



HAL
open science

Estimation des concentrations de polluants par spectrophotométrie UV/visible : problèmes de calibration et d'adaptation aux événements pluvieux

R. Eyrygnoux

► **To cite this version:**

R. Eyrygnoux. Estimation des concentrations de polluants par spectrophotométrie UV/visible : problèmes de calibration et d'adaptation aux événements pluvieux. Sciences de l'environnement. 2013. hal-02598747

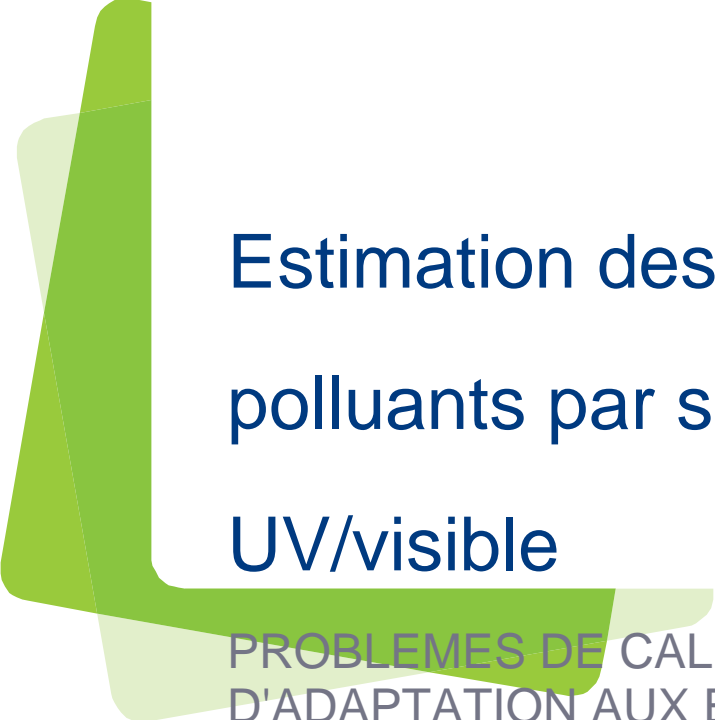
HAL Id: hal-02598747

<https://hal.inrae.fr/hal-02598747>

Submitted on 16 May 2020

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.



Estimation des concentrations de polluants par spectrophotométrie

UV/visible

PROBLEMES DE CALIBRATION ET
D'ADAPTATION AUX EVENEMENTS PLUVIEUX

30 AOUT 2013

EYRIGNOUX ROMAIN

Centre de Lyon-Villeurbanne

5, rue de la Doua

CS 70077

69626 Villeurbanne

Pour mieux affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



Remerciements

Je tiens à remercier Nicolas Forquet et Jean-Pierre Canler, mes maîtres de stage, pour m'avoir accompagné tout au long de ce travail, pour leur disponibilité et pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Je voudrais également remercier Vivien Dubois et Catherine Boutin pour m'avoir si bien accueilli dans leur bureau, ainsi que Didier Coupet pour la patience dont il a su faire preuve quand mon matériel occupait tout le local.

Enfin je remercie toutes les personnes du centre de Lyon pour leur accueil, leur bonne humeur et leur disponibilité pour le stagiaire que j'étais.

Résumé

Pour faciliter la mise en conformité des rejets des stations d'épurations urbaines, le contrôle en continu de la charge présente dans les effluents d'entrée est un point crucial. Il permet en effet d'adapter le traitement de l'eau à la charge effective de celle-ci et non au débit d'entrée. La solution la plus simple pour effectuer ces contrôles est l'usage de sondes optiques.

Depuis plusieurs années des sondes spectrométriques sont commercialisées pour réaliser les mesures de différents paramètres comme les matières en suspension (MES) ou la demande chimique en oxygène (DCO). Cette étude porte sur la sonde spectrométrique UV-visible fabriquée par la société autrichienne Messtechnik GmbH.

Le premier objectif de cette étude est de découvrir quel est le fonctionnement de la sonde par temps sec pour les trois paramètres suivants : les MES, la DCO et la DCO dissoute. Deux sondes sont utilisées pour cette partie afin de pouvoir comparer les systèmes de calibration et de calculs des résultats. Les données utilisées pour cette partie de l'étude sont des données recueillies par temps sec, plusieurs publications présentant la difficulté d'analyser des eaux au moment des pluies à cause de la variabilité de la matrice des eaux.

Cette étude a permis de démontrer l'avantage d'un traitement externe des spectres acquis (erreur de prédiction de 25mg/L) par rapport à leur traitement par le logiciel de la sonde (erreur de 30 mg/L).

Le second objectif de l'étude est de déterminer comment adapter le fonctionnement de la sonde à un effluent de temps de pluie. La principale difficulté étant de trouver une relation applicable pour différents événements pluvieux et à différents moments au sein d'un même événement.

Les calibrations développées avec les données de temps sec se sont révélées incapables de prédire les concentrations pour des échantillons de temps de pluie (erreur supérieure à 160 mg/L). De nouvelles calibrations permettent de diminuer cette erreur jusqu'à des valeurs comprises entre 41 et 52 mg/L.

Enfin, en parallèle à cette étude sur la sonde UV-visible, une deuxième étude est menée dans le but de rechercher le lien entre la granulométrie (obtenue par granulométrie laser) des particules d'une eau usée et sa concentration en MES. Aucune publication n'a pu être trouvée sur la relation qui unie la granulométrie d'un échantillon et sa concentration en particules, la méthode a donc dû être développée au fur et à mesure et de nombreuses approximations ont été nécessaires (forme des particules, indice de réfraction,...).

Même si les résultats obtenus sont à prendre avec précautions, il semblerait que cette méthode de détermination des MES soit très efficace, l'erreur étant de 11,6 mg/L. De même que pour l'étude en temps de pluie, cette étude devra servir de base à une autre étude plus complète tant au niveau du nombre et de la nature des eaux que des hypothèses formulées pour simplifier les calculs.

Table des Matières

Remerciements	2
Résumé	3
Table des Matières	4
Liste des figures	5
Liste des tableaux	6
Liste des abréviations	6
Introduction	7
Objectifs de l'étude	8
I. Présentation de la sonde	9
1) Matériel	9
2) Principe de la mesure	10
3) Mise en œuvre pratique	11
4) Résultats de la sonde	12
II. Utilisation sur la STEP de la Feyssine	14
1) Généralités	14
a. Présentation de la STEP et du Hall	14
b. Protocoles expérimentaux	15
c. Méthodes de calcul des concentrations en MES utilisées	18
2) Etude par temps sec	21
a. Première sonde	21
b. Deuxième sonde	27
c. Conclusion sur le temps sec	38
3) Etude par temps de pluie	39
a. Définition du temps de pluie	40
b. Applicabilité de la relation développée en temps sec	40
c. Nouvelle relation	41
Conclusions et perspectives	44
Bibliographie	45
Annexe 1 : Protocole pour les MES (norme NF EN 872)	45
Annexe 2: Utilisation du granulomètre laser	47
Annexe 3 : Choix du blanc utilisé pour la granulométrie	48
Annexe 4 : Choix de la théorie pour la granulométrie	50
Annexe 5 : Explication de la PLS [Provost]	52
Annexe 6 : Détermination de la concentration en MES à partir de la granulométrie	54
Annexe 7 : Protocole de l'étude avec les tamis	56
Annexe 8: Logigramme de la moyenne temporelle	57

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de la sonde spectro::lyser	9
Figure 2 : Exemple de spectre d'absorption	9
Figure 3 : Manchon by-pass	10
Figure 4 : Boîtier de commande de la sonde	11
Figure 5 : Photo aérienne du Hall et de la STEP de la Feysine	14
Figure 6 : Photo d'un agrandissement microscopique x100	17
Figure 7 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (1ère calibration)	22
Figure 8 : Comparaison des valeurs laboratoire et sonde en MES pour 9 échantillons	22
Figure 9 : Spectres mesurés pas la sonde pour trois échantillons	23
Figure 10 : Relation MES de la sonde / Absorbance à 620 nm	23
Figure 11 : Coefficient de corrélation entre les MES et les longueurs d'onde (3300 valeurs)	24
Figure 12 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (2nd calibration)	24
Figure 13 a et b : Comparaison (a) MES de la sonde / labo, (b) DCO de la sonde /labo	25
Figure 14 : MES de la sonde / Absorbance à 622,5 nm	25
Figure 15 : Coefficient de corrélation entre les MES et les longueurs d'onde (26000 valeurs)	26
Figure 16 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (dernière calibration)	26
Figure 17 : Comparaison DCO sonde / labo pour 3 échantillons	27
Figure 18 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (calibration globale)	28
Figure 19 : Comparaison des corrélations (MES / longueur d'onde) pour les deux sondes	29
Figure 20 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (calibration locale)	29
Figure 21 a et b : Comparaison sonde / labo pour (a) les MES, (b) la DCO	30
Figure 22 a et b : Comparaison statistique des valeurs sonde et labo pour (a) les MES, (b) la DCO	30
Figure 23 : Concentration en MES labo / Absorbance à 280 nm	32
Figure 24 : MES labo / Absorbance à 280 nm avec droite de régression linéaire	32
Figure 25 : Spectres d'absorption des différents filtrats	34
Figure 26 : Granulométries des différents filtrats	35
Figure 27 : Comparaison des granulométries selon la méthode de calcul	35
Figure 28 : Comparaison des valeurs des MES calculées / mesurées sur 10 échantillons	36
Figure 29 : Comparaison statistique entre les valeurs mesurées et celles calculées	37
Figure 30 : Comparaison des valeurs des MES calculées / mesurées sur 28 échantillons	37
Figure 31 : Comparaison statistique entre les valeurs mesurées et celles calculées	38
Figure 32: Tracé des valeurs prédites avec les trois méthodes (pour les MES)	39
Figure 33 : Tracé des valeurs prédites (en MES) par rapport aux valeurs labo pour 15 échantillons	39
Figure 34 : Comparaison du débit et de la charge en MES en fonction du temps	40
Figure 35 : Tracé des valeurs prédites (relations temps sec) / valeurs labo (temps de pluie)	41
Figure 36 : MES labo / Absorbance à 280 nm en temps de pluie	42
Figure 37 : Comparaison des valeurs prédites (relations temps de pluie) / valeurs labo	43

Liste des tableaux

Tableau 1 : Bilan des deux calibrations pour les trois paramètres	27
Tableau 2 : Comparaison entre les valeurs de la sonde et du laboratoire pour les MES	30
Tableau 3 : Comparaison entre les valeurs de la sonde et du laboratoire pour la DCO	30
Tableau 4 : Exemple d'utilisation de la moyenne temporelle	31
Tableau 5 : Effet de la moyenne temporelle sur la valeur calculée	33
Tableau 6 : Comparaison de la précision avec et sans moyenne temporelle	33
Tableau 7 : Comparaison de la précision des trois méthodes	38
Tableau 8 : Comparaison des résultats des méthodes de temps sec pour des données de temps de pluie	41
Tableau 9 : Comparaison des précisions des deux méthodes en temps de pluie (pour les MES)	43

Liste des abréviations

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DCOd : Demande Chimique en Oxygène dissoute

GSM : Global System for Mobile communications

INSA : Institut National de Sciences Appliquées

IRSTEA : Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture

LOO : Leave One Out

MES : Matières En Suspension

pH : potentiel Hydrogène

PLS : Partial Least Square

RMSEP : Root Mean Square Error of Prediction

STEP : Station d'Épuration

USB : Universal Serial Bus

UV : Ultraviolet

Introduction

Avec la prise de conscience sociétale au sujet de l'importance de la préservation de l'environnement, le législateur a été amené à prendre des mesures afin de limiter l'impact de l'homme sur la nature. Ces mesures se sont traduites par un ensemble de réglementations qui encadrent les activités humaines et la pollution qui en résulte.

Il est donc normal que le traitement des eaux polluées par l'homme face l'objet de nombreux textes de loi. La directive 91/271 CEE du 21 mai 1991 et la loi sur l'eau 92-3 du 3 janvier 1992 fixent un ensemble de procédures et de comportements à adopter vis-à-vis de la gestion des eaux usées, selon leur provenance (industrielle, urbaine,...) et leur destination (nature du milieu récepteur,...).

L'un des paramètres constitutifs de cette pollution est la concentration en matières en suspension (MES) qui est représentatif à la fois de la pollution particulaire, mais aussi de la pollution chimique, les polluants ayant tendance à s'adsorber à la surface des particules. Il est donc important de savoir déterminer de manière précise et rapide cette concentration pour optimiser le traitement des eaux et limiter les problèmes en sortie de station, particulièrement par temps de pluie quand les volumes à traiter sont très importants [Métadier][Maribas].

Les MES peuvent être mesurées par différents moyens. Le respect de la norme nécessite de réaliser les mesures en laboratoire car elle ne fait état que deux méthodes : la méthode par filtration (norme NF EN 872) et la méthode par centrifugation (norme NF T90-105-2). Cependant, pour aider dans la gestion en temps réel des stations d'épurations, plusieurs méthodes d'analyses in-situ ont été développées : la méthode acoustique qui fonctionne sur le principe du sonar [Flammer], la méthode de la turbidité qui est la plus utilisée [Bertrand-Krajewski], et la méthode par spectrométrie UV-visible, sujet de cette étude [van den Broeke].

Ces méthodes in-situ ont de nombreux avantages :

- fournir une réponse rapide.
- éviter l'utilisation de produits chimiques souvent toxiques/dangereux au laboratoire (cas de la détermination de la DCO (Demande Chimique en Oxygène)).
- diminuer les besoins en consommables qui ne sont pas forcement recyclables (flacon, pipette, ...).
- diminuer les erreurs et les risques liés aux manipulations nécessaires aux mesures.

Mais aussi des inconvénients :

- difficulté d'installation (alimentation électrique, humidité, ...).
- problème d'entretien (encrassement des fenêtres de mesure, ...).
- nécessité de faire un étalonnage (risque de dérive, ...)

Il existe plusieurs entreprises fabricant des sondes permettant de réaliser des mesures de spectrométrie UV-Visible in-situ : mesureo (France), SPX (Etats-Unis), et Messtechnik GmbH (Autriche). Toutes les sondes ont le même principe de fonctionnement et ne diffèrent que par les algorithmes de calcul utilisés par leurs logiciels de traitement des données. Messtechnik GmbH étant l'un des précurseurs dans ce domaine d'analyse et l'IRSTEA disposant déjà de plusieurs de leurs sondes, cette étude portera exclusivement sur une sonde de ce fabricant.

Objectifs de l'étude

Cette étude a pour objectif d'étudier le fonctionnement de la sonde s::can, puis de déterminer l'effet du passage d'un temps sec à un temps de pluie sur la fiabilité de la mesure. Dans les deux cas le paramètre qui décidera de la validité de cette mesure sera la concentration en MES (mesurée en laboratoire ou calculée).

Pour cela plusieurs méthodes seront comparées, certaines issues de la bibliographie : la calibration globale, la calibration locale et le traitement des spectres par un algorithme de PLS, et d'autres développées durant l'étude : une corrélation à une seule longueur d'onde et une corrélation avec la granulométrie du milieu.

I. Présentation de la sonde

1) Matériel

La sonde scan utilisée est une sonde du modèle spectro::lyser™ UV-Vis. Elle mesure 582 mm de long pour un diamètre de 44 mm.

Les fenêtres optiques traversées par le rayon lumineux sont en saphir (Al_2O_3), le verre ayant une forte absorbance dans le domaine de l'ultra-violet proche. La longueur du chemin optique du modèle de sonde utilisé est de 5 mm.

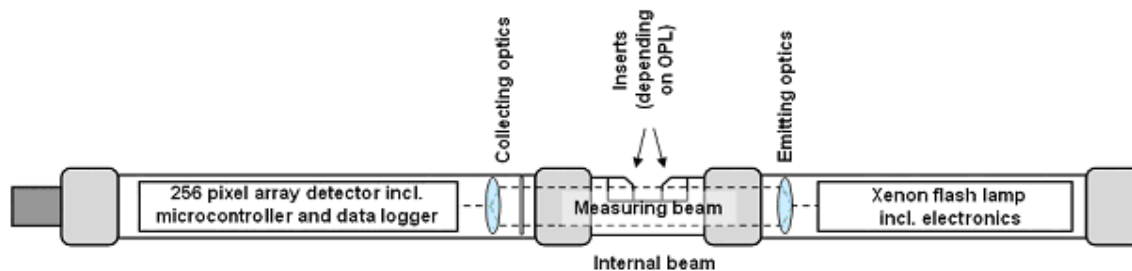


Figure 1 : Schéma de la sonde spectro::lyser

Le corps de la sonde est réalisé en acier inoxydable de manière à pouvoir être utilisée dans des eaux contenant des charges de polluants chimiques importantes (eaux industrielles ou domestiques contenant une part importante de rejets industriels).

Elle contient une source lumineuse au Xénon qui permet d'obtenir un rayon lumineux contenant les longueurs d'onde allant de 220 à 720 nm, avec une stabilité supérieure à 99% (donnée constructeur).

Le récepteur est composé de 256 photodiodes et permet d'obtenir les valeurs d'absorbance pour les longueurs d'onde du domaine d'utilisation en réalisant une mesure tous les 2.5 nm.

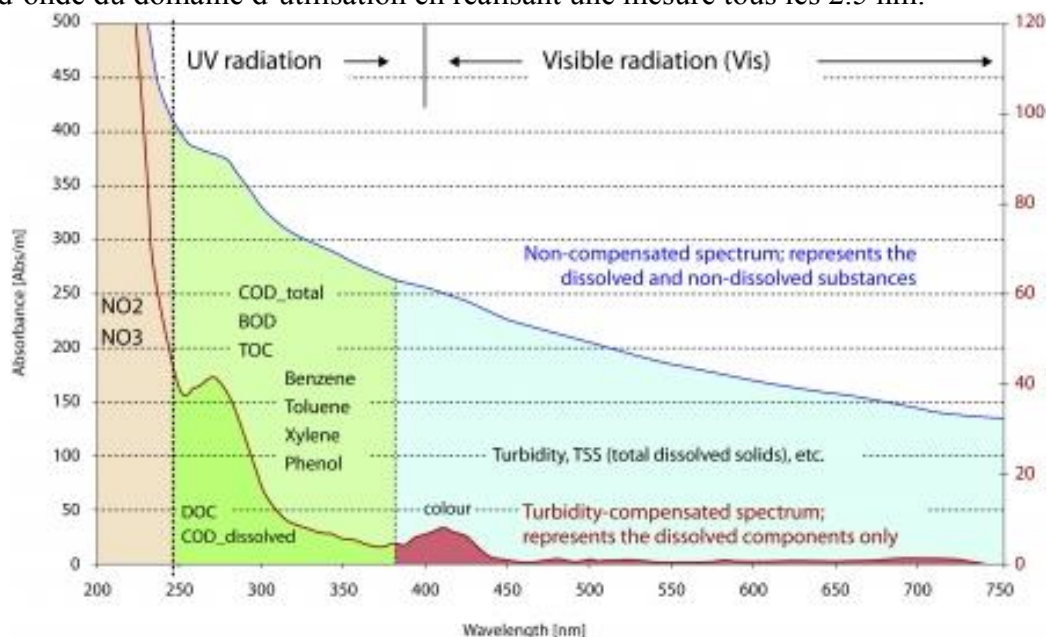


Figure 2 : Exemple de spectre d'absorption

Le spectre d'absorbance mesuré peut être divisé en deux parties (Figure 2) : une partie dans le domaine de l'ultraviolet qui détecte principalement la présence de composés organiques, et une autre partie dans le domaine du visible qui est sensible à la présence de particules.

La sonde permet de mesurer les paramètres suivants : MES, DCO et NO₃-N [Langergraber].

La sonde utilisée dispose également d'un boîtier d'acquisition équipé du logiciel de traitement des données ana::pro (V5.3), lui aussi développé par la société Messtechnik GmbH.

Une alimentation en air comprimé peut (doit) être ajoutée au dispositif pour nettoyer la sonde et empêcher l'obstruction des fenêtres de mesures.

Des accessoires peuvent être utilisés en complément pour répondre à des problématiques spécifiques. C'est le cas dans cette étude pour laquelle il a été utilisé un manchon by-pass (Figure 3) qui permet de faire des analyses avec la sonde sur des échantillons ex-situ. La circulation de l'échantillon à analyser étant réalisée grâce à une pompe péristaltique.



Figure 3 : Manchon by-pass

2) Principe de la mesure

Le principe de la mesure effectuée par la sonde est très simple. Il repose sur la loi de Beer-Lambert qui explique que les molécules présentent dans un milieu atténuent l'intensité lumineuse de tout rayon le traversant par absorption. L'intensité qui arrive au capteur est alors fonction de l'intensité initiale (I_0), de la longueur du chemin optique (l), de la concentration en matière optiquement active (C) et du coefficient d'extinction de cette matière (ϵ).

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon l C}$$

Il est alors possible d'établir une relation entre l'absorbance mesurée par un capteur et la concentration en espèces (valable pour une longueur d'onde λ donnée).

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

Cependant la loi de Beer-Lambert reposent sur un certain nombre d'hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées dans les milieux complexes (tel que les eaux usées) :

- La source lumineuse est parfaitement monochromatique ;
- Il n'y a pas d'atténuation de la lumière due à des phénomènes de réflexion ou de dispersion ;
- Il n'y a pas d'interaction moléculaire entre la molécule absorbante et les autres molécules présentes en solution ;
- La température est constante.

Les particules interagissent avec la lumière incidente principalement en la réfléchissant et en la dispersant et sont dès lors considérées comme une source d'erreur dans les cas habituels d'utilisation de Beer-Lambert.

Cependant il existe une relation entre l'intensité lumineuse dispersée (I_{sc}) et la nature des particules en suspension [Huber] :

$$I_{sc} = I_{sc}(c, d, q, l, n)$$

Avec c la concentration, d le diamètre des particules, q l'angle de mesure, l la longueur d'onde de la lumière incidente et n l'index de réfraction des particules par rapport au milieu environnant. Il devrait alors être possible de déterminer un protocole pour calculer la concentration de ces particules.

Certaines limitations se posent à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert, comme par exemple le domaine des concentrations étudiées car une concentration trop élevée risque d'absorber totalement le rayon incident. Dans le cas d'une concentration habituelle en MES d'une eau brute (50 à 1000 mg/L), un chemin optique de 5 mm permet d'obtenir des résultats sans risquer d'arriver dans la zone où la loi ne s'applique plus.

Les conditions de température/pH dans lesquelles la sonde est utilisable ne sont pas excessivement contraignantes dans le cadre d'une utilisation avec des eaux résiduaires urbaines. Cependant pour une utilisation dans des stations de traitement d'effluents industriels il est possible que son usage en entrée de station ne soit pas possible.

3) Mise en œuvre pratique

La sonde étant un capteur in-situ, elle se place normalement dans la canalisation parcourue par l'effluent à analyser. Elle permet de faire des mesures par déclenchement manuel ou selon un mode automatique. Le pas de temps entre chaque mesure peut alors être choisi à partir d'une valeur minimale d'une minute.

Pour faciliter l'écoulement et éviter un dépôt trop important de particules ou la formation d'un film biologique sur les fenêtres, il est conseillé de disposer la sonde horizontalement et dans le sens du flux. Il est cependant possible (comme dans le cas de cette étude) de placer la sonde verticalement si les caractéristiques du lieu d'étude ne permettent pas de faire autrement. L'entretien de la sonde est très limité dans le cas où le système de nettoyage à l'air comprimé est utilisé, d'autant plus que le logiciel de la sonde peut déclencher automatiquement ce nettoyage à un pas de temps réglable par l'utilisateur. Un contrôle visuel hebdomadaire est suffisant si aucune dérive de la mesure n'est constatée avant.

