



HAL
open science

Pertinence des mesures de flux polluant en ligne par sonde spectrométrique pour l'analyse des procédés biologiques et leur modélisation

Yvan Racault, Alain Husson, Jacky Vedrenne

► **To cite this version:**

Yvan Racault, Alain Husson, Jacky Vedrenne. Pertinence des mesures de flux polluant en ligne par sonde spectrométrique pour l'analyse des procédés biologiques et leur modélisation. 5ème congrès STIC Environnement 2007, Lyon, 13-15 novembre 2007, 2007, Lyon, France. pp.11. <hal-02589807>

HAL Id: hal-02589807

<https://hal.inrae.fr/hal-02589807v1>

Submitted on 13 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Pertinence des mesures de flux polluant en ligne par sonde spectrométrique pour l'analyse des procédés biologiques et leur modélisation

Y. Racault, A. Husson, J. Vedrenne

Cemagref, Unité de recherche Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux, 50 avenue de Verdun, 33612 Cestas Cedex
(E-mail : yvan.racault@cemagref.fr)

Résumé

Le développement ces dernières années de spectromètres submersibles utilisant le domaine UV-visible (200 -750 nm) permet une mesure en continu de la DCO et des MES. La fiabilité sur le long terme et la précision de la mesure de la DCO par ce type de capteur optique ont été évalués sur l'affluent de deux stations d'épuration avec des amplitudes de variation journalière de la DCO respectivement d'environ 250 mg.l⁻¹ et 800 mg.l⁻¹ sur chacun des sites. Une analyse comparée entre les flux de DCO mesurés au moyen du capteur réalisant 30 mesures par heure et avec des échantillons proportionnels au débit analysés au laboratoire a été effectuée sur plusieurs mois. Avec des mesures réalisées sur eaux usées urbaines, en aval des prétraitements, la précision obtenue est très satisfaisante. Le coefficient de variation est d'environ 7% sur les deux sites. Cette méthode de mesure constitue un outil pertinent pour les exploitants d'installation de traitement et permet d'affiner le pollutogramme. Ces données sont particulièrement utiles dans une démarche de modélisation des procédés. Un exemple de l'impact de la connaissance détaillée du flux de DCO sur la modélisation des boues activées (modèle ASM1) est présenté sous forme de simulations avec différents scénarios de répartition de la charge journalière. Les conséquences sur les courbes d'oxygène dissous et le calage du modèle sont présentées

Mots-clefs

capteur in situ, DCO, modélisation ASM, précision mesure, spectre UV-visible

INTRODUCTION

L'analyse détaillée du fonctionnement des installations de traitement des eaux usées exige une connaissance précise des flux de pollution. Pour y parvenir il est nécessaire de constituer des échantillons moyens les plus représentatifs possibles du flux réel ce qui implique de multiplier les échantillons prélevés. Les échantillonneurs automatiques permettent depuis longtemps de remplir cette fonction et de plus ils peuvent être asservis au débit, constituant ainsi des échantillons moyens représentatifs. Dans le cas général un échantillon moyen 24h est suffisant. Cependant, un tel échantillon présente l'inconvénient de ne pas pouvoir mettre en évidence des rejets particuliers arrivant de manière impromptue et limite les interprétations qui pourront être faites sur le fonctionnement du dispositif de traitement en aval, notamment dans le cadre de recherches sur l'évaluation ou l'optimisation du procédé.

Une vision plus fine requiert donc une multiplication des échantillons représentant chacun des périodes plus courtes et une forte augmentation du nombre d'analyses.

Pouvoir disposer d'un appareil fonctionnant sans réactif et permettant une mesure en ligne très fréquente (jusqu'à 30 fois par heure) est donc très intéressant tant pour l'exploitant d'installation de traitement que pour le chercheur désirant disposer d'une connaissance exhaustive des flux d'entrée pour un calage de modèle par exemple.

Le développement ces dernières années de spectromètres submersibles utilisant le domaine UV-visible (200 -750 nm) permet une mesure en continu de la DCO et des MES (Lorentz, 2002) (Rieger, 2004, 2005). Parmi les procédés disponibles, ceux analysant l'ensemble du spectre fournissent les informations les plus complètes sur les eaux usées à traiter. A l'occasion de deux suivis détaillés d'installation de traitement biologiques, une évaluation de la fiabilité et de la précision de ce type de mesure a pu être réalisée sur le long terme. L'objectif du présent document est de présenter les résultats de flux en DCO et MES obtenus sur plusieurs mois avec ce type de capteur et dans deux cas de réseau: (i) l'un avec lissage des concentrations du fait de stockages intermédiaires (postes de relèvement, bassins tampons) (ii) l'autre avec des variations journalières importantes sur la concentration en DCO du fait d'un réseau gravitaire pentu, à temps de séjour court, et de les comparer avec ceux obtenus avec la méthode classique par prélèvements.

