



HAL
open science

Mesure en ligne des concentrations d'ions nitrites et nitrates pour l'optimisation de la dénitrification et la réduction de la production de protoxyde d'azote

Stéphane Mottelet, Ahlem Filali, Sabrina Guerin-Rechdaoui, Vincent Rocher, Sam Azimi, André Pauss

► To cite this version:

Stéphane Mottelet, Ahlem Filali, Sabrina Guerin-Rechdaoui, Vincent Rocher, Sam Azimi, et al.. Mesure en ligne des concentrations d'ions nitrites et nitrates pour l'optimisation de la dénitrification et la réduction de la production de protoxyde d'azote. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2020, 6, pp.23-32. 10.36904/tsm/202006023 . hal-03364343

HAL Id: hal-03364343

<https://hal.inrae.fr/hal-03364343v1>

Submitted on 14 Sep 2023

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.

Mesure en ligne des concentrations d'ions nitrites et nitrates pour l'optimisation de la dénitrification et la réduction de la production de protoxyde d'azote

Mottelet Stéphane^{1*}, Filali Ahlem², Guérin-Rechdaoui Sabrina³, Rocher Vincent³, Azimi Sam³, Pauss André¹

¹ Alliance Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne (UTC), EA 4297 TIMR, Compiègne, France

² Université Paris-Saclay, INRAE, PROSE, 92761, Antony, France

³ Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), Direction Innovation Environnement, 92700, Colombes, France

[*stephane.mottelet@utc.fr](mailto:stephane.mottelet@utc.fr), +33 3 44 23 46 88

CATEGORIE DE L'ARTICLE : *Recherche appliquée*

FORMAT DE L'ARTICLE : *Article scientifique*

Résumé

Cette étude vise à évaluer la capacité d'une sonde à rayons ultraviolets (UV) à estimer simultanément les teneurs en nitrate et nitrite en sortie d'une unité de biofiltration en post-dénitrification. L'estimation de ces deux espèces est compliquée du fait de la très grande similitude de leur spectre UV et de la présence d'autres molécules absorbant dans l'UV. Celle-ci est pourtant indispensable au développement d'algorithmes de contrôle, seuls à même de garantir un résiduel en nitrite et nitrate conforme aux exigences de la Directive Cadre sur L'Eau. La sonde WTW Nitra Vis 705 IQ NI a été calibrée puis validée en laboratoire sur un effluent réel dans une gamme de 0 à 3,5 mg-N/L en nitrite. Elle a ensuite été installée en sortie d'une unité de biofiltration de la station de Seine Centre afin d'évaluer sa capacité à prédire les dynamiques de concentrations en nitrites et nitrates. Le suivi a montré que, moyennant une calibration multipoint pour le nitrite et multilinéaire pour le nitrate, il est possible de mesurer simultanément et dynamiquement le nitrite dans la gamme 0-5 mg-N/L avec une précision de 0,2 mg-N/L et le nitrate dans la gamme 0-10 mg-N/L avec une précision de 0,3 à 0,4 mg-N/L. Les mesures en ligne de protoxyde d'azote dissous, effectuées sur site au moyen de sondes ampérométriques montrent que la dynamique est similaire à celle du nitrite en fonction du ratio DBO / N-NO₃⁻ appliqué, et que l'on obtient une meilleure corrélation du protoxyde d'azote avec le nitrite ($R^2 = 0,72$) comparativement à la somme nitrite + nitrate ($R^2 = 0,52$).

Mots-clés : identification spectrale, ultraviolet, sonde, mesure en ligne, nitrate, nitrite, protoxyde d'azote

Online measure of nitrite concentration to optimize denitrification and reduce N₂O production

Mottelet Stéphane^{1*}, Filali Ahlem², Guérin-Rechdaoui Sabrina³, Rocher Vincent³, Azimi Sam³, Pauss André¹

¹ Alliance Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne (UTC), EA 4297 TIMR, Compiègne, France

² Université Paris-Saclay, INRAE, PROSE, 92761, Antony, France

³ Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), Direction Innovation Environnement, 92700, Colombes, France

*stephane.mottelet@utc.fr, +33 3 44 23 46 88

ARTICLE CATEGORY: *Applied research*

ARTICLE FORMAT: *Scientific paper*

Abstract

This study aims to evaluate the ability of an ultraviolet (UV) probe to simultaneously estimate nitrate and nitrite concentrations in the effluent of a post-denitrifying biologically active filter (BAF). The estimation of these species is complicated due to the great similarity of their UV spectrum and the presence of other absorbent molecules in the UV range. Yet, it is essential to develop control algorithms which would guarantee a water quality that complies with the requirements of the Water Framework Directive. The WTW Nitra Vis 705 IQ NI probe was calibrated and validated in the laboratory on a real effluent having a nitrite concentration ranging from 0 to 3.5 mg-N/L. Then, it was placed at the outlet of a BAF of the Seine Centre plant to evaluate its ability to predict the dynamics of nitrite and nitrate concentrations. Using a multipoint calibration for nitrite and a multi-linear calibration for nitrate, it was possible to simultaneously and dynamically measure nitrite in the range 0-5 mg-N/L with an accuracy of 0.2 mg-N/L and nitrate in the range 0-10 mg-N/L with an accuracy of 0.3 to 0.4 mg-N/L. Nitrous oxide and nitrite concentrations exhibited similar dynamics as a function of the applied BOD to N-NO₃⁻ ratio. Nitrous oxide was found to be better correlated with nitrite ($R^2 = 0.72$) compared with NO₂⁻ + NO₃⁻ ($R^2 = 0.52$).

Keywords: spectral identification, ultraviolet, probe, online measurement, nitrate, nitrite, nitrous oxide

Introduction

La dénitrification hétérotrophe est le processus microbien mis en œuvre en station d'épuration pour réduire le nitrate (NO_3^-) en un gaz inerte (le diazote, N_2), et ce, afin de préserver l'équilibre écologique des écosystèmes aquatiques. Ce processus est réalisé selon une chaîne de réactions faisant intervenir les intermédiaires réactionnels suivants : le nitrite (NO_2^-), le monoxyde d'azote (NO) et le protoxyde d'azote (N_2O). Chaque réaction est catalysée par une enzyme spécifique ayant un niveau de sensibilité différent aux conditions du milieu. Aussi, lorsque ces conditions ne sont pas optimales, comme par exemple lors de carences en substrat carboné (donneur d'électrons), le produit final de la réaction n'est pas le diazote mais l'un ou plusieurs de ces intermédiaires indésirables. Le nitrite est un composé chimique toxique pour l'homme et la faune aquatique ; dont la concentration maximale permettant de garantir le bon état physicochimique des masses d'eau a été fixée à 0,3 mg/L (~0,1 mg-N/L) par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE). Le monoxyde d'azote et le protoxyde d'azote sont des gaz, peu solubles dans l'eau, jouant respectivement un rôle clé dans l'appauvrissement de la couche d'ozone et l'accroissement du réchauffement climatique. Bien qu'il n'y ait pas encore de réglementation encadrant l'émission de N_2O (pas de seuil d'émission imposé), la prise de conscience récente de sa contribution importante à l'empreinte carbone des stations (Daelman *et al.* 2013; Kosonen *et al.* 2016), incite les professionnels du secteur à entreprendre des actions pour quantifier les flux émis et préciser les conditions de sa production (Bollon *et al.* 2016a; Vasilaki *et al.* 2019).

