

Protocole d'entretien et d'exploitation des sondes électrochimiques. Application aux paramètres azotés dans la ZRV de type "bassin" à Marguerittes (30). Rapport d'étape

S. Papias, M. Masson, S. Pelletant, S. Prost Boucle, Catherine Boutin

▶ **To cite this version:**

S. Papias, M. Masson, S. Pelletant, S. Prost Boucle, Catherine Boutin. Protocole d'entretien et d'exploitation des sondes électrochimiques. Application aux paramètres azotés dans la ZRV de type "bassin" à Marguerittes (30). Rapport d'étape. [Rapport de recherche] irstea. 2015, pp.39. hal-02605136

HAL Id: hal-02605136
https://hal.inrae.fr/hal-02605136

Submitted on 6 Jul 2021

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.

Partenariat 2013 - 2015 – **Domaine : L'eau en espace urbanisé**

Action 46 : Les Zones de Rejet Végétalisées (ZRV)

Sous-action 3 : Les ZRV de type « bassin » : suivi du site de Marguerittes (30)

Protocole d'entretien et d'exploitation des sondes électrochimiques

Application aux paramètres azotés dans la ZRV de type « bassin » à Marguerittes (30)



Rapport intermédiaire

Sandrine PAPIAS
Matthieu MASSON
Sébastien PELLETANT
Stéphanie PROST-BOUCLE
Catherine BOUTIN

Décembre 2015

- **AUTEURS**

Sandrine PAPIAS, Irstea de Lyon-Villeurbanne, sandrine.papias@irstea.fr
Matthieu MASSON, Irstea de Lyon-Villeurbanne, matthieu.masson@irstea.fr
Sébastien PELLETANT, Irstea de Lyon-Villeurbanne, sebastien.pelletant@irstea.fr
Stéphanie PROST-BOUCLE, Irstea de Lyon-Villeurbanne, stephanie.prost-boucle@irstea.fr
Catherine BOUTIN, Irstea de Lyon-Villeurbanne, catherine.boutin@irstea.fr

- **CORRESPONDANTS**

Onema :
Estérelle Villemagne, Direction de l'Action Scientifique et Technique,
esterelle.villemagne@onema.fr

Contact AE RMC :
Céline Lagarrigue, Service Pollutions (urbaines, industrielles, agricoles) Services Publics d'eau et d'assainissement, celine.lagarrigue@eaurmc.fr

Irstea :
Catherine Boutin, Centre de Lyon-Villeurbanne, catherine.boutin@irstea.fr

Droits d'usage : accès restreint
Niveau géographique : national
Couverture géographique : France
Niveau de lecture : professionnels, décideurs

Protocole d'entretien et d'exploitation des sondes électrochimiques

Application aux paramètres azotés dans la ZRV de type « bassin » à Marguerittes (30)

Rapport final

Sandrine PAPIAS, Matthieu MASSON, Sébastien PELLETANT, Stéphanie PROST-BOUCLE, Catherine BOUTIN

- ## SOMMAIRE

Introduction 4
1. Contexte 4
1.1. Les ZRV 4
1.2. Principe de fonctionnement des capteurs installés sur la ZRV 5
1.3. Objectifs de l'étude 9

2. Caractérisation des capteurs 9
2.1 Matériel et méthode 9
2.2 Temps de réponse 10
2.3 Encrassement 13
2.4 Tests de linéarité : gamme de mesure et coefficient de variation 14
2.5 Limites de quantification 17
2.6 Interférences 18
2.7 Synthèse des caractérisations en laboratoire 20

3. Mise en place du protocole de traitement des données 21
3.1. Etude de la dérive 21
3.2. Etalonnage terrain/laboratoire 24

4. Application du protocole de traitement des données 26
4.1. Evaluation du protocole 26
4.2. Exemples d'exploitation de données corrigées 29

5. Conclusions 32

Liste des figures et tableaux 35

Annexe 1 : Nouveau protocole de suivi de la dérive à long terme des sondes mis en place fin 2015. 37
Annexe 2 : Incertitudes analytiques du laboratoire de chimie des majeurs d'Irstea Lyon (LAMA) 38

Introduction

Le suivi de la ZRV de Marguerittes s'inscrit dans l'action 46 du programme de recherche Irstea-ONEMA de longue durée sur la période 2013-2018.

Afin de suivre l'évolution des paramètres physicochimiques majeurs au sein de la ZRV, plusieurs capteurs ont été installés sur le site dont des sondes électrochimiques pour la mesure des ions ammonium et nitrate. L'objet de ce rapport est de proposer un protocole d'entretien et d'exploitation des sondes pour valider les chroniques de nitrate et d'ammonium enregistrées dans un milieu de type ZRV.

La structure du document est la suivante. Le premier chapitre mentionne le contexte des ZRV et des capteurs utilisés. Après une caractérisation de ce type de capteurs en chapitre 2, le chapitre 3 présente la mise en place du protocole du traitement des données. Ce protocole est ensuite évalué en chapitre 4 à travers un exemple d'application à une chronique de données.

1. Contexte

Le contexte de cette étude sur les capteurs s'inscrit dans une étude plus globale du fonctionnement des ZRV. A ce titre, il est utile de présenter succinctement les ZRV et notamment le site ayant permis la majeure partie de cette étude : la ZRV de Marguerittes située dans le Gard. Le contexte de création du site est décrit dans le document : *Zone de rejet végétalisée de Marguerittes (30) Contexte général, Rapport Irstea, Partenariat 2013-2015, décembre 2014*. L'intérêt de la mise en place du suivi de ces ZRV par des mesures in situ est également présenté.

1.1. Les ZRV

Les Zones de Rejet Végétalisées ou ZRV sont des espaces aménagés entre la sortie de la station d'épuration et le milieu récepteur de surface : elles reçoivent donc de l'eau usée traitée par la station. Elles peuvent également recevoir les effluents issus du déversoir d'orage en tête de station ou du by-pass après prétraitement, au-delà du débit de référence. L'objectif global des ZRV vise à une atténuation de pression des rejets de la station d'épuration sur les milieux aquatiques récepteurs de surface, et ce tout particulièrement en période d'étiage. Les attentes sont très nombreuses mais difficiles à quantifier ni forcément quantifiables. Le programme dans lequel s'inscrit cette étude s'intéresse aux attentes suivantes : réduction des volumes d'effluents rejetés et réduction des flux de macropolluants (matières carbonées, azote, phosphore, matières en suspension) et de certains micropolluants, réduction des germes témoins de contamination fécale. Afin d'étudier ces objectifs, une métrologie importante et appropriée a été mise en place. Le travail présenté dans ce document a été réalisé dans ce cadre et porte plus particulièrement sur l'évolution de l'azote au sein de la ZRV. Celle-ci est de type « bassin ». Elle est constituée de 2 bassins en série (B1 et B2) d'environ 1 hectare

en eau (*Zone de rejet végétalisée de Marguerittes (30) Contexte général, Rapport Irstea, Partenariat 2013-2015, décembre 2014)*. Afin de répondre aux questions concernant la réduction des flux de macropolluants, il est utile de réaliser des bilans-matière, en l'occurrence sur l'azote. Pour cela, il a été choisi d'obtenir l'évolution dynamique des masses d'eau transitant dans la ZRV ainsi qu'une connaissance approfondie des paramètres chimiques. Pour les paramètres azotés, en plus des prélèvements ponctuels fréquents et les campagnes d'échantillonnage pendant 24h, ont été installées, 6 sondes équipées d'électrodes spécifiques pour la mesure des ions ammonium (NH_4^+) et nitrate (NO_3^-) en continu sur le site. Ces sondes sont donc des outils complémentaires installés dans l'objectif d'étudier la dynamique du système de manière plus fine qu'avec des bilans 24 heures ou encore des échantillons ponctuels. Le pas de temps de l'enregistrement de la mesure est identique à celui utilisé pour les paramètres hydrauliques (5 min.) : le calcul de masse à chaque pas de temps sera ainsi possible.

1.2. Principe de fonctionnement des capteurs installés sur la ZRV

1.2.1 La théorie des électrodes spécifiques

Les capteurs utilisés dans ce projet pour la mesure des ions nitrates (NO_3^-) et ammonium (NH_4^+) sont des électrodes ioniques sélectives, ou électrodes spécifiques, qui sont des capteurs électrochimiques basés sur des méthodes potentiométriques. Le principe des méthodes potentiométriques repose sur la détermination d'une différence de potentiel électrique qui s'établit entre une électrode de référence et une électrode de mesure lorsqu'elles sont plongées dans une solution contenant l'ion à mesurer. Le potentiel de l'électrode de référence est fixe quelle que soit la solution dans laquelle l'électrode est plongée, alors que celui de l'électrode de mesure est fonction de l'activité de l'espèce mesurée.

Dans le cas des électrodes spécifiques, la partie clé de l'électrode de mesure est constituée d'une membrane qui a la propriété unique de se laisser traverser par un seul type d'ions. Cette membrane est disposée entre (i) l'électrode de référence interne plongée dans un électrolyte contenant l'ion à mesurer, et (ii) la solution à mesurer (Figure 1). La différence de potentiel mesurée entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence (E) est fonction de l'activité de l'ion considéré présent dans la solution à mesurer et suit la loi de Nernst:

$$E = E_0' + \frac{2{,}303.RT}{z_i F} Log(a_i)$$

avec E (en V) : différence de potentiel mesurée par le système potentiométrique entre l'électrode de référence et l'électrode de mesure ;

E'_0 (en V) : potentiel standard de la chaine de mesure, un terme constant caractéristique de l'électrode de référence et de l'électrode de mesure ;

z_i : charge électrique de l'ion i ;

a_i (en mol/L) : activité de l'ion i dans la solution à mesurer ;

T (en K) : température absolue ;

R : constante des gaz parfaits ;

F : constante de Faraday.

Il existe donc une relation linéaire entre la différence de potentiel mesuré dans la solution (E) et le logarithme de l'activité de l'ion spécifique à l'électrode de mesure (a_i).

Cependant, l'activité de l'ion (a_i) n'est pas directement égale à sa concentration (C_i), mais proportionnelle à son coefficient d'activité qui dépend de la force ionique de la solution. Pour les solutions diluées, l'activité de l'ion à mesurer est égale à sa concentration ; l'activité de l'ion sera inférieure à sa concentration dans des eaux plus chargées comme des eaux naturelles ou des eaux résiduaires, ce qui est le cas pour les eaux de la ZRV.

Généralement, l'étalonnage des électrodes spécifiques est réalisé entre la différence de potentiel mesurée par le système potentiométrique (E) et la concentration de l'ion dans la solution (C_i). C'est pourquoi, afin de maintenir constant le facteur de conversion entre l'activité et la concentration, il est très important de faire en sorte que les forces ioniques des solutions d'étalonnage et de mesure soient sensiblement les mêmes. Ainsi, après étalonnage, les électrodes spécifiques permettent de mesurer précisément la concentration d'un ion particulier en solution.

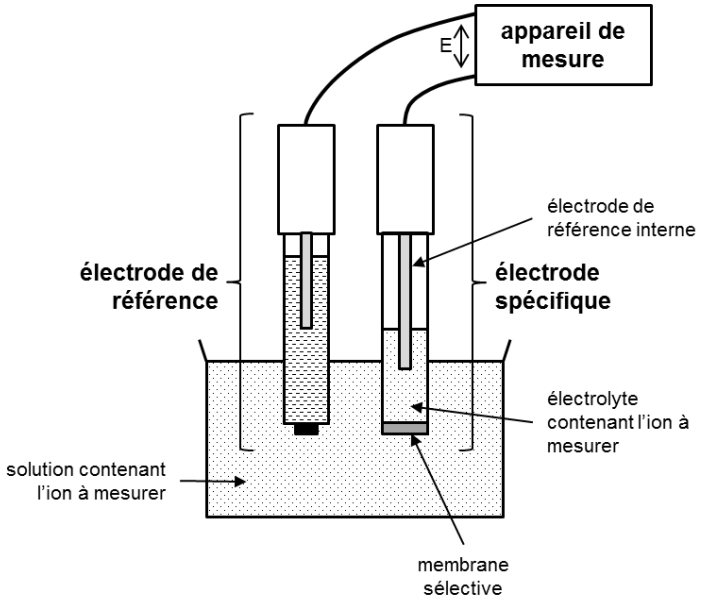


Figure 1 : Principe général des électrodes spécifiques.

1.2.2 Facteurs d'influence

Plusieurs facteurs peuvent perturber les mesures, c'est-à-dire influencer la relation linéaire entre la différence de potentiel mesurée par le système (E) et la concentration de l'ion considéré (Ci). La perturbation peut agir sur l'ordonnée à l'origine (terme E'_0) et/ou la pente de la relation (terme 2,303.RT/zF). Ces facteurs sont les suivants :

- La **température** influence directement la pente d'étalonnage. C'est pour cela qu'il est nécessaire de réaliser l'étalonnage du système de mesure dans des températures proches de celle des solutions à mesurer. Généralement, les systèmes commerciaux sont équipés d'un capteur de température et d'un système de correction des variations de température. C'est le cas des sondes WTW utilisées dans cette étude. Ce paramètre ne sera pas considéré comme perturbateur par la suite.

- La **force ionique** de la solution à mesurer influence directement la conversion de l'activité vers la concentration. Si les forces ioniques des solutions d'étalonnage et de mesure sont différentes, alors les valeurs mesurées par la sonde seront altérées. C'est pour cela qu'il est recommandé de réaliser l'étalonnage dans les mêmes conditions de force ionique que les eaux à mesurer (dénommées également matrices). De plus, les constructeurs proposent de réaliser un ajustement de matrice qui consiste à modifier la pente de l'étalonnage obtenue avec les solutions d'étalonnage en fonction de la matrice de l'eau à mesurer. Cette procédure ajuste directement la valeur mesurée par la sonde dans un échantillon réel à une valeur de référence déterminée indépendamment, par exemple par colorimétrie ou chromatographie ionique. Ainsi, la force ionique de l'eau à mesurer est prise en compte à la fois lors de l'étalonnage réalisé avec l'eau à mesurer et lors de l'ajustement de matrice.

