

Introduction

Les eaux karstiques constituent une ressource importante dans de nombreuses parties du monde, notamment pour l'approvisionnement en eau potable ou pour l'irrigation des cultures. L'étude des caractéristiques physico-chimiques de ces eaux est donc primordiale pour s'assurer de leur qualité.

La turbidité et la concentration en Carbone Organique Dissous (COD) sont ainsi deux paramètres importants permettant de donner une indication sur la qualité des eaux récupérées à l'exutoire des systèmes karstiques. En effet une hausse de la turbidité est généralement observée lors des périodes de crue, indiquant un écoulement rapide de l'eau à travers le réseau, et ainsi une présence potentielle de bactéries, (pathogènes ou non) entraînées par le courant. La concentration en COD peut également être reliée à la présence de bactéries, puisque les particules constituant le Carbone Organique Dissous sont une source de nourriture pour la plupart d'entre elles. La concentration en COD peut aussi fournir une indication sur la durée de séjour de l'eau dans le système karstique, en effet le COD est lentement dégradé par des bactéries lors du transit de l'eau dans le réseau souterrain, la concentration mesurée à l'exutoire sera donc d'autant plus faible que le parcours de l'eau aura été long.

L'objectif des tests réalisés au cours de ce stage est donc de comparer plusieurs méthodes d'analyse utilisées par différents appareils pour mesurer la Turbidité et la concentration en COD en continue. En plus de la vérification de la capacité des appareils à mesurer de manière satisfaisante chaque paramètre séparément, des mesures ont également été effectuées pour étudier les interactions présentes entre les mesures effectuées. En effet les techniques d'analyse concernées ici sont toutes des méthodes « optiques » (absorption, fluorimétrie, dispersion de la lumière ...) et des interférences sont envisageables entre les mesures de la turbidité et du COD.

Ce rapport commencera donc par décrire les différentes mesures effectuées lors de ces tests, puis présentera les résultats obtenus par chaque appareil, et proposera une comparaison des performances, des avantages et des inconvénients des méthodes utilisées.

Je tiens à remercier le professeur François Zwahlen ainsi que toute l'équipe du CHYN pour leur accueil chaleureux, et plus particulièrement Nico Goldscheider et Daniel Hunkeler dont les conseils m'ont été précieux tout au long de ce stage.

Je remercie également Ludovic Savoy ainsi que Mickael Pronk pour l'aide qu'ils m'ont apporté et pour leur soutien. Et enfin Tong Ettlin pour son aide au laboratoire et sa bonne humeur...

I- Présentation des tests réalisés

I.1- Mesures effectuées ; lots utilisés

Afin de réaliser les tests sur les différents appareils de mesure, un ensemble de cinq lots de solution a été mis en place. La composition des solutions de ces groupes d'échantillons est présentée ci-dessous (*tableau 1*) :

		Description	Concentrations utilisées
Lot a		Solutions de différentes turbidités	Turbidité à 0, 1, 5, 10, 50, 100, 250 et 500 NTU
Lot b		Solutions de différentes COD	COD à 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 et 20 mg/L
Lot c		Étude de l'influence du Carbone organique dissous sur la mesure de la turbidité.	Turbidité fixe à 5 NTU COD variable ; soit : 0, 3.6, 7.2, 10.8, 14.4 et 18 mg/L
Lot d		Etude de l'influence de la turbidité sur la mesure du carbone organique dissous.	COD fixe à 1.8 et 7.2 mg/L Turbidité variable ; soit : 0, 10, 50, 100, 250 et 500 NTU.
Lot e	Lot e _E	Solution à différentes concentrations en nitrate	Nitrate à 0, 10, 25, 50, 75 et 100 mg/L
	Lots e _C et e _T	Etude de l'influence du COD et de la Turbidité sur la mesure de la concentration en nitrate.	Nitrate fixe à 10 mg/L, avec : COD variable de 0, 4, 8, 12, 16 et 20 mg/L Turbidité variable de 0, 5, 10, 20, 30, 50 NTU

Tableau 1 : lots d'échantillons utilisés pour réaliser les tests

Ces différents lots d'échantillons auront chacun un objectif bien précis.

Les lots a et b fourniront un étalonnage des différents appareils testés, et permettront de déterminer les domaines de réponse linéaire des appareils pour les mesures de la turbidité et de la concentration en COD.

Le lot c permettra d'étudier l'influence de la concentration en COD sur la mesure de la turbidité. La valeur de turbidité choisie est assez représentative des turbidités rencontrées en milieu naturel (dans les eaux karstiques en particulier), tout en étant relativement élevée pour permettre une mesure fiable et reproductible.

Le lot d a pour objectif de quantifier l'influence de la turbidité sur la mesure du COD. Les deux COD choisies correspondent aux valeurs généralement obtenues dans les eaux karstiques lors des périodes de crues pour 7.2 mg par litre, et lors des périodes d'étiage pour 1.8 mg par litre. Ces deux concentrations sont également assez élevées pour permettre une mesure précise et reproductible de la concentration en COD.

Le lot e sera utilisé uniquement sur l'appareil du groupe Scan. Il permettra tout d'abord de réaliser une calibration de l'appareil pour la mesure de la concentration en nitrate (lot e_F), puis donnera une évaluation des interférences entre les mesures du nitrate et de la turbidité d'une part (lot e_T), et du nitrate et du COD d'autre part (lot e_C), ce qui permettra de savoir si ces trois paramètres sont mesurables en continu simultanément. La concentration en nitrate choisie dans cette étude (10 mg par litre) est proche des valeurs rencontrées dans les eaux karstiques pour une meilleure représentativité des mesures effectuées.

Pour certains appareils les mesures de COD pourront commencer par le passage d'une solution d'acide salicylique à 0.2 mg par litre, dans le but de vérifier la stabilité des résultats fournis par l'appareil lors des différentes manipulations. Une solution aussi diluée d'acide salicylique étant assez instable, elle sera préparée avant chaque série de mesure par dilution à partir d'une solution stockée stable à 200 mg par litre.

L'utilisation de cette solution d'acide salicylique sera indiquée pour les appareils concernés.

I.2- Préparation des échantillons :

I.2.1- Solutions de COD

Les solutions de COD seront réalisées par dilution d'une eau naturellement riche en carbone organique dissous. Cette eau est prélevée sur un site de tourbière (Les Ponts de Martel) et présente un COD ayant une concentration supposée de 20 mg par litre. L'utilisation d'une eau naturelle a pour principal intérêt d'offrir des solutions dont le COD est composé par de nombreux types de molécules (acides humiques, fulviques...), ce qu'une solution préparée en laboratoire présentera plus difficilement. De plus les volumes nécessaires pour certains appareils (une dizaine de litre) rendraient la production de telles solutions difficile.

Une fois cette eau de tourbière prélevée, elle est conservée en chambre froide et les analyses sont réalisées dans les 48 heures suivantes pour éviter toute dégradation des matières organiques dissoutes. Lors de chaque série d'analyse un échantillon de cette eau de tourbière est également congelé pour la réalisation d'une analyse ultérieure en utilisant la méthode de dosage par oxydation (Laboratoire de Lausanne) qui permet de connaître la concentration exacte en COD. En conséquence, les concentrations théoriques en COD des lots présentés (*tableau 1*) ne sont que des concentrations présumées en supposant que l'eau de tourbière originale présente une concentration en COD de 20 mg/litre.

De ce fait les concentrations réelles en COD utilisées pour chaque appareil sont différentes ; la concentration réelle en COD de la solution de tourbière est donc mentionnée dans chaque cas ; le tableau récapitulatif (*tableau 1bis*) ci-dessous indique les concentrations réelles mesurées par le laboratoire de Lausanne :

Les concentrations en COD présentée *tableau 1* indiquent les dilutions effectuées en supposant que la concentration de l'eau de tourbière est égale à 20 mg/L ; pour retrouver les concentrations réelles employées pour chaque appareil, on utilisera les concentrations du *tableau 1bis*.

Appareil		Concentration en COD de l'eau utilisée
Fluorimètre PE		9.4
Spectromètre S::can		8.6
Schneeggomètre 042		9.3
Schneeggomètre 106		9.6
Photomètre Sigrist	Calibration A	8.9
	Calibration B	8.2
Turbidimètre Sigrist		11

Tableau 1bis : concentration réelle en COD de l'eau de tourbière utilisée pour chaque appareil.

L'eau de tourbière utilisée a également la propriété de posséder une turbidité naturelle d'environ 10 NTU. Pour la plupart des appareils cette eau a été utilisée sans aucune filtration pour se rapprocher le plus possible des conditions rencontrées sur le terrain, et pour ne pas modifier la concentration en COD. Une correction des mesures de turbidité obtenues seront donc nécessaires pour tenir compte de cette turbidité supplémentaire apportée par la solution de COD. Ces corrections seront signalées lorsqu'elles auront été utilisées.

I.2.2- Solutions de turbidité.

Les solutions de turbidité utilisées seront constituées d'une suspension de formazine dans l'eau.

Elle est obtenue par mélange d'une solution de sulfate d'hydrazine et d'une solution d'hexaméthylène tétramine.

Ici on préparera de cette manière une solution mère à 5000 NTU qui permettra par dilution, d'obtenir les différentes concentrations souhaitées.

La solution à 5000 NTU est obtenue de la manière suivante :

- Solution a : 6.25g d'hexaméthylène tétramine dans 50 ml d'eau dèisionisée.
- Solution b : 0.625 g de sulfate d'hydrazine dans 50 ml d'eau dèisionisée.
- Solution c : Mélanger les solutions a et b, puis laisser 24 heures à 25°C.

La solution c obtenue a par définition une turbidité égale à 5000 NTU, cette solution peut être conservée 1 an à l'obscurité.

Les échantillons combinant COD et turbidité sont préparés en diluant 10 fois une solution de turbidité élevée et 1.11 fois la solution de Cod initiale, on réduit de cette façon très peu la concentration en COD de l'échantillon en question. (un échantillon ayant la composition Turbidité=50 NTU et COD =18 mg/L sera ainsi préparé à partir de 5 ml de solution de turbidité = 500 NTU et 45 ml de solutions de COD à 20 mg/L)

En effet, il est relativement difficile de trouver des eaux naturelles qui présentent des concentrations de COD supérieures à 20 mg par litre, de ce fait, il est préférable de ne pas diluer de manière trop importante ces eaux pour ne pas réduire de manière trop importante leur concentration en COD.

Cette méthode présente de plus les avantages de réduire les quantités de solution de turbidité nécessaires et permet de diminuer le nombre de manipulations à effectuer lors de la fabrication des échantillons.

