

Estimation simultanée et en ligne de nitrates et nitrites par identification spectrale UV en traitement des eaux usées

ABSTRACT

Simultaneous and on-line estimation of nitrates and nitrites by UV spectral identification in waste water treatment.

Pursuant to the EU Water Framework Directive, the member states must restore a good ecological and chemical status of the surface water bodies within 15 years. As regards the nitrogen compounds, the threshold values not to be exceeded in the natural environment have been set to 2 mg.L⁻¹, 0.5 mg.L⁻¹, 0.3 mg.L⁻¹ et 50 mg.L⁻¹ for Kjeldahl nitrogen (NK), ammonia nitrogen (NH₄⁺), nitrite nitrogen (NO₂⁻) and nitrate nitrogen (NO₃⁻) respectively. Achieving these quality objectives implies that the wastewater treatment plant operators can control and monitor the concentrations of both nitrate and nitrite nitrogen in discharged water. Now, whereas the UV-type measuring apparatuses in current use enable to record the values for both species, they are not suitable for discriminating them. Against that background, the scientists from the Université Technologique de Compiègne and the Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne have launched a study for testing and improving the on-line measuring apparatuses for NO₃⁻ / NO₂⁻. As a matter of fact, a prototype on-line spectrophotometer discriminating the specific concentrations of nitrates and nitrites was tested and validated under actual operating conditions in a SIAAP's treatment plant (Seine Centre - Colombes - 800000 equivalent inhabitants). As evidenced by the results, there were good correlations between the estimated and experimental values ranging from 0.5 to 18 mg-N.L⁻¹ for nitrates and from 0.5 to 5 mg-N.L⁻¹ for nitrites. The discrimination between the nitrate and nitrite contents stems from the mathematical treatment of the UV spectrum rather than the resolution of the spectrophotometer. The outcome of the optimization and improvement of the spectral identification software has been weighed against the globally similar results given by such identification methods as PCR (Principal Component Regression) and PLS (Partial Least Squares).

KEYWORDS : Nitrates, nitrites, on-line record, UV spectrophotometer, biofiltration, dénitrification.

H.N. Pham, S. Mottelet, O. Schoefs, A. Pauss,
Université de Technologie de Compiègne

Centre de Recherche Royallieu

V. Rocher, C. Paffoni, F. Meunier, S. Rechdaoui,

SIAAP - Direction du Développement

et de la Prospective

S. Azimi, SIAAP - Usine Seine Centre

La Directive-cadre sur l'Eau impose aux États membres de l'Union européenne de restaurer le bon état écologique et chimique des masses d'eau superficielle dans un délai de 15 ans. Dans le cas des composés azotés, les seuils à ne pas dépasser dans le milieu naturel ont été fixés à 2 mg.L⁻¹, 0,5 mg.L⁻¹, 0,3 mg.L⁻¹ et 50 mg.L⁻¹, respectivement pour l'azote Kjeldahl (NK), l'azote ammoniacal (NH₄⁺), l'azote nitreux (NO₂⁻) et l'azote nitrique (NO₃⁻). L'atteinte de ces objectifs de qualité suppose que les traiteurs d'eau usée soient capables de maîtriser et de contrôler les concentrations en azote nitrique et nitreux dans les eaux de rejet des stations d'épuration. Or, si les dispositifs de mesure UV actuellement utilisés permettent de mesurer ces deux espèces, ils ne permettent pas de les discriminer. Dans ce contexte, les équipes de chercheurs de l'Université Technologique de Compiègne et du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne ont mené une étude visant à tester et améliorer les dispositifs de mesure en ligne des NO₃⁻ / NO₂⁻. Plus précisément, un spectrophotomètre en ligne prototype discriminant les concentrations spécifiques en nitrates et nitrites a été testé et validé en conditions réelles sur une station d'épuration du SIAAP (Seine Centre - Colombes - 800000 eq-habitants). Les résultats obtenus ont montré de bonnes corrélations entre les valeurs estimées et expérimentales, dans la gamme de 0,5 à 18 mg-N.L⁻¹ pour les nitrates et de 0,5 à 5 mg-N.L⁻¹ pour les nitrites. La discrimination entre les teneurs de nitrates et nitrites provient plus du traitement mathématique du spectre ultra-violet que de la résolution du spectrophotomètre. L'optimisation et l'amélioration du logiciel d'identification spectrale sont étudiées, au regard des méthodes d'identification du type PCR (Principal Component Regression) et PLS (Partial Least Squares), qui donnent des résultats globalement comparables.

Ces 20 dernières années, la réglementation concernant le traitement des eaux usées et la qualité des eaux rejetées dans le milieu naturel a fortement évolué. Ainsi, dès 1991, l'application de la Directive européenne

sur la collecte, le traitement et le rejet des Eaux Résiduaires Urbaines (DERU, 21 mai 1991), a conduit les États membres de l'Union européenne à définir des zones

MOTS-CLÉS : Nitrates, nitrites, mesure en ligne, spectrophotomètre UV, biofiltration, dénitrification.

sensibles à l'eutrophisation dans lesquelles les rejets de phosphore et d'azote devaient être réduits. Plus précisément, les stations d'épuration de moyenne et grande tailles (charge brute reçue quotidiennement supérieure à 6 000 kg de matière organique facilement biodégradable, approximée par la Demande Biochimique en Oxygène à 5 jours), implantées dans ces zones, ont dû mettre en place des traitements permettant, soit de ne pas dépasser des concentrations en azote (azote global – NG) et phosphore (phosphore total – PT) de 10 mg-N.L⁻¹ et 1 mg-P.L⁻¹ dans les eaux rejetées, soit d'éliminer respectivement 70 et 80 % des pollutions azotée et phosphorée acceptées sur la station (Arrêté du 22 décembre 1994). Plus récemment, la Directive-cadre sur l'Eau (décembre 2000) a imposé aux États membres de l'Union européenne de restaurer le bon état écologique (physico-chimique et biologique) et chimique (substances prioritaires) des masses d'eau superficielle dans un délai de 15 ans. Le bon état physico-chimique a été défini et des concentrations à ne pas dépasser dans les eaux superficielles ont été fixées pour les paramètres physiques (oxygène, température) et les nutriments (carbone, azote, phosphore). Dans le cas des composés azotés, les seuils à ne pas dépasser ont été fixés à 2 mg.L⁻¹, 0,5 mg.L⁻¹, 0,3 mg.L⁻¹ et 50 mg.L⁻¹ respectivement pour l'azote Kjeldahl (NK), l'azote ammoniacal (NH₄⁺), l'azote nitreux (NO₂⁻) et l'azote nitrique (NO₃⁻). Cet accroissement des exigences réglementaires a conduit les collectivités en charge du traitement des eaux résiduaires urbaines à moderniser leurs usines afin de disposer de filières de traitement capables d'éliminer de manière efficace le carbone, l'azote et le phosphore des eaux usées. En particulier, des efforts importants ont été consentis afin d'intégrer dans les filières de traitement des eaux des unités de traitement biologique de l'azote permettant l'oxydation de l'azote ammoniacal en azote nitrique (étape de nitrification) puis sa réduction en azote gazeux (étape de dénitrification). Le pilotage et la surveillance du fonctionnement de ces usines modernes, construites pour répondre à l'accroissement des exigences réglementaires, supposent que l'on soit capable de suivre l'évolution de la pollution carbonée, phosphorée et azotée tout le long de la filière de traitement.

