

CN 0100609

REPUBLIQUE DU SENEGAL

PRIMATURE

SECRETARIAT D'ETAT
A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

DIFFUSION RESTREINTE

RAPPORT DE STAGE
MISE EN OEUVRE ET FONCTIONNEMENT D 'UNE CHAINE
AUTO-ANALYSEUR II TECHNICON
EFFECTUEE AUPRES ETABLISSEMENTS TECHNICON FRANCE
DU 7 AU 12 SEPTEMBRE 1960

par

R. OLIVER
Ingénieur IRAT détaché auprès de l'ISRA

Octobre 1960

Centre National de Recherches Agronomiques
de BAMBEY

INSTITUT SENEGALAIS DE RECHERCHES AGRICOLES
(I. S. R. A.)

REMERCIEMENTS

Ils vont à Monsieur le Directeur de la société TECHNICON France qui a bien voulu m'accepter parmi les acquéreurs de chaîne AAI en formation pendant la semaine du 1 au 12 septembre 1980.

Je remercie aussi Monsieur le Directeur Général de l'IRAT qui m'a autorisé à suivre ce stage et les autorités de l'ISRA qui ont transmis favorablement ma demande.

Enfin je tiens à remercier le personnel de la société TECHNICON FRANCE pour l'accueil qui m'a été réservé et la qualité de l'enseignement qui nous a été dispensé.

DOCUMENTS POUVANT ETRE CONSULTES

=====

Bibliographie

- Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer, par P. TREGUEN et P. LE CORRE (1974).
- Practical manual for use of the TECHNICON AUTOANALYSER in sea water nutrient analysis par Eliot ATLAS et L.L. GORDON (1971).
- Oceanographers check Nutrients with Auto Analysers par L. J. DO (Nov. 1973).
- Rutomated Determination of Total Phosphorus in Estuarine Water
- An Investigation of the Guiana Current and Amazon River Plume by Automated chemical Analysis. par R. JANADEC.
- Technicon aqual yser

Automatic Analysis at Sea, par Meinhard MISSBACH

- Manuel Service après vente Technicon
- Méthodes industrielles pour le dosage de SO_4^{--} - Dureté - Alcalinité
- Fer total - Cuivre - Aluminium
- Documentation pièces détachées pour autoanalyser
- Documentation Infra Analyser

Travaux pratiques réalisés en stage

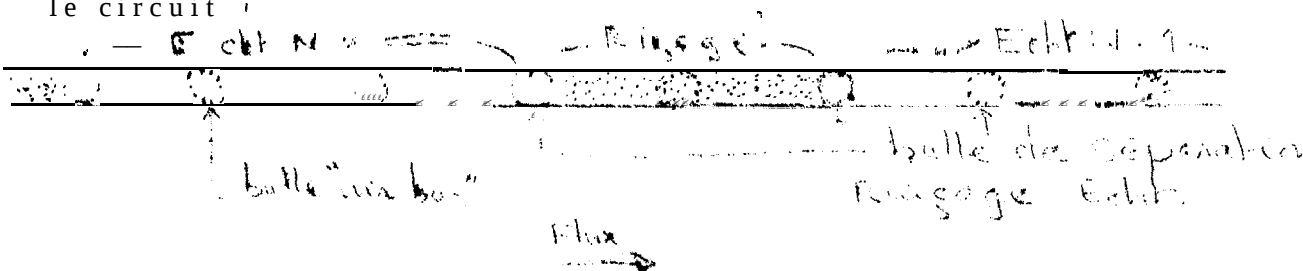
- Fonctionnement de la chaîne AAII: Montage du manifold et dosage des ions PO_4^{--} au Vanadamolybdate d'ammonium
- Automatisation d'une méthode manuelle: dosage du fer.
- Etude de problèmes spécifiques: Influence de l'acidité sur le dosage de l'azote ammoniacal (Montage du manifold, essai en milieu neutre et acide, étude de la correction de l'interférence de l'acidité).

THEORIE DU FLUX CONTINU ET PRESENTATION DE L'AA II

Il existe trois types d'analyses colorimétriques :

- l'analyse manuelle à base de fioles jaugées, pipettage, etc..., utilise de la verrerie jaugée et de nombreuses manipulations.
- l'analyse automatique au coup par coup utilise de la verrerie non jaugée, des seringues, des dilutions automatiques;
- l'analyse à flux continu où le véhicule des réactifs est un tube vers lequel convergent les divers réactifs, le mélange se faisant au moyen de babines et la colorimétrie a l'intérieur d'une cuve à flux continu en verre.

L'originalité du système réside dans l'introduction de l'air dans le circuit analytique qui nettoie les tubes et sépare les échantillons. L'auto-analyser II se distingue par l'introduction de l'air à l'aide d'un dispositif "l'air bar" qui injecte une bulle d'air toutes les deux secondes dans le circuit :



• L'autoanalyser II

L'autoanalyser II se compose de :

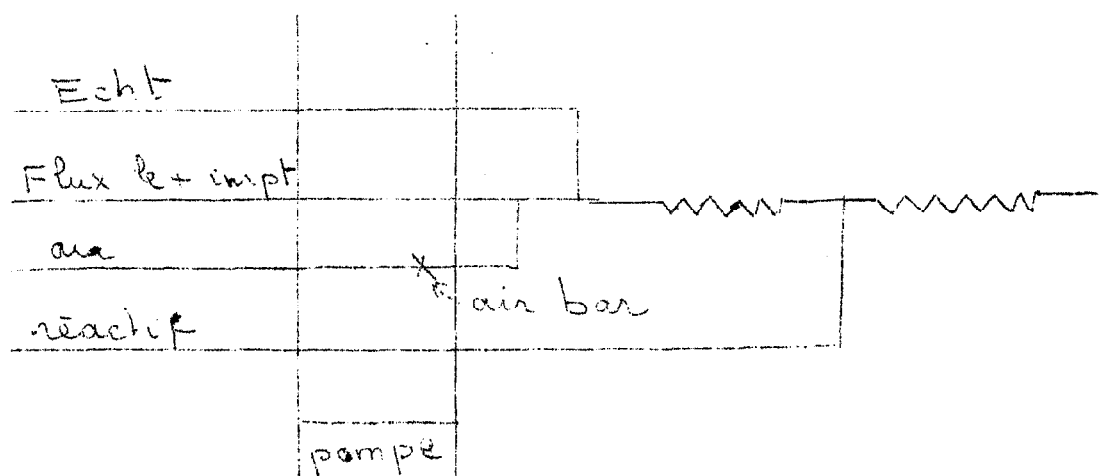
a) un distributeur d'échantillons, il se caractérise par un passage extrêmement rapide du godet échantillon au godet rinçage d'où une petite bulle. Le rythme de prélèvement-rinçage est réglé par des câbles facilement interchangeables. Les mêmes existences de 20 à 120 prélèvements/heure avec des rythmes de rinçage variés, les plus utilisés sont 30-40-50 (2/1).

b) une pompe proportionnante portant les "color tubes" qui pompent les réactifs et l'échantillon, le système "air bar" régularise l'admission de l'air dans le circuit analytique (1 bulle toutes les 2 secondes). Les débits de pompe totaux maximum pour l'AA II sont de l'ordre de 1 à 2,5 ml/mn, le débit de chaque tube doit être proportionnel aux additions de réactifs faites dans la méthode manuelle correspondante.