I.2.3- Solutions de nitrate

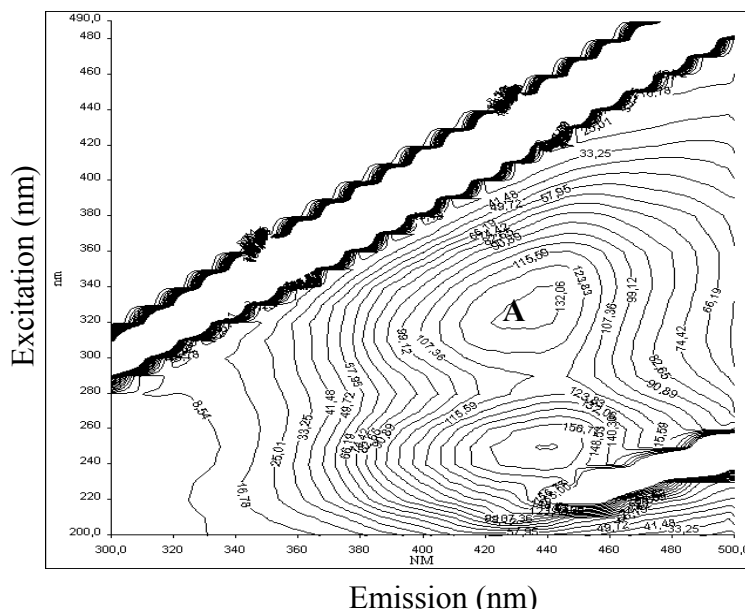
Les échantillons de nitrate sont simplement obtenus par dilution à partir d'une solution de référence à 1 g/L en NO_3^- (Merck)

II Tests réalisés sur les appareils

II.1- Fluorimètre Perkin Elmer LS 50B

II.1.1- Présentation de l'appareil et de la méthode de mesure utilisée

Le fluorimètre Perkin Elmer LS 50B utilise une lampe à décharge au Xénon. La mesure de concentration en COD est effectuée en réalisant une matrice excitation émission ; l'appareil mesure ainsi l'émission obtenue entre 300 et 500 nm avec un pas de 0.5 nm pour une trentaine de longueur d'onde d'excitation entre 200 et 490 avec un pas de 10 nm. On obtient ainsi une matrice excitation - émission (*figure 1*). L'utilisation de telles matrices permet de localiser avec précision le couple de longueurs d'onde d'excitation - émission conduisant à l'émission maximale, en effet, différents types d'eau présenteront un maximum pour des couples excitation - émission différents. Il est de même possible de déterminer quel type de matière organique est présent dans l'eau analysée en fonction de la zone où se présente le maximum.



**Figure 1 : Matrice excitation – émission obtenue pour l'eau de tourbière (Cod = 20 mg/L)
Le pic obtenu (A) est caractéristique des acides fulviques**

Les mesures sur cet appareil sont réalisées dans une cuve de quartz de 1 cm de largeur, elles nécessitent donc l'utilisation d'environ 5 ml de solution. Entre chaque mesure, la cuve est rincée trois fois à l'eau désionisée, puis une fois à l'aide de la solution à analyser.

Une normalisation de l'intensité du signal obtenu est nécessaire pour corriger toute dérive éventuelle des mesures fournies par l'appareil ; on utilise une solution d'acide salicylique à 0.2 mg par litre. On mesure l'intensité obtenue pour une longueur d'onde d'excitation de 300 nm et une longueur d'onde d'émission de 400 nm, cette valeur d'intensité est prise comme référence égale à 1 unité arbitraire (la solution à 0.2mg/L d'acide salicylique étant relativement peu stable, elle est donc préparée avant chaque série d'analyse à partir d'une solution plus stable à 0.2 g/L conservée en chambre froide).

II.1.2- Calibration

II.1.2.1- Calibration du COD :

La calibration de l'appareil révèle qu'on obtient une réponse suivant une loi du deuxième ordre de 0 à 9.4 mg par litre (*figure 2*)

(Ici les solutions de COD utilisées sont préalablement filtrées sur filtre de 25 µm de diamètre pour éliminer toute turbidité résiduelle)

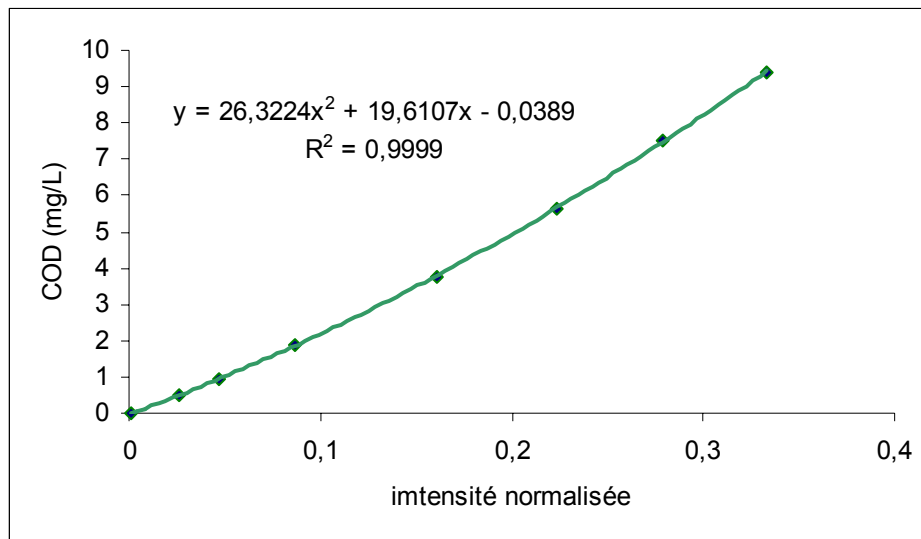


Figure 2 : courbe de calibration du COD

II.1.2.1- Calibration de la turbidité :

Pour les lots d-2 et d-8 étudiant l'influence de la turbidité sur la mesure du COD, il est nécessaire de connaître quelle part d'intensité est due à la mesure de la turbidité pour pouvoir ensuite corriger les résultats obtenus. On obtient pour différents couples excitation - émission des courbes du type de celle présentée *figure 3*

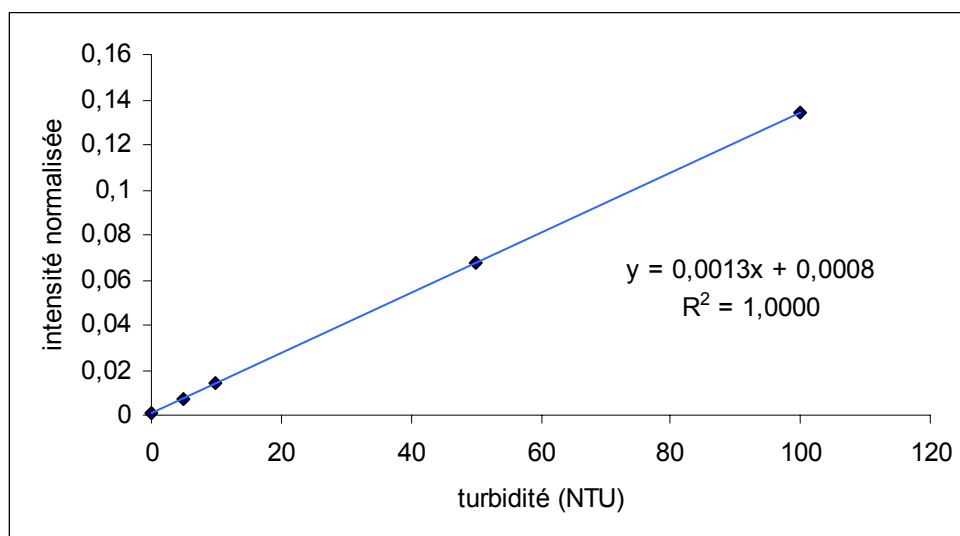


Figure 3 : intensité normalisée due à la turbidité pour une longueur d'onde d'excitation de 310 nm et une longueur d'onde d'émission de 427 nm

II.3- Interactions entre les différents paramètres.

II.3.1- Influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 0.85 mg par litre) (lot d-2) :

L'augmentation de la turbidité a un assez faible impact sur la mesure du COD jusqu'à 50 NTU, ensuite, on remarque une baisse sensible de la valeur de COD mesurée (*figure 4*)

La correction effectuée ici correspond à la prise en compte du fait que la turbidité va induire un signal non nul pour l'ensemble de la matrice excitation - émission ; il est donc nécessaire de soustraire du signal mesuré l'intensité causée par la turbidité, on utilise pour cela l'équation de la droite présentée *figure 3*.

(Ici les solutions de COD utilisées sont préalablement filtrées sur filtre de 25 µm de diamètre pour éliminer toute turbidité résiduelle)

