences education through instrument construction and evaluation: an automated device for acid-base titration

In the last fifty years, analytical chemistry enlarged into analytical sciences, incorporating instrumentation and metrology components. To match this development in the field of education, it is necessary to change our educational approach in order to introduce as early as possible the different components of today's analytical sciences. Low cost microcontrollers and associated components represent an excellent opportunity for a change in educational approaches. Through the example of development and evaluation of the performance of an automatic titrator by the students themselves, it is thus possible to give sense to all the fundamental concepts, and to contribute to the development of critical thinking about the value obtained as a result of measurement.

Keywords Analytical chemistry, teaching, titration, microcontroller, pH-meter.

La chimie analytique connaît depuis la deuxième partie du XX^e siècle une profonde mutation et se redéfinit aujourd'hui davantage au travers des « sciences analytiques ». Cette mutation est corrélée à la capacité récente de mesurer des grandeurs physiques caractéristiques des espèces à analyser et est induite par le développement d'une instrumentation de plus en plus sophistiquée, de plus en plus automatisée. L'analyse de cette évolution peut nous inviter à repenser l'organisation de nos enseignements en analyse chimique et proposer des pratiques pédagogiques plus alignées avec l'évolution de la discipline.

L'*Encyclopédie Universalis* définit la chimie analytique comme « la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. » Ainsi, en tant que branche de la chimie, la chimie analytique est fortement liée à la transformation de la matière ; elle utilise les propriétés chimiques des espèces pour les caractériser et les quantifier. Les mesures de masse ayant été rendues possibles depuis plusieurs siècles, c'est donc naturellement la balance qui a été initialement utilisée par les premiers chimistes. La gravimétrie a ainsi été au cœur de la chimie du XIX^e siècle, pour des réactions en phase solide et gazeuse et pour des réactions en solution conduisant à la formation de précipités. La chimie en solution s'est ainsi retrouvée au cœur de la chimie analytique du XX^e siècle, ce qui a conduit à une très importante formalisation des réactions acido-basiques, de complexation, de précipitation et d'oxydoréduction, au service de la caractérisation, de la quantification des espèces et de la description de l'évolution des systèmes. Ainsi, les ouvrages de chimie analytique du XX^e siècle sont fortement axés vers la chimie des solutions et ce n'est que relativement

récemment que l'on a vu apparaître une chimie analytique « instrumentale ».

Toutefois, si nombre de ces instruments s'appuient très fortement sur des concepts physiques, une très bonne connaissance des transformations pouvant se produire dans les systèmes étudiés est toujours nécessaire. Par exemple, il est tout à fait possible de doser le chrome total dans les cuirs par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) après mise en solution de l'échantillon. Mais au regard de la législation, il faudra aussi être capable de différencier le chrome au degré d'oxydation III de celui au degré d'oxydation VI, ce dernier étant bien plus toxique. Il sera donc nécessaire de conserver la proportion Cr^{III}/Cr^{VI} lors du traitement de l'échantillon, puis de séparer Cr^{III}/Cr^{VI} avant d'introduire la solution dans un ICP-MS. Tout ceci nécessite de mobiliser de nombreuses compétences propres au chimiste, associées aux transformations et équilibres, qu'il est indispensable de maintenir dans nos formations.

Depuis les années 1970, les instruments de mesure ont totalement bouleversé l'organisation des laboratoires de chimie. Des techniques qui, il y a cinquante ans, apparaissaient réservées aux laboratoires de recherche les plus avancés sont maintenant devenues des instruments du quotidien. Si les outils pour l'électrochimie sont arrivés très tôt, les techniques séparatives et les instruments de spectroscopie et spectrométrie ont fait un bond substantiel en moins de vingt-cinq ans : un appareil tel qu'un système de chromatographie en phase gazeuse couplé à de la spectrométrie de masse (GC-MS) fait aujourd'hui partie du parc classique d'outils d'analyse à côté de la chromatographie liquide ou de l'ICP-MS. La facilité d'utilisation de ces instruments s'est aussi accrue. Les constructeurs ont progressivement intégré des interfaces homme/machine

de plus en plus simples, et programmé de nombreuses étapes maintenant entièrement automatisées de paramétrage des instruments. Ainsi, l'utilisateur se sent complètement maître du système et génère en conséquence de nombreux résultats analytiques.

Mais il y a un revers à cette médaille... Cette évolution technologique des instruments de mesure nous conduit paradoxalement à une moins bonne connaissance de leur fonctionnement, et donc à de potentielles dérives associées qui peuvent conduire à des résultats inexacts. Cet effet « boîte noire », couplé à des logiciels intégrés qui ne rendent pas forcément explicites les opérations réalisées, apparaît même avec les plus simples instruments manipulés pourtant dès le lycée ! Combien d'étudiants ont effectivement réalisé que l'étalonnage d'un pH-mètre correspond à l'établissement d'une relation affine entre la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence et le pH de la solution ? Pour nombre d'entre eux, l'étalonnage consiste simplement à tourner un bouton ou à mettre la sonde de mesure dans une solution donnée lorsque l'appareil le demande.

Finalement, il est aussi nécessaire de s'interroger sur les attentes de notre société vis-à-vis de la mesure chimique. Son usage est essentiellement associé à trois grands domaines : la transaction commerciale, la santé-sécurité et environnement, et la production et le contrôle qualité. Lors de l'achat d'un bien ou d'un produit, l'acquéreur souhaite en effet que celui-ci ait bien la composition annoncée par le vendeur (par exemple pour l'achat d'un bijou, d'une denrée alimentaire ou d'un comprimé à usage pharmaceutique). Pour étudier ou suivre l'état de santé des individus ou l'état sanitaire des environnements, de nombreux paramètres chimiques sont maintenant utilisés. Pour l'industrie, il est essentiel de disposer d'outils de vérification de la qualité des entrants et des produits finis, mais aussi d'accéder à des informations chimiques sur

le procédé pendant les étapes de fabrication. Ce dernier domaine, l'analyse en ligne, est actuellement en plein essor pour soutenir le développement de l'industrie du futur (pilotage au plus près du procédé, économie de carbone, réduction des déchets, réduction des risques aux personnes et aux biens). Dans tous ces domaines, les résultats des mesures doivent être exprimés à l'aide d'une valeur numérique **et** d'une incertitude associée. Si rendre une valeur numérique et son incertitude est naturel pour un analyste, il est encore difficile pour le citoyen d'accepter que le résultat d'une mesure ne soit pas parfait.