- La présence d'**ions interférents** peut aussi altérer les mesures. En effet, les membranes des électrodes de mesure ne sont jamais totalement spécifiques : quelques ions peuvent intervenir dans le processus d'échange ionique à l'interface et ainsi être mesurés comme s'il s'agissait de l'ion considéré. Mais les électrodes étant qualifiées de spécifiques, seule une petite proportion de l'ion interférent va perturber la mesure ; cette proportion est fonction de la nature de l'ion interférent et de la nature de la membrane. Les constructeurs donnent des coefficients de sélectivité des principaux ions interférents, qui sont calculés pour des conditions bien définies. Ces valeurs ne doivent pas être considérées comme des valeurs guides (Oehme, 1991) et il est préférable d'évaluer expérimentalement l'importance des interférences en étudiant la réponse de l'électrode en présence de plusieurs ions.

- Comme tout capteur, les électrodes spécifiques possèdent leur domaine de travail qui correspond au **domaine de linéarité** entre la différence de potentiel mesurée et la concentration de l'ion considéré. Généralement, ce type de capteurs présente une réponse linéaire sur une gamme de concentration très large allant de quelques mg/L (valeurs en dessous de laquelle le capteur devient insensible avec une perte de la linéarité) au g/L (valeurs au-dessus desquelles les variations de force ioniques deviennent trop importantes et rendent la réponse non linéaire). Pour les capteurs utilisés dans cette étude, le constructeur propose l'utilisation de deux gammes de mesure allant de 0,1 à

100 mgN/L et de 1 à 1000 mgN/L, tant pour les ions nitrates et que les ions ammonium. Comme les concentrations en nitrate et ammonium dans la ZRV peuvent être faibles (proches ou inférieures à 1 mgN/L), la gamme de mesure la plus faible (0,1 à 100 mgN/L) sera choisie. Il sera intéressant d'estimer les **limites de quantification**, c'est à dire la valeur en dessous de laquelle la non linéarité entre mesure de potentiel et concentration induit une erreur sur les concentrations qui n'est plus acceptable.

Dans la problématique de la ZRV, les variations de concentrations de nitrate et ammonium du rejet de station d'épuration (introduites en ZRV) peuvent être rapides. Afin d'adapter la fréquence d'acquisition de mesure et surtout d'estimer la durée minimale des pics de concentrations mesurables par ces capteurs, il est nécessaire d'estimer **leur temps de réponse** à des variations brutales de concentrations. La connaissance de ce temps de réponse est aussi nécessaire pour adapter les protocoles de caractérisation ou de contrôle des sondes. Pour les capteurs utilisés dans cette étude, le constructeur indique que le temps de réponse est inférieur à 3 minutes pour la mesure des deux paramètres nitrate et ammonium.

D'autres caractéristiques concernant les électrodes spécifiques sont utiles à connaître afin de pouvoir corriger les valeurs mesurées sur le terrain. Ainsi, comme beaucoup de capteurs électrochimiques, le signal mesuré par les électrodes spécifiques est sujet à une **dérive à long terme**. En effet, dans des conditions bien contrôlées, les électrodes plongées dans une solution constante en ion considéré vont d'abord renvoyer un signal globalement stable pendant un certain temps (notion de reproductibilité), puis une dérive de potentiel proche du mV par jour va être mesurable au bout de plusieurs mois (notion de dérive du signal). Cette dérive de signal est la conséquence de différentes causes. Les plus visibles sur le terrain sont l'encrassement des capteurs (ou le biofouling) qui modifie la surface de la membrane de l'électrode de mesure et ainsi modifie la réponse du capteur. Ainsi, il est important de définir une **fréquence de maintenance des capteurs** incluant le nettoyage de sa membrane afin de limiter les effets indésirables du biofouling.

D'autres causes moins visibles comme la détérioration de la membrane avec le temps (modification des propriétés intrinsèques de la membrane) ou la diffusion lente de l'électrolyte des électrodes vers la solution de mesure vont conduire à une dérive de potentiel et se traduire par une modification de la relation d'étalonnage entre le signal mesuré et la concentration de l'ion à mesurer dans le milieu. Dans le cas des électrodes utilisées dans cette étude, les fournisseurs préconisent un changement de membranes tous les 6 mois. Bien entendu, la dérive sera plus ou moins forte dans le temps en fonction de la qualité du capteur et de la matrice dans laquelle le capteur est plongé. Ainsi, il semble nécessaire de suivre cette dérive dans le temps afin de pouvoir corriger si besoin les signaux enregistrés, améliorer la qualité des données et estimer la fréquence de renouvellement des membranes.

1.3. Objectifs de l'étude

Les électrodes spécifiques sont largement utilisées et semblent être de bons outils pour étudier la dynamique d'évolution des concentrations en nitrate et ammonium dans la ZRV à long terme. Cependant, il semble impératif de contrôler au maximum les conditions d'utilisation et prendre des précautions nécessaires pour garantir une qualité maximale des données. **Les paramètres ou principes qui ont été décrits précédemment doivent donc être contrôlés, évalués et/ou maitrisés** pour chaque capteur :

- temps de réponse
- encrassement des capteurs sur le terrain et fréquence de nettoyage
- domaine de linéarité des mesures
- limites de quantification
- interférences
- dérive à long terme
- étalonnage entre mesure des sondes sur le terrain et une mesure de référence en laboratoire

L'objectif de ce rapport est de proposer un protocole complet permettant la production de données de qualité à partir des capteurs spécifiques de nitrate et d'ammonium dans le contexte de la ZRV. Ce protocole inclut :

- des tests préliminaires en laboratoire ;
- une série de tests sur le terrain ;
- la mise en place de contrôle qualité sur l'ensemble de la durée de déploiement des capteurs ;
- une méthodologie pour corriger le signal mesuré en fonction des différents tests et contrôle mis en œuvre.

La construction de ce protocole complet s'appuie sur la connaissance des capteurs et de leur fonctionnement, sur le retour d'expérience des premières utilisations et exploitation de données de cette étude.

2. Caractérisation des capteurs

2.1 Matériel et méthode

Les protocoles de caractérisation des capteurs s'inspirent des protocoles décrits dans la norme **NF EN ISO 15839** (matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau ; spécifications et essais de performances). Certains résultats sont traités suivant la **norme NF T 90-210** (protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire).

Les protocoles mis en œuvre au laboratoire nécessitaient la préparation de solutions de concentrations en nitrate et ammonium bien définies. La matrice utilisée pour réaliser ces solutions

devait simuler au mieux l'eau de la ZRV, notamment du point de vue de la force ionique, et ne devait pas contenir d'ions ammonium ou nitrate afin de pouvoir effectuer des dopages à des niveaux de concentrations faibles en $N\text{-}NH_4^+$ et $N\text{-}NO_3^-$ (proche ou inférieur au mg/L). Pour cela, une eau minérale (Saint Antonin) ne contenant ni ion ammonium et ni ion nitrate a été utilisée. Une analyse par chromatographie ionique a confirmé des concentrations inférieures aux limites de concentration pour les 2 ions, i.e. <0,02 mg/L en $N\text{-}NH_4^+$ et <0,45 mg/L en $N\text{-}NO_3^-$. Afin d'ajuster la force ionique de l'eau minérale à celle de la ZRV, cette eau minérale a été diluée par un facteur 3,3 avec de l'eau ultra-pure. Dans la suite du rapport, **cette eau minérale diluée est appelé eau de test laboratoire.** L'eau de test laboratoire contient des concentrations suffisamment faibles en chlorure et potassium pour pouvoir considérer les interférences de ces deux ions comme négligeables. Les différents dopages en ammonium et nitrate de l'eau de test laboratoire ont été réalisés à partir de sels de nitrate de sodium ($NaNO_3$) et de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$). Les ions sodium et sulfate ne sont pas indiqués comme interférents par le constructeur.

Lors des tests en laboratoire, une seule sonde avec un jeu de capteurs neufs (électrodes spécifiques nitrate et ammonium et électrode de référence) a été caractérisée. Comme cela est prescrit par le constructeur des sondes, **la sonde a été préalablement étalonnée** en utilisant les deux solutions standard fournies par le constructeur. Un **ajustement matrice** a ensuite été réalisé dans l'eau de test laboratoire dopée à des concentrations de 5 mg/L en $N\text{-}NH_4^+$ et $N\text{-}NO_3^-$ (valeurs entrées comme paramètres d'ajustement de matrice dans le logiciel de pilotage de la sonde).

Cette procédure est systématiquement réalisée après chaque changement de capteurs sur les sondes installées dans la ZRV. Dans ce cas, l'ajustement matrice est réalisé avec de l'eau prélevée dans la ZRV et dont les concentrations en nitrate et ammonium sont analysées au laboratoire par chromatographie ionique. Ce sont ces concentrations de référence qui sont entrées comme paramètres d'ajustement de matrice dans le logiciel de pilotage de la sonde.

2.2 Temps de réponse

Ce premier test a permis de déterminer pour chaque capteur (nitrate et ammonium) les temps de réponse lors d'une augmentation brusque (changement positif) ou lors d'une diminution brusque (changement négatif) des concentrations de l'ion à mesurer, ainsi que les paramètres associés comme les temps de latence, de montée et de descente (Figure 2).

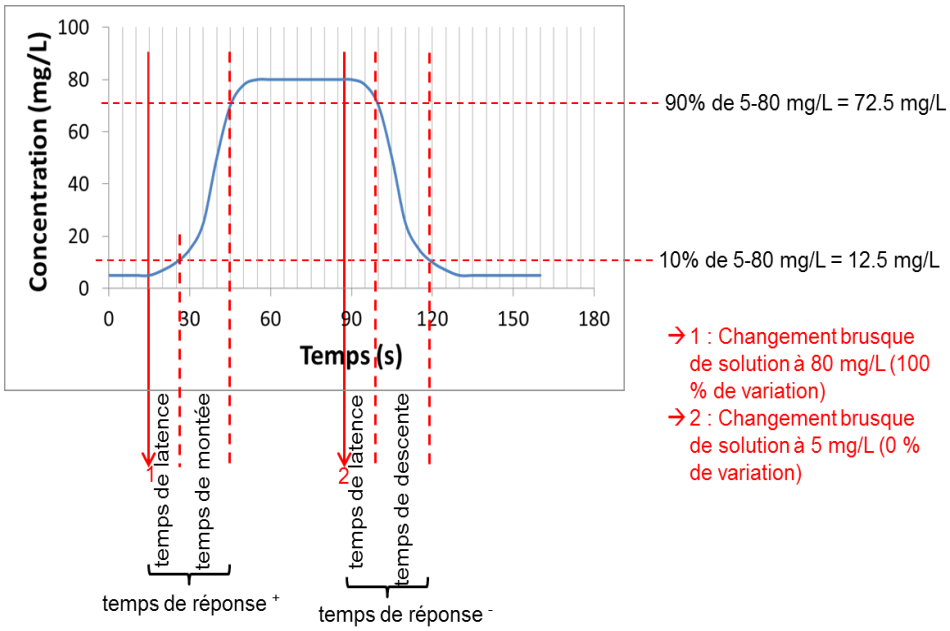


Figure 2 : Schéma explicatif des temps de réponse, de latence et de montée ou de descente.

Pour cela, deux solutions contenant nitrate et ammonium ont été préparées à partir de l'eau de test laboratoire, dans lesquelles les concentrations en N-NH4+ et N-NO3- étaient égales à 5% (soit 5 mg/L) et 80% (soit 80 mg/L) de la plage de fonctionnement indiquée par le constructeur (0,1-100 mg/L). La procédure d'essai a débuté en plongeant les 2 capteurs dans la solution de plus faible concentration (5 mg/L). Durant toute la durée de l'essai, les concentrations mesurées par les sondes ont été enregistrées toutes les 10 secondes. Lorsque la stabilité de la mesure est atteinte, avec un temps minimum d'équilibre égal à trois fois le temps de réponse indiqué par le constructeur soit 9 minutes, les capteurs ont été plongés dans la solution de plus forte concentration (80 mg/L). Après stabilisation des concentrations, avec un temps minimum d'équilibre de 9 minutes, les capteurs ont de nouveau été plongés dans la solution de plus faible concentration jusqu'à stabilisation des concentrations (temps minimum de 9 minutes). Cette procédure a été répétée 6 fois dans des conditions de répétabilité.
Dans l'exemple de la figure 2, les concentrations initiales et finales mesurées sont égales à 5 et 80 mg/L, elles représentent respectivement 0% et 100 % de la variation mesurée. Les concentrations représentant 10 et 90% de la différence entre la valeur initiale et la valeur finale du changement sont donc égales à 12,5 et 72,5 mg/L.

Le **temps de réponse** correspond à l'intervalle de temps entre le moment où le capteur est exposé à un changement brusque de concentration (positif ou négatif) et le moment où la lecture passe la limite de 90% de la différence entre la concentration initiale et la concentration finale (Figure 2). Le temps de latence correspond à l'intervalle de temps entre le moment où le capteur est exposé à un changement brusque de concentration (positif ou négatif) et le moment où la lecture indique de

manière continue une valeur supérieure ou égale à 10% de la différence entre la concentration initiale et la concentration finale du changement brusque. Le **temps de montée** et le **temps de descente** correspondent à la différence entre le temps de réponse et le temps de latence, respectivement dans le cas d'un changement de concentration positif ou négative.

Les résultats obtenus lors des 6 répétitions (Figure 3 et Figure 4) montrent une évolution des concentrations classique de type logarithmique. Les concentrations atteintes après stabilisation ne correspondent pas tout à fait aux concentrations attendues et peuvent souligner un problème d'étalonnage. Toutefois, pour la caractérisation des temps de réponse, la concentration cible n'est pas importante, seule la différence entre la valeur initiale et la valeur finale du changement brusque est prise en compte. Ainsi, les temps de réponse pour un changement de concentration positif ou négatif varient entre 70 et 140 secondes (Tableau 1 et Tableau 2), excepté pour l'essai 4 pour lequel le temps de réponse lors d'une augmentation de concentration était de 310 secondes. Le temps de réponse moyen pour les sondes ammonium et nitrate est de l'ordre de 2 minutes, ce qui est légèrement inférieur à celui indiqué par le constructeur (3 minutes). Le temps de réponse pour une augmentation des concentrations semble légèrement plus élevé que le temps de réponse pour une diminution de concentration

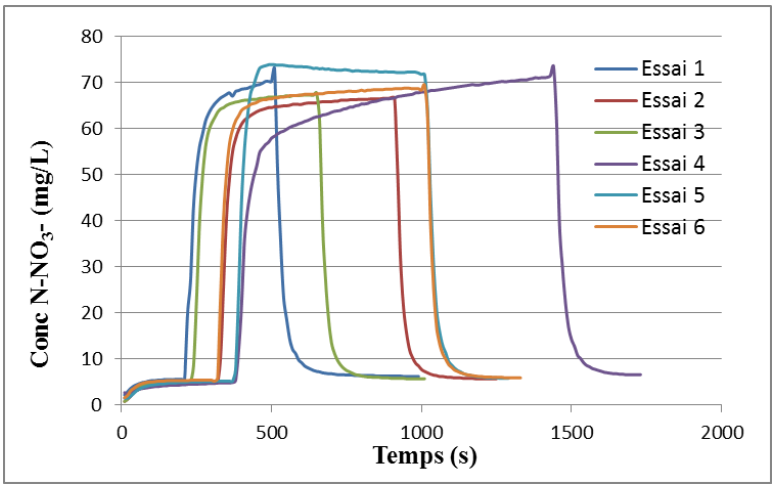


Figure 3 : Concentrations en nitrate mesurées en fonction du temps, lors des 6 essais de caractérisation du temps de réponse à un changement positif ou négatif de concentration.

