
**Mesure de débit des liquides dans les
canaux découverts — Méthodes de
dilution en régime permanent utilisant des
traceurs —**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

Partie 1:
Généralités

ISO 9555-1:1994

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f60cb3f8-fb32-4074-91a5-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f60cb3f8-fb32-4074-91a5-7f0f4203aba3/iso-9555-1-1994)

[7f0f4203aba3/iso-9555-1-1994](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f60cb3f8-fb32-4074-91a5-7f0f4203aba3/iso-9555-1-1994)

*Measurement of liquid flow in open channels — Tracer dilution methods
for the measurement of steady flow —*

Part 1: General



Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Référence normative	1
3 Définitions	1
4 Symboles, indices et unités de mesure	2
4.1 Symboles	2
4.2 Indices	3
4.3 Unités de mesure	3
5 Principe des différentes méthodes de dilution	3
5.1 Méthode d'injection à débit constant	3
5.2 Méthode par intégration	4
6 Caractéristiques communes aux deux méthodes	4
6.1 Formule générale de calcul du débit	4
6.2 Détermination séparée des concentrations de traceur dans le chenal et dans la solution d'injection	5
6.3 Détermination directe du facteur de dilution	5
6.4 Influence du bruit de fond — Clarification	8
6.5 Précision et limites de la méthode de dilution	8
7 Choix d'un traceur	9
7.1 Caractéristiques exigées d'un traceur de mesure	9
7.2 Critères de comparaison	10
8 Choix du bief de mesurage	10
8.1 Considérations générales sur le choix d'un emplacement ..	10
8.2 Essais et calculs préliminaires	12
9 Mode opératoire pour la méthode d'injection à débit constant	17
9.1 Préparation de la solution d'injection	17

© ISO 1994

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

9.2	Injection de la solution	17
9.3	Mesure du débit d'injection	18
9.4	Échantillonnage	18
10	Mode opératoire pour la méthode par injection instantanée	22
10.1	Préparation de la solution d'injection	22
10.2	Détermination du volume injecté	22
10.3	Injection de la solution	22
10.4	Échantillonnage	22
11	Comparaison entre les deux méthodes de dilution	29
11.1	Généralités	29
11.2	Injection du traceur	29
11.3	Échantillonnage et analyse des résultats	29
12	Estimation des incertitudes	29
12.1	Généralités	29
12.2	Incertitudes dues aux différentes sources d'erreurs	29
12.3	Sources d'erreurs systématiques	30
12.4	Estimation de l'incertitude systématique	31
12.5	Calcul des incertitudes aléatoires	31
12.6	Calcul de l'incertitude totale	33
12.7	Exemples réels de calcul d'incertitudes	33

Annexes

A	Réalisation des dilutions étalons à l'aide de pipettes et ballons	39
B	Réalisation des gammes de dilutions étalons avec une burette à vis micrométrique	41
C	Analyse de variance considérée comme test de non-indépendance	43
D	Bibliographie	45

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9555-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 113, *Déterminations hydrométriques*, sous-comité SC 4, *Méthodes de dilution*.

ISO 9555-1:1994

L'ISO 9555 comprend les parties suivantes présentées sous le titre général *Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts — Méthodes de dilution en régime permanent utilisant des traceurs*:

- *Partie 1: Généralités*
- *Partie 2: Traceurs radioactifs*
- *Partie 3: Traceurs chimiques*
- *Partie 4: Traceurs fluorescents*

Les annexes A, B et C font partie intégrante de la présente partie de l'ISO 9555. L'annexe D est donnée uniquement à titre d'information.

Introduction

L'ancienne série de normes ISO 555 était subdivisée en fonction de la méthode utilisée in situ, c'est-à-dire la méthode d'injection à débit constant et la méthode par intégration (injection instantanée). Étant donné que le choix du traceur à utiliser in situ dépend souvent de la compétence de l'utilisateur et de l'équipement de laboratoire disponible, la nouvelle série de normes ISO 9555 est divisée en fonction du type de traceur utilisé. Ainsi, une telle division s'avérera plus pratique pour l'utilisateur et permettra d'éviter les répétitions inutiles dans le texte des différentes parties.

L'ISO 9555 traite du mesurage de débits dans les canaux découverts, en régime permanent, par les méthodes de dilution utilisant des traceurs. Toutefois, ces méthodes peuvent être étendues au mesurage de débits variant lentement. Ces méthodes ne s'appliquent que lorsque les conditions d'écoulement assurent un mélange convenable de la solution injectée à l'ensemble de l'écoulement.

Pour le mesurage de débits très importants, toute méthode utilisant des traceurs peut être onéreuse en termes de coût de traceur et de durée de mesurage. Néanmoins, l'utilisation des traceurs minimise souvent les dangers pour le personnel pendant les fortes crues.

L'ISO 9555-1 présente les principes généraux des méthodes par injection à débit constant et par intégration (injection instantanée). L'ISO 9555-2, l'ISO 9555-3 et l'ISO 9555-4 traitent des aspects spécifiques de l'usage des traceurs radioactifs, chimiques et fluorescents, respectivement, ainsi que des procédés spécifiques d'analyse.

