

## Construire un colorimètre et évaluer l'incertitude des méthodes de dosage par étalonnage

**Résumé** À travers l'élaboration d'un colorimètre à partir d'un microcontrôleur Arduino et l'évaluation de ses performances par les étudiants eux-mêmes, il est possible de relier instrumentation et information, de donner du sens à de nombreux concepts et de doter les étudiants d'un esprit critique sur la valeur du résultat d'une mesure. L'approche pédagogique proposée est basée sur l'utilisation de microcontrôleurs à bas coût associés à une diode électroluminescente et une photodiode employée comme capteur. Elle permet de revisiter les schémas traditionnellement utilisés pour présenter la spectrophotométrie, puis de traiter un aspect indispensable à l'analyse : la détermination des incertitudes associées au résultat d'une méthode de dosage par étalonnage.

**Mots-clés** Enseignement, étalonnage, microcontrôleur, colorimètre, chimie analytique.

**Abstract** **DIY colorimeter and uncertainty evaluation associated to calibration methods**

Through the development of an Arduino based colorimeter and the evaluation of its performance by the students themselves, it is possible to link instrumentation and information, to give meaning to many concepts, and to develop a critical mind about the value associated to the result of a measurement. The proposed pedagogical approach is based on low-cost microcontroller associated with a light-emitting diode and a photodiode used as a sensor. It allows to discuss the diagram traditionally used to introduce spectrophotometry, and then to deal with an essential aspect of analysis: the determination of uncertainties associated with the result of a calibration method.

**Keywords** Teaching, calibration, microcontroller, colorimeter, analytical chemistry.

Un article récemment publié dans *L'Actualité Chimique* proposait de revisiter l'enseignement des sciences analytiques afin de recentrer la formation sur les évolutions de l'instrumentation et les compétences associées aux nouvelles pratiques professionnelles [1]. L'approche pédagogique proposée était organisée autour de la construction et de l'évaluation des performances d'un titrateur automatique. Ce type de modalité pédagogique est devenu possible grâce à la disponibilité commerciale de microcontrôleurs à bas coût et à leur intégration récente dans les enseignements du lycée. Ceci permet maintenant d'engager les étudiants, dès les premières années post-baccalauréat, dans une dynamique de projet afin d'aborder l'instrumentation et les aspects physiques associés, et de discuter de la qualité des résultats analytiques obtenus. Le contenu de cet article s'inscrit dans la continuité du développement de cette démarche, orientée ici autour de la colorimétrie, de l'étalonnage et des incertitudes de mesure associées.

### Méthodes de dosage : du titrage à l'étalonnage

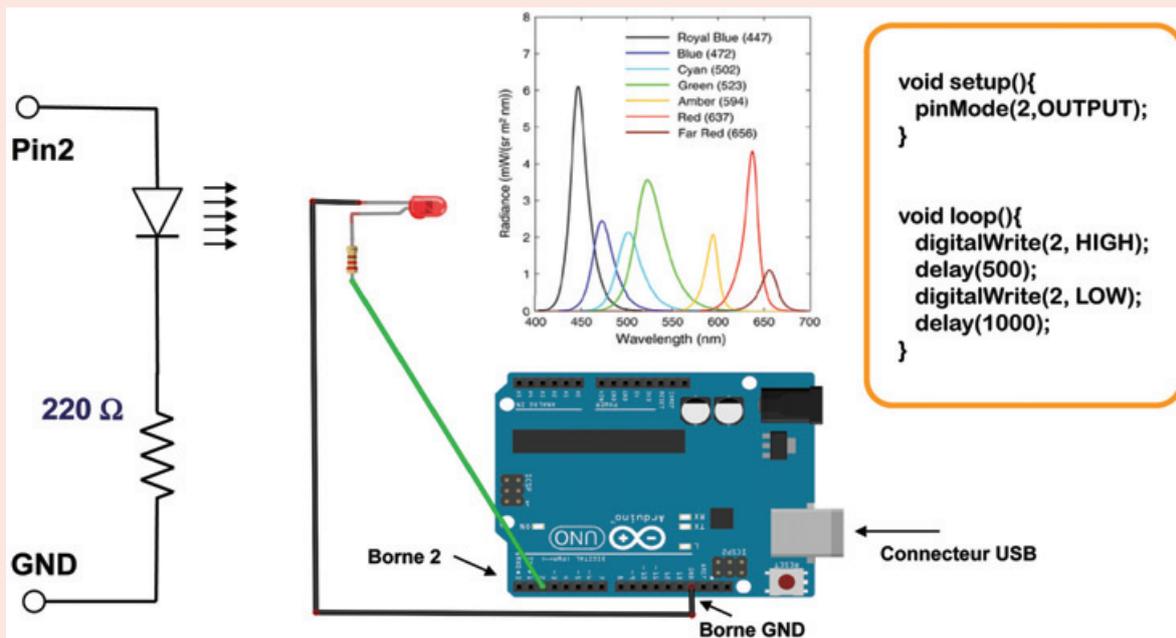
Si les méthodes de dosage par titrage ont fait l'objet d'une intense utilisation au XX<sup>e</sup> siècle, force est de constater qu'elles sont très souvent remplacées aujourd'hui par des méthodes de dosage par étalonnage. Par exemple, si la quantification d'ions halogénures en mélange dans une solution reste possible par un dosage par les ions argent avec suivi potentiométrique, la méthode de choix pour un tel dosage est actuellement basée sur une séparation des ions halogénures par chromatographie ionique avec détection conductimétrique (la quantification se fait alors au travers d'un étalonnage reliant la surface des pics à la concentration de l'ion dans la solution injectée). Du point de vue de la formation, les méthodes de dosage par étalonnage sont présentées dès

