



HAL
open science

Du concept à l'application de la mesure environnementale non paramétrique

Estelle Baurès, Marie-Florence Pouet, Estelle Dupuit, Olivier Thomas

► To cite this version:

Estelle Baurès, Marie-Florence Pouet, Estelle Dupuit, Olivier Thomas. Du concept à l'application de la mesure environnementale non paramétrique. *Environnement, Ingénierie & Développement*, 2002, N°25 - 1er Trimestre 2002, pp.28-34. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2345 . hal-03178566

HAL Id: hal-03178566

<https://hal.science/hal-03178566v1>

Submitted on 23 Mar 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

DU CONCEPT À L'APPLICATION DE LA MESURE ENVIRONNEMENTALE NON PARAMÉTRIQUE

EXEMPLE DE L'ÉTUDE D'UN RÉSEAU D'ASSAINISSEMENT INDUSTRIEL

Baurès Estelle, Pouet Marie-Florence, Dupuit Estelle, Thomas Olivier
Laboratoire génie de l'environnement industriel, École des mines d'Alès

L'exploitation directe de signaux analytiques peut, sans donner lieu à un résultat de mesure, conduire à l'obtention d'informations utiles concernant par exemple la caractérisation d'un milieu environnemental. Cette démarche est celle de la mesure non paramétrique qui permet rapidement et simplement de compléter les informations données par des méthodes analytiques classiques. Une application concernant l'étude du réseau d'assainissement industriel d'une raffinerie est présentée dans cet article. L'étude de la variabilité qualitative globale de l'effluent le long du réseau, réalisée par l'exploitation des faisceaux de spectre d'absorption UV, montre que celle-ci diminue de la sortie des unités vers le rejet des effluents traités.

A complementary approach of environmental analytical chemistry is presented in this paper. The non parametric measurement (NPM) concept is based on the direct exploitation of an analytical signal (absorbance, intensity, potential, ...) without parameter calculation, leading to the simple characterisation of the studied sample. For example, the existence of a direct isobestic point for a set of absorption spectra (point where spectra cross together) shows that the global quality of the medium is conserved and is in equilibrium between two given states (without considering non absorbing species). From the calculation of the ratio of (1) the number of spectra crossing at a given isobestic point, on (2) the total number of spectra, the global quality variability can be simply estimated, without any knowledge of the medium composition. After the explanation of the NPM concept, the study of an industrial wastewater network in a refinery site is presented. Starting from the sampling of wastewater along a network branch, the calculation of variability is carried out with the study of isobestic points after normalisation (in order to take the dilution effect into account). The examination of UV spectra shape brings complementary qualitative information. Moreover, the quantitative exploitation of spectra is obviously possible, namely by the use of a deconvolution method. Limiting the application to the results of NPM, the study shows that the global variability decreases from the process units to the outlet of the wastewater treatment plant (end of pipe).

INTRODUCTION : VERS LA PRISE EN COMPTE DE NOUVELLES INFORMATIONS

L'une des questions essentielles à se poser tout d'abord est de savoir pourquoi l'on mesure. D'une façon schématique on peut dire que l'on fait une mesure soit pour prendre une décision, soit pour accroître la connaissance relative au milieu ou au phénomène étudié. Dans le domaine environnemental, la mesure intervient principalement dans le cadre d'une réglementation, d'un contrôle de procédé ou d'un diagnostic. Plus précisément, caractériser un milieu ou un déchet revient à mettre en œuvre des opérations telles que la mesure de paramètres (en général de nature physique, ex. : Température, pH...), l'analyse de composés spécifiques ou globaux (de nature chimique, ex. : nitrates, DCO...) ou le test de propriétés (de nature diverse, ex. : biodégradabilité, agressivité...). Ces différentes opérations sont le plus souvent référencées dans des textes normatifs ou des documents reconnus. La complexité de l'approche est cependant simplifiée dans un contexte réglementaire ou contractuel, puisque les « paramètres » à mesurer sont généralement précisés.

Il n'en est pas de même pour les autres besoins métrologiques comme ceux liés au contrôle de procédés, au diagnostic rapide ou à la connaissance d'un phénomène ou d'un milieu. L'usage de méthodes de référence, bien que très répandu, n'est plus indispensable et la tendance est de les substituer par des procédures alternatives (par rapport à des méthodes de référence), également appelées méthodes rapides équivalentes. Les méthodes alternatives sont souvent utilisées dans la mesure en continu, lorsqu'elle est possible, et dans les procédures d'analyse chimique qualitative qui permettent de détecter la présence ou l'absence d'un composé particulier. Ces méthodes concernent des paramètres physiques, chimiques ou biologiques.