La mise en œuvre de la DCE, implique un pilotage fin des procédés de traitement pouvant nécessiter la mesure en temps réel ou, à défaut, très fréquente des espèces sensibles telles que les ions nitrite et nitrate. Ceci est notamment vrai pour les procédés de biofiltration (filtration des effluents sur support granulaire sur lequel se développe un biofilm épuratoire) car ils fonctionnent à des temps de séjour hydraulique très courts. Dans le cas des biofiltres en post-dénitrification, des sondes mesurant en continu des concentrations en azote oxydé (NO_x) sont placées en amont et aval des procédés. Elles servent à piloter les injections de carbone exogène pour les adapter aux charges en azote appliquées. Une carence en substrat carboné entraîne une dénitrification incomplète qui se traduit par la présence de nitrite (Rocher *et al.* 2011b; Rocher *et al.* 2015) et de protoxyde d'azote (Bollon *et al.* 2016b) dans les effluents. A contrario, l'excès de carbone permet de fiabiliser les performances de traitement mais augmente le bilan carbone et les frais d'exploitation des installations (Willis *et al.* 2017). D'autre part, ces sondes permettent de vérifier que la qualité des eaux traitées est conforme aux exigences réglementaires. Toutefois, il est à noter qu'elles ne mesurent que la somme des ions nitrate et nitrite alors leur discrimination est nécessaire au vu de l'évolution de la réglementation.

Différentes méthodes permettent le dosage simultané de ces ions : la chromatographie ionique (Niedzielski *et al.*, 2006), la chromatographie liquide haute performance (Zuo *et al.*, 2006), l'analyse d'injection séquentielle (Legnerova *et al.*, 2002), l'analyse par injection en flux continu (Yue *et al.*, 2004), les électrodes sélectives d'ions (Capelo *et al.*, 2007), la fluorométrie (Biswas *et al.*, 2004), ou encore la spectrophotométrie (Zatar *et al.*, 1999). Bien que très précises, ces méthodes ne permettent pas de réaliser un suivi en continu de l'évolution des concentrations dans un effluent (Wang *et al.*, 2017).

La mesure par spectroscopie ultraviolet (UV) est en revanche compatible avec les exigences de mesure rapide et de suivi en continu des concentrations. Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert qui relie linéairement la concentration de composés à l'absorbance. Cependant, si le nitrate peut être facilement

estimé par UV (pic d'absorbance avec un maximum à 205 nm), la présence de nitrite (pic important avec un maximum à 211 nm) perturbe son estimation et rend délicate la discrimination des deux ions. De même le nitrite est usuellement présent en plus faible quantité que le nitrate et donc la présence de ce dernier affecte la détection du premier. Les techniques d'identification spectrale sont alors utilisées pour discriminer les spectres.

Le principe est le suivant : le spectre brut de la solution est considéré comme la résultante de la somme des spectres élémentaires des molécules absorbant ou diffractant la lumière d'analyse. L'identification spectrale réside ensuite dans un calcul de régression multilinéaire [PCR (Principal Component Regression) et PLS (Partial Least Squares)] intégrant un nombre de spectres de référence, correspondant soit aux espèces élémentaires dont le spectre est connu, soit à des spectres bruts dont les teneurs en molécules visées ont été déterminées analytiquement par d'autres méthodes (Thomas et al., 1993, Drolc and Vrtovšek, 2010, Pons et al, 2017).

L'efficacité du modèle de régression dépend fortement des données utilisées par le fabricant pour réaliser la calibration-usine de ce modèle. Ces données se présentent sous la forme d'un grand nombre de spectres d'absorption associés aux concentrations des espèces mesurées avec une méthode de référence en laboratoire. Elles n'ont pas vocation à être modifiées par l'utilisateur final, car de leur richesse dépend la capacité à discriminer les différentes espèces, par exemple ici les nitrates et les nitrites. Cependant, l'effet matrice dû à la présence de matières organiques ou d'autres espèces absorbant dans l'UV fait que ce type de sonde ne peut pas être utilisé directement, et nécessite une calibration sur site, dite « calibration locale ». Cependant, ce type de sonde semble donner des résultats variables. Par exemple certains travaux laissent à penser qu'elles sont incapables de donner des résultats fiables lorsque les deux espèces sont en faible concentration (Andalib et al. 2018) alors que d'autres concluent à leur efficacité sur le long terme (Rieger et al. 2008).

Un certain nombre de sondes commerciales revendent la mesure simultanée et individuelle de nitrite et nitrate dans les eaux de rivière et les effluents de stations de traitement : TriOS OPUS (TriOS Mess- und Datentechnik GmbH, Rastede, Germany), spectro::lyzer et nitro::lyzer (s::can Messtechnik GmbH, Vienna, Austria), Nitra Vis 705 IQ NI (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW, Weilheim, Germany).

Dans cette étude, une méthode simple permettant de mesurer indépendamment les concentrations de nitrite et de nitrate avec une sonde commerciale spectrométrique (Nitra Vis 705 IQ NI) est présentée. Elle a été appliquée aux effluents de biofiltres post-dénitrifiants de la station de Seine Centre ; pour lesquels les conditions d'apparition des ions nitrite ont précédemment été caractérisées (Rocher et al. 2011a; Rocher et al. 2011b; Rocher et al. 2011c; Rocher et al. 2015). Afin d'apprécier l'influence des conditions opératoires des biofiltres sur les principaux intermédiaires de la dénitrification, la teneur des effluents en protoxyde d'azote dissous a également été mesurée en ligne.

1. Matériels et méthodes

1.1. Sondes commerciales spectrométrique et ampérométrique

Les essais ont été menés avec la sonde Nitra Vis 705 IQ NI de la société Xylem/WTW. Cette sonde fait partie de la dernière génération de sondes UV, analysant 256 incréments de 0,74 nm dans la gamme de 200 à 390 nm. Après une calibration locale, la sonde est capable de mesurer dans les gammes 0-25 mg-N/L

pour NO_2^- et 0-50 mg-N/L pour NO_3^- . Elle peut communiquer en temps réel grâce à la connexion Ethernet du boîtier DIQ/S 284 (protocole réseau http), ouvrant donc la possibilité d'utiliser le signal pour un contrôle de procédé en temps réel. D'autre part, les valeurs brutes (non calibrées) sont accessibles en permanence, ce qui permet d'envisager d'autres méthodes de calibration que celle utilisée par la sonde.