Dans le cadre de la modélisation des procédés traitant les eaux usées et de l'utilisation de modèles type ASM (Activated Sludge Model), la variation dynamique de la DCO et de son fractionnement dans l'eau d'entrée doit aussi être connue avec suffisamment de précision (Winkler et al.,2002). La disponibilité de mesures très fréquentes de DCO constitue alors une amélioration dans le calage du modèle. Elle permet aussi par une mesure immédiate d'envisager à terme un pilotage plus fin des installations (Alex et al., 2003). Il est donc important de déterminer sur le long terme la précision de la mesure et la fiabilité des résultats.

MATERIEL ET METHODES

Dans le cadre de deux études sur des procédés bioréacteur à membrane nous avons utilisé un système optique pour mesurer en ligne la DCO et les MES des effluents brut en entrée de station d'épuration.

Le matériel utilisé est un spectromètre immergé S::CAN avec un chemin optique de 5mm, capable de mesurer l'absorbance de l'ultraviolet au visible (220 nm à 720 nm). Un balayage complet du spectre est effectué à chaque mesure en une quinzaine de secondes. A partir de l'empreinte spectrale ainsi obtenue sont déterminés simultanément 4 paramètres : DCO totale, DCO filtrée, MES et NO₃ (Lorentz, 2002) (Rieger, 2005).

Afin de garantir la stabilité dans le temps de la mesure, le nettoyage de la fenêtre de lecture est assuré par un système d'injection automatique d'air comprimé. L'interprétation de l'empreinte spectrale est basée sur un étalonnage global (régression PLS) établi par le constructeur à partir de sa propre base de données et fonction de la nature des eaux analysées.

Cette configuration par défaut doit être adaptée à la matrice spécifique caractérisant les effluents de chaque station d'épuration. Une calibration locale a donc été réalisée sur chaque site de mesure.

La mesure de la DCO par spectromètre (DCOeq) a été utilisée pour caractériser les eaux brutes en entrée de deux stations d'épuration faisant l'objet d'études sur le long terme: Guéthary (64) et Grasse Roumigières (06). Les études étant focalisées sur l'analyse du procédé biologique (bioréacteur à membrane) les mesures de DCOeq ont été réalisées en aval des prétraitements, donc en aval du tamisage (maille respectivement 1 mm et 3 mm pour chacune des installations).

Dans les deux cas les effluents sont essentiellement urbains, la part industrielle étant négligeable. Cependant, les caractéristiques des eaux usées diffèrent significativement d'un site à l'autre. A Guéthary, l'amplitude journalière de variation des concentrations est assez faible du fait de stockages intermédiaires sur le réseau d'assainissement et d'un bassin tampon en amont du capteur. A Grasse par contre, avec un réseau gravitaire à forte pente, les temps de séjour sont courts et les variations journalières de concentration en DCO importantes. Le capteur a été installé à demeure dans le flux des eaux brutes en entrée de station soit dans un canal d'alimentation (Grasse) soit dans un bac alimenté par le refoulement des pompes et vidé constamment par débordement (Guéthary) (Tableau 1).

Tableau 1 : Calcul des flux avec le spectromètre et constitution des échantillons moyens de contrôle

	Guéthary	Grasse
Lieu installation spectromètre	Cuve à débordement en entrée de zone d'anoxie	Canal de distribution vers les bassins d'aération (aval tamis)
Durée campagne de mesures	2 mois d'été (juillet-août 2005 et 2006)	4 mois (juin à septembre 2007)
Paramètres suivis	DCO, MES	DCO, MES
Echantillons ponctuels prélevés au droit du spectromètre	3 séries en 2005	2 séries en 2007
Echantillons moyens proportionnels au débit, réalisés par préleveur automatique asservi	2 à 3 fois par semaine en 2005	1 fois par semaine + échantillons tranches bi-horaires sur 2 journées
Mesures de débit Pas de temps d'acquisition	Débitmètre électromagnétique Compteur Ultraflux 6 s	Sonde ultrason sur canal venturi 60 s
Mode d'obtention du flux calculé avec spectromètre	Volume cumulé débitmètre x concentration capteur lors pompage	Volume cumulé sur 2mn x concentration capteur sur même tranche de temps
DCO moyen Nombre mesures capteur/24h	DCOeq 190 – 520 (juillet 2005)	DCOeq 720
Nombre prélèvements échantillonneur/24h	DCOlabo 85 -230 (juillet 2005)	DCOlabo Environ 160

Le pas de temps d'acquisition minimum doit prendre en compte le temps de la mesure et les perturbations dues au nettoyage soit un temps supérieur à 1 minute (Winckler, 2002). Afin de prendre en compte les changements de concentration, les mesures sur les deux sites ont été réalisées toutes les 2 minutes.

