
NORME INTERNATIONALE 2975 / II

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Mesure de débit de l'eau dans les conduites fermées — Méthodes par traceurs — Partie II : Méthode d'injection à débit constant, utilisant des traceurs non radio-actifs

*Measurement of water flow in closed conduits — Tracer methods —
Part II : Constant rate injection method using non-radioactive tracers*

Première édition — 1975-08-15

[ISO 2975-2:1975](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/71816ac7-1084-4ff8-a57c-f58ee2679870/iso-2975-2-1975)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/71816ac7-1084-4ff8-a57c-f58ee2679870/iso-2975-2-1975>

CDU 681.121.84

Réf. n° : ISO 2975/II-1975 (F)

Descripteurs : mesurage de débit, écoulement en conduite fermé, écoulement d'eau, méthode par traceur, traceur non radioactif, conditions d'essai, méthode colorimétrique, méthode fluorimétrique, méthode conductimétrique, calcul d'erreur.

Prix basé sur 9 pages

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les Projets de Normes Internationales adoptés par les Comités Techniques sont soumis aux Comités Membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes Internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme Internationale ISO 2975/1 a été établie par le Comité Technique ISO/TC 30, *Mesure de débit des fluides dans les conduites fermées*, et soumise aux Comités Membres en mai 1974.

Elle a été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Allemagne	Irlande	Tchécoslovaquie
Australie	Mexique	Thaïlande
Belgique	Pays-Bas	Turquie
Bulgarie	Roumanie	U.R.S.S.
Espagne	Royaume-Uni	U.S.A.
France	Suisse	Yougoslavie

Aucun Comité Membre n'a désapprouvé le document.

Mesure de débit de l'eau dans les conduites fermées — Méthodes par traceurs — Partie II : Méthode d'injection à débit constant, utilisant des traceurs non radio-actifs

0 INTRODUCTION

La présente Norme Internationale est la deuxième d'une série de normes traitant de la mesure de débit de l'eau dans les conduites fermées utilisant les méthodes par traceurs.

La série complète des normes sera la suivante :

- *Partie I : Généralités.*
- *Partie II : Méthode d'injection à débit constant, utilisant des traceurs non radio-actifs.*
- *Partie III : Méthode d'injection à débit constant, utilisant des traceurs radio-actifs.*
- *Partie IV : Méthode d'intégration (injection instantanée), utilisant des traceurs non radio-actifs.*
- *Partie V : Méthode d'intégration (injection instantanée), utilisant des traceurs radio-actifs.*
- *Partie VI : Méthode des temps de transit, utilisant des traceurs non radio-actifs.*
- *Partie VII : Méthode des temps de transit, utilisant des traceurs radio-actifs.*

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie la méthode d'injection à débit constant, utilisant des traceurs non radio-actifs, pour le mesurage du débit de l'eau dans les conduites fermées.

2 PRINCIPE

Le mesurage du débit par la méthode d'injection à débit constant se fonde sur une comparaison entre la concentration C_1 d'un traceur, introduit en continu avec un débit-volume connu q et la concentration des échantillons C_2 prélevés en un endroit déterminé situé au-delà de la distance de bon mélange. Cette distance de bon mélange se définit comme la distance minimale au niveau de laquelle la variation en concentration du traceur sur la section est inférieure à une valeur donnée, déterminée à l'avance (par exemple : 0,5 %). (Voir chapitre 6 de la partie I.)

Les débits du traceur au point d'injection et dans la section de mesurage sont égaux :

$$q C_1 + Q C_0 = (Q + q) C_2$$

où C_0 est la concentration initiale dans le courant de débit Q

d'où :

$$Q = q \left(\frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_0} \right)$$

En général, C_1 est beaucoup plus grand que C_2 , ce qui conduit à simplifier l'équation (1) comme suit :

$$Q = q \frac{C_1}{C_2 - C_0}$$

Lorsque C_2 est, par ailleurs, beaucoup plus grand que C_0 , on peut encore réduire cette équation, qui devient alors

$$Q = q \left(\frac{C_1}{C_2} \right)$$

Le débit Q peut donc être déterminé par comparaison de la concentration de la solution injectée avec celle des échantillons prélevés dans la conduite.