Séquences		1	2	3	4	5	6	**Moyennes**
Temps de réponse (s)	**Changement > 0**	**140**	**90**	**80**	**310**	**70**	**90**	**130**
	Changement < 0	**10**	**20**	**10**	**20**	**10**	**15**	**14**
Temps de latence (s)	Changement > 0	80	100	100	110	100	90	97
	Changement < 0	5	15	10	20	15	20	14
Temps de montée ou descente (s)	Changement > 0	130	70	70	290	60	75	116
	Changement < 0	75	85	90	90	85	70	83

Tableau 1 : Synthèse des résultats obtenus des différents temps de mesure pour le nitrate.

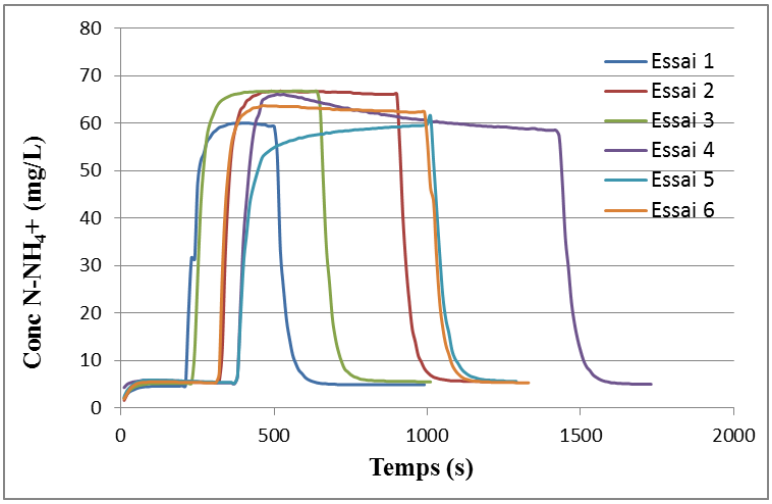


Figure 4 : Concentrations en ammonium mesurées en fonction du temps, lors des 6 essais de caractérisation des temps de réponse à un changement positif ou négatif de concentration.

Séquences		1	2	3	4	5	6	**Moyennes**
Temps de réponse (s)	**Changement > 0**	**60**	**80**	**80**	**300**	**160**	**70**	**125**
	Changement < 0	**10**	**20**	**10**	**15**	**10**	**15**	**13**
Temps de latence (s)	Changement > 0	70	90	80	80	110	90	87
	Changement < 0	5	5	5	5	15	5	7
montée ou descente (s)	Changement > 0	50	60	70	285	150	55	112
	Changement < 0	65	85	75	75	95	85	80

Tableau 2 : Synthèse des résultats obtenus des différents temps de mesure pour l'ammonium.

2.3 Encrassement

La fréquence des visites techniques liées au programme de recherche sur le site de la ZRV est en général de deux semaines. A cette occasion, les sondes sont systématiquement nettoyées avec un premier lavage à l'eau du site puis un lavage avec un peu d'eau distillée et un chiffon. Il est essentiel d'estimer si cette fréquence de nettoyage est suffisante pour obtenir une mesure de bonne qualité, c'est-à-dire pour limiter les effets du biofouling (encrassement des capteurs par le développement de biofilm) sur les mesures. Pour cela, lors de chaque passage sur site, les concentrations en ammonium et nitrate données par les différentes sondes sont notées avant et après leurs nettoyages. Attention, à cette étape de l'étude, l'interprétation porte bien sur la comparaison des valeurs avant et après nettoyage sans tenir compte de l'exactitude de ces valeurs. Les Figure 5 et Figure 6 présentent, respectivement pour les ions ammonium et nitrates, un exemple de couples de valeurs de concentrations mesurées avant et après nettoyage pour la sonde installée au point de mesure n°3 (n=35 passages sur site). Des résultats similaires ont été obtenus pour les différentes sondes installées sur la ZRV.

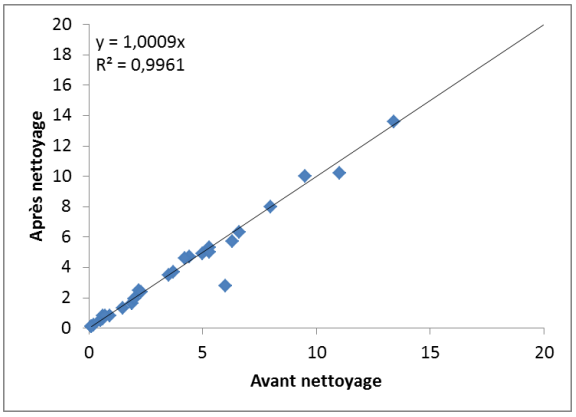


Figure 5 : Comparaison des valeurs données par la sonde placée au point 3 avant et après nettoyage pour la mesure d'ammonium.

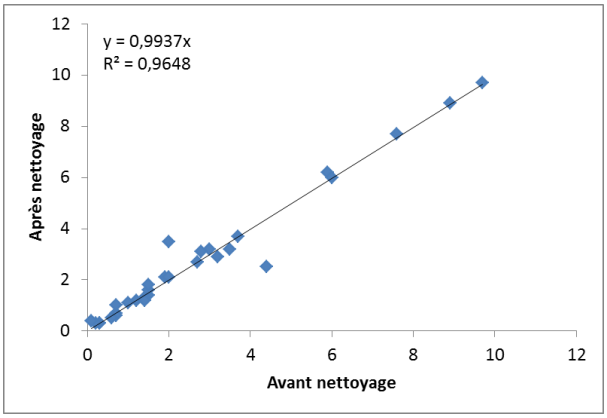


Figure 6 : Comparaison des valeurs données par la sonde placée au point 3 avant et après nettoyage pour la mesure de nitrate.

Pour les deux ions mesurés et pour toutes les sondes installées sur la ZRV, les pentes des régressions linéaires reliant les couples de points sont très proches de 1 : les concentrations avant et après nettoyage sont donc similaires. Ces résultats suggèrent que l'influence du biofouling sur les mesures est négligeable pour un temps d'exposition sans maintenance de l'ordre de 2 semaines dans les eaux de la ZRV. Nous pouvons conclure que la **fréquence de nettoyage fixée à deux semaines et le protocole de nettoyage employé sont suffisants** pour limiter les problèmes dus au biofouling dans les eaux de cette ZRV.

2.4 Tests de linéarité : gamme de mesure et coefficient de variation

Le constructeur annonce que les sondes spécifiques installées sur la ZRV permettent de mesurer des concentrations en ammonium et nitrate sur une gamme allant de 0,1 à 100 mgN/L. Ces valeurs correspondent typiquement aux valeurs habituelles rencontrées en ZRV. Il semble important de **vérifier la linéarité entre les valeurs mesurées par la sonde et les concentrations réelles** afin de détecter d'éventuels biais dans la gamme de mesure annoncée par le constructeur. Pour cela, 10 solutions de 0.5, 1, 2, 5, 10, 25, 40, 60, 80 et 95 mg/L en N-NH_4+ et N-NO_3- ont été préparées à partir de dopage réalisés sur l'eau de test laboratoire. Les mesures de ces 10 solutions ont été réalisées 6 fois en condition de fidélité intermédiaire, chaque gamme de solutions a été analysée lors de demi-journée différentes (Figure 7 et Figure 8).

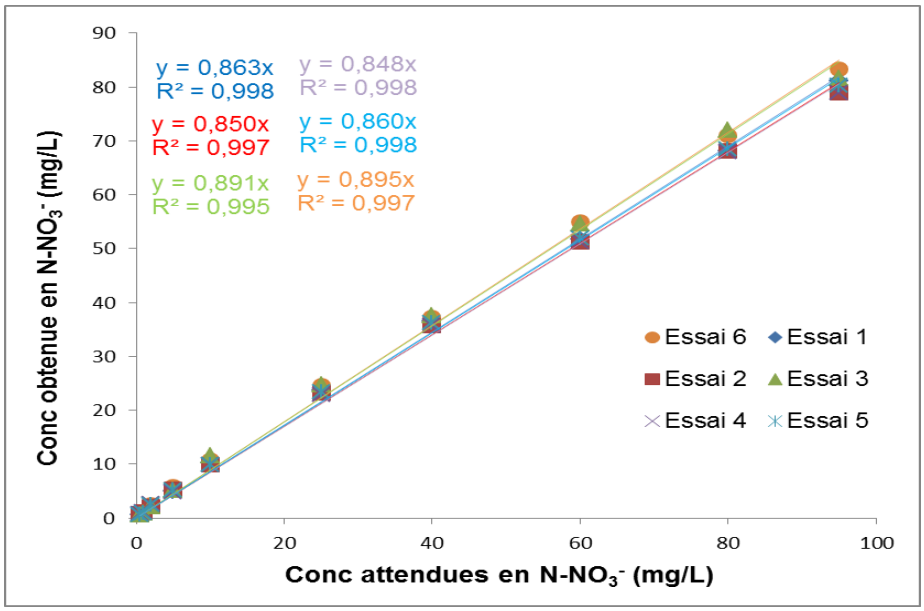


Figure 7 : Concentrations en nitrate obtenues lors des 6 essais de mesure de la gamme comprenant 10 solutions de concentrations différentes.

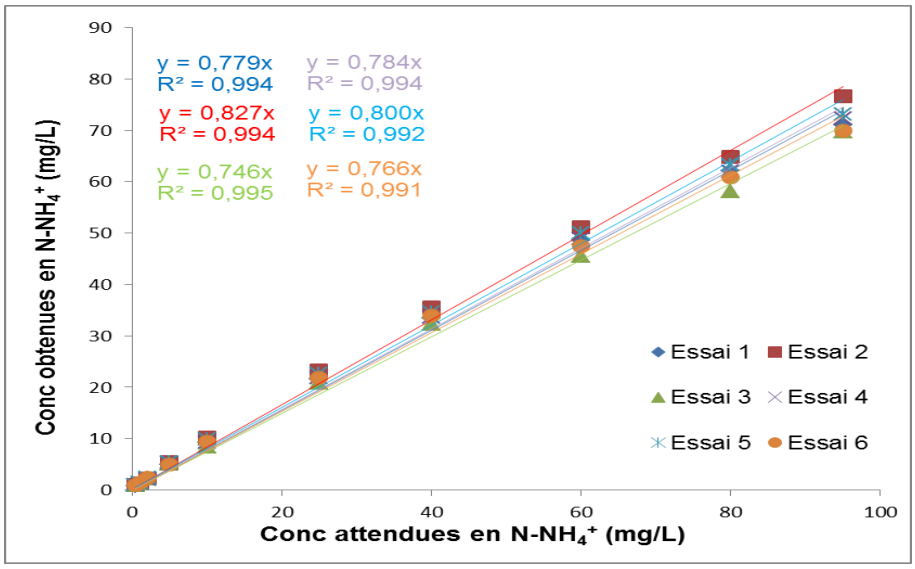


Figure 8 : Concentrations en ammonium obtenues lors des 6 essais de mesure de la gamme comprenant 10 solutions de concentrations différentes.

Les résultats montrent une différence entre les concentrations attendues (concentrations des solutions dopées) et les concentrations mesurées. En effet, les coefficients directeurs des régressions linéaires sont comprises entre 0,85 et 0,90 pour le capteur nitrate et entre 0.74 et 0.83 pour le capteur ammonium (Figure 7 et Figure 8). Ces écarts peuvent être imputés à l'étape d'ajustement de matrice réalisé avant cette série de tests en laboratoire qui ne semble pas avoir été optimal. Bien que cette étape d'ajustement matrice ait été réalisée directement dans l'eau de test laboratoire utilisée pour

cette série de test, il semblerait que les modifications n'ont pas induit un ajustement parfait. Ceci montre la difficulté de mise en place et de correction des effets de la matrice.

Afin d'évaluer la linéarité des mesures sur la gamme 0,1 à 100 mg/L, les concentrations mesurées par les sondes ont, dans un premier temps, été corrigées en utilisant la pente de la régression linéaire entre valeurs dopées et valeurs mesurées. Cette étape est considérée comme une deuxième étape d'étalonnage, le premier étalonnage étant effectué au préalable, et avant l'ajustement matrice, en utilisant 2 solutions fournies par le constructeur. Ces tests soulignent l'importance de mettre en place sur le terrain un protocole de suivi des concentrations pour pouvoir corriger les concentrations mesurées même après étalonnage constructeur et ajustement de matrice (Cf chapitre 3.2). En se basant sur la norme NF T 90-210, les valeurs ainsi corrigées et mesurées sont comparées et interprétées en vérifiant que les biais obtenus sur chaque étalon (tableau 3) sont acceptables par rapport à un Ecart Maximal Acceptable (EMA) qui caractérise la performance exigée de la fonction d'étalonnage.

Il s'agit de vérifier que tous les biais observés sur chaque étalon analysé sont acceptables à partir d'un écart maximal acceptable (EMA) fixé par l'expérimentateur pour chaque étalon :

- pour le capteur nitrate, le biais maximum est de 36% pour la concentration la plus faible de 0,5 mgN/L ; le biais diminue pour être inférieur à 15% pour des concentrations comprises entre 5 et 95 mgN/L.
- pour le capteur ammonium, les biais sont plus élevés pour les faibles concentrations et atteignent 64% pour une concentration de 1 mgN/L puis diminuent pour être inférieurs à 20% pour des concentrations comprises entre 10 et 95 mgN/L.