Ce plan a été retenu pour les raisons suivantes:

- faciliter les opérations ultérieures de mise à jour, les compléments ou révisions qui ne devraient concerner que l'ISO 9555-2, l'ISO 9555-3 ou l'ISO 9555-4;
- rendre le document plus pratique pour l'utilisateur qui est souvent conduit à choisir le traceur le plus approprié à l'équipement d'analyse disponible.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9555-1:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f60cb3f8-fb32-4074-91a5-7f0f4203aba3/iso-9555-1-1994>

Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts — Méthodes de dilution en régime permanent utilisant des traceurs —

Partie 1: Généralités

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 9555 traite des principes généraux concernant les méthodes par injection à débit constant et par intégration (injection instantanée). Elle prescrit le choix d'un traceur et des principes d'injection, d'échantillonnage et d'analyse valables pour tous les types de traceurs.

Il est important de souligner que les traceurs utilisés et leurs concentrations doivent être compatibles avec la législation propre à chaque pays, concernant les déversements, occasionnels et de courte durée, de substances étrangères dans les eaux naturelles. Il sera donc tenu compte des influences éventuelles, à court et à long terme, sur la flore et la faune, tant naturelles que domestiques. En l'absence de législation propre, le guide de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour l'eau de boisson pourrait être utilisé, compte tenu du caractère momentané du mesurage et de l'usage de l'eau ayant reçu le traceur.

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 9555. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 9555 sont invitées à recher-

cher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 772:1988, *Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts — Vocabulaire et symboles.*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 9555, les définitions données dans l'ISO 772 et les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 traceur: Ion, composé ou radionucléide, introduit dans l'écoulement pour y suivre le comportement d'un élément du fluide. Il est nécessaire que le traceur, qui peut être observé, se comporte exactement de la même façon que l'élément que l'on veut suivre et qui ne peut pas être observé facilement.

3.2 méthode de dilution: Méthode selon laquelle le débit est déduit de la détermination du rapport de la concentration du traceur injecté à celle du même traceur dans la section d'échantillonnage (voir 3.9).

3.3 méthode par injection à débit constant: Méthode de mesurage du débit selon laquelle un traceur est injecté à débit constant et connu dans une section et sa dilution est mesurée dans une autre section, à l'aval, lorsque le mélange complet et un palier de concentration ont été obtenus.

3.4 méthode par injection instantanée; méthode par intégration:

Méthode de mesurage du débit selon laquelle un volume connu de traceur est injecté rapidement dans une section et sa dilution est mesurée dans une autre section, à l'aval, lorsque le mélange complet a été obtenu, pendant une période suffisante pour que tout le traceur soit passé dans cette section pour déterminer la dilution moyenne de traceur pendant cette période.

3.5 injection multiple: Injection simultanée de traceur en plusieurs points de la section d'injection, dans le but de faciliter le mélange transversal dans le bief de mesurage.

3.6 vase à niveau constant: Équipement destiné à l'injection de la solution concentrée de traceur avec un débit constant. Un déversoir maintient une charge constante au-dessus d'un orifice ou d'un diaphragme.

3.7 vase de Mariotte: Équipement destiné à l'injection de la solution concentrée de traceur avec un débit constant. Le débit d'injection constant est obtenu grâce à l'étanchéité à l'air du vase muni d'un diaphragme ou d'un ajutage à la base. L'air ne peut entrer dans le vase que par un tube dont l'extrémité inférieure (à la pression atmosphérique) est réglée à une hauteur déterminée au-dessus de l'orifice calibré. La charge au-dessus de celui-ci est constante et le débit reste donc constant, quel que soit le niveau de la solution dans le vase.

3.8 siphon à flotteur: Équipement destiné à l'injection de la solution concentrée de traceur avec un débit constant. La solution est extraite d'un réservoir au moyen d'un siphon fixé sur un flotteur. L'extrémité inférieure du siphon est munie d'un diaphragme ou d'un ajutage. La charge sur cet orifice est constante et le débit reste donc constant, quel que soit le niveau de la solution dans le réservoir.

3.9 rapport de dilution; facteur de dilution

(1) Pour la méthode par injection à débit constant, rapport entre la concentration de la solution de traceur injectée et la concentration en traceur ajouté, détectée dans la section d'échantillonnage lorsque le palier de concentration a été atteint.

(2) Pour la méthode par injection instantanée, rapport entre la concentration de la solution de traceur injectée et la moyenne, durant la période d'échantillonnage, de la concentration en traceur injecté détectée dans la section d'échantillonnage.

3.10 section d'échantillonnage: Section transversale d'un cours d'eau, à l'aval de la section d'injection,

dans laquelle les échantillons sont prélevés ou la concentration directement mesurée.

3.11 bief: Partie d'un cours d'eau située entre deux sections transversales.