Afin d'accroître la précision, il est recommandé de préparer la solution étalon avec un rapport de dilution N_{st} qui doit être approximativement équivalent au rapport de dilution N que l'on peut atteindre dans l'échantillon prélevé dans la section de mesurage.

Les solutions étalons et les échantillons prélevés dans la section de mesurage doivent être comparés par des méthodes identiques, et l'on applique alors la formule

$$m = \frac{N}{N_{st}}$$

Le débit à déterminer peut être trouvé par la formule

$$Q = q m \overline{N_{st}}$$

3 CONDITIONS REQUISES

3.1 Traceur

Pour la méthode d'injection à débit constant, le traceur doit satisfaire aux conditions générales définies dans le paragraphe 5.1 de la partie I. Une liste de traceurs généralement utilisés est donnée au paragraphe 5.1.1 de cette partie I, leurs avantages par rapport aux traceurs radioactifs étant indiqués au paragraphe 5.2.1.3, et leurs avantages comparés au paragraphe 5.2.2 de la partie I.

3.2 Durée de l'injection

La durée de l'injection doit être telle qu'un régime permanent de concentration s'établit en tous les points de la section de mesurage pour une durée suffisante.

On doit obtenir un palier de concentration d'au moins quelques minutes.

Une durée d'injection convenable peut être déterminée par une injection préalable instantanée d'un traceur colorant tel que la fluorescéine, ou radio-actif. Pour un débit donné, l'observation du moment où apparaît et où disparaît le traceur (coloration ou activité) dans chaque section permet de tracer les courbes 1 et 2 de la figure.

Si l'on désire obtenir dans une section S de mesurage choisie un régime permanent de durée Δt , il suffit d'ajouter la durée Δt au temps t_1 correspondant à la disparition du traceur en ce point (sur la courbe 2) et de tracer par le point C obtenu une courbe 1' parallèle à la courbe 1 d'apparition de la coloration (ou activité). L'ordonnée à l'origine de cette courbe donne la durée que doit avoir l'injection pour obtenir un palier de concentration de durée Δt à la section S.

En pratique, pour obtenir un palier de durée Δt à la section S, on calcule la durée d'injection minimale nécessaire en ajoutant à cette valeur Δt le temps $t_2 = AB$ mis par un traceur injecté de façon instantanée pour passer en S.

L'intervalle de temps t_1 qui sépare le début de l'injection et le début du régime permanent se lit sur la courbe 2 (ordonnée du point B) et est obtenu directement par mesurage du temps séparant l'injection instantanée et la disparition du traceur dans la section S.

Dans le cas d'une injection centrale, d'un tronçon de mesurage rectiligne et d'un écoulement turbulent, le temps $t_2 = AB$ peut être évalué selon la relation

$$t_2 = \frac{6}{U} \sqrt{\frac{DX}{2}}$$

où

U est la vitesse moyenne de l'écoulement;

X est la distance au point d'injection;

D est le diamètre de la conduite;

La fraction de la concentration maximale restant après le temps t_2 donné par cette formule est 0,3 %.

Il est possible, si l'on ne fait pas d'injection préalable, de contrôler l'apparition du palier de concentration et donc la durée minimale d'injection en réalisant, pendant le mesurage proprement dit, des prélèvements et des analyses des échantillons permettant de suivre la variation de concentration dans le temps avec le même appareillage que celui du mesurage.

ISO 2975-2:1975

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/71816ac7-1084-4ff8-a57c-f58ee2679870/iso-2975-2-1975>