Les biais les plus importants observés pour des faibles valeurs sont à mettre en relation avec une limite de concentration en dessous de laquelle le capteur devient insensible. Cette limite est caractérisée au paragraphe suivant et correspond à la limite de quantification du capteur. En conclusion, en retenant l'hypothèse d'EMA proche de 60% pour les concentrations les plus faibles, les capteurs peuvent être utilisés pour des gammes de concentrations allant de 0,5 et 1 mgN/L respectivement pour nitrate et ammonium (limite basse correspondant à la limite de quantification qui doit être évaluée), jusqu'à une concentration de 100 mg/L.

Concentration (mgN/L)		**0,5**	**1**	**2**	**5**	**10**	**25**	**40**	**60**	**80**	**95**
Biais relatifs	**N-NO_3^-**	36%	16%	27%	13%	11%	2%	-2%	-6%	-7%	-9%
	N-NH_4^+	-	64%	45%	32%	20%	12%	8%	3%	-1%	-3%
Répétabilité	**N-NO_3^-**	10%	8%	12%	7%	7%	3%	2%	3%	2%	2%
	N-NH_4^+	12%	7%	4%	6%	3%	3%	3%	3%	3%	0%

Tableau 3 : Biais relatifs moyens observés entre les concentrations mesurées et corrigées par étalonnage et les concentrations attendues (concentrations dopées).

Les résultats obtenus pour chaque étalon sur les 6 essais permettent aussi d'estimer la répétabilité pour chaque niveau de concentration. La répétabilité (ou coefficient de variation) est calculée en tant qu'écart-type relatif des 6 mesures. Pour des concentrations en nitrate et ammonium inférieures à 10 mg/L, la répétabilité est proche de 10%, et diminue pour être inférieure à 3% dans le cas de concentrations supérieures à 10 mg/L.

2.5 Limites de quantification

Les limites de quantifications (LQ) pour les capteurs nitrate et ammonium ont été évaluées en se basant sur la norme NF T 90-210 (protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire). Cette approche consiste à valider une LQ présupposée en effectuant une série de mesures, dans des conditions de fidélité intermédiaire, dans 6 solutions d'eau de test laboratoire dopées en nitrate et ammonium à une concentration correspondante à la LQ à tester. Ainsi, pour chaque ion, trois niveaux de LQ ont été testés correspondant à des concentrations en $N\text{-}NH_4+$ et $N\text{-}NO_3-$ de 0.5, 1.0 et 2.0 mg/L. Chaque analyse a été répétée deux fois dans des conditions de répétabilité. Pour chaque mesure, un temps minimum de stabilisation équivalent à trois fois le temps de réponse précédemment estimé a été respecté avant d'enregistrer la concentration. Entre chaque mesure, la sonde a été soigneusement nettoyée avec de l'eau ultra pure.

LQ (mg/l) en $N\text{-}NO_3^-$	Essai 1 (mg/l)	Essai 2 (mg/l)	Essai 3 (mg/l)	Essai 4 (mg/l)	Essai 5 (mg/l)	Essai 6 (mg/l)
0,5	0,6/0,7	0,8/0,7	0,6/0,6	0,7/0,7	0,7/0,6	0,7/0,6
1,0	1,1/1,2	1,2/1,2	1,0/1,0	1,1/1,2	1,0/1,1	1,1/1,1
2,0	2,2/2,3	2,2/2,3	2,1/2,1	2,7/2,8	2,5/2,6	2,5/2,5

Tableau 4 : *Résultats obtenus pour les essais de LQ pour la mesure de nitrate.*

LQ (mg/l) en $N\text{-}NH_4^+$	Essai 1 (mg/l)	Essai 2 (mg/l)	Essai 3 (mg/l)	Essai 4 (mg/l)	Essai 5 (mg/l)	Essai 6 (mg/l)
0,5	0,8/0,8	1,0/0,9	0,9/0,9	0,9/0,8	1,0/0,9	1,0/0,9
1,0	1,1/1,1	1,3/1,3	1,3/1,3	1,3/1,2	1,4/1,4	1,4/1,4
2,0	2,1/2,1	2,3/2,3	2,3/2,3	2,1/2,1	2,4/2,4	2,4/2,4

Tableau 5 : *Résultats obtenus pour les essais de LQ pour la mesure d'ammonium.*

Les résultats obtenus pour chaque niveau de LQ testé sont reportés dans les Tableau 4 et Tableau 5. La LQ présupposée est validée si les deux inégalités suivantes sont vérifiées :

$$zLQ - 2\times sLQ > LQ - 60\ \% \times LQ$$

$$zLQ + 2\times sLQ < LQ + 60\ \% \times LQ$$

où zLQ représente la grandeur moyenne calculée ;

sLQ représente l'écart-type de fidélité intermédiaire calculé ;

60% représente la valeur de l'écart maximal acceptable (EMA) fixée.

Pour le capteur nitrate, l'exactitude de la LQ est vérifiée

pour une concentration de 0,5 mg/L en $N\text{-}NO_3^-$ avec un EMA de 60%, ou

pour une concentration de 1 mg/L en $N\text{-}NO_3^-$ avec un EMA plus faible à 30%.

Pour le capteur ammonium, l'exactitude de la LQ est vérifiée

pour une concentration de 1 mg/L en $N\text{-}NH_4$+ avec un EMA de 60% ou

pour une concentration de 2 mg/L en $N\text{-}NH_4$+ avec un EMA de 30%.

Ces valeurs représentent **les concentrations limites en dessous desquelles les sondes spécifiques installées sur la ZRV ne peuvent quantifier correctement les concentrations en ammonium et nitrate**.

L'étude de linéarité associée à l'étude des LQ suggère **deux stratégies concernant l'interprétation des données en continu issues des sondes** :

- stratégie 1 : Un choix de **LQ basses associées à un EMA de 60%** permettra de disposer du **plus grand jeu de données** mais les concentrations proches des LQ auront des incertitudes élevées.
- stratégie 2 : Un choix de **LQ hautes associées à un EMA plus faible de 30%** générera un échantillon de plus petite taille. Par contre, les données proches des LQ seront **plus robustes** que dans le cas de la stratégie 1.

2.6 Interférences

Le test suivant permet d'évaluer les **perturbations induites par des ions interférents** sur les mesures de nitrate et ammonium. Pour la mesure de nitrate, le principal interférent est **l'ion chlorure** ; pour l'ammonium, le principal interférent est **l'ion potassium**. Pour évaluer ces interférences, l'eau de test laboratoire a été dopée à 5 mgN/L en $N\text{-}NO_3^-$ et $N\text{-}NH_4^+$. Les concentrations initiales d'ions interférents chlorure et potassium respectivement proches de 3 mg/L et 1 mg/L, ont été calculées à partir des valeurs affichées sur les bouteilles en tenant compte de la dilution. Des ajouts successifs de chlorure de potassium (KCl) ont été effectués jusqu'à l'obtention de concentrations en chlorure et potassium proches de 700 mg/L et 800 mg/L, respectivement. Entre chaque ajout, les concentrations en nitrate et ammonium mesurées par la sonde sont enregistrées en respectant un temps de stabilisation minimum de 9 min (3 fois le temps de réponse). Les mêmes expériences ont été réalisées avec une solution d'eau de test laboratoire dopée à 80 mg/L en $N\text{-}NO_3^-$ et $N\text{-}NH_4^+$. Les concentrations

en nitrate et ammonium mesurées par la sonde sont finalement mises en relation avec les quantités de chlorure et potassium ajoutées (Figure 9 et Figure 10).

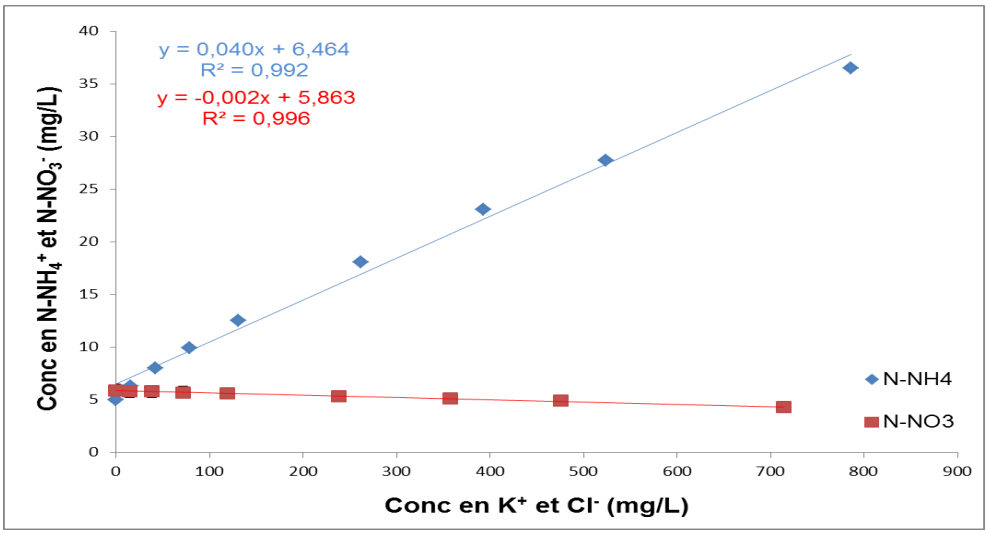


Figure 9 : Evolution de la concentration en nitrate et ammonium en fonction de la concentration en chlorure de potassium ajoutée dans la solution initiale à 5 mg/L en N-NO_3- et N-NH_4+.

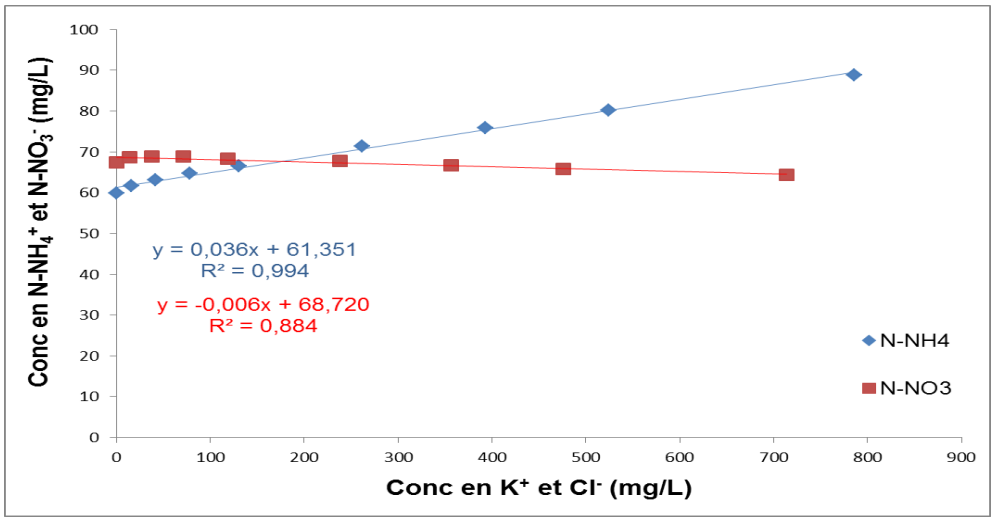


Figure 10 : Evolution de la concentration en nitrate et ammonium en fonction de la concentration en chlorure de potassium ajoutée dans la solution initiale à 80 mg/L en N-NO_3- et N-NH_4+.

Quels que soient les ajouts en ion chlorure, les concentrations en nitrate dans les 2 solutions restent relativement constantes : les ions chlorures n'interfèrent pas ou très peu sur la mesure de nitrate (interférence non estimable). Pourtant, le constructeur estime qu'une augmentation de la concentration en chlorure de 30 à 100 mg/L peut engendrer une augmentation en nitrates de ~1 mg/L. Malgré des concentrations en chlorure relativement élevées mais relativement stables mesurées dans les eaux de la ZRV (entre 160 et 230 mg/L), nous pouvons conclure que **les interférences induites**

par les ions chlorures sur la mesure de nitrate dans les eaux de la ZRV peuvent être considérées comme négligeables.

Par contre, les tests montrent une interférence non négligeable des ions potassium sur la mesure de l'ammonium. Cette interférence engendre une augmentation de la concentration en ammonium de ~4 mg/L pour 100 mg/L de potassium ajoutés indépendamment de la concentration initiale en ammonium (5 mg/L ou 80 mg/L). Cette interférence de 4% est inférieure à la valeur estimée par le constructeur de 10%. Toutefois, les concentrations en potassium mesurées dans la ZRV étant relativement constantes et faibles (comprises entre 15 et 25 mg/L), nous pouvons conclure, comme pour les anions, que **les interférences de l'ion potassium sur la mesure d'ammonium dans les eaux de la ZRV peuvent être considérées comme négligeables**.

Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous ne proposerons pas de protocole de correction des interférences. Cette étape pourrait être envisagée dans le cas où les interférences ne peuvent être considérées comme négligeables. Le constructeur propose aussi un système de compensation des interférences basée sur la mesure des ions chlorures et potassium par électrodes spécifiques. Ce système de compensation n'est pas utilisé dans cette étude et devrait être aussi testé si son utilisation devient nécessaire.

2.7 Synthèse des caractérisations en laboratoire

Tous les résultats des tests préliminaires sont synthétisés dans la Tableau 6. Ils permettront d'établir des protocoles pour modifier, si besoin, des données enregistrées par les sondes spécifiques nitrate et ammonium au sein de la ZRV. Ces tests mettent en avant la nécessité d'établir un protocole pour améliorer les corrections d'ajustement de matrice avec un étalonnage entre mesure de terrain et mesure en laboratoire.

De plus, une évaluation fine de la gamme de mesures, des limites de quantification et des coefficients de variation est essentielle pour valider les résultats et les exploiter convenablement, par exemple pour comparer des concentrations dans le temps en un point donné ou dans l'espace entre deux points de mesure, ou pour établir des bilans des formes azotées au sein de la ZRV.