Ainsi, des systèmes de prélèvements automatiques des eaux et des dispositifs de suivi en continu des polluants sont généralement installés en amont et aval des principales étapes de traitement. Dans le cas des unités de dénitrification des eaux usées, des sondes permettant le suivi en continu des concentrations en azote oxydé (NO_x) sont placées en amont et aval des systèmes de traitement. Ces sondes permettent, d'une part, de piloter les injections des réactifs qui doivent être adaptées aux flux de polluants azotés acceptés sur le système et, d'autre part, de vérifier que la qualité des eaux traitées est conforme aux exigences réglementaires, c'est-à-dire que les concentrations en azote global dans les eaux rendues au milieu naturel ne dépassent pas 10 mg-N.L⁻¹. Si l'information apportée par ces sondes NO_x est actuellement suffisante, il est évident que, dans le cadre de l'application de la DCE, il sera nécessaire de développer des dispositifs de mesure capables de distinguer les formes oxydées de l'azote, pour lesquelles des normes de qualité environnementales ont été fixées. Le développement de l'analyseur en ligne UV, capable de distinguer les deux formes chimiques de l'azote (nitrates et nitrites), s'inscrit dans cette démarche d'anticipation des besoins opérationnels.

Il convient par ailleurs de souligner que l'apparition des formes partiellement réduites de l'azote, et en particulier de l'azote nitreux, dans les eaux dénitrifiées est relativement fréquente sur les systèmes de dénitrification. Ces dynamiques d'apparition/disparition des nitrites ont été largement étudiées par les équipes du SIAAP. Ces études, principalement menées sur les ouvrages de dénitrification par cultures fixées, ont montré qu'il y avait au cours de la dénitrification biologique une accumulation forte de cette espèce intermédiaire au sein du système biologique (Azimi et al., 2010). Cette accumulation dans l'ouvrage de traitement est inévitable mais la gestion optimisée des systèmes de traitement doit permettre l'élimination de cette espèce intermédiaire avant que l'effluent ne sorte du réacteur biologique.

Estimation en ligne par traitement du spectre UV

Les nitrates et nitrites peuvent être dosés

simultanément par différentes méthodes : la chromatographie ionique (Kitamaki et al., 2003 ; Ito et al., 2005 ; Niedzielski et al., 2006), la chromatographie liquide haute performance (Zuo et al., 2006), l'analyse d'injection séquentielle (Galhardo et Masini, 2001 ; Legnerova et al., 2002), l'analyse par injection en flux continu (Monser et al., 2002 ; Burakham et al., 2004 ; Yue et al., 2004), les électrodes sélectives d'ions (Larsen et al., 2000 ; Lorentz et al., 2002 ; Capelo et al., 2007), la fluorométrie (Maserini Jr et Fanning, 2000 ; Biswas et al., 2004), la spectrophotométrie (Zatar et al., 1999) ou même les bandelettes (Kiso et al., 2006). Cependant, si ces méthodes permettent de mesurer simultanément et précisément ces deux espèces, elles ne permettent pas de suivre en continu l'évolution des concentrations de ces deux espèces dans un effluent.

La mesure par spectroscopie Ultra-Violet (UV) semble, en revanche, compatible avec les exigences de mesure rapide et de suivi en continu des concentrations des NO₃⁻ / NO₂⁻. La mesure par spectroscopie UV est basée sur la loi de Beer-Lambert qui relie linéairement la concentration de composés chromophores à l'absorbance. Cependant, si le nitrate peut être facilement estimé par UV, cet ion présentant un pic net avec un maximum à 205 nm, la présence d'ions nitrite (pic important avec un maximum à 211 nm) perturbe cette estimation et rend la discrimination des deux ions délicate. Les techniques d'identification spectrale (improprement appelée déconvolution spectrale) sont alors utilisées pour discriminer les spectres. Le principe est le suivant : le spectre brut de la solution est considéré comme la résultante de la somme des spectres élémentaires des molécules absorbant ou diffractant la lumière d'analyse. L'identification spectrale réside ensuite dans un calcul matriciel intégrant un nombre de spectres de références, correspondant soit aux espèces élémentaires dont le spectre est connu, soit à des spectres bruts dont les teneurs dans les molécules visées ont été déterminées analytiquement par d'autres méthodes (Thomas et al., 1993).

Cela nécessite un nombre minimum de spectres pour la calibration du modèle d'identification, qui doit ensuite être validé par d'autres spectres dont on a bien sûr

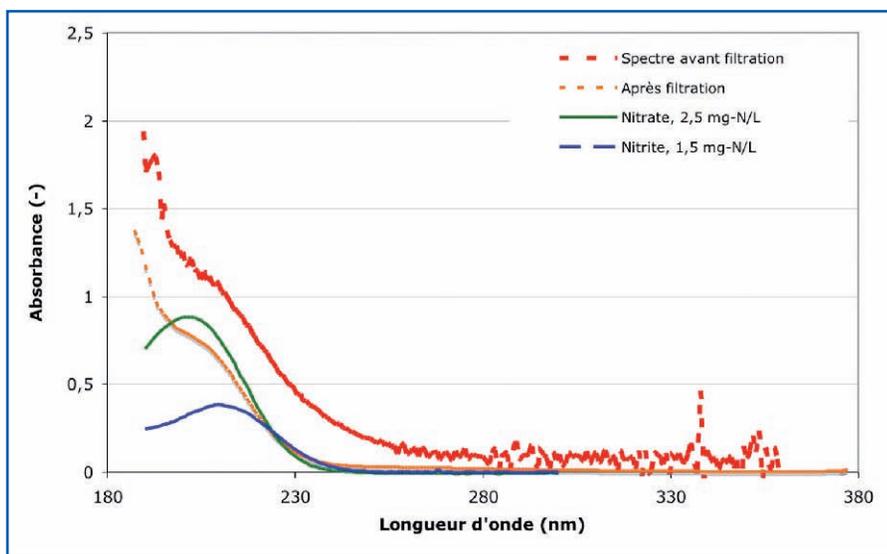


Figure 1 : Spectres ultraviolets de nitrates et de nitrites en solutions et d'effluents sans et après filtration.

connaissance des valeurs des paramètres identifiés par une méthode externe de référence. Les méthodes usuelles d'identification [PCR (Principal Component Regression) et PLS (Partial Least Squares)] supposent une linéarité entre les spectres élémentaires et le spectre global, ce qui formellement n'a jamais été démontré mais est communément admis.

Bouvier et al (2008) ont déjà montré l'efficacité d'une version modifiée d'un spectrophotomètre en continu développé par la société Secomam pour suivre les nitrates et nitrites en sortie d'un réacteur traitant des effluents industriels. Ce spectrophotomètre, composé de trois modules interconnectés (dilution/rinçage, optique et électronique), a été utilisé dans cette étude. Il a par ailleurs été validé pour la mesure de nitrate dans les végétaux (Pham et al, 2008). La difficulté d'identification simultanée des nitrates et nitrites dans les eaux provient de la grande similarité des spectres de ces espèces et de la présence de particules en suspension et d'autres molécules indéterminées. La figure 1 représente le spectre UV d'un échantillon avant et après filtration (cf. ci-dessous pour les informations sur le filtre en ligne), ainsi que les spectres élémentaires de nitrate et nitrite, le tout pour des concentrations comparables dans les deux espèces, soit 2,3, 2,5 et 2,5 mg-N.L⁻¹ en nitrate respectivement

pour le spectre de l'eau brute, de l'eau filtrée et de la solution pure, et 1,43, 1,7 et 1,5 mg-N.L⁻¹ en nitrite respectivement pour le spectre de l'eau brute, de l'eau filtrée et de la solution pure.

La figure 1 permet d'apprécier la forte modification du signal UV induite par le phénomène de diffraction des particules (différence entre les spectres avant et après filtration). Par conséquent, mesurer correctement les nitrates et nitrites suppose soit que le traitement mathématique des spectres (cf. ci-dessus) ait une grande sensibilité aux valeurs de concentrations de ces particules et à leur fluctuation dans le temps, soit qu'un système de filtration soit

installé en amont pour éliminer les particules avant la mesure. Cette seconde solution a été retenue dans le cadre de cette étude.