Les campagnes de mesures ont eu lieu sur de longues périodes (2 mois ou plus) et pour chacun des sites une calibration locale a été réalisée en début de campagne.

La validation s'est effectuée par comparaison avec les résultats d'analyses d'échantillons prélevés tout au long des campagnes de mesure sur site. Les analyses ont été réalisées majoritairement au laboratoire avec les méthodes normalisées (DCO: NFT 90-101, MES T90-105) et sur site avec la micro-méthode HACH.

Deux types d'échantillons ont été utilisés: (i) des échantillons ponctuels avec relevé simultané des valeurs du capteur, et (ii) des échantillons moyens représentant des périodes de quelques heures à 24 heures, ce dernier cas étant le plus fréquent. L'ensemble des conditions de mesures est rassemblé dans le Tableau 1

RESULTATS

Caractéristiques des eaux usées des deux sites

La station d'épuration de Guéthary (10 000 EH) est alimentée par un réseau comportant plusieurs postes de refoulement et un bassin intermédiaire de stockage. En été, les débits admis sur l'installation varient fortement, de 500 à 1800 m³/j, en juillet en lien avec la fréquentation touristique. La présence de bassins tampons en amont du traitement conduit à des variations de concentration des eaux usées en DCO assez faibles (450 à 800 mg/L)(figure 2). L'amplitude de variation journalière reste comprise entre 200 et 300 mg/L. Il s'agit donc d'un système où la concentration varie assez peu en temps sec.

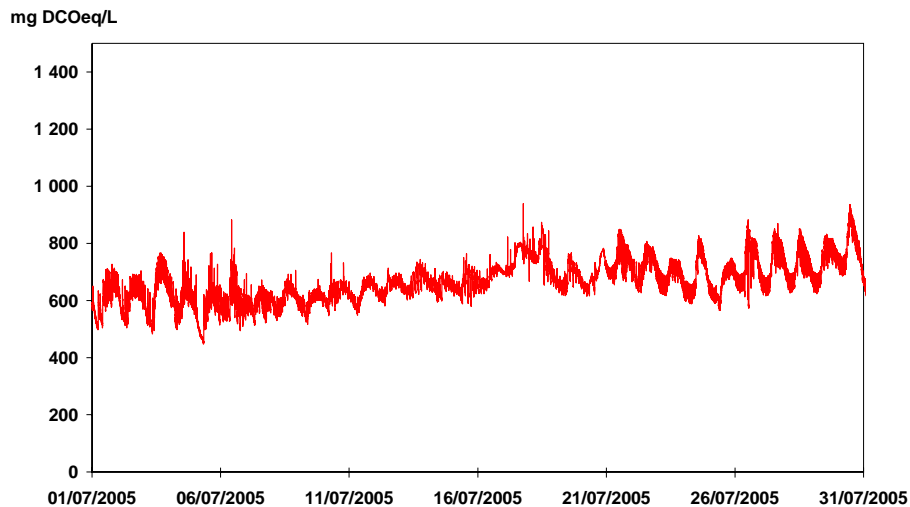


Figure 1 : Evolution de la DCO de l'affluent de la Step de Guéthary en juillet 2005. Mesure en continu par spectromètre

Dans le cas de Grasse le temps de réponse du réseau d'assainissement est beaucoup plus court du fait d'un fonctionnement gravitaire et de la présence de fortes pentes. Il en résulte des amplitudes de variation journalière en DCO de 800 mg/L (Figure 3). On pourra aussi noter la forte reproductibilité des résultats d'un jour à l'autre et l'absence de rejets industriels. La station d'épuration (25 000 EH) ne reçoit actuellement qu'environ la moitié de sa charge nominale et possède un bassin d'orage qui n'a pas fonctionné pendant la période des mesures.

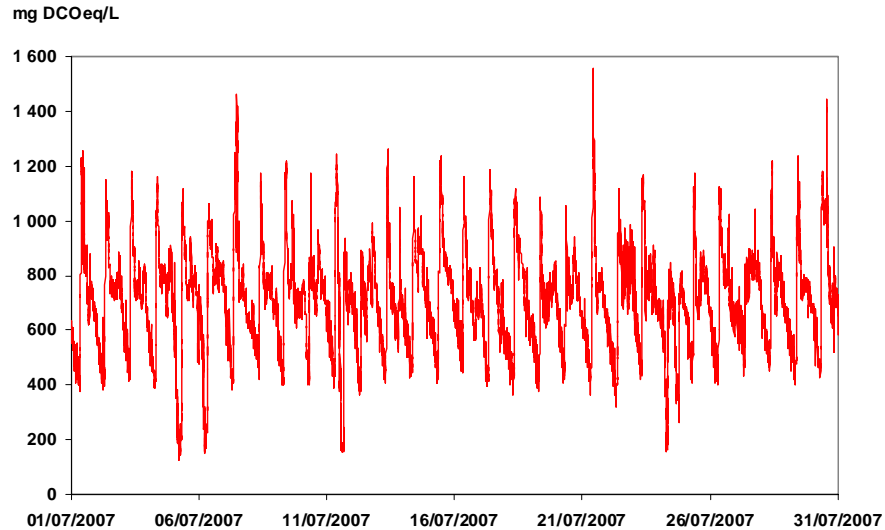


Figure 2 : Evolution de la DCO de l'affluent de la Step de Grasse en juillet 2007. Mesure en continu par spectromètre