Eléments de caractérisation		$N\text{-}NO_3$	$N\text{-}NH_4^+$	Commentaires
Temps de réponse	+ -	130s 100s	130s 90s	Constructeur <180s
Encrassement		Fréquence : tous les 15j et protocole approprié		
Gammes de mesures		0,5-100mg/L	1-100mg/L	/
Coefficients de variation	0-10mg/L >10mg/L	7% 3%	5% 3%	
LQ		0.5mg/L 1 mg/L	1 mg/L 2 mg/L	EMA=60% EMA=30%
Interférences		Cl- : pas détectée	K+ : 4% d'interférence	Valeurs d'interférences plus faibles que valeurs constructeurs.

Tableau 6 : Synthèse des résultats de la caractérisation de la sonde en laboratoire.

3. Mise en place du protocole de traitement des données

3.1. Etude de la dérive

Comme cela a été mentionné précédemment, les électrodes spécifiques sont sujettes à une dérive du signal dans le temps. Cela peut être plus ou moins marqué selon l'ion suivi comme le montrent les chroniques de données pour ammonium et nitrate (Figure 11). Ainsi, pour l'ion ammonium, la dérive est très visible et semble commencer dès le mois de mars, soit 2 mois après l'installation du capteur, avant de s'accentuer fortement en mai-juin. En revanche, pour l'ion nitrate, ce phénomène n'est pas visible. Suite au constat de cette dérive marquée pour l'ammonium, il a paru nécessaire de mettre en place un protocole robuste de suivi de la dérive pour en étudier l'évolution le plus finement possible afin d'effectuer les corrections appropriées sur les données.

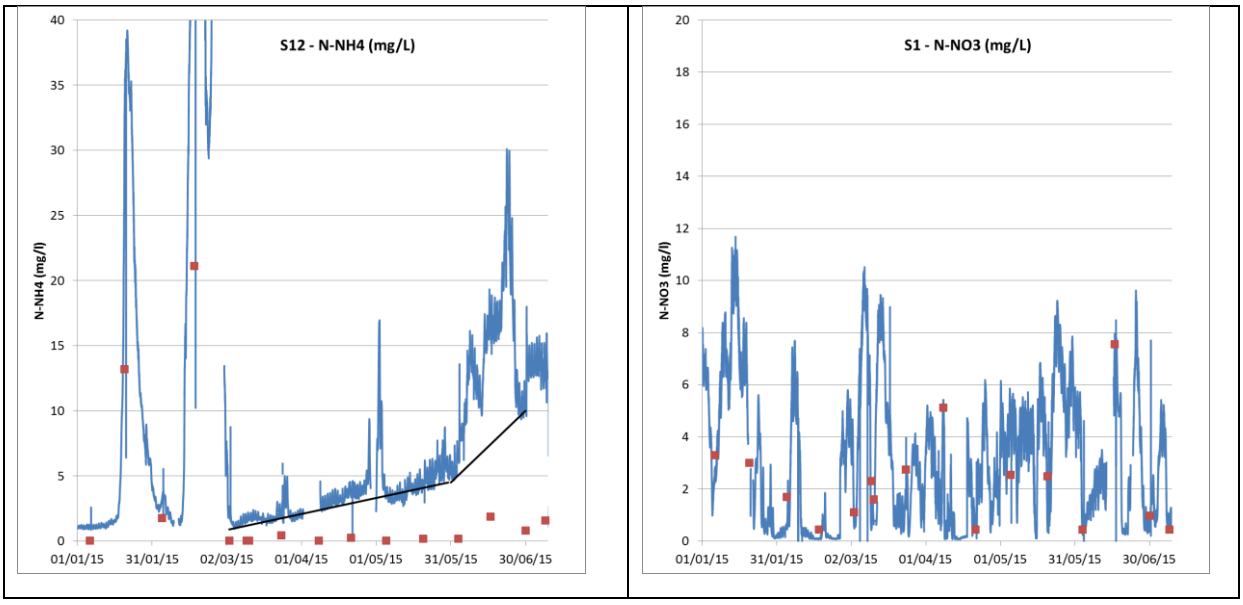


Figure 11 : Exemple de concentrations en $N\text{-}NH_4$ (à gauche) et en $N\text{-}NO_3$ (à droite) obtenues avec deux sondes différentes.

Afin de suivre la dérive des sondes sur le terrain, un premier protocole a été mis en place en 2014. Ce protocole consiste à mesurer les concentrations en nitrate et ammonium lors de chaque passage sur site dans des solutions fraîches (c.à.d. préparées la veille de chaque passage sur site) contenant toujours les mêmes concentrations. Ainsi, le laboratoire prépare la veille de chaque visite une solution synthétique à 5,0 mg/L en $N\text{-}NH_4$ et $N\text{-}NO_3$. Il est important que les concentrations en nitrate et ammonium de cette solution de contrôle soient à une valeur proche de celle du milieu d'étude. De même, il est nécessaire d'y ajouter des sels (hors chlorure et potassium) afin d'augmenter la force ionique de la solution synthétique pour simuler celle des eaux de la ZRV (Cf chapitre 1.2). Sur site, la sonde est extraite de l'eau pour être immergée dans la solution du laboratoire. La valeur est notée après stabilisation de celle-ci. La matrice de cette solution synthétique n'étant pas la même que l'eau de la ZRV, la valeur donnée par la sonde n'est pas forcément la valeur exacte de la solution. En revanche, au cours du temps, une évolution des concentrations est attendue (augmentation des concentrations) due à la dérive des capteurs. Cette évolution de concentrations doit permettre de corriger les chroniques de concentrations du phénomène de dérive au cours de cette période.

Malheureusement, les résultats obtenus par ce protocole n'ont pas été satisfaisants. Pour la majorité des sondes, le temps de stabilisation nécessaire s'avérait très long, voire les mesures ne se stabilisaient pas du tout. L'une des causes de cette absence de stabilisation est le changement de matrice brutal entre une eau de ZRV dans laquelle la sonde est acclimatée et une eau synthétique, même lorsque les forces ioniques sont équivalentes. Les résultats issus de ce premier protocole n'ont donc pas permis de conclure ; cependant, ils ont permis d'améliorer le protocole de suivi à long terme de la dérive. Ainsi, le nouveau protocole utilise **l'eau du site comme eau de constitution des solutions** de suivi de la dérive. **Ce nouveau protocole, détaillé en annexe 1, est actuellement en phase d'essai et d'évaluation**. Il permet d'ores et déjà de **réduire considérablement le temps de stabilisation** des mesures dans les solutions de suivi de dérive avec des durées comparables aux temps de réponse identifiées en laboratoire.

A défaut de disposer d'un protocole rigoureux, une première **évaluation graphique de la dérive** a été réalisée. Dans le cas de la ZRV de Marguerittes, cela s'avère possible car il existe de nombreuses périodes où les concentrations mesurées en continu semblent redescendre à une ligne de base minimale. Cette évaluation graphique peut être plus complexe voire impossible dans un système où la concentration varie en permanence. Chaque sonde est susceptible d'évoluer différemment dans le temps et l'exercice doit donc être effectué pour chaque sonde. Sur les six sondes installées sur le site, deux exemples de dérive apparaissent : les sondes qui dérivent selon une valeur relativement constante sur toute la période d'étude (Figure 12a) et celles qui présentent une rupture de pente de dérive marquée de la dérive sur la fin de la période (Figure 13a). Les carrés rouges correspondent aux concentrations de référence mesurées en laboratoire par des techniques normalisées (chromatographie ionique) sur des échantillons prélevés ponctuellement à chaque passage sur site. Pour des dérives de pentes différentes, il est nécessaire de considérer une correction des valeurs intégrant le nombre de pentes différentes.

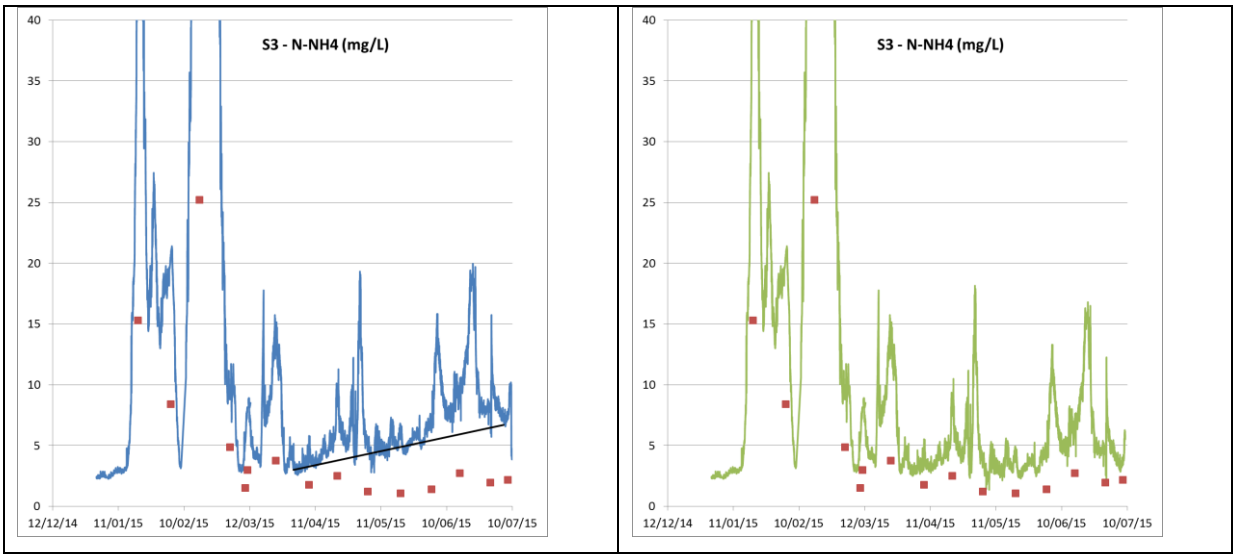


Figure 12 : (a) Concentrations brutes en N-NH4 (courbe bleue) mesurées par la sonde S3 caractérisée par une dérive constante. (b) Concentrations corrigées après évaluation graphique de la dérive (courbe verte).

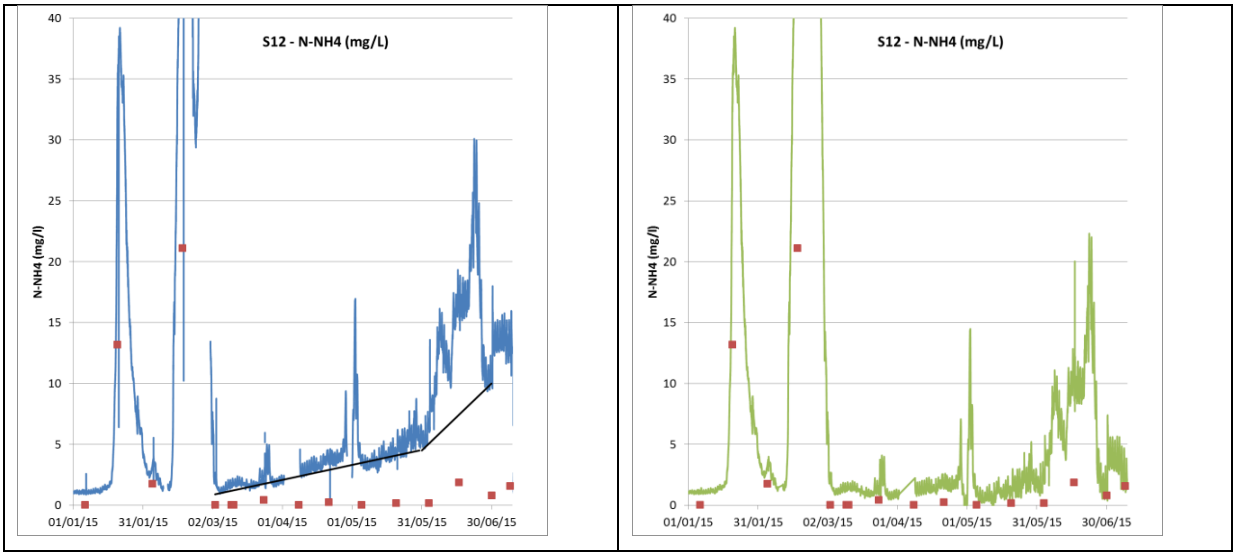


Figure 13 : (a) Concentrations brutes en N-NH4 (courbe bleue) mesurées par la sonde S12 caractérisée par une dérive présentant une rupture de pente. (b) Concentrations corrigées après évaluation graphique de la dérive (courbe verte).

Dans le cas de la sonde S3 (Figure 12a), la dérive journalière, d'environ 0,04 mg/L, est quasiment constante à partir de mars. En revanche, pour la sonde S12 (Figure 13a), la dérive journalière est tout d'abord de 0,04 mg/L puis s'accentue fortement en mai pour être portée à 0,2 mg/L, signe possible d'un vieillissement important de la membrane ou de diffusion importante de l'électrolyte des électrodes vers le milieu extérieur. Cette évaluation graphique de dérive permet de corriger les concentrations mesurées du phénomène de dérive. **Chaque concentration mesurée est corrigée en soustrayant la valeur de dérive estimée graphiquement à partir de la dérive**

journalière et du temps t0 à partir duquel cette dérive est observée (Figure 12b et Figure 13b). Toutefois, les concentrations ainsi corrigées ne correspondent pas encore aux concentrations de référence mesurées en laboratoire.

Une deuxième étape de correction du signal prenant en compte une nouvelle pente d'étalonnage est nécessaire. Cette étape de correction est détaillée au paragraphe suivant.

3.2. Etalonnage terrain/laboratoire

Les concentrations mesurées par les sondes dépendent de nombreux facteurs. L'étalonnage constructeur et l'ajustement matrice permettent d'adapter la mesure de la sonde au milieu d'étude mais les premiers résultats montrent que ces étapes ne sont pas suffisantes pour obtenir des concentrations fiables. (Figure 12b et Figure 13b). En effet, les concentrations en ammonium mesurées par les sondes et corrigées de la dérive restent différentes (supérieures pour toutes les sondes) des concentrations mesurées en laboratoire par des méthodes normalisées sur des échantillons prélevés ponctuellement lors de chaque passage (Figure 12b et Figure 13b). Il est donc important **d'établir une nouvelle droite d'étalonnage pour <u>chaque</u> sonde**. Celle-ci met en relation la valeur mesurée par le laboratoire en fonction de la valeur mesurée par la sonde. Le coefficient de la droite ainsi obtenue permet de corriger les valeurs enregistrées afin d'avoir une chronique de données la plus juste possible.