La concentration en N_2O dissous a été mesurée avec des sondes ampérométriques, analogues aux capteurs de type Clark, et développées par les sociétés Unisense et Unisense Environment A/S (Danemark). Une solution d'ascorbate est employée pour réduire l'oxygène à la surface d'une cathode de protection rendant l'électrode insensible à l'oxygène dissous. La plage de travail de la sonde est comprise entre 0 et 1,5 mg-N/L avec une limite de détection de 0,005 mg-N/L (spécifications du constructeur).

1.2 Méthodologie de mesure et de calibration

Dans un premier temps, la sonde spectrométrique a été calibrée en laboratoire sur des eaux prélevées le jour même en sortie d'un biofiltre post-dénitrifiant (3400, Biofor®) de la station de Seine Centre. Ensuite, les deux sondes ont été placées *in situ*, côte à côte dans le canal de sortie d'un biofiltre du même type.

Pour la sonde spectrométrique, les essais de calibration ont été menés à l'aide d'un dispositif illustré sur la Figure 1. Celui-ci comprend un volume tampon sous agitation magnétique d'environ 3 L, une pompe péristaltique (Masterflex 7796320) et une chambre en PVC contenant la sonde. Le volume total du dispositif est d'environ 5 L. Parallèlement à la mesure par sonde, des prélèvements ont régulièrement été effectués dans le volume tampon et leur teneur en nitrate et nitrite a été analysée à l'aide de kits « Merck Spectroquant ».

Les mesures *in situ* ont été réalisées du 12 au 25 juin 2017. Elles associaient :

- en entrée de l'étage de post-dénitrification : un suivi en ligne des concentrations en ions nitrate / température (WTW, Varion, Etats Unis), oxygène dissous (YSI, 58, Etats Unis) et N_2O dissous (Unisense Environment A/S, Danemark).
- en sortie du biofiltre 3400 : un suivi en ligne des concentrations en ions nitrate / nitrite (Xylem/WTW, Nitra Vis 705 IQ NI, Pays) et N_2O dissous (Unisense A/S, N2O-R, Danemark).

La production de N_2O du biofiltre a été estimée à partir de fraction dissoute seule ; sans considérer la fraction gazeuse, cette dernière étant supposée négligeable (Bollon et al. 2016b). Des essais de comparaison entre la mesure fournie par les sondes et des solutions étalons (concentration \pm écart-type = $0,34 \pm 0,02$ mg-N/L, nombre = 9) ont été réalisés quotidiennement (hors week-end) afin de s'assurer de la validité de leur étalonnage.

Les sondes ont été nettoyées quotidiennement (hors week-end) avec de l'eau distillée. Il s'est avéré que ce nettoyage n'était pas nécessaire, peu de dépôt s'étant formé à leur surface, dû à la faible teneur en MES de l'effluent ($4,44 \pm 1,74$ mg/L, nombre = 9). Par conséquent, une fréquence de nettoyage plus grande, semblable à celle employée pour la maintenance des sondes actuelles de l'exploitation, devrait suffire. Durant cette période, 72 échantillons d'eau filtrée ont été analysés et confrontés aux mesures continues de la sonde spectrométrique. L'analyse des échantillons a été réalisée, le jour même de leur prélèvement, en utilisant le test colorimétrique des kits Hach : nitrite (LCK 341 : 0,015 – 0,6 mg-N/L et LCK 342 : 0,6 – 6 mg-N/L), nitrate (LCK 339 : 0,23 – 13,5 mg-N/L).

L'influence du dosage de méthanol sur la concentration résiduelle des espèces intermédiaires a été évaluée le 21 juin en modifiant le débit de méthanol de sorte à obtenir en entrée du biofiltre un effluent ayant en moyenne les ratios DBO / N-NO₃⁻ appliqué suivants : 1,1 (sous-dosage marqué), 2,4 (sous-dosage modéré) et 3,3 (dosage optimal). Ces ratios ont été estimés à partir des concentrations dynamiques des ions nitrate et oxygène dissous (1 g O₂ = 2,86 g N) en entrée de l'étage de post-dénitrification ainsi que des données de débit de méthanol fournies par l'exploitation. Lors de cette journée, 30 échantillons ont été prélevés et analysés afin de vérifier la qualité de la mesure de la sonde en conditions dynamiques.

1.3. Approches de calibration de la sonde spectrométrique

Considérant que dans les processus de dénitrification, la concentration en ion nitrite est très souvent nettement inférieure à la concentration en nitrate, les essais de calibration de la sonde se sont focalisés sur le nitrite, avec néanmoins une concentration fixée en nitrate. Conformément à la procédure de calibration locale de la sonde, une première étape a consisté en une calibration à deux points, utilisant un point bas et un point haut mesurés par la méthode de référence. Pour le nitrite, le point bas était la concentration en sortie du biofiltre (0,074 mg-N/L) et le point haut après un ajout dosé (2,61 mg-N/L). Dans un deuxième temps, une série d'ajouts dosés sur l'eau initiale pour augmenter [NO₂⁻] par pas approximatifs de 0,1 mg-N/L jusqu'à 1 mg-N/L puis par pas de 0,5 mg-N/L au-delà, afin de déterminer la linéarité de la réponse, sans faire varier la concentration en nitrate. Pour le nitrate, le point bas était la concentration en sortie du biofiltre (0,0 mg-N/L) et le point haut après un ajout dosé (3 mg-N/L).

Ensuite, la sonde a été placée en sortie d'un biofiltre dénitrifiant, et les concentrations en nitrite et nitrate ont été mesurées en ligne. La confrontation avec les mesures en kit a permis de réaliser une nouvelle calibration locale multipoints pour les deux espèces.

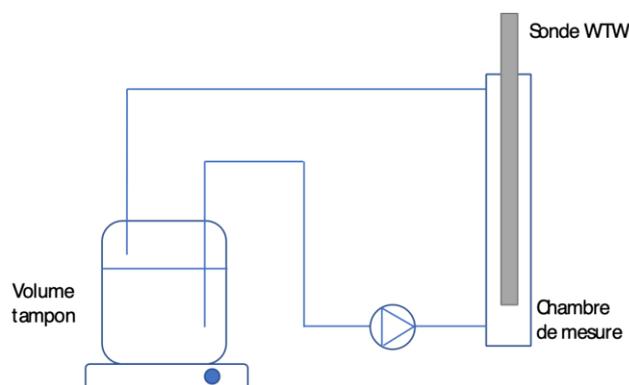


Figure 1 – Dispositif expérimental de calibration en laboratoire

1.3.1 Calibration locale à deux points

Pour certaines sondes commerciales, et ici pour sonde la WTW, les coefficients de cette transformation sont calculés en mettant la sonde en présence de deux concentrations de l'espèce à mesurer, situées aux limites de la gamme de mesure désirée. Par exemple si l'on note [NO₂⁻]_{max} et [NO₂⁻]_{min} les concentrations extrêmes mesurées en laboratoire, on a :