Tests sur site industriel

Présentation du dispositif de mesure

Dans le cadre de cette étude, une version modifiée d'un spectrophotomètre en continu développé par la société Secomam a été utilisée. Ce spectrophotomètre est composé de 4 modules interconnectés : (1) module de filtration tangentielle, (2) module de dilution/rinçage, (3) module de mesure optique et (4) module électronique de traitement du signal (figure 2). L'eau à analyser est filtrée par un filtre tangential avant la mesure. Physiquement, une pompe immergée recircule en continu 300 L.h⁻¹ d'eau au travers d'un filtre en ligne de 100 µm (ModuSize, Applitek SA, Nazareth, Belgique) ; environ 100 mL d'eau filtrée est prélevée toutes les demi-heures par l'analyseur en ligne. Ce spectrophotomètre est couplé au logiciel UV-Pro. La méthode d'identification utilisée n'est pas documentée mais elle s'apparente à une PCR. La comparaison des résultats obtenus par le logiciel UV-Pro avec ceux obtenus par PCR à l'aide de Scilab (INRIA) a d'ailleurs confirmé que le logiciel UV-Pro utilisait une

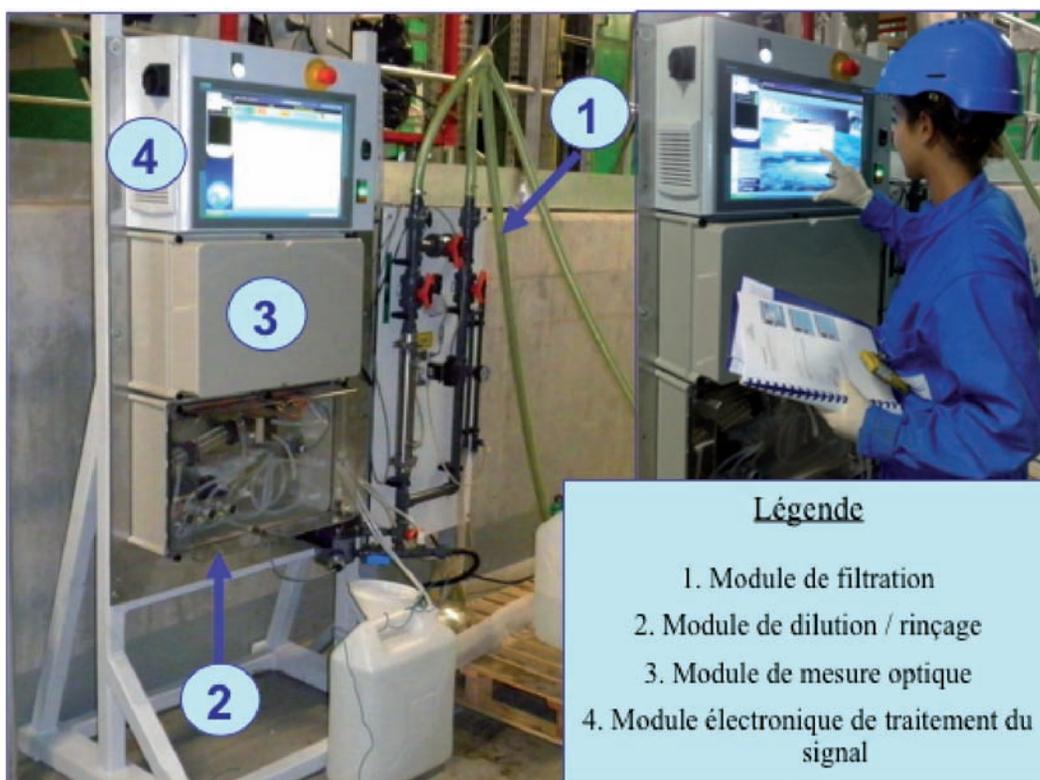


Figure 2 : Prototypage de mesure en ligne NO₃/NO₂ testé dans le cadre de ce projet.

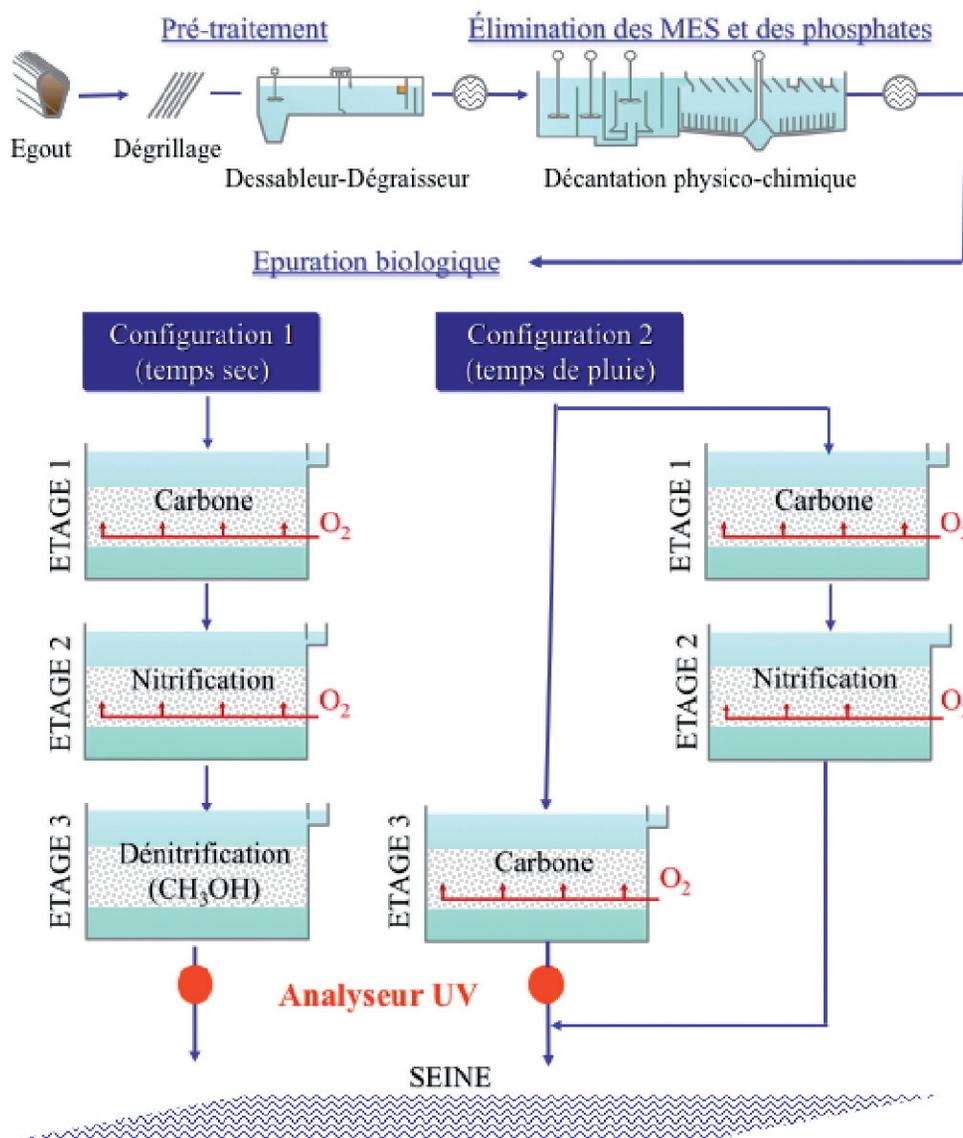


Figure 3 : filière de traitement des eaux de la station Seine Centre du SIAAP par temps sec et par temps de pluie.

méthode d'identification de type PCR.