Face à tous ces constats – nécessité de connaître la chimie, développement de l'instrumentation, incertitude de mesure –, il apparaît nécessaire de repenser les approches pédagogiques autour des sciences analytiques et de donner à tous, citoyens et scientifiques, une vision actualisée de cette discipline. Il ne s'agira pas d'aller systématiquement vers l'utilisation de systèmes qui restent encore très coûteux (un GC-MS représente encore un coût avoisinant les 50-60 k€), mais plutôt d'engager une démarche permettant de s'approprier pleinement l'écosystème lié aux sciences analytiques (figure 1).

L'objectif de cet article est de présenter un exemple de pédagogie de projet autour de l'élaboration par des étudiants d'un instrument d'analyse encore très couramment utilisé : un titrateur automatique. Aujourd'hui, des microcontrôleurs (cartes électroniques avec processeur) à très bas coût, possédant des fonctions d'entrée-sortie et une programmation simplifiée, sont commercialement disponibles et leur usage a fait son apparition dans les nouveaux programmes de lycée. Le projet d'élaboration et d'évaluation d'un titrateur basé sur des outils de la famille open source Arduino, qui sont largement utilisés dans des projets orientés sciences de l'ingénieur, permet de mobiliser les étudiants autour d'activités pédagogiques qui rapprochent les sciences de l'ingénieur, la physique, les mathématiques, et aussi bien sûr la chimie.

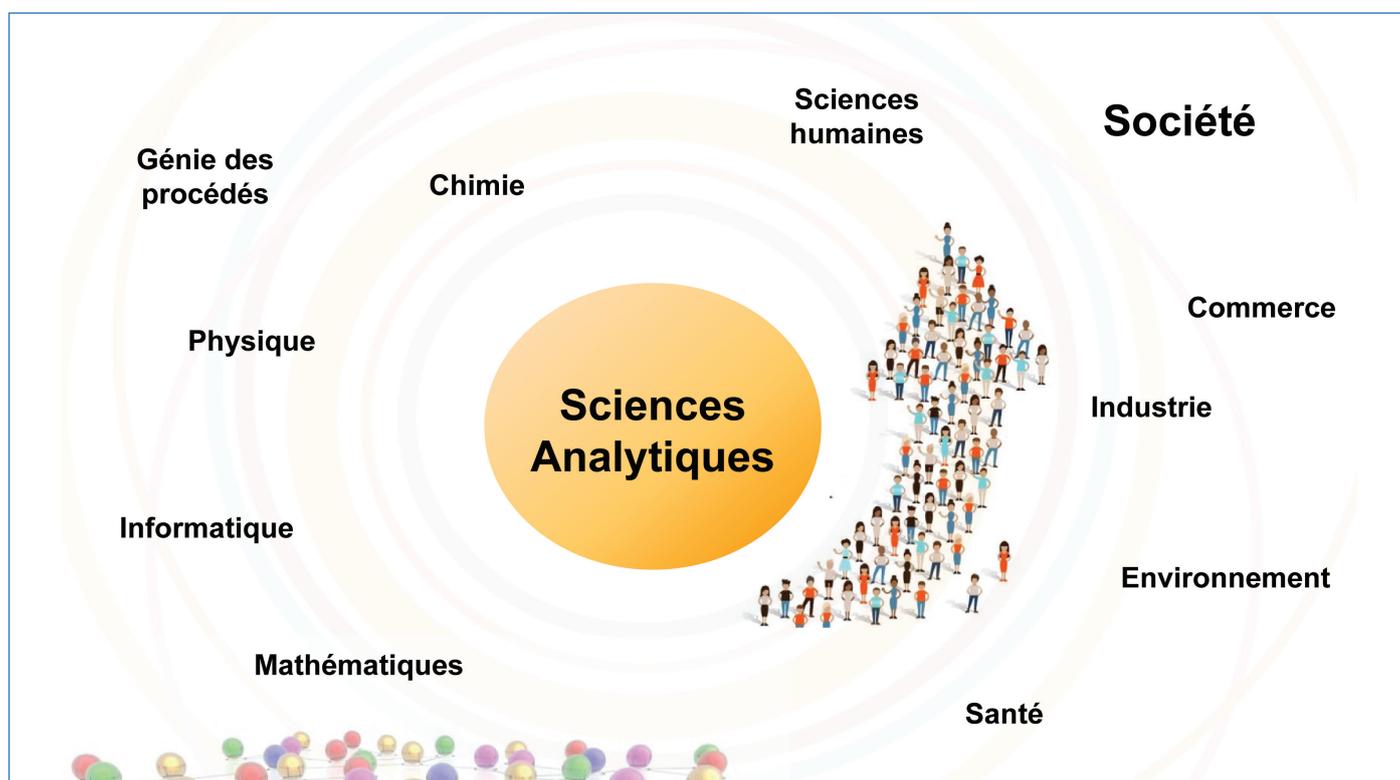


Figure 1 - Le cadre systémique des sciences analytiques.



Figure 2 - Titrators de laboratoire et de procédés industriels et éléments constitutifs (réserve de réactif, pompe, b cher réactionnel avec agitation, sonde pH-métrique, microcontrôleur et afficheur).