le lycée au travers de mesures conductimétriques et spectrophotométriques. La spectrophotométrie, et plus spécifiquement la colorimétrie (spectrophotométrie dans le domaine de longueurs d'onde correspondant au domaine du visible, 400-700 nm), est une technique de choix pour discuter autour de l'instrumentation et des activités qui doivent être menées par le chimiste pour obtenir une information de qualité. Ainsi, la colorimétrie est abordée dès le lycée, en lien avec la perception de la couleur des objets, et elle est alors exploitée par exemple pour le dosage de colorants alimentaires. L'élaboration d'un colorimètre [2-13] puis l'évaluation de ses performances par les étudiants eux-mêmes permettent de discuter de nombreux aspects liés à la mesure, comme le choix de la longueur d'onde de travail, les modalités d'acquisition de l'information, le traitement des données acquises pour les transformer dans une grandeur pertinente à l'utilisateur (l'absorbance), l'étalonnage, et finalement l'incertitude associée à la concentration retrouvée de l'analyte pour une solution à doser.

### Du choix à la mise en œuvre d'une source lumineuse à longueur d'onde définie

Les tout premiers circuits électroniques qui sont réalisés en début de formation à l'usage des microcontrôleurs Arduino sont généralement orientés vers l'utilisation de diodes électroluminescentes (LED). En effet, le microcontrôleur Arduino est équipé de nombreuses broches sur lesquelles des fils peuvent être connectés pour créer des circuits, et la simple mise en série d'une résistance et d'une LED entre les broches « masse » (« GND-ground ») et « 5 V » permet l'émission de lumière par la diode. Comme le microcontrôleur possède des broches qui peuvent être portées à 0 (« LOW ») ou 5 V (« HIGH ») via un programme, dès le collège, les élèves sont à même de faire

## Faire clignoter une diode électroluminescente à une longueur d'onde choisie



Le programme Arduino présenté ci-dessus exécute les opérations suivantes afin de faire clignoter une LED :

- Définition des entrées/sorties, « void setup » délimitée par des accolades (la borne 2 est définie comme une broche pilotable).
- Boucle, « void loop » délimitée par des accolades : dans le programme proposé, la borne 2 est portée à 5 V (la LED s'allume), puis le microcontrôleur attend 500 ms, puis la borne 2 est portée à 0 V (la LED s'éteint), puis le microcontrôleur attend 1 000 ms. Cette boucle va se répéter indéfiniment lorsque le programme sera lancé sur le microcontrôleur, provoquant le clignotement de la LED.

clignoter cette diode en connectant l'ensemble résistance-LED entre les broches « masse » (« GND-ground ») et une broche pilotable. Le microcontrôleur est simplement relié à un ordinateur via un port USB et, avec un logiciel installé sur l'ordinateur, un programme est envoyé au microcontrôleur qui l'exécute ensuite de manière autonome (encadré 1).

Dans les kits commerciaux, quatre LED de couleurs différentes (bleu 472 nm, vert 523 nm, jaune 594 nm et rouge 637 nm) sont généralement proposées parmi les sept types classiques de LED. Ainsi, pour rediscuter des propriétés d'absorption de la lumière par une solution colorée, la simple intercalation d'un flacon contenant la solution entre une série de LED de différentes couleurs et l'œil de l'observateur permet d'observer « l'extinction » des LED jaune et rouge (figure 1).

Le choix de la LED à utiliser pour élaborer un colorimètre adapté à la couleur de la solution à analyser pourra ainsi être réalisé par une simple observation visuelle sur un montage basique où plusieurs LED sont allumées, reliant couleur perçue, longueur d'onde d'émission des LED et longueur d'onde absorbée par la solution.

### Du signal à l'information

Comme le microcontrôleur Arduino permet de mesurer une tension (entre 0 et 5 V) en un point d'un circuit électrique par l'intermédiaire d'un convertisseur analogique/numérique codé sur 10 bits (1 024 pas), le microcontrôleur peut être utilisé pour obtenir un signal dépendant du flux lumineux arrivant sur un capteur (figure 2). Ainsi, en utilisant une photodiode comme capteur, associée en série avec une résistance entre les broches GND et 5 V, le signal mesuré sur la broche A0 est directement proportionnel au flux de photons arrivant sur

la photodiode. La lecture du signal sur la broche A0 se fait avec la simple commande « analogRead(A0) » qui renvoie une valeur dans l'intervalle 0-1023 proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue par la photodiode. Tous les éléments sont ainsi rassemblés pour développer un colorimètre avec un coût inférieur à 10 € (ce qui est en fait le prix du microcontrôleur, lui-même réutilisable pour d'autres applications, sachant que tous les autres éléments ont un coût de quelques centimes), et surtout pour échanger avec les étudiants autour du principe de fonctionnement de cet instrument.

À partir du montage de la figure 2, qui intègre une partie émission de photons et une partie mesure de l'intensité lumineuse, il apparaît ainsi possible d'obtenir la valeur de l'absorbance d'une solution aqueuse contenant uniquement un colorant bleu (qui absorbe vers 640 nm) après avoir allumé une diode rouge (qui émet à 640 nm). « Pour obtenir la valeur de l'absorbance de la solution, il suffit de mesurer le signal  $I_0$  et le signal  $I$  et de réaliser le calcul  $A = \log(I_0/I)$ . » Cette phrase, aussi simple qu'elle puisse paraître en première lecture, est en fait à la source de très nombreux échanges entre et avec les étudiants. Autant la mesure du signal  $I$  ne semble pas poser de question particulière, autant celle du signal  $I_0$  est à l'origine de discussions car plusieurs hypothèses de travail se dessinent en fonction des préconceptions des étudiants :

- Hypothèse 1 : pour mesurer le signal  $I_0$ , je dois mettre la cuve remplie d'eau sur le trajet optique entre la LED et la photodiode.
- Hypothèse 2 : pour mesurer le signal  $I_0$ , je dois mettre la cuve vide sur le trajet optique entre la LED et la photodiode.
- Hypothèse 3 : pour mesurer le signal  $I_0$ , je ne dois pas mettre la cuve sur le trajet optique entre la LED et la photodiode.