3.12 degré de mélange: Mesure de la qualité du mélange effectué par le cours d'eau dans une section à l'aval du point d'injection du traceur, variant de presque zéro dans une section située immédiatement à l'aval du point d'injection, à 100 % dans la section où le traceur est parfaitement mélangé dans toute la section.

3.13 longueur [distance] de mélange: Distance, mesurée dans l'axe de l'écoulement, entre la section d'injection et la section, à l'aval, où le degré de mélange désiré est obtenu. La longueur de mélange n'est pas une valeur fixe; elle varie avec le degré de mélange admis. Plus celui-ci est grand, plus la longueur de mélange est grande. Le degré de mélange admis est qualifié dans le texte de la présente partie de l'ISO 9555 de «bon mélange».

4 Symboles, indices et unités de mesure

4.1 Symboles

Les symboles et indices utilisés dans la présente partie de l'ISO 9555 sont donnés ci-dessous. D'autres symboles, utilisés ponctuellement, ne sont pas repris mais sont définis dans le paragraphe où ils apparaissent.

Symbole	Grandeur
\bar{b}	Largeur moyenne de la section mouillée entre les sections d'injection et d'échantillonnage
c_0	Concentration préexistante en traceur
c_1	Concentration en traceur de la solution d'injection
c_2	Concentration en traceur ajouté
c'_1	Concentration de la solution d'injection après dilution ($c'_1 = c_1/D'$)
c'_n	Concentration relative correspondant au facteur de dilution étalon D'_i
D	Facteur de dilution
D'	Facteur de dilution estimé
D'_i	Facteur de dilution étalon
\bar{d}	Profondeur moyenne de la section mouillée entre les sections d'injection et d'échantillonnage

Symbole	Grandeur
E	Coefficient de mélange transversal
G	Réponse d'un instrument
g	Accélération due à la pesanteur
L	Distance (longueur) de mélange
M, m	Masse
m	Nombre de points d'échantillonnage
n	Nombre d'échantillons ou de points
Q	Débit du cours d'eau
Q'	Débit estimé du cours d'eau
q	Débit d'injection
r_h	Rayon hydraulique moyen
S	Pente de la ligne d'énergie
T_c	Durée du palier de concentration
T_i	Durée de l'injection
T_p	Temps de passage du nuage de traceur dans la section d'échantillonnage
t	Temps écoulé depuis le début de l'injection
t_a	Instant d'arrivée de la première molécule de traceur dans une section d'échantillonnage donnée
t^*	Temps de passage moyen du traceur
V	Volume de la solution injectée
\bar{v}	Vitesse moyenne
v^*	Vitesse de frottement égale à $(g r_h S)^{1/2}$
x	Degré de mélange
ε	Niveau de précision de l'analyse
θ	Température la plus basse atteinte pendant le mesurage

4.2 Indices

c	Concentration
z	Exposant

NOTES

1 Une moyenne est indiquée par un trait (-) et une moyenne de valeurs moyennes par un double trait (=) au-dessus du symbole.

2 Par commodité d'usage, dans la présente partie de l'ISO 9555, certains symboles et leur définition ne correspondent pas avec ceux définis dans l'ISO 772.

4.3 Unités de mesure

Les unités de mesure utilisées dans la présente partie de l'ISO 9555 sont celles du Système International (SI).

5 Principe des différentes méthodes de dilution

Le principe de base des méthodes de dilution est l'injection d'un traceur convenablement choisi dans l'écoulement. À l'aval du point d'injection, lorsque la dispersion verticale et latérale dans tout l'écoulement est effectuée, la mesure de la dilution du traceur permet de calculer le débit.

Si ce traceur ou une substance possédant les mêmes caractéristiques d'analyse existe dans l'écoulement avant l'injection, l'accroissement de la concentration en traceur du à l'injection est appelé «concentration en traceur ajouté». Les méthodes exposées dans la présente partie de l'ISO 9555 permettent de calculer le débit de l'écoulement, sans tenir compte de la concentration en traceur préexistante, analogue à un bruit de fond, pourvu que celle-ci puisse être considérée comme constante durant le mesurage.

5.1 Méthode d'injection à débit constant

Une solution de concentration c_1 d'un traceur convenablement choisi est injectée à débit constant q dans une section située à l'entrée du bief de mesurage du chenal où le débit Q reste constant pendant toute la durée du mesurage.

Dans une seconde section située à l'aval de ce bief, suffisamment éloignée de la première pour que la solution injectée y soit uniformément mélangée sur la largeur du chenal, la concentration est mesurée pendant un temps suffisant et en un nombre de points suffisant, pour permettre de vérifier d'une part qu'un bon mélange est obtenu, et d'autre part que la concentration en traceur ajouté c_2 atteint une valeur constante. Dans ces conditions, si tout le traceur injecté passe dans la section d'échantillonnage, le débit du traceur au point d'injection est égal à celui qui traverse la section d'échantillonnage:

$$q c_1 = (Q + q) c_2$$

d'où

$$Q = q \frac{c_1 - c_2}{c_2} \quad \dots (1)$$

En général, c_1 est beaucoup plus grand que c_2 ce qui conduit à simplifier l'équation (1) comme suit:

$$Q = q \frac{c_1}{c_2} \dots (2)$$

Le débit Q peut donc être déterminé par comparaison de la concentration de la solution injectée à celle déterminée dans la section d'échantillonnage du chenal.