Précision et validité des mesures sur le long-terme

Guéthary:

Le traitement des données a été réalisé avec les résultats de l'été 2005 provenant à la fois de prélèvements ponctuels (7) et d'échantillons moyens 24h (36). Les résultats de concentration moyenne de DCOeq (mesure du capteur) obtenus à partir du ratio "flux DCOeq journalier/volume journalier" ont été confrontés avec les résultats des analyses des 36 échantillons moyens 24h réalisés pour une part in situ avec la micro-méthode Hach et pour autre part au laboratoire avec la norme AFNOR. Les deux lots de valeurs sont représentés sur la Figure 3.

Les mesures réalisées par la micro-méthode Hach ont aussi été comparées à celles du laboratoire sur environ 20% des échantillons répartis au cours du suivi. Les écarts maximum observés ne dépassent pas 15% par rapport au laboratoire et une correction a été effectuée par régression linéaire pour ramener ces valeurs à celles du laboratoire. La Figure 4 présente les données après correction.

On observe une bonne corrélation entre les deux méthodes. Le coefficient de corrélation est respectivement de 0,85 et 0,81 suivant que les données de la micro-méthode sont corrigées ou non (Tableau 2).

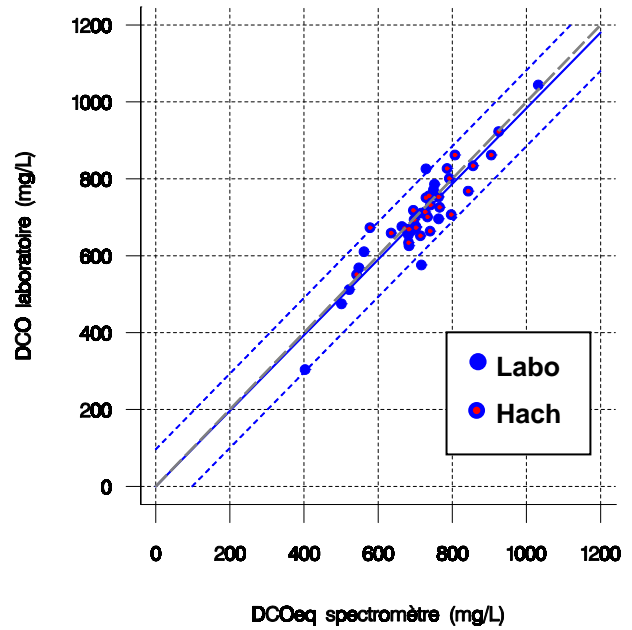
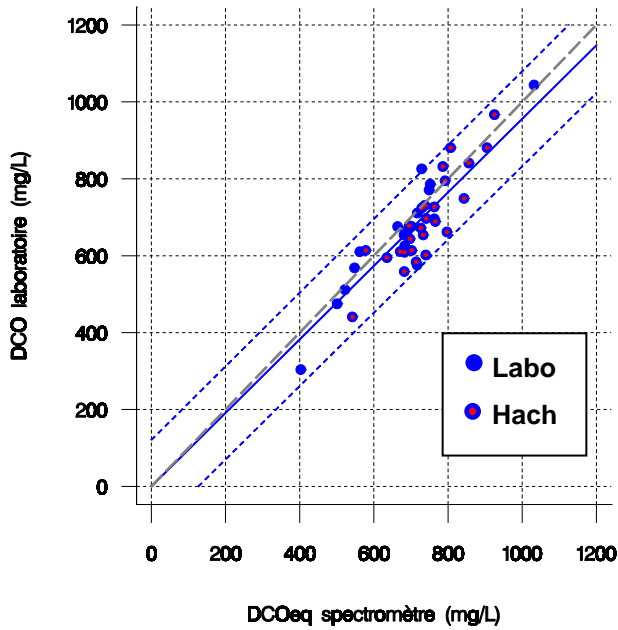


Figure 3: DCO des échantillons moyens de Guéthary calculées à partir des données du capteur VS résultats des analyses de laboratoire et sur site avec microméthode Hach.

Figure 4: DCO des échantillons moyens de Guéthary calculées à partir des données du capteur VS résultats des analyses de laboratoire et sur site avec microméthode Hach corrigés.