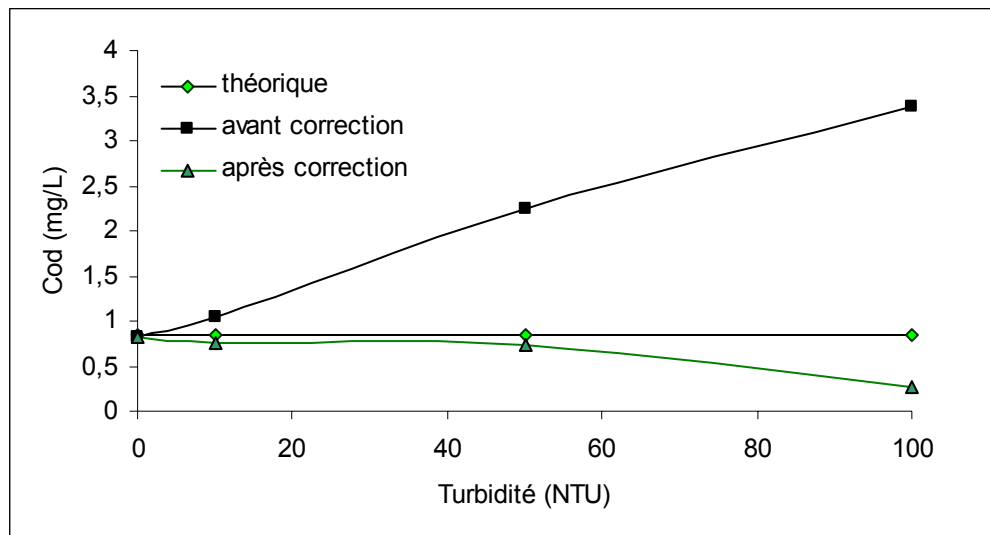


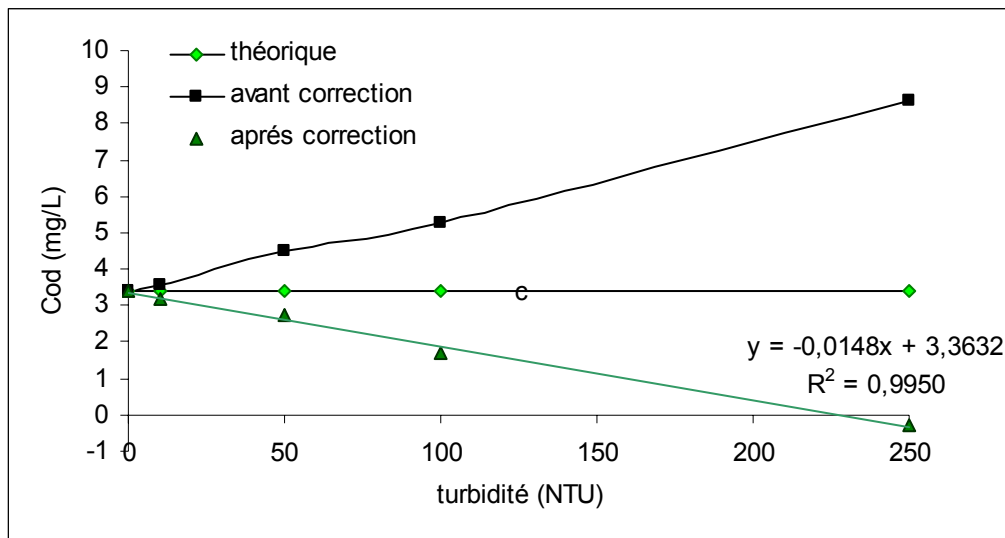
Figure 4 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (0.85 mg/L) (valeurs théoriques(0.85mg/L), avant correction de l'intensité due à la turbidité, et après correction)

II.3.2- influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 3.4 mg par litre)(lot d-8) :

Pour un COD de 3.4 mg par litre, l'augmentation de la turbidité s'accompagne d'une décroissance à peu près linéaire ($R^2=0.9950$) de la valeur de Cod mesurée (*figure 5*)

De la même manière que précédemment, la correction employée ici va permettre de soustraire le signal causé par la turbidité ; on utilise donc toujours l'équation de la droite présentée *figure 3*.

(Ici les solutions de COD utilisées sont préalablement filtrées sur filtre de 25 µm de diamètre pour éliminer toute turbidité résiduelle)



**Figure 5 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (3.4 mg/L)
(valeurs théoriques(3.4mg/L), avant correction de l'intensité due à la turbidité, et après correction)**

Ici l'influence de la turbidité est très importante, et on obtient des mesures de concentration en COD incorrectes pour de faibles valeurs de turbidité. Toutefois cet appareil n'est pas destiné à effectuer des mesures en continue sur le terrain mais seulement en laboratoire. Il serait donc judicieux d'effectuer une filtration pour éliminer la turbidité, ou de laisser décanter les solutions si l'on souhaite éviter l'effet causé par la turbidité tout en gardant une concentration en COD constante (la filtration peut modifier la concentration en COD suivant le type de filtre utilisé).

II.2- Spectromètre S::can

II.2.1- Présentation de l'appareil et de la méthode de mesure utilisée

On a ici un spectromètre UV - visible, c'est à dire un appareil qui mesure l'absorbance de la solution pour différentes longueurs d'onde allant de 200 à 740 nm (soit en commençant dans l'ultra violet pour finir dans le visible). La lampe utilisée pour obtenir cette gamme de longueur d'onde est une lampe au Xénon.

Chacun des paramètres mesurés (COD, turbidité nitrate) présentent des spectres d'émission différents (*figure 6*) il est donc possible de mesurer ces trois paramètres pour une eau donnée à partir de son spectre d'absorbance. Le logiciel qui accompagne le spectromètre de S::can va donc interpréter les spectres obtenus pour mesurer ces paramètres. (La mesure du COT est également possible, mais on n'en tiendra pas compte ici)

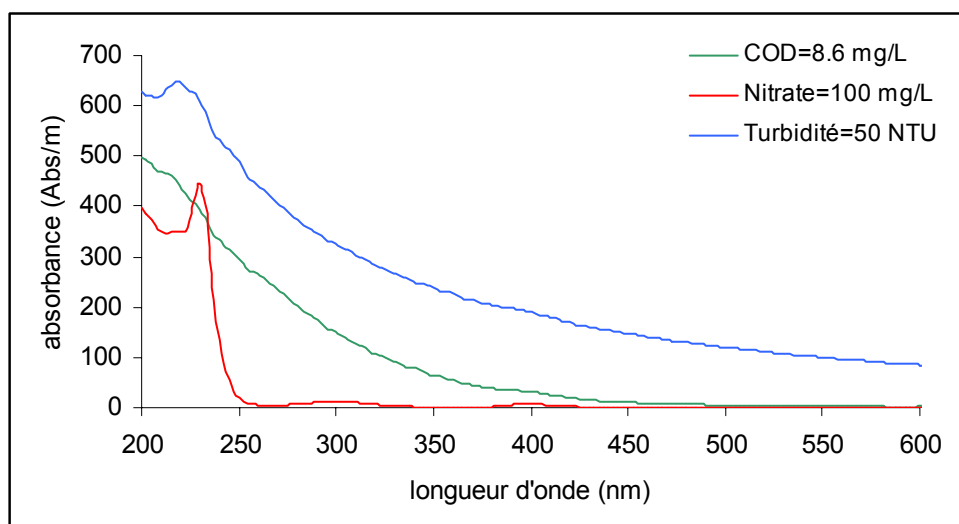


Figure 6 : Spectres d'absorption obtenus à l'aide du spectromètre S::can pour des solutions de turbidité, de COD et de nitrate

Le spectromètre S::can est initialement pré-calibré (calibration globale, ici «eau potable») ; il est toutefois nécessaire d'affiner cette pré-calibration en effectuant une série de calibrations locales.

Les valeurs indiquées dans les pages qui vont suivre correspondent à celles fournies par l'appareil après avoir procédé à la calibration locale pour les différents paramètres étudiés. Seules les courbes dites de calibration présentent les valeurs fournies sans calibration local.

Le spectromètre fonctionne avec une tension de 12 V externe (adaptateur à brancher sur le réseau) et contient un enregistreur de données pouvant contenir 1000 spectres : Il est également possible de le relier en permanence à un ordinateur pour ne pas être limité par le nombre de spectres à mesurer.

Pour effectuer les mesures sur cet appareil, on a utilisé le dispositif prévu pour les petits échantillons, à savoir un adaptateur se plaçant au niveau de la cellule de mesure et permettant de se contenter d'environ 40 ml de liquide pour chaque analyse.

II.2.2- Calibrations

II.2.2.1- Calibration de la turbidité (lot a) :

La calibration de la turbidité permet d'obtenir la courbe présentée en *figure 7*

On peut constater que la courbe obtenue est parfaitement linéaire, cette linéarité n'étant plus observée pour des valeurs de turbidité supérieures à 100 NTU.

Cette calibration étant enregistrée par le logiciel accompagnant l'appareil, toutes les mesures de turbidité réalisées ultérieurement seront recalculées automatiquement et affichées d'après cette calibration.

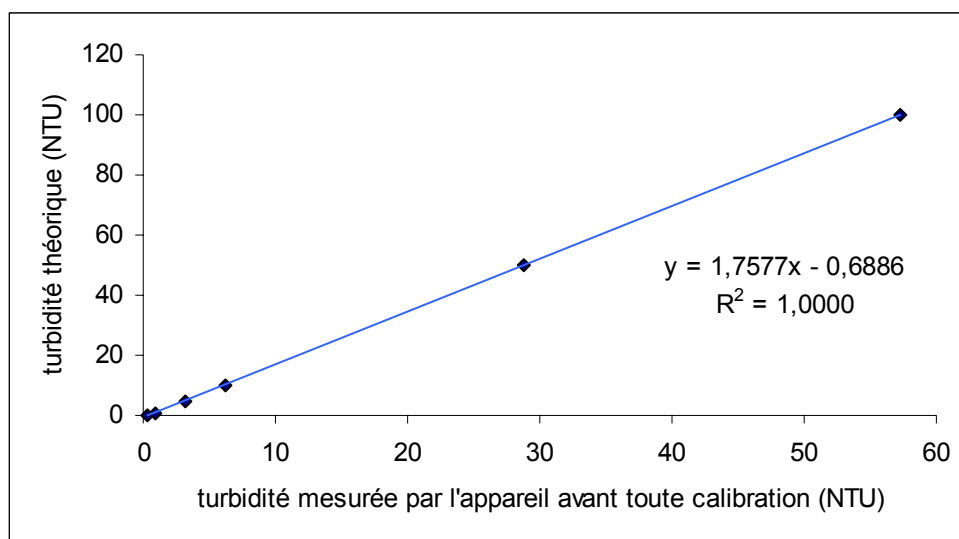


Figure 7 : Courbe de calibration locale de la turbidité

La mesure de la turbidité conduit à des interférences avec les autres paramètres mesurés ; on observe ainsi une influence non négligeable sur les mesures des concentrations en nitrate et en COD (*figure 8*), alors que la solution de calibration employée ne contient théoriquement ni nitrate, ni COD.

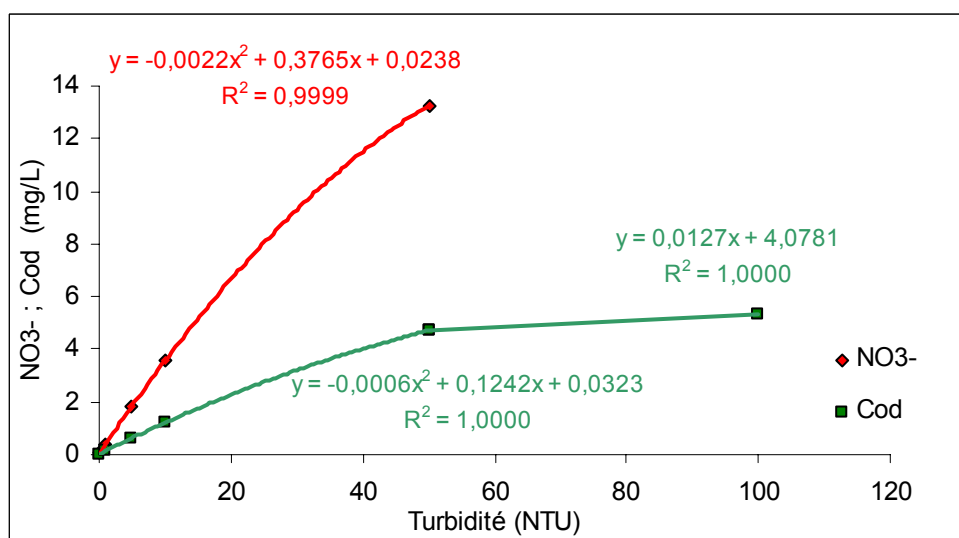


Figure 8 : Mesures du nitrate et du COD dues à la mesure de la turbidité

Les équations obtenues seront utilisées pour corriger les mesures effectuées pour des solutions présentant à la fois une turbidité et une concentration en COD ou/et nitrate non nulle (cf. paragraphe correction des résultats p 14)

II.2.2.2- Calibration du COD (lot b) :

On obtient une réponse linéaire de l'appareil en fonction des concentrations en COD analysées, soit la courbe présentée *figure 9*.