5.2 Méthode par intégration

Un volume, V , d'une solution de concentration c_1 , d'un traceur convenablement choisi, est injecté pendant une courte durée dans une section située à l'entrée du bief de mesure du chenal où le débit Q reste constant pendant toute la durée du mesurage.

Dans une seconde section située à l'aval de ce bief, suffisamment éloignée de la première pour que la solution injectée y soit uniformément mélangée sur toute la largeur du chenal, la concentration en traceur ajouté c_2 est déterminée pendant un temps suffisamment long pour être sûr que tout le traceur est passé dans la seconde section.

Si tout le traceur injecté passe dans la section d'échantillonnage, on peut écrire l'équation suivante:

$$M = Vc_1 = Q \int_{t_0}^{\infty} c_2(t) dt \dots (3)$$

où

- M est la masse du traceur injecté;
- V est le volume de la solution injectée;
- c_1 est la concentration en traceur dans la solution injectée;
- Q est le débit-volume du cours d'eau;
- $c_2(t)$ est la concentration en traceur ajouté au point fixe d'échantillonnage pendant l'intervalle de temps dt ;
- t est le temps écoulé en prenant comme origine l'instant du début de l'injection;
- t_0 est le temps de l'arrivée de la première molécule de traceur dans la section d'échantillonnage.

Cette équation implique que la valeur de l'intégrale

$$\int_{t_0}^{\infty} c_2(t) dt$$

soit la même en chaque point de la section d'échantillonnage. Cette condition est satisfaite si, et seulement si, la solution injectée est bien mélangée à l'eau du chenal.

En pratique, la présence de traceur n'est plus décelable en tout point de la section d'échantillonnage après un certain temps ($t_0 + T_p$). La valeur T_p est appelée «temps de passage du nuage de traceur dans la section d'échantillonnage».

Soit

$$\bar{c}_2 = \frac{1}{T_p} \int_{t_0}^{t_0 + T_p} c_2(t) dt$$

La condition pratique de bon mélange est que \bar{c}_2 soit identique en tout point de la section, d'où

$$Q = \frac{Vc_1}{T_p \bar{c}_2} \dots (4)$$

V/T_p est le débit moyen de traceur ajouté dans la section d'échantillonnage et il peut donc être rapproché du débit d'injection q défini en 5.1.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9555-1:1994
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f60cb3f8-fb32-4074-91a5-7f04203aba3/iso-9555-1-1994>

6 Caractéristiques communes aux deux méthodes

6.1 Formule générale de calcul du débit

Les relations (2) et (4) peuvent être écrites sous la forme générale:

$$Q = kD \dots (5)$$

Dans le mesurage par débit constant, D est le facteur de dilution ($= c_1/c_2$) et $k = q$.

Dans le mesurage par intégration, $D = c_1/\bar{c}_2$ et $k = V/T_p$.

Le facteur de dilution, D , qui est le concept fondamental de la méthode par dilution, est déterminé par analyse comparée d'échantillons de la solution injectée et d'échantillons prélevés dans la section d'échantillonnage.

Cette détermination, bien que certains aspects soient spécifiques du traceur et de la méthode d'analyse qui lui est associée, repose sur quelques principes généraux exposés ci-après. Les détails des méthodes spécifiques de détermination pour les traceurs usuels sont donnés dans l'ISO 9555-2, l'ISO 9555-3 et l'ISO 9555-4.

6.2 Détermination séparée des concentrations de traceur dans le chenal et dans la solution d'injection

La pratique des mesurages par méthode de dilution montre que dans la quasi-totalité des cas, la recherche de l'efficacité et de la commodité maximales conduit à diminuer les quantités totales injectées. En conséquence le facteur de dilution, D , atteint des valeurs élevées, de l'ordre de 10^3 à 10^8 .

Tous les procédés d'analyse (quels que soient le traceur, l'appareillage et le mode d'analyse choisis) reposent sur l'existence d'une relation physique entre la concentration en traceur et une grandeur mesurable $G = G(c)$ dont l'analyseur fournit la valeur G_i correspondant à c_i . L'expérience montre la difficulté, sinon l'impossibilité d'obtenir commodément des précisions comparables pour des mesures indépendantes de concentrations variant dans le rapport D , avec le même appareil ou le même mode d'analyse.

6.2.1 Détermination directe de c_1 et \bar{c}_2

Les procédés de détermination directe de c_1 et \bar{c}_2 ne sont pas recommandés et ne figurent donc pas dans la présente partie de l'ISO 9555.