Afin de pouvoir systématiser cette étape de correction à toutes les sondes installées sur la ZRV, le protocole suivant a été mis en place : le nettoyage ayant peu d'impact sur la qualité de la mesure (cf. 2.3.), **il est préférable de prendre la valeur affichée par la sonde avant son nettoyage**. En effet, le simple fait d'aller chercher la sonde dans l'eau peut permettre la libération d'ions contenus dans le sédiment vers la colonne d'eau. Simultanément à la lecture de la valeur de la sonde (depuis le boitier d'enregistrement), **un prélèvement est effectué au droit de la sonde** à l'aide d'une canne de prélèvement. Ceci est répété pour chaque sonde et lors de chaque visite sur site, à une fréquence proche de la quinzaine de jours. Les concentrations en nitrate et ammonium sont rapidement **mesurées en laboratoire** en utilisant des méthodes normalisées (par chromatographie ionique lors de cette étude).

On obtient ainsi un étalonnage de qualité **si les couples de points : mesure sonde et mesure laboratoire couvrent toute la gamme de mesure**, correspondant à la variabilité des concentrations à mesurer. Dans le cas de la ZRV de Marguerittes, cela n'a pas toujours été le cas et il a donc fallu réaliser des prélèvements supplémentaires. Il est alors important de le faire avec l'eau du site, toujours dans le souci d'utiliser une matrice similaire pour tous les points d'étalonnage. Le laboratoire prépare donc des flacons de 2 litres contenant des sels de nitrate de sodium et sulfate d'ammonium de manière à obtenir une concentration en $N\text{-}NH_4$ et $N\text{-}NO_3$ proche de la concentration recherchée pour compléter la gamme d'étalonnage. Sur site, le flacon est rempli avec de l'eau de la ZRV, idéalement un point où les concentrations sont basses voir proches de zéro afin d'approcher au

plus près la concentration souhaitée. La sonde est alors immergée dans la solution et après stabilisation, la valeur mesurée par la sonde est notée. De retour au laboratoire, la solution ainsi constituée est analysée afin d'estimer les concentrations de référence en nitrate et ammonium et ainsi compléter l'étalonnage en mettant en relation la valeur sonde et la valeur du laboratoire.

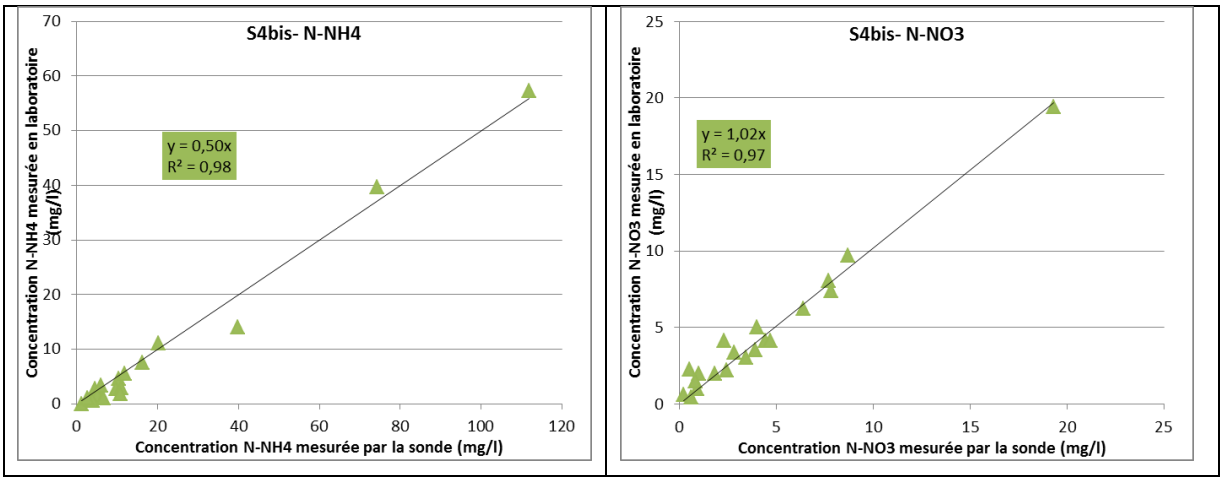


Figure 14 : Droites d'étalonnage pour N-NH4 (à gauche) et N-NO3 (à droite)

Les droites d'étalonnage obtenues pour chaque sonde sont similaires aux exemples présentés dans la Figure 14. La corrélation existe et le coefficient de régression qui avoisine 1 souligne la pertinence de cette régression. Par contre, le coefficient directeur de la droite est très différent pour les paramètres mesurés et, de plus, varie également d'une sonde à l'autre : **il est vraiment impératif d'établir une droite d'étalonnage pour chaque sonde et pour chaque paramètre.**

Dans cette étude, tous les couples de points (mesure sonde / mesure laboratoire) obtenus sur toute la durée de vie des capteurs ont été utilisés pour construire ces nouvelles droites d'étalonnage et corriger les chroniques de concentrations de nitrate et d'ammonium mesurées par chaque sonde. Ces mêmes couples de points ont aussi servi au calcul des erreurs et à l'évaluation des protocoles mis en place (Cf chapitre 4.1).

Par la suite, il sera intéressant **d'utiliser un certain nombre de couples de points (50% maximum) pour construire les courbes d'étalonnage et de réserver les couples de points restants (plus de 50%) pour la validation des données**. L'étalonnage pourra aussi être constitué par des couples de points issus d'échantillons d'eau de ZRV dopés en nitrate et ammonium pour compléter les valeurs sur l'ensemble de la gamme de mesure, comme expliqué précédemment. Cet étalonnage pourrait être systématiquement réalisé lors du changement des capteurs après les étapes d'étalonnage constructeur et d'ajustement de matrice. En utilisant des concentrations couvrant toute la gamme de mesure, cette étape préliminaire permettra de disposer d'un 1er ordre de grandeur des pentes d'étalonnage à appliquer sur chaque sonde.

4. Application du protocole de traitement des données

4.1. Evaluation du protocole

Afin de mettre en application le protocole de traitement des données issues des sondes, il est intéressant de **reprendre pas à pas l'exploitation d'une chronique de données enregistrées en 2015**. Les sondes choisies sont parmi celles qui ont le taux de données disponibles le plus important pour les deux paramètres (i) la sonde installée en sortie de station d'épuration ou entrée de ZRV, notée S1 et (ii) la sonde installée dans la roselière, notée S4bis.

4.1.1. Cas de l'ammonium

Les Figure 15a et Figure 16a représentent les chroniques de concentrations en ammonium obtenues après un premier traitement succinct destiné à enlever les valeurs aberrantes notamment lors des opérations de maintenance. En termes de dérive, S1 présente une dérive régulière dans le temps tandis que S4bis présente une dérive caractérisée par deux pentes successives croissantes. **Les valeurs de dérive sont alors déterminées graphiquement pour chaque période puis retranchées aux concentrations mesurées** (Figure 15b et Figure 16b). Les carrés rouges correspondent aux concentrations de référence mesurées en laboratoire sur les échantillons prélevés ponctuellement à chaque passage sur site. Finalement, **le coefficient directeur de la droite d'étalonnage pour chaque sonde est appliqué au signal pour obtenir des chroniques d'ammonium corrigées de la dérive et de l'étalonnage**.

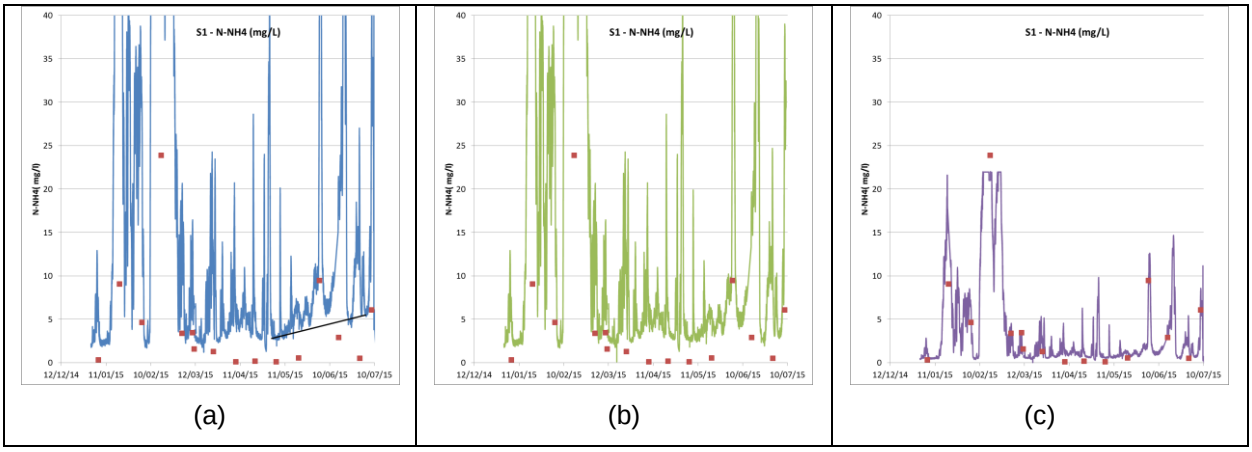


Figure 15 : Concentrations initiales en ammonium mesurées par la sonde S1 (a), concentrations corrigées de la dérive (b) et concentrations obtenues après correction de l'étalonnage (c).

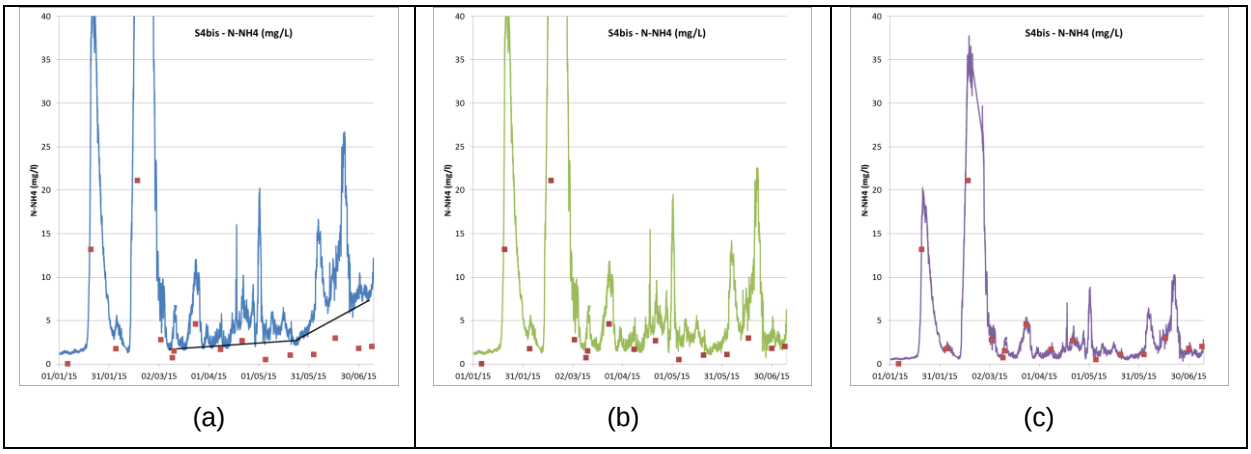


Figure 16 : Concentrations initiales en ammonium mesurées par la sonde S4bis (a), concentrations corrigées de la dérive (b) et concentrations obtenues après correction de l'étalonnage (c).

Ces graphiques permettent de constater qu'à partir d'un signal qui semble parfois très éloigné des concentrations mesurées, la correction de la dérive associée à l'utilisation de droites d'étalonnage permet d'obtenir des données continues qui semblent présenter une bonne correspondance avec les concentrations mesurés en laboratoire sur les échantillons ponctuels.

L'évaluation de la qualité des données ainsi corrigées est estimée par l'erreur calculée sur la concentration retenue après les deux étapes de correction ($C_{sonde,\ corrigée}$) en fonction de la concentration mesurée en laboratoire (C_{labo}) :

$$\% \text{ erreur} = (C_{sonde,\ corrigée} - C_{labo}) * 100 / (C_{labo})$$

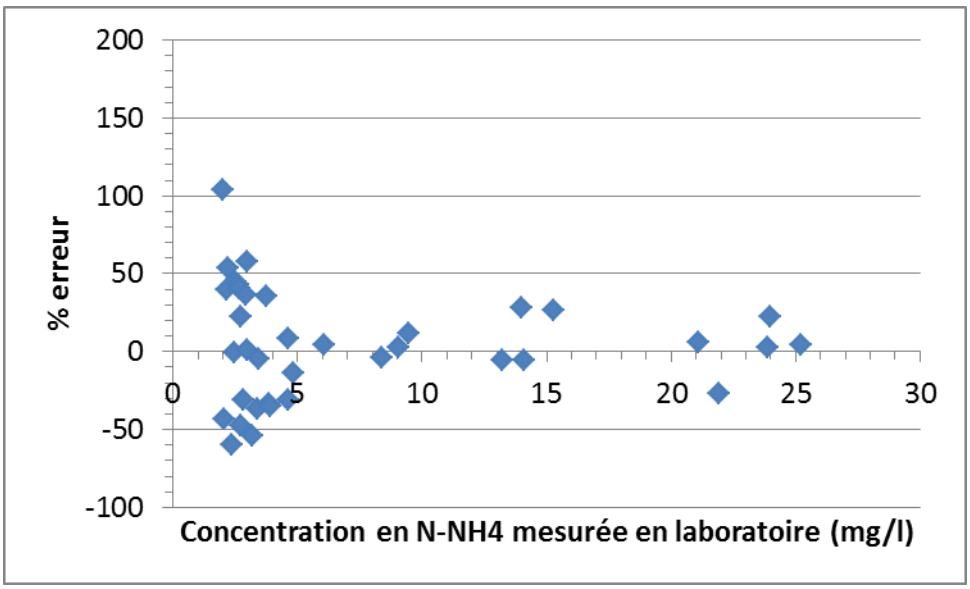


Figure 17 : Pourcentage d'erreur des concentrations en ammonium mesurées par les sondes et corrigées en fonction des concentrations en N-NH4 mesurées en laboratoire.