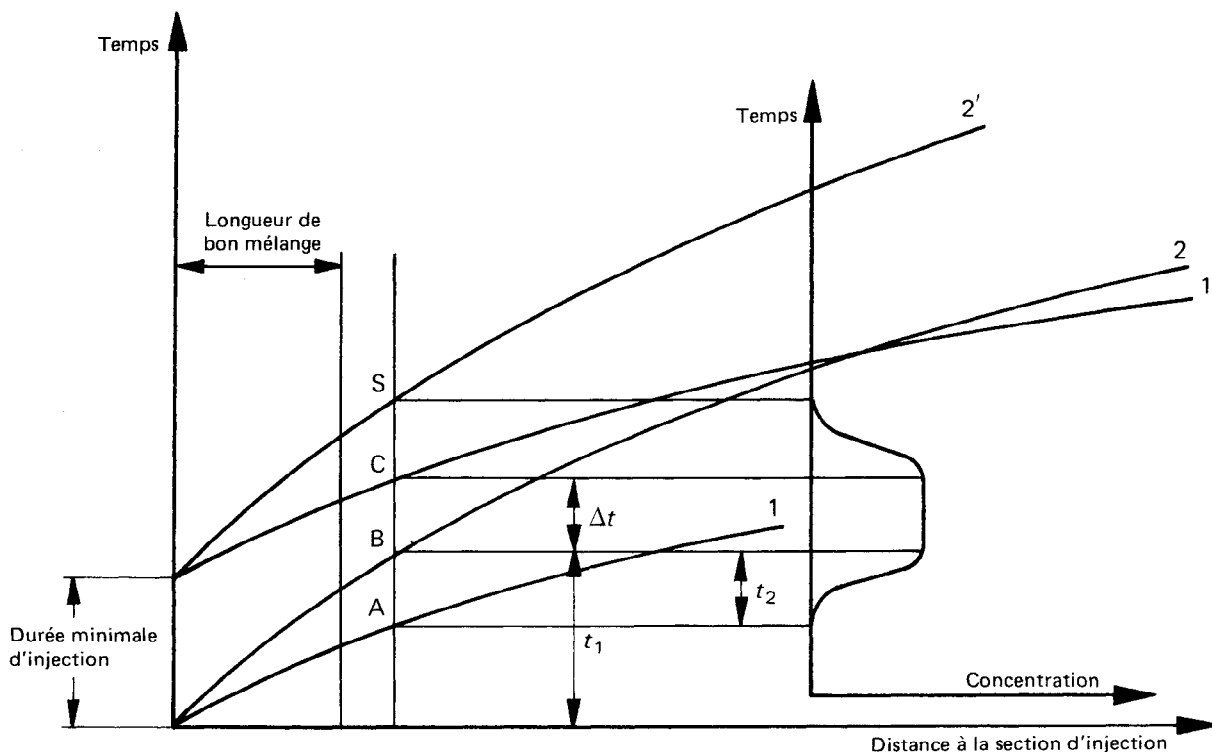


FIGURE – Détermination de la durée d'injection

4 CHOIX DU TRONÇON DE MESURAGE

4.1 Longueur de bon mélange

La longueur de bon mélange est définie au paragraphe 6.1 de la partie I, et elle peut être calculée théoriquement suivant le paragraphe 6.2.1 de la partie I. La figure 3 de cette partie indique la variation mesurée de la distance réelle de bon mélange en fonction de la précision recherchée dans le cas d'une injection centrale et dans le cas de trois autres méthodes d'injection. Des méthodes de réduction de la longueur de bon mélange sont décrites au paragraphe 6.3 de la partie I.

4.2 Vérifications expérimentales

Il est rarement possible, dans les conduites, de vérifier expérimentalement en un grand nombre de sections, l'homogénéité du mélange et la durée de passage du traceur, résultant d'une injection instantanée.

Aussi en pratique, l'expérimentation consiste

- a) à déterminer par un essai préalable dans le tronçon de mesure choisi, la durée minimale de l'injection (voir 3.2);
- b) à vérifier, si possible, lors du mesurage proprement dit, que le mélange est homogène, en prenant des échantillons en au moins deux points de la section de mesure. Dans le cas de mesures de haute précision (par exemple 0,2 %) il est nécessaire de vérifier l'homogénéité du mélange avant le mesurage proprement dit, lorsqu'il existe un doute sur la qualité de ce mélange;
- c) à observer chaque fois que cela est possible, en prélevant des échantillons dans une autre section située plus à l'aval, qu'il n'y a pas de différences systématiques entre les concentrations moyennes aux deux sections de mesure. Cette méthode permet notamment de vérifier que le traceur injecté n'est absorbé dans le tronçon de mesure ni par des produits en suspension dans le liquide, ni par les parois de la conduite.¹⁾

4.3 Pertes et apports

Les apports et pertes de liquide de même nature que le liquide du tronçon de mesure n'affectent pas les résultats à certaines conditions définies au paragraphe 6.5.1 de la partie I.