6.2.2 Détermination indirecte de c_1 et directe de \bar{c}_2

Lorsque le procédé d'analyse implique une loi de réponse de l'analyseur en fonction de la concentration qui est linéaire dans l'intervalle (de 0 à la valeur usuelle de c_2), le procédé suivant de détermination indirecte de c_1 peut être utilisé: diluer la solution de concentration c_1 d'un facteur D' voisin de D pour ramener les concentrations $c'_1 = c_1/D'$ et c_2 au même ordre de grandeur. Ceci permet d'utiliser le même mode de détermination de c'_1 et c_2 avec des précisions comparables. À cet effet, un échantillon de la solution d'injection est dilué par des méthodes gravimétriques (balance de précision) ou volumétriques (fioles, pipettes étalonnées ou microburettes), de préférence avec de l'eau prise dans l'écoulement en amont de la section d'injection ou avant les essais.

Cette détermination est une variante simplifiée du procédé décrit en 6.3.

6.3 Détermination directe du facteur de dilution

La méthode des dilutions comparées ou «dilutions étalons» est particulièrement recommandée car elle

minimise les effets des erreurs systématiques lors de la détermination.

6.3.1 Principe

La méthode consiste, après avoir déterminé à l'aide de la formule (5), l'ordre de grandeur D' de D (à partir des conditions de l'essai et de l'estimation Q' , même grossière du débit Q à mesurer), à réaliser une série de dilutions étalons d'un échantillon de la solution injectée, présentant des facteurs de dilution D'_1, D'_2, \dots, D'_n connus encadrant la valeur estimée D' .

L'analyseur est alors utilisé en comparateur pour déterminer la valeur du facteur de dilution D . Les qualités essentielles de l'appareil sont donc la sensibilité et la stabilité. Cette dernière n'est nécessaire que durant l'analyse des échantillons correspondant à un mesurage de débit.

L'expérience montre que le rapport D'/D s'écarte rarement de l'intervalle 0,5 à 2. On peut donc utiliser l'analyseur au voisinage de sa plage optimale de sensibilité et de précision.

Soit G'_1, G'_2, \dots, G'_n les réponses de l'analyseur pour les facteurs de dilutions étalons D'_1, D'_2, \dots, D'_n . Soit G_1, G_2, \dots, G_n les réponses de l'analyseur pour les échantillons-rivière correspondant aux dilutions inconnues D_1, D_2, \dots, D_n .

Il faut alors faire correspondre aux réponses G_i les dilutions D_i en utilisant la relation liant D' à G' fixée par l'analyseur.

Cette correspondance est établie soit à l'aide d'un graphique, soit en utilisant un ajustement mathématique.

La loi de réponse des appareils d'analyse est en général linéaire en fonction de la concentration; il est donc plus logique d'utiliser la notion de concentration relative $c'_{ri} = 1/D'_i$.

La représentation graphique de cette loi $G' = G'(c'_{ri})$ permet aisément de contrôler sa linéarité et la précision de la réalisation des dilutions étalons.

6.3.2 Application au mesurage par la méthode d'injection à débit constant

Lorsque le mesurage se déroule dans de bonnes conditions, la dispersion des G_i autour de leur moyenne G est faible et il suffit d'un nombre réduit de dilutions étalons pour définir la loi de réponse de l'analyseur dans la plage utile ($D'/2$ à $2D'$).

6.3.3 Application au mesurage par la méthode par intégration

Selon le mode d'échantillonnage retenu (voir 10.4.2), le problème se pose différemment. Dans le cas d'un échantillon moyen (voir 10.4.2.3) ou de plusieurs échantillons moyens (voir 10.4.2.4), on retrouve des conditions peu différentes de celles de la méthode d'injection à débit constant.

Dans le cas d'échantillons discrets (voir 10.4.2.2) ou d'enregistrement continu, la concentration c_{2i} des échantillons varie dans une très large plage et il est nécessaire de déterminer la réponse de l'analyseur au moyen d'un nombre plus important de dilutions étalons réparties dans un intervalle pouvant atteindre par exemple $D'/10$ à $10D'$.

6.3.4 Réalisation des dilutions étalons

6.3.4.1 Définition

La gamme de dilutions étalons à réaliser est définie par son étendue, son effectif et sa répartition autour de la valeur centrale.

L'étendue est fonction de la précision que les conditions de mesure sur le terrain permettent d'affecter au facteur estimé de dilution D' , auquel on fait correspondre la valeur centrale¹⁾. Cette gamme comportera communément cinq à sept valeurs, constituant une série standard voisine d'une progression géométrique.

Par exemple, en s'exprimant en concentration relative c_{ri} ou en dilution $D_i (= 1/c_{ri})$, les séries repères suivantes, affectées d'un facteur 10^z , permettent de répondre à la plupart des besoins en choisissant sept valeurs consécutives. L'étendue de la gamme peut être élargie en choisissant une valeur sur deux.