Les mesures non paramétriques permettent également de répondre à certains de ces besoins. Par exemple, la détection d'une variation de qualité, en cas de pollution accidentelle, ou l'estimation de la stabilité d'un milieu ne nécessitent pas la connaissance de paramètres classiques (concentrations de constituants par exemple).

L'objet de ce travail est de présenter ce nouveau concept et de montrer son intérêt dans la métrologie environnementale, au travers de l'étude d'un réseau d'assainissement industriel à l'aide de la spectrophotométrie UV.

CONCEPT ET OUTILS

Par analogie avec les tests statistiques non paramétriques utilisés dans la démarche, une mesure non paramétrique n'a pas de relation directe avec un paramètre (physico-chimique généralement). Il s'agit d'une procédure directe qui, à partir d'un signal analytique (électrique le plus souvent) conduit à l'obtention d'une information relative à une propriété ou à une caractéristique. En règle générale (et en l'absence de mesure non paramétrique adéquat), cette information requiert la connaissance de différents paramètres et donc nécessite de nombreuses mesures classiques. La Figure 1 résume le positionnement de la mesure non paramétrique dans la démarche générale.

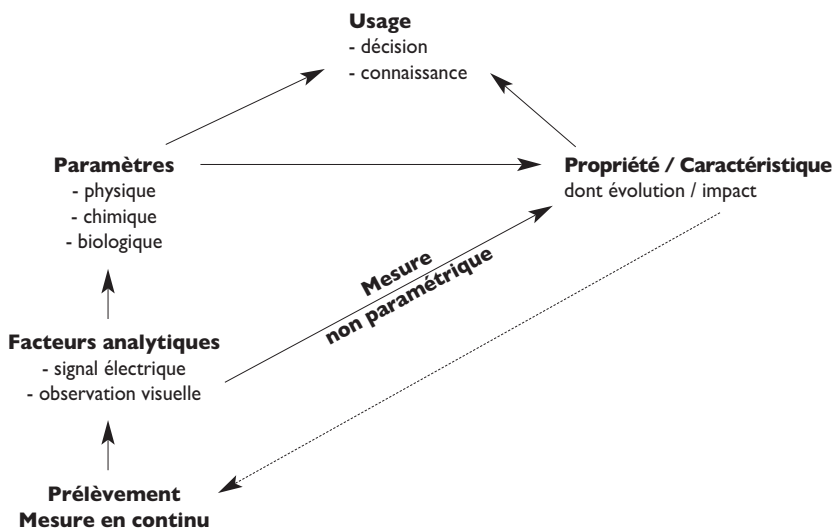


Figure 1 : Positionnement de la mesure non paramétrique

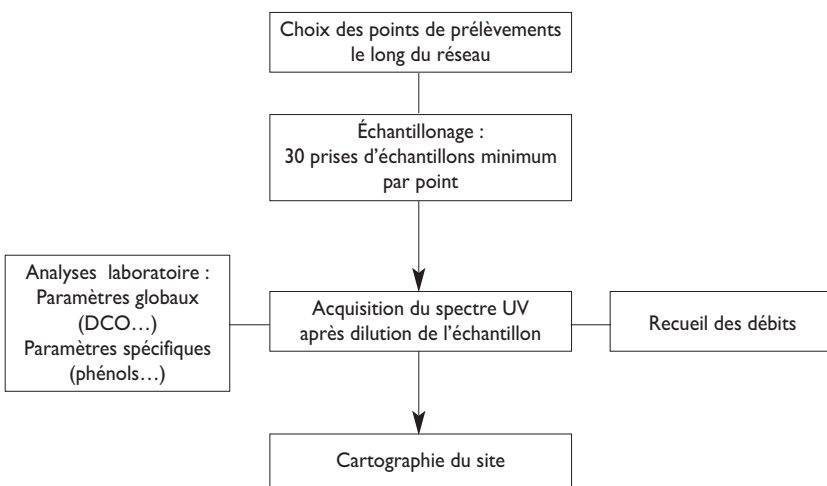


Figure 2 : Diagnostic d'un réseau : démarche générale

Prétraitement des données et outils statistiques

L'exploitation d'un signal analytique peut être faite en utilisant quelques méthodes simples comme :

- la normalisation des données initiales (signal électrique par exemple),
- la dérivation numérique de la série de données si celle-ci s'y prête (avec une préférence pour l'ordre 2 pour des données spectroscopiques),
- des calculs simples sur les données (ex. rapport d'absorbance),
- le calcul d'un écart-type estimé et du coefficient de variation apparent associé.

