

Manuel à destination de l'utilisateur

Description générale

Ce pH-mètre est simple d'utilisation pour la mesure du pH. Il est aisé de naviguer dans l'interface avec un système simple de question-réponse, qui nécessite un ordinateur pour utiliser le code et envoyer les informations. Les procédures d'étalonnage sont très simples et peuvent être réalisées pour deux ou trois solutions tampons. La sonde de température fournie avec le pH-mètre, permet une rectification automatique des valeurs de pH.

De plus, ce pH-mètre est équipé d'une calibration intrinsèque qui permet de directement effectuer des mesures. Le pH-mètre est confiné dans son étui de protection qui lui permet d'être facilement déplacé.

Contents

1	Description fonctionnelle	2
2	Spécification	2
3	Installation du programme	2
4	Mode opératoire	3
4.1	Préparation initiale	3
4.2	Mesure du pH	3
5	Etalonnage pH	4
5.1	Préparation	4
5.2	Procédure	4
5.2.1	Procédure avec 3 tampons	5
5.3	Calibration à partir de données enregistrées	5
6	Traitement des données	5
7	pH en fonction de la température	6
8	Mesure de l'alcalinité	6
9	Recommandations aux utilisateurs	7
10	Mentions	7

1. Description fonctionnelle

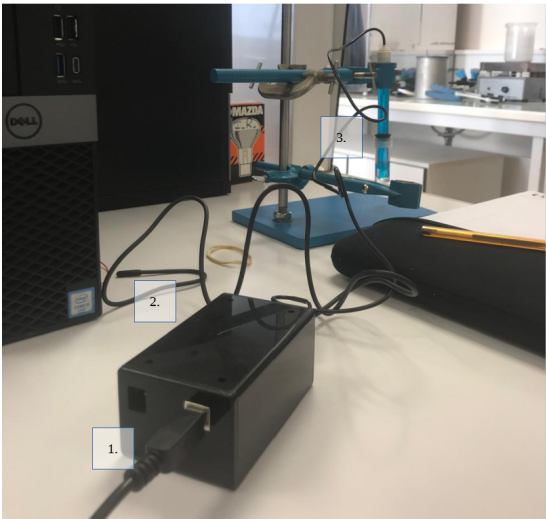


Figure 1. Description fonctionnelle du pH-mètre.

- 1. Prise et branchement d’alimentation du pH-mètre
- 2. Sonde température
- 3. Sonde pH

2. Spécification

Gamme pH	0.00 à 14.00 pH
Résolution	0.01 pH
Exactitude (à 20°C)	$\pm 0.1\text{pH}$
Etalonnage pH	Manuel à deux ou trois points
Compensation de température	Automatique de 0 à 60°C
Nombres de mesures	100
Temps des mesures	115 secondes

Figure 2. Caractéristiques du pH-mètre .

3. Installation du programme

Le programme du pH mètre est en accès libre sur le site internet github sur le compte ‘fmetivier’.https://github.com/fmetivier/pH_meter_V2.0. Un moyen simple de le trouver est de taper ‘github fmetivier’ dans la barre de recherche. Une fois sur la page du profil de fmetivier, cliquez sur *repositories*. Une fois cela fait il faut alors cliquer sur le dossier du nom ‘pH_meter_V2.0’. Puis, en haut à gauche cliquez sur le bouton vert ‘code’ et copier le lien github du dossier. Ensuite dans le terminal (Ctrl+Alt+T pour l’ouvrir) saisissez :

