

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

Hoai Nam Pham\* - Vincent Rocher\*\* - Stéphane Mottelet\* - Sam Azimi\*\* - Catherine Paffoni\*\* - Olivier Schoefs\* - Florence Meunier\*\* - Sabrina Rechdaoui\*\* - André Pauss\*

Université de Technologie de Compiègne\*  
Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne\*\*

11 mai 2011/STIC2011

# Plan de la présentation

- Directive Cadre Européenne sur l'eau
- Mesure des concentrations en nitrate et nitrite par UV
- Dispositif expérimental
- Identification de composés à partir de spectres UV
- Méthode PCR à deux classes
- Applications
- Conclusion

# Directive Cadre Européenne sur l'eau

Obligation aux états membres de restaurer le bon état écologique et chimiques des masses d'eau superficielle avant 2015

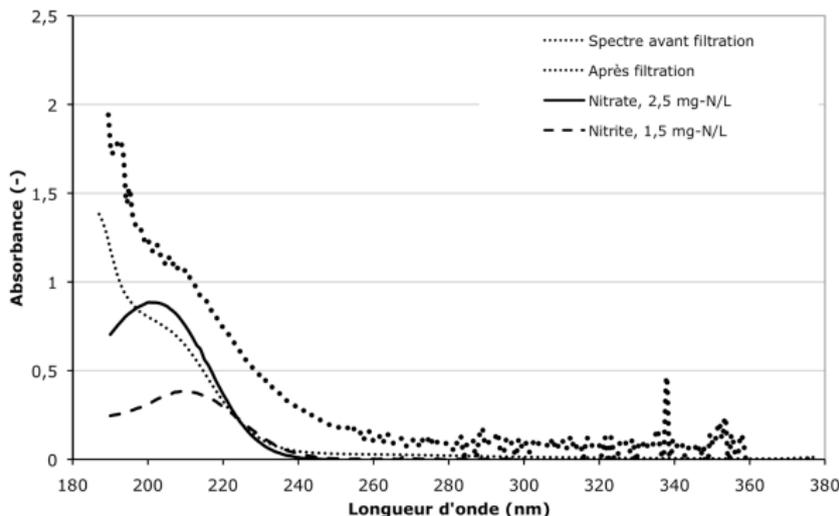
## Annexe 4 : état écologique des cours d'eau - paramètres physico-chimiques généraux

Paramètres par élément de qualité	Limites des classes d'état				
	très bon	bon	moyen	médiocre	mauvais
<b>Bilan de l'oxygène</b>					
oxygène dissous (mg O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> )	8	6	4	3	
taux de saturation en O <sub>2</sub> dissous (%)	90	70	50	30	
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> )	3	6	10	25	
carbone organique dissous (mg C.l <sup>-1</sup> )	5	7	10	15	
<b>Température</b>					
eaux salmonicoles	20	21.5	25	28	
eaux cyprinicoles	24	25.5	27	28	
<b>Nutriments</b>					
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .l <sup>-1</sup> )	0.1	0.5	1	2	
phosphore total (mg P.l <sup>-1</sup> )	0.05	0.2	0.5	1	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .l <sup>-1</sup> )	0.1	0.5	2	5	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .l <sup>-1</sup> )	0.1	0.3	0.5	1	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .l <sup>-1</sup> )	10	50	*	*	