De plus, compte-tenu de la nature des résultats recherchés et du nombre de données initiales, la connaissance de la loi de distribution statistique sous jacente n'est pas évidente. Des tests statistiques non paramétriques simples peuvent alors également être appliqués notamment sur des séries de données multiples :

- test de détection de valeur aberrante (test de Dixon pour de petites séries par exemple),
- test du rang destiné à vérifier l'ordre des données (adapté également pour de petites séries).

Méthode de mesure

Une mesure non paramétrique ne se réfère pas, a priori, à un paramètre précis, mais suppose évidemment qu'il existe une relation qualitative (non identifiée) entre les données de base et l'information recherchée. Les méthodes de mesure ou d'analyse possibles sont celles qui donnent des résultats multiples (comme par exemple les méthodes spectroscopiques), qui sont difficilement exploitables sans connaissance approfondie du phénomène.

Différentes méthodes analytiques peuvent être envisagées (spectroscopie d'absorption, d'émission, de fluorescence ou méthodes électrochimiques d'analyse, par exemple), parmi lesquelles la spectrophotométrie UV. Dans ce cas particulier, il est en effet connu que la forme d'un spectre UV est déterminée par la composition du milieu [Thomas et al., 1993, Thomas et Burgess, 2002]. Le Tableau 1 présente les propriétés ou caractéristiques accessibles par la spectrophotométrie UV.

Tableau I : Mesures non paramétriques basées sur la spectrophotométrie UV

Milieu	Caractéristique	Principe	Paramètres nécessaires	Référence
Eau naturelle	Dilution rejet	Etude des points isobestiques (PI)	Débit, conc. au choix	El Khorassani et al., 1998
Effluent urbain	Transport solide	Etude approfondie des différences de spectres	MES, granulométrie	Vaillant et al., 1999
Effluent urbain	Vieillessement échantillon	Déconvolution	MES, détergents, ...	Pouet et al., 1999
Effluent industriel	Variabilité qualitative	Etude des PI (spectres normés)	Conc. composés organiques et minéraux	Baurès et al., 2002
Effluent industriel	Traitabilité	Calcul du facteur de structuration	Tests de traitabilité	Muret et al., 2000
Effluent industriel	Composition globale	Comparaison de spectres	Conc. composés organiques et minéraux	El Khorassani et al., 1999
Sol contaminé	Stabilité, évolution	Rapport d'absorbance	Conc. composés concernés (ex HAP)	Crône, 2000

EXEMPLE DE MESURE NON PARAMÉTRIQUE : ESTIMATION DE LA VARIABILITÉ QUALITATIVE D'EFFLUENTS INDUSTRIELS DANS UN RÉSEAU D'ASSAINISSEMENT

Démarche générale

L'étude de la variabilité des flux sur un réseau d'assainissement demande l'acquisition d'un nombre relativement important de données (spectres UV et paramètres globaux et/ou spécifiques correspondants tels que MES, DCO, sulfures et phénols...). Ces données sont acquises sur des échantillons moyens de 24 heures (si nécessaire à partir d'un prélèvement asservi au débit) et à partir d'échantillons instantanés. Les fonctionnements des différentes unités de production doivent être pris en compte afin d'avoir une bonne représentativité de l'activité du site. La figure 2 schématise la démarche générale dont le premier objectif est de cartographier le site.

La connaissance de la variabilité qualitative des effluents industriels est nécessaire pour optimiser les procédés de traitement des flux. L'adaptation, par exemple, du point de fonctionnement d'une opération unitaire et notamment d'un procédé biologique passe en effet par une maîtrise de la variabilité d'un effluent. La connaissance de la variabilité est également importante pour détecter un incident.

En pratique, les paramètres quantitatifs ne sont pas toujours suffisants pour représenter la variabilité d'un effluent et ainsi discriminer une situation anormale d'une situation normale.