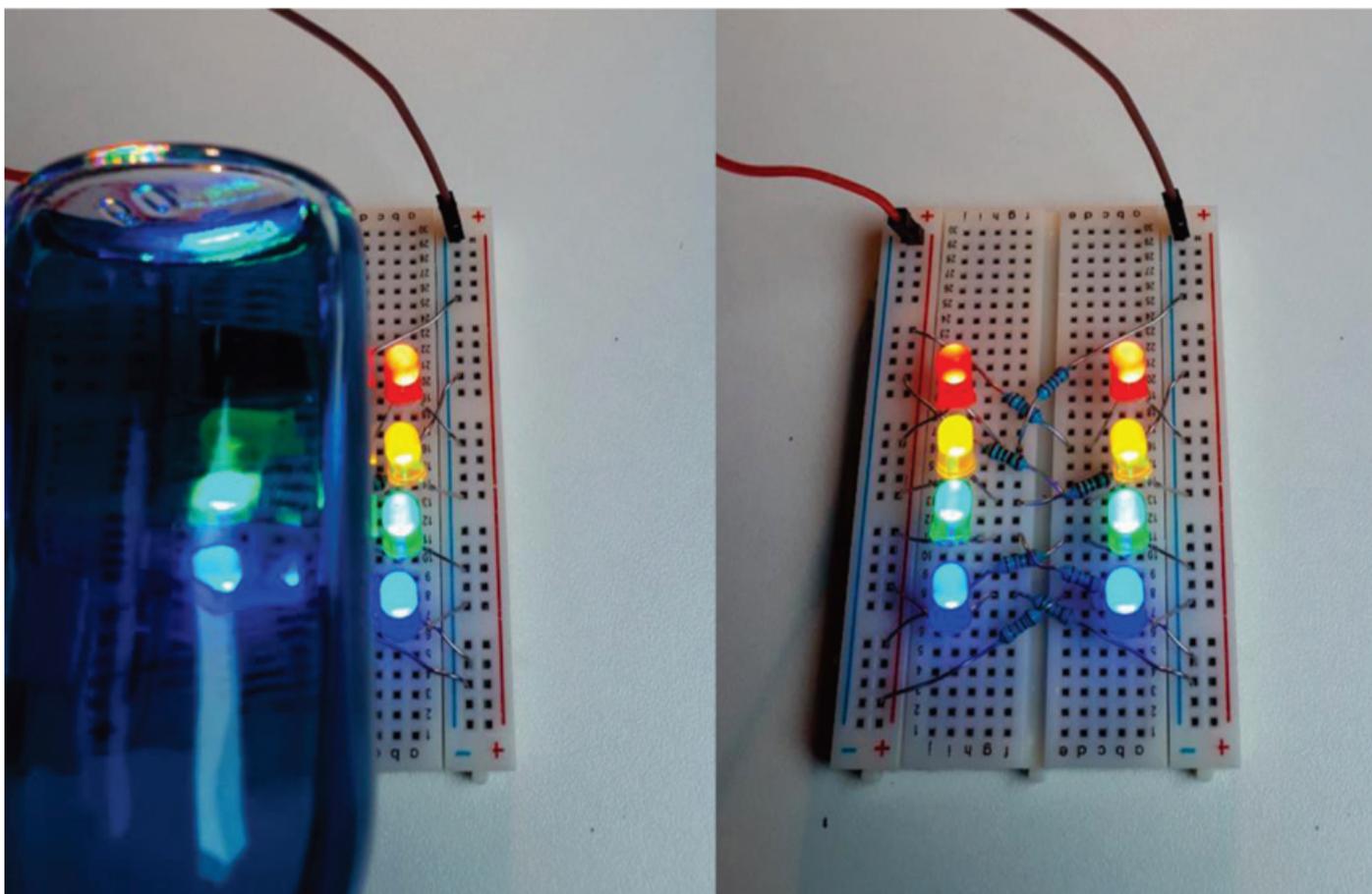


Figure 1 - Deux séries de quatre LED montées en parallèle. Sur l'image de gauche, une solution contenant un colorant bleu a été intercalée, montrant « l'extinction » de la LED jaune et de la LED rouge.