5 MODE OPÉRATOIRE

5.1 Préparation de la solution concentrée

Il est essentiel que la solution injectée soit homogène. Cette homogénéité peut s'obtenir par un brassage énergique au moyen d'un agitateur mécanique ou d'une pompe en circuit fermé. Il est recommandé de préparer la solution d'injection dans un réservoir distinct du réservoir d'alimentation avec

une eau filtrée par un procédé approprié. Si, néanmoins, le brassage est effectué dans le réservoir d'alimentation, celui-ci doit avoir une capacité suffisante pour qu'il n'y ait pas à ajouter de liquide ou de traceur pendant l'injection. Il est recommandé de prélever la solution à un certain niveau au-dessus du fond du réservoir et l'on prendra toutes précautions pour que des particules non dissoutes du traceur ne soient pas entraînées avec la solution injectée. Dans le cas d'une injection de longue durée, il y aura lieu de prendre toutes précautions nécessaires pour éviter une variation dans le temps de la concentration de la solution (par évaporation sous l'effet de la température ambiante, par exemple).

5.2 Injection de la solution concentrée

La solution concentrée doit être injectée dans la conduite à débit constant et pendant un temps suffisant pour obtenir un palier de concentration de durée satisfaisante dans la section de mesure (voir 3.2 et 4.2). De nombreux dispositifs peuvent être utilisés pour réaliser cette injection. Pour tous les dispositifs il doit être possible de contrôler :

- en permanence, l'étanchéité du circuit d'injection;
- la stabilité du débit d'injection pendant toute la durée d'injection. De ce point de vue, il y a lieu d'éliminer de la solution toutes les impuretés en suspension qu'elle pourrait contenir et susceptibles d'obstruer en partie ou totalement les circuits d'injection.

L'un des dispositifs utilisables est une pompe volumétrique entraînée par un moteur à vitesse constante.

5.3 Mesurage du débit d'injection

La précision avec laquelle le débit d'injection peut être mesuré dépend des appareils de mesure employés. La précision du dispositif utilisé est à faire intervenir dans l'évaluation de l'erreur globale de mesure du débit.

Des dispositifs différents de mesure peuvent être adoptés, mais ils doivent satisfaire à l'une des conditions suivantes :

- a) faire appel à un principe basé sur le mesurage de grandeurs fondamentales de masse, longueur, temps, entrant directement dans la définition de la grandeur débit.
- b) être étalonnés dans les conditions d'utilisation en mesurant des grandeurs fondamentales entrant dans la définition du débit (par exemple par capacité jaugée, par pesée, etc.);
- c) être installés et utilisés conformément aux spécifications d'une Norme Internationale permettant de calculer la précision obtenue.

Dans le cas de mesures de haute précision (par exemple 0,2 %) il est nécessaire de mesurer le débit d'injection conformément aux points a) et b).

1) Voir paragraphe 5.1 de la partie I.

Ces différents dispositifs peuvent soit fournir des valeurs instantanées du débit d'injection, soit permettre le calcul d'une ou plusieurs valeurs moyennes durant le temps d'injection.

5.3.1 Parmi les appareils satisfaisant à la première condition, on peut citer les pompes volumétriques ou les réservoirs étalonnés.

Les premières seront, de préférence, entraînées par un moteur électrique synchrone et la constance du débit injecté vérifiée par le mesurage de la fréquence du réseau qui l'alimente.

L'utilisation de la baisse de niveau dans un réservoir comme élément de mesurage du débit moyen nécessite l'étalonnage de ce réservoir suivant les règles admises pour ce type d'opération. S'il est effectué par mesurage des dimensions, il y a lieu de s'assurer que le remplissage ne provoque aucune déformation et que les surfaces horizontales sont mesurées sur un nombre de sections suffisant pour permettre de déterminer la relation entre la hauteur et le volume avec une erreur compatible avec la précision recherchée sur le débit.

Une autre méthode d'étalonnage consiste à déterminer la relation entre la hauteur et le volume, au moyen d'un récipient calibré dont le contenu est versé dans le réservoir principal et à mesurer les hauteurs successivement atteintes.

Le paragraphe 5.5 donne un exemple de calcul d'erreur.

5.3.2 Parmi les appareils satisfaisant à la deuxième condition, on peut citer les débitmètres à hélice et les compteurs volumétriques utilisés dans des conditions particulières (par exemple, absence de longueurs droites et de tranquilliseur pour un débitmètre à hélice) qui exigent un contrôle sur place. Dans ce cas, pour le calcul du débit d'injection, on prendra la moyenne de deux étalonnages faits avant et après l'essai qui ne devront pas différer d'une valeur supérieure à une valeur compatible avec la précision recherchée, par exemple 1 %.

