

# Jaugeage chimique des cours d'eau à l'aide d'électrode ionique spécifique

Autor(en): **Müller, Imre**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Wasser Energie Luft = Eau énergie air = Acqua energia aria**

Band (Jahr): **69 (1977)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-941471>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Imre Müller

## Introduction

Les différentes méthodes de jaugeages chimiques consistent à injecter dans le cours d'eau une quantité donnée de substance, puis la redoser assez loin, en aval, en déterminant le degré de dilution. Deux procédés sont actuellement utilisés.

**Jaugeage par injection à débit constant.**

La solution concentrée ( $C_1$  g/l) est injectée à débit constant ( $q$  l/s) dans le cours d'eau, pendant un temps suffisamment long pour obtenir un palier de concentration ( $C_2$  g/l) dans la rivière.

Le débit est donné par l'équation:

$$Q = q C_1 / C_2$$

**Jaugeage par intégration.**

La solution concentrée ( $C_1$  g/l), d'un volume connu ( $V$ ), est injectée d'une manière quelconque dans le cours d'eau. Pendant le temps de passage ( $T$ ) de la substance, la concentration des échantillons successifs, pris en aval, varie dans le temps ( $c_2$  g/l à l'instant  $t$ ). L'intégration de ces valeurs donne une concentration moyenne ( $C_2$  g/l). Le débit est donné par l'équation:

$$Q = VC_1 / \int_0^T c_2 dt = VC_1 / C_2 T$$

Les deux procédés sont devenus importants pour le jaugeage des cours d'eau torrentiels, mais l'expérience a montré qu'ils sont également utilisables pour jauger des rivières calmes dont le débit peut parfois être important (André 1969).

Les traceurs les plus utilisés sont le bichromate de soude, les rhodamines et le chlorure de lithium. Ces substances présentent l'inconvénient d'être toxiques, salissantes ou onéreuses. Leur dosage se fait au laboratoire, ce qui nécessite stockage et transport des échantillons.

## Méthodes électrochimiques pour le dosage des cations et anions

Depuis la découverte du comportement électrochimique de certaines membranes de verre en fonction de la concentration des ions  $H^+$ , la technologie a réussi à développer toute une gamme d'électrode ionique spécifique. Si on plonge une électrode spécifique dans une solution où se trouve des sels dissociés en cations et en anions, il s'établit à la surface de l'électrode un potentiel qui est proportionnel au logarithme de l'activité des ions libres pour lesquels l'électrode est sélective. La relation entre l'activité des ions et le potentiel qui en résulte est exprimé par la loi de Nernst:

$$E = E_0 + 2,3 (RT / ZF) \log A_i$$

$E$  Potentiel total du système

$E_0$  Potentiel constant qui dépend de l'électrode spécifique et de l'électrode de référence

$2,3 (RT/ZF)$  = facteur de Nernst

$T$  température absolue

$R$  constant universel des gaz parfaits

$F$  constant de Faraday

$Z$  Charge de l'ion mesuré (exprimé en valeur algébrique)

$A_i$  Activité de l'ion mesuré

L'activité et la concentration sont reliées par l'équation suivante:

$$A_i = \gamma C_i$$

$A_i$  activité de l'ion en solution

$\gamma$  coefficient d'activité

$C_i$  concentration de l'ion

(Pour les solutions diluées, c'est-à-dire au-delà de  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  mole/litre, l'activité et la concentration prennent des valeurs très proches.)

On commercialise actuellement un grand nombre d'électrodes qui sont sélectives pour tel ou tel cation ou anion, ou bien qui mesurent l'activité d'un certain groupe d'ions dans un ordre de sélectivité défini (Cammann 1973).

## Technique de mesure à l'aide d'électrode ionique spécifique

L'électrode ionique spécifique est montée en parallèle avec une électrode de référence sur un Ion-mètre (pH-mètre — millivolt-mètre). Après avoir mesuré le potentiel électrochimique de quelques solutions-étalon dont la teneur en substance dissoute est connue, on dessine une courbe d'étalonnage. L'échantillon à concentration inconnue est mesuré, puis le potentiel obtenu est rapporté à la courbe d'étalonnage.

## Choix d'une substance pour être injectée dans des cours d'eau

Les substances susceptibles d'être utilisées pour effectuer des jaugeages chimiques ne devraient pas être toxiques, ni polluantes. De plus elles doivent être facilement solubles et peu coûteuses. Le sel de table (NaCl) semble assez bien satisfaire ces exigences.

## Choix d'une électrode

Les deux ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  peuvent être mesurés par les électrodes, mais le sodium est détectable en beaucoup plus petite quantité ( $10^{-6}$  mole/litre). Parmi les très nombreuses électrodes ioniques spécifiques disponibles pour mesurer l'activité de l'ion  $Na^+$ , la préférence sera accordée à l'électrode qui a le temps de réponse le plus court.

