
Compte rendu des essais de mesure de stabilité de solutions titrées destinées au contrôle en ligne de l'ensemble de la chaîne de mesure de richesse par polarimétrie

1. Rappel des objectifs

Afin de pouvoir **tester en ligne¹ instantanément l'ensemble de la chaîne de mesure de richesse par polarimétrie** des centres de réception des sucreries distilleries, des solutions titrées prêtes à l'emploi ont été développées par l'ARTB.

Les travaux ont porté sur le développement de 2 types de solutions titrées.

- Une solution titrée **diluée, destinée au contrôle en ligne instantané du polarimètre** seul, avec comme objectifs complémentaires :

- une valeur de richesse dans la gamme habituellement rencontrée en réception,

- une stabilité à l'échelle d'une campagne betteravière, voire de plusieurs campagnes.

- Une solution titrée **concentrée, destinée au contrôle en ligne instantané de l'ensemble de la chaîne de mesure** comprenant la balance proportionneuse, la chaîne de digestion/ filtration et le polarimètre, en une seule opération, avec comme objectifs complémentaires :

- d'obtenir une valeur de richesse au polarimètre dans la gamme habituellement rencontrée en réception,

- une stabilité à l'échelle d'une campagne betteravière, voire de plusieurs campagnes.

- d'être utilisable à température ambiante afin d'éviter la congélation des échantillons qui entraîne d'importantes contraintes de stockage et logistiques,

- et par voie de conséquence de permettre l'amélioration des tests inter-laboratoires utilisés dans le référentiel interprofessionnel des réceptions de betteraves.

Rappel :

La solution titrée diluée est fabriquée à partir de glucose dissous dans de l'eau déminéralisée (45,45 g/litre) et de formaldéhyde* 30 % (10 ml/litre).

Elle est conditionnée en cubitainers de 10 litres prêts à l'emploi fournis par la société Verbièse.

La solution titrée concentrée est fabriquée à partir de glucose dissous dans de l'eau déminéralisée (260 g/litre) et de formaldéhyde* 30 % (10 ml/litre).

¹ i.e. sans interrompre le processus d'achat des betteraves.

Elle est conditionnée à raison d'un volume de 35 ml conditionnés en flacon plastique de 250 ml par le laboratoire betteravier de Vaux le Pénil.

Les essais ont été réalisés dans les laboratoires des sites de Laon et de Vaux le pénil équipés de balances proportionneuses E394 de la société SERES (modèle approuvé le 24 mars 1980) et de polarimètres de la société REI POLASER SRN (modèle approuvé le 31 mars 2011).

Les objectifs des essais ont été de vérifier la stabilité des solutions titrées développées sur plusieurs campagnes betteravières. Pour cela, des solutions réalisées et testées pour la campagne 2018-19 ont également été testées au cours de la campagne 2019-20. Les résultats sont détaillés ci-après.

* NB: Un point d'amélioration consisterait à remplacer le formaldéhyde utilisé dans la composition de ces solutions, par un biocide ne présentant pas de risques sanitaires.

2. Résultats des essais

2.1. Solutions titrées diluées

Après vérification du polarimètre suivant le référentiel des réceptions, il a été ajusté pour obtenir des écarts à zéro par rapport aux valeurs nominales (réglage du tube du polarimètre pour zéro eau, vérification de la mesure du quartz au nominal), il est procédé au passage de 3 volumes de 100 ml de solution titrée diluée, introduite directement dans l'entonnoir du polarimètre. L'exploitation des mesures des 3 passages a montré un écart plus important de la mesure du passage n°1 par rapport aux mesures des passages 2 et 3, aussi dans les résultats présentés ci-après seuls les mesures des passage n° 2 et 3 ont été retenus.

Les graphiques ci-dessous permettent de comparer les résultats obtenus lors de la campagne 2018 et de la campagne 2019. Chaque point représente la moyenne des

mesures correspondant aux passage n° 2 et 3.