Vers la construction d'un titrateur automatique

Les titrateurs automatiques sont largement utilisés dans les laboratoires de contrôle qualité et sur les procédés industriels (figure 2). Ces instruments répondent à plusieurs besoins fonctionnels visant à déterminer le volume à l'équivalence d'un titrage : disposer d'une réserve de réactifs titrants permettant de faire plusieurs dosages ; délivrer un volume contrôlé de réactif titrant ; réaliser une transformation chimique ; mesurer une grandeur physico-chimique ; afficher le résultat de l'analyse. Les choix techniques faits par les fabricants conduisent à des instruments qui présentent encore des coûts très élevés si on les compare à des équipements tels qu'une burette en verre et un pH-mètre. Il n'est donc pas économiquement imaginable d'investir massivement dans ce type de matériel pour former les futurs chimistes aux techniques de titrage. Il n'est même pas souhaitable d'un point de vue pédagogique d'aller dans ce sens dans une phase d'apprentissage car l'utilisation de ces instruments nous ramènerait alors vers l'effet «*boite noire*» évoqué précédemment.

Un regard sur le passé nous montre qu'une telle instrumentation dédiée à l'analyse chimique par titrage apparait dès les années 1960 dans le *Journal of Chemical Education* avec l'élaboration d'enregistreur automatique de pH [1], la modification de burettes en verre conventionnelles pour délivrer un volume régulier de titrant quelle que soit la hauteur de liquide dans la burette [2], et des ensembles plus ou moins modulaires intégrant pompe, capteur et enregistreur [3-7] qui préfigurent les instruments d'aujourd'hui. En 1965, Ewing présentait déjà la dualité pédagogique qui se dessinait entre l'utilisation d'instruments «*modernes*» sans en comprendre le fonctionnement et l'élaboration de sa propre instrumentation nécessitant une formation lourde dans le domaine de l'électronique, et il proposait alors une approche intermédiaire basée sur des modules préassemblés pour réaliser des

titrages potentiométriques et spectrophotométriques [6].   partir du début des années 1980, l'arrivée des micro-ordinateurs a permis l'acquisition numérique de données et leur traitement, ainsi qu'un rétrocontrôle facilité du débit de réactif titrant à l'approche du point équivalent [7-14], mais toutes ces solutions restaient encore très complexes pour des étudiants non électroniciens.

Il faut attendre l'année 2005 avec le projet Arduino [15] pour voir débuter le développement d'une carte électronique programmable (microcontrôleur) et de son logiciel multiplateforme, qui soient accessibles à tous et permettent de concevoir facilement des systèmes électroniques. Très rapidement, des instruments scientifiques ont été construits sur cette plateforme open source et open hardware, tels que des cartes dédiées à la pH-m trie pour les chimistes avec le projet pHduino qui débute en 2009 [16]. Sur la base de ces microcontrôleurs, des articles apparaissent en lien avec l'analyse chimique au début des années 2010 [17-22], et leur nombre n'a cessé de s'acroitre. Une recherche sur le site Web of Science avec la requête «*titre : (Arduino), and year published : (2014-2020)*» fait apparaître une liste de plus de 900 articles dans tous les domaines scientifiques, mais très peu font référence au titrage physico-chimique. Santos et Cavalheiro ont intégré un photomètre externe dans le montage pour discuter du lien entre le choix de l'indicateur coloré et le pH à l'équivalence lors d'un dosage dans lequel le réactif titrant était ajouté manuellement [23]. Famularo et ses collègues ont utilisé une vanne à l'extrémité d'une burette classique, ce qui nécessite un étalonnage spécifique du volume délivré en fonction du nombre de pas d'ouverture de la vanne, et les auteurs ont proposé une connexion du titrateur au réseau Internet [24]. Soong et ses collègues utilisent quant à eux un servomoteur pour contrôler la rotation du robinet d'une burette en verre [25].

Aujourd'hui, il est tout à fait possible d'engager des étudiants dans la construction d'un titrateur automatique qui sera

ensuite utilisé pour effectuer différents types de dosages. Bouteille, pompe, agitateur magnétique, bécher, sonde pH-métrique et afficheur peuvent en effet être maintenant assemblés autour d'un microcontrôleur à moindre coût (très grossièrement une carte Arduino coûte moins de 10 €, une pompe péristaltique pour aquarium 10 €, une sonde pH avec la carte associée 30 €, un afficheur 10 € et les fils et accessoires 5 €). Dans toute la phase de construction – prise en main des microcontrôleurs via la construction d'un thermomètre, réalisation et étalonnage d'un pH-mètre, pilotage d'une pompe péristaltique, assemblage de ces éléments de base – jusqu'à l'évaluation de la performance du titrateur élaboré, de nombreux questionnements autour de la mesure pourront être alors abordés avec les étudiants.

Prendre en main les microcontrôleurs, élaboration d'un thermomètre

Les microcontrôleurs Arduino sont programmés à l'aide d'une interface de développement qui est entièrement maîtrisable par les lycéens après seulement quelques heures de formation (en pratique, les premiers circuits électroniques sont réalisés dès la première heure). Le microcontrôleur est connecté à un ordinateur via un port USB et un logiciel installé sur l'ordinateur permet d'envoyer un programme au microcontrôleur, puis d'échanger de façon bidirectionnelle avec celui-ci lorsque le programme tourne sur le microcontrôleur. Le programme, une fois construit sur l'ordinateur, est donc tout d'abord envoyé au microcontrôleur, et celui-ci pourra ensuite l'exécuter de manière autonome. Le microcontrôleur est équipé de nombreuses broches : « masse » (GND-ground), « 5 V », des broches pouvant être portées à 0 ou 5 V via le programme, et des broches permettant de mesurer une tension. Un tel équipement permet de construire des circuits électroniques simples visant à agir sur un système (allumer des diodes

électroluminescentes, faire tourner un moteur, afficher des informations...) et à mesurer une tension (entre 0 et 5 V) en un point d'un circuit par l'intermédiaire d'un convertisseur analogique/numérique codé sur 10 bits (1 024 pas). Un thermomètre électronique est certainement le plus simple instrument de mesure qui peut être élaboré dès la première demi-journée de formation (voir encadré 1). On utilise pour cela un pont diviseur de tension qui consiste à positionner un résistor (résistance connue) et un thermistor (dont la résistance varie avec la température) entre la masse et la borne 5 V du générateur de tension de la carte électronique. En mesurant la tension entre le résistor et le thermistor, il devient alors possible de calculer la résistance du thermistor à la température de son environnement ($U = R.I$ avec deux résistances en série). Si on connaît la relation reliant la résistance du thermistor à la température (données de fiche technique ou étalonnage), il sera finalement possible de calculer la température à laquelle le thermistor est soumis.