Exemple: méthode manuelle : 20ml éch 1 + 20ml réactif + H_2O QSP 100

AA II : 0,2ml " + 0,2ml " + 0,6ml H_2O ,

le flux le plus important est introduit le premier, il est bullé et l'échantillon est introduit (connecteur à 3 voies), puis les autres réactifs sont introduits un à un avant une bobine de mélange 5 ou 10 tours.



L'air bar et la segmentation régulière diminuent les turbulences dans le flux et les vitesses moins importantes au niveau du parois dues à la viscosité des réactifs.

~~turbulences~~

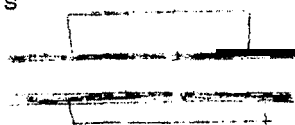
La segmentation limite les

phénomènes au segment et les ~~viscosité~~

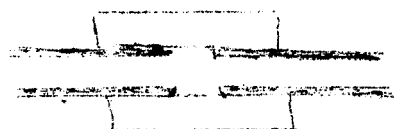
annule pratiquement par le passage dans les bobines de mélange.

Pour limiter les problèmes dus à la viscosité on utilise des agents mouillants qui sont introduits dans les réactifs. Il est nécessaire de vérifier que ces agents mouillants sont compatibles avec la "chimie" utilisée

c) La cassette analytique réalise le circuit analytique proprement dit de mélange des divers réactifs. pour éviter au maximum les pollutions, il est nécessaire que le circuit; soit le plus court possible et possède le maximum possible de tubes de verre, il faut aussi éviter soigneusement les volumes morts



CORRECT



INCORRECT

Il faut soigner particulièrement le circuit de prélèvement de l'échantillon, la vitesse linéaire du flux doit y être la plus rapide possible pour éviter la pollution par dépôt de l'échantillon sur les parois. Pour cela on emploie après l'aiguille de prélèvement un tube de liaison "bleu".

Les possibilités chimiques du flux continu sont nombreuses, on peut noter :

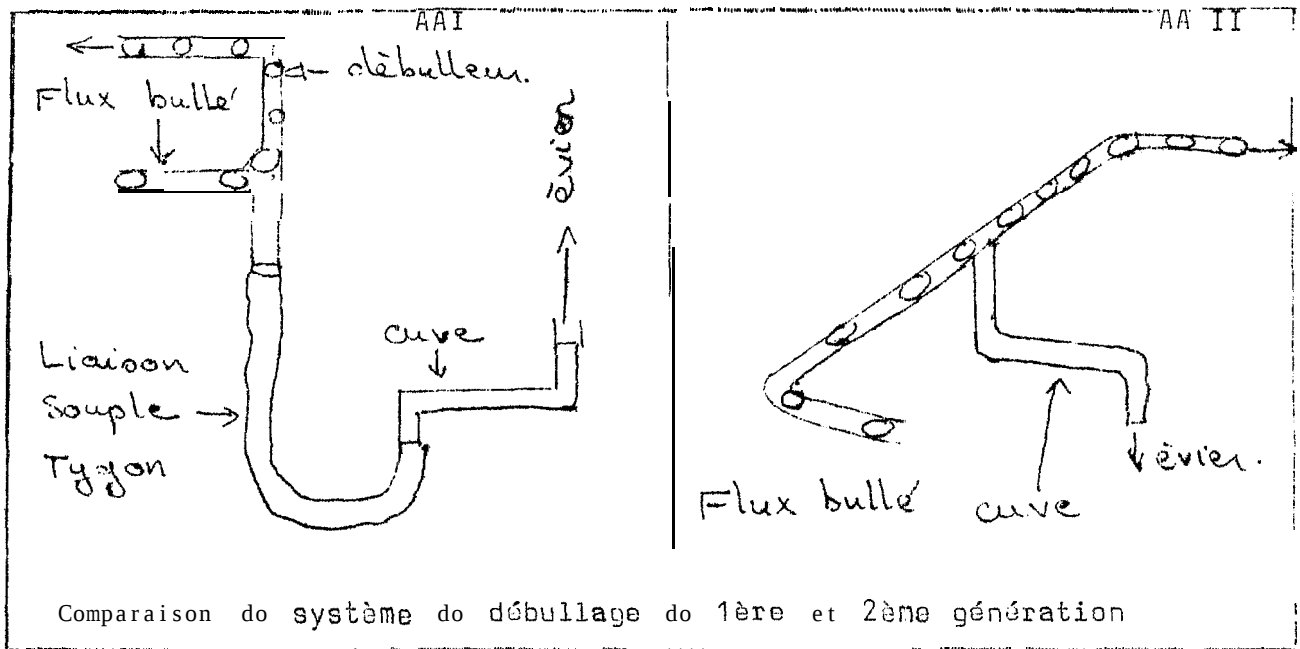
- La dilution en continu à l'aide de bobines de mélange et de tubes de pompe.

- La digestion en continu par hélice chauffée (cet accessoire fait tomber la cadence analytique à 20 échantillons/heure).

- La séparation par dialyse à l'aide de membranes de divers types.
- La séparation par extraction en continu.
- La distillation en continu et la "flash" distillation avec élimination possible des têtes et clos queux de distillation.
- L'incubation dans les bains marie.

d) Au niveau de la détection, le détecteur le plus couramment utilisé est le colorimètre mais on peut aussi citer la spectrométrie - UV -, la détection par émission de flamme ou spectrométrie d'absorption atomique ainsi que l'analyseur thermométrique (dosage de l'alcool dans les vins et spiritueux).

- Au niveau du détecteur, le flux doit être débullé. Sur le colorimètre de type AA II, la géométrie de l'ensemble débulleur-cuve de mesure permet une pollution minimum.

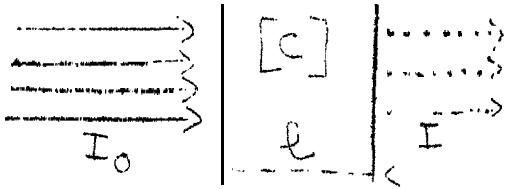


Le débit de pompage du flux débullé à travers la cuve de mesure est de l'ordre de la moitié aux $\frac{2}{3}$ du flux final au niveau du débulleur, il doit être suffisamment élevé pour permettre une montée rapide en plateau et pas trop pour éviter le passage des bulles d'air. Si le repompage est trop élevé le profil des pics on début et fin d'échantillon est en oreilles de chat.

La détection par thermoanalyse utilise la mesure (positive ou négative) de la chaleur de réaction produite par un échantillon en présence d'un réactif approprié. La réaction étant effectuée dans une cellule spéciale, sous agitation à l'aide d'une turbine et par rapport à une cellule de référence.