Les solutions de COD employées ici sont issues d'eau de tourbière, mais contrairement à ce qui a été réalisé pour les autres appareils de mesure, elles sont ici filtrées sur filtre de 25 µm de diamètre, dans le but d'éliminer la turbidité propre à l'eau de tourbière brute. La concentration en COD de cette eau après filtration est de 8.6 mg/L.

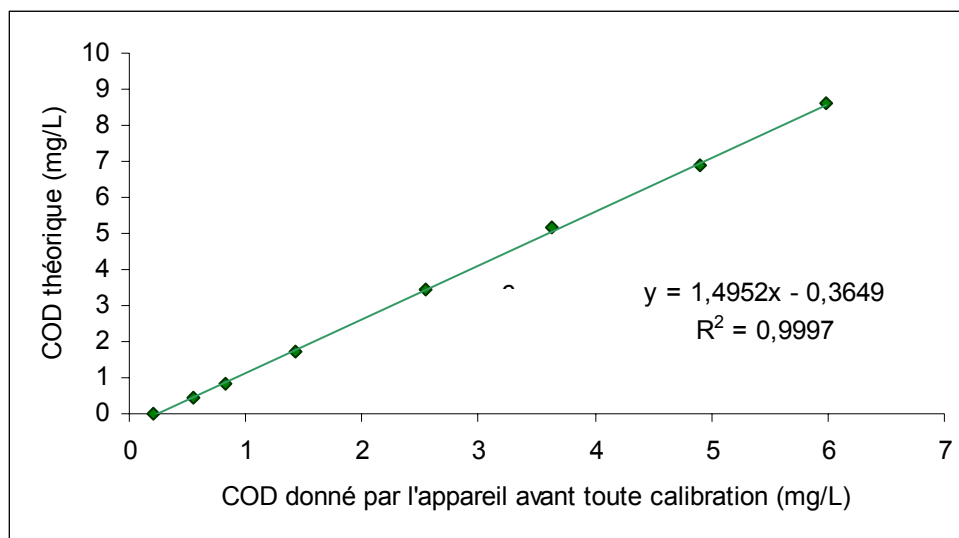


Figure 9 : courbe de calibration locale du COD

De la même manière que pour la mesure de la turbidité, le logiciel qui accompagne le spectromètre recalcule automatiquement les valeurs de COD mesurées en fonction de la calibration local ci-dessus.

On constate également la présence « d'interférences » entre la mesure du COD et la mesure des autres paramètres. La valeur de turbidité mesurée en parallèle du COD est assez faible, on peut donc considérer qu'il s'agit d'une turbidité résiduelle après filtration, qui n'est donc pas considérée comme une interférence entre la mesure de deux paramètres.

On observe également que la mesure du COD s'accompagne d'une valeur de concentration en nitrate non nulles (*Figure 10*). (La concentration réelle en nitrate de l'eau de tourbière est de 1.22 mg/L ; et a été mesurée par chromatographie ionique.)

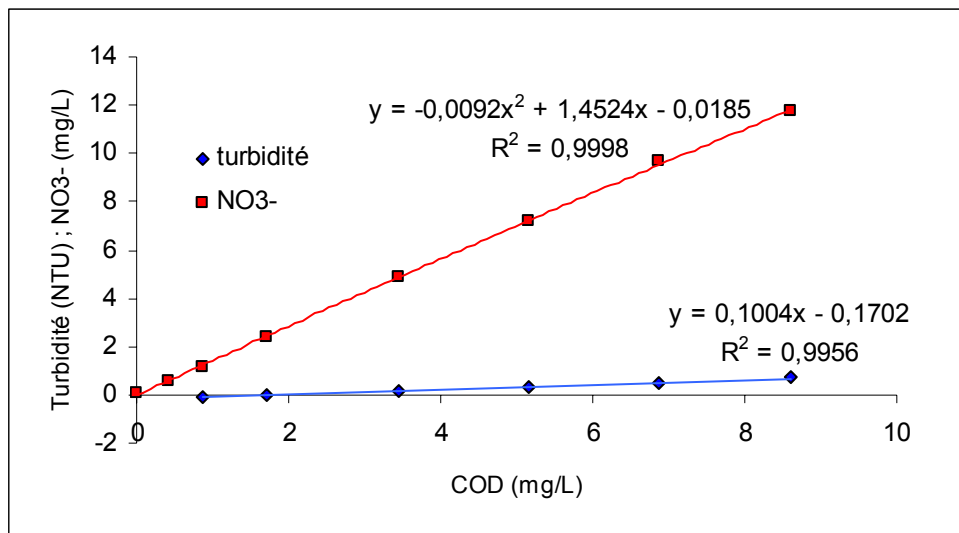


Figure 10 : Mesures du nitrate et de la turbidité dues au COD

II.2.2.3- calibration du nitrate (lot e) :

La calibration du nitrate produit une courbe non linéaire, mais d'ordre 3 (figure 11)

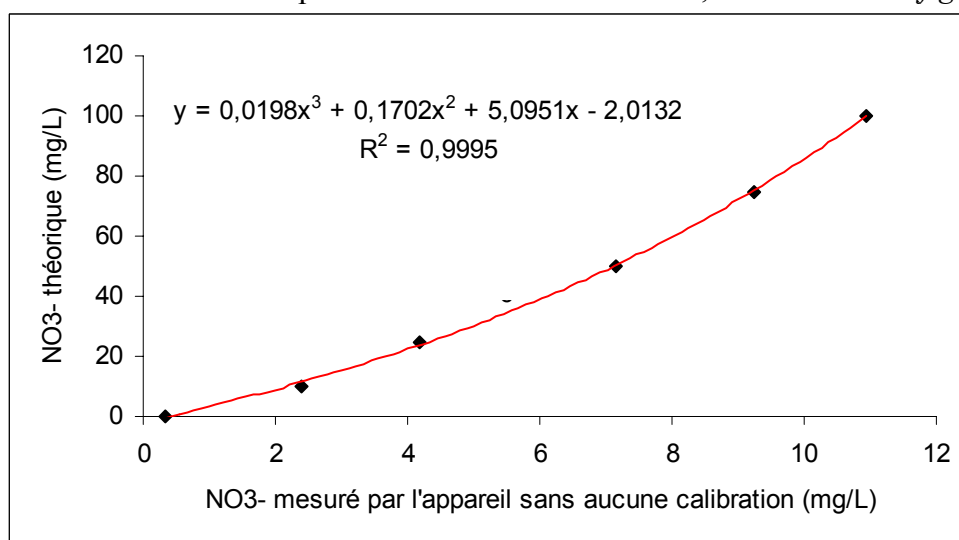


Figure 11 : courbe de calibration du Nitrate

De même que précédemment le logiciel calculera les valeurs des concentrations en nitrate à partir de cette calibration.

On peut considérer qu'il n'y a pas d'interférence avec les mesures du COD et de la turbidité en effet, il n'y a pas de variation significative de la turbidité mesurée, et la variation observée du COD est relativement faible (figure 12)

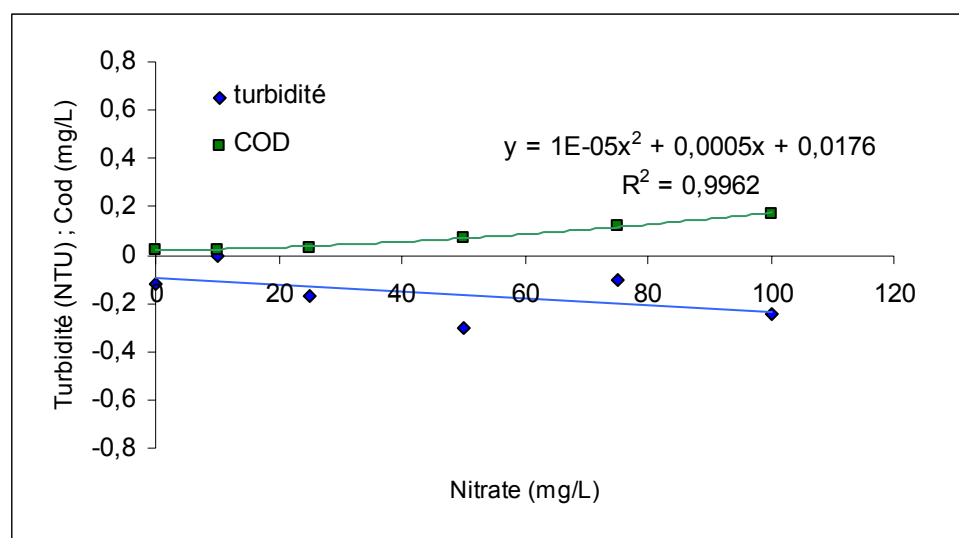


Figure 12 : mesures du COD et de la turbidité dues au Nitrate

II.2.2.4- Correction des données obtenues :

Lors de l'interprétation des résultats il sera nécessaire de corriger les données obtenues en fonctions des différentes interférences observées.

On peut tout d'abord considérer que la mesure de la turbidité n'est pas perturbée par celle du COD et du nitrate, la turbidité obtenue n'aura donc pas besoin d'être corrigée

Inversement, la turbidité induit une mesure de COD et de nitrate non nulle, alors que les solutions de calibration ne contiennent ni COD, ni nitrate, il sera donc nécessaire de corriger les résultats obtenus, soit :

$$COD_{réel} = COD_{mesuré} + 0.0006 * turb^2 - 0.1242 * turb \quad (\text{turbidité de } 0 \text{ à } 50)$$

$$COD_{réel} = COD_{mesuré} - 0.0127 * turb^2 - 4.0781 \quad (\text{turbidité de } 50 \text{ à } 100)$$

$$NO3_{réel} = NO3_{mesuré} + 0.0022 * turb^2 - 0.3765 * turb$$

Le COD induit également la mesure d'une concentration en nitrate supérieure à la concentration réelle de la solution (on obtient une valeur d'environ 12 mg/L alors que la concentration réelle en nitrate, mesurée par chromatographie ionique n'est que de 1.22 mg/L). On utilisera donc pour le nitrate la formule suivante :

$$No3_{réel} = NO3_{mesuré} + 0.0022 * turb^2 - 0.3765 * turb + 0.0092 * COD^2 + \left(\frac{1.22}{8.6} - 1.4524\right) * COD$$

(avec COD, la concentration en COD après correction de l'effet de la turbidité. Le facteur 1.22/8.6 permet de tenir compte du fait que l'équation de correction obtenue *figure 10* doit être pondérée de la valeur de concentration réelle de la solution de tourbière utilisée ; la correction donne ainsi pour la solution d'eau de tourbière une concentration en nitrate d'environ 1.22 mg/L, ce qui est en accord avec la mesure par chromatographie ionique)

On peut également considérer que la valeur du COD causée par le nitrate est négligeable, surtout aux concentrations de nitrate habituelles.