Dans le cas où l'air comprimé n'est pas utilisé, un ou plusieurs nettoyages journaliers sont nécessaires (et peut être pas suffisants), ce qui augmente nettement les contraintes liées à l'utilisation de la sonde.

Les résultats de la sonde peuvent ensuite être récupérés par différents moyens : le boîtier de la sonde dispose d'un port USB, d'un modem GSM et d'un port Ethernet.



Figure 4 : Boîtier de commande de la sonde

Les résultats sont enregistrés sous la forme de deux fichiers textes. Le premier (date.fp) contient l'ensemble des absorbances pour chaque point de mesure, et le second (date.par) contient l'ensemble des valeurs calculées pour chaque point.

Un fichier contenant les informations de calibration locale¹ (Kalib) est exporté en même temps et il y a également un journal de la sonde qui contient les informations générales (redémarrage, problème, enregistrement d'un échantillon,...) sur la sonde et le logiciel d'analyse :

2013.07.09 04:24:16 System-Status: Failure

FAILURE(ST006): An internal error occurred while interpret send status with in the measurement results (programresultat no.:1) . Following internal code reported:

internal workingstatus-codes: 0X3 I-measurement is active.

2013.07.09 11:12:49 BM: Please label your sample!

Sample ID: 16

Limites d'utilisation de la sonde

La sonde nécessite une alimentation électrique stable car elle est sensible aux surtensions et aux microcoupures qui provoquent un reboot du logiciel (les données sont sauvegardées mais la sonde ne fait pas de mesure durant le lancement du logiciel).

Le système de nettoyage à l'air comprimé nécessite la présence d'un compresseur, ce qui peut être compliqué à mettre en œuvre pour faire des analyses sur le terrain (analyse d'un cours d'eau par exemple).

4) Résultats de la sonde

Comme expliqué précédemment, la sonde mesure les absorbances du milieu pour plusieurs longueurs d'onde. Le logiciel de traitement des données de la sonde trace directement l'absorbance (absorbance/m) en fonction de la longueur d'onde, il fournit également une valeur pour différents paramètres mesurés comme la concentration en MES, la DCO, la demande chimique en oxygène dissoute (DCOd) et la teneur en N-NOx, et trace également l'évolution de ces concentrations en fonction du temps.

Le traitement des données effectué par le logiciel AnaPro repose sur deux algorithmes :

- L'algorithme de calibration globale qui relie les absorbances mesurées aux différentes longueurs d'onde aux paramètres dont on veut déterminer la concentration. Cet algorithme a été établi par le constructeur et il n'est pas possible d'accéder aux détails du calcul. Il a été calibré différemment suivant le type d'eaux étudié et cette information doit être fournie par l'utilisateur à chaque mise en œuvre sur un site spécifique. XX fourni une description grossière de la méthode utilisée pour la calibration globale. Cette dernière repose principalement sur une méthode de régression multiple :

¹ La calibration de la sonde sera discutée en détail dans la section suivante.

la régression des moindres carrés partiels (Partial Least Square regression (PLS)) très courante en chimométrie [DiFoggio].

- En plus de cette calibration globale, le constructeur laisse la possibilité aux utilisateurs de corriger les valeurs des paramètres obtenues par régression simple (cette procédure est appelée calibration locale). Elle peut s'avérer extrêmement utile lorsque le domaine des concentrations étudiées dépasse celui de l'échantillon de référence de la calibration globale. Pour cela il suffit de faire des prélèvements d'eau au niveau de la sonde et de signaler au logiciel qu'il doit enregistrer le spectre comme celui d'un "sample" (la version du logiciel utilisée ne permet pas de commander une mesure mais uniquement d'enregistrer le dernier spectre mesuré). Une fois l'échantillon analysé par le laboratoire, l'utilisateur rentre les valeurs dans le logiciel qui corrige son étalonnage en fonction (de manière automatique ou manuelle) selon une régression linéaire ou polynomiale.

Limites sur les résultats

Les résultats de la sonde étant calculés à partir d'une relation empirique faite entre des calibrations de références et l'eau analysée, les résultats ne sont donc valables que si l'eau analysée peut être rapprochée à une ou plusieurs références. Le problème est que la nature de la matrice des eaux n'est pas forcément comparable d'un site d'étude à un autre, et d'autant plus d'un pays à un autre car les modes de vie peuvent être différents. Ainsi il est peu probable que la calibration globale réalisée avec des données de stations d'épurations urbaines autrichiennes permette d'obtenir des résultats avec une précision suffisante sur une station française.

La mesure en elle-même est sujette à caution : la sonde calcule les concentrations à partir de l'absorbance de la petite fraction d'eau présente entre les fenêtres de mesures. Or il peut arriver que des bulles d'air ou des particules se trouvent au niveau de la fenêtre et que la mesure soit faussée. Il faut donc penser à vérifier la continuité dans le temps des valeurs mesurées. Un programme réalisant une moyenne temporelle du spectre sera développé au cours de l'étude pour diminuer l'impact de ces fausses mesures.

Enfin l'échantillon prélevé pour le laboratoire n'est pas forcément représentatif de ce que voit la sonde à ce moment précis. Cela entraîne une différence qui peut être importante entre la valeur du laboratoire et celle de la sonde. De plus si ce point est utilisé pour une calibration locale il introduit une erreur qui sera présente sur toutes les valeurs données par la sonde. Il faut donc veiller à trier les valeurs aberrantes avant de faire la calibration locale.

II. Utilisation sur la STEP de la Feyssine

1) Généralités

a. Présentation de la STEP et du Hall

La STEP de la Feyssine (Aqualyon) est en service depuis le mois de mars 2011. D'une superficie de 4 hectares elle a une capacité de traitement de 300 000 éq/Hab et a été construite dans le but de désengorger la station de Saint-Fons. Elle se situe au nord-est de Villeurbanne, entre le périphérique et le Rhône.

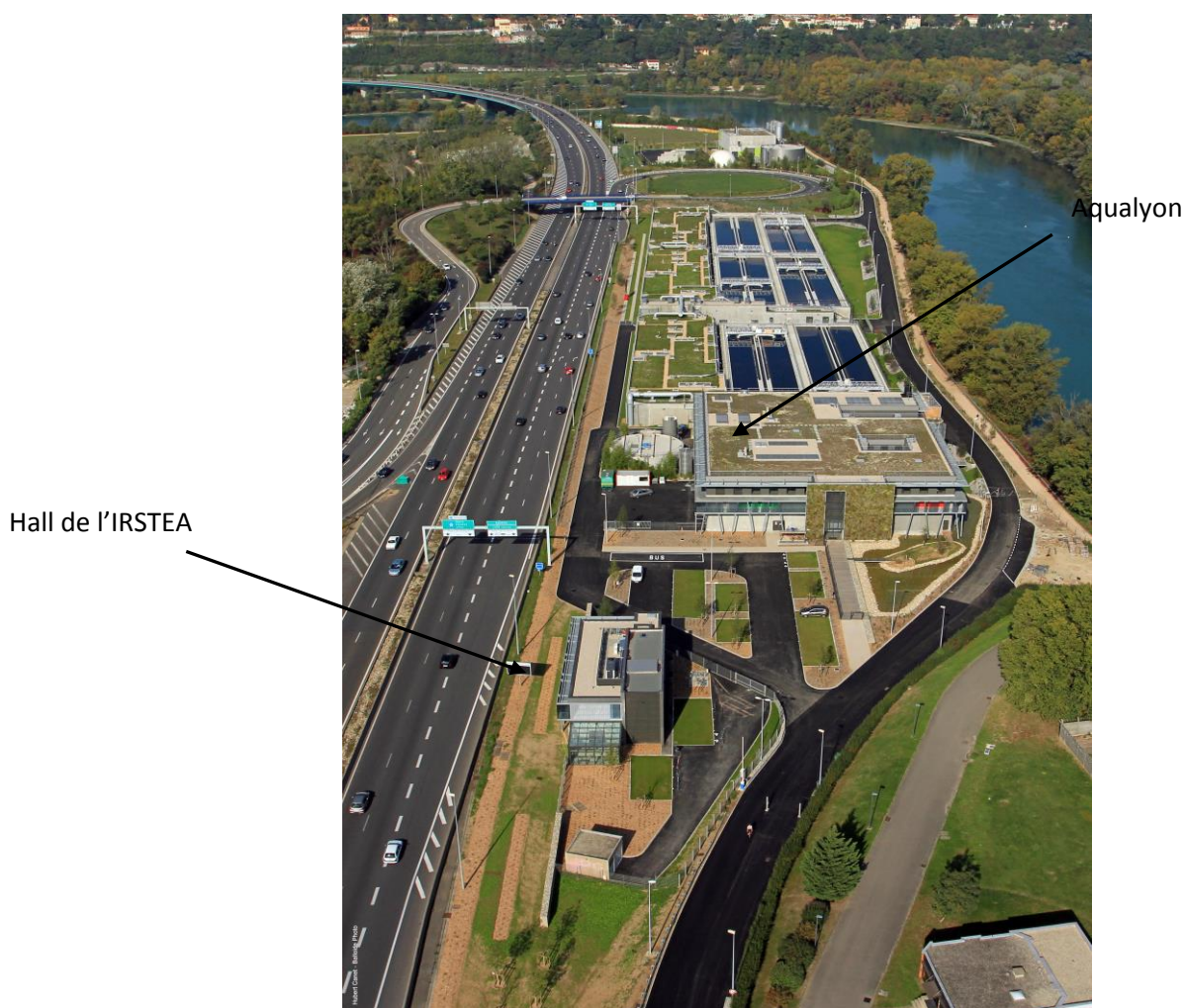


Figure 5 : Photo aérienne du Hall et de la STEP de la Feyssine

Le Hall technique de l'IRSTEA est situé à proximité immédiate de la station et contient plusieurs pilotes étudiés principalement par les équipes de l'unité de recherche Milieu Aquatique Ecologie et Pollution, mais aussi par des chercheurs d'autres unités ou extérieures à l'IRSTEA (INSA Lyon par exemple).

Le Hall est relié à la station par des canalisations et des pompes qui permettent d'alimenter des bacs (puis les pilotes) avec des eaux en provenance de plusieurs points de la chaîne de traitement des eaux de la STEP. Les bacs sont situés dans un local disposant d'un système de ventilation pour limiter les nuisances olfactives et le risque d'intoxication au sulfure d'hydrogène.

b. Protocoles expérimentaux

- La sonde

Les bacs utilisés au cours de cette étude sont les bacs. Dans les trois cas la sonde est placée verticalement car les bacs ne sont pas assez larges pour qu'elle soit disposée horizontalement. La sonde est directement plongée dans le bac et la fenêtre de mesure se trouve alors à une profondeur d'environ 20 cm.

La sonde marche de manière automatique et réalise une mesure toutes les 3 min. Pour éviter que les fenêtres de la sonde ne s'encrassent, du fait de la position verticale, le nettoyage à l'air comprimé (3 bars de pression) est effectué avant chacune des mesures. Un contrôle visuel (hebdomadaire) et une vérification des spectres mesurés par la sonde (pour détecter une dérive) permettent de vérifier que les fenêtres sont effectivement propres.

Le bac où est plongée la sonde n'est pas agité ce qui risque de poser des problèmes d'homogénéité au moment des prélèvements (ce qui doit être vérifié au moment de l'exploitation de résultats), mais entre l'alimentation par le bas du bac et le bullage de l'air comprimé il semble que le milieu soit globalement assez homogène.

Les données sont récupérées une fois par semaine de manière à pouvoir vérifier sur le journal de la sonde s'il n'y a pas eu de problèmes, notamment des redémarrages de la sonde à cause de coupures de courant.

Les données du laboratoire utilisées pour faire l'étalonnage local sont ajoutées au fur et à mesure de leur arrivée (en général une à deux semaines de délai entre la prise de l'échantillon et la réception des résultats).

- Les prélèvements

Les prélèvements sont effectués directement dans le bac de la sonde avec un flacon en plastique pour les trois paramètres (MES, DCO et DCOd), dans le respect de la norme NF EN ISO 5667-3.

Pour permettre de réaliser un étalonnage efficace, il faut réaliser des prélèvements correspondants aux différents moments du cycle de charge de l'effluent, c'est pourquoi ils sont faits à différentes heures. Dans le cas des échantillons de temps de pluie il n'est cependant pas possible de répartir les prélèvements sur toute la journée, les données de temps de pluie dépendent donc à la fois des caractéristiques de la pluie (intensité, durée, ...) mais aussi du moment de la journée où la pluie se produit.

Une fois les prélèvements effectués, une partie est placée au réfrigérateur en attendant d'être apporté au laboratoire de l'IRSTEA, l'autre partie est analysée sur place dans le laboratoire de la Feyssine. Pour éviter les dégradations éventuelles des échantillons, il ne se passe jamais plus de 24 heures entre le prélèvement et la remise de l'échantillon au laboratoire.

- La mesure des MES (Annexe 1)

Les MES sont mesurées selon la procédure de la norme NF EN 872. Cette méthode consiste à filtrer un volume déterminé d'échantillon à travers un filtre millipore de $0,45\mu\text{m}$ préalablement taré puis à peser le filtre après 1 heure de séchage à l'étuve à 105°C .

Dans le cas de cette étude, chaque échantillon fait l'objet d'un triplicat de mesure pour limiter les incertitudes sur le résultat sans trop augmenter le temps nécessaire pour les mesures.

Les filtres sont laissés au minimum 2 heures à l'étuve à 105°C car il peut arriver que d'autres personnes utilisent l'étuve en même temps et que la température ne soit pas constamment égale à 105°C .

Les filtres sont mis au dessiccateur jusqu'à revenir à température ambiante (on suppose la température ambiante atteinte quand il y a moins de $0,0001\text{ g}$ de différence entre deux pesées successives) soit une vingtaine de minutes environ.

De plus chaque échantillon a fait l'objet d'un doublon de mesures au laboratoire de la Feysine et au laboratoire de la Doua (laboratoire de l'IRSTEA). Cette double mesure a pour but de limiter les erreurs liées au stockage des échantillons pendant une période de temps indéterminée avant les analyses au laboratoire (les mesures à la Feysine étant réalisées directement), mais aussi d'éviter les risques de fausses valeurs liés à des incidents lors des manipulations.

- La mesure de la DCO et de la DCOd

La DCO et la DCOd étant deux paramètres mesurables par la sonde, il était intéressant de réaliser l'étalonnage de la sonde pour ces grandeurs.

La totalité des déterminations de ces paramètres a été effectuée par le laboratoire de l'IRSTEA sans double vérification (pour des raisons de temps). Cependant certaines mesures ont tout de même été effectuées sur place à titre de comparaison. Dans ce cas les analyses ont été faites avec les micro-méthodes prévues par la norme ISO 15705 :2002, la norme NF T90-101 (utilisée au laboratoire de l'IRSTEA) nécessitant trop de manipulation pour pouvoir être réalisée facilement et en sécurité au laboratoire du hall expérimental de la Feysine.

Pour ces deux paramètres on suppose qu'il n'y a pas d'altération de l'échantillon pendant les temps de stockage et de transport avant l'analyse par le laboratoire.

- La granulométrie

La mesure de la granulométrie de l'échantillon est réalisée avec un granulomètre laser CILAS 1190. Ce granulomètre permet de mesurer des granulométries pour des diamètres de particules allant de $0,4\mu\text{m}$ jusqu'à $2500\mu\text{m}$.

Le principe de la granulométrie laser utilise un principe optique qui repose sur la mesure de la diffraction d'une onde lumineuse par les particules contenues dans le milieu traversé par l'onde.

Il existe deux théories pour la détermination de la granulométrie d'un échantillon : la théorie de Mie (1908) qui permet d'expliquer la diffraction de toute particule sphérique [de Rooji], et la théorie de Fraunhofer (1814) qui utilise l'approximation selon laquelle les ondes diffractées peuvent être assimilées à des ondes planes si l'on se place à l'infini de la source secondaire (les particules dans notre cas). Le choix d'une des deux théories se fait en fonction de la taille des particules à analyser : les particules de taille inférieure à $50\mu\text{m}$ sont mieux déterminées par la théorie de Mie, alors que celles supérieures à $50\mu\text{m}$ peuvent l'être avec les deux théories.

Les manipulations nécessaires pour la mesure de la granulométrie d'un échantillon sont assez simples (voir Annexe 2), il suffit de réaliser une dilution de l'échantillon de manière à atteindre une valeur acceptable d'obscurité : une obscurité trop élevée suppose des diffractions multiples, et une obscurité trop faible montre une dilution trop importante de l'échantillon pour avoir une incertitude convenable sur le résultat.

Au cours de l'étude sur le granulomètre plusieurs questions se sont présentées, sur son fonctionnement comme sur la précision des résultats fournis ou sur le protocole à respecter pour effectuer une mesure (détails des études en Annexe 3 et 4).

La première question a évidemment été celle du choix de la théorie utilisée pour calculer la granulométrie. La théorie de Fraunhofer s'est imposée car, même si un grand nombre de particules ont un diamètre inférieur à $50\mu\text{m}$, il n'est pas possible d'utiliser la théorie de Mie sans connaître la valeur de l'indice de réfraction des particules. Une exception a cependant été faite pour l'analyse des filtrats à 20 et

40 μm car la granulométrie réalisée avec la théorie de Fraunhofer indiquait la présence d'une forte proportion des particules de tailles supérieures aux tamis utilisés.

La seconde question a été sur le réglage à utiliser pour la vitesse de l'agitateur et celle de la pompe qui alimente la cellule de mesure. Une étude a donc été réalisée pour déterminer l'impact de modifications de ces vitesses sur la granulométrie obtenue. Les résultats semblent montrer que modifier ces deux vitesses (séparément ou non) n'entraîne pas de différence notable dans la granulométrie observée. De plus la « vrai » granulométrie de l'échantillon étant inconnue, il n'est pas possible de choisir le réglage qui s'en approche le plus. Le reste de l'étude a donc été réalisé avec les réglages par défaut du profil utilisateur.

La troisième question a été de savoir quelle solution choisir pour réaliser le blanc de mesure de l'appareil et la dilution de l'échantillon. En effet la notice du constructeur prévoit de réaliser le blanc avec le liquide dans lequel sont mises en suspension les particules à analyser, mais dans notre cas ce liquide est inconnu il faut donc faire un choix sur l'eau à utiliser : du robinet, déminéralisée ou le filtrat à 0,45 μm de l'échantillon. Une première étude comparative entre l'eau du robinet et de l'eau déminéralisée a permis de mettre en évidence une fluctuation de la qualité de l'eau du robinet, probablement due au temps de séjour dans les canalisations avant usage. L'utilisation de l'eau du robinet a donc été écartée pour la suite de l'étude. La deuxième étude a concerné l'utilisation du filtrat de l'échantillon comme blanc. La décision de tester ce blanc a été prise car il paraîtrait étrange d'utiliser une solution limpide et incolore pour réaliser un blanc pour un échantillon plus ou moins fortement coloré. Les résultats ont montré que les granulométries obtenues avec ce type de blanc sont répétables, mais aussi que deux blancs réalisés avec deux filtrats différents sont différents. Cette constatation laisse supposer que les particules de deux échantillons ne sont pas en suspension dans le même liquide, utiliser de l'eau déminéralisée reviendrait donc à diluer plus ou moins le « fond » de l'échantillon et donc à rendre imprécise la comparaison des granulométries.

Pour relier l'étude sur la granulométrie et celle sur l'absorbance, il était intéressant de mesurer les spectres d'absorbance correspondant à différentes classes de taille des particules. Les tamis choisis sont de tailles 100, 40 et 20 μm (Annexe 5). L'étude granulométrique des filtrats a également permis de compléter l'étude sur le choix de la théorie à utiliser, deux des tamis ayant une taille inférieure à 50 μm , limite pour l'utilisation de la théorie de Mie.

- Analyse au microscope

Pour essayer de déterminer plus précisément la répartition en taille des particules (parallèlement à l'analyse granulométrique), il a été réalisé une analyse microscopique de plusieurs échantillons d'eaux usées.



Figure 6 : Photo d'un agrandissement microscopique x100

Des photographies ont été prises dans le but de réaliser une étude grâce à un logiciel d'analyse d'image. Malheureusement les charges en entrées se sont révélées trop faibles dans la majorité des cas pour permettre d'obtenir des résultats statistiquement significatifs. L'étude microscopique a donc été abandonnée.

c. Méthodes de calcul des concentrations en MES utilisées

Méthode de base

La calibration globale est le réglage par défaut de la sonde [Rieger]. Il s'agit d'un algorithme de calcul des MES réalisé par le constructeur de la sonde d'après les données recueillies dans quatre stations d'épuration urbaines situées en Autriche (pays du fabricant). Il existe plusieurs types de calibration globale, selon si la sonde est installée dans un effluent d'entrée ou de sortie par rapport au traitement de la station.

Avantages :

- Aucun réglage en dehors de la sélection du type d'effluent
- Résultat qualitatif
- Réponse universelle : peut analyser n'importe quel type d'eau (selon le constructeur)

Inconvénients :

- Résultat non quantitatif dans la majorité des cas
- Aucun accès aux algorithmes pour des informations ou des modifications

Méthode avancée

La calibration locale est une option fournie par le constructeur de la sonde qui permet de modifier légèrement l'algorithme de la calibration locale [Rieger]. Pour cela il est nécessaire de prendre plusieurs échantillons de l'effluent (après l'avoir signalé au logiciel de la sonde) et de les faire analyser par un laboratoire. Il est par la suite possible d'entrer dans le logiciel les valeurs trouvées par le laboratoire pour chacun des échantillons signalés. Une nouvelle calibration, appelée locale, est alors calculable en faisant correspondre les valeurs obtenues par la calibration globale et celle du laboratoire. La régression utilisée peut être une régression linéaire ou une régression polynomiale d'ordre 2. Il est nécessaire d'effectuer une régression par paramètre étudié.

Avantages :

- Peu de travail supplémentaire (10 échantillons peuvent suffire)
- Résultat quantitatif

Inconvénients :

- La modification apportée à la calibration globale est limitée
- Nécessite de recommencer l'étalonnage à chaque changement d'effluent analysé
- Méthode très sensible aux échantillons choisis qui doivent être représentatifs de l'ensemble du domaine de variation des paramètres (au moins pour le temps sec).

Calibration avec une seule longueur d'onde

L'idée de cette calibration provient de deux observations différentes, l'une durant la phase de recherche bibliographique, l'autre pendant l'exploitation des premiers résultats de la sonde.

La première est que l'une des méthodes de détermination des MES en continue est la mesure de la turbidité du milieu [Hannouche], qui permet de déterminer les MES selon une relation linéaire entre la turbidité et les MES. La turbidimétrie s'effectue à la longueur d'onde de 860 nm (proche infra-rouge) en règle générale, cependant on peut supposer qu'il est possible d'adapter la mesure au spectre UV-visible. Le choix d'une longueur d'onde dans l'infra-rouge proche s'explique par la transparence des composés organiques dans ce domaine. Il n'y a donc pas d'interférences causées par ces molécules contrairement à une mesure réalisée dans le domaine UV-visible.

De même une équipe autrichienne a essayé de mesurer les variations de la charge en DCO en utilisant deux longueurs d'onde seulement [Stumwöhler]. Le domaine de longueur d'onde utilisé cette fois était celui de l'ultraviolet car il permet de détecter uniquement les particules organiques.