Cet instrument très simple peut déjà permettre d'aborder différentes problématiques liées à la mesure :

- Il peut être intéressant de tracer un graphe de l'évolution de la température lorsque l'on pince le thermistor entre ses doigts pour discuter de l'inertie thermique du thermistor, et donc de la nécessité d'attendre un certain temps pour obtenir une mesure stable.

- Il est aussi possible de discuter de la discrétisation des données générée par le convertisseur analogique-numérique et d'aborder ainsi l'incertitude de mesure de la température.

- Comme le signal électronique est bruité, il peut être intéressant de réaliser plusieurs (N) mesures très rapides et de calculer la moyenne de ces mesures, avant le calcul et l'affichage de la température par le microcontrôleur. Une telle méthode permet de diminuer l'incertitude sur la valeur de la température, celle-ci évoluant en $1/\sqrt{N}$. Les notions d'incertitude-type et de fidélité peuvent ainsi être introduites à partir de

Encadré 1

Créer un thermomètre avec un microcontrôleur Arduino

Données fiche technique

$$R(T) = R_{(25)} \cdot e^{\left(B \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right)}$$

$R_{(25)} = 10\,000\ \Omega$ $B = 3950$

Programme Arduino

```
float RCapt;
float Temperature;
float R2=10000;

void setup() {
  pinMode(A0, INPUT);
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {
  RCapt = R2*(1023/analogRead(A0) - 1);
  Temperature=1/((log(RCapt /10000))/3950+1/298.15);
  Serial.println(Temperature-273.15);
  delay(200);
}
```

Le programme ci-dessus exécute les opérations suivantes :

- La définition de variables réelles (« float »), « RCapt » qui sera utilisé pour stocker la valeur de la résistance du thermistor, « Temperature » qui sera utilisé pour stocker la valeur de la température, « R2 » qui correspond à la résistance du résistor installé dans le circuit.
- La définition des entrées/sorties, « void setup », délimitée par des accolades (mesure sur la broche A0, communication via le port USB pour affichage à une vitesse de 9 600 baud).
- Une boucle, « void loop », délimitée par des accolades, qui va se répéter indéfiniment lorsque le programme sera lancé sur le microcontrôleur, qui lit la valeur sur la broche A0 (de 0 à 1 023, correspondant à la plage 0-5 V) et calcule la résistance de la thermistance, la température, affiche la température et attend 200 ms avant de revenir au début de la boucle.

Créer et étalonner un pH-mètre avec un microcontrôleur Arduino

Une carte électronique complémentaire permet de connecter les électrodes de verre et de référence et renvoie un signal (une tension entre 0 et 5 V sur la borne P0 de la carte qui sera connectée à la borne A0 du microcontrôleur) dépendant du pH de la solution.

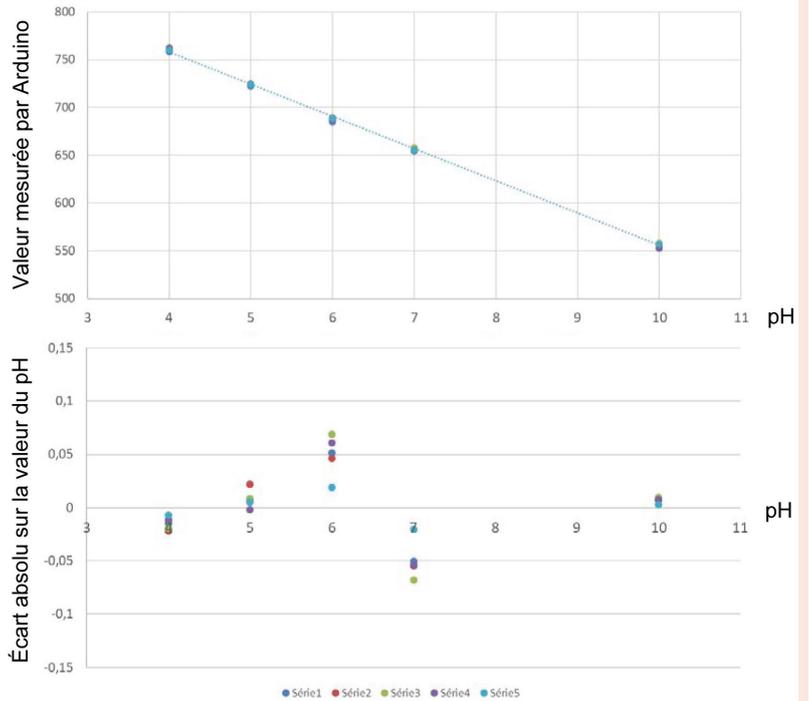


Programme Arduino, étalonnage sur deux points

```
float Signal, pH;
float Signal4=759.8; // valeur signal à pH 4
float Signal7=655.0; // valeur signal à pH 7

void setup(){
  pinMode(A0, INPUT);
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {
  Signal=analogRead(A0);
  Serial.print("Signal "); Serial.print(Signal);
  pH=((7 - 4) / (Signal7 - Signal4)) * (Signal - Signal4) + 4;
  Serial.print(" pH = "); Serial.println(pH);
  delay(200);
}
```



Après avoir défini les différentes variables (dont les valeurs du signal pour les pH 4 et 7 préalablement mesurées par le même programme lors d'une étape d'étalonnage), puis les entrées/sorties, le signal est mesuré toutes les 200 ms par le microcontrôleur à l'aide du convertisseur analogique numérique intégré, donnant une valeur comprise entre 0 et 1 024. Cette valeur mesurée est transformée en valeur de pH à partir de la relation d'étalonnage, signal et pH sont alors affichés.