$$[\text{NO}_2^-]_{mes} = f([\text{NO}_2^-]_{\#}) = [\text{NO}_2^-]_{min} + \frac{[\text{NO}_2^-]_{max} - [\text{NO}_2^-]_{min}}{[\text{NO}_2^-]_{\#,max} - [\text{NO}_2^-]_{\#,min}} \left([\text{NO}_2^-]_{\#} - [\text{NO}_2^-]_{\#,min} \right)$$

où les indices *mes* et *#* désignent respectivement la concentration affichée par la sonde et la mesure expérimentale avec des méthodes de référence. On peut vérifier que l'on a $[\text{NO}_2^-]_{min} = f([\text{NO}_2^-]_{\#,min})$ et $[\text{NO}_2^-]_{max} = f([\text{NO}_2^-]_{\#,max})$. Dès l'instant où la sonde a un comportement linéaire (indépendamment de l'effet matrice potentiellement affectant le signal UV), cette transformation permet de la calibrer dans toute la gamme et même au-delà. En pratique, il suffit de rentrer dans le logiciel de la sonde les valeurs extrêmes (min et max) mesurées au laboratoire, celui-ci gérant tout seul la transformation linéaire avec les valeurs brutes de la sonde.

1.3.2 Calibration locale linéaire multipoints

Afin d'augmenter la robustesse de la mesure, une calibration multipoints a été réalisée a posteriori. A l'aide de N paires $([\text{NO}_2^-]_i, [\text{NO}_2^-]_{i,\#})_{i=1,N}$, nous avons effectué une régression linéaire classique pour obtenir un modèle linéaire similaire à celui de la calibration à deux points. Nous ne l'avons pas fait dans le cadre de cette étude, mais ce modèle peut être rentré dans le logiciel de la sonde en associant aux valeurs brutes $[\text{NO}_2^-]_{min,\#}$, $[\text{NO}_2^-]_{max,\#}$ les valeurs $g([\text{NO}_2^-]_{min,\#})$, $g([\text{NO}_2^-]_{max,\#})$.

$$[\text{NO}_2^-]_{mes} = g([\text{NO}_2^-]_{\#}) = \beta_0 + \beta_1 [\text{NO}_2^-]_{\#}$$

Un autre intérêt de la régression linéaire basée sur de nombreuses mesures obtenues avec une méthode de référence est aussi de pouvoir calculer des intervalles de prédiction sur les valeurs qui sont rendues par sonde, ce que ne permet pas la calibration à deux points. Ceci sera illustré ci-dessous.

1.3.3 Calibration multilinéaire

Comme exposé précédemment, la discrimination des ions nitrate et nitrite est particulièrement difficile du fait de l'étalement des spectres et de la proximité des longueurs d'onde des maxima d'absorption de ces deux espèces. C'est pourquoi il n'est pas possible d'obtenir une réponse parfaite dans les gammes de mesure annoncées par les constructeurs (ici WTW) par exemple 0-25 mg-N/L pour NO_2^- et 0-50 mg-N/L pour NO_3^- . En particulier, nous avons noté une mauvaise discrimination pour une concentration faible ou nulle de NO_3^- , la sonde donnant dans ce cas une valeur de $[\text{NO}_3^-]_{\#}$ très proche de $[\text{NO}_2^-]_{\#}$. D'où l'idée de faire une calibration multivariable, en utilisant simultanément les deux valeurs brutes $[\text{NO}_2^-]_{\#}$ et $[\text{NO}_3^-]_{\#}$ pour prédire chacune des valeurs mesurées $[\text{NO}_2^-]_{mes}$ ou $[\text{NO}_3^-]_{mes}$ avec un modèle multilinéaire intégrant les deux paramètres simultanément.

$$[\text{NO}_3^-]_{mes} = g([\text{NO}_3^-]_{\#}) = \beta_0 + \beta_1 [\text{NO}_2^-]_{\#} + \beta_2 [\text{NO}_3^-]_{\#}$$

On voit donc l'intérêt d'avoir accès en temps réel aux valeurs brutes, car ce modèle n'est bien évidemment pas implémenté dans les logiciels des sondes commerciales.

2. Résultats et discussion

2.1 Evaluation de la sonde spectrométrique

2.1.1 Calibration et validation *ex situ*

Sur cette eau prélevée sur le site du SIAAP, la valeur brute donnée par la sonde étant de $[\text{NO}_2^-]_{\#, \text{min}} = 0,15$ mg-N/L, cette dernière a été associée à la valeur $[\text{NO}_2^-]_{\text{min}} = 0,074$ mg-N/L dans le logiciel. La teneur en nitrate était inférieure à 1 mg-N/L.

Un ajout dosé a permis d'obtenir une valeur kit de $[\text{NO}_2^-]_{\text{max}} = 2,61$ mg-N/L associée à la valeur brute $[\text{NO}_2^-]_{\#, \text{max}} = 2,65$ mg-N/L. On notera que les valeurs brutes sont par défaut très correctes dans cette gamme.

Afin de vérifier la linéarité de la sonde entre ces valeurs extrêmes de calibration, nous avons effectué des ajouts dosés sur l'eau initiale. Les résultats sont donnés dans la Figure 2. On constate que la sonde mesure très bien les nitrites dans la gamme testée.

Par contre, la valeur de concentration de nitrate donnée par la sonde n'est pas satisfaisante, car celle-ci n'a cessé d'augmenter de manière complètement corrélée avec les ajouts successifs de nitrite. Nous savions donc par avance que sur le terrain la mesure de nitrate serait incorrecte. Cependant nous avons effectué un ajout dosé de nitrate (3 mg-N/L) afin de renseigner le point haut de cette espèce sur la sonde, en présence d'une concentration moyenne de nitrite (ajout dosé de 1,99 mg-N/L). Nous avons pu constater qu'une teneur élevée en nitrate (3 mg-N/L) ne perturbe pas la mesure des nitrites par la sonde, la valeur de concentration affichée étant de 1,98 mg-N/L.