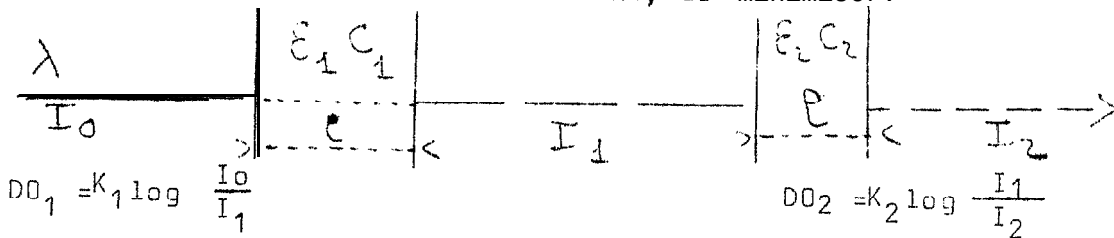
LE COLORIMETRE AA II ET SON FONCTIONNEMENT

La mesure de l'intensité de la coloration d'un milieu liquide est régie par la loi de Beer-Lanber



$$\ln \frac{I_0}{I} = cl$$

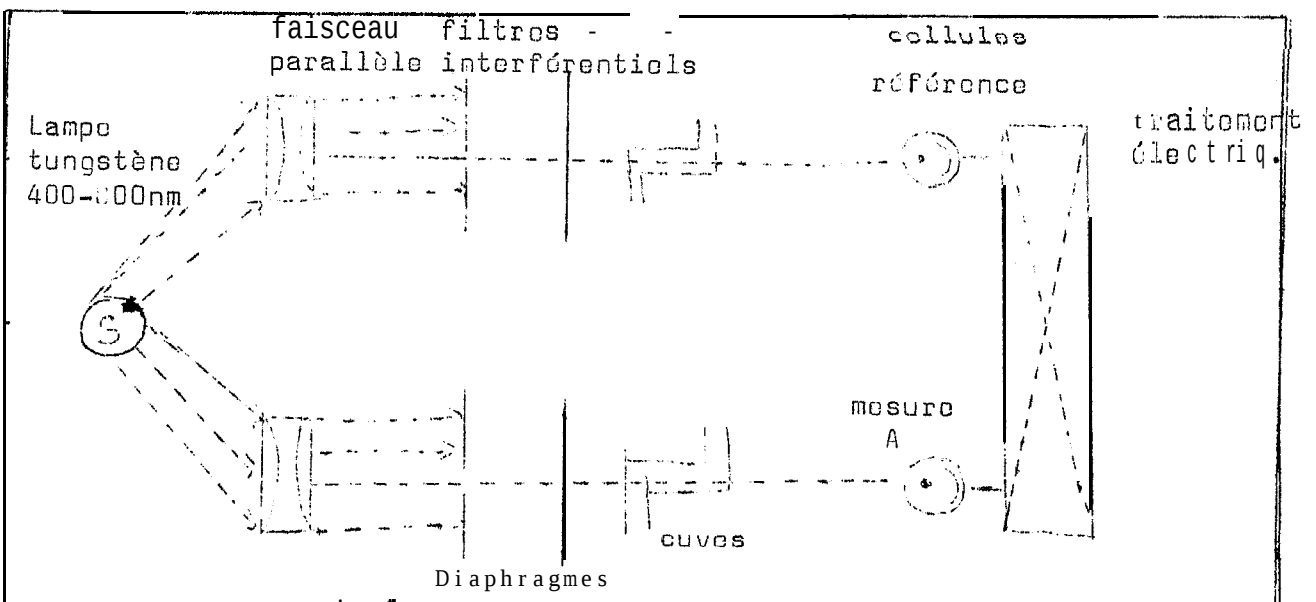
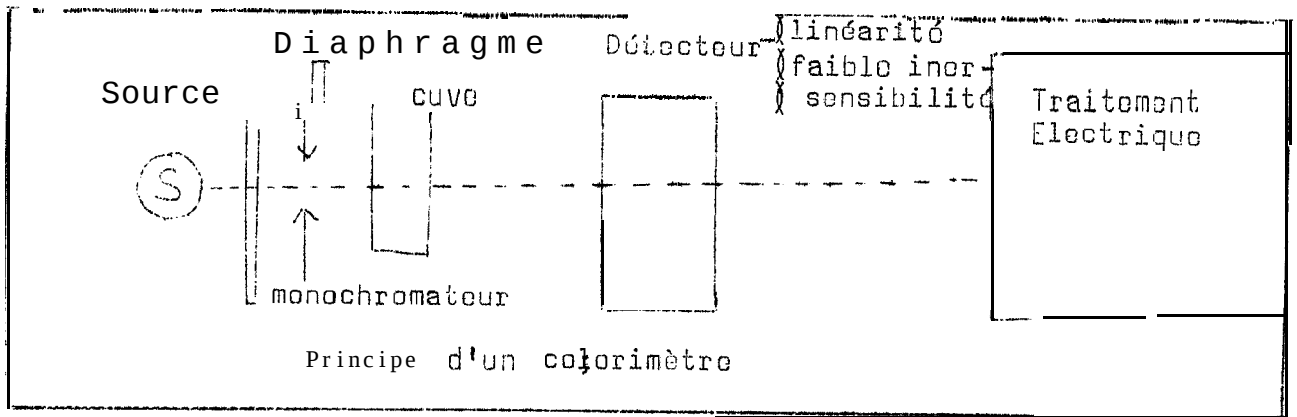
Il faut remarquer que les D.O. présentent des propriétés d'additivité, ce qui, dans un dosage pourra se traduire par des interférences qu'il sera nécessaire d'éliminer ou, tout au moins, de minimiser.



DO du système 1 + 2

$$DO_{1+2} = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_0}{I_1} \times \frac{I_1}{I_2}$$

Si on trace $DO = f[c]$ on aura une droite, mais la linéarité peut être mise en défaut si la D.O. est $> 0,7$ environ (interaction entre les molécules et non plus seulement intramoléculaire).



Les filtres utilisés sont des filtres interférentiels à faible plage de longueur d'onde.

La cuve est un petit tube de verre de section constante,,

Le détecteur est un phototube protégé des éblouissements par un cache. Il existe trois types de phototubes.

Le faisceau lumineux fourni par une lampe tungstène est focalisé par un jeu de lentilles réglé en usine:

CE 340 $\rightarrow$ 380 à 600

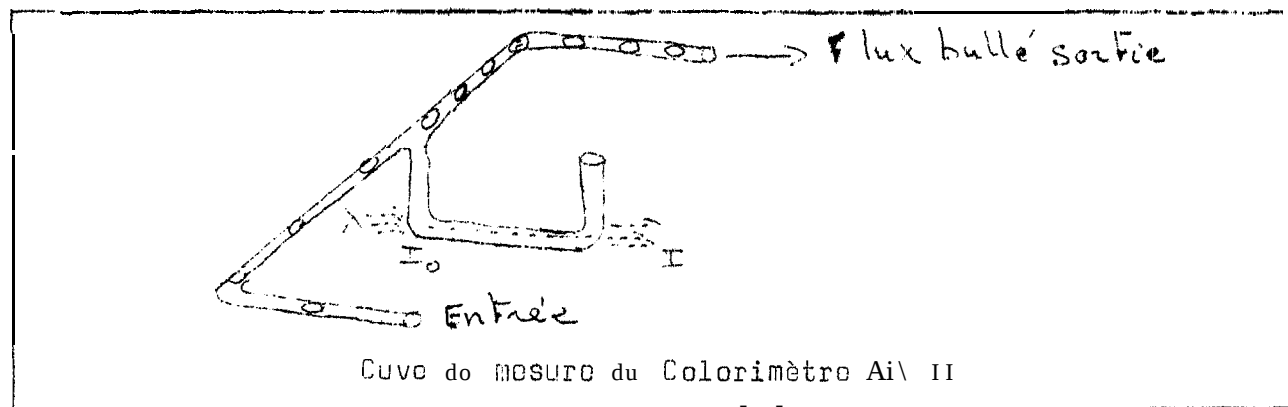
CE 63 $\rightarrow$ 600 - 850

CE 653 $\rightarrow$ 340 - 600 (standard)