Présentation du site industriel

Descriptif de la filière de traitement des eaux de la station étudiée

Ce travail a été mené au sein de l'usine Seine Centre qui épure chaque jour les eaux usées produites par près de 800 000 équivalents habitants, soit un volume d'environ 240 000 m³.j⁻¹. Cette station d'épuration, mise en eau en 1998, dispose de traitements physico-chimique et biologique compacts et efficaces. Les eaux alimentant la station sont d'abord pré-traitées. Cette étape, incluant un dégrillage et un dessablage-déshuilage, permet l'élimination des gros déchets flottants, des sables et d'une partie des graisses. Les eaux subissent ensuite une décantation lamellaire qui piège une part importante des matières en suspension et du phosphore. Ce traitement physico-chimique est suivi d'une fil-

tration biologique effectuée sur 3 étages de biofiltres : étage 1 : 24 filtres de type Biofor®, étage 2 : 29 filtres de type Biostyr® et étage 3 : 12 filtres de type Biofor®. Le fonctionnement des unités de biofiltration est adaptable aux conditions climatiques. La figure 3 présente les 2 configurations les plus communément employées par temps sec (configuration 1) et par temps de pluie (configuration 2).

Par temps sec, le débit nominal est accepté sur la station (2,8 m³.s⁻¹) et le traitement biologique permet l'élimination complète de la pollution carbonée et azotée (nitrification et dénitrification). Dans cette configuration, les eaux passent successivement sur les 3 étages de biofiltres. Sur le 1^{er} étage, une biomasse majoritairement constituée de bactéries hétérotrophes aérobies colonise le matériau filtrant et dégrade la pollution carbonée véhiculée par l'effluent. Sur le 2^{ème} étage, la limitation du carbone organique favorise le développement d'une

biomasse principalement composée de bactéries autotrophes utilisant une source de carbone minérale (essentiellement HCO₃⁻) et les formes réduites de l'azote comme source d'énergie. Le transit de l'effluent sur les biofiltres colonisés par ces bactéries, dites nitrifiantes, s'accompagne donc de l'oxydation de la pollution ammoniacale en nitrates. Sur le 3^{ème} étage, les conditions d'anoxie et la présence de carbone organique (ajout de méthanol) favorisent le développement d'une population bactérienne hétérotrophe aérobie facultative qui consomme le carbone organique et utilise les nitrates comme oxydant. Les nitrates produits sur l'étage précédent sont donc réduits en azote atmosphérique (N₂) lors du passage de l'effluent sur ce 3^{ème} étage. Par temps de pluie, le débit accepté sur la station est plus élevé (8,5 m³.s⁻¹) et le traitement biologique n'est que partiel. Les unités de biofiltration fonctionnent de manière à traiter le plus efficacement possible les pollutions carbonée et ammoniacale. Plus précisément, la moitié du débit alimente successivement le 1^{er} et le 2^{ème} étage sur lesquels

sont éliminées les pollutions carbonée et ammoniacale et l'autre moitié alimente directement le 3^{ème} étage qui, dans cette configuration, est aéré et permet une élimination partielle de la pollution carbonée.

Positionnement de l'analyseur en ligne sur la ligne de traitement des eaux

L'analyseur en ligne a été positionné en fin de filière de traitement biologique, c'est-à-dire à la sortie du 3^{ème} étage de biofiltration (point rouge sur la figure 3). La position de l'analyseur est intéressante puisque, en fonction de la configuration employée (configuration 1 ou 2), les eaux de rejet présentent des caractéristiques physico-chimiques variables. Lorsque la station fonctionne en configuration de temps sec, le traitement est complet et les concentrations en polluants organiques et azotés dans l'effluent suivi par l'analyseur en ligne sont très faibles. Pour la pollution carbonée, les concentrations moyennes en

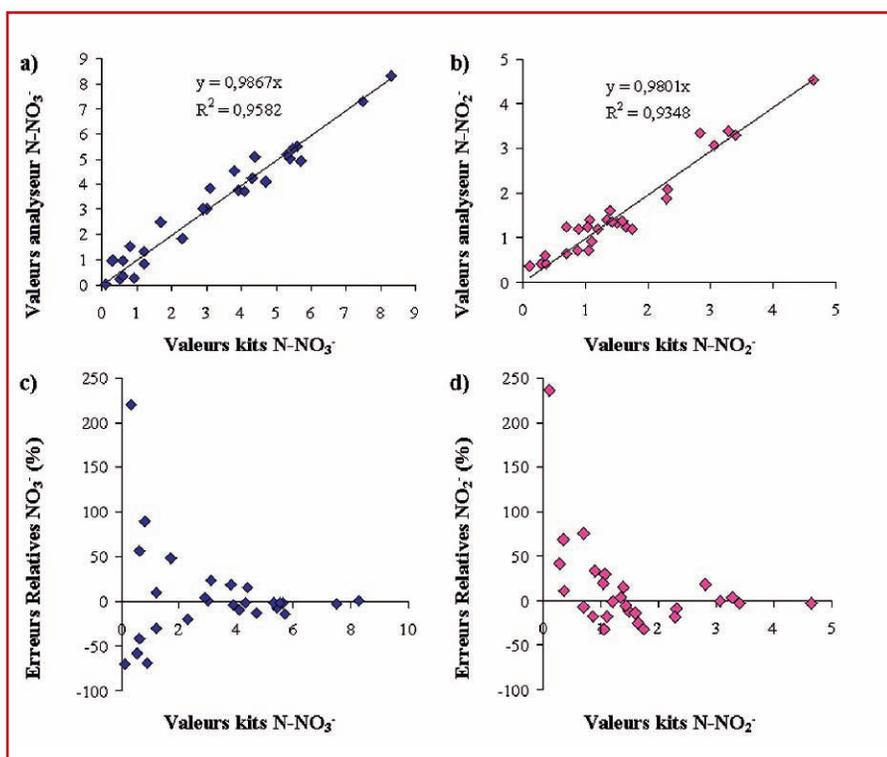


Figure 4 : Concentrations en nitrates et nitrites dans les échantillons utilisés pour le développement du modèle.

matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO) et demande biochimique en oxygène (DBO) sont respectivement de 3 mg.L⁻¹, 25 mg O₂.L⁻¹ et 5 mg O₂.L⁻¹. Cette matière organique biodégradable résiduelle présente dans les eaux de rejet est en partie composée du méthanol non éliminé lors de la dénitrification biologique ; environ 1-2 % du méthanol injecté n'étant pas consommé par les bactéries dénitrifiantes. Pour la pollution azotée, les concentrations en azote Kjeldahl et ammoniacal sont inférieures à 2 mg-N.L⁻¹ et les concentrations en azote nitrique et nitreux sont respectivement de l'ordre de 5 et 1,5 mg-N.L⁻¹. Lorsque la station fonctionne en configuration de temps de pluie l'effluent sortant du 3^{ème} étage et suivi par l'analyseur en ligne n'a subi qu'un traitement de la pollution carbonée. Dans cette configuration, les concentrations en MES, DCO et DBO restent de l'ordre de 15 mg.L⁻¹, 55 mg O₂.L⁻¹ et 15 mg O₂.L⁻¹ et les concentrations en azote Kjeldahl et ammoniacal dépassent les 20 mg-N.L⁻¹. En revanche, les concentrations en azote nitrique et nitreux dans les eaux sortant de cet étage par temps de pluie sont environ deux fois plus faibles qu'en configuration de temps sec. Les concentrations en nitrates et nitrites ont donc été suivies dans une eau de rejet dont la qualité est susceptible de varier en fonction du temps. En particulier, la quantité et la qualité de la matière organique dissoute présente dans l'eau analysée fluctuent

de manière relativement importante en fonction de la configuration employée. Cette période de test nous apporte donc des éléments sur la capacité du dispositif de mesure à tolérer des matrices organiques variables.