5.3.3 Parmi les appareils satisfaisant à la troisième condition, on retrouve les débitmètres à hélice et les compteurs volumétriques, qui peuvent être utilisés sans étalonnage, dans la mesure où leur installation et leur utilisation respectent les règles admises.

5.4 Échantillons

Des échantillons doivent être prélevés :

- dans la conduite, pour vérifier pendant le mesurage que la concentration en traceur, qu'aurait eue le liquide circulant dans la conduite en l'absence d'injection, est constante;
- dans la conduite, pour déterminer la concentration en traceur dans la section de mesurage, vérifier l'homogénéité de la concentration en traceur dans la section de prélèvement et mettre en évidence le palier de concentration (voir 4.2);

– dans la solution injectée, pour contrôler l'homogénéité de la concentration (voir 5.1);

– dans la solution injectée, pour comparer la concentration du traceur dans la solution injectée à la concentration du traceur dans les échantillons prélevés dans la conduite.

En pratique on prélèvera :

– deux ou trois échantillons du liquide circulant dans la conduite en amont de la section d'injection pendant l'injection ou, si l'on craint des variations de la concentration de base le long du tronçon de mesurage, dans la section de prélèvement avant et après le passage de la solution;

– trois à cinq échantillons de la solution injectée à la sortie de l'appareil d'injection juste avant et juste après la période d'injection;

– au moins cinq échantillons de la solution diluée dans la conduite et si possible en au moins deux points de la section de mesurage, dont trois au minimum au même point répartis pendant le temps de passage du traceur.

5.5 Exemple de calcul d'erreur sur le débit d'injection

Dans cet exemple, on suppose que le traceur est injecté avec une pompe volumétrique entraînée par un moteur synchrone relié au réseau de distribution électrique dont on mesure la fréquence pendant la durée du mesurage.

Le débit d'injection de la pompe, 2,09 cm³/s à 50 Hz, a été déterminé avant et après les essais par des mesurages de comparaison avec une capacité jaugée, qui permettent de déterminer ce débit à $\pm 2 \sigma_d = 0,005$ cm³/s près (avec un intervalle de confiance de 95 %).

Au cours de l'essai, la fréquence mesurée est 49,9 Hz avec une erreur limite $\pm 2 \sigma_f = 0,1$ Hz.

L'erreur limite sur le débit sera alors

$$\frac{2 \sigma_q}{q} = 2 \sqrt{\left(\frac{0,0025}{2,09}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{49,9}\right)^2} = 0,3 \%$$

6 ERREURS DANS LA MESURE DE DÉBIT

Se reporter, pour la détermination des erreurs, au chapitre 7 de la partie I.

L'application des spécifications décrites dans la présente Norme Internationale permet d'obtenir une précision sur la mesure du débit de l'ordre de 1 % pour un mélange d'une homogénéité équivalant à cette précision et à condition de mesurer le débit d'injection avec une meilleure précision.

L'utilisation de cette méthode permet aussi d'obtenir une précision meilleure, dans les meilleures conditions.

Les indications données dans le chapitre 7 de la partie I sur les erreurs permettent, dans chaque cas, de définir la précision avec laquelle le mesurage est effectué.

7 MÉTHODES D'ANALYSE ACTUELLEMENT UTILISÉES POUR LES MESURES DE DÉBIT D'EAU

7.1 Méthode d'analyse colorimétrique

7.1.1 Principe

L'analyse colorimétrique est fondée sur la mesure du facteur de transmission de radiations monochromatiques à travers une cellule de verre qui contient l'échantillon à mesurer et sur la comparaison de ce facteur de transmission avec celui obtenu à travers des échantillons dont le rapport de dilution est connu (c'est-à-dire des solutions étalons). La longueur d'onde des radiations monochromatiques, normalement utilisée, correspond au maximum d'absorption du soluté considéré.

Le phénomène est régi par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon lc} \text{ ou } D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

où

I est l'intensité lumineuse transmise après passage à travers l'échantillon;

I_0 est l'intensité lumineuse de référence (intensité de la lumière incidente);

ϵ est le coefficient d'extinction, qui dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, ainsi que de la température et de la nature de l'absorbant;

c est la concentration des molécules ou des ions absorbant les radiations monochromatiques dans l'échantillon;

l est l'épaisseur de la substance absorbante;

D est la densité optique.