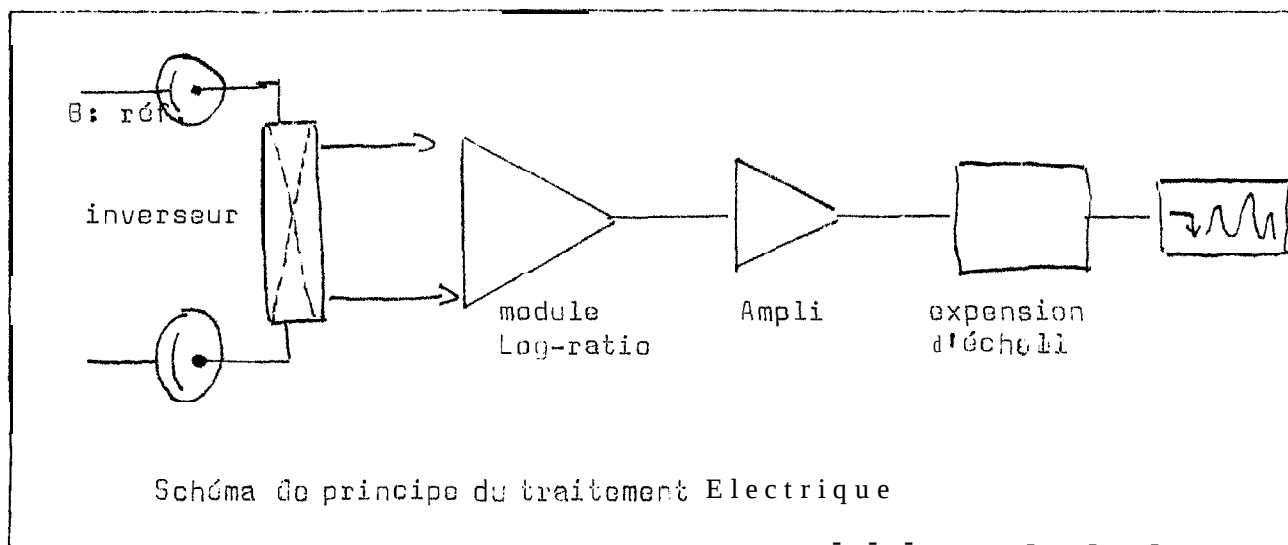
Le diaphragme est formé de deux demi-croissants plus ou moins pincés par une vis moletée de réglage.

Le monochromateur est constitué par des jeux de filtre interférentiels interchangeables. Si on retire le filtre un petit ressort vient occulter la fenêtre du phototube pour le protéger de l'éblouissement, une fente permet de positionner correctement le filtre de:rière le diaphragme.

La CUVE de mesure est amovible avec son porte-cuve. Il existe plusieurs types de cuves selon le diamètre interne (1,5 mm, 2 mm, 3 mm) et La longueur "l" du trajet optique (15 mm, 30 mm, 50 mm).



Le traitement électrique du signal reçu par le phototube est schématisé ci-dessous



- L'inverseur permet l'enregistrement aussi bien des colorimétries classiques que des diminutions d'intensité de la coloration.

- Le module log-ratio traite le signal reçu par les cuves de référence (10) et celui reçu par la ccvo de mesure (1) prend le log du rapport (densité optique).

L'amplification et l'expansion d'échelles (standard-cal) permettent l'enregistrement du signal (à stand cal 1,00 $\times$ la réponse de l'enregistreur est donnée directement en densité optique), un abaque fourni avec le colorimètre recale l'intensité de l'amplification en fonction de la position du réglage "stand-cal" (ne pas dépasser std cal 5,0 (bruit de fond)).

La réponse de la plume de l'enregistreur est calibrée à l'aide de 2 tensions fournies par le commutateur "Display" du colorimètre et indépendantes du système optique soit

Display	Tension	Enregistreur
Zéro	20 mv	G ₀
Full-Scale	60 mv	100 %

La vérification de la réponse de l'enregistreur à Std cal 1,00) permet de s'assurer que la colorimétrie se déroule dans des conditions satisfaisantes.

Des cartes électroniques sur le colorimètre fournissent les tensions nécessaires à l'alimentation de la lampe tungstène, et aux réglages, ainsi que la THT pour les phototubes.

Sur les ensembles cuves-porte-cuves il existe des vis d'excentrique permettant l'alignement optique des faisceaux.

- Fonctionnement pratique de l'ensemble colorimètre-enregistreur

- Mettre en route (Power On) les deux appareils

- Régler la réponse électrique de l'enregistreur

zéro 0% enregistreur

Full-scale 100% enregistreur

- Passer le commutateur Display sur Normal (les positions Danp 1 ou 2 qui permettent une atténuation des bruits de fond ne doivent pas être normalement utilisées).

- Ouvrir en les vissant à fond les diaphragmes B et A et positionner le potentiomètre 10 tours "baseline" à 5 tours.

-Vérifier que les filtres adéquats sont bien en place et que le faisceau optique est correctement aligné.

- Fermer le diaphragme A (mesure) de 1 à 2 tours ce qui augmente la durée de vie du phototube et élimine les lumières parasites par réflexion, puis fermer le diaphragme B jusqu'à ramener la plume aux environs du zéro, terminer le réglage à l'aide du bouton "base line" (réglage purement électrique du décalage de la ligne de base).

• Vérifier en position Std cal 1,0, à l'aide d'un témoin, La validité de la réponse du colorimètre. Eventuellement vérifier l'alignement optique de la cuve (plume sur 50% environ essayer de la ramener vers zéro en bougeant l'excentrique de la cuve de mesure ou vers 100 avec celui de la cuve de référence.

MONTAGE PRATIQUE D'UN MANIFOLD

1) Les pièces permettant le montage d'un manifold

Les tubes de pompes: Ils sont caractérisés par leur débit et leur compatibilité avec les divers solvants. Le débit est répertorié par un code de couleur (les tubes commercialisés par Technicon portant une bande blanche sont parfaitement calibrés).

Color code	Manchon	Débit ml/mn AA II			Observ.
		Silicone c p v	Solvaflex	Acid flex	
Orange/noir	bleu	0,015			microtubes
Orange/rouge	bleu	0,030			"
Orange/bleu	vert	0,0511			"
Orange/jaune	violet	0,16			"
Orange/blanc	violet	0,73			"
noir	violet/noir	0,32	0,32	0,34	normaux
Orange	violet/noir	0,42	0,42	0,43	"
Blanc	violet/noir	0,60	0,56	0,53	"
Rouge	violet/orange	0,80	0,70	0,64	"
Gris	violet/blanc	1,00			"
Jaune	violet/blanc	1,20	1,06	0,92	"
Jaune/bleu	violet/blanc	1,40			"
Bleu	Standard	1,60	1,37	1,19	"
Vert	"	2,00	1,69	1,44	"
Violet	"	2,50	2,02	1,71	fort débit
Violet/noir	"	2,90	2,42	2,03	"
Violet/rouge	"	3,40	2,89	2,39	"
Violet/blanc	"	3,90	3,39?	2,76	"

Compatibilité des tubes avec les réactifs:

- Tubes en tygon (CPV) → Solutions aqueuses - acides dilués (jusqu'à 50% environ) - solutions alcalines.
- Tubes en acidflex → acide concentré > 50% - Benzène - CCl₄ - CHCl₃ - Dioxane - formaldéhyde - glycol - hexane - méthanol.
- Solvaflex → divers solvants organiques
- Silicone → CH₃COOH : 95% - Acétone - Diméthyl formamide.