Pour les concentrations relatives:

0,8; 1; 1,25; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12,5

Pour les dilutions:

12,5; 10; 8; 6,4; 5; 4; 3,2; 2,5; 2; 1,6; 1,25; 1; 0,8

L'établissement de gammes standard de ce type, associé à un mode opératoire détaillé, permet un gain de temps important lors de la préparation de l'analyse au laboratoire (ou sur le terrain), fournit des résultats plus aisément comparables d'une mesure à l'autre, et favorise la sélection d'un matériel conduisant à un nombre minimum d'opérations de dilution.

Deux méthodes sont utilisables pour obtenir ces gammes: la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique.

6.3.4.2 Méthode volumétrique

Cette méthode utilise de la verrerie étalonnée de précision (c'est-à-dire les pipettes, ballons et microburettes) pour réaliser par opérations successives de dilution, la série des étalons recherchée. Les précautions essentielles pour obtenir par cette méthode une précision convenable sont les suivantes:

- choisir dans le matériel correspondant aux normes en vigueur, celui présentant la plus grande commodité d'emploi et la précision la plus adaptée au problème;
- éviter notamment les pipettes de volume inférieur à 10 ml et les ballons de volume inférieur à 250 ml, et préférer les pipettes jaugées à un trait, plus faciles à manipuler;
- respecter scrupuleusement les recommandations d'utilisation précisées dans les normes correspondantes;
- entretenir la verrerie dans un parfait état de propreté et éliminer tout matériel ébréché ou taché.

6.3.4.2.1 Utilisation exclusive de pipettes et ballons

C'est le procédé le moins sophistiqué et le moins lourd en investissement, mais il ne permet pas toujours d'obtenir commodément les valeurs de la série repère proposée. Un exemple de guide opératoire et de l'équipement recommandé est donné en annexe A.

Pour obtenir les meilleurs résultats, les recommandations complémentaires suivantes sont utiles:

- une série de pipettes et ballons est clairement repérée et réservée aux premières opérations de dilution, présentant les concentrations les plus élevées et les plus forts risques de contamination persistante malgré les lavages;
- chaque pipette est rincée plusieurs fois avec la solution qu'elle doit délivrer;
- procéder régulièrement à des tests d'efficacité du procédé de nettoyage retenu, par exemple par rinçage à l'eau distillée du matériel supposé propre et recherche du traceur dans l'eau de rinçage;

1) L'étendue dépend aussi de la méthode utilisée (voir 6.3.2 et 6.3.3).

d) le plan de travail du laboratoire doit être rigoureusement organisé pour séparer les zones de préparation des échantillons des premières dilutions intermédiaires concentrées de celles des dilutions étalons, afin d'éviter les contaminations accidentelles.

Les inconvénients de cette méthode sont

- l'inconfort d'emploi sur le terrain, et,
- dans le cas de facteurs de dilution élevés, le nombre de dilutions successives nécessaires, allongeant le processus et risquant de diminuer la précision.

L'avantage de cette méthode est que l'équipement peut être facilement obtenu à un coût modéré, même pour un équipement d'une classe de précision élevée.

Même si les méthodes exposées en 6.3.4.2.2 et 6.3.4.3 sont préférées, il est souhaitable de posséder le matériel permettant d'appliquer cette méthode « en secours ».

6.3.4.2.2 Microburettes

Les microburettes (encore appelées microsiringues) comportent un cylindre dans lequel se déplace un piston mû par un dispositif micrométrique à commande manuelle (genre « palmer ») ou électromécanique. Certaines permettent de délivrer, avec une précision meilleure que 0,5 %, des volumes ajustables de façon continue de 0,01 ml à 0,50 ml, et donc de réaliser très commodément, autour de la dilution repère D' , des gammes d'étendue adaptée directement dans une série de béchers contenant par exemple 50 ml d'eau du cours d'eau. Dans ces conditions et suivant la précision finale requise, il faudra soit effectuer la correction de titre de la dilution due à l'addition du volume V délivré par la microburette dans le volume de référence, V_{ref} , de la dilution étalon $[V/(V_{\text{ref}} + V)]$ au lieu de V/V_{ref} , soit la négliger.

Il est possible, en utilisant pour la première dilution soit une pipette et un ballon, soit une autre microburette, d'atteindre des facteurs de dilution de 10^6 et 10^7 avec seulement deux opérations successives de dilution.

Les avantages des microburettes consistent en

- une réduction de la verrerie nécessaire, de la durée des opérations et des quantités d'eau du cours d'eau nécessaires pour les dilutions étalons, et

- une précision homogène dans tous les cas, pratiquement indépendante du facteur de dilution. De plus, l'encombrement réduit permet leur utilisation sur le terrain.

Comme pour l'utilisation des pipettes et ballons, on peut définir des gammes standard prédéterminées, pour répartir régulièrement les dilutions obtenues autour de la valeur estimée, éviter les pertes de temps dues au calcul à chaque analyse et limiter la verrerie nécessaire (voir annexe B).