Grasse:

Ici, les amplitudes journalières en DCO sont importantes, un profil type des concentrations est présenté sur la Figure 5 avec des valeurs variant de 360 à 1140 mg/L. La connaissance du débit admis sur l'installation de traitement permet d'accéder à la courbe d'évolution du flux en DCO entrant (figure 5). On peut relever une pointe très marquée le matin tant en débit qu'en concentration. Le débit constant observé en matinée s'explique par une régulation automatique en entrée de station d'épuration.

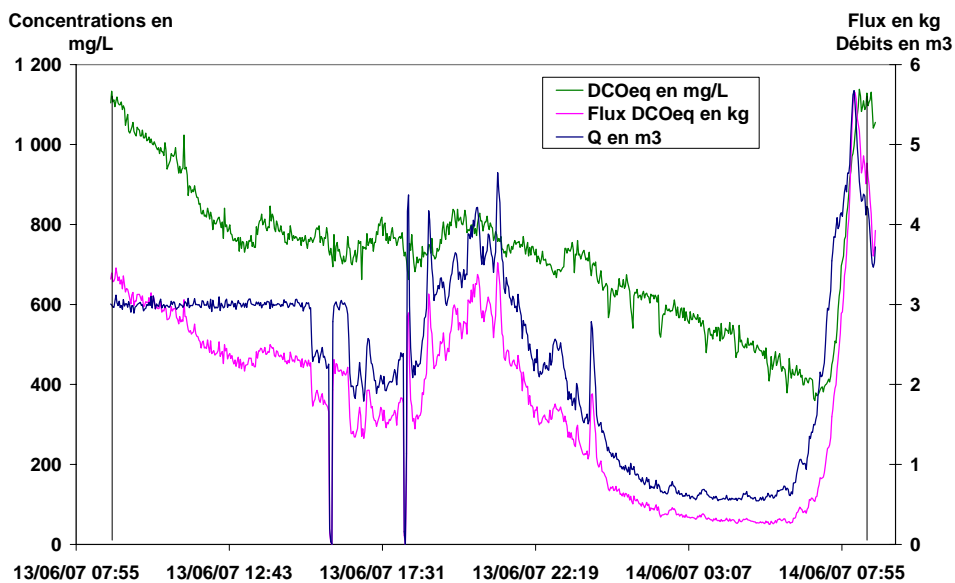


Figure 5 : Variation journalière des concentrations et des flux de DCO en entrée de la station de Grasse

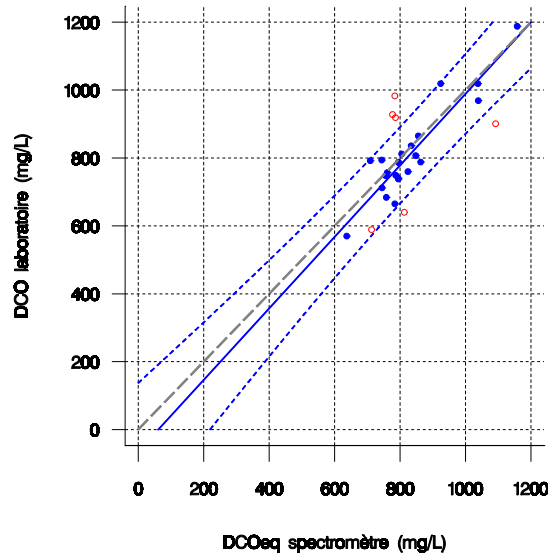


Figure 6: DCO des échantillons moyens de Grasse calculés avec le capteur vs résultats des analyses laboratoire. En rouge les points éliminés pour défaut mesure labo.

Les résultats obtenus avec la calibration locale montrent une bonne corrélation entre les valeurs du laboratoire et celles du capteur. Pour calculer la précision de la mesure nous avons éliminé les points où l'écart entre le laboratoire et la valeur calculée à partir du capteur était supérieure à 15% (5 échantillons ponctuels et 1 échantillon 24h). Compte tenu du très grand nombre de mesures réalisées quotidiennement par le capteur et de la stabilité de la mesure, il est en effet très improbable que les valeurs de l'échantillon moyen calculé avec ce dernier puissent s'écarter de façon aléatoire de plus de 15% de la valeur réelle. Il faut alors mettre en cause le résultat du laboratoire soit du fait d'une mauvaise représentativité de l'échantillonnage soit du fait d'un défaut dans l'analyse.

La figure 7 présente les résultats d'un suivi sur 3 mois sans modification du calibrage du capteur. On observe une très bonne concordance sur les échantillons moyens 24h à l'exception d'un jour où la valeur du laboratoire est manifestement aberrante. Les différences sont apparues plus importantes dans le cas des échantillons ponctuels laissant penser à une représentativité moindre avec une seule mesure.