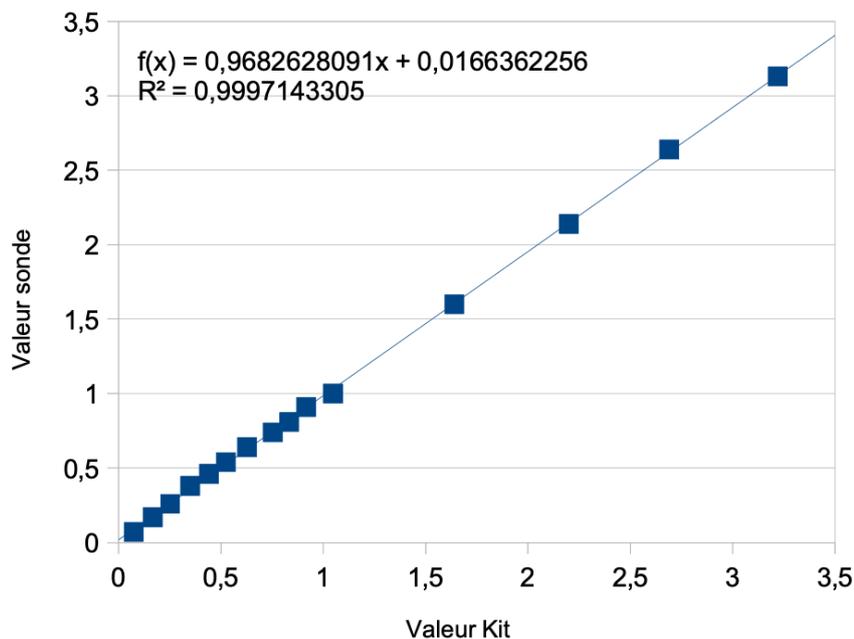


Figure 2 – Diagramme de calibration mesure $[\text{NO}_2^-]$ (concentrations en mg-N/L)

2.1.2 Évaluation *in situ* de la linéarité

Les courbes de validation de la figure 3 montrent que la sonde donne de très bons résultats en termes de linéarité, et ce, malgré deux valeurs aberrantes pour le nitrite (erreur de mesure) et pour des ratios de concentrations $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ très variables, compris entre 0,03 et 2,06. Cela confirme les résultats obtenus en laboratoire sur une base de calibration à deux points pour le nitrite. Ces résultats peuvent être améliorés *a posteriori* comme nous le montrons plus bas.

Par contre pour le nitrate les résultats sont moins bons, spécifiquement pour les basses teneurs en nitrate ; la sonde montre une évidente non-linéarité pour les faibles concentrations en nitrate qui résulte de la corrélation entre les mesures des deux espèces, déjà observée dans les mesures *ex-situ*. Connaissant la cause du problème, pour décorréler le nitrite du nitrate nous avons jugé opportun de réaliser une calibration multilinéaire.

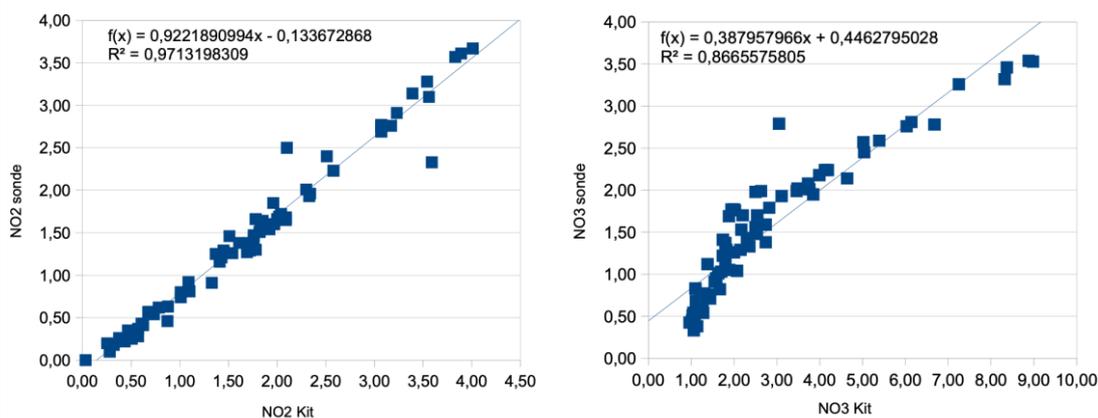


Figure 3 – Courbes de validation sur site $[\text{NO}_2^-]$ (à gauche) et $[\text{NO}_3^-]$ (à droite) (concentrations en mg-N/L)

2.2 Calibration multipoints du nitrite et du nitrate utilisant les mesures *in-situ*

Une calibration multipoints a été effectuée *a posteriori* sur ordinateur en sélectionnant pour chaque espèce 6 données correspondant aux valeurs minimale, moyenne et maximale des concentrations mesurées durant la campagne ainsi que les valeurs brutes données par la sonde. Pour le nitrite il s'agit d'une régression linéaire simple de $[\text{NO}_2^-]$ en fonction de $[\text{NO}_2^-]_{\#}$, donnée par la formule suivante :

$$[\text{NO}_2^-]_{mes} = 0,0779 + 1,059 [\text{NO}_2^-]_{\#}$$

Pour le nitrate, les mêmes données sont utilisées pour réaliser une régression multilinéaire de $[\text{NO}_3^-]$ en fonction de $[\text{NO}_2^-]_{\#}$ et $[\text{NO}_3^-]_{\#}$, qui donne après calcul

$$[\text{NO}_3^-]_{mes} = 0,0781 - 0,7235[\text{NO}_2^-]_{\#} + 0,8584 [\text{NO}_3^-]_{\#}$$

Afin de valider les résultats, les 66 mesures restantes ont ensuite été confrontées aux valeurs calculées par ces deux modèles à partir des valeurs brutes correspondantes.

D'une part, le diagramme de validation (points rouges) sur la gauche de la Figure 4 montre une nette amélioration pour les nitrites par rapport à la calibration à deux points (pente et ordonnée à l'origine). D'autre part, grâce à cette approche multipoints, ce qui n'aurait pas été possible en n'utilisant que deux points haut et bas, nous avons pu calculer des intervalles de prédiction à 95%, qui donnent une incertitude pratiquement identique de 0,2 mg-N/L dans la gamme de mesure 0-4 mg-N/L, ce qui est comparable aux valeurs données

par Rieger et al (2008) pour une sonde d'un autre constructeur.

Le diagramme de validation (points rouges) sur la droite de la Figure 4 montre une amélioration considérable pour les nitrates, car avec le modèle ci-dessus la réponse de la sonde est maintenant linéaire dans toute la gamme. Il est à noter que dans la formule ci-dessus le coefficient devant $[\text{NO}_2]_{\#}$ est négatif et de même magnitude que le coefficient devant $[\text{NO}_3]_{\#}$ ce qui montre que cette valeur brute est une combinaison linéaire nitrate + nitrite. Cela étant, les intervalles de prédiction à 95% donnent une incertitude de l'ordre de 0,5 mg-N/L dans la gamme de mesure 0-9 mg-N/L de nitrate ce qui est de même comparable aux valeurs données par Rieger et al (2008).