7.1.2 Étalonage du colorimètre

À partir de l'un des échantillons prélevés à la sortie de l'appareil d'injection, on réalise un jeu de solutions étalons (au moins quatre) ayant une dilution connue, voisine de la dilution obtenue dans la conduite.

À cet effet, un échantillon de la solution concentrée d'injection est dilué par une méthode volumétrique ou gravimétrique avec de l'eau prise dans la conduite en amont de la section d'injection.

Ces échantillons sont ensuite éprouvés au colorimètre, dont les indications sont portées sur une courbe en fonction du rapport de dilution.

Il est recommandé d'employer un colorimètre dont l'indication soit proportionnelle à la densité optique.

L'homogénéité de la solution injectée doit être vérifiée en diluant d'une manière identique différents échantillons et en les analysant successivement.

7.1.3 Utilisation du bichromate de sodium

Le bichromate de sodium ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est couramment utilisé pour l'application des méthodes de

dilution. Sa solubilité dans l'eau est élevée (600 g/l au moins) et elle est fonction de la température. Il répond à la plupart des conditions données au chapitre 5 de la partie I.

7.1.3.1 ANALYSE

L'analyse colorimétrique permet le mesurage de concentrations du bichromate de sodium pouvant atteindre 0,2 mg/l en utilisant un réactif de l'ion Cr^{6+} qui est la diphénylcarbazine. Ce réactif peut être utilisé sous les formes suivantes :

- diphénylcarbazine (cristallisé) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH})_2\text{CO}$: 0,25 g
+ acétone haute pureté (CH_3COCH_3) : 100 ml
- diphénylcarbazine (cristallisé) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH})_2\text{CO}$: 0,25 g
+ anhydride phtalique (cristallisé) $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$: 4,0 g
+ éthanol à 95 % (V/V) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : 100 ml

À 50 ml de l'échantillon à analyser, on ajoute de l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour obtenir une solution de pH environ 2,2, puis le réactif choisi.

L'action de ce réactif est suffisamment rapide en milieu acide pour que le mesurage colorimétrique puisse être fait environ 10 min après son introduction.

Le délai à respecter, entre l'introduction du réactif et de l'acide et l'instant de l'analyse colorimétrique, doit être le même pour tous les échantillons et les solutions témoins.

Le colorimètre doit être réglé, pour un maximum d'extinction sur une longueur d'onde de 540 nm. La densité optique est fonction linéaire de la concentration. Les solutions diluées de bichromate de sodium se modifiant avec le temps, il y a lieu de procéder à l'analyse dans les quelques heures qui suivent l'essai.

Au cas où un délai de quelques jours serait inévitable entre le prélèvement des échantillons d'une part, la préparation des dilutions étalon et leur analyse d'autre part, il convient de prendre les précautions suivantes compte tenu du risque d'instabilité des solutions de bichromate de sodium :

- les échantillons doivent être conservés dans l'obscurité,
- trois solutions étalons au moins, de dilution approximativement égale à celle des échantillons prélevés, doivent être faites sur place et conservées ensuite exactement dans les mêmes conditions que tous les autres échantillons.

Toute erreur provenant de modifications des échantillons avec le temps, peut être évaluée en comparant les solutions étalon de la même solution concentrée préparée à des moments différents. Cette précaution est particulièrement recommandée lorsque l'eau contient des matières organiques susceptibles de réduire le bichromate de sodium.

7.1.3.2 EXEMPLE DE CALCUL D'ERREUR SUR LE RAPPORT DE DILUTION

Dans cet exemple, on suppose que le mesurage a été effectué par injection d'un débit q de $20,73 \text{ cm}^3/\text{s}$ d'une solution de bichromate de sodium d'une concentration voisine de 125 g/l . Dix échantillons ont été prélevés à l'aval, dans une section de la conduite où le bon mélange a été supposé réalisé à mieux que 1% . Pour chacun de ces échantillons, le rapport de la concentration à la concentration de la solution mère injectée est déterminé par analyse colorimétrique en réalisant les opérations suivantes :