Pour les expériences qui vont suivre, des corrections supplémentaires seront aussi effectuées pour remédier au fait que l'eau de tourbière utilisée pour les analyses même filtrée, possède une légère turbidité résiduelle non nulle. Ces corrections seront indiquées lorsqu'elles auront été utilisées.

Si aucune mention particulière n'est présente, les corrections effectuées correspondront aux corrections obligatoires mentionnées plus haut.

II.2.3- Interactions entre les différents paramètres

II.2.3.1-influence du COD sur la mesure de la turbidité (ici 5 NTU)(lot c) :

L'augmentation de la concentration en COD n'a que très peu d'influence sur la mesure de la turbidité (*figure 13*). Les variations observées peuvent être attribuées à l'imprécision propre à l'appareil (chaque série de mesure pour un échantillon donné fournit des résultats dans une fourchette de 0.2 à 0.4 NTU).

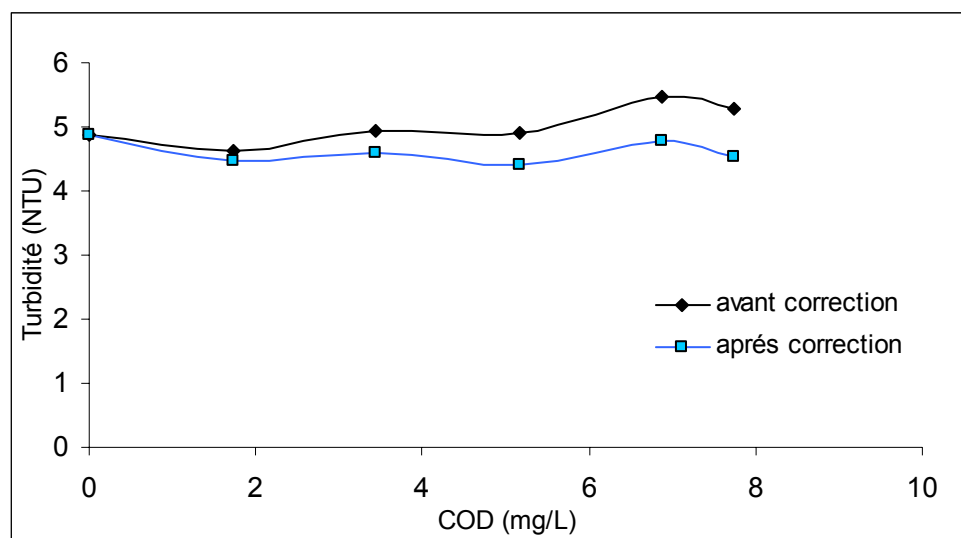


Figure 13 : influence de la concentration en COD sur la mesure de la turbidité (valeurs de turbidité avant et après Correction)

Les résultats présentés *figure 13* ont été corrigés de la turbidité résiduelle due à la solution de COD (cf. *Figure 10*) d'après l'équation :

$$\text{Turbidité_réelle} = \text{Turbidité_mesurée} - 0.1004 * \text{COD}$$

II.2.3.2- influence du nitrate sur la mesure de la turbidité (ici 5 NTU)(lot c') :

De la même manière que pour le COD, on peut constater que l'augmentation de la concentration en nitrate n'influe pas sur la mesure de la turbidité (*figure 14*). Ici aussi, les variations obtenues peuvent être attribuées à l'imprécision des mesures réalisées par l'appareil (chaque série de mesure pour un échantillon donné fournit des résultats dans une fourchette de 0.2 à 0.5 NTU).

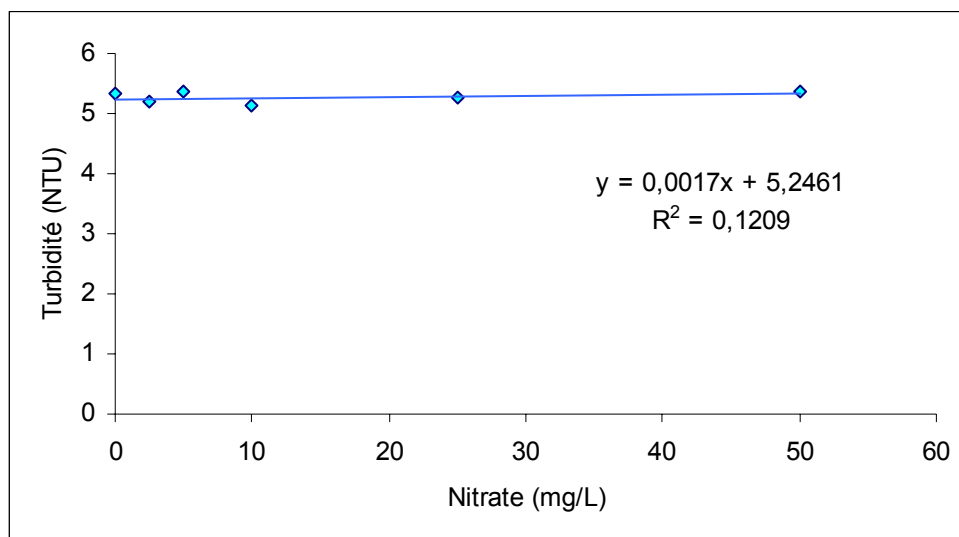


Figure 14 : influence de la concentration en nitrate sur la mesure de la turbidité

II.2.3.3- Influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 0.86 mg par litre)(lot d-2) :

On peut constater que l'augmentation de la turbidité n'a pas d'impacte détectable sur la mesure de la concentration en COD, qui reste à peu près constante (pour une turbidité de 100 NTU, on trouve après correction une concentration en COD de 0.84mg/L) (*figure 15*).

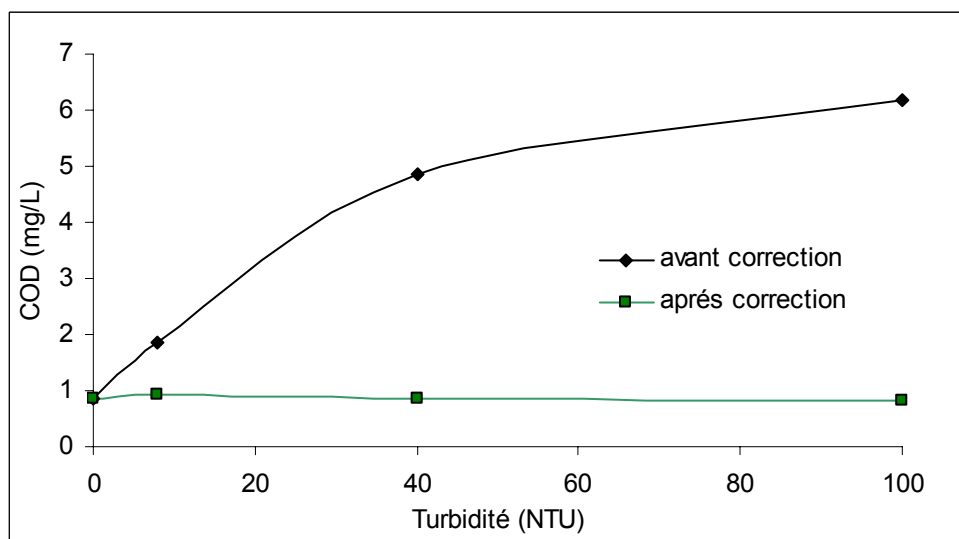


Figure 15 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (0.86 mg/L) (valeurs de COD avant et après correction)

Pour des valeurs de turbidité supérieures à 100 NTU, la mesure du COD n'est plus utilisable, même après correction.

(à noter pour cette série que la concentration en COD est égale à 2 (en base 20 mg/L) contre 1.8 (en base 20 mg/L) pour les autres appareils, et que les échantillons à 10 et 50 NTU sont remplacés par 8 et 40 NTU)

II.2.3.4- influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 3.1 mg par litre)(lot d-8) :

Pour cette valeur plus élevée de COD, l'augmentation de la turbidité s'accompagne d'une baisse de la valeur mesurée du COD, et cela assez linéairement. Pour une turbidité de 100 NTU, on obtient ainsi une concentration en COD de 2.86mg/L avec un coefficient $R^2=0.9947$ pour la régression linéaire (*figure 16*)

De même que précédemment, la mesure du COD n'est plus interprétable pour des turbidités supérieures à 100 NTU

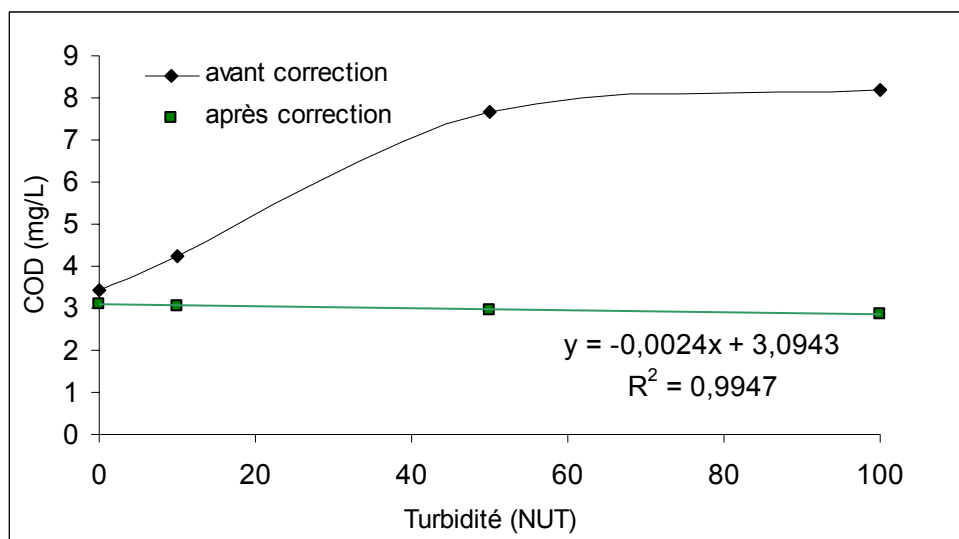


Figure 16 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (3.1 mg/L) (valeurs de COD avant et après correction)

II.2.3.5- influence de la turbidité sur la mesure du nitrate (ici 10 mg par litre)(lot e-t) :

Il est tout d'abord possible de constater que la mesure du nitrate donne des valeurs non correctes pour des turbidités supérieures à 30 NTU, au-delà on obtient en effet des valeurs aberrantes et aléatoires.