Les jaugeages ont été exécutés avec l'appareillage suivant: Ionanalyzer Orion, Model 407; Electrode Tacussel, Type Pme; Electrode de référence Tacussel RDJ/C8; Potentiographe: Servogor M (Goerz); Micro-burette: Metrohm E 457.

## Méthodes de jaugeage

### Jaugeage par injection à débit constant

L'électrode ionique spécifique et l'électrode de référence sont plongées dans le cours d'eau et branchées sur l'ion-mètre portatif. Sur ce dernier, on peut encore connecter un potentiographe portatif. La solution du sel (NaCl à concentration connue) est ensuite injectée à débit constant en amont des électrodes. Avant de faire couler la solution de sel dans le cours d'eau, l'ion-mètre est réglé sur zéro millivolt et l'avancement du papier est enclenché. Pendant l'injection, le potentiel augmente puis se stabilise, ce qui signifie que le palier de saturation est atteint. Ce potentiel électrochimique correspond à une quantité de sodium qui peut être facilement déterminée en rajoutant, à l'aide d'une micro-burette, des quantités connues de sodium à un litre d'eau puisé en amont du poste d'injection. La dilution peut donc être calculée et le débit déterminé sur place.

## Jaugeage par intégration

Le même dispositif en électronique qui vient d'être décrit sert également pour cette méthode. La détection étant continue dans le temps, l'enregistrement saisira la variation de l'activité de  $\text{Na}^+$  en fonction du temps. Après avoir réglé l'ion-mètre et le Potentiographe sur zéro, on injecte instantanément, en amont des électrodes, une quantité de sel pesée exactement, et dissout dans de l'eau. La distance entre le lieu d'injection et de détection sera choisie en fonction de la vitesse d'écoulement et la possibilité d'obtenir un mélange homogène avec les masses d'eau en présence. Les figures 1 et 2 indiquent l'allure d'un enregistrement correct, puis par manque d'homogénéisation l'aspect d'une courbe incorrecte.

La courbe enregistrée correspond à la variation de la concentration en fonction du temps. La corrélation entre la différence de concentration ( $\Delta C_t$ ) et la quantité de substance injectée (M) dans un liquide en écoulement est donnée par l'équation générale de Pungor 1975:

$$\int_0^{\infty} K \Delta C_t V dt = M$$

K constant stoïchiométrique

$\Delta C_t$  est égal à  $(C_t - C_0)$

$C_t$  est la concentration actuelle

$C_0$  est la concentration initiale du liquide en mouvement

V est le débit (ml/min)

Pungor, 1975, formule également la réponse d'une électrode ionique spécifique pour un ion monovalent:

$$\Delta E_t = S \ln \left[ 1 + \frac{\Delta C_t}{C_0 + \sqrt{L} + \sum_{i=0}^n K_i a_i} \right]$$

où S est la pente électrochimique de l'électrode

$\Delta E_t$  est le changement du potentiel dû à l'injection

$a_i$  est l'activité de l'ion i

$K_i$  est la constante de sélectivité pour l'ion i

L est le produit de solubilité du précipité incorporé à l'électrode.

La résolution de l'équation est possible par ordinateur, mais pour des travaux hydrologiques la solution graphique est préférable. Ceci consiste en la somme des valeurs régulièrement choisies sur la courbe ( $\text{Na}^+$  en mg/l) divisée par le temps de passage (en seconde) du nuage de

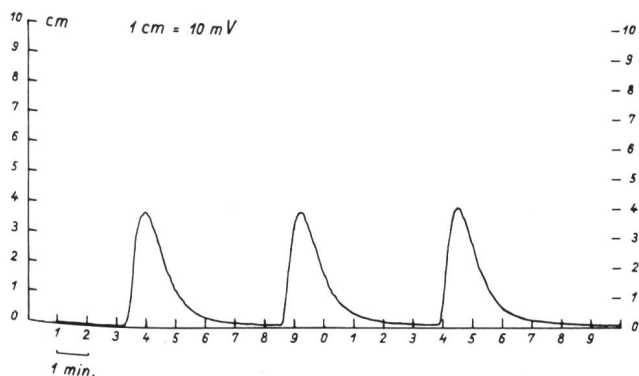


Figure 1. Courbes d'activité de l'ion  $\text{Na}^+$  enregistrées par potentiographe portatif lors de trois jaugeages successifs exécutés dans des conditions identiques (Méthode par intégration). Les courbes traduisent la parfaite reproductibilité de la méthode.