git clone lien

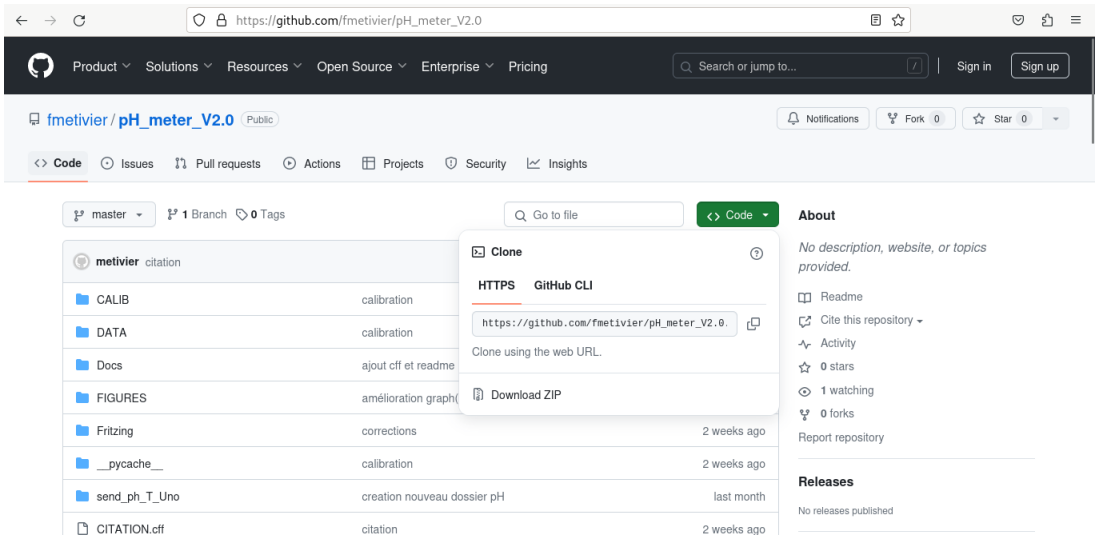


Figure 3. Copier/Coller le lien dans l'onglet vert 'Code'.

Le dossier est alors chargé sur l'ordinateur de manière locale. Une fois le dossier chargé vous pouvez vérifier le contenu du dossier en le comparant avec le dossier sur le site github. Le programme et toutes ses composantes sont alors chargées, vous pouvez dès lors utiliser les pH-mètres.

4. Mode opératoire

4.1. Préparation initiale

Avant de lancer le programme, branchez le pH-mètre avec le câble d'alimentation à un des ports USB de l'ordinateur. Ensuite branchez la sonde pH sur le boîtier du pH-mètre. Dévissez le capuchon de la sonde pH. Rincez la sonde avec de l'eau distillée ou de l'eau claire si vous n'avez pas d'eau distillée à votre disposition. Séchez puis plongez le pH-mètre dans la solution à mesurer. Dans le terminal de votre ordinateur, placez vous dans le dossier pH_meter_V2.0 avec la commande 'cd' :

```
cd pH_meter_V2.0
```

Saisissez ensuite la commande pour lancer le programme :

```
python3 'Programme pH mètre_V2.py'
```

Le programme va alors se lancer et afficher l'interface.

4.2. Mesure du pH

Pour prendre une mesure de pH, plongez la sonde pH dans la solution à mesurer (après avoir ôté le capuchon de protection) ainsi que la sonde de température. Agitez l'électrode pendant quelques secondes puis stabilisez la. Pour choisir dans le menu interface l'option 'Mesurer' appuyer sur le chiffre 2 puis valider en cliquant sur la touche 'Entrée'. Le programme affiche alors 'Prêt à mesurer ?', appuyez une seconde fois sur 'Entrée' lorsque vous serez prêt. Pour avoir des mesures précises, il est nécessaire que l'instrument ait été étalonné au préalable. Si les mesures sont effectuées dans des échantillons successifs, il est recommandé de rincer l'électrode entre chaque échantillon, afin de ne pas contaminer les échantillons entre-eux.

Une fois l'opération lancée, 10 valeurs de pH sont mesurées, pour ces 10 valeurs l'interface affiche le temps (en secondes) de la mesure par rapport au lancement de l'opération, la température moyenne et l'écart-type associé, le voltage moyen et l'écart-type associé, le pH moyen mesuré et l'écart-type associé et enfin la valeur de la stabilité. La stabilité est un coefficient qui représente l'écart entre les mesures des 10 valeurs à l'instant t et les mesures des 10 valeurs précédentes. La valeur du pH mesurée est considérée stable lorsque que le coefficient de stabilité est proche de zéro. Tant que la valeur du coefficient de stabilité n'est pas satisfaisante le programme continue d'effectuer des mesures. Une fois la stabilité satisfaisante le programme arrête les mesures et propose de continuer ou non. L'utilisateur a alors le choix de poursuivre les mesures en tapant 'O' ou 'o' et le programme effectue alors 20 mesures supplémentaires avant de reproposer de continuer ou non. Si l'utilisateur juge que le nombre de mesures est suffisant et souhaite s'arrêter là, il tape 'N' ou 'n'. Le programme propose alors de représenter graphiquement ou non les mesures effectuées. L'ensemble des mesures est enregistré dans un fichier csv de la forme 'fichier mesure Jour Mois Année.csv' dans le dossier pH_metre_V2.0/DATA.