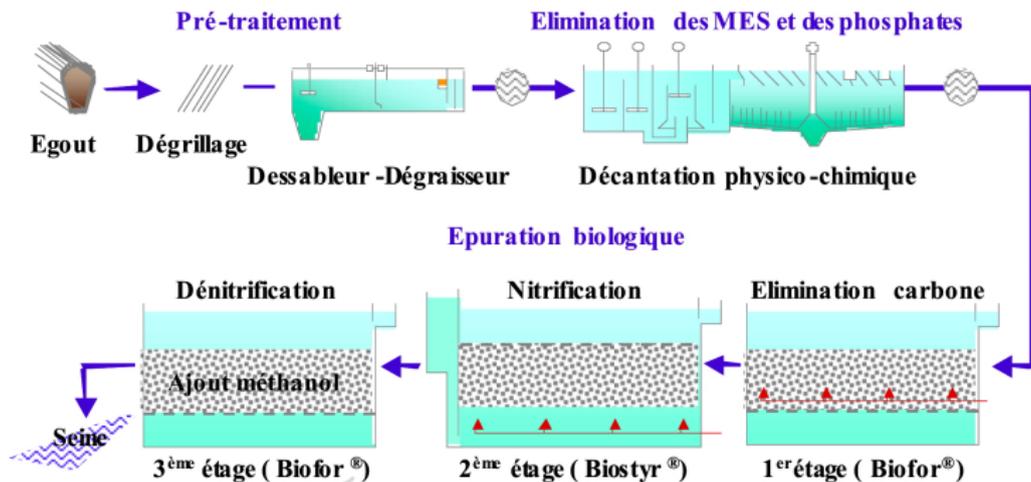
Guide technique «Evaluation de l'état des eaux douces de surface de métropole» mars 2009, Ministère de l'Ecologie, de l'énergie, du développement durable et de l'Aménagement du territoire

# Mesure des concentrations en nitrate et nitrite par UV

- Nitrates peuvent être assez facilement estimés (un pic net avec un maximum à 205 nm)
- Nitrites peuvent également être estimés (pic important avec un maximum à 211 nm)
- nitrification/dénitrification : larges concentrations de nitrates et nitrites, les deux ions en mélange interfèrent et leur discrimination est difficile



# Dispositif expérimental



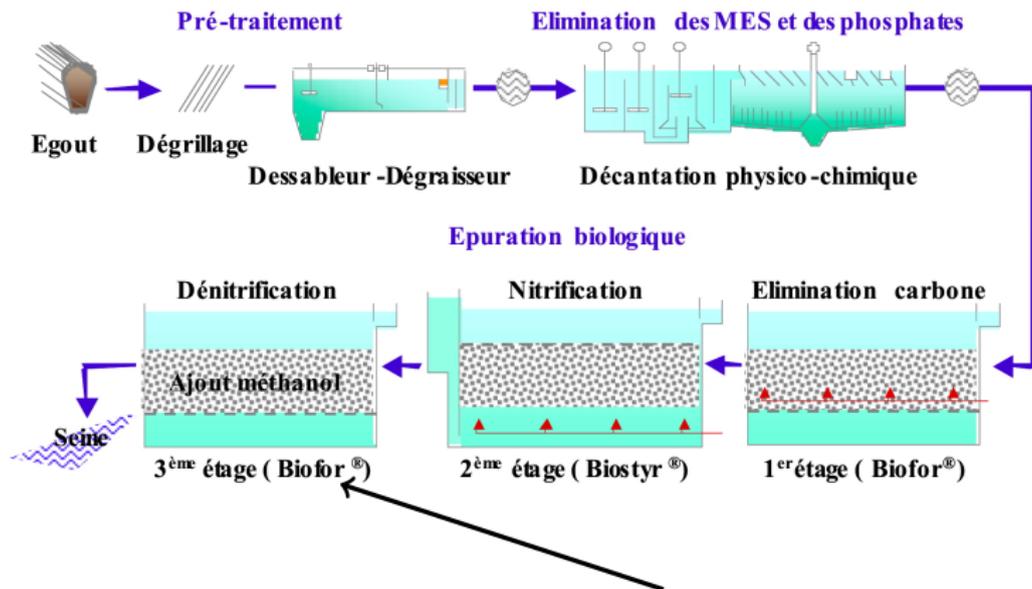
## Station d'épuration Seine Centre

- mise en service en 1998
- 800 000 habitants ( $240\,000\text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )

## Implantation de la STAC-HR

- nitrates
- nitrites
- peu de matières organiques

# Dispositif expérimental



## Station d'épuration Seine Centre

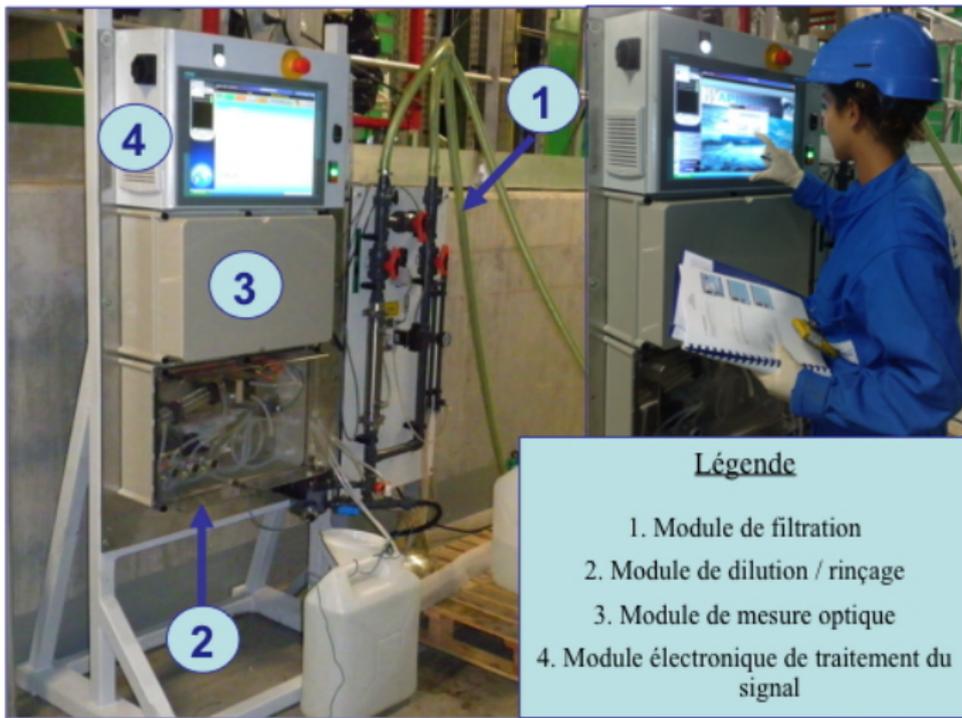
- mise en service en 1998
- 800 000 habitants ( $240\,000\text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )

## Implantation de la STAC-HR

- nitrates
- nitrites
- peu de matières organiques

# Dispositif expérimental

STAC HR



SIAAP

Service public de l'assainissement francilien

S. Mottelet, A. Pauss (UTC)

Estimation nitrates et nitrites

utc  
Université de Technologie  
Compiègne

6 / 15

# Identification de composés à partir de spectres UV

Logiciel UV-PRO

## Contexte

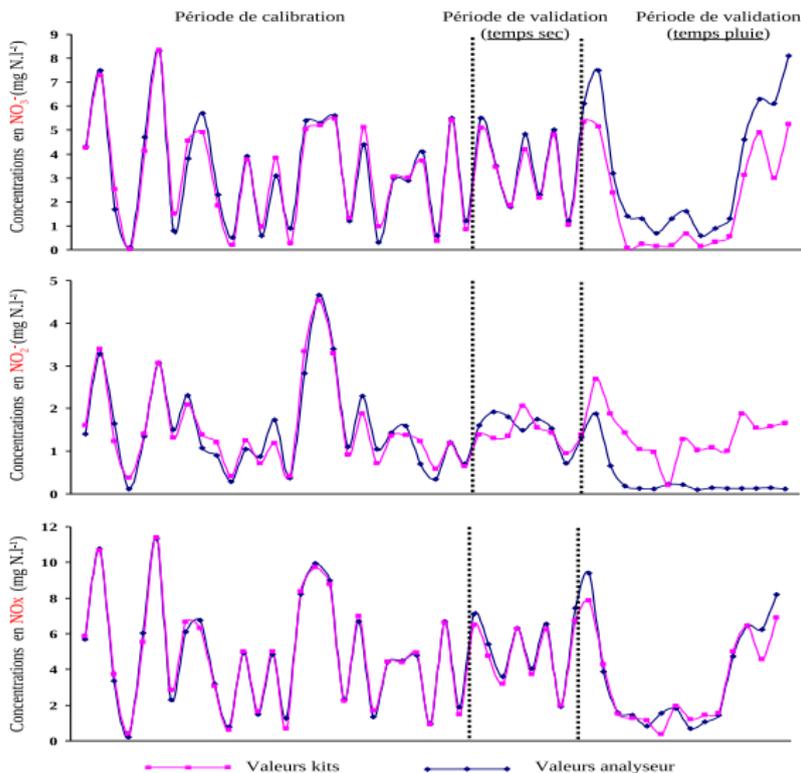
- Loi de Beer-Lambert : relation linéaire entre l'absorbance et la concentration d'une espèce
- Hypothèse : mélange linéaire dans le cas de plusieurs espèces