En abscisse: le temps (avancement du papier 10 mm/min);  
En ordonnée: le potentiel électrochimique en mV (les pics correspondent à une augmentation de 2 mg/l de  $\text{Na}^+$  par rapport à la concentration initial du cours d'eau).

sodium. On transforme ainsi la courbe obtenue par enregistrement en concentration moyenne de l'ion  $\text{Na}^+$  pendant le temps de passage du sel dans le cours d'eau. On obtient donc tous les éléments pour calculer le débit:

$$Q = VC_1 / C_2T$$

## Jaugeage par injection instantanée et par pompage simultané

Au lieu de détecter la variation de l'activité de l'ion  $\text{Na}^+$  dans le cours d'eau, on peut avantageusement le mesurer dans un tout petit récipient qui sera alimenté par pompage à débit constant. (L'expérience montre qu'une petite pompe à main suffit pour obtenir de bons résultats.) L'électrode effectue alors des mesures dans une série d'échantillons que la pompe tire du ruisseau. Comme précédemment, les appareils sont réglés sur zéro milli-volt, puis on injecte instantanément le sel et on commence à pomper. Aussitôt que l'aiguille de l'ion-mètre se déplace en indiquant l'arrivée du sodium injecté, on commence à recueillir l'eau du pompage dans un récipient (voir figure 3). Quand le potentiel reprend sa valeur initiale, c'est-à-dire l'aiguille retourne à zéro, on arrête le pompage. L'eau recueillie dans le récipient contient la valeur moyenne de  $\text{Na}^+$  recherchée, puisqu'elle représente la somme des quantités de sodium dans les échantillons successifs en fonction du temps. L'enregistrement de la courbe bien qu'utile, n'est donc même pas indispensable, mais dans ce cas le temps doit être chronométré.

Cette méthode permet d'éviter les calculs d'intégration de la courbe. La détermination de la quantité de sodium dans l'eau du pompage est simple: on ajoute avec une micro-burette des quantités connues de sodium à un litre d'eau, pris en amont du lieu d'injection, jusqu'à l'obtention du même potentiel qu'on détecte dans l'eau de pompage. Le débit se calcule comme précédemment.

### Précision

La précision de la détection électrochimique dépend avant tout de l'appareillage utilisé, de la qualité des électrodes et de la teneur du cours d'eau en ions interférants. La quantité de sel injectée joue également un grand rôle. Des mesures comparatives sont actuellement à l'essai, avec les autres méthodes de jaugeage devenues classiques.

Avantages de la méthode de jaugeage à l'aide d'électrode ionique spécifique: Contrôle in situ et en continu de la vie du traceur dans le cours d'eau; (qualité de mélange, palier

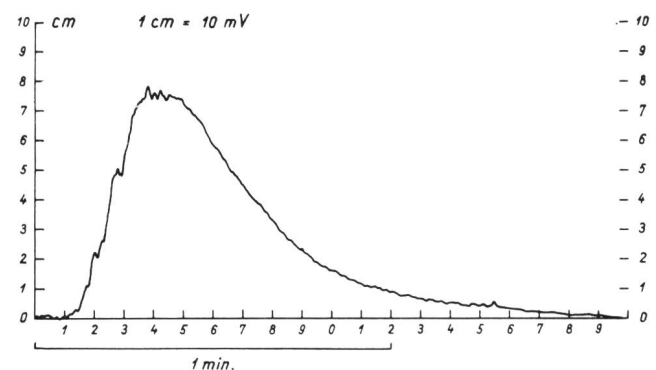


Figure 2. Courbe d'activité de l'ion  $\text{Na}^+$  enregistrée par potentiographe portatif. L'irrégularité de la courbe traduit la mauvaise répartition du sodium dans le cours d'eau. Le contrôle in situ et en continu permet de détecter l'insuffisance de l'homogénéisation de la substance injectée.

En abscisse: le temps (avancement du papier 120 mm/min);  
en ordonnée: le potentiel électronique en mV.



Figure 3. Dispositif de jaugeage composé d'un potentiographe portable et d'un Ion-mètre munis d'une électrode ionique spécifique et d'une électrode de référence. Un équipement de pompage manuelle complète cette installation légère et très mobile sur le terrain. Poids: 6 kg; encombrement: le tout rentre dans un sac à dos.

de saturation, etc.); l'obtention d'un document écrit dont le dépouillement peut être différé; grande rapidité dans les opérations sur le terrain. Poids et encombrement modestes de l'installation.

#### Désavantages

Au-dessous de zéro degré, l'installation ne fonctionne pas; (chauffage — Camping gaz — toutefois possible);

dans les eaux très polluées, les mesures deviennent moins précises à cause des interférences ( $\text{NH}_4^+$ ); matériel fragile et délicat, qui demande des opérateurs initiés.