C'est pourquoi il est apparu intéressant de développer un outil permettant, à partir d'un ensemble de signaux de représenter la variabilité qualitative. L'exploitation simple d'un ou de plusieurs spectres UV [Vaillant et al., 2002] peut conduire à un ensemble d'informations qualitatives permettant de comparer des flux ou de mettre en évidence des signes caractéristiques et ainsi de détecter des situations

anormales. Parmi ces méthodes d'exploitation des spectres UV, la recherche de points isobestiques (point de concours de plusieurs spectres) apparaît comme un élément intéressant pour détecter la modification de la qualité d'un effluent.

Définition de la variabilité

La présence d'un point isobestique latent est une information qualitative qui doit être codifiée de manière à être facilement exploitable. C'est ainsi qu'en considérant que, tout spectre ne passant pas par un point isobestique (PI) est le spectre d'un effluent anormal, la variabilité d'un effluent est définie suivant la relation :

$$V = \left(1 - \frac{N_{pi}}{N_t} \right) \times 100 \quad (1)$$

Avec :

V = Variabilité de l'effluent (en %)

N_t = Nombre total de spectres représentatifs de l'effluent étudié

N_{pi} = Nombre de spectres passant par le point isobestique

Précisons que la recherche de point(s) isobestique(s) est effectuée selon la procédure présentée en annexe.

Application à l'étude d'un site industriel

Le site étudié est une partie d'un site pétrochimique. La Figure 3 présente les différents points de prélèvement du réseau étudié. Ces points sont numérotés de 1 à 6. (Cf figure 3 page suivante).

Le tableau 2 rassemble les caractéristiques physico-chimiques moyennes de chaque flux étudié. L'augmentation de la concentration en NH₄⁺ à l'entrée du bac de décantation et celle du débit en entrée des filtres à sable s'expliquent par l'arrivée aléatoire de flux polluants en provenance d'autres unités de production.

L'efficacité d'abatement de la charge polluante est supérieure à 70 % sauf pour l'azote ammoniacal, la nitrification n'étant

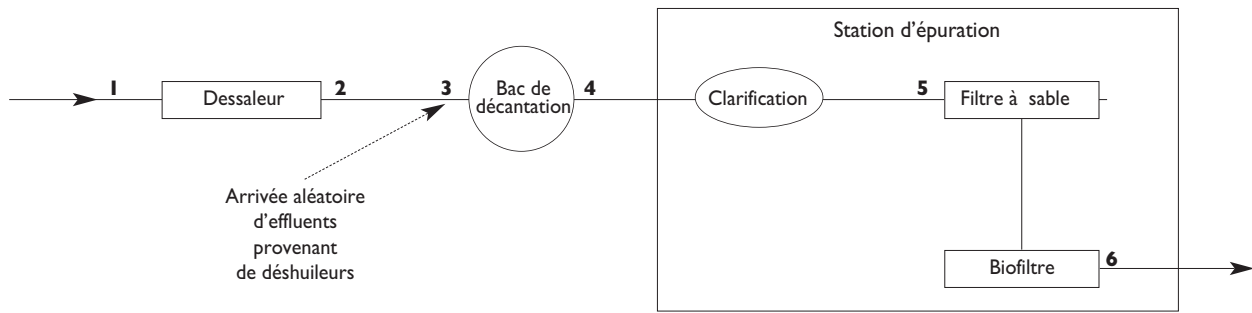


Figure 3 : Schéma simplifié du réseau étudié et points de prélèvement

Tableau 2 : Valeurs caractéristiques moyennes des paramètres mesurés

Échantillon mg/L	pH mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	Sulfures mg/L	DCO mg/L	Phénol m ³ /h	MES	Débit
1							
Entrée dessaleur	7,6	49,8	12	2000	200	100	50
2							
Sortie dessaleur	8,8	115,5	31,8	1500	10	1500	50
3							
Entrée du bac de décantation	9	258,1	31,4	1219	7,5	1500	60
4							
Sortie du bac de décantation	8,7	253	31,2	1207	8,1	1045	35
5							
Entrée filtres à sable	7,6	58,2	1	490	7,9	54,2	200/250
6							
Sortie biofiltre	7	37,8	0,1	83,3	0,009	15,5	200/250

Note : les valeurs en italique sont des ordres de grandeur.

pas complète.