Les figures associées représentent les données d'étalonnage du système de mesure du pH (cinq solutions tampons différentes, cinq séries de mesures) et l'écart absolu sur la mesure du pH recalculé par un modèle affine pour chaque série de mesures.

données « véritables ». Faire un calcul de moyenne sur ses propres données, et pouvoir répéter simplement cette opération, est aussi un facteur de motivation très important pour l'étudiant, facteur qu'il ne trouve pas forcément lorsque des données préalablement enregistrées lui sont fournies.

On peut ensuite comparer les valeurs obtenues par trois montages (résistor + thermistor) en parallèle pour constater que la température affichée n'est pas la même (les différences proviennent de l'incertitude sur la résistance du résistor et sur les paramètres de l'équation d'étalonnage), et aborder alors la notion de justesse, ce qui nous conduira finalement à discuter de l'exactitude (composée de justesse et de fidélité).

Mesurer le pH d'une solution

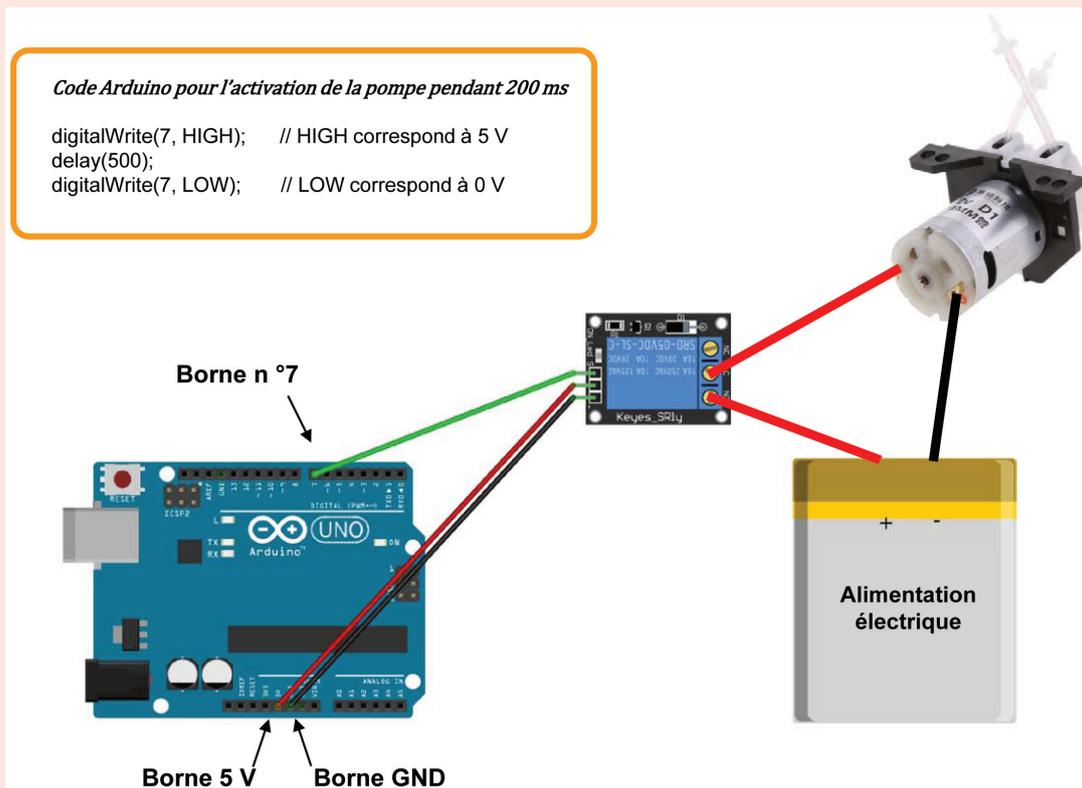
La mesure de la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence ne pouvant être réalisée directement avec un microcontrôleur (problèmes d'impédance et de gamme de tension mesurée), une carte électronique complémentaire doit être rajoutée dans le montage (voir encadré 2).

La figure de l'encadré 2 représente les données d'étalonnage obtenues à l'aide de cinq solutions étalons de pH pour lesquelles les mesures ont été réalisées cinq fois (une série correspond à la mesure successive du signal pour chacune des cinq solutions d'étalonnage). Chaque série de mesures

est modélisée par une fonction affine, et l'écart entre la valeur recalculée par l'équation du modèle et la valeur de référence est représenté sur la partie inférieure de la figure. Cette représentation permet de constater que la mesure du pH obtenue à partir d'une modélisation affine permet d'obtenir une valeur de pH avec une incertitude de l'ordre de 0,1 unité pH. Les données présentées ici sont tout à fait comparables avec celles obtenues avec un pH-mètre commercial (on utilise dans ce cas une modélisation associant la différence de potentiel en mV entre les deux électrodes et la valeur du pH des solutions étalons). En raison de l'étalonnage, on peut ainsi constater que l'incertitude sur la valeur du pH est bien plus importante que ne pourrait le laisser penser l'afficheur d'un pH-mètre. Une telle méthode (cinq séries de cinq solutions d'étalonnage – pour plus de détail consulter la norme NF T90-210) permet d'estimer l'incertitude prenant en compte l'étalonnage, alors qu'un calcul d'erreur basé sur le nombre de chiffres utilisé par l'afficheur du pH-mètre serait totalement inapproprié.