La deuxième est que les résultats de la sonde semblent être obtenus par régression linéaire entre les absorbances à une longueur d'onde et les concentrations en MES. En effet le tracé des 6600 premières mesures montre que la sonde fournit des résultats que l'on peut supposer calculés avec une relation linéaire de l'absorbance à la longueur d'onde de 620 nm. Le coefficient de corrélation étant de 0,999984, il y a peu de doute que le poids de cette longueur d'onde dans la PLS effectuée lors de la calibration globale est très important. De plus il s'est avéré que la modification de la calibration locale entraîne une modification de la pente de cette courbe, alors que le changement de calibration globale cause une modification de la longueur d'onde utilisée pour le calcul.

Un programme a donc été créé sur le logiciel R pour déterminer quelle est la longueur d'onde pour laquelle le coefficient de corrélation entre l'absorbance et les MES est le plus élevé. Une relation linéaire est ensuite calculée pour être comparée aux autres méthodes.

Avantages :

- Facile à mettre en œuvre (il ne s'agit que d'une relation linéaire)
- Plus précise que les calibrations locales et globales

Inconvénients :

- Nécessite de réaliser un post-traitement des données
- Le choix de la longueur d'onde utilisée est discutable

Calibration PLS (Annexe 5)

Cette calibration ne peut pas être réalisée par le logiciel de sonde. Elle nécessite d'utiliser un ordinateur externe qui possède un logiciel pouvant réaliser des analyses statistiques (R dans le cas de cette étude). Elle s'appuie sur l'utilisation d'un algorithme existant pour effectuer la PLS [Måge]. Il a déjà été utilisé avec succès pour la calibration de cette même sonde afin de suivre l'évolution temporelle de la concentration des ions nitrates en sortie de premier étage de filtre plantés de roseaux [Provost]. Le principe de la mesure repose sur la détermination de vecteurs orthogonaux composés de combinaison linéaire des absorbances aux différentes longueurs d'onde qui sont par la suite classés de façon décroissante en fonction du pourcentage de la variance totale qu'ils expliquent. Cette méthode, très proche de l'analyse en composantes principales, est suivie par une étape de régression. L'intérêt de passer par cette étape de détermination des composantes principales est de réduire le nombre de variables

explicatives pour la régression et donc de résoudre le problème de surdétermination : il existe beaucoup plus de variables explicatives (absorbances à chaque longueur d'onde) que de variables à déterminer (paramètres que l'on cherche à estimer). L'un des problèmes inhérents à la méthode PLS est le risque de choisir une combinaison de vecteurs propres qui ajuste les variations temporelles des paramètres visés mais augmente par la même occasion le « bruit » propre au jeu de calibration. Pour pallier à ce problème l'algorithme de PLS utilisé propose une validation de type Leave One Out (« laisser une dehors »). La validation LOO consiste à laisser une des valeurs en dehors de la calibration puis de faire un test avec cette valeur, ce processus étant répété pour la totalité des données de calibration.

Avantages :

- Beaucoup plus précise pour un jeu de données particulier
- Permet de calculer des concentrations sans le logiciel de la sonde (accès à l'ensemble des informations)

Inconvénients :

- Nécessite un post-traitement des données
- Il est souvent nécessaire d'explorer les poids donnés à chaque longueur d'onde dans les vecteurs latents principaux afin de comprendre quelles molécules peuvent influencer le calcul et ainsi discuter et modérer le résultat brut de la PLS

Relation utilisant la granulométrie

Cette méthode est elle aussi une méthode inédite. Il s'agit de déterminer s'il est possible de calculer la concentration en matières en suspension d'un échantillon en connaissant sa granulométrie (Annexe 6). Pour pouvoir aboutir à des résultats il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses de travail qui risquent de conduire à des erreurs très importantes sur le résultat : les particules présentes en solution sont des sphères qui ont le même indice de réfraction et la même densité quelle que soit leur taille. Pour essayer de déterminer plus précisément la relation entre la taille des particules et leur absorbance, une expérimentation avec des tamis sera mise en place (protocole en annexe 7 et observations dans la partie résultats).

Grâce à ces hypothèses, les deux relations suivantes peuvent être déterminées entre la concentration en MES et :

-la granulométrie seule

$$C_{MES\ totale} = cst * \sum(R_i * N_i * S_i)$$

R_i rayon des particules [L]

N_i Nombre de particules de classe i par unité de volume

S_i la surface d'une particule de la classe i

-la granulométrie et l'absorbance

$$C_{MES} = \rho * (-2 * 10^4 * \ln(1 - \text{Obscurité})) / (3 * \sum(A_i / N_i) * V_{tot} / V_{eff})$$

V_{eff} le volume d'effluent introduit dans la cuve

V_{tot} le volume total dans lequel est dilué l'échantillon

A_i l'absorbance de la classe i

ρ masse volumique des particules [M][L]⁻³

Avantages :
Aucun

Inconvénients :
Nécessite un granulomètre laser
Ne permet pas de mesures en continue

Note : cette méthode n'est pas réellement faite pour être comparé aux autres, il s'agit plus d'une recherche sur la possibilité de déterminer les MES à partir d'une granulométrie.

2) Etude par temps sec

a. Première sonde

La première partie de l'étude par temps sec utilise une sonde qui a été installée avant le début de cette étude. L'eau analysée est prélevée dans la STEP après le tamisage de l'effluent. Il est important de noter que des retours station (clarificateur, ...) sont parfois réalisés en amont du point de prélèvement, ce qui peut entraîner de grosses variations de la charge.

Problème de nettoyage

Au cours de la première semaine la sonde avait tendance à redémarrer plusieurs fois par heure, rendant les mesures impossibles. La cause supposée était une surtension au moment de la mise en marche de l'air comprimé, cependant il pouvait s'écouler une durée assez importante entre deux redémarrages successifs. En réalité le problème était bien lié au nettoyage à l'air comprimé mais pas à des surtensions. Le tuyau d'alimentation en air comprimé doit être visé sur le corps de la sonde et il arrivait que celui-ci se coude du fait des torsions exercées au moment du vissage. Ce coude empêchant l'air de circuler, il en résultait une chute de débit au niveau de la pompe et un échauffement du compresseur qui finissait par causer un redémarrage du logiciel de la sonde.

A partir de la mise en place d'un système de tuyaux d'air comprimé permettant d'éviter l'apparition d'un coude, la sonde n'a plus fait de redémarrages et a marché en continu (sauf coupure de l'alimentation électrique).

Première calibration

La première calibration utilisée est une calibration locale pour les MES et la calibration globale pour la DCO et la DCOd. Cette différence dans la calibration vient du fait qu'il est nécessaire de préciser au logiciel les paramètres pour lesquels il doit appliquer la calibration locale et que la personne qui utilisée la sonde n'avait calibré localement que le premier paramètre de la liste (les MES).

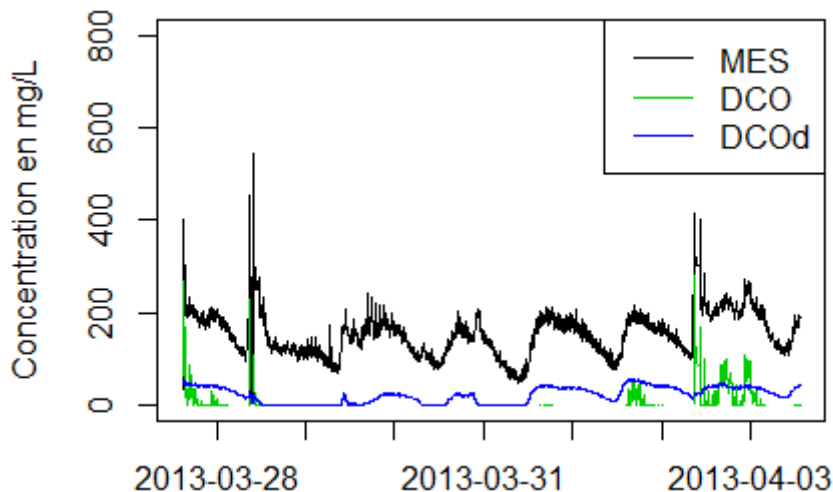


Figure 7 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (1ère calibration)

Une première analyse visuelle à partir de la figure ci-dessus permet de mettre en évidence deux problèmes majeurs au niveau des courbes de DCO et DCO dissoute. En effet il n'est pas normal que (i) ces paramètres aient des valeurs nulles au cours d'un cycle de fonctionnement normal de la STEP et surtout que (ii) la DCO totale soit inférieure à la DCO soluble. Pour ce qui est de la courbe des MES il est nécessaire de comparer la courbe aux données de calibration.

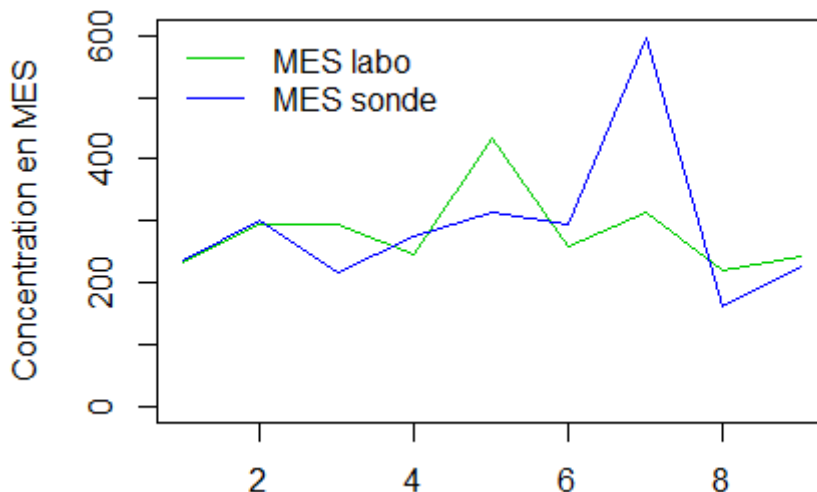


Figure 8 : Comparaison des valeurs laboratoire et sonde en MES pour 9 échantillons

Une comparaison entre les valeurs mesurées au laboratoire et les celles calculées par la sonde montre que ces dernières présentent parfois des valeurs extrêmes pouvant être très éloignées des valeurs attendues. Une explication possible est que la lecture de la sonde ait été perturbée par des particules de très grosse taille ou des bulles d'air au moment de l'enregistrement. Il est aussi possible que le mélange dans le bac ne soit pas parfaitement homogène et que la prise d'essai ne soit donc pas exactement représentative de ce que voit la sonde.

Pour essayer de comprendre pourquoi la sonde donne parfois des valeurs très éloignées des valeurs réelles, il était intéressant d'essayer de déterminer quelles longueurs d'onde son algorithme de calcul utilise (cet algorithme étant tenu secret par le fabricant).

Par chance, l'observation directe des spectres des premiers échantillons montre que la plage dans laquelle la sonde peut choisir les longueurs d'onde est assez restreinte :

- la courbe rouge doit être au-dessus des deux autres courbes

- la courbe verte doit être légèrement au-dessus de la courbe bleue

Les courbes ne sont dans le bon ordre que sur un petit domaine allant de 550 nm à 720 nm.

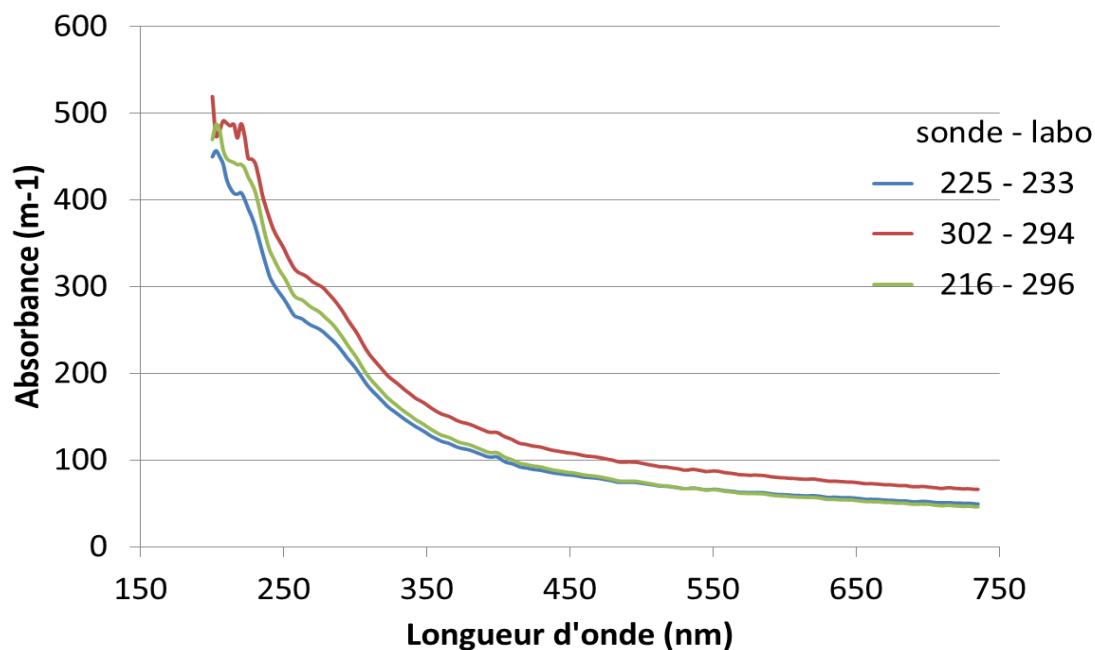


Figure 9 : Spectres mesurés par la sonde pour trois échantillons

Une fois ce domaine déterminé il a suffi de réaliser une itération sur le coefficient de corrélation entre l'absorbance à une longueur d'onde (variable) et la concentration en MES en utilisant les points des 18 premiers échantillons prélevés.

Après le développement d'un programme spécifique sur R, il a été possible de rechercher la longueur d'onde pour laquelle la corrélation est maximale (par comparaison avec les autres) de manière automatique et pour un jeu de données beaucoup plus important.

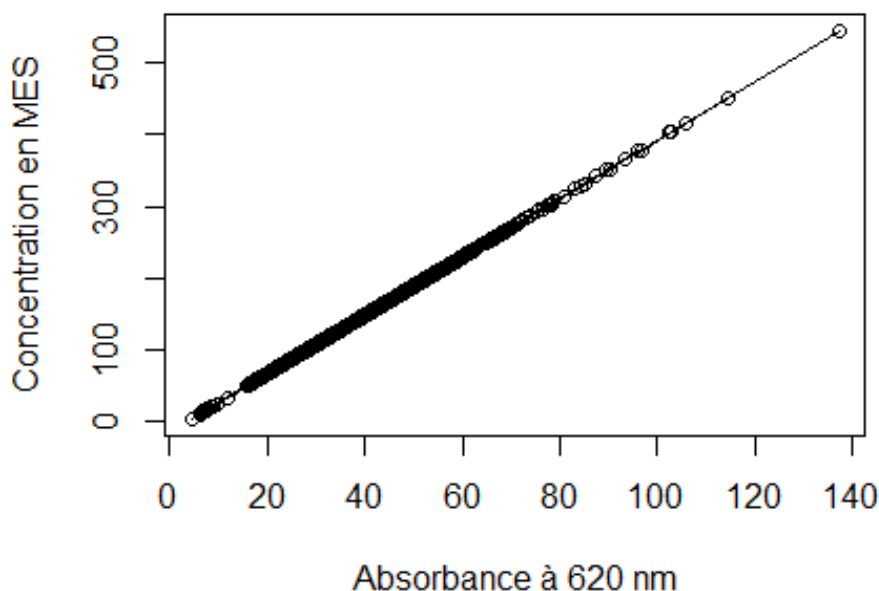


Figure 10 : Relation MES de la sonde / Absorbance à 620 nm

Cette droite est tracée avec 3300 valeurs calculées par la sonde et le coefficient de corrélation est de 0,9999844. La longueur d'onde choisie est celle pour laquelle le coefficient de corrélation est le plus élevé.

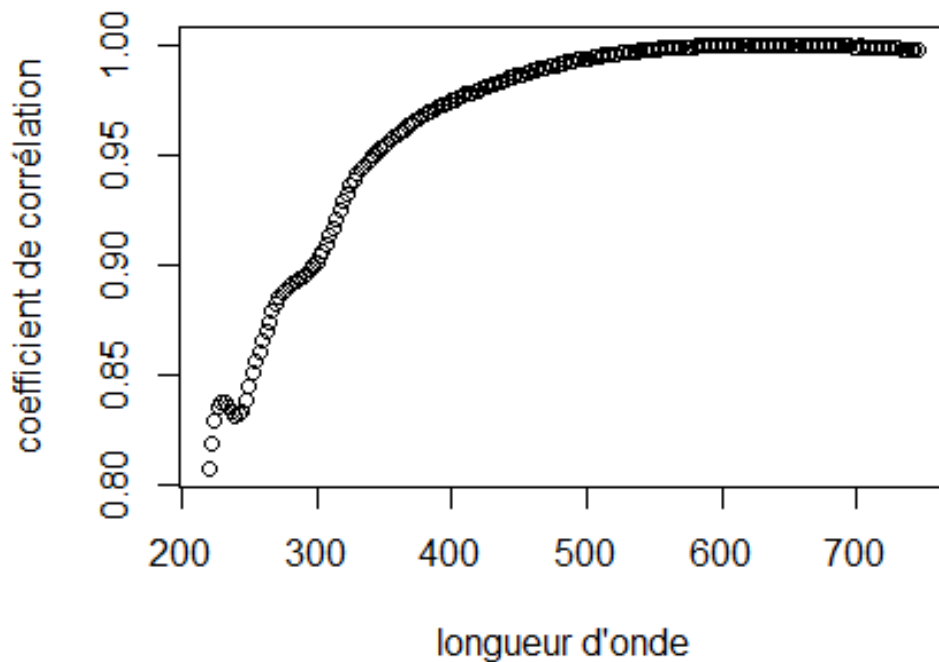


Figure 11 : Coefficient de corrélation entre les MES et les longueurs d'onde (3300 valeurs)

Même si la sonde effectue une sélection par PLS des longueurs d'onde utilisées pour son calcul, il semble que l'utilisation de la seule longueur d'onde de 620 nm permette d'obtenir le même résultat.

En conclusion l'étude de ce premier réglage permet d'illustrer l'intérêt de réaliser une calibration locale par rapport à une calibration globale comme le montre les exemples des valeurs en DCO et DCO dissoute. Mais elle soulève aussi des questions par rapport au fonctionnement de la PLS effectuée par la sonde : Comment est (sont) choisie(s) la (les) longueur(s) d'onde utilisées par la sonde ? Est-ce le meilleur choix possible ?

Calibration locale

Grâce aux données des échantillons utilisés pour la première partie de l'étude, il a ensuite été possible de réaliser une calibration locale pour les trois paramètres étudiés.

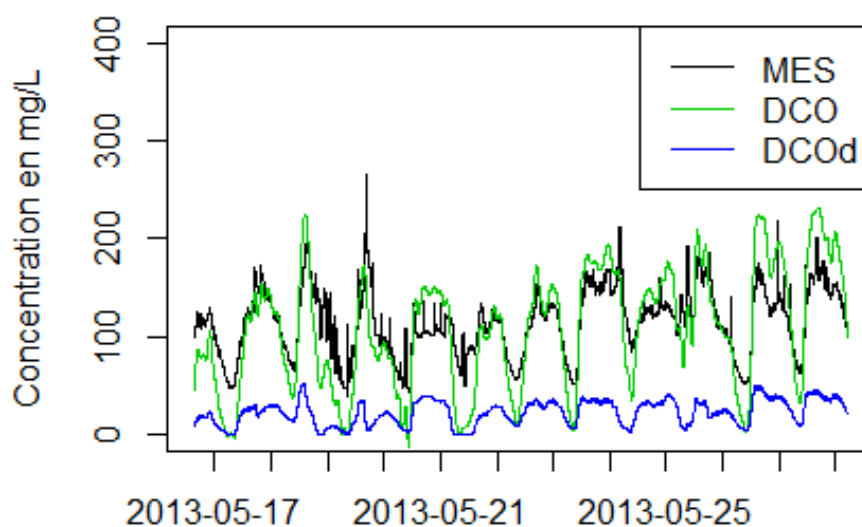


Figure 12 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (2nd calibration)

On peut voir que les courbes obtenues (après application d'un filtre car le signal brut était très bruité) ont une forme assez proche de celle observée avant la calibration. Le changement le plus important est

observable sur la courbe de la DCO qui est beaucoup plus proche de la courbe des MES. De même que pour le premier cas, la forme des courbes n'est pas forcément un signe de justesse du résultat.

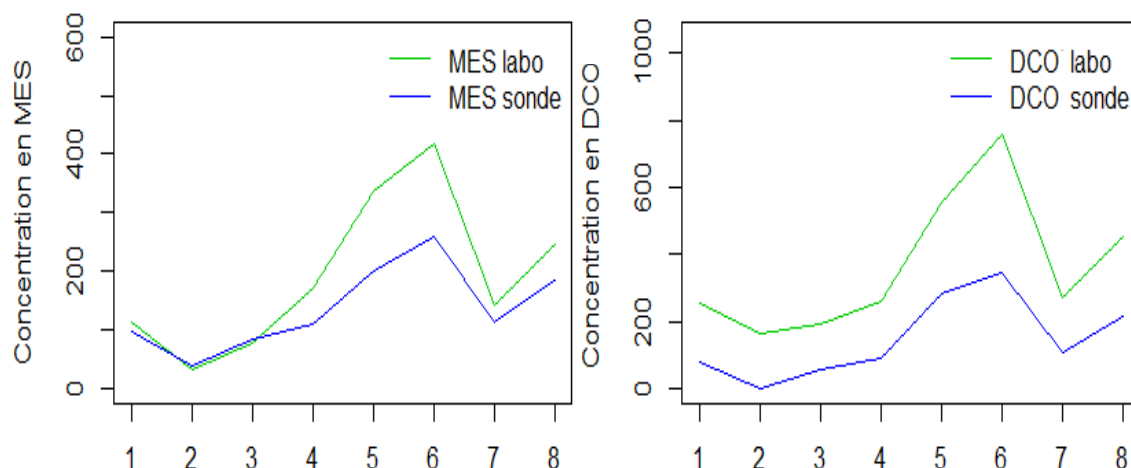


Figure 13 a et b : Comparaison (a) MES de la sonde / labo, (b) DCO de la sonde / labo

On peut voir que les valeurs en MES sont proches de ce qui est mesuré par le laboratoire, sauf pour trois points dont les valeurs sont très nettement inférieures. Les explications les plus plausibles sont que les concentrations mesurées sont à l'extérieur de la gamme de calibration locale ou que la nature des particules a changé par rapport à celle des particules utilisées pour la calibration (donc qu'elles n'absorbent pas de la même manière).

Pour ce qui concerne la DCO, on peut observer qu'il y a un biais systématique qui fait que la sonde donne une valeur inférieure à celle du laboratoire d'environ 150 mg/L à l'exception des points qui avaient une fausse valeur en MES et qui ont un écart plus grand.

Pour compléter la remarque faite dans la première partie sur la manière dont la sonde calcule les résultats, il était intéressant de reproduire le test pour savoir si la PLS de la sonde peut être simplifiée par le choix d'une seule longueur d'onde et si celle-ci est la même que pour la calibration globale.