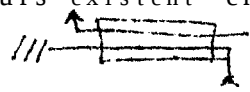
Les tubes en tygon sont blancs transparents, ceux en acidflex sont noirs et existent maintenant avec manchons, les tubes en solvaflex sont jaunes, ceux en silicone sont opaques.

On place les tubes sur les pompes à l'aide des "End-blocs" qui viennent se fixer sur les barres métalliques de la pompe, ils existent à 3-11 ou 23 tubes.

- Les bobines de mélange:
10t

//// portent au-dessus de leur symbole un chiffre indiquant les nombres de tours. Elles existent en 5 - 10 - 20 tours ou 2x10 tours avec entrée médiane par tube capillaire métallique.

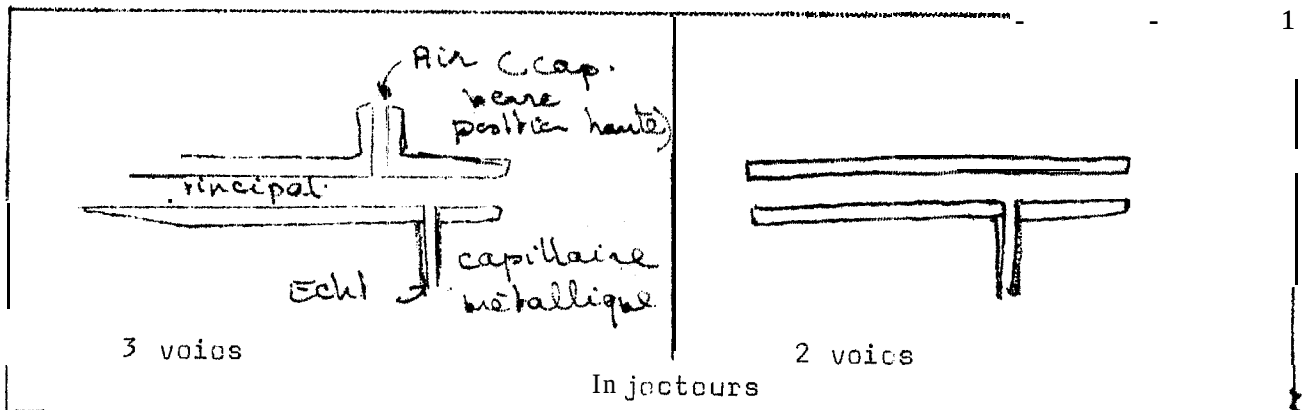
- Les bains marie existent à température fixe ou variable , ils portent un symbole (lettre) indiquant leur longueur et la température de travail.

- Les dialyseurs existent en longueur de 3 - 6 - 12 - 24", caractérisés par le symbole 

Nota: Les tubes doivent être répartis sur toute la longueur de la pompe.

- Face à l'air bar placer les tubes de pompage de l'air.
- Du côté opposé à l'air bar placer le tube de l'alimentation en eau de la cuve de rinçage du sampler IV ainsi que les tubes de reprise du colorimètre.
- Au centre placer les tubes du circuit analytique dans l'ordre d'arrivée des réactifs en évitant toutefois le voisinage immédiat d'un tube à fort débit avec un tube à faible débit. La durée de vie des tubes avec la pompe PIII est de l'ordre de 200 à 300 heures de fonctionnement.

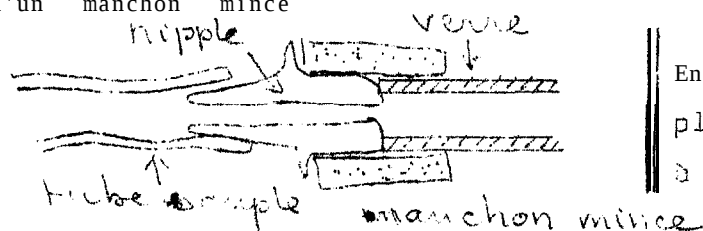
- Les injecteurs permettent la conjonction de plusieurs flux. Ils existent en 3 voies (début de manifold) ou en 2 voies (type A10) avec capillaire latéral métallique.



- Les nipples permettent les liaisons entre tubes souples de liaison. Ce sont des tubes de téflon effilés aux extrémités pour les liaisons tubes souples, les compatibilités sont :

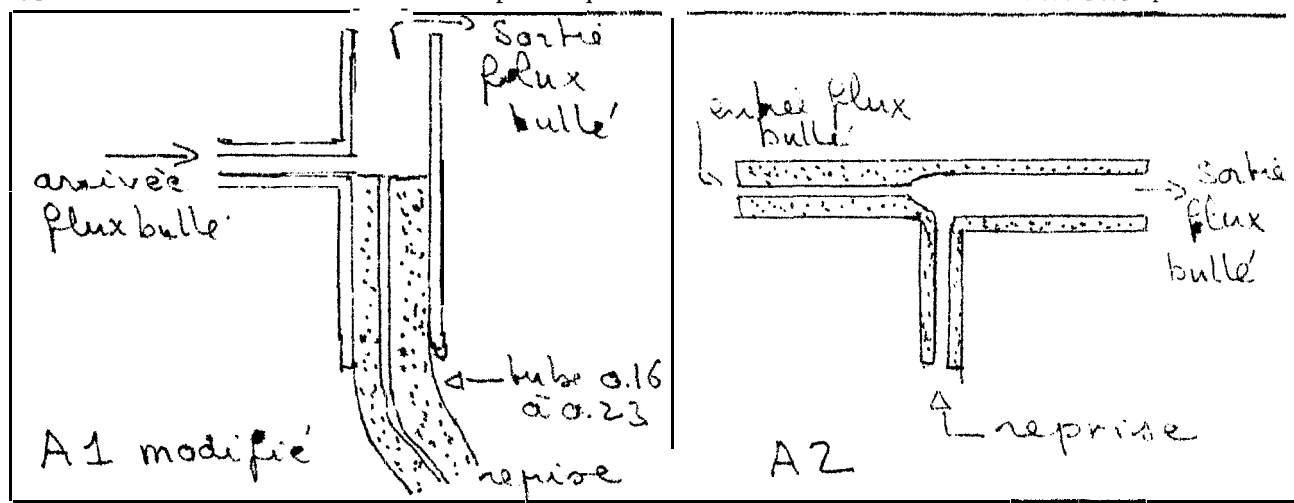
- u - L - - -		
Ø 1er tube	Nipple	Ø 2e tube
≤ 0.045 (rouge)	N- 0	≤ 0.045 (rouge)
≤ 0.045 (rouge)	N 7	≤ 0.051 (gris)
≤ 0.045 (rouge)	N 9	≤ 0.090 (V.noir)
≤ 0.020 (o.jaune)	N 13	≤ 0.020 (o.jaune)
≤ 0.110 (v.blanc)	N 4	≤ 0.110 (v.blanc)

Ils permettent aussi les liaisons verre-tube souple par l'intermédiaire d'un manchon mince



En seconde génération on utilise plus ce système que le manchonnage à la cyclo hexanone

- Les débulleurs les plus utilisés en seconde génération sont ceux de type A2 ou A1 modifiés, ils provoquent le moins de contaminations possibles.



Il faut noter qu'un flux bullé ne doit jamais converger vers un autre flux bullé, qu'un flux débullé doit toujours être le plus court possible et être amené par un tube de pompe le plus fin possible avec une vitesse linéaire maximum. Enfin un flux bullé ne doit pas passer par la pompe.