## Principe de la méthode d'identification UV-PRO

- Le spectre UV d'un échantillon est considéré comme une combinaison linéaire de spectres de référence
- La combinaison d'un petit nombre de spectres de référence permet de reconstituer le spectre UV d'un échantillon inconnu
- Méthode mathématique pas documentée/justifiée
- Pas de validation croisée pour le choix du nombre de facteurs

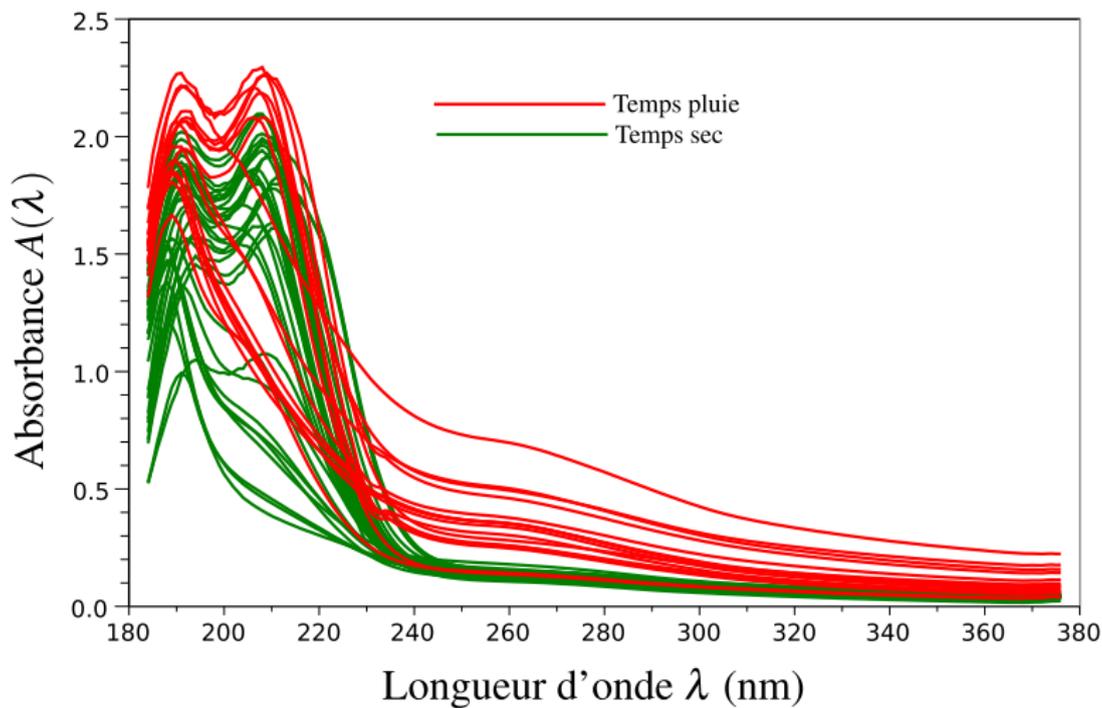
# Identification de composés à partir de spectres UV