Une telle incertitude sur le pH (identique, rappelons-le, pour les pH-mètres commerciaux et celui construit avec un microcontrôleur) est-elle rédhibitoire pour la réalisation d'un titrage pH-métrique ? Si la justesse est effectivement un problème, la fidélité de la mesure est cependant très bonne. En effet, la mesure en continu du signal montre que le pH recalculé ne varie pas de plus de 0,02 unité pour une solution tampon sur

Piloter une pompe péristaltique avec un microcontrôleur Arduino



Le passage du courant permettant l'alimentation électrique de la pompe péristaltique, et donc sa rotation, peut être réalisé par l'intermédiaire d'un relais. Un relais est un interrupteur qui peut être commandé à l'aide d'une tension de 5 V et un faible courant. En changeant l'état de la borne n° 7 du microcontrôleur (LOW = 0 ou HIGH = 5 V), on peut ainsi arrêter ou mettre en marche la pompe, ici pendant 500 ms. L'étalonnage, permettant de relier la quantité de solution délivrée par la pompe en fonction du temps d'activation de la pompe, peut être réalisé en utilisant une balance pour mesurer la masse de solution délivrée pendant un temps choisi.

une durée de 2 minutes. Ainsi, si la valeur du pH n'est pas juste, lors d'un titrage, la variation du pH lors de l'ajout de réactif sera elle significative et la détermination du volume équivalent sera tout à fait satisfaisante. En revanche, la valeur du pH retrouvée à la demi-équivalence d'une courbe de dosage d'une solution d'acide faible par une solution d'hydroxyde de sodium pourrait être assez éloignée de la valeur tabulée du pK_a de l'acide titré.

Après avoir discuté les concepts liés à l'étalonnage du pH-mètre, il est possible d'appliquer une modélisation basée uniquement sur deux points telle qu'elle est réalisée avec les pH-mètres commerciaux (voir programme *encadré 2*, deux points pH 4 et pH 7) tout en laissant à chacun le choix de la modélisation que l'on souhaite intégrer dans le programme (deux points pH 4 et pH 7, deux points pH 4 et pH 10, modélisation affine sur trois points pH 4, pH 7 et pH 10, modélisation sur cinq points affine ou d'ordre 2...). Un exemple de code intégrant des mesures moyennées et les fonctions d'étalonnage est disponible en *annexe**.

Délivrer un volume connu de solution

Les titrateurs automatiques utilisent des pompes seringues pour introduire un volume contrôlé de solution titrante, mais ce type de pompe présente un coût élevé à l'achat, réhibitoire pour envisager leur usage dans l'enseignement de masse. La construction de pompe seringue peut faire

l'objet d'un projet spécifique plus orienté sciences de l'ingénieur (moteur pas à pas, vis sans fin, impression 3D des pièces) et pourrait dans ce cas faire partie d'un projet global de titrateur automatique. Toutefois, pour simplifier l'instrumentation, il est aussi possible d'utiliser des pompes péristaltiques : celles-ci peuvent en effet se révéler aussi performantes que les pompes seringues pour le titrage [26] et elles se trouvent à très bas coût chez des distributeurs de matériel d'aquariophilie par exemple.

Une pompe péristaltique doit être alimentée électriquement sous une tension donnée et par un courant suffisant pour engendrer la rotation du moteur. Du fait de ses propres spécifications, une carte Arduino ne peut répondre à ces exigences en termes de courant délivré, et il est donc nécessaire de disposer d'une source d'alimentation électrique externe dédiée à la pompe. Pour commander la rotation du moteur pendant une certaine durée, la solution la plus simple pour un étudiant non électronicien consiste à utiliser un relais (voir *encadré 3*).

Des questions sur les dimensions des tuyaux (dans la pompe et hors de la tête de pompe) peuvent être engagées, ainsi que sur la nécessité de disposer d'une pointe à l'extrémité du tuyau délivrant la solution pour diminuer la taille des gouttes. Un effet de siphonage peut aussi apparaître avec une pompe péristaltique à trois galets, ce qui permettra de s'interroger sur les hauteurs respectives de la pointe et du niveau de la solution titrante pour avoir un volume délivré le mieux contrôlé possible.

L'étalonnage de la pompe devra être régulièrement répété, permettant ainsi d'évaluer la fidélité intermédiaire du volume ajouté et de corriger les coefficients utilisés pour l'étalonnage volume/temps d'activation si une dérive est observée.

Intégrer les briques techniques pour élaborer un titrateur automatique

Disposer d'un système de contrôle du volume de solution introduit dans le bécher de dosage et d'un système de mesure du pH permet de réaliser toutes les opérations effectuées par un titrateur automatique. Parmi les accessoires indispensables au titrage, l'utilisation d'un agitateur magnétique commercial, très souvent disponible au laboratoire, permet de s'affranchir de l'élaboration d'un tel système (projet plus orienté vers les sciences de l'ingénieur et moins orienté vers la mesure, mais qui pourrait aussi être mené par les étudiants).

Afin de réaliser un dosage, l'utilisateur devra préalablement purger les tuyaux de pompe – calibrer la pompe et étalonner le pH-mètre sont supposés déjà réalisés –, introduire une quantité connue de solution à doser et un barreau aimanté dans le bécher servant au titrage, et positionner électrodes et pointe de burette. Après avoir mesuré le pH initial de la solution, le microcontrôleur répètera tout au long du dosage les deux opérations suivantes : ajout d'une quantité connue de solution et mesure du pH.

Lors de la réalisation d'un titrage, les étudiants pourront rapidement mettre en évidence deux problématiques :

- La nécessité d'introduire un temps d'attente entre l'ajout de réactif et le moment de la mesure du pH de façon à ce que l'hydrodynamique dans le réacteur et la cinétique de la réaction aient conduit à un mélange homogène dans l'espace et le temps, et que l'électrode de mesure ait atteint son potentiel d'équilibre.