Entre 0 et 30 NTU, l'augmentation de la turbidité va induire une légère hausse de la valeur de nitrate mesurée sans suivre de loi quantifiable. On peut donc considérer que la turbidité influe peu sur la mesure du nitrate après correction (*figure 17*).

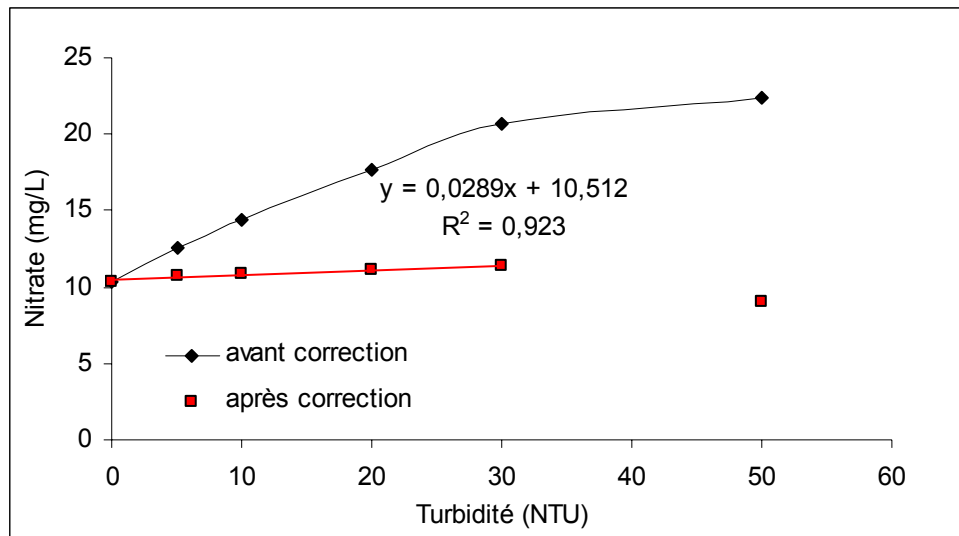


Figure 17 : influence de la turbidité sur la mesure de la concentration en nitrate (10 mg/L) (valeurs avant et après correction)

II.2.3.6- influence du COD sur la mesure du nitrate (ici 10 mg par litre)(lot e-c) :

L'augmentation de la concentration en COD conduit également à une légère baisse des valeurs de concentration en nitrate mesurées. Ici, on a une courbe qui suit une loi relativement linéaire avec le coefficient de régression linéaire $R^2=0.9564$ (figure 18) .

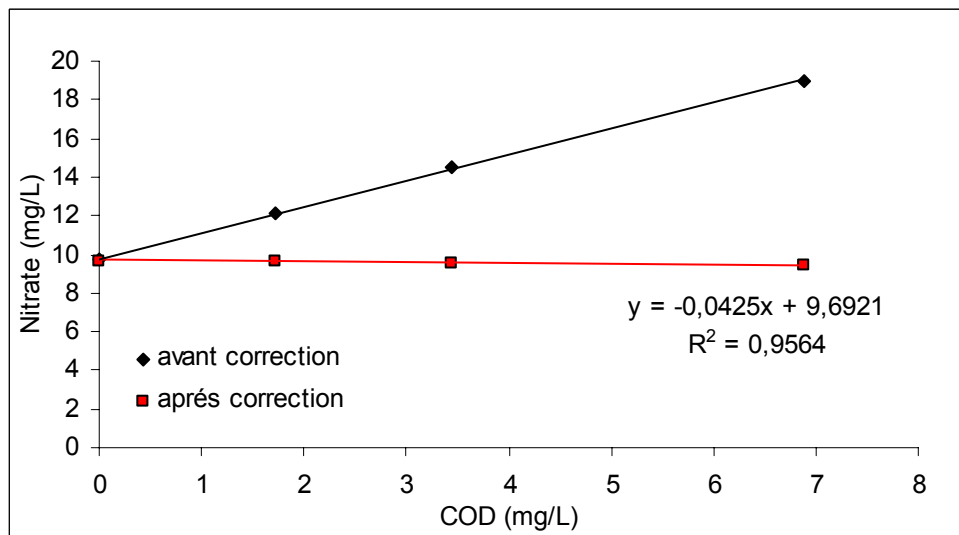


Figure 18 : influence du COD sur la mesure de la concentration en nitrate (10 mg/L)

Ici il a été nécessaire de tenir compte de la concentration en Nitrate causée par la solution de COD utilisée (cf. Figure 10), l'équation utilisée est donc :

$$No3_réel = NO3\text{mesuré} - 0.0092 * COD^2 - 1.4524 * COD$$

II.3- Photomètre Sigrist

II.3.1- Présentation de l'appareil et de la méthode de mesure utilisée

L'appareil de mesure de Sigrist est un photomètre qui mesure l'absorption de la lumière pour une longueur d'onde de 254 nm (ultra violet) longueur d'onde à laquelle les matières organiques sont absorbantes.

Le problème de la turbidité qui absorbe également à cette longueur d'onde est résolu par l'installation d'un système de filtration pour éliminer les particules formant la turbidité avant passage de la solution dans les cellules de mesure.

Le système optique divise le rayon émis par la source lumineuse en deux ; l'un servira de rayon de référence et l'autre traversera la cellule de mesure contenant l'échantillon. La mesure de l'absorption est réalisée en faisant le rapport de l'intensité du rayon ayant traversé l'échantillon sur l'intensité obtenue pour le rayon de référence.

II.3.2- Calibrations

II.3.2.1- calibration de la turbidité (lot a) :

Deux calibrations ont été réalisées ; l'une en utilisant à chaque fois un faible volume de solution pré-filtrée sur filtre de 25 µm puis injectée directement dans les cellules de mesure (calibration A), et l'autre en utilisant pour chaque point des échantillons de 10 litres, envoyés dans le système de mesure à l'aide d'une pompe suffisamment puissante pour assurer le passage de la solution à travers les filtres présents avant l'appareil. La concentration en COD de la solution filtrée est égale à 8.9mg/L alors que la solution brute utilisée pour la calibration B présente une concentration de 8.2mg/L.

Pour la calibration A, on obtient une courbe parfaitement linéaire (*figure 19*).

$$COD=0.3080*(valeur_mesurée)+0.0692$$

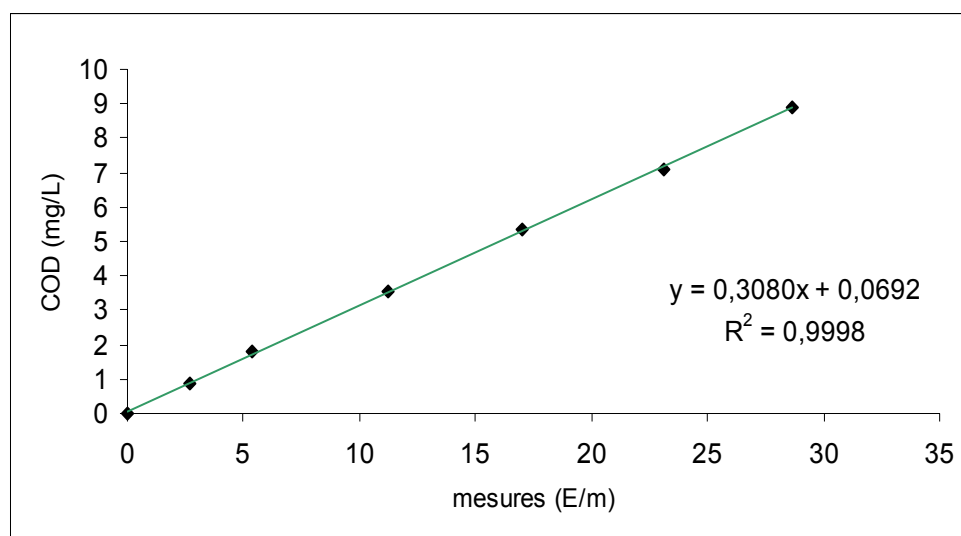


Figure 19 : courbe de calibration du COD obtenue à l'aide de petits échantillons.

Le résultat obtenu pour la calibration B est moins satisfaisant, mais la courbe obtenue est encore relativement linéaire (*figure 20*), on a l'équation :

$$COD=0.2573*(valeur_mesurée)-0.7625$$

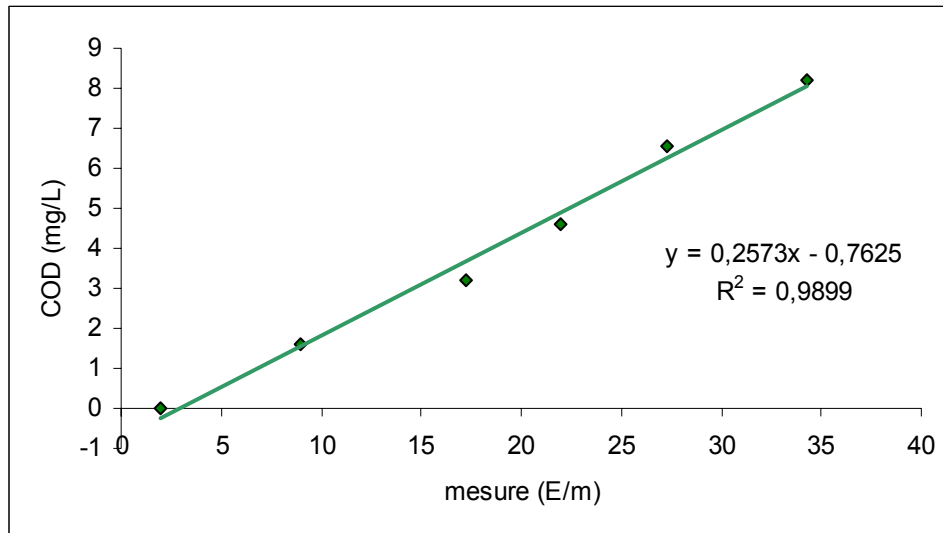


Figure 20 : courbe de calibration du COD obtenue en utilisant une pompe.