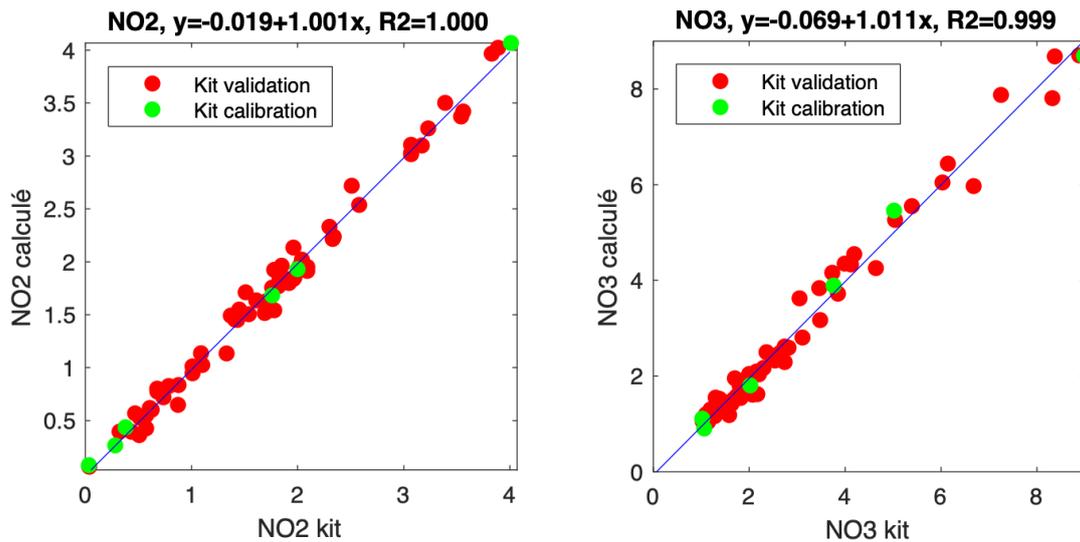


Figure 4 – Courbes de validation $[\text{NO}_2]$ et $[\text{NO}_3]$ après calibration multipoints et multilinéaire (concentrations en mg-N/L)

2.3 Analyse des dynamiques des espèces intermédiaires de la dénitrification

Les concentrations résiduelles en nitrate, nitrite et protoxyde d'azote lors de la période d'étude (hormis le 21 juin) varient de 0 à 7,1 mg-N/L, 0 à 6,5 mg-N/L et 0 à 1,05 mg-N/L, respectivement (Figure 5). Elles étaient en moyenne de 2,4 mg-N/L, 2,7 mg-N/L et 0,36 mg-N/L. Les concentrations mesurées en entrée de l'étage de post-dénitrification pour les ions nitrite ($0,04 \pm 0,02$ mg-N/L, nombre = 10) et protoxyde d'azote ($0,01 \pm 0,009$ mg-N/L) étant très faibles, on peut conclure que leur accumulation dans l'effluent est principalement liée au processus de dénitrification.

On constate également une variation diurne des concentrations en nitrite et protoxyde d'azote liée à celle de la charge appliquée ; avec des pics de concentrations observés en début de soirée (17-20h) et des creux en fin de matinée (11-13h). L'augmentation de la charge appliquée à partir du 15 janvier, engendre une accumulation plus importante des ions nitrite qui passe de $0,08 \pm 0,01$ à $0,19 \pm 0,03$ g N-NO_2^- / g N-NO_3^- éliminé. Il en est de même pour le protoxyde d'azote mais dans des proportions plus faibles : $0,01 \pm 0,001$ à $0,03 \pm 0,005$ g $\text{N-N}_2\text{O}$ / g N-NO_3^- éliminé.

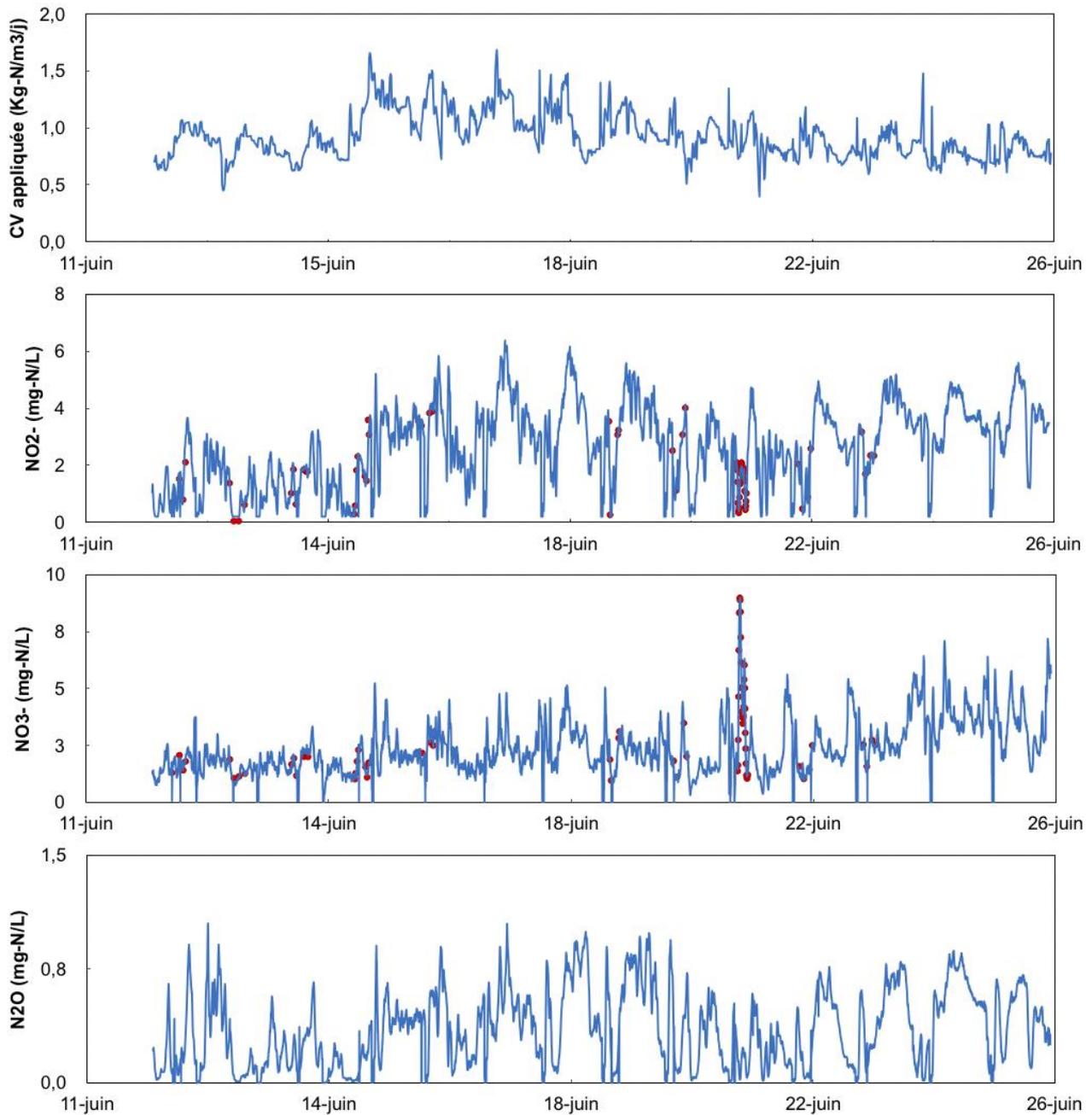


Figure 5 – Evolution temporelle de la charge appliquée en azote et de la concentration résiduelle en nitrate, nitrite et protoxyde d'azote. Les mesures sont indiquées par des points rouges.