2) Les jonctions

- Verre - verre : à l'aide de manchons minces ou épais (1,5 à 2 cm de manchon suffisent) en évitant les volumes morts (les verres doivent être jointifs).

- Verre - tube souple: par manchonnage à la cyclohexanone ou mieux : l'aide de nipples N 5 ou N 6.

- Tube souple - Cube souflo : à l'aide de Nipple (voir tableau précédent).
Les tubes souples de liaison sont de 3 sortes :

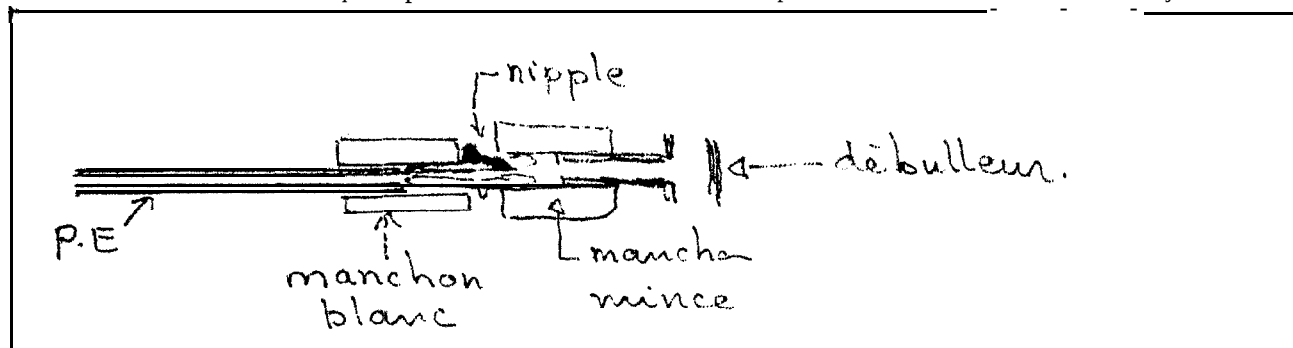
- tube bleu (0,015). Le plus employé pour les liaisons tube de pompe-circuit analytique

- tubes rouges (0,030) : aussi employés mais pour des tubes de pompes plus importants

- tubes blancs (0,045) : utilisés pour le retour de cuve à la pompe (ou un tube noir de première génération)

Pour aller au colorimètre il faut utiliser le plus de verres possible de même diamètre que les bobines (1,6 mm), car les liquides y circulent mieux/les contaminations y sont moindres.

La liaison entre la sortie de bobine ^{avant} débullage et un débulleur se fait par un tube mince en polyéthylène, la liaison étant faite par un tube blanc de même que pour l'entrée sur la pointe effilée d'un injecteur.



La sortie évier du colorimètre sera en verre de préférence et la plus courte (l'évier peut facilement être constitué par un erlen).

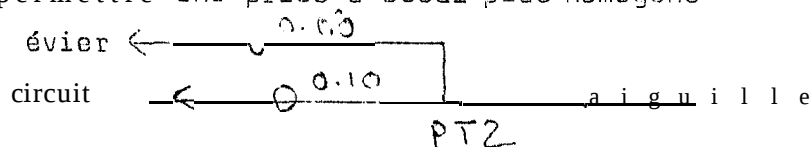
3) L'échantillon:

Le plus grand soin doit être apporté à son prélèvement, si le débit $\leq 0,32$ ml/mn, on utilisera une aiguille fine et un tube de liaison bleu.

si le débit $> 0,32$ ml/mn on utilisera une aiguille normale et un tube de liaison bleu ou rouge.

Il existe une troisième aiguille en platine pour les prélèvements des échantillons acides. Le trajet doit être le plus court et le plus fin possible mais sans tirer.

Pour les prélèvements de très faibles volumes (0,10 ou 0,16 ml/mn) on utilisera un diviseur de flux pour réduire les contaminations et permettre une prise d'essai plus homogène



Pour enlever partiellement (on lière génération) la bulle de pom-
page échantillon due à un gros débit de pompage on peut utiliser un débulleur
A2 le tube de prélèvement.

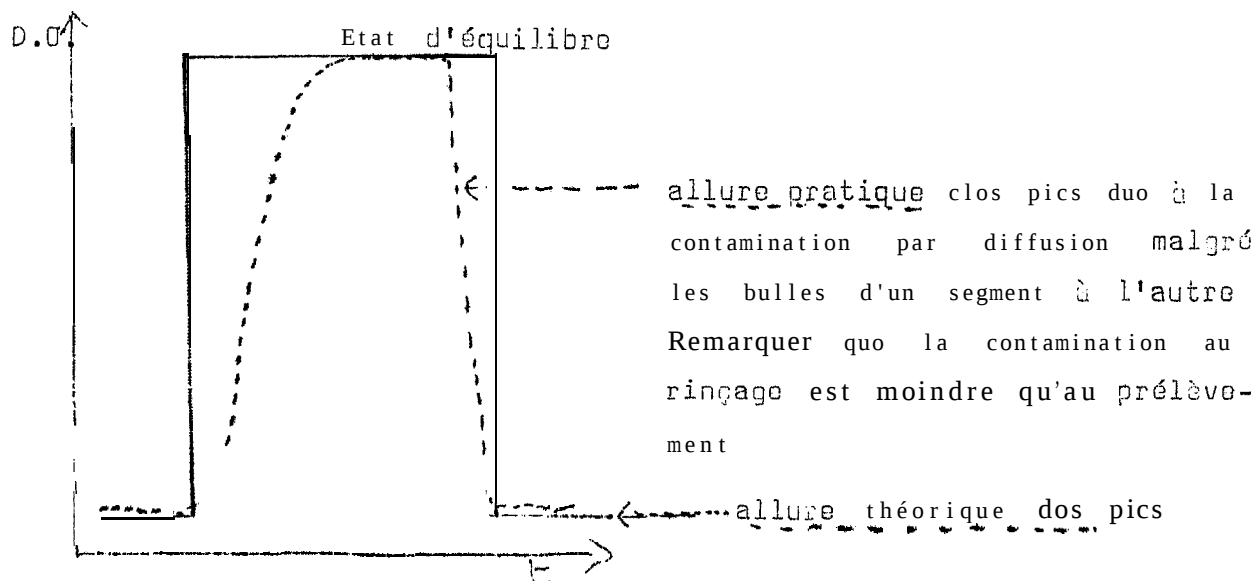
L'air est toujours injecté dans le circuit par un tube noir (0,32 ml/mn j).

Il est préférable de toujours couper les tubes de pompe à la même
longueur par rapport à la pompe et de faire les liaisons avec les bobines
par des tubes de liaison bleu ou rouge pour servir d'antirotour. L'arrivée
d'air sera toujours fait³ par le haut.

Le retour d'un circuit l'avant de la pompe doit être fait du
préférence avec un tube en polyéthylène 100.

EXPLOITATION DES ENREGISTREMENTS

L'allure théorique et pratique d'un pic est schématisé ci-dessous



Il y a donc possibilité d'interférence d'un pic sur celui qui le suit. Il est nécessaire de minimiser les contaminations de façon à atteindre le plus rapidement possible l'"état d'équilibre" auquel sera faite la lecture de "hauteur de pic".