6.3.4.3 Méthode gravimétrique

Cette méthode utilise de la verrerie analogue mais non étalonnée, le facteur de dilution de chaque opération successive étant déterminé par pesée avec une balance de précision. Le mode opératoire est décrit schématiquement ci-après.

- a) Déterminer les volumes V de solution diluée à obtenir et V_1 de solution à diluer pour respecter le facteur de dilution désiré $D = V_1/V$.
- b) Prélever dans une ampoule spéciale, de contenance adéquate, un volume voisin de V_1 de la solution à diluer, puis sceller l'ampoule et la peser; sa masse est m_2 .
- c) Peser un ballon vide de contenance V_0 ; sa masse est M_1 . Le remplir partiellement d'eau de référence, puis y vider l'ampoule.
- d) Compléter au volume V_2 avec l'eau de référence de la mesure et peser; la masse est M_2 .
- e) Peser l'ampoule avec son résidu non vidé; la masse est m_1 .
- f) Calculer la valeur exacte du facteur de dilution par la relation:

$$D'_i = \frac{M_2 - M_1}{m_2 - m_1}$$

Ce processus doit être répété pour chaque opération de dilution.

Il est nécessaire d'utiliser une balance de haute précision pour les opérations de pesée. Cet équipement est coûteux, mais la méthode gravimétrique peut donner des résultats très précis pour les grands facteurs de dilution. Cette méthode est particulièrement recommandée pour les traceurs radioactifs car elle permet des télémanipulations, et, avec ces traceurs, le nombre de dilutions étalons est très réduit.

6.4 Influence du bruit de fond — Clarification

6.4.1 Bruit de fond

Si les conditions de réalisation des dilutions étalons D'_i sont telles que celles-ci soient strictement comparables aux échantillons prélevés dans la section d'échantillonnage, il n'y a pas lieu de tenir compte, dans le calcul du débit, de la concentration initiale, c_0 , du traceur ou d'une substance possédant les mêmes caractéristiques d'analyse préexistant dans l'écoulement avant l'addition de c_2 , pour autant que l'on puisse la considérer comme constante pendant la durée du mesurage. Pour cela, il suffit que les dilutions étalons soient réalisées avec de l'eau prélevée dans l'écoulement à mesurer, soit en amont du point d'injection, pendant le mesurage, soit dans la section d'échantillonnage avant le mesurage. Le mode opératoire recommandé en 6.3 permet un étalonnage de l'appareil de mesure, prenant implicitement en compte l'effet de c_0 .

Cet échantillon d'eau peut être utilisé comme «blanc», et il doit subir rigoureusement le même traitement que les autres échantillons à analyser; il permet notamment d'estimer le bruit de fond global de l'analyse, qui peut être partiellement provoqué, en particulier, par la présence de traceur dans l'écoulement.

Cette opération est essentielle quand les dilutions étalons n'ont pu être réalisées avec l'eau du cours d'eau. Cependant, ce «blanc» étant assimilable normalement à une valeur très élevée du facteur de dilution, il lui correspond une mesure très éloignée de la plage de fonctionnement retenue pour la détermination de D . Il en résulte un risque notoire d'inexactitude et ce résultat ne peut être utilisé pour la détermination de $G' = G'(c')$. Ce résultat est néanmoins un élément utile de la critique de l'analyse.

6.4.2 Prétraitement des échantillons (clarification des échantillons et des dilutions étalons)

Lorsque les échantillons prélevés sur le terrain sont analysés en laboratoire, certains traceurs peuvent être adsorbés par des sédiments organiques ou non organiques. Les problèmes d'adsorption qui peuvent être rencontrés lors de l'utilisation de certains traceurs sont détaillés dans l'ISO 9555-2, l'ISO 9555-3 et l'ISO 9555-4. Par contre, l'utilisation de la décantation et de la filtration, recommandée pour tous les traceurs, est traitée dans le présent paragraphe.

L'adsorption par les sédiments pose un problème surtout lorsque les matériaux en suspension sont très

fins et ont donc une grande surface de contact. Si l'eau du cours d'eau contient des matières solides en suspension, les remèdes suivants peuvent être utilisés.

- Une simple décantation suffit à clarifier les échantillons. Dans ce cas, les dilutions étalons doivent être faites avec l'eau du cours d'eau soigneusement agitée au préalable. Les récipients contenant les échantillons et les dilutions étalons doivent être de géométrie identique, les temps de décantation doivent, eux aussi, être identiques.
- Si la décantation ne suffit pas à clarifier l'eau, les échantillons et les dilutions étalons, préparés avec l'eau trouble du cours d'eau, peuvent être filtrés, le plus tôt possible, sous vide. Les filtres en fibre de verre pouvant retenir les matériaux plus gros que $2 \mu\text{m}$ conviennent en général; les particules plus petites, jusqu'à $0,45 \mu\text{m}$, seront retenues par des filtres membranes. Il est nécessaire de changer le filtre s'il se colmate, ou chaque fois que la concentration des échantillons à filtrer est différente et de saturer le filtre avec une partie de la solution à filtrer entre chaque opération. Pour cela, une certaine quantité de la solution à analyser est filtrée, puis rejetée, et le liquide filtré ultérieurement est, seul, utilisé pour le mesurage.
- Si l'eau est chargée de particules colloïdales et colmate le filtre rapidement, il est possible d'accélérer une décantation préalable en ajoutant aux échantillons un volume connu de solution de sulfate d'aluminium, pour les cas simples, ou de silicate de sodium suivi de sulfate d'aluminium, pour les cas difficiles.