Résultats obtenus

Développement d'un modèle adapté aux eaux de rejet de la station d'épuration

L'utilisation du dispositif de mesure suppose, qu'au préalable, un modèle adapté à la nature des eaux à contrôler ait été développé. En effet, les eaux rejetées par les stations d'épuration contiennent encore de nombreuses molécules, en particulier des molécules organiques (DCO résiduelle d'environ 30 mg O₂.L⁻¹ dans les eaux de rejet), qui peuvent potentiellement absorber à des longueurs d'ondes voisines de la zone d'absorbance des nitrates et nitrites. L'absorbance de ce panel de molécules est susceptible de parasiter le signal et d'interférer avec la mesure des formes oxydées de l'azote. Pour s'affranchir de cet effet de matrice, il est nécessaire « d'éduquer » le dispositif en intégrant dans le module de traduction du signal un modèle d'identification spectrale spécifique à l'eau contrôlée. Comme dit plus haut, il s'agit de prélever des eaux de rejet et de réaliser simultanément une analyse spectrale et un dosage chimique des concentrations en nitrates et nitrites. Ce jeu de spectre,

doit correspondre à des échantillons présentant des niveaux de concentrations en nitrates et nitrites variables. Plus la gamme de concentrations couverte par les échantillons est large, plus la gamme de validité du modèle sera grande. Dans le cadre de notre étude, 27 échantillons d'eau de rejet ont été prélevés sur une période de 15 jours durant laquelle les conditions opératoires du système de traitement ont été modifiées. Ces modifications ont permis de constituer un jeu d'échantillons présentant des concentrations en nitrates et nitrites respectivement comprises entre 0,1-8,5 mg N.L⁻¹ et 0,3-6 mg N.L⁻¹ avec des ratios N-NO₃⁻/N-NO₂⁻ compris entre 0,29-5,9 (figure 4).

Les diagrammes présentés par la figure 4 permettent, d'une part, de visualiser les caractéristiques du jeu de données qui a permis la construction du modèle et, d'autre part, d'apprécier la justesse des réponses du modèle construit. Les diagrammes valeurs analyseur versus valeurs kits montrent, en effet, que les valeurs du modèle sont, sur l'ensemble de la gamme de concentrations, très proches des valeurs de référence obtenues par l'analyse en laboratoire ; les coefficients de détermination étant de l'ordre de 0,95 pour les deux espèces. L'erreur relative du modèle ($\frac{[analyseur] - [kit]}{[kit]}$) n'augmente sensiblement que lorsque les concentrations dans l'effluent sont inférieures au milligramme d'azote par litre. Cependant, il convient de souligner que cette inter-comparaison ne constitue pas une validation du modèle dans la mesure où les valeurs de référence utilisées pour tracer ces diagrammes sont celles qui ont servi à la construction du modèle.

Validation du modèle

La figure 5 présente, pour les deux espèces étudiées, les valeurs données par l'analyseur et celles obtenues par kits au cours de la phase de test. Cette phase est scindée en 3 périodes : (1) la période de calibration, déjà évoquée et discutée précédemment, qui correspond à la période qui a permis la construction du modèle, (2) la période de validation « temps sec » qui correspond à la validation du modèle pour des eaux ayant subi un traitement complet de la pollution, (3) la période de validation « temps de pluie » qui correspond à la vali-

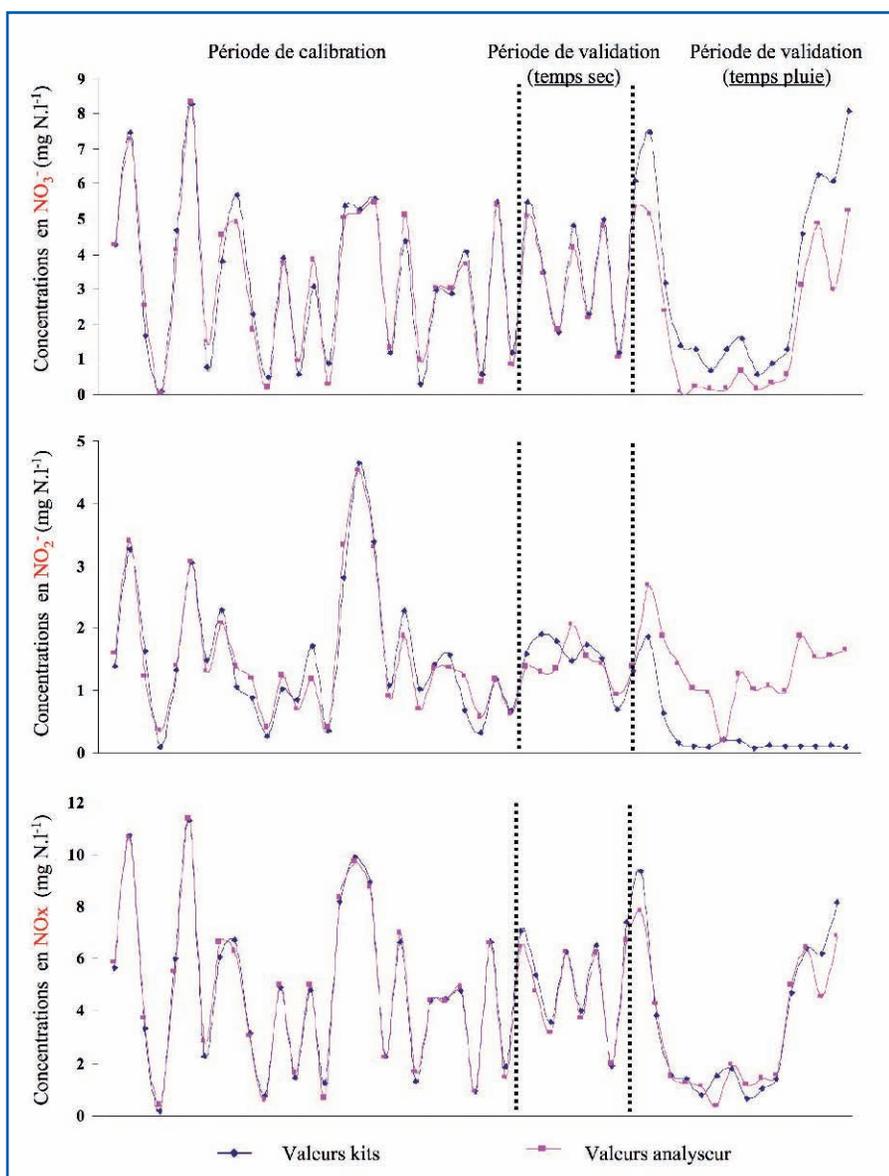


Figure 5 : Concentrations en NO_3^- , NO_2^- et NO_x prédites par le modèle et mesurées par kits lors de la période de test de l'analyseur.

dation du modèle pour des eaux n'ayant subi qu'un traitement partiel de la pollution et contenant encore une pollution organique résiduelle. Il convient de souligner que lors de cette validation « temps de pluie », du nitrate et du nitrite ont, à plusieurs reprises, été ajoutés à l'effluent juste avant la mesure spectrale afin de tester la réponse du dispositif sur une large gamme de concentrations. Sans ces ajouts, les concentrations en nitrates et nitrites présents dans l'effluent traité auraient été trop faibles pour tester correctement les réponses du dispositif.

On observe que le modèle donne des résultats très satisfaisants lorsque la station d'épuration fonctionne en configuration de temps sec. Dans ce cas, les concentrations estimées par l'analyseur sont, pour les deux espèces, quasi-identiques aux concentrations mesurées par kits. Ce résultat positif est logique dans la mesure où le modèle a également été construit en

s'appuyant sur un jeu de données constitué dans des conditions de temps sec. Les résultats obtenus en configuration de temps de pluie sont moins concluants. Le modèle tend à sous-estimer les concentrations en NO_3^- et surestimer les concentrations en NO_2^- . Ce décrochage, observé lors du changement de configuration, résulte très vraisemblablement de l'évolution de la nature des échantillons analysés. Comme indiqué précédemment, en configuration de temps de pluie, les eaux sortant du 3^{ème} étage et passant devant l'analyseur n'ont subi qu'un traitement partiel de la pollution et contiennent encore une pollution organique résiduelle relativement importante (DBO de l'ordre de 15-20 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$). Cette matrice organique résiduelle perturbe le traitement du signal et ne permet pas de discriminer finement les deux espèces. Néanmoins, si la discrimination des deux espèces est perfectible, on note que, même dans ces conditions de temps

de pluie, le modèle reste capable de prédire la concentration cumulée en azote oxydé ($\text{NO}_x = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$). La nécessité apparente de confronter les spectres à un modèle plus ou moins spécifique adapté aux échantillons à mesurer limite l'usage de la spectrophotométrie pour discriminer les ions nitrates et nitrites. Cette limite peut toutefois être repoussée comme discuté ci-dessous.