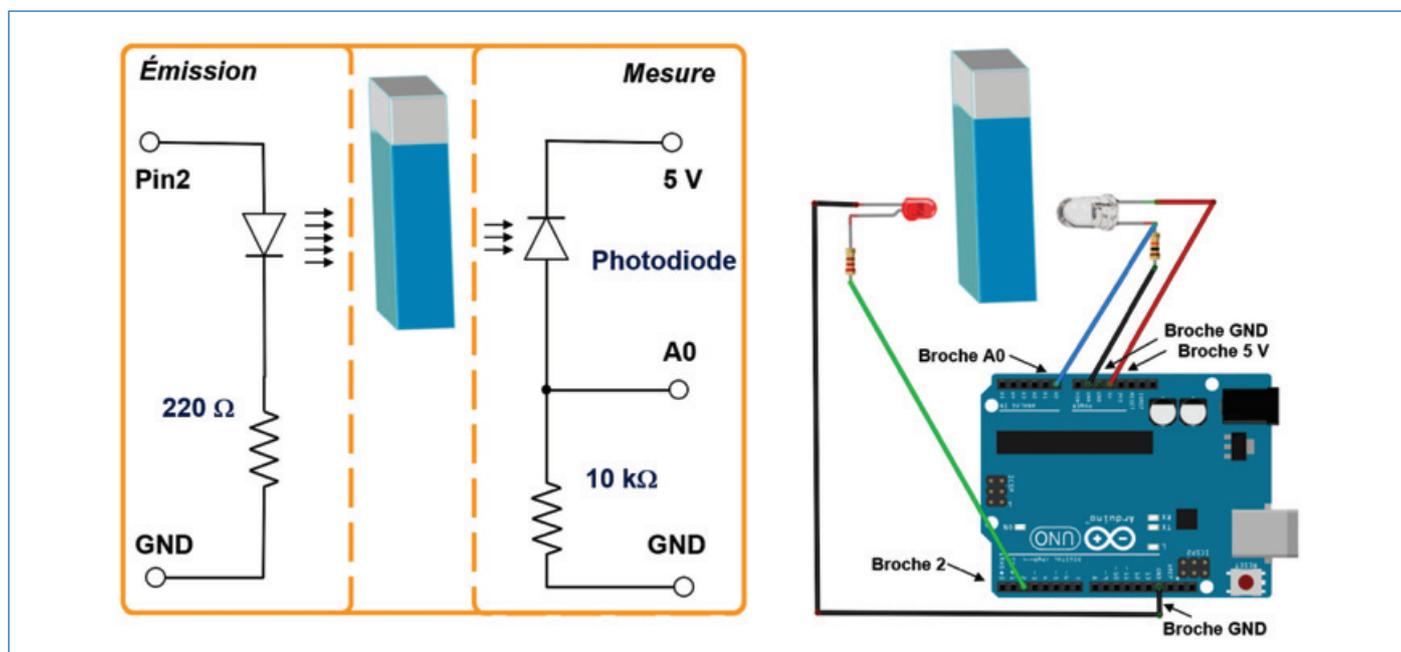


Figure 2 - Schéma électrique et montage expérimental d'un colorimètre sur la base d'un microcontrôleur Arduino (une LED rouge a été choisie pour mesurer l'absorbance d'une solution bleue).

Malheureusement, force est de constater que l'hypothèse 3 est la seule qui soit en adéquation avec l'unique schéma de principe d'un spectrophotomètre que les lycéens et étudiants n'ont jamais vu ! Le schéma qui est présenté dans tous les ouvrages traitant de chimie analytique, de fait quasiment aussi dans tous les enseignements, et donc le seul que les étudiants ont à leur disposition, est celui de la figure 3A.

D'un point de vue du principe de la spectrophotométrie, le schéma de la figure 3A symbolise bien le phénomène d'absorption de la lumière que l'on souhaite enseigner. Mais ce schéma est en fait celui d'un expert qui est capable de faire abstraction de ce qui apparaît comme une cuve contenant l'échantillon. En effet, dans ce schéma, la cuve n'existe pas même si elle semble représentée, et seul le soluté est présent

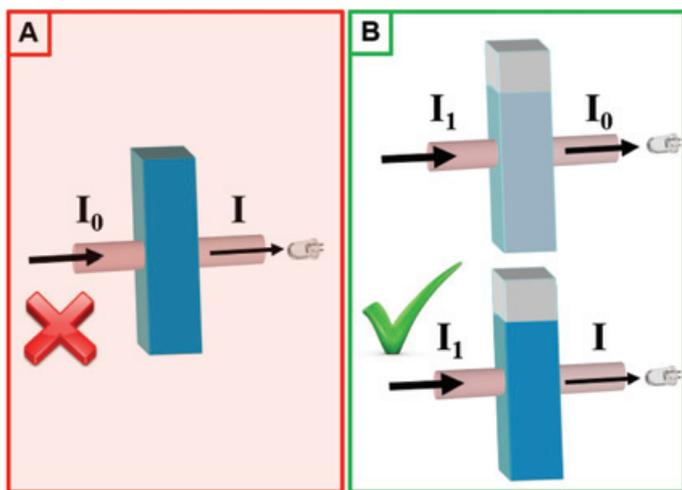


Figure 3 - Schéma classique (A) et schéma opératoire (B) de la spectrophotométrie.

entre le faisceau incident et le capteur. C'est un schéma purement conceptuel, mais certainement pas un schéma opératoire ! Si on le considérait comme un schéma opératoire avec une cuve contenant la solution colorée, il faudrait effectivement choisir l'hypothèse 3... et enlever la cuve pour faire la mesure de  $I_0$  sur le capteur !

Ces échanges avec les étudiants montrent que le niveau d'abstraction qui n'est pas explicité lors de l'utilisation du schéma 3A doit être complètement réinterrogé pour ajuster le graphique à l'usage que l'on souhaite en faire. Dans tout document support à une activité expérimentale, et même pour la présentation générale de la spectrophotométrie, le schéma 3B devrait ainsi être préféré. En effet, il permet de mettre en évidence la différence entre l'intensité du faisceau incident  $I_1$  et celle effectivement observée par le capteur en l'absence de soluté absorbant,  $I_0$ . Le schéma 3B illustre aussi le fait que  $I_0$  tel que représenté est dépendant de la nature, de la géométrie et du contenu de la cuve lors de la « mesure du zéro ». Il en découle qu'il faudra donc toujours utiliser la même cuve pour faire les mesures de  $I$  et  $I_0$ , et qu'il faudra mettre dans la cuve « tout sauf le colorant » lors de la mesure de  $I_0$ . Ce schéma permet ainsi de dissocier temporellement l'étape de mesure de  $I_0$  et l'étape de mesure de  $I$ , ce qui correspond effectivement à la réalisation pratique qui est demandée à l'opérateur. Avec ce schéma, l'hypothèse 1 apparaît naturellement comme la procédure à réaliser, et le geste pratique requis est en adéquation avec le schéma utilisé.