La moins bonne linéarité de la courbe obtenue lors de la calibration B peut s'expliquer par le fait que les solutions utilisées ont connu des variations de températures relativement importantes à cause de la pompe utilisée, qui a peu à peu chauffé les solutions de calibration.

II.3.3- Interactions entre les différents paramètres

Le colorimètre de Sigrist est équipé d'un système de filtration intégré ; la turbidité est ainsi éliminée avant que l'eau à analyser n'atteigne les cellules de mesure ; il n'y a donc pas d'influence de la turbidité sur la mesure de COD effectuée.

II.4- Turbidimètre de Sigrist

II.4.1- Présentation de l'appareil et de la méthode de mesure utilisée

Le turbidimètre de Sigrist utilise la méthode de mesure de la turbidité qui consiste à déterminer la quantité de lumière diffusée par la solution avec un angle de 90 degrés.

La mesure est effectuée sur un jet tombant librement, sans fenêtre de mesure (*Schéma 1*), ce qui a pour principal avantage d'éliminer le problème de salissement des cellules de mesure qui survient lorsque les eaux à analyser sont turbides. La longueur d'onde utilisée pour la mesure est de 880 nm, en effet pour cette longueur d'onde relativement élevée, seule la turbidité est mesurée (pour des longueurs d'ondes plus faibles, divers composés sont susceptibles d'absorber la lumière et de rendre ainsi la mesure plus difficile).

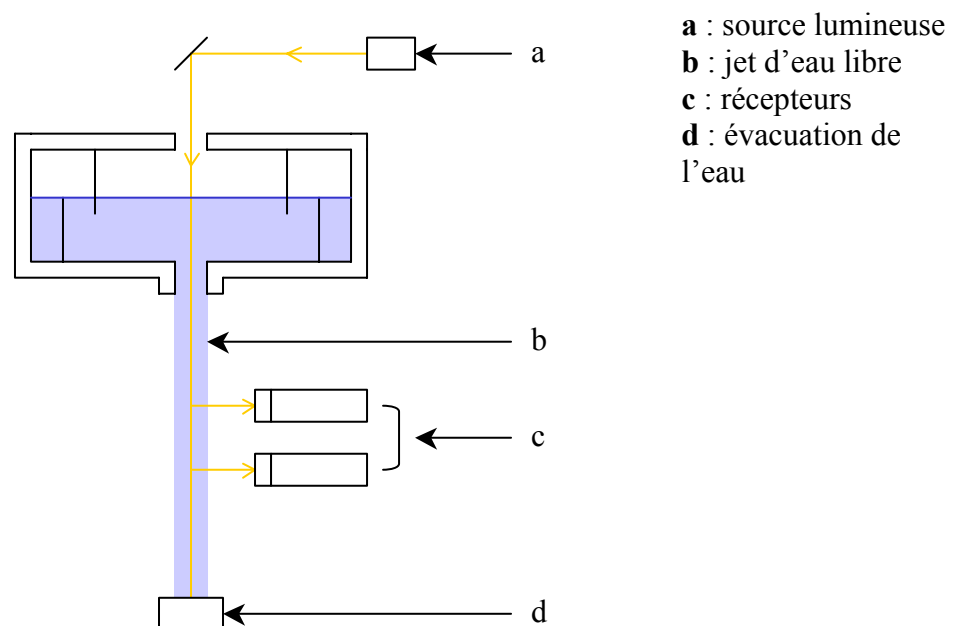


Schéma 1 : Schéma simplifié du dispositif de mesure du turbidimètre Sigrist

Le turbidimètre lui-même est accompagné d'un « réservoir » d'environ 4 litres muni d'un trop-plein, dans lequel l'eau à analyser va transiter ; celui-ci permet de réguler le débit d'arrivée d'eau et un dégazage partiel de cette eau.

Les résultats présentés dans les paragraphes suivants ont été obtenus en utilisant des échantillons de 10 litres d'eau, introduits dans le système de mesure à l'aide d'une pompe.

II.4.2- Calibrations

II.4.2.1- calibration de la turbidité (lot a) :

La calibration effectuée sur le turbidimètre met en évidence l'existence de deux zones linéaires pour deux domaines de turbidité différents.

Le premier domaine de turbidité s'étend de 0 à 50 NTU (*figure 21*), pour les turbidités inférieures à 50 NTU (soit pour une turbidité mesurée inférieure à 45) il faudra donc utiliser l'équation :

$$\text{Turbidité_Réelle} = 1.0936 * \text{Turb_mesurée} + 0.2478$$

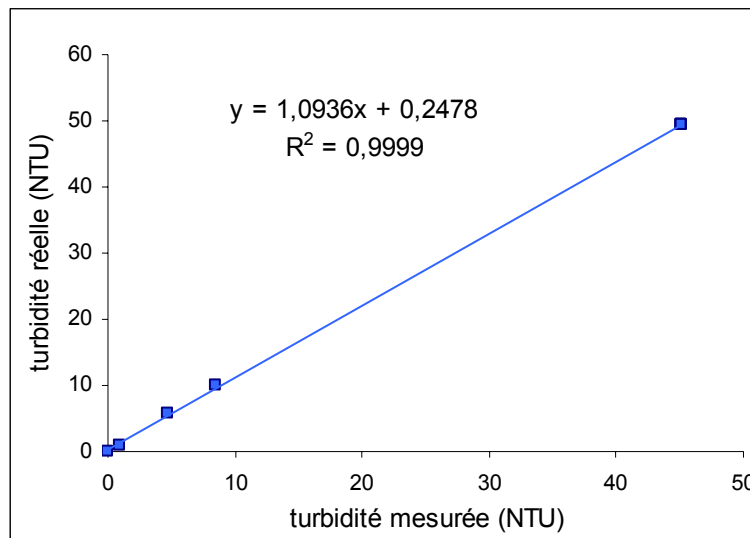


Figure 21 : courbe de calibration de la turbidité entre 0 et 50 NTU

Le second domaine comprend les turbidités de 50 jusqu'à 450 NTU (*figure 22*), pour toute turbidité mesurée supérieure à 45 (et inférieure à 320) l'équation à utiliser sera donc la suivante :

$$\text{Turbidité_Réelle} = 1.4809 * \text{Turb_mesurée} - 17.4731$$

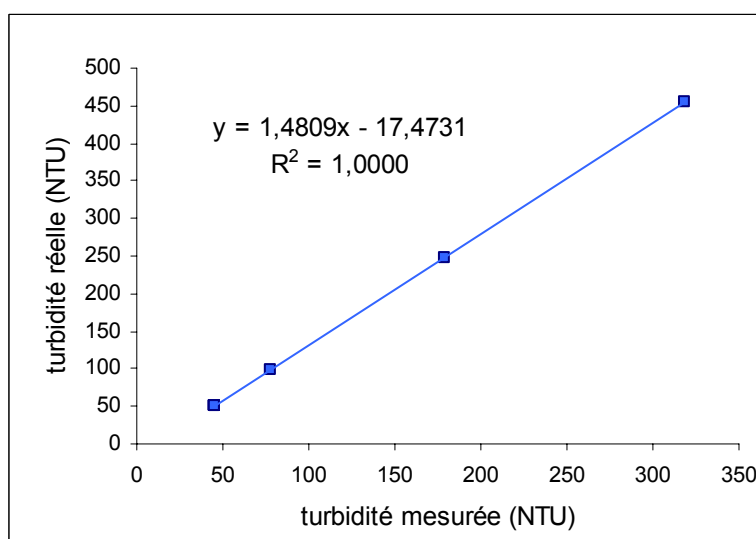


Figure 22 : courbe de calibration de la turbidité entre 50 et 450 NTU

On peut noter que les deux courbes de calibration obtenues sont parfaitement linéaires ($R^2=0.9999$ pour la première et $R^2=1$ pour la seconde).

II.4.3- Interactions entre les différents paramètres.

II.4.3.1- influence du COD sur la mesure de la turbidité (ici 5 NTU) (lot c) :

On peut constater que l'augmentation de la concentration en COD n'a d'incidence sur la mesure de la turbidité qu'à partir d'environ 7 mg par litre, la valeur de turbidité mesurée semble ensuite plafonner autour de 5.6 NTU pour des concentrations de COD plus fortes (figure 23)

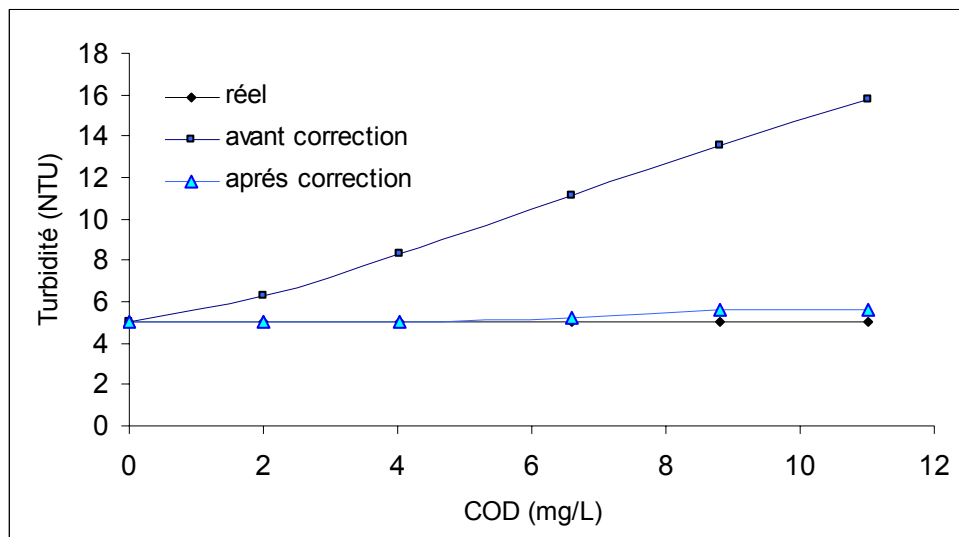


Figure 23 : influence du COD sur la mesure de la turbidité (5 NTU) (valeurs théoriques (5 NTU), avant et après correction)

Ici, la correction apportée à la valeur de turbidité obtenue, consiste à soustraire du résultat la turbidité apportée par la solution de COD (eau de tourbière). Un échantillon d'eau de tourbière a été analysé pour déterminer sa turbidité, puis la valeur de turbidité obtenue a permis de réaliser les corrections pour les différentes dilutions d'eau de tourbière utilisées.

II.5- Schneggomètre n°042

II.5.1- Présentation de l'appareil et de la méthode de mesure utilisée :

Le Schneggomètre n°042 est un fluorimètre. Il a été conçu à l'origine pour mesurer les concentrations pour les traceurs fluorescents à des longueurs d'onde d'excitation faisant partie de l'ultra violet (tinopal...) ainsi que pour mesurer la turbidité.