La Figure 6 permet d'apprécier la qualité de la réponse de la sonde spectrométrique en conditions dynamiques ainsi que l'évolution de la concentration résiduelle des espèces intermédiaires en fonction du dosage de méthanol.

D'une part, on constate une très bonne restitution des valeurs de référence en nitrite et nitrate dans les marges d'erreur prévues, ce qui gage de la pertinence de l'usage de la sonde pour le contrôle du procédé. D'autre part, on observe une dynamique similaire du nitrite et protoxyde d'azote en fonction du ratio DBO /

N-NO₃⁻ appliqué. En condition de carence marquée en carbone (ratio < 2), la première étape de la dénitrification est fortement ralentie, ce qui se traduit principalement par l'accumulation des ions nitrate dans l'effluent. L'accumulation des espèces intermédiaires est maximale pour les conditions de carence modérée (2 < ratio < 3). A contrario, l'application d'un ratio supérieur à 3 mg-O₂/mg-N, permet d'obtenir le pouvoir réducteur nécessaire pour avoir une dénitrification quasi-complète. Ces résultats sont en accord avec les observations faites à pleine échelle par Rocher et al. (2011b) pour le nitrite et Bollon et al. (2016b) et plus récemment Andalib et al. (2018) pour le protoxyde d'azote.

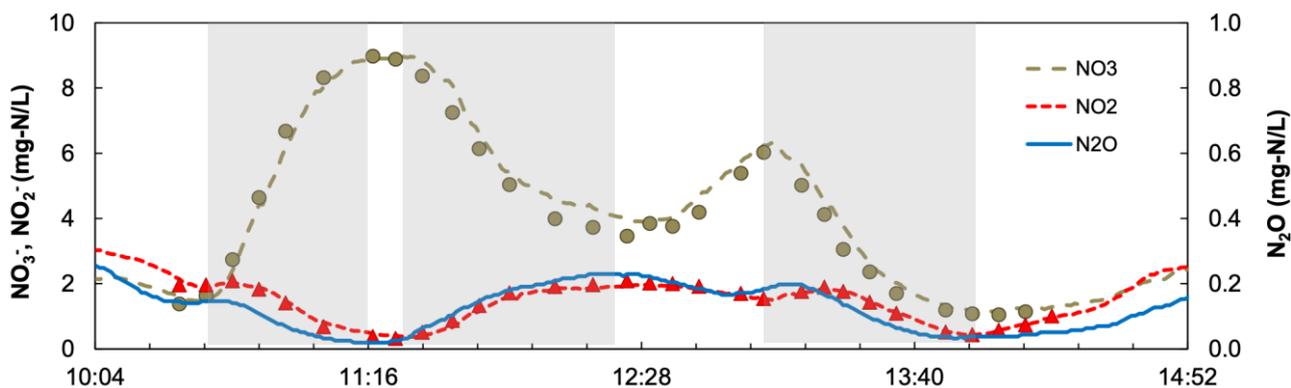


Figure 6 – Influence du dosage de méthanol sur la concentration résiduelle en nitrate, nitrite et protoxyde d'azote (suivi du 21 juin 2017).

Les encadrés grisés indiquent les périodes pour lesquelles des paliers relativement stables de DBO/N-NO₃-appliqué ont été obtenus (de gauche à droite : 1,1 – 2,4 – 3,3 g-O₂/g-N).

La figure 7 présente la corrélation entre la concentration résiduelle en protoxyde d'azote et celle en azote oxydé (NO_x) et en ions nitrite. Les données employées ont été moyennées sur une durée de 100 minutes correspondant à 3 fois le temps de séjour hydraulique moyen des biofiltres durant la période d'étude. Il est à préciser également que les périodes transitoires d'arrêt et de redémarrage du biofiltre ont été retirées du jeu de données.

Les résultats indiquent une meilleure corrélation du protoxyde d'azote avec le nitrite ($R^2 = 0,72$) comparativement à la somme nitrite + nitrate ($R^2 = 0,52$). Ce résultat est logique puisque le nitrite est le précurseur du protoxyde d'azote dans la chaîne de dénitrification. Cela implique qu'un contrôle du dosage de méthanol sur le nitrite, au lieu du NO₃⁻ ou NO_x, permettrait certainement de maintenir et stabiliser des concentrations résiduelles plus faibles de l'ensemble des espèces intermédiaires de la chaîne de dénitrification.

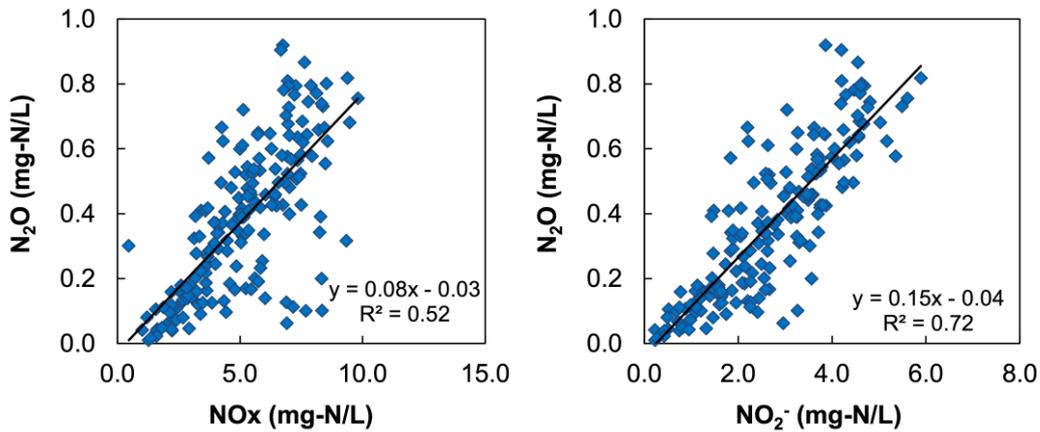


Figure 7 – Corrélation entre la concentration en protoxyde d’azote et celle en azote oxydé et en ions nitrite (données moyennées sur 100 minutes, nombre de points = 182)

Conclusion

Les travaux réalisés dans le cadre de cette étude indiquent qu’avec une méthode de calibration différenciée pour les nitrites et les nitrates, il est possible de mesurer simultanément mais indépendamment le nitrite dans la gamme 0-5 mg-N/L avec une précision de 0,2 mg-N/L et le nitrate dans la gamme 0-10 mg-N/L avec une précision de 0,3 à 0,4 mg-N/L, gammes qui correspondent aux caractéristiques des effluents en sortie des biofiltres dénitrifiants de la station de Seine de Centre durant la période de l’étude. La sonde WTW et les modèles de calibration pourraient permettre d’alimenter un système de régulation / contrôle du procédé de dénitrification en temps réel.