5. Etalonnage pH

Pour une meilleure exactitude, un étalonnage fréquent de l'instrument est recommandé. Un étalonnage est indispensable dans les cas suivants :

- L'électrode a été remplacée
- Au moins une fois par mois
- Après avoir mesuré des produits chimiques agressifs
- Lorsqu'une grande exactitude est requise

5.1. Préparation

Versez une petite quantité de solution pH 7,00 et pH 4,00 dans deux récipients propres. Pour une meilleure exactitude, il est conseillé de prendre deux récipients par solution, 1 pour le rinçage et 1 pour l'étalonnage à proprement dit. Le choix des solutions étalons se fait selon l'utilisation, soit pH 7,00 et pH 4,00 dans le cas d'une calibration à deux tampons et pH 10,00, pH 7,00 et pH 4,00 dans le cas d'une calibration à trois tampons.

5.2. Procédure

- Ôtez le capuchon de protection en bout de la sonde pH, rincez celle-ci avec de l'eau distillée puis immergez l'électrode dans une solution pH 7,00 ; agitez délicatement pendant quelques secondes ; immergez la sonde de température et attendez 2 à 3 minutes pour avoir un équilibre thermique correct.
- Choisissez dans le menu interface l'option 'Calibrer' en appuyant sur le chiffre 1 et en validant avec la touche entrée, sélectionnez l'option 'Calibrer avec deux tampons' en appuyant sur le chiffre 1 et validez avec la touche entrée. Validez une seconde fois lorsque vous serez prêt à mesurer le tampon à pH 7,00. Le programme vous demandera alors de patienter 1min le temps que la sonde pH se stabilise puis effectuera 100 mesures pour une durée approximative de 115 secondes.
- Une fois les mesures à pH 7,00 effectuées, rincez la sonde pH avec de l'eau distillée.
- Plongez l'électrode dans la solution pH 4,00 et attendez quelques minutes pour la stabilisation de la mesure. Une fois prêt à mesurer le tampon à pH 4,00, appuyez sur la touche entrée pour initier les mesures. De même, le programme vous demandera alors de patienter 1min le temps que la sonde pH se stabilise puis effectuera 100 mesures pour une durée approximative de 115 secondes.

- Une fois les mesures effectuées, le programme vous affichera les paramètres de cette courbe, le coefficient de corrélation ainsi que la droite de calibration si vous repondez 'O' lorsque vous sera posé la question 'Voulez-vous visualiser la calibration (O/N) ?'.
- Si le programme juge que la calibration n'est pas satisfaisante ($R^2 < 0.95$), il vous sera proposé de recalibrer votre pH-mètre. Si vous souhaitez recalibrer le pH-mètre, appuyez sur la touche 1 et validez en appuyant sur entrée, retour à la case départ. Si vous souhaitez continuer ainsi et commencer à mesurer, appuyez sur la touche 2 et validez en appuyant sur la touche entrée.
- L'étalonnage est maintenant terminé, vous pouvez commencer à effectuer vos mesures en appuyant sur la touche entrée.

5.2.1. Procédure avec 3 tampons

Si vous souhaitez calibrer votre pH-mètre avec 3 tampons la procédure est la même mais il vous faudra continuer avec la solution pH 10,00. Pour cela, choisissez dans le menu interface l'option 'Calibrer' en appuyant sur le chiffre 1 et en validant avec la touche entrée, sélectionnez l'option 'Calibrer avec trois tampons' en appuyant sur le chiffre 2 et validez avec la touche entrée.

5.3. Calibration à partir de données enregistrées

Il est aussi possible de calibrer votre pH-mètre à partir de données déjà répertoriées. Pour cela, choisissez dans le menu interface l'option 'Calibrer' en appuyant sur le chiffre 1 et en validant avec la touche entrée, sélectionnez l'option 'Calibration à partir d'une calibration déjà existante dans le répertoire' en appuyant sur le chiffre '3' et validez en appuyant sur entrée. Une liste de fichier vous est proposée, indiqué le numéro correspondant au fichier de calibration que vous souhaitez utilisé et validez avec la touche entrée. Les fichiers proposés se situant dans le dossier CALIB sont de la forme './CALIB/fichier_calibration_pH10.00 Jour Mois Date Heure Anne.csv', seul le pH 10.00 est renseigné puis que cette calibration utilise une calibration à pH10 en plus de 4 et 7, sélectionner un fichier à pH10 revient donc à implicitement sélectionner les fichiers à pH 4 et 7 associé en plus. Une fois le fichier renseigné la calibration sera effectuée, la droite de calibration associée apparaîtra à l'écran ainsi que la courbe de l'évolution de l'écart-type des mesures au cours du temps. Vous pouvez maintenant effectuer vos mesures de pH. Assurez-vous que les fichiers que vous renseignez correspondent au format demandé, c'est à dire un fichier csv, renseignant à chaque ligne les informations suivantes : 'temps;température;voltage', par défaut cela correspond au fichiers que crée ce programme pour enregistrer les données mesurées.