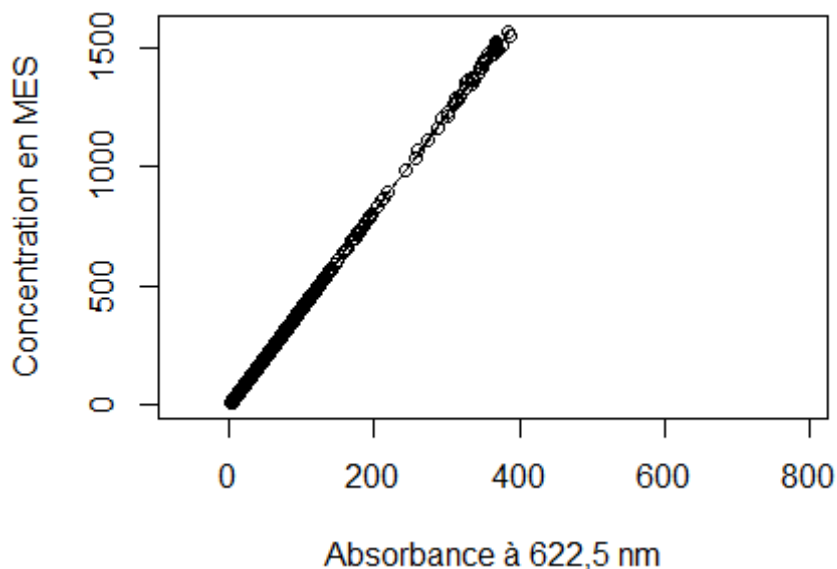


Figure 14 : MES de la sonde / Absorbance à 622,5 nm

La corrélation maximale de 0,9999766 est trouvée pour 622,5 nm cette fois. Il faut cependant noter que la corrélation à 620 nm est de 0,99997 ce qui montre bien que la PLS sélectionne plusieurs longueurs d'onde sur un domaine proche de ces longueurs. Ces coefficients sont calculés à partir des valeurs de 26 000 observations.

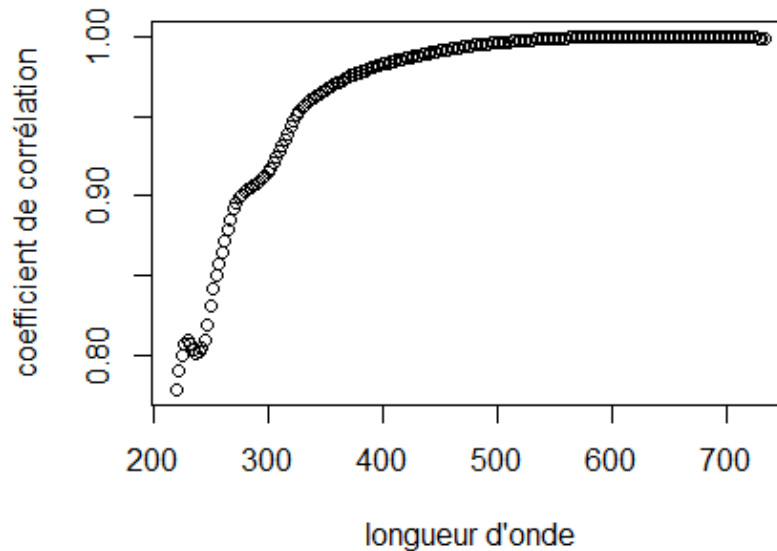


Figure 15 : Coefficient de corrélation entre les MES et les longueurs d'onde (26000 valeurs)

En plus du changement de longueur d'onde, l'effet le plus important du passage à un étalonnage local est le changement du coefficient directeur de la droite. Celui-ci passe en effet de 4,060 à 4,102 entre les deux calibrations.

En conclusion il semble que les calibrations locales soient efficaces pour chacun des paramètres (même si celle de la DCO présente un biais), sauf pour des valeurs de concentrations réelles hors gamme d'étalonnage ou quand la nature des particules est trop différente de celle de la calibration.

Dernière calibration

Les points des nouveaux échantillons ont donc été ajoutés aux points de calibration locale.

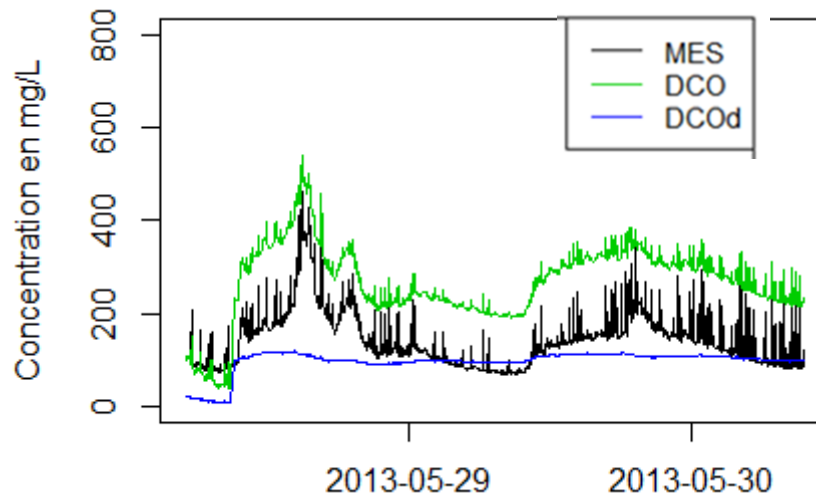


Figure 16 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (dernière calibration)

Une fois encore la courbe des MES ne semble pas être très différente des courbes précédentes, on voit par contre très nettement la différence pour la courbe de la DCO qui était superposée à celle des MES avant la nouvelle calibration (partie gauche de la courbe) et qui devient supérieure à celle-ci après la calibration (ce qui correspond à un rapport DCO/MES de 2,1 et qui est habituel en STEP urbaine).

Pour ce qui est des résultats, la précision sur les MES ne s'est pas améliorée avec cette calibration, sauf en ce qui concerne les points ayant une concentration importante. En revanche le biais du calcul de la DCO a été corrigé et les valeurs calculées sont maintenant conformes aux valeurs mesurées au laboratoire.

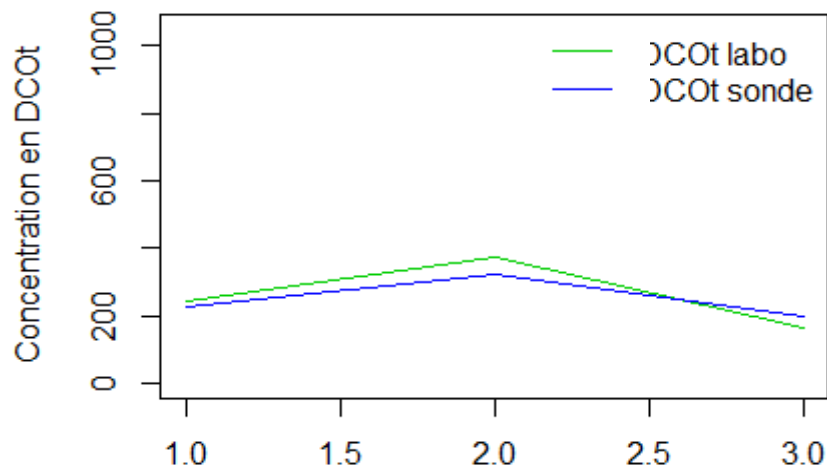


Figure 17 : Comparaison DCO sonde / labo pour 3 échantillons

Conclusion sur la première sonde

L'étude de cette sonde a permis de mieux comprendre son fonctionnement mais aussi de tirer des conclusions sur les deux modes de calibration proposés par le fabricant.

	Calibration globale	Calibration locale
MES	Qualitatif Non quantitatif	Quantitatif
DCO totale	Non qualitatif	Quantitatif
DCO dissoute	Non qualitatif	Quantitatif

Tableau 1 : Bilan des deux calibrations pour les trois paramètres

L'utilisation de la sonde avec la calibration globale seule ne semble pas possible avec le type d'effluent analysé. Cette calibration ne sera donc pas étudiée avec la deuxième sonde.

La calibration locale en revanche peut être utilisée de manière sûre. Il faut cependant veiller à ce que les points utilisés pour faire cette calibration soient représentatifs du domaine de concentration sur lequel la sonde sera utilisée.

Le fait que la sonde semble utiliser une relation linéaire entre l'absorbance à une seule longueur d'onde et la concentration en MES est assez troublant compte tenu du fait que le fabricant prétend avoir développé un algorithme de calcul. L'existence de cette relation sera donc recherchée une nouvelle fois dans le cas de l'étude de la deuxième sonde, pour déterminer s'il s'agit d'une coïncidence ou si cette remarque peut être faite dans tous les cas d'usages de la sonde.

b. Deuxième sonde

La deuxième étude porte sur un effluent très légèrement différent puisqu'il s'agit encore d'une eau d'entrée mais non tamisée cette fois. Le point de prélèvement est donc situé en amont de tous les retours station, même si l'effet de ces retours n'est pas apparu comme notable au cours de la première étude.

C'est au cours de cette étude que sera plus précisément développée la méthode utilisant la granulométrie ainsi que les deux méthodes utilisant un traitement externe des données spectrales de la sonde.

Suite à une erreur au moment du choix de la calibration globale, la sonde fonctionne avec la calibration « effluent » au lieu de la calibration « influent ». Cette erreur ayant été observée après un certain temps de fonctionnement, il a été décidé de ne pas changer le paramétrage pour ne pas perdre les points de calibration déjà effectué. Il est néanmoins évident que le choix du type de calibration globale va modifier les longueurs d'onde choisie pour le calcul des paramètres ainsi que leurs poids respectifs.

Calibrations globale et locale

La sonde est tout d'abord utilisée avec la calibration globale car il faut un nombre de points suffisant avant de réaliser une calibration locale.

Les résultats obtenus avec la calibration globale sont très faibles, ce qui peut s'expliquer par le fait que le logiciel pense analyser une eau de sortie, mais les évolutions de la charge au cours de la journée semblent correspondre à celles trouvées avec l'autre sonde. On peut de plus remarquer que la DCO est déjà trouvée supérieure aux MES alors qu'il a fallu réaliser deux calibrations locales avec la première sonde pour atteindre ce résultat.

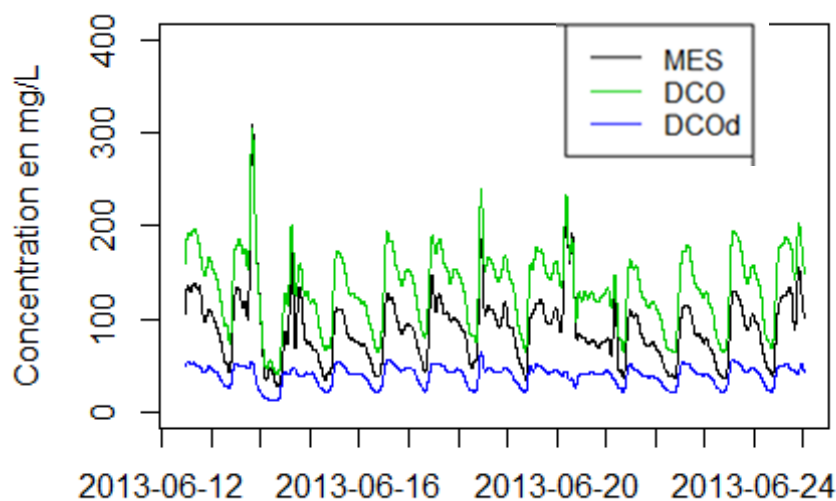


Figure 18 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (calibration globale)

Pour ce qui est de la relation entre les MES et l'absorbance, la longueur d'onde utilisée par la sonde n'est plus la même : 570 nm pour les MES avec une corrélation de 0,9999991 (265 nm pour la DCO avec une corrélation de 0,9999996).

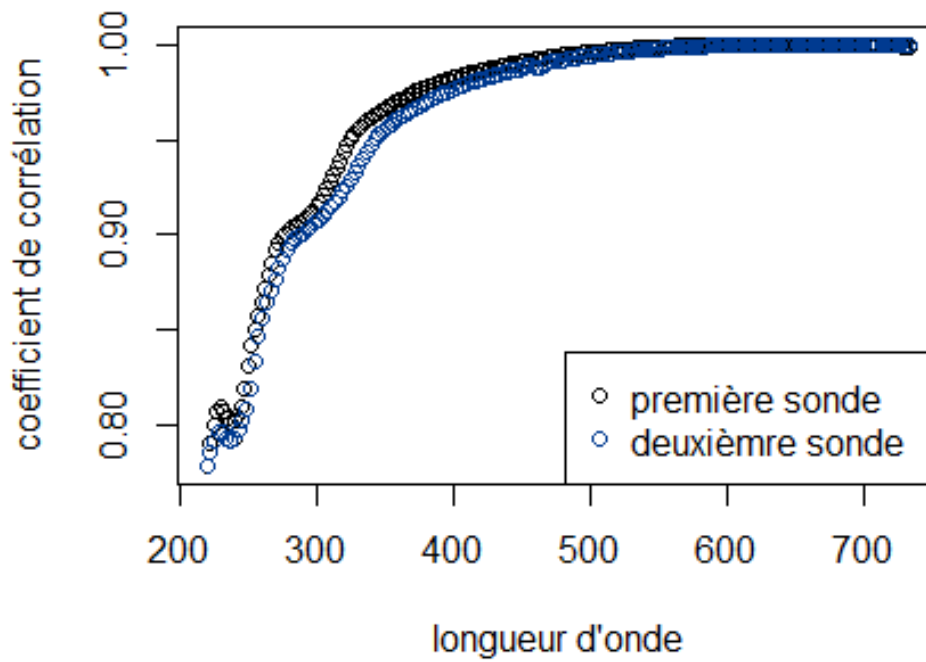


Figure 19 : Comparaison des corrélations (MES / longueur d'onde) pour les deux sondes

La calibration globale « effluent » utilise un algorithme de sélection des longueurs d'onde différent de celui utilisé par la calibration « influent » de la première sonde pourtant, comme le montre la superposition des deux courbes (Figure 19) la corrélation entre la valeur calculée et l'absorbance reste très proche.

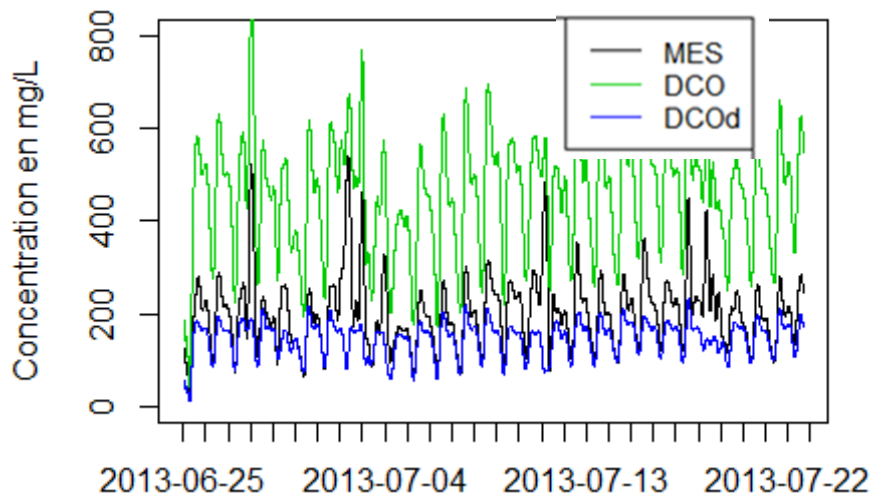


Figure 20 : MES, DCO et DCOd en fonction du temps (calibration locale)

La calibration locale permet de trouver des valeurs beaucoup plus cohérentes avec des valeurs d'entrée de station. De plus la correspondance avec les valeurs du laboratoire est très grande.

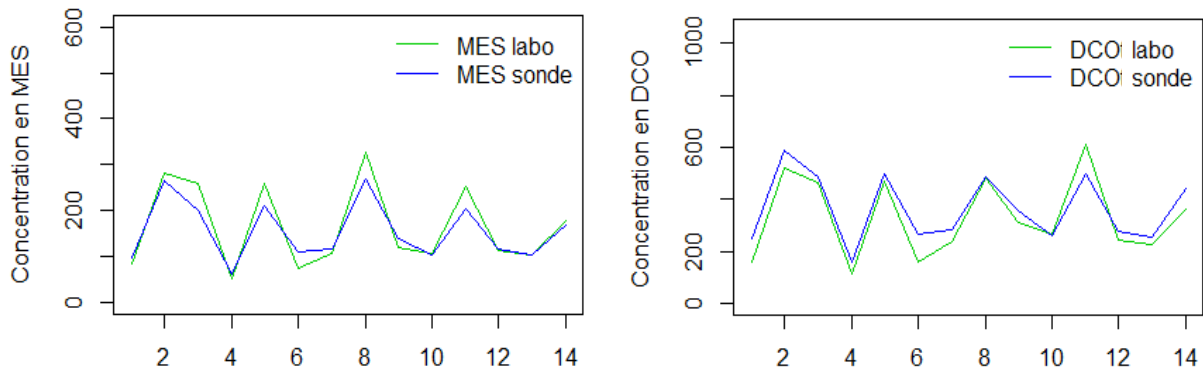


Figure 21 a et b : Comparaison sonde / labo pour (a) les MES, (b) la DCO

Il semble donc que la calibration locale soit beaucoup plus efficace avec cette sonde qu'avec la première, ce qui est étrange compte tenu de l'erreur faite au moment du choix de la calibration globale à appliquer.

MES	min	médiane	moyenne	max	
Laboratoire	53,0	117,5	165,8	326,0	Ecart-type
Sonde	62,3	129,0	155,4	267,6	30,3

Tableau 2 : Comparaison entre les valeurs de la sonde et du laboratoire pour les MES

DCO	min	médiane	moyenne	max	
Laboratoire	113,0	289,5	331,8	610,0	Ecart-type
Sonde	158,2	320,1	365,2	587,9	51,9

Tableau 3 : Comparaison entre les valeurs de la sonde et du laboratoire pour la DCO

L'écart-type entre les valeurs calculées par la sonde et celles mesurées par le laboratoire est très faible pour les deux paramètres étudiés : 30,3 mg/L pour les MES et 51,9 mg/L pour la DCO.

La proximité des valeurs est visible sur les figures a et b où l'on remarque une meilleure correspondance pour la DCO que pour les MES, la sonde sous-estimant parfois la concentration en particules.

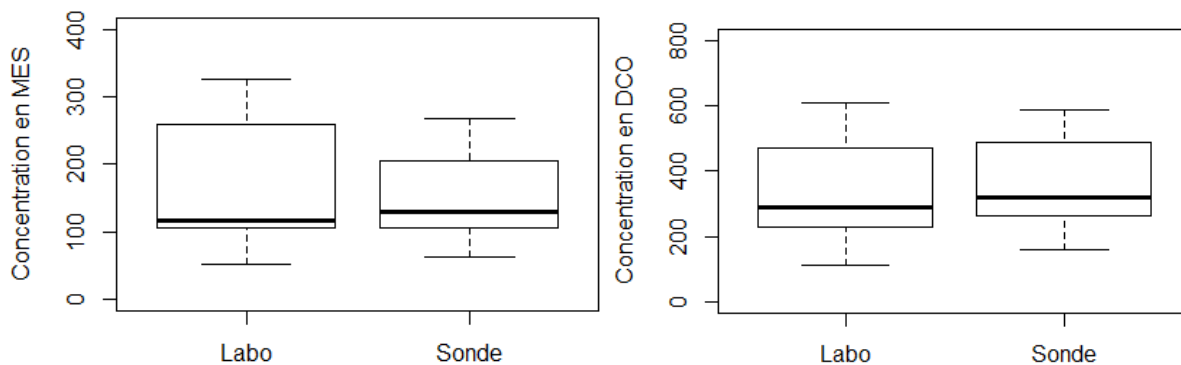


Figure 22 a et b : Comparaison statistique des valeurs sonde et labo pour (a) les MES, (b) la DCO

Traitement externe des spectres

- Cas de l'étude d'une seule longueur d'onde

D'après les informations recueillies au cours de l'étude, il semble qu'une seule longueur d'onde soit suffisante pour calculer les concentrations des différents paramètres (chaque paramètre ayant sa propre longueur d'onde). Changer la calibration globale entraîne une modification importante de cette longueur :

de 620 à 570 nm pour la concentration en MES, même si cela ne semble pas justifié par un changement dans les coefficients de corrélation entre chaque absorbance et la concentration en MES.

Si des ajustements sont possibles dans le choix de la longueur d'onde utilisée, alors il est nécessaire de rechercher la longueur d'onde pour laquelle la corrélation est maximale entre l'absorbance mesurée et la concentration en MES. La longueur d'onde trouvée est 280 nm. Contrairement à ce qui aurait pu être attendu, cette longueur d'onde ne correspond pas au domaine du visible, mais à celui de l'ultra-violet. Plus précisément il s'agit de la longueur d'onde à laquelle sont détectés les cycles aromatiques constituant les acides aminés.

Avant de pouvoir continuer l'étude, il est nécessaire de réaliser une vérification sur les valeurs des absorbances des échantillons pour repérer des erreurs liées au bruitage du signal ou à la possible non-homogénéité du bac au moment du prélèvement de l'échantillon.

Aucun point ne sera retiré au cours de cette étape car son but et uniquement d'éviter les erreurs de mesure.

La spectrométrie est représentative de l'effluent qui se trouve entre les fenêtres de mesure au moment de l'acquisition des données (on suppose que cette mesure est fiable). La présence de bulles d'air ou d'un gradient de concentration des particules affecte donc grandement cette mesure, et l'utiliser pour établir une corrélation devient donc impossible.

C'est pour cette raison qu'un programme de moyenne temporelle est développé à l'aide du logiciel R. Ce programme permet de réaliser une comparaison entre l'absorbance d'un échantillon et les absorbances mesurées directement avant et après. Le programme va ensuite corriger l'absorbance de l'échantillon pour homogénéiser les trois valeurs (voir annexe 8).

Echantillon du 31-07-13	Instant t-1	Instant t	Instant t+1
Absorbance brute (m^{-1})	59,8381	68,2042	63,689
Absorbance corrigée (m^{-1})	/	63,6890	/

Tableau 4 : Exemple d'utilisation de la moyenne temporelle

Il est ensuite possible de tracer la relation entre l'absorbance et la concentration en MES pour chacun des échantillons prélevés.

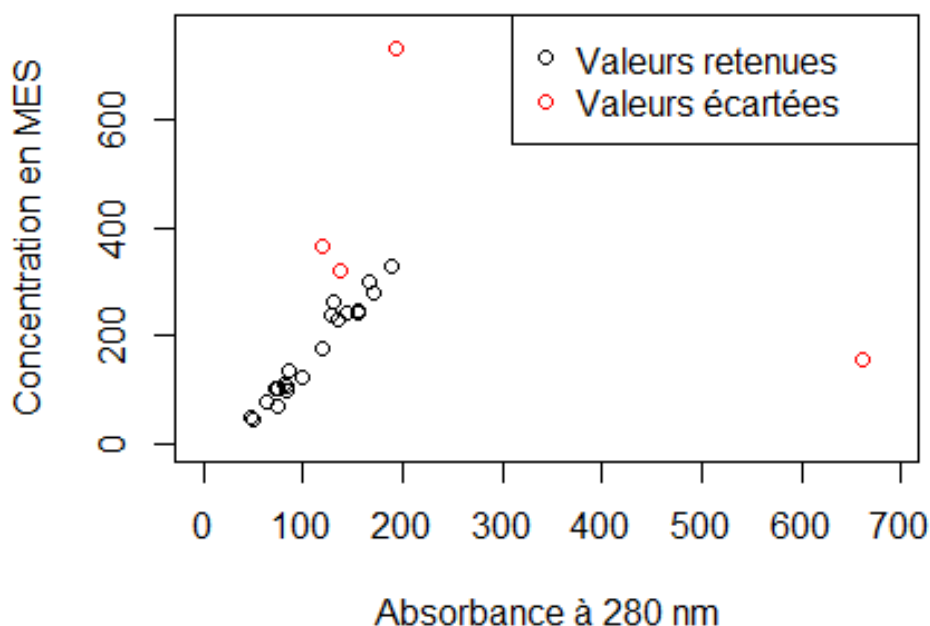


Figure 23 : Concentration en MES labo / Absorbance à 280 nm

Comme on le voit sur ce graphique, il semble bien y avoir une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration en MES. Les quatre points signalés en rouge ont été écartés de l'étude car : les trois points aux absorbances de 119 m^{-1} , 138 m^{-1} et 194 m^{-1} ont été prélevés par temps de pluie (et ne peuvent donc pas être utilisés pour l'étude par temps sec, *a priori*), le point avec une absorbance de 662 m^{-1} a été réalisé un jour où le nettoyage de la sonde à l'air comprimé ne fonctionnait pas et ses coordonnées sont incohérentes avec celles des autres points observés.