Au niveau pompe le prélèvement de l'échantillon est le trajet contaminant le plus important car le tube n'a que 2 bulles seulement, dues aux alternances rinçage-prélèvement. Le tube sera donc le plus mince possible et la vitesse linéaire sera éventuellement augmentée par l'utilisation d'un diviseur de flux.

Au niveau de la cassette le trajet devra être aussi court que le permettent les exigences de la chimie et le plus rapide possible.

Au niveau de la cuve le débullage devra être fait dans les meilleures conditions possibles pour éviter les contaminations.

■ La cadence analytique

Les travaux préliminaires ayant permis de minimiser la contamination, la cadence analytique dépendra de trois paramètres :

- Le nombre d'échantillons par heure
- Le temps de prélèvement
- Le temps de rinçage.

Pour connaître la cadence analytique on détermine la gamme de travail et on pompe en continu le témoin le plus élevé de la gamme de travail. On obtient un enregistrement de la forme :

L'enregistrement peut être exploité en se référant à la ligne de base fictive B1-B3.

■ Dérive de sensibilité: où la ligne de base ne bouge pas mais où la sensibilité du dosage varie au cours du temps. Si les étalons ne sont pas trop espacés et si la dérive paraît uniforme et pas trop importante on peut exploiter les résultats en appliquant un coefficient de dérive tenant compte du rang des échantillons sur le plateau.

Les cas les plus fréquents de dérive chimique sont :

- ringage insuffisant (cadence élevée, adsorption, etc.. .)
- présence de particules qui se stockent dans la cuve
- microbulles avec les liquides qui dégazent et adhèrent aux parois de la cuve
- variation continue de la température
- vieillissement des réactifs, ex: salicylate de Na dans le dosage de N (on peut vérifier la D.O. globale de l'ensemble des réactifs en mettant tous les tubes dans l'eau distillée puis en plongeant chaque tube l'un après l'autre dans le réactif approprié (pour le dosage de N D.O. NH_4^+ , 113))
- vieillissement des tubes.

■ Bruits de fond Ils peuvent être dus à des microbulles, des mauvais mélanges ou de mauvaises séparations.

Précisions des résultats: L'emploi de standards permet de changer le tube de pompe quand les paramètres statistiques que l'on calcule à l'aide de l'étalon deviennent mauvais.

- Moyenne ----- modification de la réponse pour standard donné
- coefficient de variation ----- trop élevé
- écart-type ----- s'il augmente la précision du dosage sera faible.

AUTOMATISATION D'UNE METHODE MANUELLE

- Les débits usuels en AA II sont de l'ordre de 1,6 à 2,0 ml/mn pour le débit final (soit 2,5 à 3 fois moins qu'en première génération)
- L'air est pompé par un tube noir (0,32 ml/mn)
- Le circuit analytique doit être le plus court et le plus simple possible.
- Lorsqu'un réactif est injecté dans le circuit, le point d'injection est suivi par une bobine de mélange 10 tours.

1) Compatibilité des réactifs - tubes de pompe

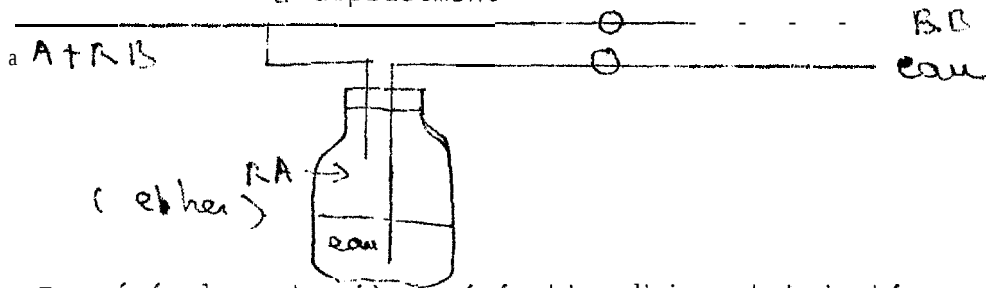
Il faut d'abord faire appel à ses connaissances et procéder à des tests statistiques et dynamiques pour vérifier la bonne tenue des tubes de pompe.

expl: Il est impossible de pomper de l'éther à l'aide de la pompe p II car l'échauffement ^{aux} galets provoque la vaporisation de ce liquide.

- Test statistique: plonger le tube à tester dans le liquide et vérifier après quelques minutes ses modifications d'aspect.
- Tests dynamiques: mesure du débit du tube neuf et après quelques heures de pompage et aspect du tube ayant servi.

L'agressivité du réactif peut être modifiée en fonction de la température et de la concentration.

S'il y a vraiment incompatibilité on peut toujours utiliser le système de la bouteille à déplacement



En général en deuxième génération l'air est injecté par un tube de 0,32 ml/mn.

L'échantillon a un débit compris entre 0,16 et 0,60 ml/mn, supérieur à 0,10 ml/mn en cas de trace jusqu'à 2,0.

Les réactifs peuvent avoir un débit de 0,10 à 2,50 ml/mn

La seule limite est la géométrie de cuve du colorimètre, le débit devant permettre un bon renouvellement du liquide dans la cuve.

Le repompage à travers la cuve est de l'ordre de 40% du flux total de liquide.

exemple pratique: automatisation d'une colorimétrie s'effectuant manuellement

ment à l'aide de 50 ml de A, 20 ml de B et 10 ml d'écht.:

	Manuel	Théorie	Réel
RA	50	1,0	1,0 (Cris)
RB	20	0,40	0,42 (blanc)
Echt	10	0,20	0,23 (0.blanc)
Somme	80	1,60	1,65

2e exemple

	Manuel	Théorique	Réel
RA	50	1,0	1,0
ns	20	0,40	0,40
Echt	1	0,02	0,23

avec étage di
lution de 10 X.

Tubo impossible
à prencirc

Calcul d'un étage de dilution

Si y = débit diluant } ----- facteur de dilution = $\frac{x + y}{x} = f$
x = débit écht.

on fixe x + y p.expl = 1,60 d'où pour f = 10 on a x :: 0,16 et y = 1,44.

2) Choix des éléments du circuit analytique

- Los injecteurs : 3 ou 2 voies au A10
- Bobines: Si les liquides à mélanger sont de viscosité voisine une bobine 5 tours suffira sinon on prendra une 10 tours.

Après l'in jection d'un réactif il est préférable de mettre une bobine 10 tours, pour développer la dernière phase de la coloration ON met une bobine 20 tours.

En sortie de bain marie on met une bobine 5 tours si la tempéra-
ture du bain marie est peu élevée (37°C) ou une bobine 10 tours pour des
températures plus élevées de façon à servir de réfrigérant. Généralement on
effectue les incubations à 37°, les réductions à 45° et même jusqu'à 60°C

Si l'on a de fines particules en suspension on peut soit utiliser
la dialyse qui peut d'ailleurs servir d'étage de dilution (on dialyse on
compte 1% de passage par pouce d'où une importante dilution), soit filtrer
en continu.