Dans le tableau 3 est donné un ensemble des spectres représentatifs de chaque flux. La longueur d'onde correspondant au point isobestique est également précisée. L'observation de ces spectres conduit à définir deux types de spectres [Muret *et al.*, 2000] :

- Les spectres structurés qui possèdent une ou plusieurs bandes d'absorption à des longueurs d'onde spécifiques données. Ces bandes correspondent à un ou plusieurs composés majoritaires. L'allure des spectres des flux avant traitement peut s'expliquer par la présence en particulier de phénols (responsables des épaulements observés à 210 et 270 nm) et de sulfures (liés aux épaulements observés à 230 nm) [Pouly *et al.*, 1999].
- Les spectres sans structure fine c'est à dire peu structurés comme les spectres en sortie de station d'épuration dont l'allure s'explique notamment par la présence de nitrates.

On remarque qu'avant traitement en station d'épuration le point isobestique est situé aux alentours de 250 nm. Le

léger déplacement observé entre 248 et 259 nm peut être expliqué par une variation de pH. En sortie de la station, le point est déplacé vers les courtes longueurs d'onde. Etant donné la complexité des milieux il est difficile de déterminer les deux composés ou pseudo-composés qui expliquent la présence des points isobestiques. On peut, cependant, supposer qu'en sortie du biofiltre les nitrates et la matrice organique soluble sont à l'origine du point isobestique à 224 nm. De même, lorsque les sulfures sont majoritaires, on remarque que le point isobestique est situé à environ 252 nm.

L'évolution de la variabilité le long du réseau d'assainissement est représentée en figure 4. Les fortes valeurs de variabilité observées avant traitement biologique (points 1, 2, 3 et 4) sont le résultat du mélange d'un grand nombre de flux polluants. La complexité des milieux se traduit alors par une valeur supérieure à 50 %. L'arrivée aléatoire d'effluents en provenance de divers déshuileurs parasite le fonctionnement du décanteur et explique l'augmentation de la variabilité en sortie de ce dernier. La dilution du flux 4 par d'autres effluents et leur traitement par clarification conduit à la diminution de la variabilité en entrée des filtres à sable (point 5). Les eaux traitées ($V < 10\%$) sont peu variables

(point 6).

Tableau 3 : Spectres UV représentatifs des différents flux normés (Norme=100)

Effluents	Spectres normés	Commentaires
1 Entrée dessaleur		<ul style="list-style-type: none"> - Mélange des sorties de stripper des différentes unités. - Spectres très structurés. - $\lambda_{PI} = 248$ nm
2 Sortie dessaleur		<ul style="list-style-type: none"> - Prédominance des sulfures. - $\lambda_{PI} = 251$ nm
3 Entrée bac de décantation		<ul style="list-style-type: none"> - Allure similaire aux précédents. - Séparation des hydrocarbures non détectés par UV. - $\lambda_{PI} = 252$ nm
4 Sortie bac de décantation		<ul style="list-style-type: none"> - Présence prédominante des sulfures. - $\lambda_{PI} = 252$ nm
5 Entrée filtre à sable		<ul style="list-style-type: none"> - Disparition des sulfures - Présence prédominante des phénols. - $\lambda_{PI} = 259$ nm
6 Sortie biofiltre		<ul style="list-style-type: none"> - Spectres peu structurés. - Présence prédominante des nitrates. - $\lambda_{PI} = 224$ nm

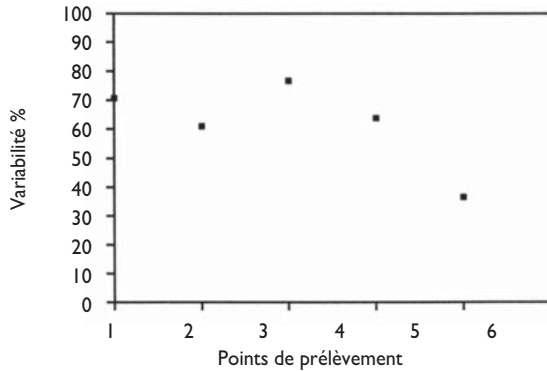


Figure 4 : Évolution de la variabilité le long du réseau (cf Fig. 2)

DISCUSSION

La présence d'au moins un point isobestique est synonyme d'une conservation de matière entre deux composés ou deux pseudo-composés. Quand un point isobestique est révélé après normalisation d'un faisceau de spectres, le point isobestique appelé « point isobestique latent » est témoin de la conservation globale de la qualité [Vaillant *et al.*, 1999]. On ne cherche pas à savoir, a priori, quel est le paramètre (polluant par exemple) qui est majoritairement responsable de la forme du spectre, mais la présence d'un point isobestique témoigne de l'existence de l'évolution d'un mélange entre deux états (compositions)