Le calcul des erreurs a été réalisé sur un échantillon d'amplitude restreinte (seuil à 2mg/L) car il prend en compte **la stratégie d'une LQ haute** qui garantit une meilleure robustesse des données proches de la LQ (Cf. paragraphe 2.5). Le pourcentage d'erreur par rapport à la concentration mesurée en laboratoire varie selon les concentrations mesurées dans la ZRV (Figure 17). **Pour des concentrations très proches de la LQ, les erreurs sont comprises entre -60% et +60% (excepté une erreur à 105%). Pour des concentrations en N-NH4 supérieures à 4 mg/L, ces erreurs diminuent pour être comprises entre -40% et +40%.**

4.1.2. Cas du nitrate

Les concentrations de nitrate mesurées par la sonde S4bis (Figure 18) ne semblent pas présenter de dérive dans le temps. De plus, l'étalonnage mesure sonde / mesure labo montre une très bonne correspondance des concentrations avec un coefficient de la droite d'étalonnage très proche 1. Le seul traitement nécessaire est donc celui du retrait des valeurs aberrantes.

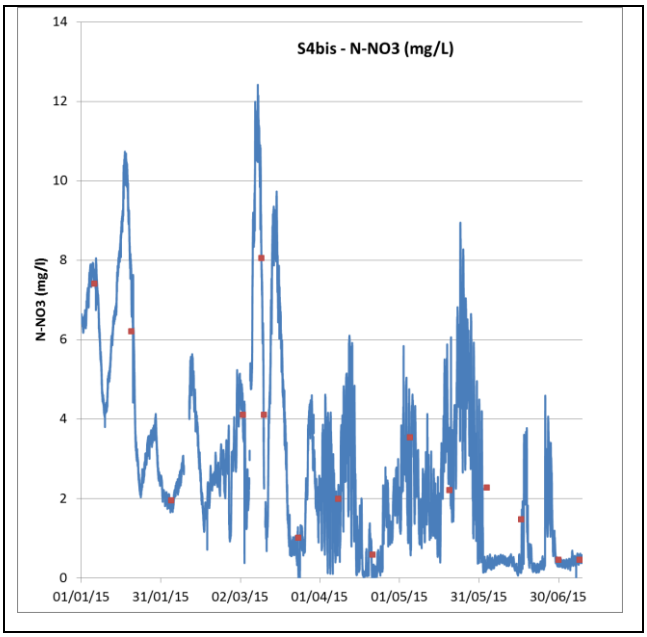


Figure 18 : Concentrations initiales en nitrate mesurées par la sonde S4bis. Les carrés rouges correspondent aux concentrations de référence mesurées en laboratoire sur les échantillons prélevés ponctuellement à chaque passage sur site.

Comme pour l'ammonium, le pourcentage d'erreur pour la mesure de nitrate par les sondes diminue en fonction de la concentration mesurée en laboratoire. **Il varie dans l'intervalle de -80% à 120 % pour des concentrations supérieures à 1mg/L (LQ) et inférieures à 3 mg/l. Pour des concentrations en N-NO_3 supérieures à 3 mg/L, l'erreur devient inférieure à 40%.**

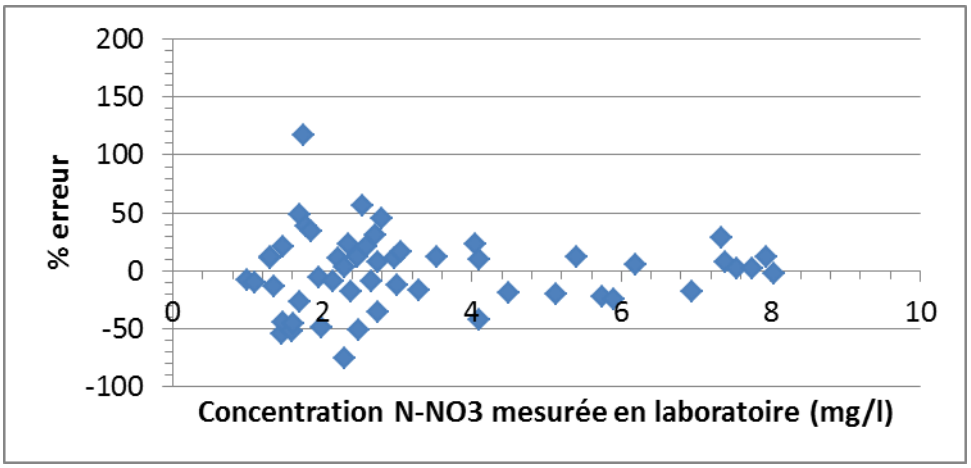


Figure 19 : Pourcentage d'erreur des concentrations en nitrate mesurées par les sondes en fonction des concentrations en N-NO3 mesurées en laboratoire.

Globalement, les erreurs estimées pour la mesure de nitrate sont similaires à celles pour l'ammonium. Les électrodes spécifiques pour la mesure des ions nitrate semblent être légèrement plus performantes pour les faibles concentrations que celles pour la mesure d'ammonium.

4.1.3..Qualité des données après application des différents protocoles de traitement des données

Les résultats montrent les limites de l'utilisation de ces sondes pour la mesure des très faibles concentrations en ammonium et nitrate proches du mg/L. Cependant, **la bonne connaissance de ces limites permettra une interprétation fiable des données même pour ces faibles concentrations**. De plus, les valeurs enregistrées, même à ces faibles concentrations, apportent des informations importantes et complémentaires aux échantillons ponctuels prélevés toutes les deux semaines.

Finalement, en conclusion, les sondes spécifiques utilisées pour le suivi des concentrations en nitrate et ammonium associées au protocole complet de traitement des données (évaluation et correction de la dérive, étalonnage mesure sonde / mesure laboratoire) permettent d'obtenir des données fiables de nitrate et d'ammonium dans la ZRV. L'exemple d'exploitation de données présenté ci-dessous permet d'apprécier la qualité des données finales obtenues.

4.2. Exemples d'exploitation de données corrigées

Après traitement complet du signal, les données peuvent être utilisées pour étudier la dynamique du système. Par exemple, l'analyse du signal provenant de 3 sondes réparties sur la ZRV permet d'étudier l'évolution des concentrations en ammonium le long de la ZRV lors de l'introduction d'un pic de concentration en ammonium proche de 12 mgN/L (Figure 20). Les points carrés mentionnent les deux séries de prélèvements ponctuels réalisés à 15 jours d'intervalle.

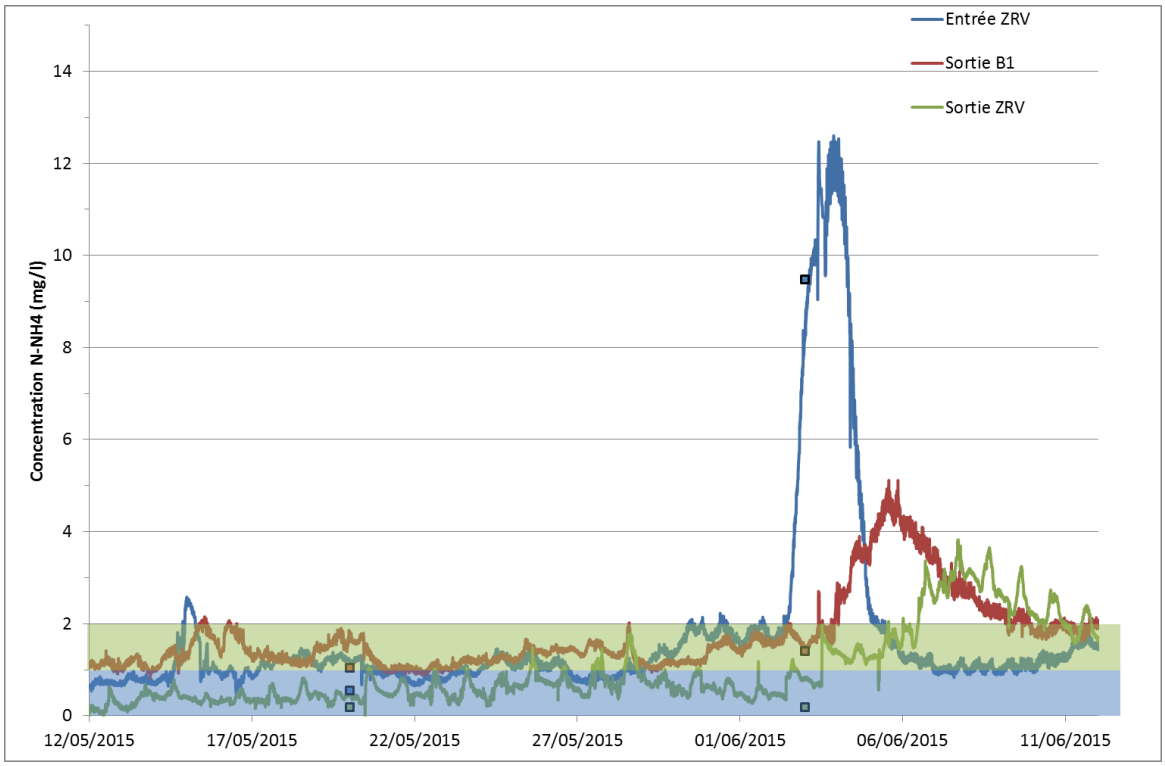


Figure 20 : Exemple de concentrations en N-NH4 en entrée de ZRV, sortie du B1 et sortie de la ZRV.

Ces chroniques illustrent bien l'intérêt du suivi en continu des concentrations en ammonium par des systèmes de mesure in situ en continu. En effet, l'enregistrement du premier pic visible sur cette chronique renseigne sur la durée de l'anomalie: un peu moins de 3 jours ; c'est une information qui pourrait facilement passée inaperçue avec des prélèvements ponctuels effectués toutes les deux semaines. De plus, l'enregistrement des autres sondes permettent de visualiser sa propagation le long de la ZRV.

Cette chronique permet aussi de mettre en évidence la **nécessité de choisir une stratégie de traitement des données adaptée aux niveaux de concentrations mesurées dans la ZRV**. En effet, avant le pic, les concentrations en ammonium mesurées par les 3 sondes sont généralement inférieures à 2 mg/L. En choisissant une stratégie de LQ haute à 2 mgN/L (mais garantissant une meilleure qualité des données), quasiment la totalité des données mesurées pendant cette période serait inférieure à la LQ et donc difficilement exploitable. Le choix d'une LQ basse à 1 mgN/L permettrait de quantifier plus de données tout en ayant conscience que ces données, proches de cette LQ basse présentent des incertitudes très élevées. **La stratégie à employer doit aussi prendre en compte l'utilisation de la donnée.**

Il est intéressant, comme pour l'ammonium, de suivre l'évolution des nitrates en continu dont les concentrations peuvent varier rapidement en entrée de ZRV notamment dans le cas d'un dysfonctionnement, même léger, de la station d'épuration (figure 21). La zone bleutée représente la LQ à 0,5 mg/l de la sonde. La zone verte représente la LQ à 1,0 mg/l.

Par exemple, le 5 janvier 2015 la sonde affichait une concentration en nitrates de 1 mg/L et 5 jours plus tard, celle-ci était de presque 10 mg/L. L'évolution de cet apport au sein de la ZRV est ensuite intéressante à suivre et plus particulièrement en sortie de ZRV.

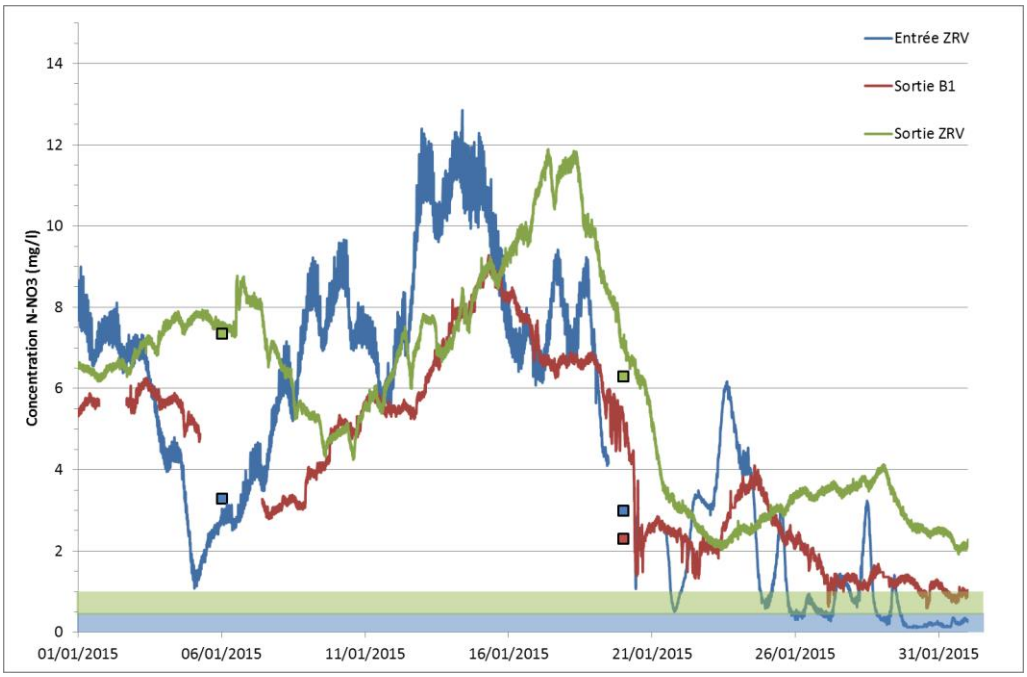


Figure 21 : Exemple de concentrations en N-NO3 au cours du mois de janvier en entrée de ZRV, sortie du B1 et sortie de la ZRV.

5. Conclusions

L'évaluation de filières d'épuration s'appuie le plus souvent sur des bilans 24h, proportionnels au débit. Pour le suivi des ZRV, il est nécessaire de mettre en place une méthodologie de suivi adaptée à la qualité particulière des eaux usées introduites : il s'agit effectivement d'eaux usées préalablement traitées par les stations d'épuration, elles sont donc très faiblement concentrées. C'est pourquoi le site de la ZRV de Marguerittes a été instrumenté en sondes électrochimiques enregistrant en continu les deux paramètres azotés : ammonium et nitrate. La mesure simultanée des débits à un pas de temps identique, soit toutes les 5 minutes, permettra d'envisager la réalisation de bilans matière vis-à-vis de ces deux paramètres.