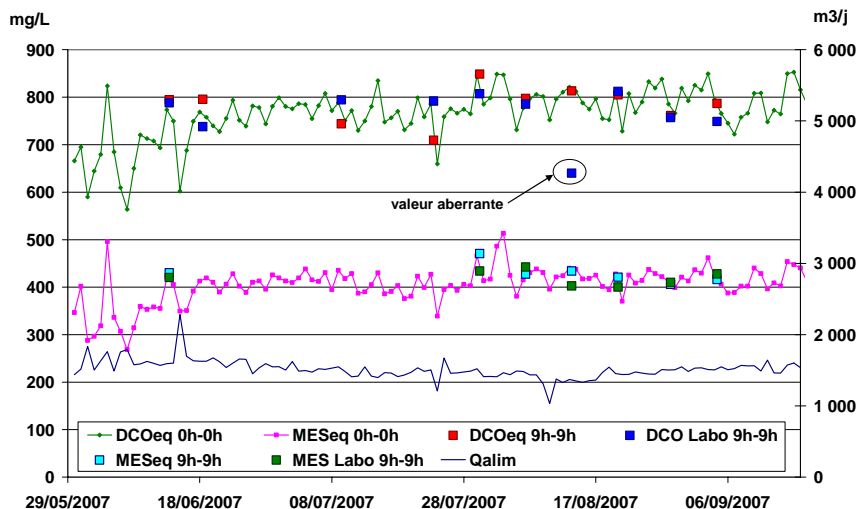


Figure 7: Concentration de l'affluent moyen journalier de Grasse (DCO et MES). Comparaison des flux calculés avec le capteur et des flux calculés avec l'analyse de l'échantillon moyen journalier

Bilan des mesures du spectromètre

L'analyse statistique des résultats des deux sites a été réalisée sous SAS (version 8.2) et peut se résumer dans le tableau 2:

Tableau 2: Analyse statistique des résultats de deux sites sur les échantillons moyens

SITE	Nombre total obs.	Echantillons Méthode analyse	R ²	Coefficient Variation CV %	Ecart type résiduel mg/L	Moyenne labo mg/L	Intervalle confiance 95%
Guéthary	43	AFNOR (17) HACH (26) non corrigés	0,813	8,7	59	680	±126
Guéthary	43	AFNOR (17) HACH (26) corrigés*	0,849	6,9	48	701	±100
Grasse	23	AFNOR	0,848	6.5	52	808	±109

*Correction pour correspondance microméthode HACH avec AFNOR sur échantillons identiques

Les coefficients de variations obtenus pour des effluents urbains "standard" avec une calibration locale témoignent d'une bonne précision dans les résultats. Ils sont inférieurs à ceux calculés par Rieger *et al* (2005) avec des échantillons ponctuels et une calibration locale sur des stations d'épuration suisses (CV: 12,5%). L'intervalle de confiance à 95% de la prédiction d'un échantillon moyen (2h ou plus) pour une DCOeq moyenne de 700 à 800 mg/L est de 100 à 110 mg/L (Tableau 2). Ces résultats sont très satisfaisants pour un capteur avec une faible maintenance et ne nécessitant aucun réactif.

Discussion

La fiabilité de la mesure de DCO par spectromètre est démontrée, au moins pour des effluents urbains standard après prétraitements, et des mesures sont envisageables sur le long terme avec un entretien réduit et un calibrage peu fréquent. Néanmoins le soin avec lequel est réalisé la calibration locale initiale est déterminant pour la précision des mesures.

Sur des suivis long terme ou dans le cadre d'un autocontrôle d'installation, disposer de la DCOeq calculée à partir du capteur se révèle aussi un moyen indirect efficace pour détecter des valeurs aberrantes de concentration d'un échantillon moyen analysé au laboratoire. Ces anomalies peuvent provenir de différentes causes: défaut d'échantillonnage, mauvaise conservation au froid, défaut d'analyse (impact des MES), ...

Un suivi fin par capteur avec des mesures très fréquentes permet de reconstituer facilement, et a posteriori, le pollutogramme de n'importe quelle tranche horaire ce qui permet des interprétations beaucoup plus fines sur le fonctionnement des procédés et peut constituer une aide précieuse pour le calage des modèles. Reste pour la modélisation l'évolution du fractionnement qui ne peut se définir avec les données du capteur. Des informations complémentaires peuvent cependant être extraites de l'analyse des spectres. Par exemple, des spectres obtenus sur le même site dans des conditions de concentration et de température équivalentes mais avec un stockage dans le bassin tampon amont plus ou moins important (Guéthary été 2005 et Guéthary été 2006) montrent des familles de courbes distinctes.

IMPACT DE LA CONNAISSANCE DU FLUX DE DCO DETAILLE SUR LA MODELISATION ASM

Le calage des modèles utilisés pour les traitements biologiques par boues activées (ASM) nécessite la meilleure connaissance possible des flux entrants et sortants, surtout dans les systèmes à réponse rapide (faible temps de séjour dans le système). Le calage de l'oxygène dissous notamment sera d'autant plus pertinent que l'évolution du flux de DCO admis sera connue d'une manière précise.