- Le choix de l'incrément de volume à réaliser entre deux points du titrage qui, s'il est trop petit, conduit à un temps global de titrage très long, et s'il est trop important, conduit à une détermination du volume équivalent avec une grande incertitude.

Une des solutions proposées pour répondre à ces différentes contraintes dans les titrateurs commerciaux consiste à adapter le volume délivré et le temps d'attente à la variation du signal mesuré. En effet, lorsqu'il réalise un dosage non automatisé, le chimiste ajoute des quantités importantes de réactif titrant lorsque le signal varie faiblement et diminue la quantité délivrée jusqu'à l'échelle de la goutte lorsque le signal varie énormément (proche de l'équivalence du titrage).

Dans cette dernière situation, le chimiste attendra aussi plus longtemps entre le moment de l'ajout de réactif et le moment de la mesure, de façon à ce que tout le système ait atteint son état d'équilibre. Avec un microcontrôleur, il est possible de calculer, après chaque ajout, le taux d'accroissement du pH par rapport au volume délivré :

$$\tau = \frac{pH_n - pH_{n-1}}{V_n - V_{n-1}}$$

Le volume à rajouter sera alors choisi de façon inversement proportionnelle à τ et le temps d'attente de façon proportionnelle à τ , et des bornes minimale et maximale auront été préalablement définies pour chacune de ces deux grandeurs pour éviter des conditions irréalistes d'expérimentation.

Évaluer les performances du titrateur

Les performances globales d'un titrateur automatique peuvent être évaluées par la réalisation répétée de la détermination de la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Le volume équivalent a été déterminé comme correspondant au maximum de la courbe du taux d'accroissement τ en fonction du volume délivré (d'autres méthodes peuvent être discutées avec les étudiants dans un contexte mathématique). En utilisant une solution unique d'hydroxyde de sodium, il est possible de s'affranchir de l'incertitude associée à la concentration de la solution (on considérera $C_{\text{NaOH}} = 0,10000 \text{ mol L}^{-1}$). En déterminant à l'aide d'une balance la masse de solution d'acide chlorhydrique prélevée pour chaque titrage avec un nombre de chiffres significatifs important, il est aussi possible de s'affranchir de l'incertitude associée au volume prélevé. Avec ces deux précautions, l'incertitude relative sur la concentration retrouvée sera un bon indicateur de performance du titrateur automatique.

La *figure 3* présente les courbes de dosages obtenues pour des masses respectives de solution d'acide chlorhydrique de 14,056, 20,107 et 12,749 g (prendre des masses différentes permet d'inclure l'adaptation du titrateur automatique à des conditions opératoires légèrement différentes) conduisant aux résultats présentés dans le *tableau 1*.

En ayant effectué trois titrages, l'incertitude élargie relative sur la moyenne de la concentration d'acide chlorhydrique retrouvée par les trois titrages est égale, pour ces expériences, à 0,64 %. Dans la pratique, si on ne dose une solution inconnue qu'une seule fois, le titrateur automatique permet, pour cet unique titrage, d'obtenir la concentration de l'acide avec une

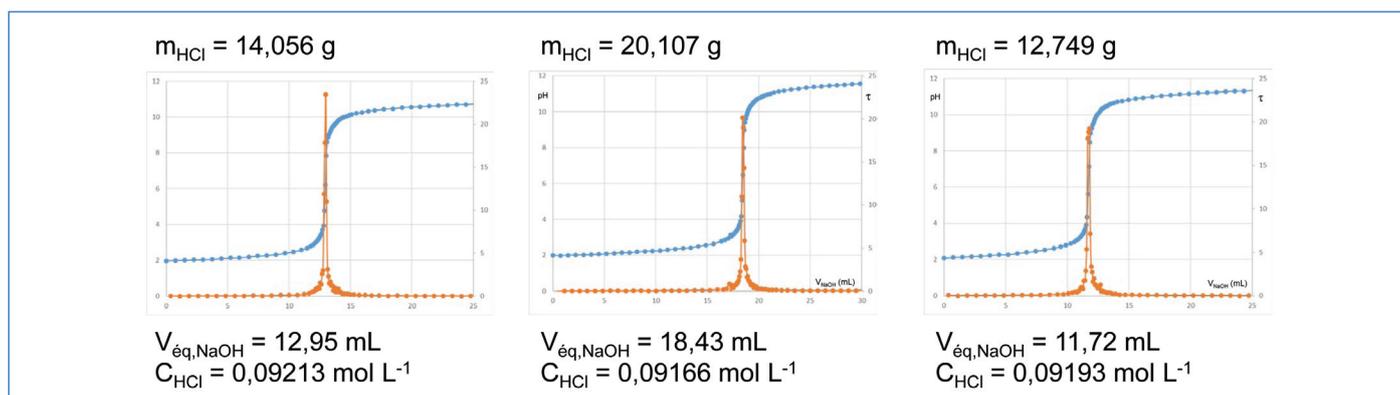


Figure 3 - Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Ordonnée gauche : pH ; ordonnée droite : taux d'accroissement du pH par rapport au volume ajouté.

Tableau I.

Nombre de titrages	3
\overline{C}_{HCL} (mol L ⁻¹)	0,09191
Incertitude type exprimée sous la forme d'un écart type (mol L ⁻¹)	0,00024
Incertitude type relative exprimée sous la forme d'un écart type relatif	0,26 %
Facteur d'élargissement (95 % ; n = 3)	4,302
Incertitude élargie sur la concentration (mol L ⁻¹) pour 1 dosage	0,0011
Incertitude élargie relative sur la concentration pour 1 dosage	1,2 %

incertitude élargie relative de 1,2 %, ce qui est très largement acceptable pour nombre de titrages.