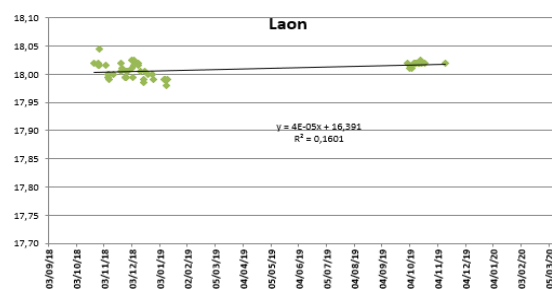


Figure 1 : comparaison des résultats obtenus lors de la campagne 2018 et de la campagne 2019 Laon / Solutions titrées diluées

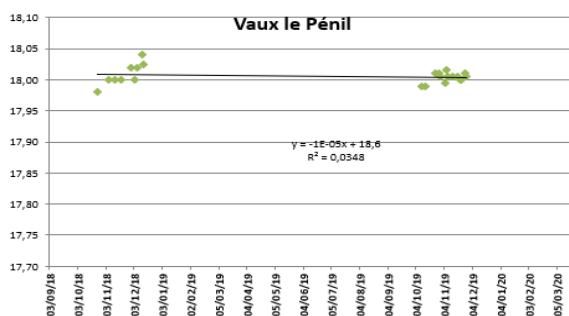


Figure 2 : comparaison des résultats obtenus lors de la campagne 2018 et de la campagne 2019 Vaux le Pénil / Solutions titrées diluées

Le tableau suivant détaille les résultats des mesures de la solution diluée pour chacun des sites : Laon et Vaux le Pénil, pour les campagnes 2018 et 2019.

		2018	2019	écart rich. moy.
Laon	moy. (°S)	18,005	18,019	0,014
	écart-type	0,014	0,004	
	nb	37	14	
	IC 95% std	0,005	0,002	
Vaux Le Pénil	moy. (°S)	18,009	18,003	-0,006
	écart-type	0,018	0,007	
	nb	9	14	
	IC 95% std	0,014	0,004	
écart rich. moy.		0,005	-0,015	

Tableau 1 : résultats des mesures de la solution diluée pour les sites Laon et Vaux le Pénil, pour les campagnes 2018 et 2019.

En moyenne, l'écart de stabilité de la solution titrée diluée entre les campagnes 2018 et 2019, ressort au maximum à 0.015 °S, ce qui est extrêmement faible. La solution titrée est donc utilisable sur plus d'une campagne betteravière.

De plus, l'écart entre laboratoires ressort également au maximum à 0.015°S, ce qui est également extrêmement faible.

A noter également que les valeurs indiquées tiennent compte de l'environnement des laboratoires, les températures limites autorisés par le référentiel des réceptions de betteraves sont respectées, néanmoins les températures ayant une influence sur la mesure polarimétrique, une précision encore plus importante aurait pu être obtenue en prenant notamment en compte la température du jus sucré dans le tube du polarimètre.

2.2. Solutions titrées concentrées

Après réglage et vérification du polarimètre et de la balance proportionneuse suivant le référentiel des réceptions pour obtenir des « EMT » à zéro (fiolle de la balance proportionneuse à zéro, réglage du tube du polarimètre pour zéro eau, vérification de la mesure du quartz au nominal), il est procédé à la mesure de 3 flacons de solution concentrée conformément à la procédure « TIL » (Test Inter Laboratoires) du référentiel des réceptions. Par similitude avec l'exploitation des données des solutions diluées, seuls les résultats des mesures des passages n° 2 et 3 ont été retenus.

Les graphiques ci-dessous permettent de comparer les résultats obtenus lors de la campagne 2018 et de la campagne 2019.

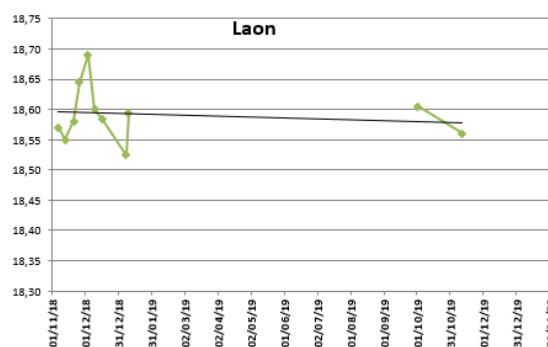


Figure 3 : comparaison des résultats obtenus lors de la campagne 2018 et de la campagne 2019 Laon / Solutions titrées concentrées

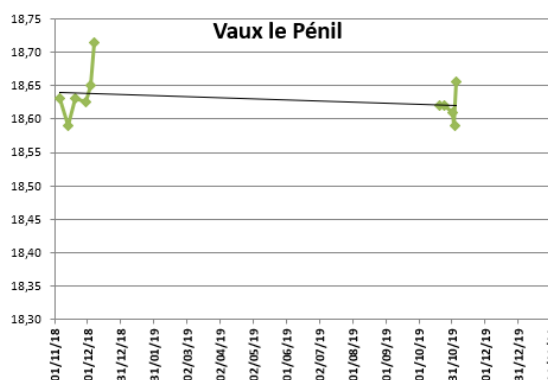


Figure 4 : comparaison des résultats obtenus lors de la campagne 2018 et de la campagne 2019 Vaux le Pénil / Solutions titrées concentrées

Le tableau suivant détaille les résultats des mesures de la solution concentrée pour chacun des sites : Laon et Vaux le Pénil, pour les campagnes 2018 et 2019.