A titre d'exemple pour illustrer le propos, nous avons étudié par simulation l'impact d'une connaissance plus ou moins fine de l'évolution de la DCO de l'affluent sur une station d'épuration boues activées type, traitant l'azote et fonctionnant en aération intermittente (exemple Step 5000 EH du document FNDAE n°25) (Deronzier et al., 2002) dont les caractéristiques principales de dimensionnement et de fonctionnement sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3: Caractéristiques de l'installation boues activées utilisée pour la simulation

	Dimensionnement	Fonctionnement
Bassin aération	Volume:1300 m3	Concentration en boue: 5g/L Charge massique: 0,05 kgDBO5/kgMVS
Clarificateur	Surface: 180m2	
Aération	Coeff Transfert eau claire Kla: 80 j ⁻¹ aération fines bulles	Contrôle aération Démarrage à 0 mg/L, Arrêt à 3 mg/L Fonctionnement: 1h mini, arrêt: 1h mini
Température		20°C

Conditions de la modélisation :

Conservant le modèle de pollutogramme d'une journée type à l'entrée de la Step de Grasse (Figure 6), les flux journaliers ont été réduits pour s'adapter à notre station type boues activées, soit: $Q = 1030 \text{ m}^3/\text{j}$, $\text{DCO} = 819 \text{ kg}/\text{j}$, $\text{MES} = 443 \text{ kg}/\text{j}$). On observera avec le simulateur GPS-X les réponses du modèle ASM1 sur l'oxygène dissous pour trois scénarios où les débits journaliers et des flux journaliers en DCO sont maintenus identiques mais où l'évolution au cours de la journée est différente suivant les options choisies:

- (i) : Variation de débit réelle et concentration en DCO réelle (modèle Grasse)
- (ii) : Variation de débit réelle (modèle Grasse) et concentration en DCO constante sur la journée (valeur échantillon moyen journalier)
- (iii) : Variation de débit type (évolution sur réseau "moyen") et concentration en DCO constante sur la journée (valeur échantillon moyen journalier)

Avant le lancement de la campagne de calage, le fonctionnement de la station est stabilisé sur 50 jours à débit et concentration constante en entrée. On notera par ailleurs que les simulations sont réalisées en admettant que le fractionnement des effluents reste identique sur la période de 24h.

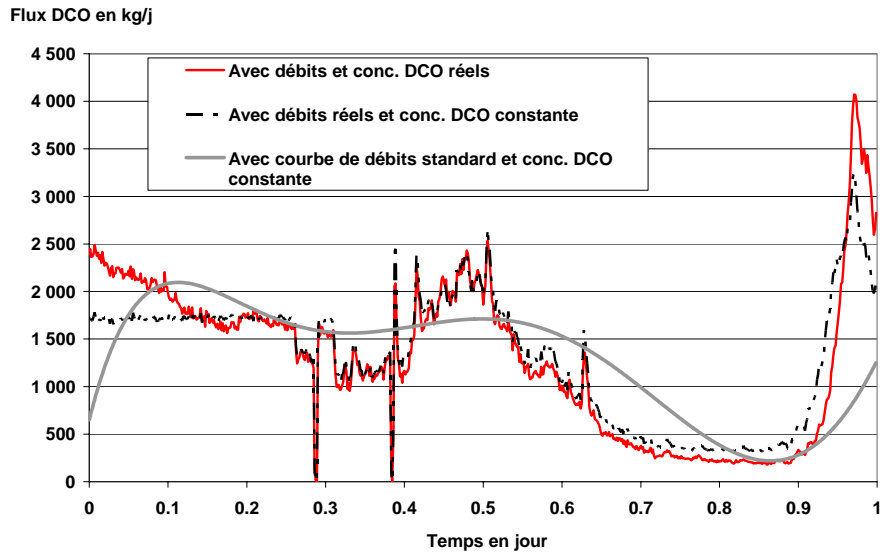


Figure 8 : Evolution des flux de DCO (de 9h à 9h) pour les 3 scénarios (débits réels ou standard, DCO réelle ou constante sur 24h)

Résultats

Avec des conditions identiques à l'échelle de 24h on peut constater l'impact de la répartition des flux sur les courbes de concentration d'oxygène dissous (Figure 9). Cette approche théorique met en évidence des décalages significatifs en période diurne entre le premier et le second scénario même si l'évolution des flux de DCO est très peu différente, la DCO et le débit étant dans ce cas fortement corrélés. L'adoption d'un profil de débit standard induit logiquement des différences plus importantes en période diurne avec les deux autres scénarios, même si le flux journalier à traiter reste identique

Dans un objectif de calage du modèle on mesure donc l'intérêt qu'il y a à disposer d'un flux continu en DCO.