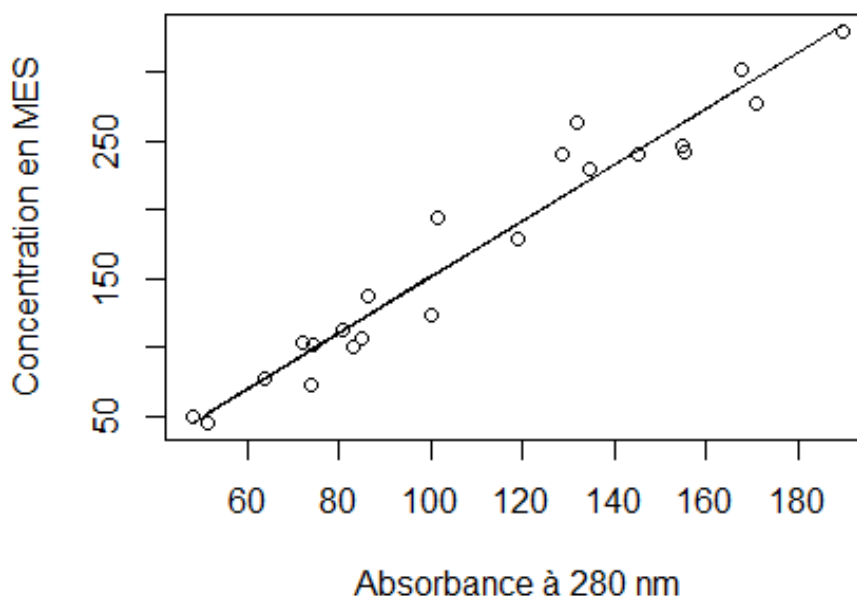


Figure 24 : MES labo / Absorbance à 280 nm avec droite de régression linéaire

Après suppression de ces points il est possible de réaliser une régression linéaire pour découvrir l'expression de la relation entre les deux paramètres. La droite a une pente de 2,25 avec une ordonnée à l'origine de -65, et un coefficient de corrélation de 0,9731602.

Echantillon du	Absorbance (m^{-1})	MES calculées avec la droite (mg/L)	MES laboratoire (mg/L)
31-07-13			
Valeur brute	68,2042	88,45	

			77,7
Valeur corrigée	63,6890	78,3	

Tableau 5 : Effet de la moyenne temporelle sur la valeur calculée

On peut voir avec l'exemple de l'échantillon du 31-07-13 que l'intégration temporelle permet d'obtenir un résultat légèrement plus précis que l'utilisation directe des résultats.

En effectuant l'intégration sur la totalité des échantillons retenus on obtient :

	Sans intégration	Avec intégration
Coefficient de corrélation	0,9638896	0,9731602
RMSEP ²	22,7 mg/L	19,6 mg/L

Tableau 6 : Comparaison de la précision avec et sans moyenne temporelle

- Utilisation d'une PLS

De nombreuses publications concernant l'utilisation de sondes UV-visible pour des analyses d'effluents urbains font référence à cette méthode pour traiter les données acquises par la sonde. Certains développent leur propre algorithme de pls, mais dans le cadre de cette étude il ne sera utilisé que l'algorithme fourni dans le package « pls » du logiciel R.

La régression est effectuée avec les données de 26 échantillons comme calibration et prédit les concentrations en MES pour les 27 331 spectres acquis par la sonde.

Le nombre de composantes choisit pour le calcul est 2 car c'est la valeur pour laquelle on explique une part suffisante de la variance de la valeur des MES (98,42%) et qui fournit le RMSEP le plus faible.

Le choix des échantillons utilisés pour réaliser la PLS est très important car deux sélections différentes conduiront à des prédictions de valeurs différentes [Torres].

- Granulométrie

Comme précisé dans la partie de présentation, cette méthode ne repose pas sur un protocole trouvé lors de la recherche bibliographique mais a été développée au fur et à mesure de cette étude. Cela a entraîné plusieurs modifications du protocole (avant le choix du protocole visible en annexe 7) qui font que les premières granulométries ne sont pas utilisables pour déterminer la relation entre la granulométrie et la concentration en MES.

-calcul utilisant la granulométrie et l'absorbance

Pour pouvoir appliquer la formule déterminée dans l'annexe 10, il a été nécessaire de réaliser une expérience complémentaire en utilisant des tamis de manière à obtenir des filtrats correspondant à

² RMSEP : Root-Mean-Square Error of Prediction, erreur à 95% de la prédiction

différentes classes de diamètre. Les diamètres choisis sont 100 μm , 40 μm et 20 μm . Ils sont choisis en fonction des tamis disponibles et des répartitions observées sur les premières granulométries calculées.

Les spectres des filtrats obtenus sont ensuite mesurés par la sonde en utilisant le by-pass. La vitesse de circulation de la pompe a été déterminée pour assurer une circulation du filtrat suffisamment rapide pour éviter des dépôts de particules sans pour autant créer d'interférences en faisant apparaître des bulles d'air. Le débit a donc été réglé sur 110 mL/h, la notice technique du by-pass précisant que le débit d'utilisation doit être compris entre 50 et 500 mL /h.

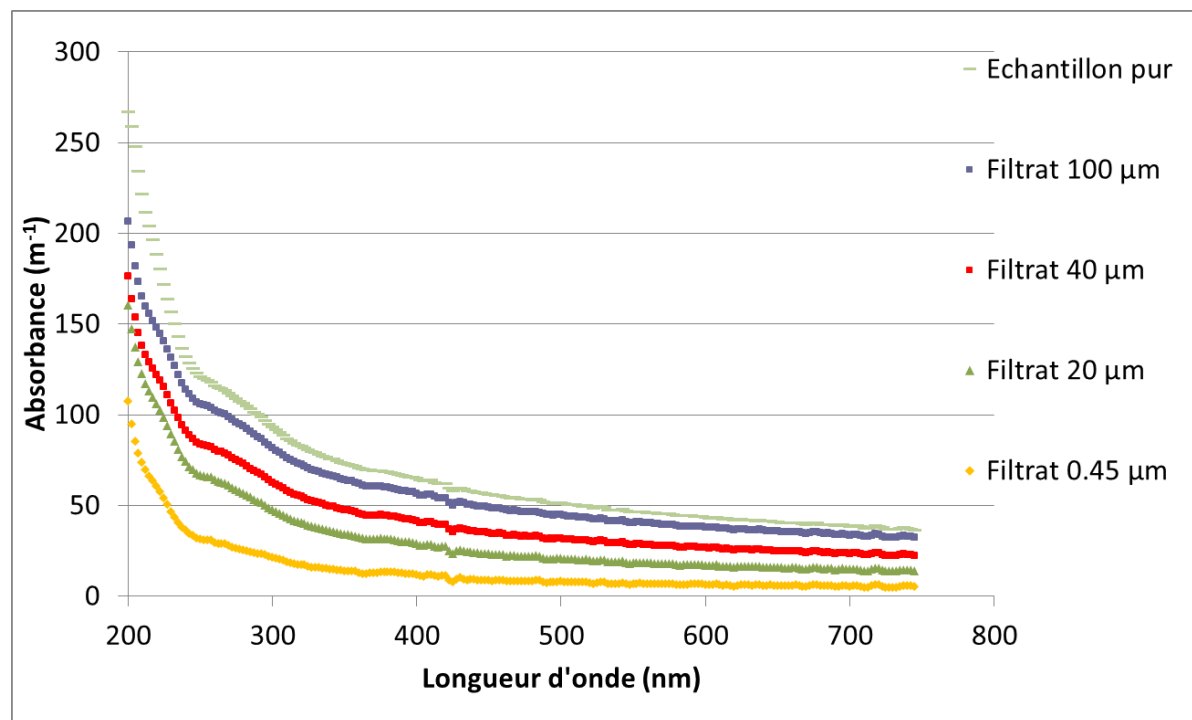


Figure 25 : Spectres d'absorption des différents filtrats

Les spectres d'absorption montrent bien que l'absorption de l'échantillon est liée aux particules présentes dans le milieu étant donnée la diminution de l'absorbance avec les tamisages successifs. Plusieurs points peuvent être remarqués :

- le filtrat à 0,45 μm n'a pas une absorbance nulle, il contient donc encore des molécules capables d'absorber dans l'UV comme dans le visible.

- les rapports entre les absorbances avant et après un tamis ne sont pas constants pour toutes les longueurs d'onde, même si ceux dans le visible ne varient que très peu

- il semble que la diminution d'absorbance la plus importante soit obtenue grâce à la filtration à 0,45 μm (plus de 60% dans le visible). La majorité de l'absorbance particulaire provient donc des particules dont la taille est comprise entre 0,45 et 20 μm .

- la diminution de l'absorbance par le passage à travers du tamis à 100 μm est très faible (10% de diminution).

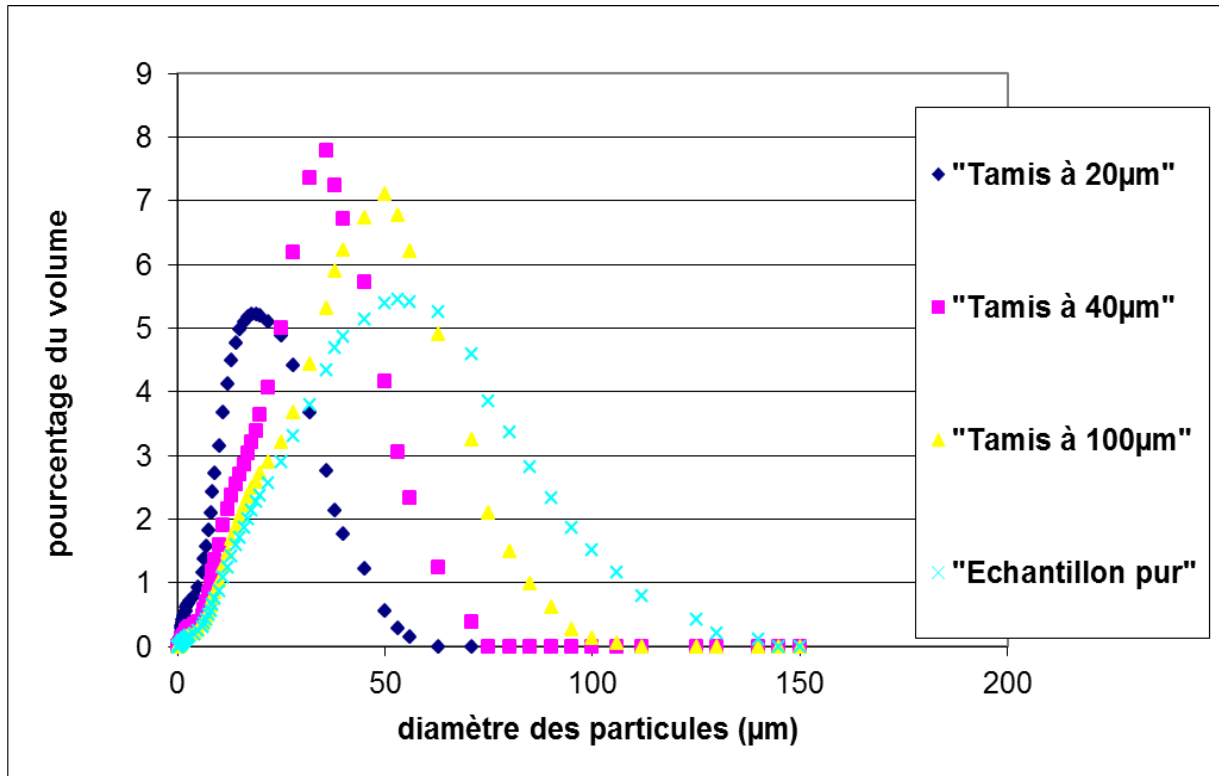


Figure 26 : Granulométries des différents filtrats

L'étude des granulométries des tamisats à 20 et 40 μm fait apparaître un problème dans l'estimation des particules de tailles supérieures à celle du tamis. Pour essayer de résoudre ce problème l'expérimentation a été refaite et les granulométries ont été calculées en utilisant la théorie de Mie pour comparaison.

L'indice de réfraction utilisé est 1,596 car il s'agirait d'une bonne estimation dans le cas d'eaux usées selon une équipe de recherche de l'IRSTEA Paris travaillant sur la granulométrie.

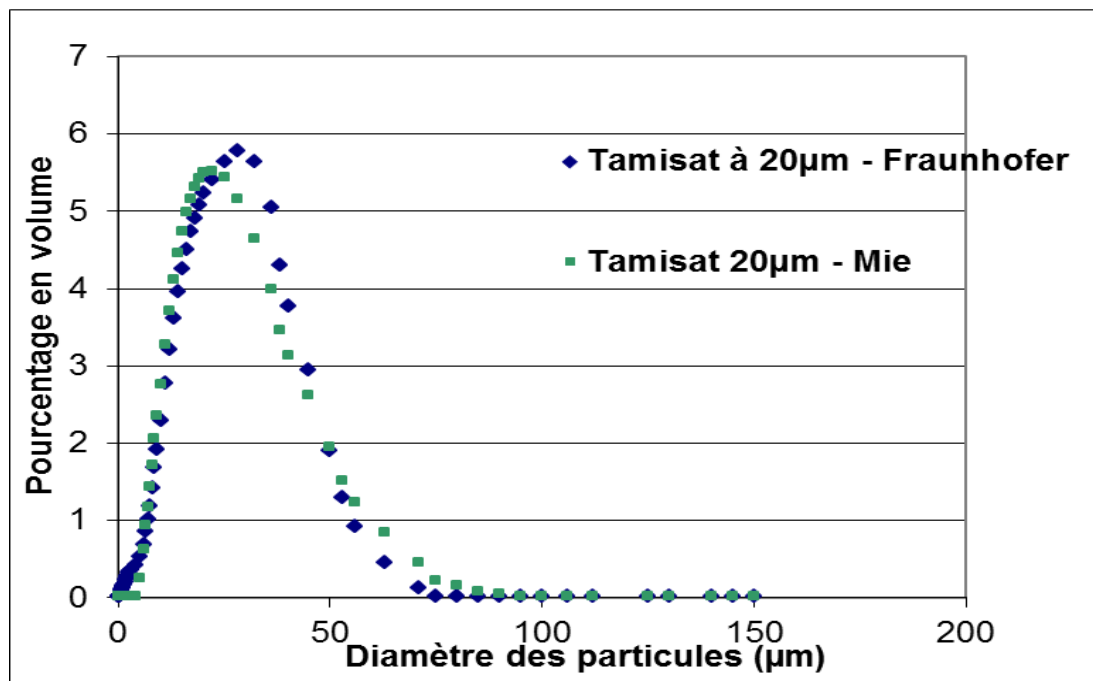


Figure 27 : Comparaison des granulométries selon la méthode de calcul

La différence entre les granulométries calculées avec les deux méthodes n'est pas très importante. Dans les deux cas il y a un problème pour le calcul des particules de tailles supérieures au tamis. Il y a donc deux possibilités :

-soit le granulomètre ne permet d'obtenir une granulométrie précise pour des particules aussi petites

-soit les tamis sont percés/inefficaces et il y a effectivement des particules de tailles supérieures à la taille nominale du tamis qui parviennent à passer.

Malheureusement cette erreur sur les granulométries entraîne d'autres erreurs au moment de l'application de la formule de calcul des concentrations en MES et il a été impossible de trouver une correction efficace dans la sélection des données pour arriver au résultat attendu.

Par exemple la granulométrie du tamisat à 20 μ m mesure 47% du volume des particules comme appartenant à des particules de plus de 20 μ m de diamètre.

-calcul n'utilisant que la granulométrie

Cette méthode ne nécessitant pas l'utilisation de matériel particulier en dehors du granulomètre, elle a été utilisée sur la totalité des échantillons prélevés au cours des études sur la sonde. Après avoir écarté les mesures qui ne respectent pas le protocole, il ne reste que 10 échantillons dont les granulométries sont exploitables. Comme cela ne représente pas un nombre de données suffisant pour juger de l'étude, la méthode sera testée sur les 28 granulométries précédentes en formulant des approximations sur la dilution réalisée pour chaque échantillon (le changement de protocole étant la réalisation d'une dilution « précise » avant la mesure de la granulométrie).

Un programme de calcul a été développé sur R afin d'automatiser les calculs des concentrations en MES en traitant directement les fichiers de données fournis par le logiciel du granulomètre. Les diamètres de particules utilisés sont les diamètres inférieurs à 40 μ m car l'expérimentation avec a montré que ces particules sont responsables de la plus grande partie de l'absorption de la lumière.

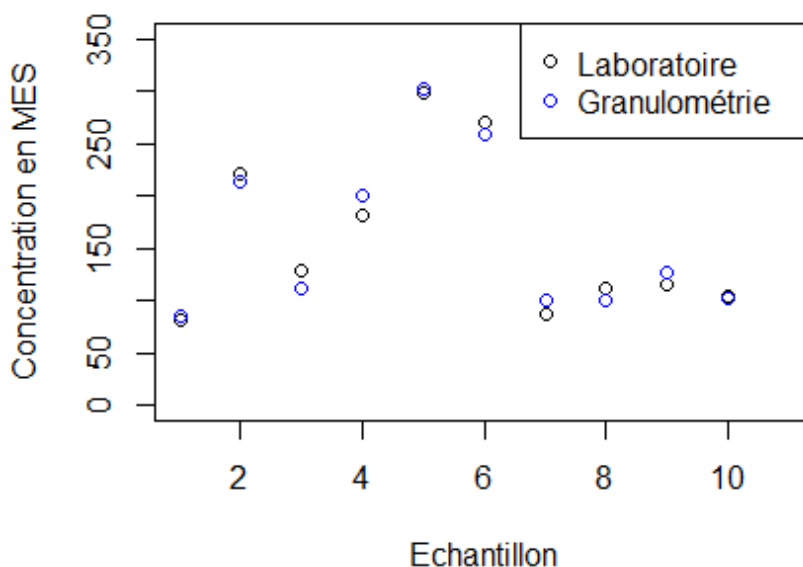


Figure 28 : Comparaison des valeurs des MES calculées / mesurées sur 10 échantillons

Une première observation sur le calcul des dix concentrations en MES montre que la précision des résultats est très grande, le RMSEP de cette méthode étant de 11,6 mg/L.

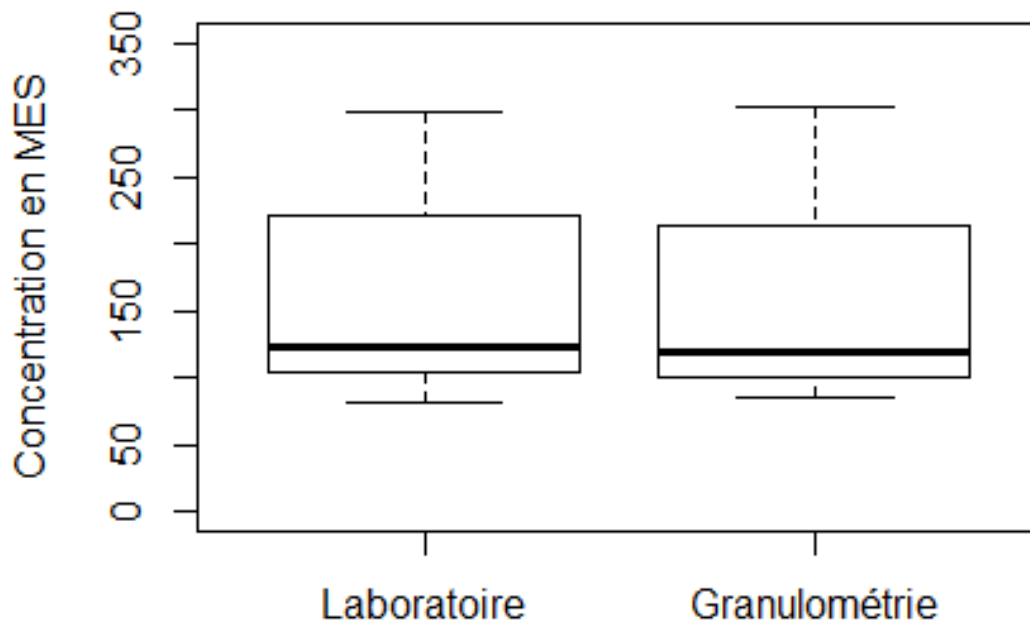


Figure 29 : Comparaison statistique entre les valeurs mesurées et celles calculées

En réalisant le même calcul sur les 28 échantillons précédents, en supposant que les dilutions sont les mêmes que celles réalisées pour les échantillons de même concentration parmi les 10 connus (par exemple un échantillon à 200 mg/L aura une dilution supposée de 40%).

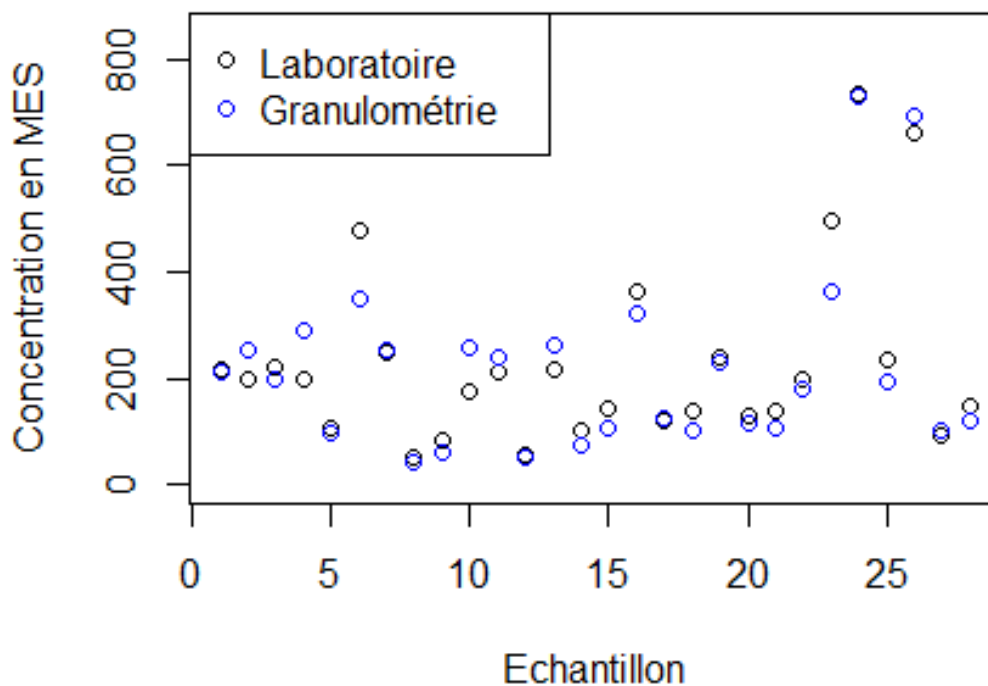


Figure 30 : Comparaison des valeurs des MES calculées / mesurées sur 28 échantillons

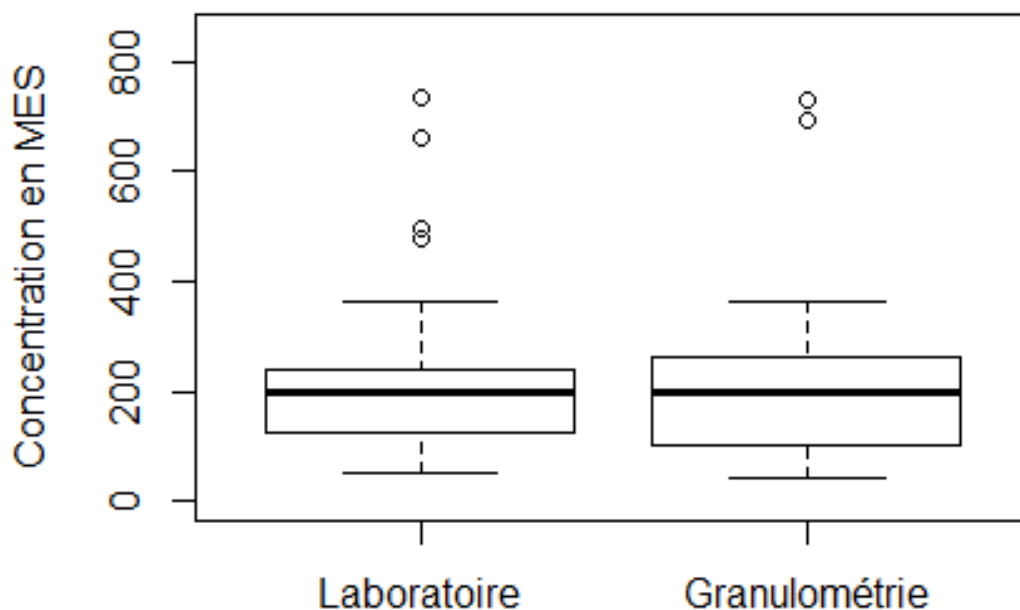


Figure 31 : Comparaison statistique entre les valeurs mesurées et celles calculées

Là encore les valeurs calculées à partir de la granulométrie des échantillons sont très proches de celles mesurées en laboratoire. Le RMSEP sur les 28 nouvelles valeurs est de 49,3 mg/L.