## Validation du modèle obtenu UV-PRO



# Méthode PCR à deux classes

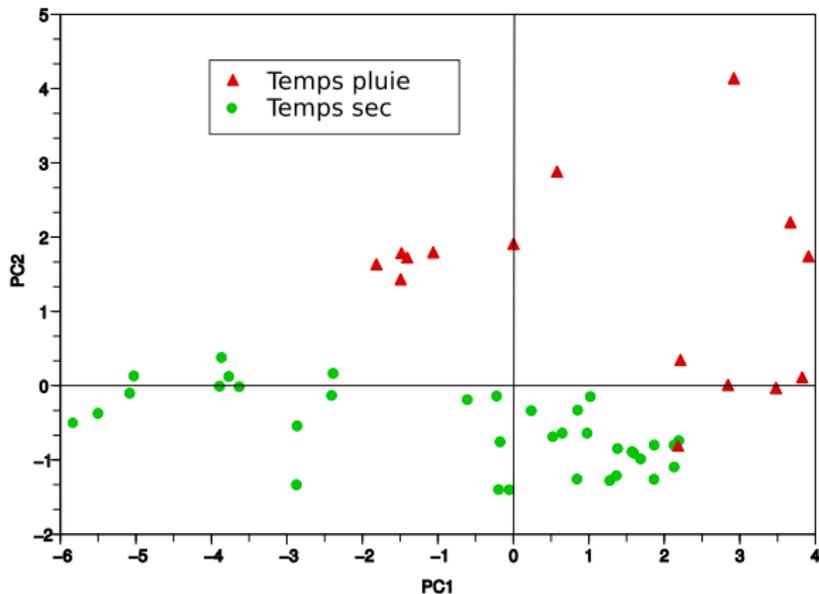
Spectres de l'ensemble de calibration



# Méthode PCR à deux classes

## Classification

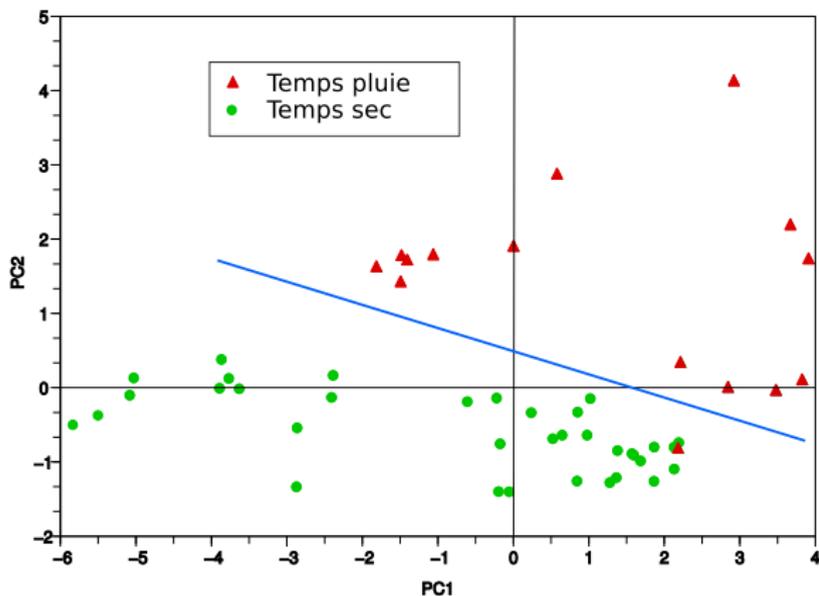
- Analyse en Composantes Principales des spectres



# Méthode PCR à deux classes

## Classification

- Analyse en Composantes Principales des spectres



# Méthode PCR à deux classes

## Discrimination

Q statistic : N.D. Tracy, J.C. Young, and R.L. Mason, *Multivariate control charts for individual observations*, Journal of Quality Control, 24, 1992.