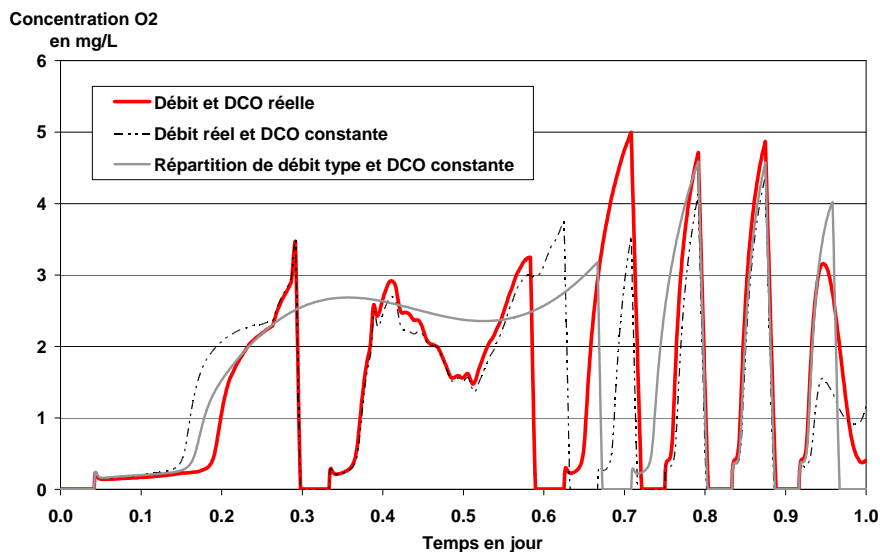


Figure 9 : Evolution des concentrations en oxygène dissous dans le bassin d'aération pour les 3 scénarios (9h à 9h)

CONCLUSIONS

La mesure de la DCO par système optique avec analyse des spectres UV-visible apporte des résultats d'une bonne précision. Elle permet d'acquérir avec peu de maintenance les valeurs de DCO et MES en continu avec une fréquence de mesure élevée. Pour des eaux usées urbaines après prétraitement, la précision obtenue sur des échantillons moyens (de 2h à 24h), reconstitués à partir des données du capteur, est inférieure à 10% (CV de l'ordre de 7% sur les deux sites étudiés). L'analyse fine de l'empreinte spectrale ouvre des perspectives intéressantes pour caractériser un effluent à traiter et mettre en évidence d'éventuels changements qualitatifs au cours du temps.

Les performances de telles sondes spectrométriques en font désormais un outil intéressant pour le suivi des stations d'épuration. Ce type de capteur peut apporter des informations très utiles pour l'exploitation et permet aussi d'enrichir fortement la base de données indispensable à une démarche de modélisation du procédé de traitement.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les maîtres d'ouvrages des stations d'épuration de Guéthary et de Grasse, les constructeurs respectifs des stations d'épuration: MSE-(Veolia) et Degrémont, les exploitants (Lyonnaise des Eaux –Suez, Centre Régional de Bayonne et Centre Régional Côte d'Azur) pour leur aide dans la réalisation de ces mesures. Il remercient également Yves Legat du Cemagref pour sa contribution dans le traitement statistique des données.

REFERENCES

- Alex J., Rieger L., Winkler S., Siegrist H. (2003). Progress in sensor technology – progress in process control ? Part II : Results from a simulation benchmark study. *Water Science and Technology*. 47 (2) pp 113–120
- Deronzier, G., Schetrite, S., Racault, Y., Canler, J.P., Lienard, A., Hedit, A. and Duchene, P. (2002). *Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités*, 78 pp. Cemagref Editions, Antony.
- Lorenz U., Fleischmann N., Dettmar J. (2002). Adaptation of a new online probe for qualitative measurement to combined sewer systems. *Global solutions for urban drainage 2002*, Portland (USA), 12 p.- --
- Rieger L., Alex J., Winkler S., Boehler M., Thomann M., Siegrist H. (2003). Progress in sensor technology – progress in process control ? Part I : Sensor property investigation and classification. *Water Science and Technology*. 47 (2) pp 103–112
- Rieger L., Langergraber G., Thomann M., Fleischmann N., Siegrist H. (2004). Spectral in-situ analysis of NO₂, NO₃, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. *Water Science and Technology*. 50 (11) pp 143–152
- Rieger L., Langergraber G., Siegrist H. (2005). Uncertainties of spectral in-situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Science and Technology*. 53 (12) pp 187–197
- Winkler S., Rieger L., Thomann M., Siegrist H., Bornemann C., Fleischmann N. (2002). In-line monitoring of-COD and COD-fractionation : improving dynamic simulation data quality. *Enviro 2002*, Melbourne (AUS), 8 p.