Ainsi, après avoir sélectionné la LED à utiliser et défini le protocole opératoire avec les schémas associés, l'élaboration d'un programme permettant d'obtenir l'absorbance ne présente pas d'obstacle particulier (voir [1] pour un premier exemple simple de programme d'acquisition et de traitement de données utilisé lors de l'élaboration d'un thermomètre). Un programme structuré autour d'une étape de mesure, d'une étape de traitement du signal et d'une étape d'affichage de l'absorbance est disponible en *annexe\**.

### Et l'incertitude de mesure ?

L'élaboration d'un colorimètre par les étudiants ayant permis d'aborder les concepts de base de la spectrophotométrie, l'évaluation des incertitudes de mesure peut être abordée dans le cas des méthodes d'étalonnage. Les notions d'incertitude-type et de fidélité peuvent être introduites en s'appuyant sur des données acquises par l'étudiant lui-même. L'étudiant

réalise alors un calcul de moyenne et d'écart-type sur ses propres données, ce qui est un facteur de motivation très important comparé à des données qui lui seraient fournies de façon non contextualisée.

L'usage principal d'un colorimètre vise à déterminer la concentration d'un composé dans une solution à analyser au travers d'une fonction d'étalonnage. Ainsi, plusieurs solutions d'étalonnage sont élaborées dans une gamme de concentration ciblée et l'absorbance de chacune de ces solutions est mesurée afin de tracer un modèle de type « absorbance =  $f(\text{concentration})$  ». Une relation affine est très souvent utilisée pour modéliser les données expérimentales, et à partir de ce modèle et de la mesure de l'absorbance d'une solution échantillon, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce d'intérêt dans cette solution. Si cette pratique est largement répandue dans les enseignements de chimie analytique, elle n'est que très rarement associée à la détermination de l'incertitude sur la concentration retrouvée via la méthode d'étalonnage. Or pour le demandeur d'une analyse, recevoir un résultat sans incertitude associée n'a aucune utilité, car une valeur sans incertitude ne permettra pas une comparaison avec une valeur de référence ou une valeur seuil. Si par exemple, la valeur de référence de la quantité de paracétamol dans un comprimé est annoncée dans l'intervalle [480-520] mg, et que l'analyste a trouvé 465 mg dans un comprimé, peut-on conclure à une non-conformité du comprimé ? Malheureusement, aucune conclusion ne peut être tirée ici avec un résultat formulé sans incertitude. En revanche, si le résultat de la mesure est formulé avec une incertitude ( $465 \pm 40$ ) mg,  $k = 2$ , il est possible d'appliquer un test statistique (probabilité 95 %) et de conclure que le comprimé ne peut pas être déclaré non conforme à la vue de ces données (cela ne signifie pas non plus que le comprimé est conforme). Si le résultat avait été ( $465 \pm 5$ ) ou ( $440 \pm 10$ ) mg,  $k = 2$ , le comprimé aurait été déclaré non conforme dans les deux cas. Il est donc indispensable d'introduire dans l'enseignement des pratiques pédagogiques qui conduisent à la quantification de l'incertitude sur la concentration retrouvée via une fonction d'étalonnage. Le coefficient de détermination  $r^2$  ne permet nullement d'atteindre cet objectif, et son usage doit être abandonné au profit d'autres approches.

Le guide Eurachem [14], actuellement dans sa troisième version publiée en 2012 en accord avec la troisième édition du *Vocabulaire international de métrologie* [15], propose une approche pratique et efficace, facilement appropriable par des étudiants pour calculer l'incertitude de mesure sur la concentration retrouvée de l'analyte dans la solution à doser (*encadré 2*). Après avoir mesuré l'absorbance de plusieurs solutions étalons et procédé à l'ajustement des paramètres du modèle par la méthode des moindres carrés (un tutoriel très détaillé sur les modalités de mise en œuvre de cette méthode a été publié par Bettencourt da Silva en 2016 [16]), la concentration de l'analyte dans la solution échantillon peut être retrouvée à partir de la mesure de l'absorbance de cette solution. À la concentration de l'analyte est associée une incertitude-type, dont on pourra déduire l'incertitude élargie en la multipliant par le facteur d'élargissement associé au nombre de solution de la gamme d'étalonnage et à la probabilité souhaitée. Le résultat du dosage par étalonnage est alors présenté sous la forme  $XX, X \pm X, X$  ou sous la forme d'un intervalle de confiance  $[YY, Y - Z, ZZ]$ .

Il est intéressant de constater que la valeur de l'incertitude élargie  $U(x)$ , en fonction de la concentration de l'analyte

### Détermination de l'incertitude à partir des données d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est caractérisée par une fonction  $A = b_0 + b_1 \cdot c$ , où  $A$  représente l'absorbance,  $c$  la concentration de l'espèce,  $b_0$  l'ordonnée à l'origine et  $b_1$  la pente de la droite obtenue par ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés sur un ensemble de  $n$  solutions d'étalonnage.