$P_1, P_2$  : matrices des  $k$  premiers facteurs pour chaque classe  $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$

$X$  : un spectre à classer

$$Q_i = \|(I - P_i P_i^T)X\|^2, \quad i = 1, 2$$

$$Q_1 > S_\alpha \text{ et } Q_2 > S_\alpha \Rightarrow \text{Outlier}$$

$$Q_1 < Q_2 \Rightarrow X \in \mathcal{C}_1, \quad Q_1 > Q_2 \Rightarrow X \in \mathcal{C}_2$$

Validation croisée  $\rightarrow$  : optimum pour  $k = 2$ .

## Régression

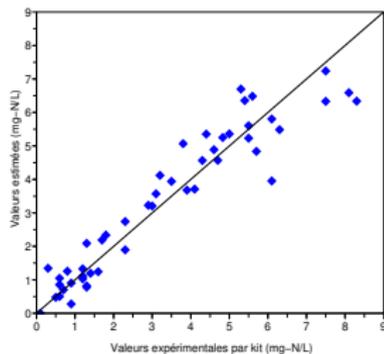
Un modèle PCR pour chaque classe. Validation croisée  $\rightarrow$  : optimum pour  $k = 5$  facteurs.

# Méthode PCR à deux classes

## Résultats

### 1 classe

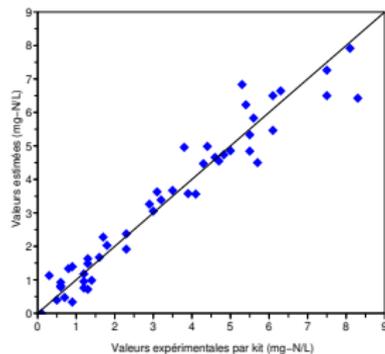
Calibration PCR à une classe – Nitrate – R<sup>2</sup>=0.899960



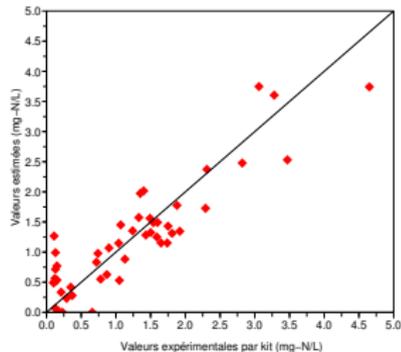
$\text{NO}_2^-$

### 2 classes

Calibration PCR à deux classes – Nitrate – R<sup>2</sup>=0.938331

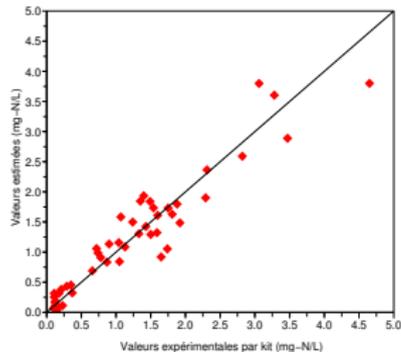


Calibration PCR à une classe – Nitrite – R<sup>2</sup>=0.805240



$\text{NO}_3^-$

Calibration PCR à deux classes – Nitrite – R<sup>2</sup>=0.905389



SIAAP

Service public de l'assainissement fon

# Méthode PCR à deux classes

## Perspectives de la méthode

- Amélioration des résultats intra-classe

B. Nadler and R. R. Coifman (2005), *The prediction error in CLS and PLS : the importance of feature selection prior to multivariate calibration*, J. Chemometrics

L'erreur moyenne de prédiction *MSEP* est proportionnelle à

$$1 + \frac{c_1}{n} + c_2 \frac{\sigma^2 p^2}{n^2}$$

$p$  : nombre de longueurs d'ondes pour la mesure de l'absorbance

$n$  : nombre de spectres dans l'ensemble de calibration

$\sigma$  : écart-type pour chaque fréquence

- Classification automatique + utilisation des données censurées

# Conclusion

- En conditions stables, estimation simultanée nitrates et nitrites satisfaisante.
- Besoin d'une méthode plus robuste en conditions variables.
- Le mode de régulation actuel des stations est inadapté au respect de la norme.