- dilution d'un échantillon de la solution mère recueilli au moment du mesurage avec de l'eau de la conduite, pour obtenir sept solutions témoin dont les concentrations sont respectivement 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11×10^{-6} fois la concentration de la solution injectée.
- traitement des échantillons prélevés et des solutions témoins par le réactif à la diphenylcarbazine et passage dans un colorimètre en suivant strictement la méthode définie ci-dessus. Les lectures au colorimètre (mesurage du déplacement d'un coin de verre de densité optique neutre interposé sur un trajet lumineux traversant la solution à analyser et éclairant une cellule photo-électrique, pour maintenir à la graduation zéro l'aiguille d'un galvanomètre en montage différentiel entre cette cellule et une cellule de référence) ont été les suivantes :

Solutions témoins :

Rapport de dilution $n \times 10^{-6}$	Lecture graduation
0	80,5
5	115
6	122
7	129
8	136
9	142,5
10	149,5
11	157

Échantillons prélevés :

n°	Lecture graduation
1	130,75
2	131
3	131
4	132
5	132,5
6	132,5
7	132
8	132,5
9	132,5
10	132,5

L'analyse des solutions témoins permet de tracer la courbe de réponse à la dilution du colorimètre, courbe à partir de laquelle, par report des lectures obtenues par analyse des échantillons prélevés, est obtenu le rapport de concentration recherché.

Pour déterminer l'erreur limite sur le résultat obtenu, faisons l'hypothèse que la méthode d'analyse a été scrupuleusement respectée et que les seules erreurs qui sont à prendre en compte sont celles qui affectent la détermination des rapports de dilution des solutions témoins et les lectures au colorimètre :

a) *Erreur sur la courbe de réponse du colorimètre*

La distribution théorique des écarts des points mesurés à la courbe théorique peut être déduite de la distribution théorique des erreurs sur le rapport de dilution et sur les lectures au colorimètre.

- Erreur sur les rapports de dilution n

Les solutions témoins ont été obtenues en diluant, à l'aide de pipettes de 25 et 20 cm^3 et ballons de 500 cm^3 , dans les rapports $25/500$ puis $20/500$ et en délivrant, à l'aide d'une microburette, des volumes convenables de cette première solution dans des échantillons de 20 cm^3 d'eau de la conduite.

- Écart-type sur les volumes mesurés avec pipette 20 cm^3 : $0,07\%$
- Écart-type sur les volumes mesurés avec pipette 25 cm^3 : $0,06\%$
- Écart-type sur les volumes mesurés avec ballon de 500 cm^3 : $0,06\%$

- Écart-type sur les volumes délivrés par la microburette : $0,25\%$ d'où, par combinaison quadratique, l'erreur limite sur les rapports de dilution n :

$$\frac{2\sigma_n}{n} = 2 \left[\left(\frac{0,07}{100} \right)^2 + \left(\frac{0,06}{100} \right)^2 + \left(\frac{0,06}{100} \right)^2 + \left(\frac{0,06}{100} \right)^2 + \left(\frac{0,25}{100} \right)^2 \right]^{1/2} = 0,56\%$$

- Erreur sur les lectures au colorimètre c

L'utilisation judicieuse de la « méthode de zéro » permet d'éliminer les erreurs systématiques d'infidélité et de ne tenir compte que des erreurs aléatoires de sensibilité et de lecture qui sont, pour les appareils usuels, de l'ordre de 1 graduation du bouton de déplacement du coin de verre.

Exprimée en valeur de rapport de dilution, l'erreur limite correspondante est :

$$2\sigma_c = \frac{11}{76,5} \times 10^{-6} = 0,15 \times 10^{-6} \text{ soit } 1,25 \text{ à } 3\% \text{ en valeur relative suivant la valeur du rapport de dilution réalisé.}$$

— Erreur limite sur la courbe de réponse

La dispersion autour de la droite théorique est la combinaison des dispersions dues à la réalisation des dilutions et aux lectures au colorimètre :

Si un très grand nombre de mesurages sont réalisés, 95 % des points observés se trouveront à une distance de la courbe théorique (comptée en rapport de dilution) inférieure à :

$$2 \sigma_r = 2 \sqrt{\sigma_n^2 + \sigma_c^2}$$

soit, pour le rapport de dilution $7,5 \times 10^{-6}$, dans un intervalle de :

$$7,5 \times 10^{-6} \pm 2 \sigma_r \text{ ou } (7,5 \pm 0,16) 10^{-6}$$

— Test de la validité des hypothèses faites pour les points expérimentaux :

La droite des « moindres carrés » des 8 valeurs expérimentales a pour équation

$$n = 0,144 c - 11,53$$

où

n est le rapport de dilution exprimé en 10^{-6} ;

c est la lecture au colorimètre.