		2018	2019	écart rich. moy.
Laon	moy. (°S)	18,593	18,583	-0,011
	écart-type	0,049	0,032	
	nb	9	2	
	IC 95% std	0,038	0,286	
Vaux Le Pénil	moy. (°S)	18,640	18,619	-0,021
	écart-type	0,042	0,024	
	nb	6	5	
	IC 95% std	0,044	0,029	
écart rich. moy.		0,047	0,036	

Tableau 2 : résultats des mesures de la solution concentrée pour les sites Laon et Vaux le Pénil, pour les campagnes 2018 et 2019.

On observe un écart type plus important des mesures qui entraîne un intervalle de confiance également plus important, notamment relativement aux écarts observés entre les campagnes et entre les sites.

Si on met de côté l'impact de la mesure polarimétrique compte tenu des résultats obtenus avec la solution titrée diluée, la dispersion des valeurs observées a notamment pour causes principales²

- la précision de préparation des échantillons, en effet celle-ci a été faite en volume : 35 ml, une consigne en poids aurait probablement permis plus de précision,

- la dispersion de délivrance par la balance proportionneuse.

Concernant la balance proportionneuse, il est rappelé que les modèles sont en service depuis environ 40 ans, et que bien que régulièrement entretenues, les technologies utilisées datent de cette époque.

A noter qu'une nouvelle balance proportionneuse a été développée par la société REI : le modèle BPN40 approuvé en septembre 2019, malheureusement il n'y avait pas d'appareil disponible pour les essais lors de la campagne 2019-20.

En conséquence, il conviendrait de répéter ces essais avec une meilleure précision dans la préparation des échantillons et ce nouveau modèle de balance proportionneuse.

Néanmoins, on retrouve des écarts-types du même ordre de grandeur que ceux

² A noter que les causes de variabilité liées aux résidus éventuels d'eau de rinçage des godets sont écartées par le contrôle préalable du bon fonctionnement de la chaîne. De même le

dispositifs de filtration n'entre pas en ligne de compte du fait de l'utilisation d'un gobelet plastique jetable pour éviter toute interférence.

observées dans les tests inter-laboratoires qui sont réalisés dans le cadre du référentiel des réceptions de betteraves. Les écarts-types des mesures réalisées sur les années 2015 et 2016 à partir d'échantillons de jus de betteraves, homogénéisés et congelés, ressortaient entre 0.048 à 0.082°S.

A noter également que les valeurs indiquées tiennent compte de

3. Conclusions

Une excellente stabilité des solutions titrées développées par l'ARTB a été obtenue, et cela sur plus d'une campagne betteravière.

Dans les conditions du protocole, la solution titrée diluée a montré qu'elle permettait un contrôle instantané du polarimètre avec une précision évaluée +/- 0.04°S.

La solution titrée concentrée a montré qu'elle permettait un contrôle instantané de la chaîne de digestion en comprenant le polarimètre et la balance proportionneuse, avec une précision évaluée à +/- 0.1°S.

Ces résultats sont comparables à ceux des tests inter-laboratoires prévus dans le référentiel interprofessionnel des réceptions de betteraves, mais avec comme principaux avantages :

. La suppression de la contrainte de transport des échantillons sous forme congelée,

l'environnement des laboratoires, les températures limites autorisées par le référentiel des réceptions de betteraves sont respectées, néanmoins les températures ayant une influence sur la mesure polarimétrique, une précision encore plus importante aurait pu être obtenue en prenant notamment en compte la température du jus sucré dans le tube du polarimètre.

. La simplicité de préparation des échantillons de test.

Ces performances peuvent probablement encore être améliorées avec une meilleure précision dans la préparation des échantillons et l'utilisation de balances proportionneuses de dernière génération.

Pour encore améliorer les performances de ces contrôles, il conviendrait compte tenu de son influence, de mettre en place un dispositif de relevé de température du jus sucré dans le tube du polarimètre afin d'appliquer une formule de correction des résultats obtenus.

De plus, il convient également de remplacer le formaldéhyde utilisé dans la composition de ces solutions par un biocide ne présentant pas de risques sanitaires.