La solution inconnue est caractérisée par une absorbance observée  $A_{obs.}$ . La concentration de l'analyte dans la solution est ainsi égale à :

$$c_{pred} = \frac{A_{obs.} - b_0}{b_1},$$

avec une incertitude-type :

$$u(c_{pred}) = \frac{S}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_{pred} - \bar{c})^2}{S_{xx}}},$$

où  $p$  est le nombre de mesures pour déterminer  $c_{pred}$  (répétition de mesure de l'absorbance dont la valeur moyenne est  $A_{obs.}$ ),  $\bar{c}$  la valeur moyenne de la concentration des différents étalons ( $n$  nombre de mesures),  $S$  l'écart-type résiduel donné par :

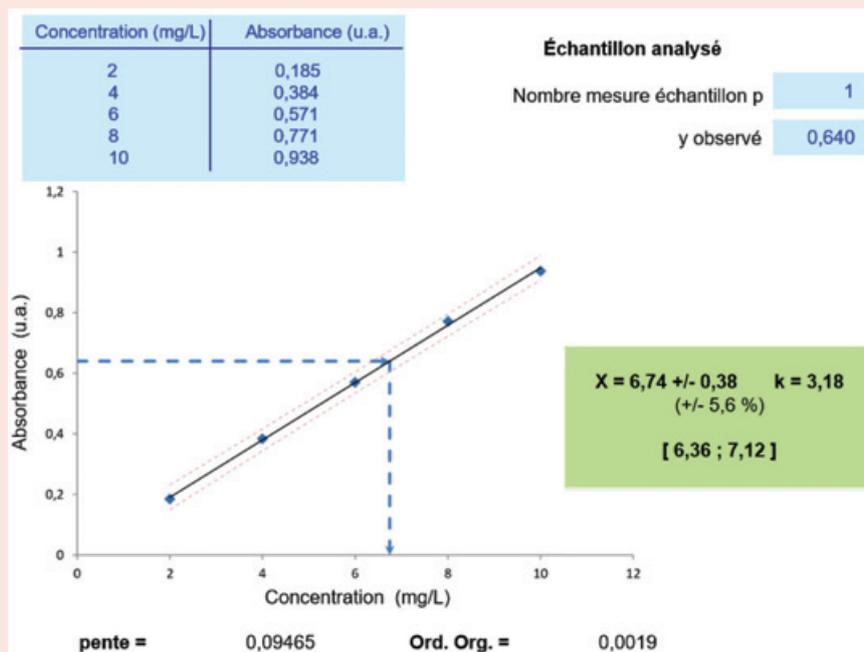
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (b_0 + b_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}},$$

qui peut être obtenu par la fonction Excel « ERREUR.TYPE.XY(y\_connus;x\_connus) », et  $S_{xx}$  la somme des carrés des écarts donnée par :

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2,$$

qui peut être obtenue par la fonction Excel « SOMME.CARRES.ECARTS(x\_connus) ».

Tout ceci peut être intégré dans une seule formule Excel pour obtenir l'incertitude-type :  $u(c_{pred}, A_{obs.}) = \text{ERREUR.TYPE.XY}(y\_connus; x\_connus) / \text{PENTE}(y\_connus; x\_connus) * \text{RACINE}(1/p + 1/n + ((c_{pred} - \text{MOYENNE}(x\_connus))^2) / \text{SOMME.CARRES.ECARTS}(x\_connus))$ . Cette incertitude type est finalement multipliée par le facteur d'élargissement, pour obtenir l'incertitude élargie et l'intervalle de confiance.



Exemple de feuille de calcul élaborée à partir du guide Eurachem [14] (fichier disponible en annexe\*).

à doser dans la solution échantillon (figure 4), passe par un minimum pour une concentration correspondant à la moyenne des concentrations des solutions utilisées pour l'étalonnage (pour des points de gamme régulièrement répartis, cette valeur correspond au milieu de la gamme d'étalonnage).

Toutefois, l'analyste cherche souvent à minimiser l'incertitude relative sur la concentration retrouvée  $U(x)/x$ , et pour cela, il sera préférable que la concentration de l'analyte dans la solution échantillon se situe dans le tiers supérieur de la gamme d'étalonnage. Si cela est possible, il sera donc judicieux d'adapter la dilution de la solution à analyser pour atteindre cet objectif.

Une valeur d'incertitude élargie relative de 5 % (qui d'ailleurs est associée ici à un coefficient de détermination  $r^2 = 0,9991$ ), qui peut paraître importante à nombre de formateurs, est en général tout fait satisfaisante par rapport au cahier des charges du client demandeur de la mesure. En effet, dans la très grande majorité des cas, une incertitude élargie relative de 10 % est déjà bien suffisante pour que le client puisse prendre une décision.

### Jamais de résultat d'analyse sans incertitude

La réalisation d'un projet incluant construction d'un colorimètre et évaluation de ses performances est tout à fait

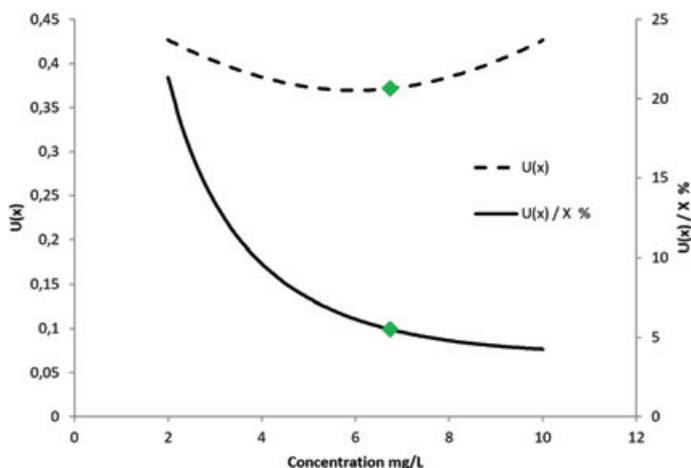


Figure 4 - Incertitude élargie (valeur absolue et valeur relative) sur la concentration de l'analyte à doser dans la solution échantillon en fonction de la concentration (données de l'encadré 2).

réalisable aujourd'hui par des étudiants, permettant de revisiter ou d'aborder de nombreux concepts autour de la spectrophotométrie et de sa mise en œuvre. Ce type d'approche pédagogique ne nécessite qu'un investissement très faible (une vingtaine de systèmes Arduino-LED-photodiode peuvent être construits pour moins de 250 €), sans réduction significative de la qualité des résultats. En effet, l'incertitude élargie retrouvée avec un colorimètre Arduino-LED-photodiode est quasiment identique à celle obtenue avec un colorimètre commercial.