6. Traitement des données

Dans ce programme il est aussi possible de représenter et enregistrer graphiquement les mesures effectuées ultérieurement en appuyant sur 3 dans le Menu interface pour sélectionner '3 - Représenter graphiquement'. Vous devrez donc alors renseigné les mesures que vous souhaitez représenter en indiquant le numéro du fichier correspondant. Les fichiers au sein desquels sont enregistrées les mesures sont de la forme './DATA/fichier_mesure Jour Mois Date Heure Anne.csv' dans le dossier DATA. Une fois le numéro du fichier renseigné validez en appuyant sur entrée. La représentation graphique de vos données vont alors s'afficher ainsi que l'histogramme des mesures. Il est possible si vous le souhaitez d'enregistrer ces graphiques dans le dossier FIGURES si vous répondez 'O' à la question 'sauver (O/N) ?'. Le fichier sera alors enregistré au format pdf, notez que pour enregistrer votre graphique il ne faut pas fermer la figure correspondante affichée par le programme avant mais la maintenir ouverte jusqu'à la fin de l'enregistrement.

7. pH en fonction de la température

Les différentes solutions d'étalonnage sont directement affectées par la température bien que dans une moindre mesure que les solutions classiques. Pendant l'étalonnage l'instrument s'étalonnera automatiquement à la valeur de pH en fonction de la température.

Température	pH 4.00	pH 7.00	pH 10.00
0	4.01	7.13	10.32
5	4.00	7.10	10.25
10	4.00	7.07	10.18
15	4.00	7.05	10.12
20	4.00	7.03	10.06
25	4.01	7.01	10.01
30	4.02	7.00	9.96
35	4.03	6.99	9.92
40	4.04	6.98	9.88
45	4.05	6.98	9.85
50	4.06	6.98	9.82
55	4.08	6.98	9.79
60	4.09	6.98	9.77
65	4.11	6.99	9.76
70	4.12	6.99	9.75
75	4.14	7.00	9.74
80	4.16	7.01	9.74
85	4.17	7.02	9.74
90	4.19	7.03	9.75
95	4.20	7.04	9.76

Figure 4. Evolution du pH des solutions tampons en fonction de la température .

8. Mesure de l'alcalinité

Si vous souhaitez utiliser ces pH mètre pour une mesure d'alcalinité suivez la procédure 4.2 *Mesure du pH* mais poursuivez les mesures jusqu'à la fin de votre titrage, un fois arrivé à pH 3.7. De plus assurez vous que la mesure de pH soit bien stabilisée avant d'ajouter un nouvel incrément de *HCl*. La représentation graphique de vos mesure aux termes du titrage ainsi que le fichier contenant les données mesurée dans le dossier DATA vous permettront de déterminer l'alcalinité à partir des méthodes de Gran et de Culberson.

9. Recommandations aux utilisateurs

Il est important que la solution à mesurer soit dans les mêmes conditions de pression mais surtout de température que les solutions tampons lors de la calibration, puisque la correction du pH en fonction de la température s'effectue pendant la calibration. Si la température de votre solution évolue au cours du temps une nouvelle calibration est nécessaire.

10. Mentions

Remerciements. Nous remercions chaleureusement le professeur François Métivier d'avoir été à l'initiative de ce projet de réalisation de pH-mètre qui vont être utile à des étudiants, qui vont permettre à des universités de développer l'apprentissage des mesures et du contrôle de la qualité de l'eau. Nous remercions également Arthur Walbecq qui nous a été d'une grande aide dans des moments de doutes face au code Arduino et parfois Python !

Pour finir, nous tenions à remercier tous les étudiants ayant participé à l'UE Mesure Automatisée, qui ont tous contribué à la fabrication d'un pH-mètre qui sera utile à d'autres collègues universitaires dans leurs multiples périples et aventures académiques !

Financements. Ce projet a été financé par l'Université de Paris Cité, ainsi que l'Institut de Physique du Globe de Paris. Avec la participation de SAFE-M.

Informations supplémentaires. Cet instrument ne doit être ni rejeté dans la nature, ni déposé dans les déchetteries communales ou collectes d'ordures ménagères.

References

- [1] **DFRobot** (2024) Gravity: Analog pH Sensor / Meter Kit V2 SKU: SEN0161-V2, *DFRobot Wiki*. Available at: https://wiki.dfrobot.com/Gravity__Analog_pH_Sensor_Meter_Kit_V2_SKU_SEN0161-V2 (Accessed: 22 May 2024).