Pistes d'amélioration du dispositif

Amélioration technique

Le dispositif expérimental testé comporte une pompe immergée, un filtre en ligne et un spectrophotomètre. Le filtre en ligne, conçu pour des eaux fortement chargées, nécessite une maintenance quotidienne car le volume faible utilisé pour la mesure nécessite la présence d'un flacon intermédiaire pour le recueil du filtrat, flacon qui est rapidement colonisé par un biofilm bactérien. Un filtre plus adapté ou fonctionnant de manière intermittente devrait permettre d'alléger la maintenance. On pourrait également envisager de se passer du filtre et analyser directement l'eau brute. Mais, les matières en suspension diffractant la lumière et contribuant à une part très importante du spectre UV, le traitement mathématique du spectre UV devra être très efficace pour estimer la concentration des espèces présentes. Nous n'avons pas testé cette configuration, mais les améliorations du traitement mathématique, telles que discutées ci-dessous, laissent à penser que ce devrait être possible. Cette problématique est celle à laquelle sont confrontées les sondes UV placées directement dans les eaux à analyser, tels le Spectro:lyser (Scan GmbH) et la ProPS-UV (TriOS). Toutefois, il convient de souligner que ces sondes n'ont pas encore montré leur capacité à discriminer efficacement le nitrate du nitrite dans des eaux urbaines.

Amélioration du traitement mathématique du signal

La figure 5 a montré que tant qu'on utilise le modèle développé et validé dans les conditions de temps sec pour ces mêmes conditions, le logiciel estime correctement les teneurs en nitrates et nitrites, ce qui, en soi, est loin d'être banal. Cependant, le

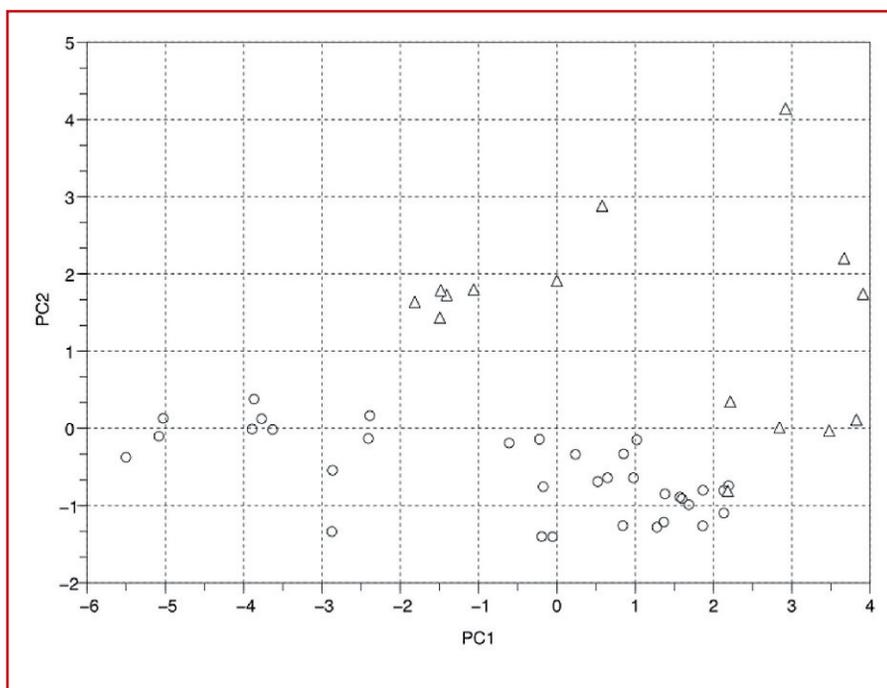


Figure 6 : Composantes principales (PC1, PC2) des spectres du temps sec (ronds) et du temps de pluie (triangles).

modèle est inefficace par temps de pluie. Les eaux sont alors simplement différentes et le modèle ne répond plus correctement. Une modification ou une autre approche du processus d'identification pourrait améliorer la fiabilité. De manière à valider plus précisément les résultats obtenus, puisque nous ne connaissons pas exactement les détails mathématiques de la méthode d'identification utilisée par UV-Pro, nous avons comparé les résultats ci-dessus avec ceux obtenus à l'aide de méthodes utilisées classiquement en spectrométrie, à savoir la méthode des moindres carrés partiels (Partial Least Squares ou PLS) et la régression sur les composantes principales (Principal Components Regression ou PCR), calibrées en utilisant une validation croisée pour choisir le nombre de facteurs (ou "variables latentes"). Ces deux méthodes donnent des résultats similaires quand elles sont utilisées pour l'identification de concentrations à partir de spectres d'absorbance, et donc par souci de simplicité nous considérerons uniquement la méthode PCR. Nous utilisons la validation croisée car le nombre d'échantillons est insuffisant pour permettre d'utiliser un sous-ensemble significatif des données uniquement pour la validation. Cette dernière a été réalisée selon la méthode « leave one out » dans laquelle le modèle est validé successivement pour chaque point individuel, après que l'on ait retiré ce point et construit le modèle avec les autres points de l'échantillon.

Les courbes représentées sur la figure 5

montrent que le modèle élaboré avec les données du temps sec donne de mauvais résultats avec les données du temps de pluie. Pour améliorer le traitement mathématique du signal, deux options peuvent être considérées, soit on bâtit deux modèles selon le temps (on parlera ci-dessous de deux classes, une classe « temps sec » et une classe « temps de pluie ») ce qui nécessite donc une méthode de discrimination automatique pour choisir entre les deux modèles quand un nouvel échantillon devra être analysé ; soit on crée un modèle unique. Dans ce second cas, considérant que les échantillons du temps sec et du temps de pluie sont de nature statistique différente, utiliser l'ensemble des données pour calibrer un modèle de régression linéaire n'est peut être pas une bonne idée. Pour illustrer ceci, nous avons considéré l'ensemble des données et nous avons procédé à la première étape de la méthode PCR, à savoir une analyse en composantes principales et nous avons représenté les deux premières composantes de chaque échantillon. La figure 6 montre les points dans le plan ayant pour coordonnées cartésiennes les deux premières composantes principales (PC1, PC2), et nous voyons clairement qu'il y a deux groupes de points bien séparés (par une frontière qui pourrait être une

simple droite), correspondant respectivement aux échantillons du temps sec et du temps de pluie.

La conclusion de cette remarque préliminaire est que deux modèles différents devraient être établis, un pour chaque classe d'échantillons, ce qui nécessite donc une méthode de discrimination pour choisir entre les deux modèles quand un nouvel échantillon devra être analysé. Pour cela, nous avons considéré une méthode très intuitive : nous calculons les p premières composantes principales pour chaque classe d'échantillons, et pour un échantillon à analyser, nous calculons la norme du résidu de sa projection orthogonale (le spectre "résiduel") sur chaque ensemble de composantes principales. Le résidu le plus petit doit indiquer la classe la plus probable, et il est même possible de définir un seuil au-delà duquel un résidu trop grand permet de détecter un échantillon anormal.