## Conclusions

Les jaugeages chimiques (méthode par injection à débit constant, méthode par intégration) peuvent être avantageusement exécutés à l'aide d'électrodes ioniques spécifiques. Celles-ci permettent le contrôle *in situ* et en continu de l'activité de cations ou anions injectés dans la rivière. Le traceur choisi est le sel de table ( $\text{NaCl}$ ) parce que non toxique et peu coûteux. En appliquant la méthode par intégration, l'enregistrement de la courbe de l'activité de  $\text{Na}^+$  et l'intégration de celle-ci peuvent être évités, si un pompage à débit constant recueille l'eau de la rivière pendant le temps de passage du sel. Dans l'eau de pompage, une seule mesure électrochimique suffit pour déterminer sur place la concentration moyenne de  $\text{Na}^+$  correspondant au temps de passage du sel. Que l'on utilise l'une ou l'autre des deux méthodes proposées, le débit peut être déterminé sur le lieu de l'opération.

#### Remerciements

Mes remerciements vont à Kiss T. (Institut de Chimie physique de l'Université de Fribourg) et à Kiraly L. (Institut de Géologie de l'Université de Neuchâtel) pour leurs suggestions et critiques stimulantes.

#### Bibliographie

- André, H. (1960): Méthodes chimiques de dilution. Procédé par intégration. Mémoires et travaux de la S. H. F. «La Houille Blanche» no B, p. 833—846.
- André, H. (1969): Méthodes par traceurs utilisés en 1969 pour la mesure des débits des liquides. «La Houille Blanche» no 5, p. 535—539.
- Cammann, K. (1973): Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York.
- Pungor, E., Toth, K., Nagy, G. (1975): Ion-selective electrodes. Applications in Environmental Analysis. «Hungarian Scientific Instruments» 35/1—12.
- Roche, M. (1963): Hydrologie de surface. Gauthier-Villars, Paris.

Adresses de l'auteur: Imre Müller, Université de Neuchâtel, Centre d'Hydrogéologie, rue Emile-Argand 11, 2000 Neuchâtel, et Université de Fribourg, Institut de Géologie, 1700 Fribourg.

## Littauer Gewässerverschmutzung differenziert Verursacherhaftung

Roberto Bernhard

DK 551.493:347.51

### Tankrevisorenpflichten

Im November 1973 flossen in der luzernischen Gemeinde Littau aus schadhafte Leitungen der Tankanlage einer Oelheizung 10 000 bis 20 000 Liter Heizöl ins Erdreich. Das Grundwasser wurde verschmutzt, so dass die in der Nähe gelegene Grundwasserfassung, die zwei Drittel des Wasserbedarfs der Gemeinde Littau deckt, stillgelegt und das fehlende Wasser aus einem Pumpwerk der Stadt Luzern bezogen werden musste. Straf- und Kostenfolgen dieses Zwischenfalls sind nunmehr bundesgerichtlich beurteilt worden.

Die Tankanlage war am 5. Dezember 1972 von einer Fach-equipe revidiert worden. Der Equipenchef unterliess es dabei, die Leitungen in Augenschein zu nehmen. Dadurch blieb deren starke Verrostung, die auf ein verborgenes Leck hätte schliessen lassen, unbeachtet. Die Luzerner Justiz sprach den Equipenchef der fahrlässigen Verunreinigung von Trinkwasser nach Artikel 234, Absatz 2, des Straf-

gesetzbuches (StGB) schuldig. Sie büsste ihn mit 500 Franken. Die Busse kann bei Bewährung nach zwei Jahren im Strafregister gelöscht werden. — Diese Verurteilung focht der Equipenchef erfolglos beim Bundesgericht an. Dessen Kassationshof wies sowohl eine staatsrechtliche Beschwerde wie eine eidgenössische Nichtigkeitsbeschwerde des Gebüssten ab. Das Nachfolgende ergibt sich aus dem Nichtigkeitsurteil.

#### Druckprobe sichtbarer Leitungen genügt nicht

Danach hat Artikel 234 StGB den Vorrang vor den Strafbestimmungen im Gewässerschutzgesetz. Der Beschwerdeführer bestritt seine Schuld mit der Behauptung, die Bundesgesetzgebung verlange lediglich, dass die Leitungen durch Druckprobe geprüft würden. Eine Besichtigung sei nicht vorgeschrieben. Die Verordnung zum Schutze der Gewässer gegen Verunreinigung durch wassergefährdende Flüssigkeiten (VWF) schreibt jedoch in Artikel 37, Absatz 1, Buchstabe b, vor, dass die Revision einer Tank-