De façon générale, l'évaluation quantitative de l'intervalle de confiance lié au résultat par une méthode de dosage par étalonnage, quelle qu'elle soit, est indispensable pour tout scientifique. Cette évaluation des incertitudes doit être intégrée au plus tôt dans la formation (un exemple a été présenté ici à l'occasion de l'évaluation du colorimètre Arduino-LED-photodiode, mais ce calcul est transposable à tout étalonnage). En effet, l'incertitude relative associée à un résultat est un critère qui objective la performance liée à la réalisation d'un dosage (ici par étalonnage), car elle intègre de très nombreux éléments de la méthode en termes de choix des conditions opératoires (nombre de points d'étalonnage, préparation des solutions étalons, réalisation des mesures, position de l'inconnu sur la gamme...). Une procédure très opérationnelle comme l'usage d'une feuille de calcul telle que celle proposée doit être systématiquement mise en place lors des activités pédagogiques à caractère expérimental. Bien sûr, la description de toutes les sources d'incertitude est une tâche bien plus vaste, mais ce simple calcul permettra déjà de donner à tout chimiste un regard plus critique sur le résultat de ses mesures.

\* Annexe en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (page liée à cet article).

- [1] Randon J., Repenser l'enseignement des sciences analytiques au travers de la construction et l'évaluation d'instruments, *L'Act. Chim.*, **2020**, 451, p. 42.
- [2] Albert D.R., Constructing, troubleshooting, and using absorption colorimeters to integrate chemistry and engineering, *J. Chem. Educ.*, **2020**, 97, p. 1048, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00548>
- [3] Kovacic M., Asperger D., Low-cost turbidimeter, colorimeter, and nephelometer for the student laboratory, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 2649.
- [4] O'Donoghue J., Simplified low-cost colorimetry for education and public engagement, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 1136.
- [5] Adams-McNichol A.L., Shiell R.C., Ellis D.A., Accurate, photoresistor-based, student-built photometer and its application to the forensic analysis of dyes, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 1143.
- [6] Place B.J., Activity analysis of iron in water using a simple LED spectrophotometer, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 714.
- [7] Wilson M.V., Wilson E., Authentic performance in the instrumental analysis laboratory: building a visible spectrophotometer prototype, *J. Chem. Educ.*, **2017**, 94, p. 44.
- [8] Bougeot-Robin K., Paget J., Atkins S.C., Edell J.B., Optimization and design of an absorbance spectrometer controlled using a Raspberry Pi to improve analytical skills, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1232.
- [9] Clippard C.M., Hugues W., Chohan B.S., Sykes D.G., Construction and characterization of a compact, portable, low-cost colorimeter for the chemistry lab, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1241.
- [10] Kvittingen E.V., Kvittingen L., Sjursnes B.J., Verley R., Simple and inexpensive UV-photometer using LEDs as both light source and detector, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1814.
- [11] 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.
- [12] McLain R.L., Construction of a photometer as an instructional tool for electronics and instrumentation, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 747.
- [13] Anzalone G.C., Glover A.G., Pearce J.M., Open source colorimeter, *Sensors*, **2013**, 13, p. 5338.
- [14] EURACHEM/CITAC Guide CG4 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3<sup>rd</sup> ed., **2012**, [www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1.pdf](http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf), Traduction française sous l'égide du Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), Guide EURACHEM/CITAC CG4 - Quantifier l'incertitude des Mesures Analytiques, 3<sup>e</sup> éd., [www.lne.fr/system/files/pdf/QUAM%20Eurachem%202012\\_VF%2023052016.pdf](http://www.lne.fr/system/files/pdf/QUAM%20Eurachem%202012_VF%2023052016.pdf)
- [15] International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3<sup>rd</sup> ed., **2012**, français et anglais, [www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM\\_200\\_2012.pdf](http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf)
- [16] Bettancourt da Silva R.J.N., Spreadsheet for designing valid least-squares calibrations: a tutorial, *Talanta*, **2016**, 148, p. 177.

**Jérôme RANDON,**

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

\*[randon@univ-lyon1.fr](mailto:randon@univ-lyon1.fr)



**Les défis de la Chimie**

Lundi 16 novembre 2020



# Déchet ou Matière Première d'Avenir ?



Fondation de la Maison de la Chimie

<https://inscriptions.maisondelachimie.com/defisdelachimie/evenements/colloque-co2>

Conception graphique : CD DEFRETH | Photo : © Sgaras2 - alexandre - Sergey - Olivier Le Mail / Adobe Stock | le 18/03/20

**Compléments à l'article « Construire un colorimètre et évaluer l'incertitude des méthodes de dosage par étalonnage », J. Randon (*L'Act. Chim.*, 2020, 452, p. 29)**