La valeur optimale de p est choisie par validation croisée de type k -fold : la totalité des n spectres (temps sec et temps de pluie) est divisée aléatoirement entre un ensemble de validation de taille n/k et un ensemble d'apprentissage avec les échantillons restants. Les deux ensembles de composantes principales pour les deux classes présentes dans l'ensemble d'apprentissage sont alors calculés et la norme du résidu de la projection est calculée pour chaque échantillon de l'ensemble de validation. Si pour un échantillon donné, par exemple de la classe "temps sec", le résidu de sa projection sur les composantes "temps sec" est le plus petit, alors il est correctement classé,

Tableau 1 : résultats de la validation croisée pour les problèmes de classification et de régression

a. Classification		b. Régression	
Nombre de composantes principales p	Proportion d'échantillons mal classés	Nombre de composantes principales q	PRESS
0	0.1656		
1	0.0644	1	1.1794
2	0.0048	2	0.5107
3	0.0354	3	0.4955
4	0.0113	4	0.4888
5	0.0264	5	0.4428
6	0.0276	6	0.4985
7	0.0232	7	0.6289

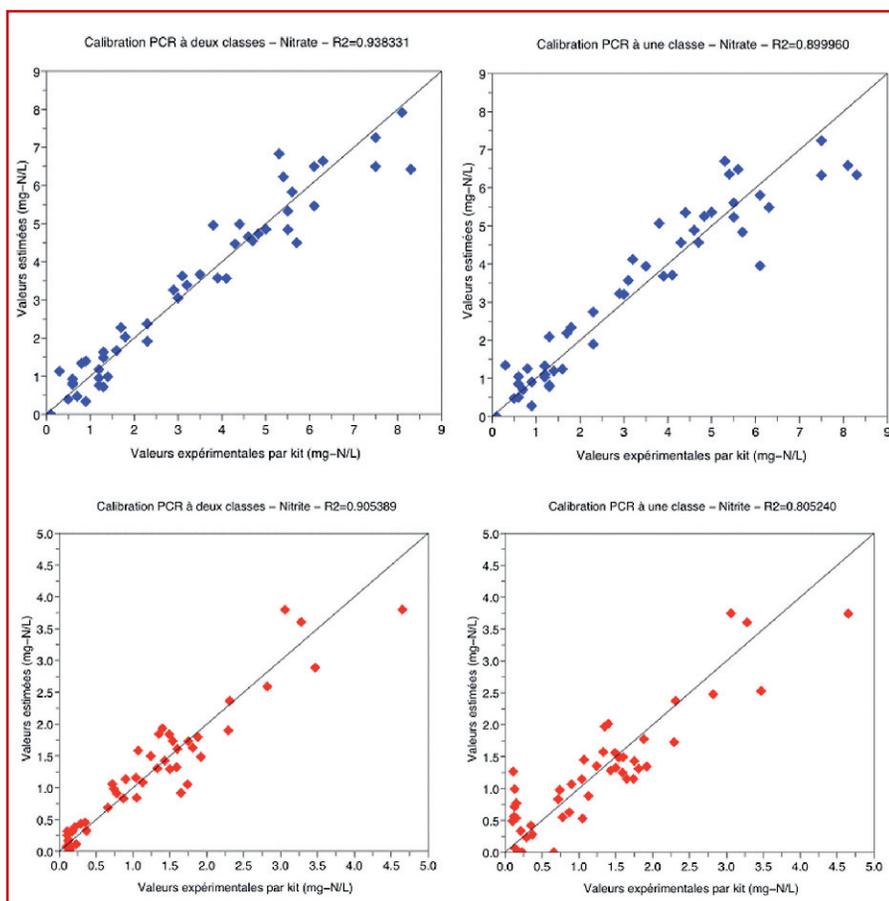


Figure 7 : Graphes de calibration pour les méthodes PCR à deux classes (colonne de gauche) et une classe (colonne de droite), obtenus pour $p=5$ composantes principales.

et incorrectement classé si le résidu est le plus grand des deux. Le critère final est la proportion moyenne d'échantillons mal classés quand nous procédons de façon répétée à la sélection aléatoire d'un ensemble de validation, ce qui permet de réduire la variabilité de l'estimateur obtenu. Dans notre application, nous avons utilisé une valeur de k égale à 5 (valeur communément utilisée dans la littérature) et nous utilisons 1000 tirages successifs d'ensembles de validation.

Le tableau 1.a donne la proportion estimée d'échantillons mal classés en fonction de p (la valeur de $p=0$ correspond au cas où le résidu est égal à la distance au spectre moyen de la classe), plus petit est ce nombre, meilleure est la valeur de p . La valeur optimale $p=2$ n'est pas une surprise lorsque l'on considère le graphe de la figure 6. Cependant, si cette valeur semble optimale pour la tâche de discrimination, elle n'a aucune raison de l'être aussi pour le problème de régression. Nous devons donc effectuer une autre validation croisée pour déterminer le nombre optimal de facteurs q dans chaque classe pour la méthode PCR. Nous utilisons à nouveau la validation croisée k -fold avec $k=5$ et 1000 tirages successifs d'ensembles de validation pour estimer la somme des carrés de l'erreur de prédic-

tion (Prediction Error Sum of Squares ou PRESS) en fonction de q , tout en gardant la valeur optimale de $p=2$ facteurs pour la discrimination. Le tableau 1.b montre que la valeur optimale est $q=5$.

Finalement, considérant les valeurs optimales $p=2$ et $q=5$, la figure 7 compare les graphes de calibration pour notre méthode PCR à deux classes avec la méthode PCR classique utilisant une seule classe ne distinguant pas les échantillons (soit donc un seul modèle pour les deux classes).

La supériorité de la méthode à deux classes est particulièrement évidente pour l'estimation des faibles concentrations de nitrites. Une analyse en composante principale, somme toute assez simple, permet donc d'estimer correctement les faibles concentrations de nitrate et de nitrite, en utilisant automatiquement le modèle le plus adapté. Dans le logiciel UV-Pro utilisé par le spectrophotomètre, les composantes principales peuvent être assimilées aux spectres de référence utilisés par le logiciel.

Conclusion

La Directive-cadre sur l'Eau impose aux États membres de l'Union européenne de restaurer le bon état écologique et chimique des masses d'eau superficielle dans un délai de 15 ans. Cette directive impose des

seuils limites de concentration pour différents composés azotés, dont les nitrates et les nitrites. La mesure en continu de ces deux espèces va donc devenir un enjeu majeur.

Les nitrites sont des composés réactifs et instables pour lesquels il n'existe à l'heure actuelle aucune technique analytique disponible pour une mesure en continu dans les eaux hormis la spectrophotométrie UV. Usuellement, cette dernière ne permet pas de discriminer facilement les ions nitrates des ions nitrites. LUTC a contribué à développer avec la société Secomam un spectrophotomètre spécifiquement dédié à cette mesure. Ce spectrophotomètre, installé après un filtre en ligne, a été validé sur la station Seine Centre du SIAAP (Colombes). Les résultats acquis sur plus d'un an montrent que le traitement mathématique des spectres permet de discriminer efficacement les deux ions et d'estimer leurs concentrations dans une gamme de 0,5 à 5 mg.N.L⁻¹. Toutefois, deux modèles différents ont dû être développés pour des régimes différents de la station par temps sec et par temps de pluie. Une amélioration envisagée du logiciel de traitement mathématique du spectre UV devrait permettre au système d'adopter automatiquement le modèle le plus adéquat.

Enfin, il convient de souligner que le suivi en continu des ouvrages de dénitrification, rendu possible par l'utilisation du spectrophotomètre, a déjà permis d'améliorer notre compréhension des conditions d'apparition des nitrites lors de la dénitrification et, en particulier, des liens existant entre les conditions d'exploitation (charges appliquées, dosage du méthanol, etc.) et l'apparition des nitrites. Aujourd'hui, une application opérationnelle de ce dispositif pourrait même être envisagée. Le principe consisterait à mesurer en continu les concentrations en nitrates et nitrites en sortie d'ouvrages dénitrifiants pour ajuster en temps réel, par un système de rétrocontrôle, les conditions d'exploitation (dosage du méthanol). Cet ajustement, dont les modalités sont en cours d'étude par les équipes du SIAAP, devrait permettre d'assurer en toutes circonstances le maintien d'une concentration en nitrites minime dans les eaux traitées, sans induire une augmentation significative des quantités de méthanol injectées.