En pratique, pour un usage à long terme, il paraît judicieux d’entretenir la calibration de haut niveau grâce à des mesures de référence faites dans l’idéal une fois par jour voire avec une fréquence supérieure.

Remerciements

Cette étude a été réalisée et financée par le programme de recherche Mocopée et l’agence nationale de recherche (ANR-15-CE04-0014-02). Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement M Olivier Floch de Xylem/WTW pour le prêt de la sonde spectrométrique et le soutien au développement de ce travail. Ils remercient également les exploitants de la station de Seine Centre ainsi que le service Process pour leur aide précieuse à la mise en place et à la réalisation des essais. Merci également à S. Pageot, D. Delage et J. Fiat (Irstea) pour leur contribution à l’acquisition de données.

Bibliographie

- ANDALIB M., TAHER E., DONOHUE J., LEDWELL S., ANDERSEN M. H. AND, SANGREY K. (2018) : « Correlation between nitrous oxide (N₂O) emission and carbon to nitrogen (COD/N) ratio in denitrification process: a mitigation strategy to decrease greenhouse gas emission and cost of operation » *Water Science and Technology*; 77(2): 426-38.
- BISWAS S., CHOWDHURY B., RAY B.C. (2004) : « A novel spectrofluorimetric method for the ultra trace analysis of nitrite and nitrate in aqueous medium and its application to air, water, soil and forensic samples » *Talanta*; 64(2): 308-12.
- BOLLON J., FILALI A., FAYOLLE Y. AND GILLOT S. (2016a) : *Mesure in situ des émissions de N₂O dans les procédés de traitement des ERUs (synthèse des résultats des campagnes de mesure)*. Rapport final. 14 p. Disponible en ligne : http://oai.afbiodiversite.fr/cindocoai/download/996/1/2015_159.pdf 869Ko
- BOLLON J., FILALI A., FAYOLLE Y., GUERIN S., ROCHER V. AND, GILLOT S. (2016b) : « Full-scale post denitrifying biofilters: sinks of dissolved N₂O? » *Science of The Total Environment*; 563-564: 320-8.
- CAPELO S., MIRA F., DE BETTENCOURT A.M. (2007) : « In situ continuous monitoring of chloride, nitrate and ammonium in a temporary stream: comparison with standard methods » *Talanta*; 71: 1166-71.
- DAELMAN M. R. J., VAN VOORTHUIZEN E. M., VAN DONGEN L. G. J. M., VOLCKE E. I. P. AND, VAN LOOSDRECHT M. C. M. (2013) : « Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment – results from a long-term study » *Water Science and Technology*; 67(10): 2350-5.
- KOSONEN H., HEINONEN M., MIKOLA A., HAIMI H., MULAS M., CORONA F. AND, VAHALA R. (2016) : « Nitrous Oxide Production at a Fully Covered Wastewater Treatment Plant: Results of a Long-Term Online Monitoring Campaign » *Environmental Science & Technology*; 50(11): 5547-54.
- LEGNEROVA Z., SOLICH P., SKLENAROVA H., SATINSKY D., KARLICEK R. (2002) : « Automated simultaneous monitoring of nitrate and nitrite in surface water by sequential injection analysis » *Water Research*; 36(11): 2777-83.
- NIEDZIELSKI P., KURZYCA I., SIEPAK J. (2006) : « A new tool for inorganic speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples » *Analytical Chimica Acta* ; 577(2): 220-4.
- RIEGER L., VANROLLEGHEM P.A., LANGERGRABER G., KAELIN D., SIEGRIST H. (2008) : « Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate » *Water Science and Technology*; 57(10): 1563-9.
- ROCHER V., LAVERMAN A. M., GASPERI J., AZIMI S., GUÉRIN S., MOTTELET S., VILLIÈRES T. AND, PAUSS A. (2015) : « Nitrite accumulation during denitrification depends on the carbon quality and quantity in wastewater treatment with biofilters » *Environmental Science and Pollution Research*; 22(13): 10179-88.
- ROCHER V., MECHE P., ECHDAOUI S., PAFFONI C., GONCALVES A. AND, AZIMI S. (2011a) : « Conditions d'apparition des nitrites lors de la dénitrification des eaux usées par biofiltration 3. Importance des apports en phosphore » *Eau, l'Industrie, les Nuisance*; 344: 398-404.
- ROCHER V., PAFFONI C., GONCALVES A., ECHDAOUI S., AZIMI S. AND, PAUSS A. (2011b) : « Conditions d'apparition des nitrites lors de la dénitrification des eaux usées par biofiltration 2. Importance des

apports en substrat carboné » *Eau, l'Industrie, les Nuisance*; 344: 389-397.

ROCHER V., PAFFONI C., GONCALVES A., RIAND C. AND, AZIMI S. (2011c) : « Conditions d'apparition des nitrites lors de la dénitrification des eaux usées 1. Importance de la charge azotée appliquée » *Eau, l'Industrie, les Nuisance*; 344: 384-388.

VASILAKI V., MASSARA T. M., STANCHEV P., FATONE F. AND, KATSOU E. (2019) : « A decade of nitrous oxide (N₂O) monitoring in full-scale wastewater treatment processes: A critical review » *Water Research*; 161: 392-412.

WANG Q.-H., YUB L.-J., LIU Y., LIN L., LU R., ZHU J., HE L. ,LU Z-L. (2017) : « Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate : A review » *Talanta*; 165 :709-20.

WILLIS J. L., AL-OMARI A., BASTIAN R., BROWER B., DEBARBADILLO C., MURTHY S., PEOT C. AND , YUAN Z. (2017) : « A greenhouse gas source of surprising significance: anthropogenic CO₂ emissions from use of methanol in sewage treatment » *Water Science and Technology*; 75(9): 1997-2012.

YUE X.-F., ZHI-QI Z., HONG-TAO Y. (2004) : « Flow injection catalytic spectrophotometric simultaneous determination of nitrite and nitrate » *Talanta*; 62(1): 97-101.

ZATAR N.A., ABU-EID M.A., EID A.F. (1999) : « Spectrophotometric determination of nitrite and nitrate using phosphomolybdenum blue complex » *Talanta*; 50(4): 819-26.

ZUO Y., WANG C., VAN T. (2006) : « Simultaneous determination of nitrate and nitrite in dew, rain, snow and lake water samples by ion-pair high-performance liquid chromatography » *Talanta*; 70(2) : 281-5 .