Il faut cependant noter que si l'on enlève les points des échantillons 4,6 et 23 (il s'agit des trois points pour lesquels l'écart est le plus grand, et il est probable que le problème vient du choix du facteur de dilution attribué) le RMSEP obtenu devient 32,2 mg/L.

c. Conclusion sur le temps sec

Il apparaît au cours de cette étude qu'il est effectivement possible de déterminer des concentrations en MES dans des eaux d'entrée de station par temps sec.

Compte tenu de l'imprécision de la calibration globale seule et du peu de données disponibles pour la granulométrie laser (seulement 10 points), ces deux méthodes ne seront pas comparées aux autres. Il faut cependant noter que l'approche utilisant la granulométrie seule permet d'arriver à des résultats avec très bonne précision, le RMSEP étant de 11,6 mg/L pour les échantillons mesurés selon le protocole et de 49,3 mg/L pour les autres.

Pour ce qui est des trois autres méthodes on peut les classer par ordre de précision décroissante : PLS, une seule longueur d'onde, calibration locale. Cet ordre est valable pour cette sonde, avec ces points de calibration et cet effluent particulier.

	Coefficient de corrélation	RMSEP (mg/L)
PLS	0,969912	24,99
Une seule longueur d'onde	0,948918	27,41
Calibration locale	0,975939	29,91

Tableau 7 : Comparaison de la précision des trois méthodes

Les résultats pour la calibration avec une seule longueur d'onde présentés dans le tableau 7 sont différents de ceux présentés dans le tableau 6 car ils ne sont pas calculés avec les mêmes points. La raison est que la

calibration locale n'a pas pu être réalisée dès le début de l'utilisation de la sonde (car il n'y avait pas de points pour réaliser l'étalonnage).

Pour pouvoir comparer les méthodes sur le même ensemble de données, les données enregistrées avant la calibration locale ne sont donc pas utilisées pour les deux autres méthodes, ce qui explique la différence dans les valeurs.

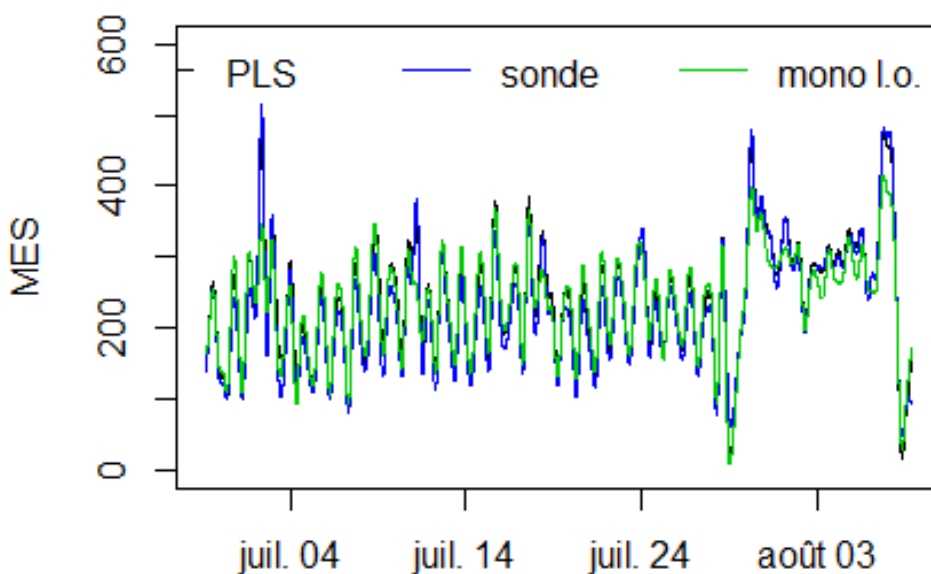


Figure 32: Tracé des valeurs prédites avec les trois méthodes (pour les MES)

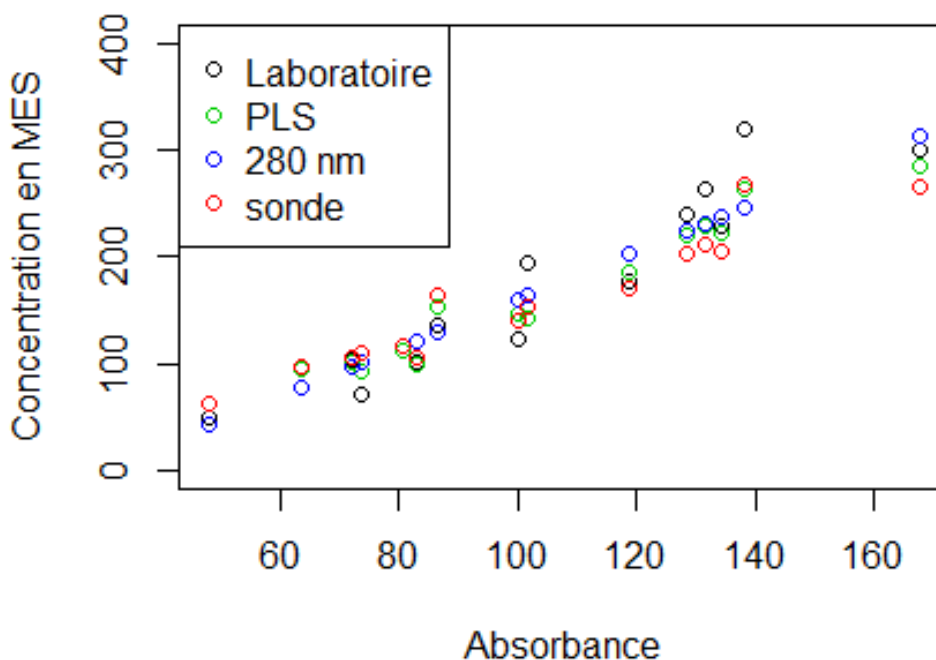


Figure 33 : Tracé des valeurs prédites (en MES) par rapport aux valeurs labo pour 15 échantillons

3) Etude par temps de pluie

a. Définition du temps de pluie

Il n'est pas facile de trouver une définition générale du temps de pluie. En effet plusieurs critères peuvent être retenus pour déterminer la limite marquant le passage d'un temps sec à un temps de pluie : l'intensité, la durée, la hauteur de pluie, le débit en entrée de station, ... il est même possible de combiner plusieurs de ces critères entre eux. Il est également possible de définir un temps de pluie par comparaison de la valeur d'un paramètre de l'eau (la turbidité par exemple) entre le temps sec et le temps à définir [Métadier].

Dans le cas de cette étude le critère retenu pour différencier un temps sec d'un temps de pluie est celui utilisé par la STEP de la Feyssine : le débit d'entrée. Si ce débit est supérieur à 2500 m³/h alors l'effluent est considéré comme un effluent de temps de pluie.

De nombreux phénomènes sont à l'œuvre pendant les temps de pluie et il est très difficile de prévoir quels seront les effets d'une pluie sur l'effluent.

En effet il se produit à la fois une dilution de la charge habituelle dans un plus grand volume (diminution de la charge en polluants), mais aussi un lessivage des sols et une remise en suspension des dépôts formés dans les canalisations pendant les périodes de temps sec précédant la pluie (augmentation de la charge).

La remise en suspension des dépôts par l'augmentation du débit est aussi connue sous le nom de « premier flot ». Son existence est remise en question par plusieurs sources comme le Rapport de l'OPECST n° 215 (2002-2003) ou [Maribas], pourtant il semble bien être parfois présent dans le cas de cette étude comme le montre la correspondance entre la courbe du débit d'entrée et celle de la charge en MES.

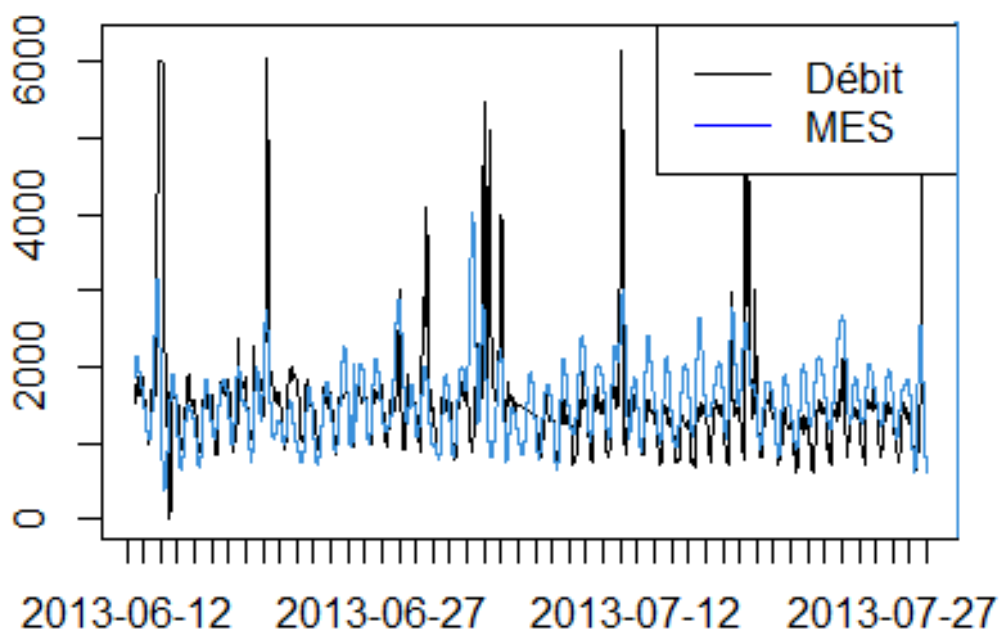


Figure 34 : Comparaison du débit et de la charge en MES en fonction du temps

b. Applicabilité de la relation développée en temps sec

La totalité de l'étude sur le temps de pluie sera basé sur l'étude des MES. Les deux autres paramètres (DCO et DCOd) ne seront pas étudiés pour une raison simple : leurs mesures n'ont pas pu toutes être réalisées en laboratoire selon la méthode normalisée.

La relation permettant de calculer les concentrations en MES ont été développées avec des données recueillies par temps sec. Or la nature de l'effluent change pendant les temps de pluie, il faut donc vérifier si cette relation est toujours valable ou pas.

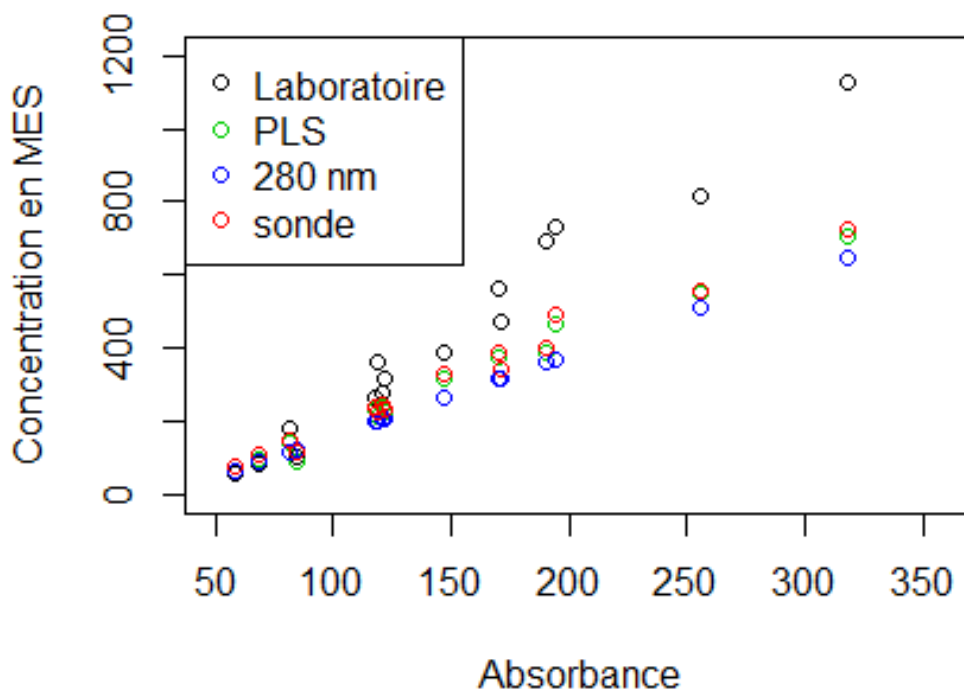


Figure 35 : Tracé des valeurs prédites (relations temps sec) / valeurs labo (temps de pluie)

Les valeurs calculées par les trois méthodes par temps sec ne correspondent pas aux valeurs déterminées par le laboratoire, les RMSEP sont tous supérieurs à 170 mg/L (celui avec une seule longueur d'onde atteint 217 mg/L). En revanche il est intéressant de noter que les valeurs du laboratoire en temps de pluie semblent être sur une droite.

En regardant la corrélation qui existe entre les valeurs du laboratoire et celles de chacune des trois méthodes il apparait des valeurs de corrélation très élevées. Il semble donc possible de corriger les valeurs calculées par les méthodes calibrées pour le temps sec afin d'obtenir les concentrations par temps de pluie, ou de trouver une nouvelle relation propre aux effluents de temps de pluie.

	PLS	280 nm	sonde
Corrélation avec les valeurs laboratoire	0,988002	0,984713	0,989397
RMSEP (mg/L)	183	217	173

Tableau 8 : Comparaison des résultats des méthodes de temps sec pour des données de temps de pluie

Sur l'exemple de la figure, tracée pour une longueur d'onde de 280 nm, il apparait deux points principaux à remarquer :

- les concentrations faibles en MES sont bien déterminées
- les concentrations plus fortes (> 300 mg/L) sont systématiquement sous-évaluées

Avec ces deux points il est possible de déterminer une raison possible pour expliquer l'écart entre les valeurs mesurées et celles calculées. L'absorbance (les absorbances pour le modèle PLS et pour celui de la sonde) utilisée dans les trois méthodes est située dans le domaine de l'ultraviolet, elle ne permet donc pas de détecter la présence de matières minérales qui n'absorbent pas à cette longueur d'onde. La raison pour laquelle la concentration en MES mesurée est plus élevée pour une même absorbance que la concentration calculée est donc simplement que la mesure du laboratoire prend en compte les particules minérales présentes dans l'échantillon.

c. Nouvelle relation

Le changement de nature de la pollution particulaire par temps de pluie est un phénomène habituel qui a déjà été observé dans d'autres travaux [Thomas]. En supposant que la minéralisation de l'effluent est reproductible d'un temps de pluie à un autre, il est possible de déterminer une formule pour corriger les valeurs calculées avec la relation de temps sec.

Deux pistes sont envisageables pour déterminer la nouvelle relation en temps de pluie :

-une relation linéaire de temps de pluie

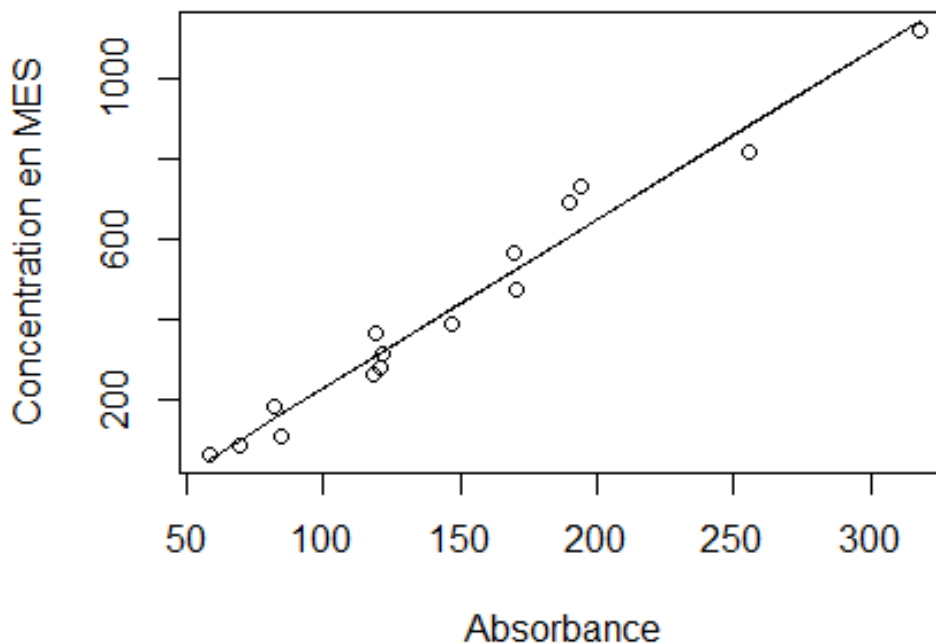


Figure 36 : MES labo / Absorbance à 280 nm en temps de pluie

La droite trouvée a pour équation $MES = 4,2 * Absorbance - 200$ et le coefficient de corrélation est de 0,984713.

-une nouvelle régression PLS

Le programme PLS est utilisé avec les données de temps de pluie pour obtenir un algorithme de calcul adapté aux matrices des eaux de temps de pluie. La nouvelle régression est calculée avec deux composantes, comme la première, car il s'agit du nombre de composante qui minimise le RMSEP sur les valeurs prédites tout en expliquant une part suffisante de la variance des concentrations.

Conclusion sur le temps de pluie

D'après l'analyse visuelle de la figure 37, il semble que les deux méthodes fournissent des résultats avec une précision assez importante.

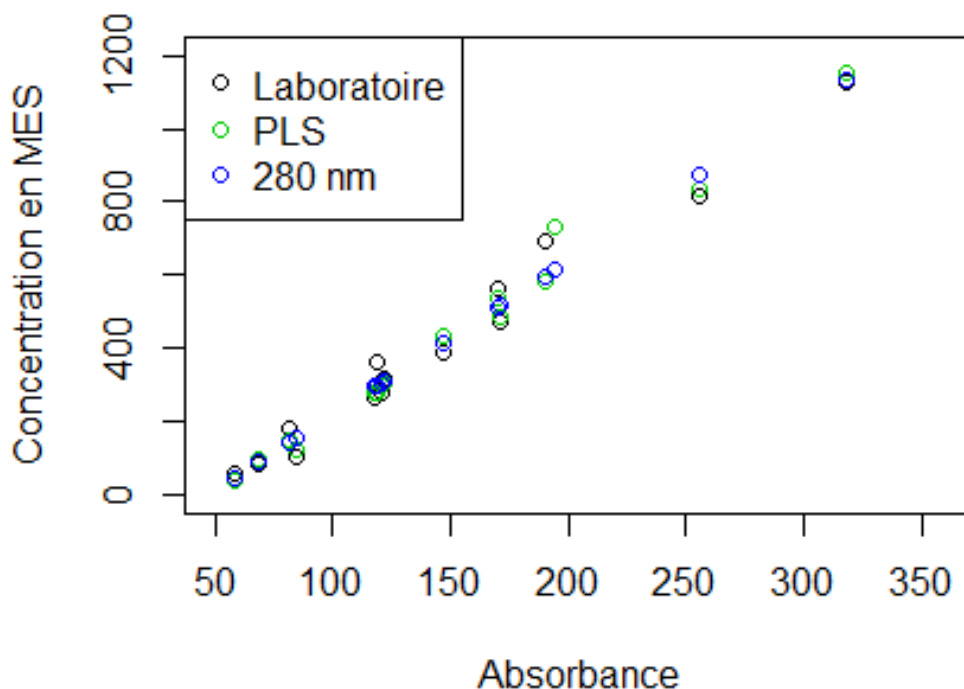


Figure 37 : Comparaison des valeurs prédites (relations temps de pluie) / valeurs labo

Cette précision est plus facilement observable avec les RMSEP de chacune des méthodes.

	PLS	280 nm
Corrélation	0,990577	0,984132
RMSEP (mg/L)	41,4	52

Tableau 9 : Comparaison des précisions des deux méthodes en temps de pluie (pour les MES)

La méthode à une seule longueur d'onde a un RMSEP de 52 mg/L et celle avec la PLS en a un de 41,4 mg/L. Ces valeurs sont plus élevées que celle trouvées pour le temps sec, mais cela peut s'expliquer par la gamme de concentration beaucoup plus grande du temps de pluie. En effet une erreur relative faible sur une concentration de plus de 1g/L entraîne une forte augmentation du RMSEP.

Il faut de plus prendre en compte plusieurs limites sur ce résultat :

En premier lieu les échantillons ont été prélevés sur 8 jours différents et ne sont donc peut-être pas représentatifs de la totalité des temps de pluie. C'est plus particulièrement le rapport entre les particules organiques et les particules minérales qui varie en fonction de paramètres non prévisibles, comme la durée de la pluie ou la forme de la courbe de débit.

Ensuite il est possible que ces relations ne soient pas valables à tous les moments au sein d'un même évènement pluvieux. Même si les prélèvements ont été réalisés de manière aléatoire au cours des temps de pluie, il reste possible qu'ils ne représentent pas la totalité des matrices des eaux présentes durant une pluie.

Enfin à cause du manque de données (peu de pluie durant la fin de l'été) il n'est pas possible de vérifier la précision de la prédiction de concentrations en MES sur d'autres échantillons. Cette vérification devra donc être réalisée dans le futur pour permettre de juger la précision de la méthode de manière définitive.

Conclusions et perspectives

La première des conclusions pouvant être faite après cette étude est que l'efficacité des sondes spectrométriques UV-visible dans le cadre de la détermination des paramètres comme les MES, la DCO ou la DCOd dans des effluents d'entrée de station d'épuration urbaine est réelle. Il est de ce fait étrange que ce type de sonde ne soit pas d'un usage plus répandu, d'autant que l'étape de calibration en temps sec n'est pas compliquée à réaliser (avec un effluent connu 10 points suffisent).

Le système de calibration globale fourni par le constructeur s'est avéré totalement inefficace avec les effluents analysés et ce pour les trois paramètres étudiés. Cela démontre bien la grande variabilité qu'il peut y avoir entre les eaux usées de différentes localisations.