Remerciements

Les auteurs remercient Céline Briand, technicienne de recherche au sein de la Direction du Développement et de la

Prospective du SIAAP et Céline Leroch, étudiante ingénieur, pour leur soutien technique important à cette étude. Les auteurs remercient également le

Conseil Régional de Picardie pour leur soutien à ce travail via l'allocation de post-doctorat attribuée à M. Nam Pham. ■

Références bibliographiques

- Aoki T., Fukuda S., Hosoi Y., Mukai H., "Rapid flow injection analysis method for successive determination of ammonia, nitrite and nitrate in water by gas-phase chemiluminescence", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 349, N°1-3, 11-16 (1997).
- Aydin A., Ercan O., Tascioglu S., "A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water", *Talanta*, Vol. 66, N°5, 1181-1186 (2005).
- Azimi S., Rocher V., Paffoni C., Gonçalves A., Gousailles M. "Dynamique de la colonisation du massif filtrant d'une unité de dénitrification des eaux usées par biofiltration". *La Houille Blanche*, n° 1, 76-82 (2010).
- Bianting S., John R., Zhao H., "Development of a fully automated inorganic nitrogen analyzer for continuous, unattended monitoring of water quality", *Laboratory Robotics and Automation*, Vol. 12, N°6, 312-316 (2000).
- Biswas S., Chowdhury B., Ray B.C., "A novel spectrofluorimetric method for the ultra trace analysis of nitrite and nitrate in aqueous medium and its application to air, water, soil and forensic samples", *Talanta*, Vol. 64, N°2, 308-312 (2004).
- Bouvier J-C., Berki M., Mazouzi D., Schoefs O., Hammand J., Ribeiro T., Pham, H.N., Pauss, A., "On-line monitoring of nitrate and nitrite by UV spectrophotometry in a SBR process used for the treatment of industrial wastewaters", *Int. J. Chem. React. Eng.*, Vol. 6, A106 (2008).
- Burakham R., Oshima M., Grudpan K., Motomizu S., "Simple flow-injection system for the simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples", *Talanta*, Vol. 64, N°5, 1259-1265 (2004).
- Capelo S., Mira F., de Bettencourt A.M., "In situ continuous monitoring of chloride, nitrate and ammonium in a temporary stream: comparison with standard methods", *Talanta*, Vol. 71, 1166-1171 (2007).
- Galhardo C.X., Masini J.C., "Sequential injection analysis as a tool for in situ monitoring of Fe(II), Fe(III), NO₃⁻, and NO₂⁻ in natural and waste waters", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 438, N°1-2, 39-48 (2001).
- Ito K., Takayama Y., Makabe N., Mitsui R., Hirokawa T., "Ion chromatography for determination of nitrate and nitrite in seawater using monolithic ODS columns", *J. Chromatogr. A*, Vol. 1083, N°1-2, 63-67 (2005).
- Kishimoto N., Somiya I., Taniyama R., "Improved ultraviolet spectrophotometric method for determination of nitrate in natural waters", *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 2, N°2, 213-221 (2002).
- Kiso Y., Jung Y-J., Kuzawa K., Seko Y., Saito Y., Yamada T., Nagai M., "Visual determination of nitrite and nitrate in waters by color band formation method", *Chemosphere*, Vol. 64, N°11, 1949-1954 (2006).
- Kitamaki Y., Jin J-Y., Takeuchi T., "Simultaneous determination of inorganic nitrogen species by microcolumn ion chromatography", *J. Chromatogr. A*, Vol. 1003, N°1-2, 197-202 (2003).
- Langergraber G., Fleischmann N., Hofstädter F., "A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater", *Water Sci. Technol.*, Vol. 47, 63-71 (2003).
- Larsen L.H., Damgaard L.R., Kjaer T., Stenstrom T., Lynggaard-Jensen A., Revsbech N.P., "Fast responding biosensor for on-line determination of nitrate/nitrite in activated sludge", *Water Res.*, Vol. 34, N°9, 2463-2468 (2000).
- Lorentz U., Fleischmann N., Dettmar J., "Adaptation of a new online probe for qualitative measurement to combined sewer systems". *Global solutions for urban drainage 2002*, Portland (USA), 12 (2002).
- Legnerova, Z., Solich, P., Sklenarova, H., Satinsky, D., Karlicek, R., "Automated simultaneous monitoring of nitrate and nitrite in surface water by sequential injection analysis", *Water Res.*, Vol. 36, No. 11, 2777-2783 (2002).
- Lynggaard-Jensen A., "Trends in monitoring of wastewater systems", *Talanta*, Vol. 50, N°4, 707-716 (1999).
- Masserini Jr.R.T., Fanning K.A., "A sensor package for the simultaneous determination of nanomolar concentrations of nitrite, nitrate, and ammonia in seawater by fluorescence detection", *Mar. Chem.*, Vol. 68, N°4, 323-333 (2000).
- Monser L., Sadok S., Greenway G.M., Shah I., Uglow R.F., "A simple simultaneous flow injection method based on phosphomolybdenum chemistry for nitrate and nitrite determinations in water and fish samples", *Talanta*, Vol. 57, N°3, 511-518 (2002).
- Niedzielski P., Kurzyca I., Siepak J., "A new tool for inorganic speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 577, N°2, 220-224 (2006).
- Pham H.N., Benitez A., Hommet F., Bombe D., Schoefs O., Pauss A. "A new quantitative and low-cost determination method of nitrate in vegetables, based on deconvolution of UV spectra" *Talanta* Vol. 76, 936-940 (2008)
- Rieger L., Langergraber G., Kaelin D., Siegrist H., Vanrolleghem P.A., "Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate" *Water Sci. Technol.*, Vol. 57, 1563-1569 (2008).
- Simonsson M., Kaiser K., Danielsson R., Andreux F., Ranger J., "Estimating nitrate, dissolved organic carbon and DOC fractions in forest floor leachates using ultraviolet absorbance spectra and multivariate analysis", *Geoderma*, Vol. 124, N°1-2, 157-168 (2005).
- Thabano J.R.E., Abong'o D., Sawula G.M., "Determination of nitrate by suppressed ion chromatography after copperised-cadmium column reduction", *J. Chromatogr. A*, Vol. 1045, N°1-2, 153-159 (2004).
- Thomas O., Theraulaz F., Domeizel M., Massiani C., "UV spectral deconvolution: a valuable tool for waste water quality determination", *Environ. Technol.*, Vol. 14, 1187-1192 (1993).
- Wang G.F., Horita K., Satake M., "Simultaneous spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water and some vegetable samples by column preconcentration", *Microchem. J.*, Vol. 58, N°2, 162-174 (1998).
- Yue X-F., Zhi-Qi Z., Hong-Tao Y., "Flow injection catalytic spectrophotometric simultaneous determination of nitrite and nitrate", *Talanta*, Vol. 62, N°1, 97-101 (2004).
- Zatar N.A., Abu-Eid M.A., Eid A.F., "Spectrophotometric determination of nitrite and nitrate using phosphomolybdenum blue complex", *Talanta*, Vol. 50, N°4, 819-826 (1999).
- Zuo Y., Wang C., Van T., "Simultaneous determination of nitrate and nitrite in dew, rain, snow and lake water samples by ion-pair high-performance liquid chromatography", *Talanta*, Vol. 70, N°2, 281-285 (2006).

Présent au salon

Pollutec

Hall 10, Stand M 065

Ultraflux
Mesures par ultrasons

www.ultraflux.fr
ultraflux@ultraflux.fr
tel : +33 1 39 79 26 40
fax : +33 1 39 79 91 22



Nouvelle technologie

Débitmètre portable

L'UF 801-P d'Ultraflux est LE débitmètre portable idéal pour vos diagnostics et vos contrôles sur le terrain :

- Polyvalence
- Convivialité
- Facilité d'installation
- Programmeur
- Mémorisation
- Résultat précis et fiable
- Tout diamètre de conduite
- Tout liquide