Une estimation de « l'écart-type lié » de la distribution des points expérimentaux autour de cette droite peut être calculée à partir des écarts entre les valeurs expérimentales de n et les valeurs calculées par l'équation (2) pour les valeurs expérimentales de c , soit $0,183 \times 10^{-6} = s_{nc}$.

Pour une lecture au colorimètre c_0 de 132,5 (échantillon n° 5), l'intervalle de confiance de 95 % pour le rapport de dilution est donc

$$n_0 \pm s_{nc} \frac{t}{\sqrt{N-2}} \sqrt{1 + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sigma_c^2}}$$

où

$$n_0 = 0,144 c_0 - 11,53$$

t est la valeur de la variable de Student pour $(N - 2)$ degré de liberté;

c et σ_c^2 sont respectivement la moyenne et la variance des N lectures au colorimètre utilisées pour étalonner le colorimètre, soit :

$$7,55 \pm 0,183 \frac{2,44}{\sqrt{6}} \times \sqrt{1,025} \text{ ou } (7,55 \pm 0,184) 10^{-6}$$

valeur très voisine de celle trouvée ci-dessus, ce qui justifie les hypothèses faites et constitue une forte présomption de bonne réalisation de l'analyse colorimétrique.

b) Erreur limite sur la valeur du rapport de dilution d'un échantillon prélevé

Cette erreur résulte de la combinaison de l'erreur due à la lecture sur le colorimètre relative à l'échantillon et de l'erreur due au report sur la courbe expérimentale, soit :

$$2 \sigma_n = 2 \sqrt{(0,092 \times 10^{-6})^2 + (0,075 \times 10^{-6})^2} = 0,24 \times 10^{-6}$$

$$\text{soit } \frac{0,24}{7,5} = 3,2 \%$$

c) Erreur limite sur la valeur moyenne du rapport de dilution de dix échantillons prélevés

L'erreur trouvée ci-dessus est celle correspondant à un seul échantillon prélevé. L'erreur limite sur la dilution moyenne obtenue à partir de plusieurs échantillons sera inférieure. Cependant, il faut noter que la dispersion des valeurs lues au colorimètre pour les dix échantillons prélevés peut n'être pas due à la seule erreur de lecture sur cet appareil, mais aussi aux écarts sur la qualité du mélange dans la conduite, la constance du débit d'injection, la stabilité des différents échantillons prélevés entre les instants de prélèvements et d'analyses, etc. S'ils sont négligeables, l'erreur limite sur le rapport de dilution moyenne de dix échantillons prélevés sera

$$2 \sigma = 2 \sqrt{(0,092 \times 10^{-6})^2 + \frac{(0,075 \times 10^{-6})^2}{10}}$$

$$= 0,18 \times 10^{-6}$$

$$\text{soit } \frac{0,18}{7,5} = 2,4 \%$$

7.1.3.3 MÉTHODE DE RÉOXYDATION

Le risque de réduction du traceur est toujours possible, mais ne se présente pas fréquemment. Une analyse chimique préalable de l'eau permet d'évaluer cette possibilité.

En cas de réduction éventuelle, la méthode de réoxydation est recommandée, elle permet d'éliminer cette source d'erreur systématique.

7.1.3.4 CAS OÙ L'EAU EST CHARGÉE DE MATIÈRES EN SUSPENSION

Si l'eau n'est pas parfaitement limpide et contient en suspension des matières solides, plusieurs cas sont à considérer :

a) si une simple décantation suffit à clarifier les échantillons, on dispose dans ce cas les dilutions témoins faites avec l'eau de la conduite et les échantillons prélevés dans des récipients identiques et on les fait décanter pendant des temps égaux jusqu'à obtention d'une clarification satisfaisante;

b) si la décantation ne suffit pas à clarifier l'eau, on peut alors filtrer sous vide échantillons et dilutions témoins en utilisant des filtres en matière plastique à porosité de 1 μm . Il est alors nécessaire d'utiliser un