Changer pour développer l'esprit critique

La disponibilité récente de microcontrôleurs à bas coût et leur intégration dans les enseignements dès le lycée permet aujourd'hui d'engager les étudiants, dès les premières années post-baccalauréat, dans une dynamique de projet autour des sciences analytiques. Dans ce type d'approche pédagogique intégrative, les concepts fondamentaux liés à la mesure chimique sont abordés et consolidés dans une démarche spiralaire tout au long de l'élaboration et de la validation d'un instrument de mesure. Ce type de projet permet ainsi de démystifier les volets physique et électronique embarqués dans ces systèmes instrumentés et de donner des clés de communication entre plusieurs disciplines. Il demeure toutefois deux obstacles à leur mise en place dans les établissements : d'une part la gestion des matériels et la mise à disposition d'espace projet permettant de gérer à la fois les aspects physique, électronique et chimique, et d'autre part la formation des formateurs [27], qui doit permettre à chacun de maîtriser ces outils, mais aussi de se repositionner dans son rôle d'enseignant dans l'accompagnement de projets, permettant de développer des compétences spécifiques mais aussi transversales, dans un positionnement très éloigné d'une approche transmissive. Malgré ces quelques obstacles, il est donc tout à fait possible d'associer chimie analytique et instrumentation très tôt dans le cursus des étudiants, leur donnant une vision en adéquation avec les sciences analytiques d'aujourd'hui. Grâce à une modification des pratiques pédagogiques permettant de cibler les compétences spécifiques de l'analyse physico-chimique, l'étudiant dispose finalement d'un bagage qui lui permet d'avoir un regard critique sur la valeur résultant d'une mesure, et de s'interroger sur les paramètres instrumentaux qui ont/auraient pu altérer la qualité de la mesure.

* Annexe en téléchargement libre sur le site www.lactualitechimique.org, dans la page liée à cet article.

[1] Malmstadt H.V., A versatile and inexpensive pH recording electrometer, *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, p. 148.

[2] Olsen E.D., Simple equipment for automatic potentiometric pH titrations, *J. Chem. Educ.*, **1966**, 43, p. 310.

[3] Tabbat F.D., Experiments and equipment for teaching chemical instrumentation, *J. Chem. Educ.*, **1962**, 39, p. 611.

[4] Stock J.T., A simple automatic potentiometric titrator incorporating end-point anticipation and delayed termination, *J. Chem. Educ.*, **1962**, 87, p. 908.

[5] Wise E.N., A modular approach to chemical instrumentation, *J. Chem. Educ.*, **1963**, 40, p. 73.

[6] Ewing G.W., Modular instrumentation in analytical chemistry, *J. Chem. Educ.*, **1965**, 42, p. 32.

[7] Stock J.T., An apparatus for demonstrating automatic potentiometric titration, *J. Chem. Educ.*, **1966**, 8, p. 425.

[8] Fudano S., Kusuyama T., Yashima K., Computer-controlled automatic titration system and its application to the analysis of fats and oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1977**, 54, p. 367.

[9] Wu A.H.B., Malmstadt V., Versatile microcomputer-controlled titrator, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, p. 2090.

[10] Doane L.M., Stock J.T., Stuart J.D., Automatic and microcomputer-controlled potentiometric titrimetry, *J. Chem. Educ.*, **1979**, 56, p. 415.

[11] Smit J.C., Smit H.C., Steigstra H., Hannema U., Computer-controlled titrations: Part 2. Equipment and performance, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 143, p. 79.

[12] Johnson R.L., A microcomputer-based data acquisition system for use in undergraduate laboratories, *J. Chem. Educ.*, **1982**, 59, p. 784.

[13] Stur J., Bos M., Van Der Linden W.E., A generalized approach for the calculation and automation of potentiometric titrations: Part 1. Acid-base titrations, *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 158, p. 93.

[14] Cornelius R.D., Norman P.R., A simple and inexpensive pH-stat and autotitrator based on the Apple II Plus computer, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, p. 98.

[15] www.arduino.cc; pour l'histoire du développement d'Arduino, voir <https://spectrum.ieee.org/geek-life/hands-on/the-making-of-arduino> (en français sur <https://framablog.org/2011/12/10/arduino-histoire>, consulté le 31 mars 2020).

[16] <https://code.google.com/archive/p/phduino>

[17] D'Ausilio A., Arduino: a low-cost multipurpose lab equipment, *Behav. Res.*, **2012**, 44, p. 305.

[18] Anzalone G.C., Glover A.G., Pearce M.P., Open-source colorimeter, *Sensors*, **2013**, 13, p. 5338.

[19] Mabbott G.A., Teaching electronics and laboratory automation using microcontroller boards, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 1458.

[20] Asheim J., Kvittingen E.V., Kvittingen L., Verley R., A simple, small-scale Lego colorimeter with a light-emitting diode (LED) used as detector, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 1037.

[21] McClain R.L., Construction of a photometer as an instructional tool for electronics, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 747.

[22] Urban P.L., Open-source electronics as a technological aid in chemical education, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 751.

[23] Santos W.G., Cavalheiro E.T.G., Assembling and using an LED-based detector to monitor absorbance changes during acid-base titrations, *J. Chem. Educ.*, **2015**, 92, p. 1709.

[24] Famularo N., Kholod Y., Kosenkov D., Integrating chemistry laboratory instrumentation into the industrial Internet: building, programming, and experimenting with an automatic titrator, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 175.

[25] Soong R., Agmata K., Doyle T., Jenne A., Adamo A., Simpson A.J., Rethinking a timeless titration experimental setup through automation and open-source robotic technology: making titration accessible for students of all abilities, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 1497.

[26] Hoffmann W., Computer controlled titration with piston burette or peristaltic pump: a comparison, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 356, p. 303.

[27] www.fun-mooc.fr/courses/course-v1:MinesTelecom+04017+session08/about

Jérôme RANDON,

Professeur à l'Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280), Villeurbanne.

*randon@univ-lyon1.fr