Plusieurs questions se posent à propos de la présence d'un point isobestique. Existe-t-il une relation entre le nombre de points isobestiques (s'il y en a plusieurs) et certaines caractéristiques du mélange ? La position du point isobestique est-elle importante ? Comment optimiser la domaine spectral à prendre en compte dans l'étape de normalisation afin de révéler d'éventuels points isobestiques ? Des expérimentations sont en cours afin d'apporter des éléments de réponses à ces interrogations.

L'usage de la spectrophotométrie n'est pas « universel ». En effet, un certain nombre de composés n'absorbent pas dans l'UV (sucres, hydrocarbures saturés...). Cependant, très rares sont les milieux qui n'absorbent pas du tout (mis à part l'eau « ultra-pure ») et l'obtention d'un spectre caractéristique est généralement possible, après mise en solution pour les milieux solides. Par ailleurs, les problèmes techniques rencontrés généralement pour la mesure en continu (encrassement, saturation...) ont été résolus pour des applications en milieu industriel.

Enfin, et même si la spectrophotométrie UV peut permettre la mesure de certains paramètres (concentration de composés ou estimation de paramètres globaux), la réalisation d'analyses plus complètes est nécessaire si l'on souhaite mieux comprendre le phénomène étudié.

CONCLUSION

Ce nouveau concept de mesure non paramétrique permet d'obtenir rapidement et simplement des informations utiles, complémentaires aux résultats analytiques classiques. Il suppose une exploitation minimale (inclus dans le système d'acquisition) d'un signal constitué d'une série de données, comme un spectre d'absorption (UV, IR...) ou d'émission (fluorescence) ou des données électrochimiques par exemple. La spectrophotométrie UV, utilisée comme méthode alternative pour le contrôle de la qualité des eaux et des effluents, permet de disposer de mesures non paramétriques pour la caractérisation de la variabilité globale, de la traitabilité et de la stabilité d'un milieu.

Ces mesures complémentaires simples peuvent être facilement mises en œuvre soit au laboratoire, soit sur le terrain (mesure rapide ou en continu).

Baurès Estelle, Pouet Marie-Florence, Dupuit Estelle, Thomas Olivier.

Laboratoire génie de l'environnement industriel,
Ecole des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France.

Remerciements : Les auteurs tiennent à remercier la région PACA pour le financement d'une partie de ce travail.

Bibliographie

- Baurès E., Pouet M.-F., Bitar H. and Thomas O. : *Non parametric measurement, a new concept for environmental metrology*, Pittcon, March 17-22, New Orleans, L.A., 2002.
- Crône M. : *Diagnostic de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV*, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, 2000.
- El Khorassani H., Théraulaz F. and Thomas O. : *Application of UV spectrophotometry to the study of treated wastewater discharges in rivers*, Acta Hydrochemica Hydrobiologica, 26, (5), 296-299, 1998.
- El Khorassani H., Trebuchon P., Bitar H. and Thomas O. : *A simple UV spectrophotometric procedure for the survey of industrial sewage system*, Water Science and Technology, 39, (10-11), 77-82, 1999.
- Muret C., Pouet M.-F., Touraud E. and Thomas O. : *From UV spectra to degradability of industrial wastewater / Definition and use of a "shape factor"*, Water Science and Technology, 42 (5-6) 47-53, 2000.
- Pouet M.-F., Muret C., Vaillant S., Touraud E. and Thomas O. : *UV characterization of colloidal and particulate matter*, Proceeding of Interkama-Isa Conference on CD Rom, 18/19 octobre, Dusseldorf, 8 p, 1999.
- Pouly F., Touraud E., Buisson J.-F., Thomas O. : *An alternative method for the measurement of mineral sulphide in wastewater*, Talanta, 50, 737-742, 1999.
- Thomas O., Théraulaz F., Domezel M., Massiani C. : *UV spectral deconvolution : a valuable tool for wastewater quality determination*, Envir. Technol., 14, 1187-1192, 1993.
- Thomas O., Burgess C. : *UV spectrophotometry of water and wastewater*, Elsevier Sciences, Amsterdam, 2002, à paraître.
- Vaillant S., Pouet M.-F., and Thomas O. : *Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater*, Talanta, 50 (4) 729-736, 1999.
- Vaillant S., Pouet M.-F., and Thomas O. : *Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring*, Urban Water, 2002, à paraître.