La calibration locale réalisable avec le logiciel de la sonde permet quant à elle de prédire avec une bonne précision les concentrations en MES et en DCO (dissoute ou non) de temps sec (RMSEP de 30 mg/L) et il est probable qu'elle le pourrait également (l'étude n'est pas assez complète pour l'affirmer) en temps de pluie à condition d'avoir été calibrée localement avec des données de temps de pluie (sans calibration locale spécifique RMSEP de 173 mg/L). Le problème est qu'une seule calibration peut être utilisée à la fois, la sonde ne permet donc pas d'avoir une bonne prédiction des valeurs en temps sec et en temps de pluie.

Il est possible d'améliorer la précision de la prédiction des concentrations en réalisant un traitement externe des données mesurées par la sonde. La méthode utilisant une PLS a déjà été décrite dans de nombreuses publications comme ayant un résultat plus précis que la calibration locale (RMSEP de 25 mg/L en temps sec et de 41,4 mg/L en temps de pluie).

La méthode utilisant une seule longueur d'onde (RMSEP de 28 mg/L en temps sec) n'est pas utilisée ce qui laisse supposer que la relation découverte durant l'étude n'est pas transférable sur d'autres sites de traitement des eaux urbaines.

Il serait pourtant intéressant de la tester sur d'autres STEP car elle semble permettre de prédire les concentrations de temps de pluie (RMSEP de 52 mg/L) après un léger ajustement de l'équation de la droite de corrélation.

Enfin la méthode utilisant la granulométrie pour calculer la concentration en MES semble prometteuse avec une précision plus grande que les méthodes optiques (RMSEP entre 12 et 32 mg/L selon les points utilisés). Il faut tout de même prendre en compte le fait que cette méthode n'a été testée que sur un faible nombre d'échantillon (10 + 29) comparé aux nombreuses publications sur les méthodes utilisant des sondes UV-visible.

Bibliographie

- J.-L. Bertrand-Krajewski, (2010), *Comment utiliser la turbidité pour estimer en continu les concentrations en MES et/ou DCO*. Techniques Sciences Méthodes, n°1-2, p 36-46.
- R. DiFoggio, (2000), *Guidelines for Applying Chemometrics to Spectra: Feasibility and Error Propagation*. Applied Spectroscopy, Vol 54, n°3, p 94A-113A.
- A. Hannouche, (2011), *Relation entre la turbidité et les matières en suspension en réseau d'assainissement unitaire*. Techniques Sciences Méthodes, n°10, p 42-50.
- E. Huber, (1998), *Light scattering by small particles*. Journal of Water Supply: Research and Technology, Vol 47, n°2, p 87-94
- G. Langergraber, (2003), *A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater*. Water Science & Technology, Vol 47, n°2, p 63-71.
- I. Mâge, (2008), *Regression models with process variables and parallel blocks of raw material measurements*. Journal of Chemometrics, Vol 22, n°7—8, p 443—456.
- A. Maribas, (2008), *Monitoring of rain events with a submersible UV/VIS spectrophotometer*. Water Science & Technology, Vol 57, n°10, p 1587-1593.
- M. Métadier, (2012), *The use of long-term on-line turbidity measurements for the calculation of urban stormwater pollutant concentrations, loads, pollutographs and intra-event fluxes*. Water Research, Vol 46, p 6836-6856.
- C. Provost, (2010), *Analyse multiparamétrique dans les eaux usées par sonde spectrométrique UV/visible : traitement du spectre et limites de la méthode*. Archives de l'IRSTEA.
- L. Rieger, (2006), *Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches*. Water Science & Technology, Vol 53, n°12, p 187-197.
- W.A. de Rooji, (1984), *Expansion of Mie scattering matrices in generalized spherical functions*. Astronomy and Astrophysics, n°131, p 237-248.
- K. Stumwöhler, (2003), *Influence of changes of the wastewater composition on the applicability of UV-absorption measurements at combined sewer overflows*. Water Science and Technology, Vol 47, n° 2, p 73–78.
- O. Thomas, (2007), *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Vol 27, p 196-216.
- A. Torres, (2008), *Partial Least Squares local calibration of a UV-visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems*. Water Science & Technology, Vol 57, n°4, p 581-588.
- J. van den Broeke, (2006), *Online and in situ UV-visible spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review*. Spectroscopy Europe, Vol.18, n° 4, p 1-4.
- G. Flammer, (1962), *Ultrasonic Measurement of Suspended Sediment*. GEOLOGICAL SURVEY, BULLETIN 1141-A.

Annexe 1 : Protocole pour les MES (norme NF EN 872)

[8 - Mode opératoire

8.1

Laisser les échantillons s'équilibrer à température ambiante.

8.2

S'assurer que les filtres satisfont aux exigences énoncées en 5.2.1.

8.3

Laisser le filtre s'équilibrer à température ambiante à proximité de la balance, et le peser à 0,1 mg près à l'aide de la balance (voir [5.4](#)). Éviter soigneusement de contaminer le filtre par des poussières, par exemple en utilisant un dessiccateur.

8.4

Placer le filtre (la partie lisse en bas) dans l'entonnoir du dispositif de filtration (voir [5.1](#)) et connecter à un dispositif d'aspiration sous vide (ou sous pression).

8.5

Agiter vigoureusement le flacon et transférer immédiatement et d'un seul trait un volume convenable d'échantillon dans une éprouvette graduée.

Si l'échantillon provient d'un flacon complètement rempli, le mélanger en le transférant par petites quantités dans un autre flacon. Vérifier avant utilisation que le second flacon est sec et exempt de contaminants.

Choisir un volume d'échantillon de sorte que la masse du résidu sec déposé sur le filtre soit comprise dans la gamme optimale de dosage, soit entre 5 mg et 50 mg. Cependant, éviter d'utiliser des échantillons de plus de 1 l. Le résultat doit, pour être correct, être obtenu à partir d'un résidu sec d'au moins 2 mg. Lire le volume de l'échantillon avec une précision d'au moins 2 %. Les volumes d'échantillons inférieurs à 25 ml doivent être déterminés par pesée.

8.6

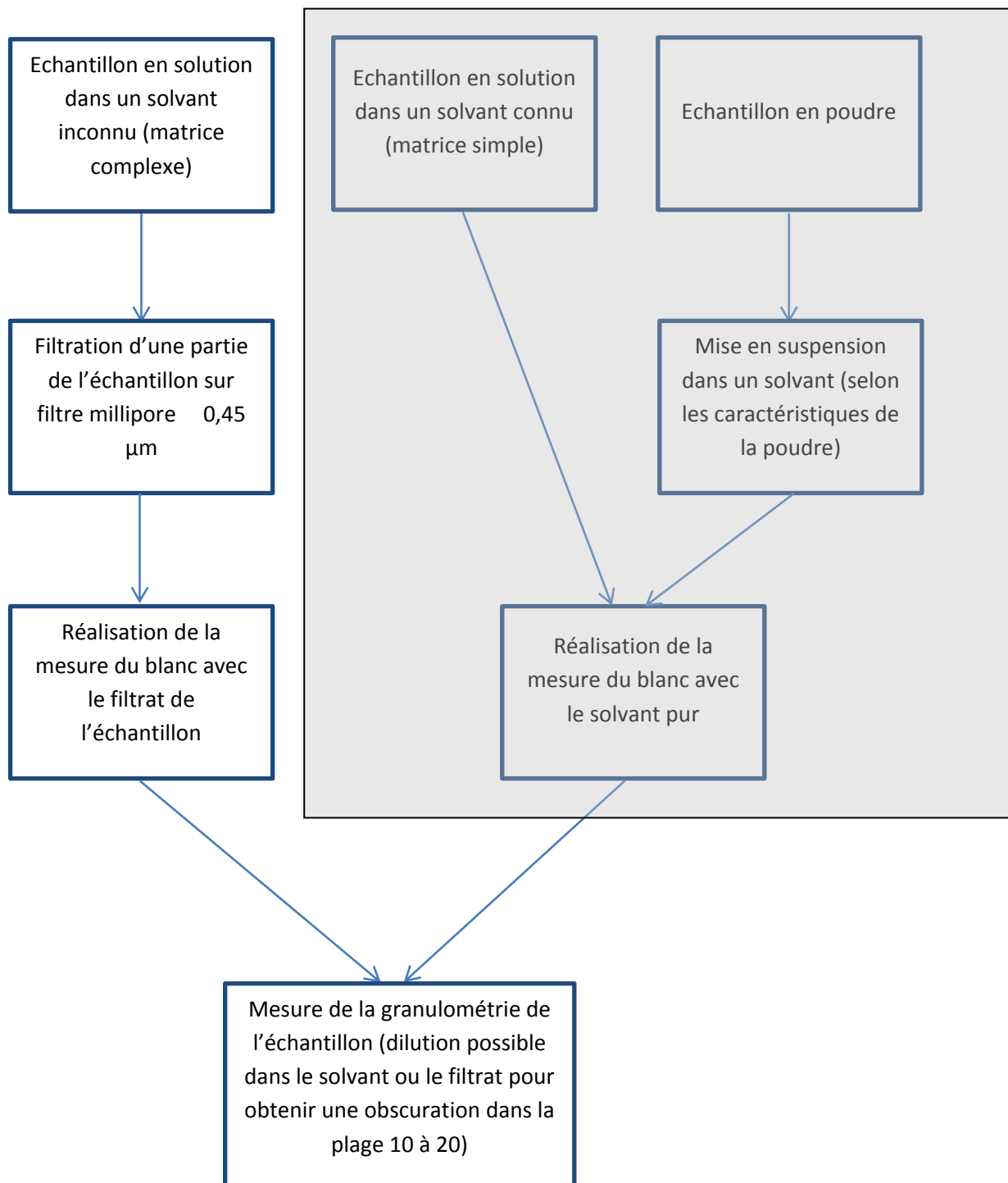
Filtrer l'échantillon, puis rincer l'éprouvette graduée avec environ 20 ml d'eau distillée, et utiliser cette portion pour laver le filtre. Rincer les parois internes de l'entonnoir avec un autre volume de 20 ml d'eau distillée.

Si l'échantillon contient plus de 1 000 mg/l de matières dissoutes, laver de nouveau le filtre avec trois volumes de 50 ml d'eau distillée. Veiller à laver le bord du filtre.

NOTE : La filtration s'effectue généralement en moins d'1 min. Cependant, certains types d'eaux contiennent des particules qui bouchent les pores du filtre ou réduisent leur diamètre d'ouverture. Ceci ralentit la filtration, et les résultats peuvent être fonction du volume de l'échantillon. Si l'on constate que le filtre a été bouché, il convient de répéter le dosage avec de plus petits volumes d'échantillon. Dans de tels cas, il est recommandé d'interpréter les résultats avec précaution.

Libérer le dispositif sous vide (ou sous pression) lorsque le filtre est pratiquement sec. Retirer avec précaution le filtre de l'entonnoir à l'aide de pinces à extrémités plates. Si nécessaire, le filtre peut être plié. Placer le filtre sur le support de séchage (voir [5.5](#)) et le sécher dans l'étuve (voir [5.3](#)) à $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ pendant au moins 1 h et au plus 14 h à 16 h. Retirer le filtre de l'étuve, le laisser s'équilibrer à température ambiante à proximité de la balance et le peser comme précédemment.]

Annexe 2: Utilisation du granulomètre laser



Remarque :

Dans le cas de cette étude il est important de connaître la dilution effectuée pour chaque échantillon. Dans la majorité des études granulométriques cette donnée n'est pas nécessaire car elle n'affecte pas la granulométrie obtenue.

Annexe 3 : Choix du blanc utilisé pour la granulométrie

Comparaison de la granulométrie d'un blanc avec de l'eau distillée, de l'eau du robinet ou un filtrat (filtration à $0,45\mu\text{m}$) de l'échantillon analysé.

Appareil : Granulomètre Cilas 1190 utilisant la théorie de Fraunhofer.

Dans le cadre de la détermination de la granulométrie de plusieurs échantillons il est nécessaire de réaliser de nombreux blancs de mesure. Il apparaît donc comme nécessaire de déterminer l'influence de ces blancs sur les mesures finales en termes de reproductibilité mais aussi de précision.

D'après les premiers résultats, il ne semble pas y avoir d'influence importante du blanc sur la forme globale des courbes obtenues. Les granulométries d'un même échantillon avec des blancs de mesure différents ne sont pas plus différentes que deux granulométries réalisées avec le même blanc.

Cette constatation entraîne les questions suivantes : Peut-on utiliser les filtrats des échantillons pour faire les blancs de mesure du granulomètre ? Ces blancs permettent-ils d'être plus précis sur la granulométrie obtenue (même coloration que l'échantillon, présences de matières solubles,...) ?

Pour répondre ces questions, il est réalisé un blanc de mesure avec les filtrats de deux échantillons choisis au hasard, ces blancs sont ensuite comparés à des blancs réalisés avec de l'eau du robinet et un blanc à l'eau distillée (Figure 1).

L'abscisse de la courbe représente les voies de mesure du granulomètre (64 voies sur le modèle utilisé) qui reçoivent le signal lumineux réfléchi par les particules.

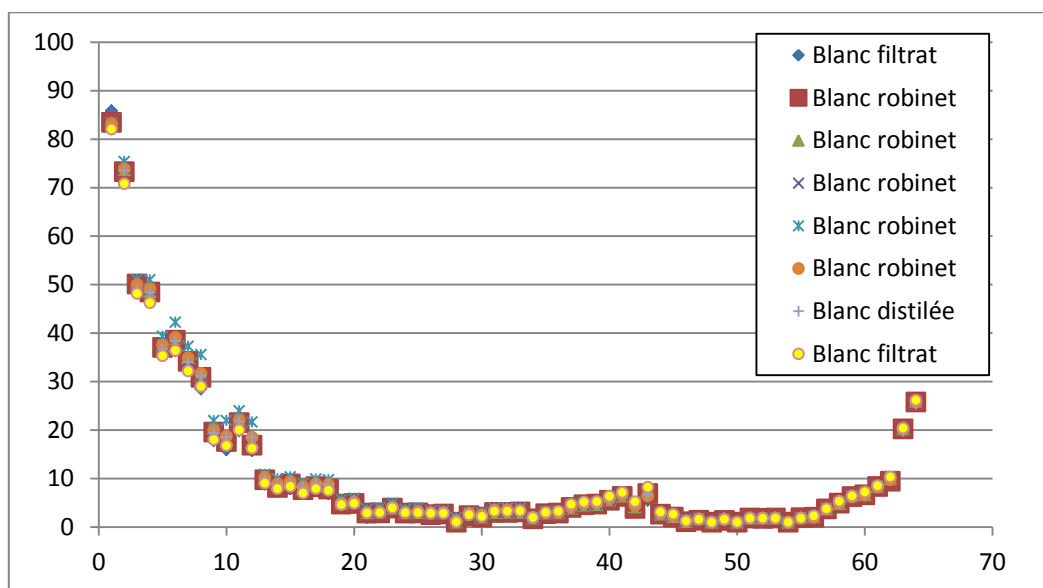


Figure 1 : Comparaison entre plusieurs blancs (eau du robinet, distillée ou filtrat)

Il semblerait que les blancs réalisés avec les filtrats soient tout à fait comparables aux autres blancs, des différences du même ordre de grandeur étant observables entre deux blancs réalisés avec de l'eau du robinet. Il existe cependant une différence du signal de mesure au niveau des dix premières voies, et cet écart a un effet non négligeable sur la granulométrie calculée par le logiciel.

Par exemple dans le cas où l'écart entre les blancs est assez important (Figure 2), la comparaison des granulométries réalisées avec les trois blancs différents montre qu'une différence est observable, particulièrement pour les diamètres supérieurs à $110\mu\text{m}$ (Figure 3).

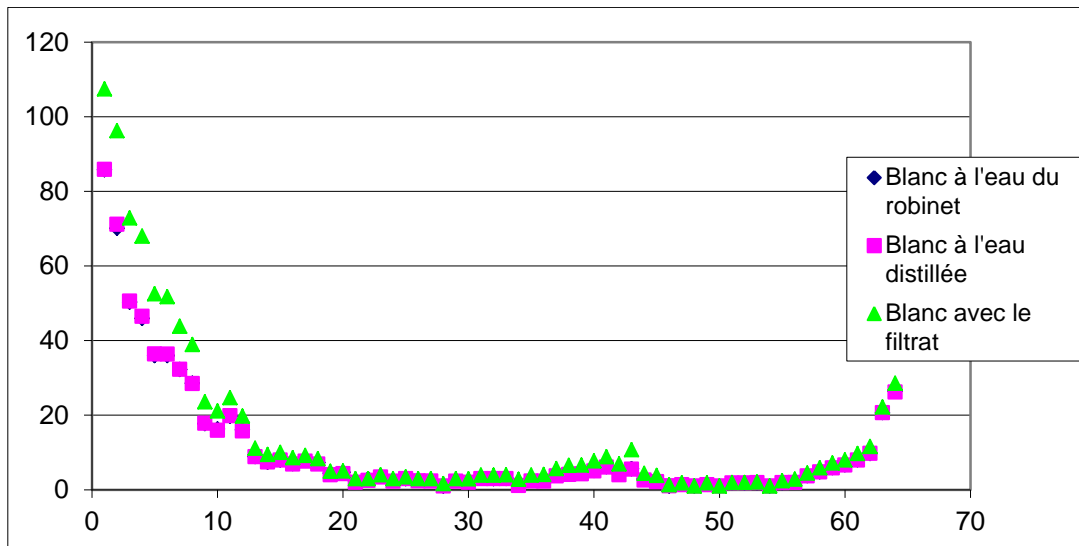


Figure 2 : Comparaison des trois blancs utilisés sur le même échantillon

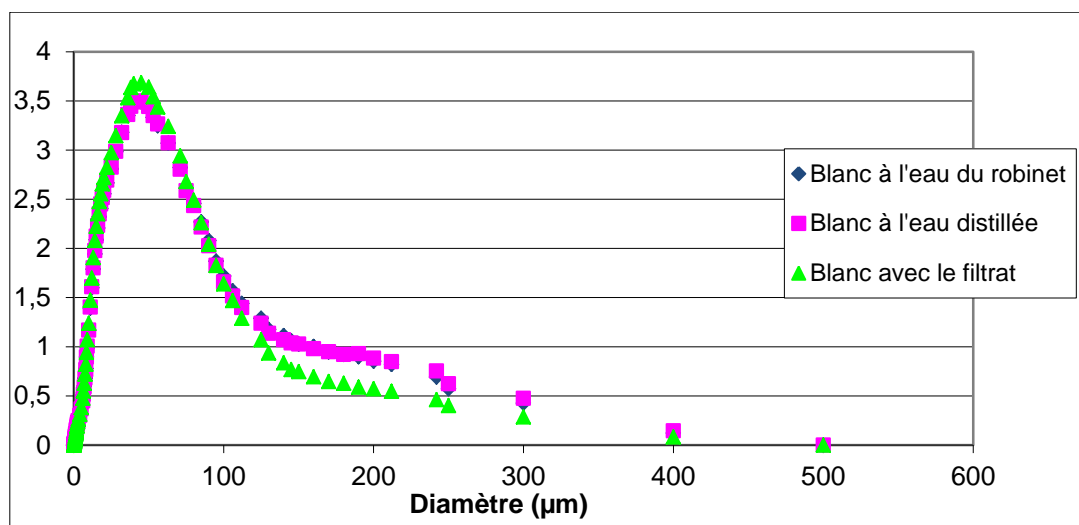


Figure 3 : Granulométrie d'un même échantillon avec trois blancs différents

Il paraît logique de corréler la différence observée sur la granulométrie à celle sur les blancs. On peut supposer que la granulométrie obtenue pour le blanc réalisé avec le filtrat est plus représentative que celles obtenues avec les autres eaux car elle prend en compte les spécificités de chaque filtrat.

Conclusion :

Les blancs utilisés au cours de l'analyse granulométrique doivent être réalisés avec le filtrat de l'échantillon d'eau usée afin de s'affranchir au maximum des possibles effets de matrice. De manière générale le blanc doit être le plus proche possible de la solution dans laquelle les particules sont en suspension.

Annexe 4 : Choix de la théorie pour la granulométrie

Pour pouvoir calculer la granulométrie d'un échantillon il faut en premier choisir la théorie à utiliser entre celle de Fraunhofer et celle de Mie. Le facteur déterminant dans le choix de la théorie est la taille des particules à analyser. En effet la théorie de Fraunhofer s'applique aux particules de taille supérieure à 50 μm , alors que la théorie de Mie est plutôt réservée aux particules plus petites.

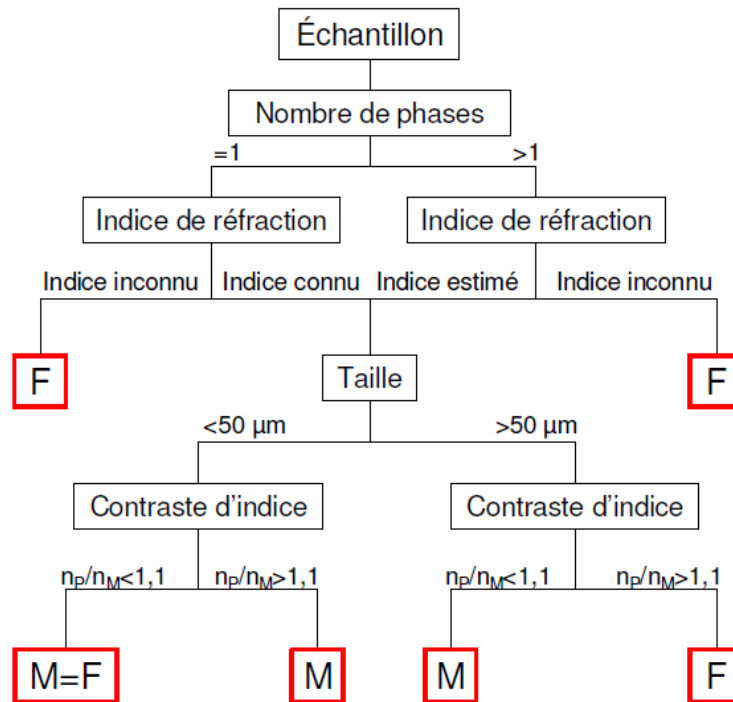


Figure 1 : Notice de CILAS pour le choix de la théorie

Le problème dans cette étude est que les particules sont réparties également autour d'un diamètre proche du diamètre servant de critère pour la sélection de la théorie, le D50 étant compris entre 30 et 45 μm (Figure 2).