Pour interpréter le plus finement possible les mesures ainsi obtenues, il est nécessaire de comprendre les limites techniques de ce matériel et de mettre en place les méthodologies d'entretien et de calage permettant de valider la donnée enregistrée. Ces connaissances ont été obtenues par des tests réalisés soit en laboratoire, soit sur le terrain avec des solutions synthétiques, des eaux de la ZRV de Marguerites ou des solutions enrichies dans des eaux de la ZRV. Elles ont été comparées aux données fournies par le constructeur lorsqu'elles étaient disponibles.

Les conclusions les plus marquantes de ces travaux portent sur la fréquence d'entretien, les méthodologies d'étalonnage ainsi que sur la détermination de limites de quantification.

Entretien : un nettoyage « doux » de la tête de la sonde avec de l'eau du site à une fréquence de 15 j est satisfaisante tant pour l'ammonium que pour les nitrates dans ce type de conditions.

Etalonnage : lors de l'installation de ces capteurs, le constructeur suggère de réaliser un étalonnage à partir de solutions étalons fournies et d'effectuer un ajustement matrice (c'est-à-dire d'imposer une valeur issue d'une analyse chimique de l'eau de la ZRV lorsque la sonde est immergée dans cette même eau.) Cette procédure n'est pas suffisante pour obtenir des données solides et un protocole complémentaire a été établi.
Attention : si l'on suit uniquement le protocole « constructeur », la donnée affichée ne correspond pas à la réalité.

Les sondes électrochimiques montrent **TOUTES** des **signaux différents** : ce constat impose un étalonnage spécifique pour chaque sonde. Ce constat est particulièrement important pour les sondes ammonium pour lesquelles la réponse affichée est très différente de la valeur vraie, d'un facteur plus ou moins proche de deux. Pour les sondes nitrates, la réponse affichée et la valeur vraie sont différentes mais reste du même ordre de grandeur.

Les études en laboratoire ont permis de définir des **Limites de Quantification** associées à des erreurs de mesures. Ces connaissances permettront de développer deux stratégies de traitement des données :

avec une LQ basse (1 mg/L en $N\text{-}NH_4$ et 0.5 mg/l en NNO_3), il sera possible de comparer un plus grand nombre de faibles valeurs entachées d'une erreur relativement importante mais connue.

avec une LQ haute (2 mg/L en N-NH4 et 1 mg/l en NNO3), le jeu de données sera plus restreint ; par contre les valeurs possèderont une erreur moindre et connue.

De plus, les travaux conduits permettent de préconiser un nouveau protocole de suivi de la réponse des sondes permettant d'évaluer aussi la dérive de cette dernière. La nouveauté consiste à suivre la dérive à partir de solutions connues réalisées non plus avec de l'eau du laboratoire mais à partir d'eau de la ZRV. Cette méthodologie de suivi de la dérive, en cours de tests n'a pas pu encore être validée. Ce protocole complet, résumé dans le logigramme ci-dessous décline toutes les étapes de recueil de données, puis correction, puis validation.

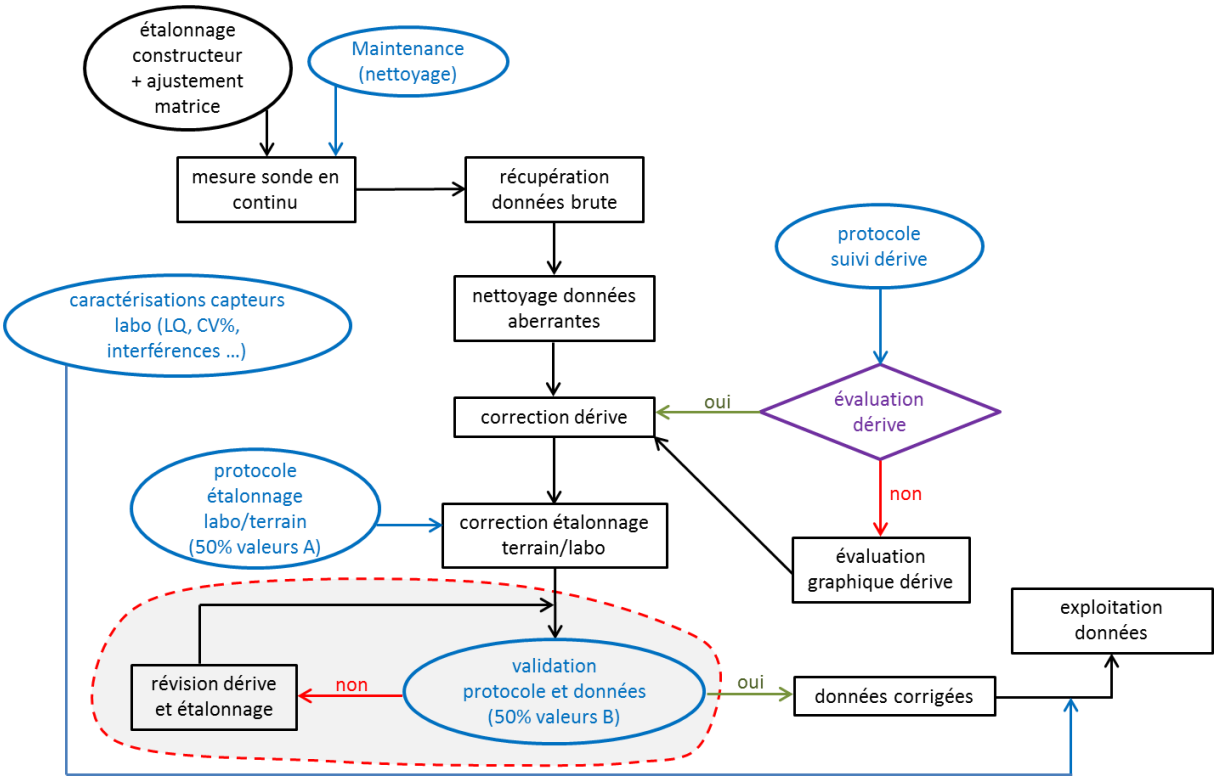


Figure 22 : Logigramme des étapes de recueil, correction et validation de données

Il est important de faire preuve d'une très grande prudence quant à l'utilisation des valeurs numériques lorsque les concentrations mesurées sont très proches des limites de quantification où les erreurs sont les plus importantes (environ 60%). Les échantillonnages ponctuels (ou les bilans 24h) restent indispensables afin de pouvoir valider les données issues des sondes. Les deux modes d'acquisition (par prélèvement ou par sondes) sont totalement complémentaires. En revanche, ces capteurs en continu sont des outils très intéressants pour analyser la dynamique du système et visualiser des phénomènes qu'il serait très difficile d'observer avec un simple échantillonnage ponctuel.

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Figure 1 : Principe général des électrodes spécifiques. 6
Figure 2 : Schéma explicatif des temps de réponse, de latence et de montée ou de descente. 11
Figure 3 : Concentrations en nitrate mesurées en fonction du temps, lors des 6 essais de caractérisation du temps de réponse à un changement positif ou négatif de concentration. 12
Figure 4 : Concentrations en ammonium mesurées en fonction du temps, lors des 6 essais de caractérisation des temps de réponse à un changement positif ou négatif de concentration. 13
Figure 5 : Comparaison des valeurs données par la sonde placée au point 3 avant et après nettoyage pour la mesure d'ammonium. 14
Figure 6 : Comparaison des valeurs données par la sonde placée au point 3 avant et après nettoyage pour la mesure de nitrate. 14
Figure 7 : Concentrations en nitrate obtenues lors des 6 essais de mesure de la gamme 15
Figure 8 : Concentrations en ammonium obtenues lors des 6 essais de mesure de la gamme comprenant 10 solutions de concentrations différentes. 15
Figure 9 : Evolution de la concentration en nitrate et ammonium en fonction de la concentration en chlorure de potassium ajoutée dans la solution initiale à 5 mg/L en $N\text{-}NO_3$- et $N\text{-}NH_4$+. 19
Figure 10 : Evolution de la concentration en nitrate et ammonium en fonction de la concentration en chlorure de potassium ajoutée dans la solution initiale à 80 mg/L en $N\text{-}NO_3$- et $N\text{-}NH_4$+. 19
Figure 11 : Exemple de concentrations en $N\text{-}NH_4$ (à gauche) et en $N\text{-}NO_3$ (à droite) obtenues avec deux sondes différentes. 21
Figure 12 : (a) Concentrations brutes en N-NH4 (courbe bleue) mesurées par la sonde S3 caractérisée par une dérive constante. (b) Concentrations corrigées après évaluation graphique de la dérive (courbe verte). 23
Figure 13 : (a) Concentrations brutes en N-NH4 (courbe bleue) mesurées par la sonde S12 caractérisée par une dérive présentant une rupture de pente. (b) Concentrations corrigées après évaluation graphique de la dérive (courbe verte). 23
Figure 14 : Droites d'étalonnage pour N-NH4 (à gauche) et N-NO3 (à droite) 25
Figure 15 : Concentrations initiales en ammonium mesurées par la sonde S1 (a), concentrations corrigées de la dérive (b) et concentrations obtenues après correction de l'étalonnage (c). 26
Figure 16 : Concentrations initiales en ammonium mesurées par la sonde S4bis (a), concentrations corrigées de la dérive (b) et concentrations obtenues après correction de l'étalonnage (c). 27
Figure 17 : Pourcentage d'erreur des concentrations en ammonium mesurées par les sondes et corrigées en fonction des concentrations en N-NH4 mesurées en laboratoire. 27
Figure 18 : Concentrations initiales en nitrate mesurées par la sonde S4bis. Les carrés rouges correspondent aux concentrations de référence mesurées en laboratoire sur les échantillons prélevés ponctuellement à chaque passage sur site. 28
Figure 19 : Pourcentage d'erreur des concentrations en nitrate mesurées par les sondes en fonction des concentrations en N-NO3 mesurées en laboratoire. 29
Figure 20 : Exemple de concentrations en N-NH4 en entrée de ZRV, sortie du B1 et sortie de la ZRV. 30
Figure 21 : Exemple de concentrations en N-NO3 au cours du mois de janvier en entrée de ZRV, sortie du B1 et sortie de la ZRV. 31
Figure 22 : Logigramme des étapes de recueil, correction et validation de données 33

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des résultats obtenus des différents temps de mesure pour le nitrate. 12
Tableau 2 : Synthèse des résultats obtenus des différents temps de mesure pour l'ammonium. 13
Tableau 3 : Biais relatifs moyens observés entre les concentrations mesurées et corrigées par étalonnage et les concentrations attendues (concentrations dopées). 16
Tableau 4 : Résultats obtenus pour les essais de LQ pour la mesure de nitrate. 17
Tableau 5 : Résultats obtenus pour les essais de LQ pour la mesure d'ammonium. 17
Tableau 6 : Synthèse des résultats de la caractérisation de la sonde en laboratoire. 21

Annexe 1 : Nouveau protocole de suivi de la dérive à long terme des sondes mis en place fin 2015.

Prélèvement initial, préparation et stockage des solutions pour le suivi de dérive :

- Préparation d'une solution de suivi de dérive de 1L (volume optimisé permettant de réaliser une mesure sur chaque sonde du site), toutes les 2 semaines (fréquence de suivi de la dérive calé sur la fréquence d'entretien des sondes) et durant 6 mois (temps de vie moyen des capteurs), soit 12L minimum de solutions. Ainsi, un prélèvement initial de 18-20L d'eau est nécessaire.

Afin de limiter les variations des concentrations en nitrate et ammonium, l'eau prélevée est filtrée à 0.45 µm puis stockée à 4 °C dans des bouteilles propres. La congélation d'aliquote d'eau filtrée peut s'envisager aussi ; ce mode de conservation n'a pas été retenu faute de place dans les congélateurs.

- Une analyse initiale des ions ammonium et nitrate est réalisée afin d'estimer les futurs dopages en ammonium et nitrate pour obtenir des solutions contenant toujours les mêmes concentrations en N-NH4+ et N-NO3-, c'est à dire 5 mg/L pour la ZRV de Marguerittes. Si la concentration initiale est supérieure à cette valeur cible, il est nécessaire de modifier la concentration cible.

Préparation des solutions :

- Avant chaque préparation de solution de dérive, il est nécessaire de contrôler les concentrations en nitrate et ammonium pour ajuster les dopages à la concentration cible.
- Les dopages en nitrate et ammonium seront réalisés dans un aliquote d'eau filtrée de 1L avec des solutions préparées respectivement à partir de sels de sulfate d'ammonium et de nitrate de sodium (pour éviter les interférences avec potassium et chlorure).
- Après stabilisation, 20 mL de ces solutions sont prélevés et analysés afin de vérifier si les concentrations cibles sont bien atteintes.

Mesures sur site :

- Les solutions de dérives seront mesurées par chaque capteur après leur nettoyage.
- Les mesures sont effectuées si possible avec agitation dans un flacon de 500 ml où la solution initiale d'1L aura été préalablement transvasée. Dans le cas où la solution devient trop sale, notamment en sortie de station d'épuration, les 500 ml restant sont utilisés.

Annexe 2 : Incertitudes analytiques du laboratoire de chimie des majeurs d'Irstea Lyon (LAMA)

ESTIMATION DES INCERTITUDES
APPROCHE ESSAIS INTER-LABORATOIRES

Concentration en mg/L
Incertitude sur la mesure en %

pH / Cond	%	2						
HCO3	%	2						
Cl	mg/L	30	100					
	%	4	4					
NK	mg/L	5	25	50				
	%	11	4	3,5				
N-NH4	mg/L	0,3	0,6	1	3	10	20	50
	%	18	10	9	15	9	5	5
N-NO2	mg/L	0,06	0,2	1,3	3,3			
	%	10	5	10	10			
N-NO3	mg/L	4	7	20	25	40		
	%	5	5	6	5	5		
Pt	mg/L	1	2	5	9			
	%	8	6	8,5	8,5			
P-PO4	mg/L	0,1	0,2	0,7	5			
	%	13	7	5	6,5			
DCO	mg/L	40	60	80	100	500		
	%	18	12	11	8	5		
DBO5	mg/L	6	20	40	100			
	%	20	20	20	15			
MES	mg/L	10	25	150				
	%	25	12	10				

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Irstea – Centre de Lyon-Villeurbanne
5, rue de la Doua
CS 70077
92626 Villeurbanne Cedex
04 72 20 87 87
www.irstea.fr