ANNEXE :

MÉTHODE DE RECHERCHE D'UN POINT ISOBESTIQUE

Rappelons qu'un point isobestique est un point où différents spectres se croisent. Un faisceau de spectres peut faire apparaître un ou plusieurs point(s) isobestique(s), directement ou après normalisation [Vaillant et al., 1999]. En réalité, du fait des différentes incertitudes liées à l'acquisition des spectres, un point isobestique n'est pas un point mais plutôt une surface. C'est pourquoi en se basant sur une étude de répétabilité effectuée sur différents échantillons industriels présentant des caractéristiques globales variables, le point isobestique a été défini comme un point où le coefficient de variation apparent (CV*), rapport entre l'estimation de l'écart-type et la moyenne et calculé sur l'absorbance à chaque longueur d'onde, est inférieur à une valeur limite (2,5 %). La Figure 5 présente la procédure d'identification d'un point isobestique.

La recherche de points dits aberrants, responsables d'un coefficient de variation supérieur à la valeur fixée est basé sur le test de Dixon. Les spectres UV éliminés par ce test sont alors considérés comme non représentatifs du flux étudié. Ensuite, pour vérifier que le point identifié en λ_i est un point isobestique, un test type test du rang est effectué sur l'ordre des spectres à plus ou moins 10 nm de λ_i (valeur déterminée expérimentalement). Ce test permet de vérifier simplement que les spectres se croisent en i et donc que leur ordre est inversé en $\lambda_i \pm 10$ nm. Le coefficient de variation CV* (équation 2) défini dans cette étude est dit apparent car la loi de distribution normale sur les valeurs d'absorbance n'est pas vérifiable :

$$CV = \frac{\sigma^*(\lambda)}{A(\lambda)} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

CV* = Coefficient de variation apparent (en %)

$A(\lambda)$ = Valeur moyenne des absorbances à la longueur d'onde λ (en u.a.)

$\sigma^*(\lambda)$ = Estimation de l'écart type des absorbances à la longueur d'onde λ

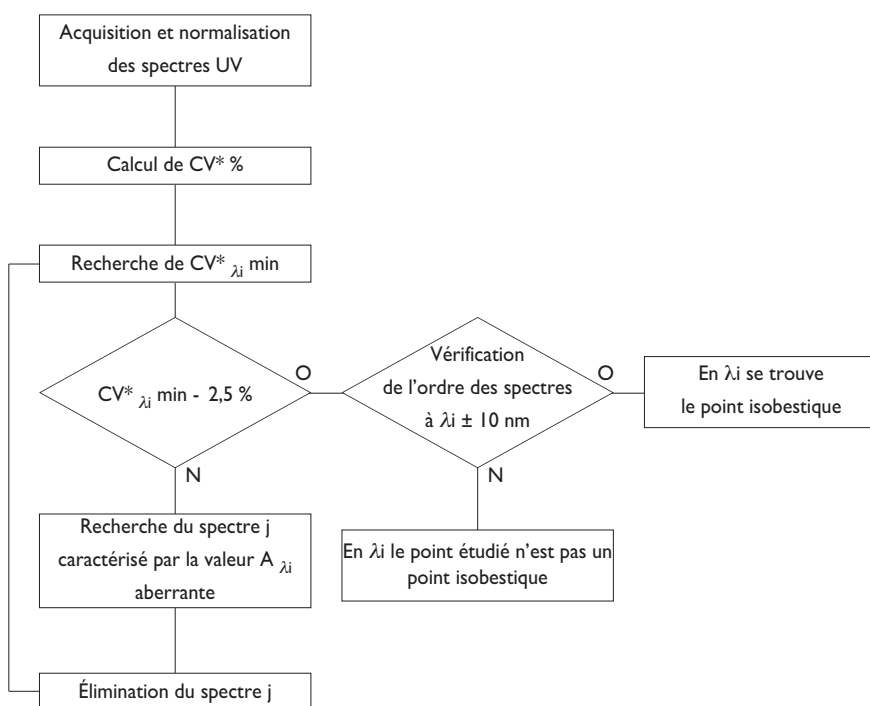


Figure 5 : Protocole d'identification d'un point isobestique