Des essais préliminaires sur des échantillons permettront de vérifier que la filtration ne provoque pas un accroissement ou une décroissance de la concentration du traceur dans le filtrat. Les échantillons et les dilutions étalons doivent être traités de façon rigoureusement identique, avant l'introduction éventuelle d'un réactif spécifique.

6.5 Précision et limites de la méthode de dilution

La formule générale de calcul de débit

$$Q = kD$$

peut s'écrire

$$Q = kD'r_c$$

où

D' est le facteur de dilution étalon le plus proche de la valeur expérimentale D ;

r_c est un coefficient correcteur (souvent proche de 1) déterminé par l'instrument de mesure.

L'incertitude sur Q sera la combinaison des incertitudes sur k , D' et r_c .

L'incertitude sur k (q ou V/T_p) est généralement facile à réduire en employant des moyens classiques d'étalonnage et de mesurage réitérés (voir 9.3 et 10.2).

L'incertitude sur D' est un des facteurs limitant le champ d'application de la méthode. En effet, pour un traceur, un équipement d'injection et un appareil d'analyse donnés, la valeur maximum du débit mesurable est proportionnelle au rapport

$$D' = \frac{c_{1 \max}}{c_{2 \min}}$$

où

$c_{1 \max}$ est la concentration maximale injectable;

$c_{2 \min}$ est la concentration minimale mesurable.

Ce rapport peut atteindre des valeurs supérieures à 10^7 avec certains traceurs. Il faut donc savoir réaliser des dilutions étalons de cet ordre avec une précision voisine de 1 % (méthode gravimétrique ou volumétrique conduites méticuleusement, voir 6.3.4).

L'incertitude sur r_c dépend du mode d'analyse, de l'analyseur et de la concentration c_2 . Elle augmente quand c_2 se rapproche de $c_{2 \min}$. Elle fait intervenir la sensibilité de l'analyse que l'on peut définir comme le rapport $\Delta G/\Delta c_2$, de la variation de réponse de l'appareil à une variation de la concentration autour des valeurs G et c_2 usuelles d'analyse.

7 Choix d'un traceur

Les traceurs utilisables dans la pratique doivent se rapprocher le plus possible du traceur idéal dont les caractéristiques sont examinées en 7.1.

7.1 Caractéristiques exigées d'un traceur de mesure

7.1.1 Caractéristiques hydrauliques et physico-chimiques

Un bon traceur de l'écoulement doit avoir un comportement hydrodynamique identique à celui des mo-

lécules d'eau. Cette propriété ne doit pas être altérée par un changement de forme chimique ou éventuellement de phase dû à une interaction avec le milieu, ni par les variations de température qui peuvent exister dans le cours de l'opération.

Lorsque la mise en œuvre du traceur impose l'utilisation d'un solvant, la solution obtenue doit présenter une masse volumique voisine de celle de l'écoulement pour éviter des ségrégations dans la zone proche de l'injection.

Le traceur ne doit pas être retenu par les éléments du chenal (matériaux, végétation), ni par les matières en suspension dans l'écoulement, dans des proportions telles que la précision de mesure souhaitée soit affectée.

Le traceur doit être stable à la lumière et à la température en solution très diluée dans les eaux naturelles, de façon à permettre un délai d'analyse compatible avec l'éloignement de certains lieux de mesurage.

Le traceur doit présenter la plus grande solubilité possible dans l'eau, pour assurer sa commodité d'emploi lors du mesurage.

Le traceur doit pouvoir être analysé à la plus faible concentration possible, pour étendre son emploi à la mesure des débits élevés.

7.1.2 Caractéristiques métrologiques

Il doit exister une relation $G = G(c)$ physique ou chimique parfaitement définie entre une grandeur mesurable G et la concentration c du traceur en solution aqueuse.

Cette relation doit être stable et précise dans une large plage de concentration autour de la valeur c_2 usuelle pour les échantillons prélevés dans la section d'échantillonnage.

Exemples: le taux de désintégration pour un traceur radioactif, la loi de Beer-Lambert pour les traceurs analysables en colorimétrie, la conductivité pour certains traceurs chimiques, l'intensité de fluorescence, etc.

Cette relation doit pouvoir être établie par un appareillage qui doit réunir les qualités essentielles suivantes:

- grande sensibilité aux faibles valeurs de c_2 ,
- grande stabilité pendant la durée d'une analyse.

D'autre part, il est souhaitable que cet appareil soit robuste, éprouvé, disponible sur le marché, d'un coût