## Annexe 1

### Colorimètre Arduino : programme structuré autour d'une étape de mesure, d'une étape de traitement du signal et d'une étape d'affichage de l'absorbance

```

int PinLED = 2;           // Numéro broche Alimentation la LED
int PinPhotoDiode = A0;  // Numéro broche signal photodiode

float Ion;               // I on
float Ioff;             // I off
float Imesure;          // Ion-Ioff pour s'affranchir du bruit de fond
float I0;               // I blanc
float alpha = 0.05;     // pour calculer la moyenne exponentielle

float A;                // Absorbance=-log10(I/I0)

int TempsEntreAffichage = 1000;
float TempsAffichageSuivant;

//-----
void setup() {
  Serial.begin(9600);      // Communication avec le moniteur série
  pinMode(PinLED, OUTPUT); // Définition broche connectée à la LED
  pinMode(PinPhotoDiode, INPUT); // Définition broche connectée à la photodiode

  Serial.println("Initialisation : Mesure de I0 pendant 10 secondes");
  Imesure = MesureONOFF();
  do {
    Imesure = alpha * MesureONOFF() + (1 - alpha) * Imesure;
  } while (millis() < 10000);
  I0 = Imesure;           // Stocke la valeur de I0

  TempsAffichageSuivant = millis()+ TempsEntreAffichage;
}

//-----
void loop() {
  Imesure= alpha * MesureONOFF() + (1 - alpha) * Imesure;

  if (millis() > TempsAffichageSuivant) { // Test pour affichage
    Serial.println(log10(I0/Imesure), 3); // Affiche l'absorbance

    if (Serial.available()) { // Teste si un caractère arrive du terminal
      if (String(Serial.readString()) == "0") { // Stocke les I0
        Serial.println("Mémorisation de la valeur de I0");
        I0 = Imesure;
      } // fin de stockageI0
    } // fin du test arrivée d'un caractère
    TempsAffichageSuivant = TempsAffichageSuivant + TempsEntreAffichage;
  } // fin test Affichage
}

//-----
float MesureONOFF() {
  int Tstab = 10; // temps d'attente pour stabilisation de la LED entre état allumé et éteint

  digitalWrite(PinLED, HIGH); delay(Tstab); //----- LED allumée -----
  Ion = analogRead(PinPhotoDiode);

  digitalWrite(PinLED, LOW); delay(Tstab); //----- LED éteinte -----
  Ioff = analogRead(PinPhotoDiode);

  return Ion - Ioff;
}

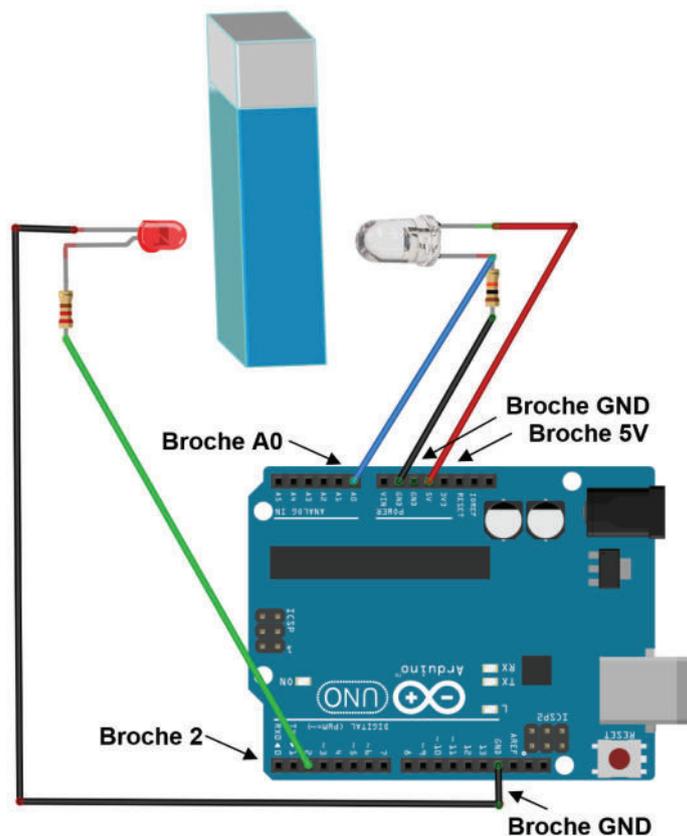
```

Le programme proposé utilise une première astuce pour s'affranchir de la lumière parasite arrivant sur le capteur : I est obtenu par la différence entre le signal du capteur lorsque la LED est allumée (I<sub>on</sub>) et lorsque la LED est éteinte (I<sub>off</sub>). Cette opération est exécutée en quelques millisecondes via la fonction « MesureONOFF() ». Une telle méthode permet ainsi au colorimètre de fonctionner sans capot recouvrant le système de mesure, et donc dans la lumière ambiante.

D'autre part, un calcul de moyenne peut être mis en œuvre qui permet de diminuer considérablement le bruit associé au signal (le programme réalise un calcul de moyenne mobile exponentielle sur I). Un autre moyennage arithmétique pourrait être introduit lors de la mesure de I<sub>on</sub> et I<sub>off</sub>, par exemple en faisant la moyenne du signal sur 50 mesures réalisées successivement après le changement d'état de la LED et le temps de stabilisation.

Ces astuces, non obligatoires pour un colorimètre, peuvent être proposées aux étudiants en fonction de leur avancement dans l'élaboration du colorimètre, permettant une adaptation des activités à la progression des membres du groupe.

Câblage : la résistance reliée à la photodiode (10 kΩ) sera adaptée pour avoir une valeur de I<sub>on</sub> dans la gamme de mesure du microcontrôleur (au voisinage de 850 sur la plage 0-1023 pour la mesure de I<sub>0</sub>).



## Annexe 2

### Fichier Excel de l'exemple de la feuille de calcul présentée

Nom du fichier : **Regression linéaire - Eurachem - affichage simple.xls**