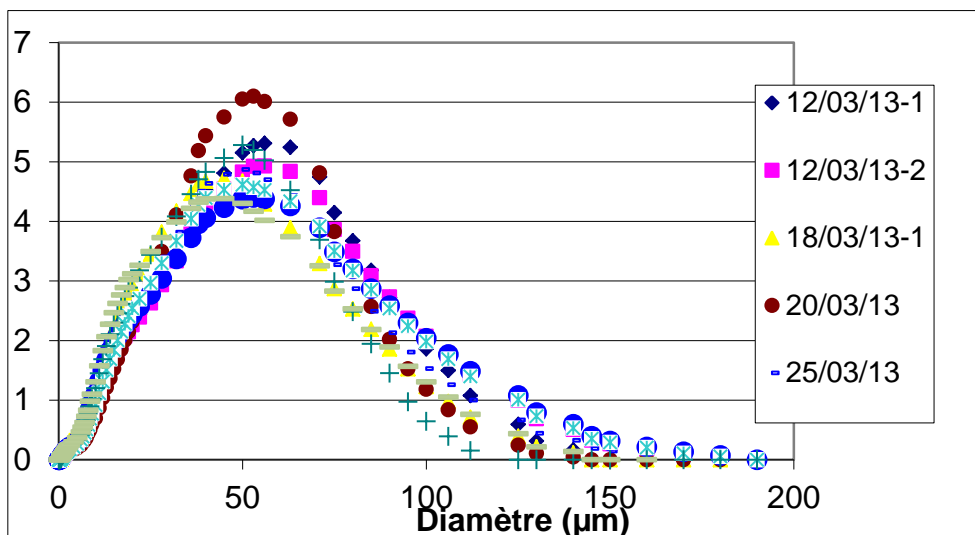
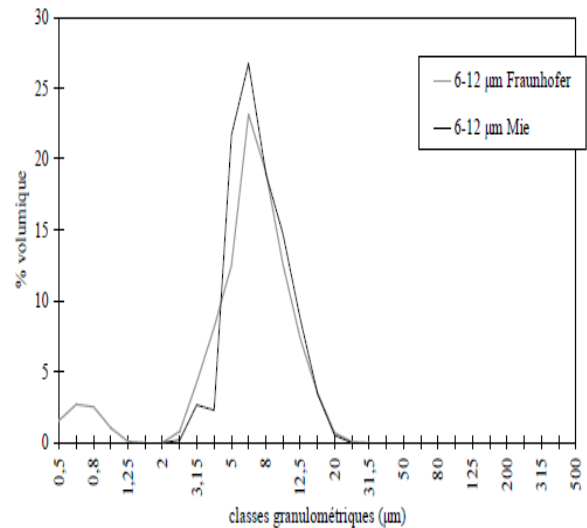
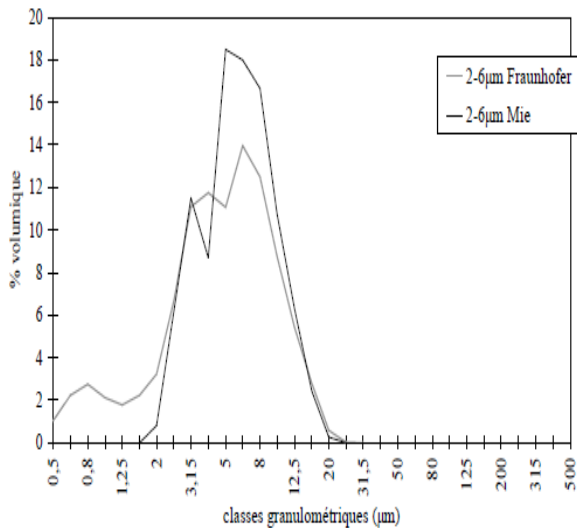


Figure 2 : exemples de courbes granulométriques

La théorie de Mie permet d'obtenir un résultat plus précis sur la composition en particules fines car la théorie de Fraunhofer conduit à détecter des particules qui ne sont pas présentes (Figure 3a et 3b).



Figures 3a et 3b : Exemples de différences entre les théories sur deux classes de diamètre

La principale difficulté de l'utilisation de la théorie de Mie est que le logiciel du granulomètre a besoin de connaître les indices de réfraction (parties réelles et imaginaires) des particules et du liquide dans lequel elles sont en suspension.

Pour connaître l'effet de la théorie de Mie dans le cas des échantillons étudiés plusieurs granulométries du même échantillon ont été mesurées pour différentes valeurs de l'indice de réfraction. Une valeur couramment utilisée de cet indice étant $1,596 + 0i$, les indices testés ont été choisis proche de cette valeur (Figure 4).

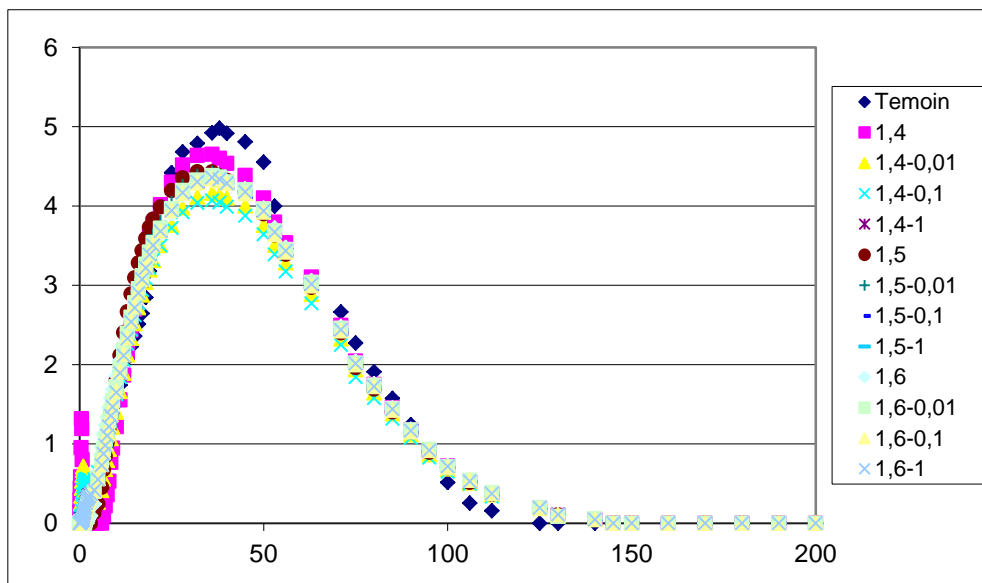


Figure 4 : comparaison des granulométries obtenues avec la théorie de Mie

Conclusion :

L'application de la théorie de Mie pour calculer la granulométrie de l'échantillon a un effet très faible sur le résultat. De plus l'indice de réfraction à choisir pour pouvoir l'appliquer ne repose sur aucune mesure réelle mais seulement sur une approximation de la nature des particules. C'est pourquoi la théorie utilisée au cours de l'étude sera la théorie de Fraunhofer.

Annexe 5 : Explication de la PLS [Provost]

La régression PLS (Partial Least Squares) est une méthode d'analyse multivariée introduite par Wold et al en 1975. Elle connaît un grand succès dans le domaine de la chimie, plus particulièrement dans les applications concernant les données de spectrométrie et de chromatographie.

Dans l'analyse multivariée, on peut considérer que les échantillons sont des points dans un espace définis par des variables et que les coordonnées de ces points sont les valeurs pour chacune de ces variables (Pinto, 2009). De même que la PCA (Principal Component Analysis), la PLS effectue des combinaisons linéaires des variables de départ en donnant de nouveaux axes qui contiennent la plus grande partie de la variabilité des données. On fait l'hypothèse que les directions (Principal Component) de plus grande dispersion des échantillons sont les plus intéressantes, et que la variabilité associée à ces directions correspond à de l'information. Comme on peut l'observer *Figure 1*, la direction d'observations des données a une grande influence sur sa compréhension.

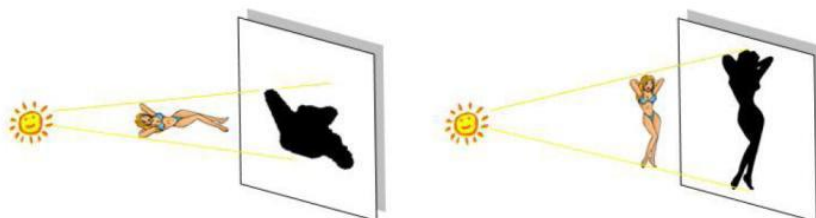


Figure 1 : Projection d'une figure sur un plan. La direction de projection ne permet pas dans un cas de comprendre ce qui est représentée, dans l'autre oui.

La PCA établit les composantes principales à partir de la matrice de données d'entrée, mais n'établit pas de relation entre les données d'entrée et les observations. L'avantage de la PLS est qu'elle établit une décomposition des matrices d'entrée et de sortie en directions principales, de manière à expliquer au mieux la covariance entre ces deux matrices. La PLS est donc particulièrement adaptée à l'étalonnage et la prédiction de nouvelles données en spectrométrie. Dans notre cas, les variables prédictives (matrice X) sont des spectres d'absorption et les variables réponses (matrice Y) sont les concentrations des substances.

Principe de la régression PLS (Abdi, 2003)

Les variables indépendantes sont décomposées en $X = TPT$, avec $TT^T = Id$. T est appelée la « score matrix », et P la « loading matrix ». De même Y est estimé comme $Ye = TBCT$, avec B la matrice contenant les poids de régression comme éléments diagonaux. Les colonnes de T forment les vecteurs latents. Il s'agit de combinaisons linéaires des variables indépendantes. Ils permettent cependant qu'une estimation de Y ($Ye \approx Y$). Si leur nombre est égal au rang de X, alors ils décomposent exactement X.

Afin de spécifier la matrice T des vecteurs latents (qui pourraient être choisis de plusieurs façons différentes), on ajoute une condition qui va permettre de tenir compte de la covariance entre X et Y. Il s'agit de trouver des vecteurs de poids w et c qui créent une combinaison linéaire des colonnes de X et Y telle que la covariance entre X et Y soit maximale.

Cela revient à trouver dans un premier temps les vecteurs t et u tels que :

$$t = Xw \text{ et } u = Yc \text{ avec } w^T w = 1 \text{ et } t^T t = 1$$

Une fois que le premier vecteur t (premier vecteur latent) est obtenu, il est soustrait aux matrices X et Y et la procédure est réitérée jusqu'à ce que X devienne la matrice nulle.

Algorithme de régression PLS

Il existe plusieurs algorithmes de régression PLS, tels que NIPALS ou SIMPLS. Est présenté ici l'algorithme décrit par Pinto en 2003. Les variables latentes (LV) sont calculées successivement jusqu'au nombre souhaité.

- (1) $\mathbf{u} = \mathbf{x}_i$ Définir initialement \mathbf{u} égal à une colonne de la matrice \mathbf{X}
- (2) $\mathbf{wT} = \mathbf{uT.X} / (\mathbf{uT.u})$ Les poids de chaque colonne de \mathbf{X} dans cette LV sont calculés
- (3) $\mathbf{wancien} = \mathbf{w}$ (alternativement, on peut garder \mathbf{w} pour vérifier la convergence)
- (4) $\mathbf{w} = \mathbf{wancien} / \|\mathbf{wancien}\|$ Les poids sont normalisés
- (5) $\mathbf{t} = \mathbf{X.w} / (\mathbf{wT.w})$ Projection des objets de \mathbf{X} sur l'espace du vecteur \mathbf{w}
- (6) $\mathbf{q} = \mathbf{tT.Y} / (\mathbf{tT.t})$ Les poids de chaque colonne de \mathbf{Y} dans ce LV sont calculés
- (7) $\mathbf{uancien} = \mathbf{u}$ On garde le vecteur \mathbf{u} pour comparaison
- (8) $\mathbf{u} = \mathbf{Y.q} / \|\mathbf{qT.q}\|$ Projections des objets de \mathbf{Y} sur l'espace du vecteur \mathbf{q}
- (9) $d = \|\mathbf{u} - \mathbf{uancien}\|$ Vérifier la convergence. Si \mathbf{u} (ou \mathbf{w}) ne change plus ($d < seuil$), on continue vers l'étape (10) sinon on revient à (2)
- (10) $\mathbf{pT} = \mathbf{tT.X} / (\mathbf{tT.t})$ On calcule le vecteur \mathbf{p} de contributions factorielles de \mathbf{X}
- (11) $\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{t.pT}$ On soustraie la variance de \mathbf{X} calculée pendant l'itération
- (12) $\mathbf{F} = \mathbf{Y} - \mathbf{t.qT}$ On soustraie la variance de \mathbf{Y} calculée pendant l'itération
- (13) $\mathbf{X} = \mathbf{E}$ et $\mathbf{Y} = \mathbf{F}$ On garde tous les vecteurs \mathbf{t} , \mathbf{u} , \mathbf{p} , \mathbf{w} , \mathbf{q} . On met les matrices \mathbf{X} et \mathbf{Y} égales aux résidus respectivement, et on recommence à partir de (1) pour une nouvelle variable latente

H. Abdi, (2003) *Partial Least Squares (PLS) regression*. In : M. Lewis Beck, A. Bryman, T. Futting (eds) Encyclopedia of Social Science Research Methods. Sage, Thousands Oaks, CA (USA), pp. 792-795

R. Pinto, (2009) *Développement de nouvelles méthodes chimiométriques d'analyses, application à la caractérisation spectroscopique de la qualité des aliments*, thèse au laboratoire de chimie analytique de l'AgroParisTech.

Annexe 6 : Détermination de la concentration en MES à partir de la granulométrie

Première méthode :

D'après la théorie de Mie la turbidité peut s'exprimer selon la relation :

$$\tau = C_{MES} A_S \quad [1]$$

avec C_{MES} concentration en matière en suspension $[M][L]^{-3}$
 A_S l'absorbance spécifique $[L]^2[M]^{-1}$

Pour une solution mono dispersée de classe i l'absorbance spécifique est :

$$A_{S_i} = 3 * Q_{ext_i} / 4 * \rho_i * R_i \quad [2]$$

avec Q_{ext_i} coefficient d'extinction
 ρ_i masse volumique des particules $[M][L]^{-3}$
 R_i rayon des particules $[L]$

Pour une classe de diamètre la turbidité peut aussi être exprimée comme :

$$\tau_i = N_i * S_i * Q_{ext_i} \quad [3]$$

avec τ_i la turbidité des particules de classe i
 N_i Nombre de particules de classe i par unité de volume
 S_i la surface d'une particule de la classe i

Donc pour une classe de particule d'après [1], [2] et [3] :

$$\tau_i = C_{MES_i} * 3 * Q_{ext_i} / 4 * \rho_i * R_i = N_i * S_i * Q_{ext_i} \quad [4]$$

En simplifiant l'équation [4] il est possible d'exprimer la concentration en MES de la classe i avec :

$$C_{MES_i} = 4 * R_i * N_i * S_i * \rho_i / 3 \quad [5]$$

La concentration en MES d'une solution poly dispersée devant être la somme des concentrations de chaque classe i la relation [5] devient :

$$C_{MES\ totale} = 4 * \Sigma(R_i * N_i * S_i * \rho_i) / 3 \quad [6]$$

Deuxième méthode :

Les granulomètre de marque Malvern peuvent fournir une estimation de la concentration (en pourcentage) à partir de la granulométrie d'un échantillon selon la formule suivante :

$$\text{Concentration} = C\% = -2 * 10^4 * \ln(1 - \text{Obscurité}) / (3 * L * \Sigma(V_i * Q_{ext_i} / d_i)) \quad [9]$$

avec L longueur de la cuve de mesure

De plus la masse volumique peut s'exprimer comme :

$$\rho = V_{eff} * C_{MES} / (C\% * V_{tot}) \quad [10]$$

avec V_{eff} le volume d'effluent introduit dans la cuve
 V_{tot} le volume total dans lequel est dilué l'échantillon

D'après [9] et [10], la valeur de la concentration est :

$$C_{\text{MES}} = \rho * (C\% * V_{\text{tot}}) / V_{\text{eff}} \quad [11]$$

$$C_{\text{MES}} = \rho * (-2 * 10^4 * \ln(1 - \text{Obscuration}) / (3 * L * \sum (V_i * Q_{\text{ext } i} / d_i)) * V_{\text{tot}} / V_{\text{eff}}) \quad [12]$$

Grâce à l'équation [3] on trouve :

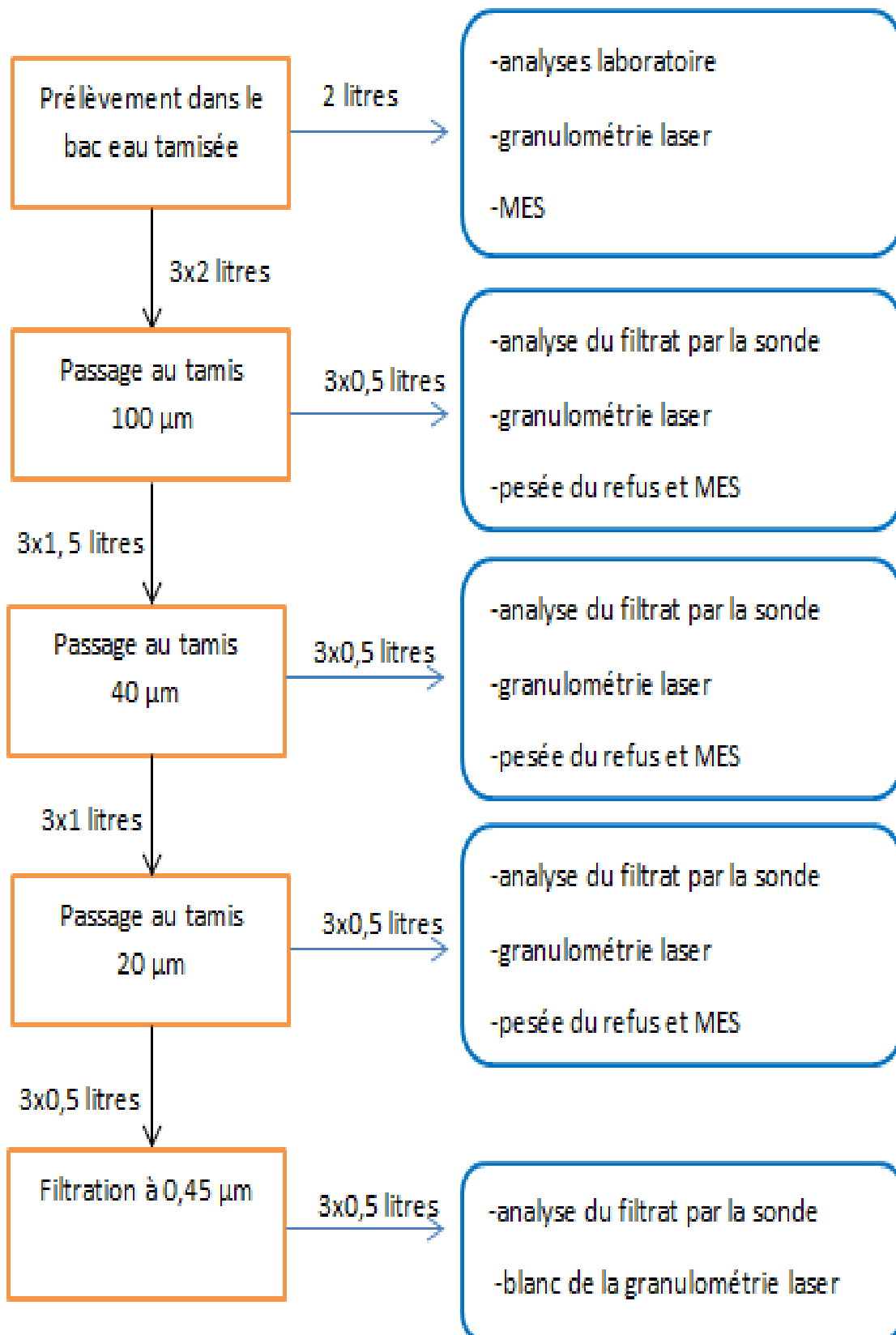
$$C_{\text{MES}} = \rho * (-2 * 10^4 * \ln(1 - \text{Obscuration}) / (3 * L * \sum (\tau_i / N_i)) * V_{\text{tot}} / V_{\text{eff}}) \quad [13]$$

$$C_{\text{MES}} = \rho * (-2 * 10^4 * \ln(1 - \text{Obscuration}) / (3 * \sum (A_i / N_i)) * V_{\text{tot}} / V_{\text{eff}}) \quad [14]$$

avec A_i l'absorbance de la classe i

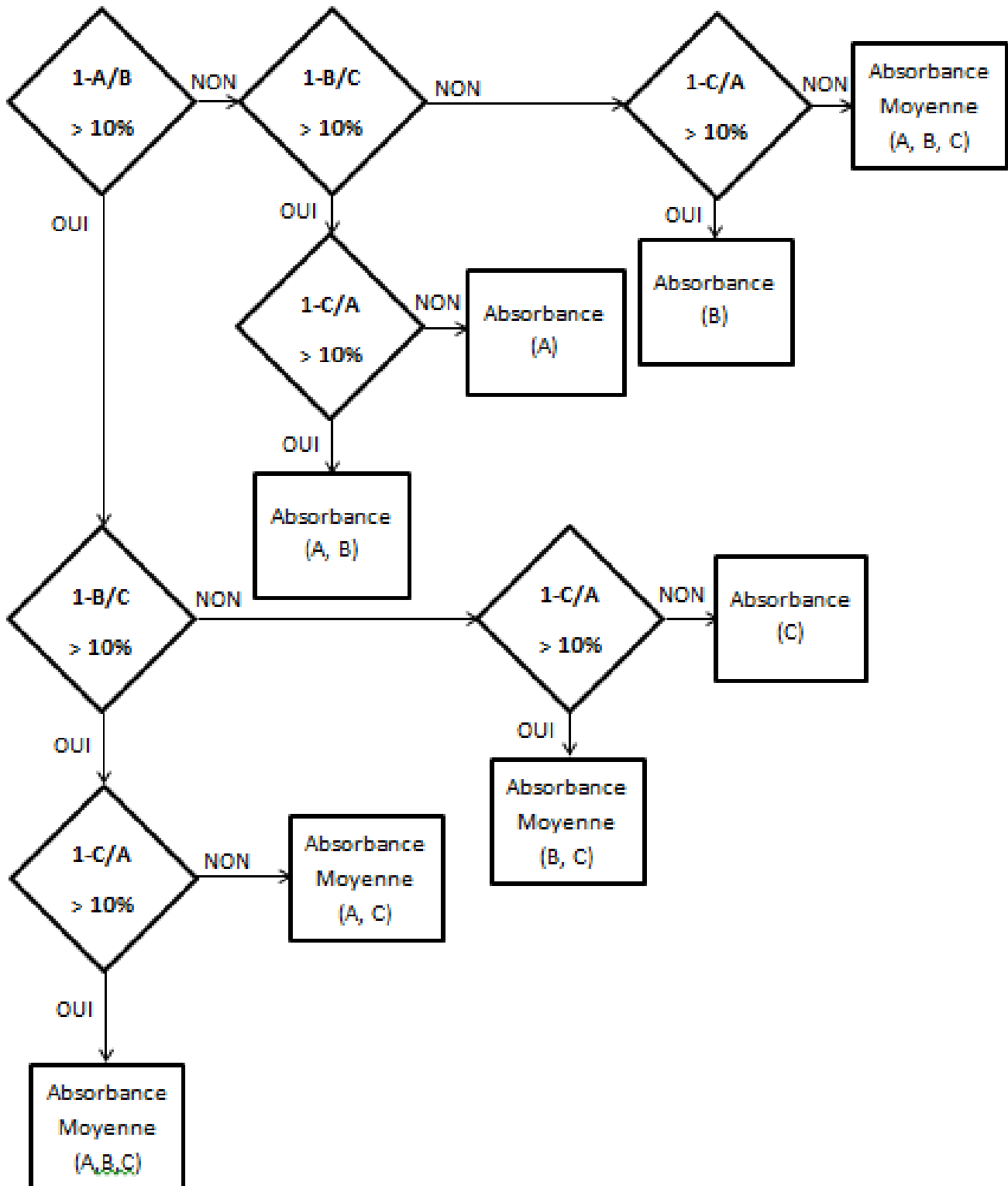
Remarque : L'absorbance à utiliser doit probablement être mesurée à la longueur d'onde de la mesure de la granulométrie (soit 830 ou 635 nm).

Annexe 7 : Protocole de l'étude avec les tamis



Annexe 8: Logigramme de la moyenne temporelle

Pour trois absorbances notées A, B et C, l'absorbance corrigée est :



Irstea – centre de Ville
Nom de la Direction
1, rue Pierre-Gilles de Gennes
CS 10030
92761 Antony Cedex
tél. +33 (0)140966121
fax +33 (0)140966225
www.irstea.fr