Certaines interférences pourront être éliminées par dialyse, par passage sur une colonne échangeuses d'ions (SO_4^{--}), par extraction par un solvant ou même distillation. En général on est amené à utiliser les agents complexants, l'étude des interférences devant Qtre faite pas à pas,

3) L'emploi des mouillants

L'hydraulique du manifold peut être améliorée par l'utilisation de mouillants incorporés aux réactifs, Il ne faut pas introduire de mouillants dans la cuve de rinçage du distributeur d'échantillons car le lavage doit être effectué, de préférence avec le liquide constituant le matrice des échantillons à analyser. Il est nécessaire de vérifier la compatibilité des réactifs avec le mouillant utilisé, soit par des essais, soit en se référant au tableau suivant :

Agent	Type	Observations
Brij 35	Non ionique	Utilisé aux environs de 30% en concentration 1 ml/l de réactif
Triton X100	Non ionique	Soluble dans l'eau
Levor IV		0,5 ml/l de réactif environ précipité en milieu acide

4) Optimisation du manifold

- Sensibilité: pour une gamme de concentrations donnée, le manifold doit donner une réponse linéaire ($\text{DC} < 0,7 - 0,8 \text{ maxi}$).

Après avoir fait le calcul théorique, On vérifie la réponse en DO du manifold pour le témoin maximum de la gamme (Std cal 1.00).

Si l'on manque de sensibilité on peut, diminuer la dilution en augmentant le tube échantillon, diminuer les réactifs en augmentant leur concentration, vérifier que le temps de réaction est correct en augmentant le nombre de bobines finales ou en choisissant une température de réaction plus élevée, augmenter la longueur éventuelle de la dialyse ou agir sur la longueur de la cuve de colorimètre. En dernier lieu on peut augmenter l'expansion électrique (Std-cal) jusqu'à 3. En général on essaye d'obtenir quand même des D.O. de l'ordre de 0,3 à 0,4.

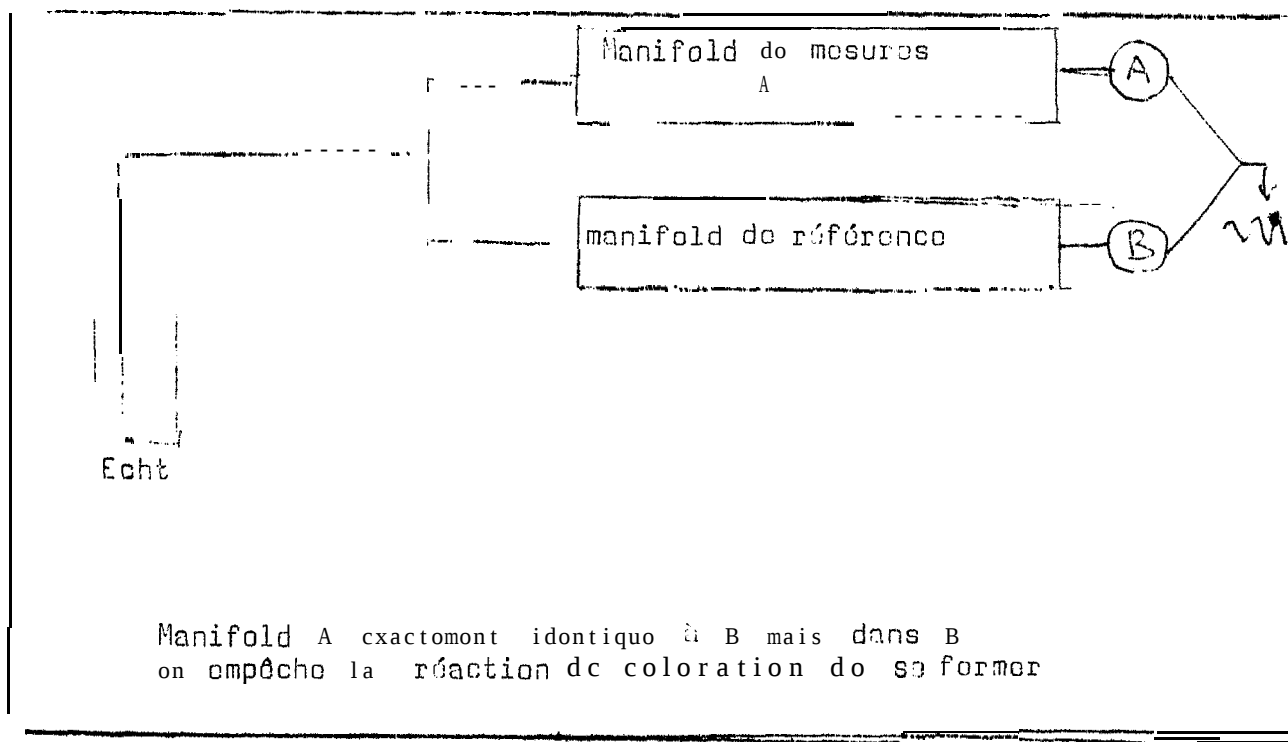
Si la réaction est trop colorée on peut faire les opérations inverses mais il ne faut pas toucher aux bobines de mélange or fin de manifold car une réaction incomplète donne une mauvaise reproductibilité des résultats.

• Problème de décalage d'origine

Si l'on veut apprécier les variations autour d'une valeur moyenne on peut décaler l'origine à l'aide du réglage "base line" de façon par exemple que l'ensemble du papier corresponde à X pour sa valeur la plus basse et il sera nécessaire de choisir des témoins en conséquence pour vérifier les dérives.

• Fonctionnement en double faisceau

La coloration du milieu d'analyse ou certaines interférences peuvent être éliminées en faisant fonctionner le colorimètre en double faisceau. Pour cela il faut construire côte à côte deux manifolds identiques et phasés dans le temps pour que l'on puisse effectuer un blanc identique à chaque Echantillon.



L'INFRA - ANALYSE

L'Infra-analyse est un appareil d'analyse sur milieu solide par réflexion Infra rouge à diverses longueurs d'onde (6 pour le modèle 400 d'analyses courantes ou 9 pour 10 modèle dit de "Recherche").

Une régression multiple est établie, à partir d'échantillons analysés par des techniques de référence, entre l'intensité de la réflexion infrarouge et les divers paramètres à déterminer.

$$A = \sum_{i=1}^{i=6} f_{(k_i \lambda_i)}$$

cet échantillonnage permet de relier chaque valeur d'analyse à la réflexion aux diverses longueurs d'onde et détermine des constantes K_0 à K_6 . Si les produits à analyser sont classiques (blé, maïs, soja, tourteaux, etc.) les constantes sont déjà connues; il ne sera plus nécessaire que de passer des échantillons de la série à analyser et dont les résultats sont déjà connus pour vérifier s'il est nécessaire d'introduire une correction de l'étalonnage de l'appareil (biais dans le cas de déviation positive ou négative systématique ou pente).

Critères d'étalonnage

Choisir des échantillons dont la teneur en élément à déterminer recouvre régulièrement la gamme de résultats possibles et vérifier que l'étalonnage est valable dans toute l'étendue de cette gamme. Eventuellement faire les corrections de pente et de biais.

Possibilité de l'Infra-analyse

12 produits X paramètre pour l'Infra 300

50 " " " " " 400

L'Infra-analyser 300 est livré étalonné, il est sans possibilités de branchement du calculateur.

L'Infra-analyser 400 peut être livré seul étalonné, le calculateur HP 9315 permet d'effectuer soi-même les étalonnages.

Utilisateurs de l'Infra-analyse

Arachide : huilerie Petersen à Dakar (tourteaux)

organisme de commercialisation de l'arachide en Haute-Volta

S o j a : En Angleterre l'organisme officiel de contrôle des oléagineux vient d'approuver l'Infra-analyse pour les contrôles sur soja.

Paramètres très intéressants sur I.R. - protéines - humidité - matière grasse - cellulose.