La cellule de mesure consiste en un tube de verre par lequel circule l'eau à analyser, et autour duquel est placé le dispositif de mesure.

Le système de mesure se compose de deux « lampes » et de deux photodiodes munies de filtres. Chaque lampe est associée à une photodiode placée perpendiculairement au faisceau émis par la lampe, et qui mesure ainsi l'intensité lumineuse diffusée à 90 degrés de la source d'émission. Ici, on a une lampe au xénon (autour de 300 nm) associée à une photodiode avec filtre « Cyan », et une lampe rouge (≈ 700 nm) associée à une photodiode munie d'un filtre « rouge » (laissant passer la lumière vers 700 nm). La lampe xénon sera utilisée pour mesurer la concentration en COD, alors que la lampe rouge permettra une mesure de la turbidité.

Il est à noter que les deux lampes s'allument l'une après l'autre pour effectuer des mesures indépendantes, et qu'avant chaque mesure, la réponse des photodiodes sans excitation est relevée pour tenir compte du niveau zéro de celles-ci.

Le Schneggomètre 042 est alimenté par une batterie de 12V, permettant une autonomie de deux semaines ; les résultats sont enregistrés sur une carte mémoire type SRAM 64kB pouvant contenir 5123 mesures. Les données sont ensuite transmises à un ordinateur via le programme prévu à cet effet (Modèle_FL20).

Pour les mesures en laboratoire, la chambre optique, bouchée à une extrémité, est remplie de la solution à analyser, puis recouverte d'un écran opaque sur l'autre extrémité pour éliminer toute lumière parasite. Entre chaque échantillon, il convient de rincer la chambre optique une fois à l'eau désionisée, puis une fois à l'aide de la solution à analyser. Il faut ainsi environ 50 ml de solution, soit environ 25 ml pour rincer la chambre optique et 25 ml pour l'analyse. Il faut également prendre soin de ne pas introduire de bulles d'air avec la solution, bulles d'air qui provoquent une diffusion de la lumière et réduisent la qualité des mesures.

II.5.2- Calibrations

II.5.2.1- calibration de la turbidité (lot a) :

On peut tout d'abord constater que la turbidité n'est mesurable correctement que jusqu'à environ 140 NTU, au-delà, l'appareil est en saturation, l'équation obtenue n'est donc valable que pour des turbidités inférieures à 140 NTU (*figure 24*)

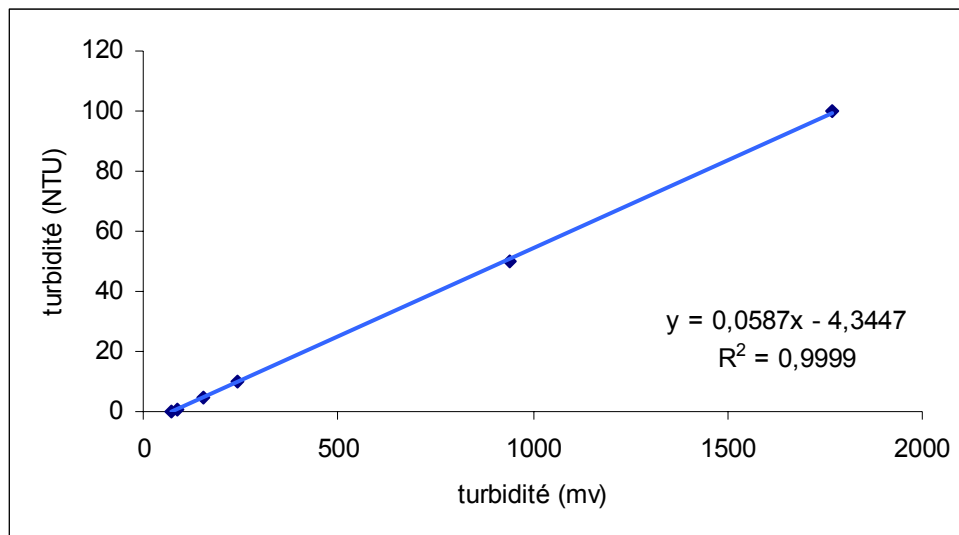


Figure 24 : courbe de calibration de la turbidité

Parallèlement à la mesure du signal correspondant à la turbidité, on constate que la lampe Xénon mesure également un signal non nul, qui croît proportionnellement à la turbidité, il sera donc nécessaire de corriger le signal obtenu pour la lampe au xénon en fonction de la turbidité de la solution (*figure25*).

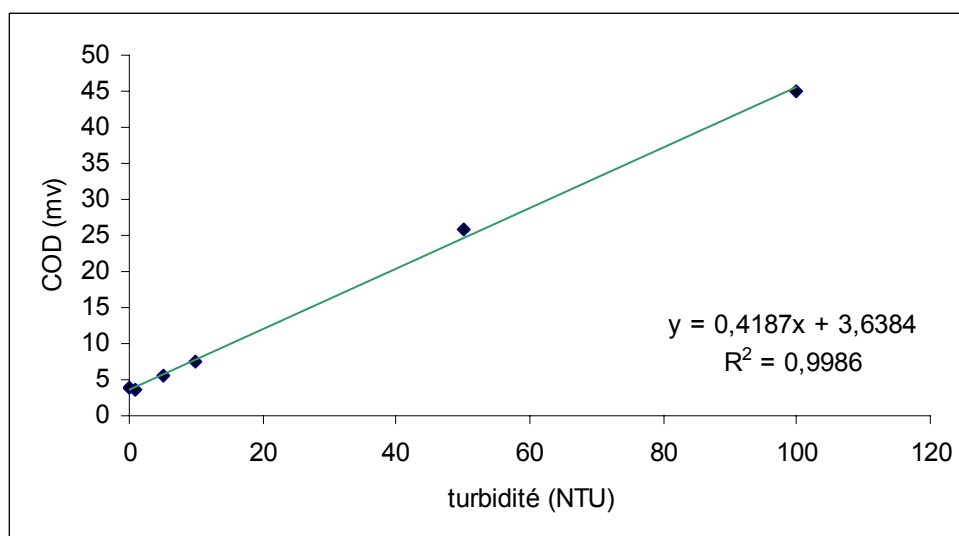


Figure 25 : mesure du COD causée par la turbidité

II.5.2.2- calibration du COD (lot b) :

On obtient une réponse à peu près linéaire pour la lampe au xénon qui correspond à la mesure du COD (*figure 26*). L'eau utilisée pour les échantillons (eau de tourbière) présentait à priori une turbidité proche de 15 NTU (*figure 27*), la lampe mesurant la turbidité envoie donc un signal proportionnel au COD mesuré, il faudra donc tenir compte de ce fait et apporter une correction à la valeur obtenue pour la turbidité en fonction du COD de la solution. L'eau utilisée ici présente une concentration en COD de 9.3mg/L.

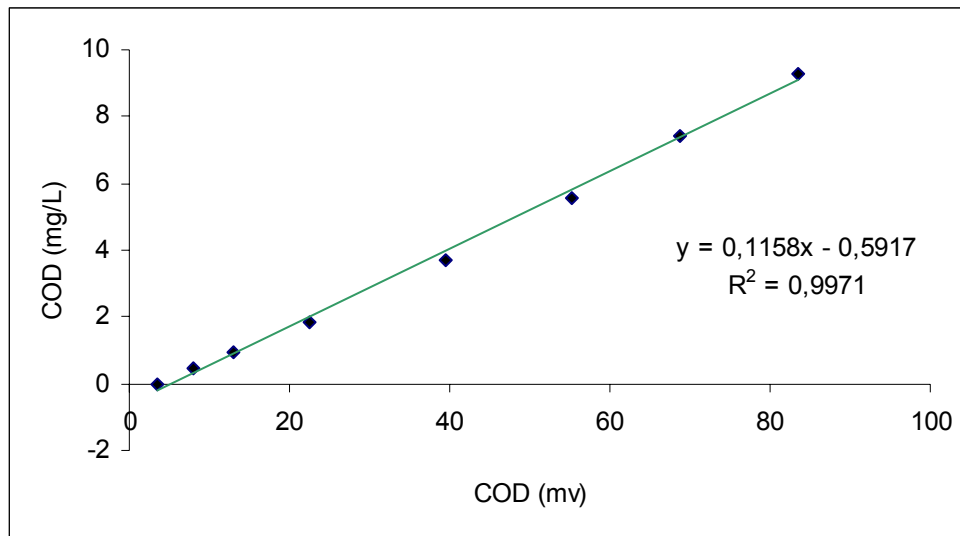


Figure 26 : courbe de calibration du COD

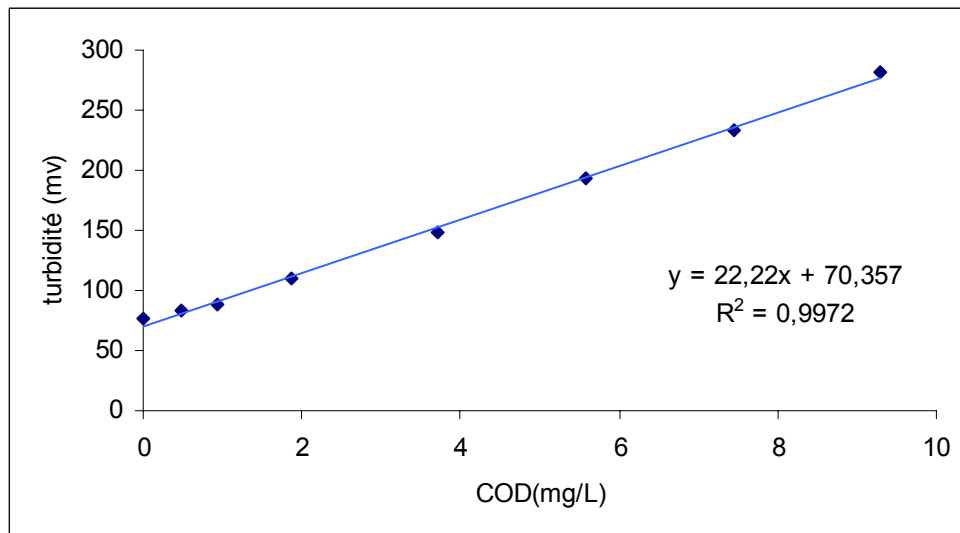


Figure 27 : turbidité due à la solution de COD

II.5.2.3- Echantillons d'acide salicylique :

On peut dire que la concentration de 0.2 mg par litre requise par certains auteurs se révèle insuffisante pour le schneggomètre 042 (on obtient le même signal qu'avec de l'eau désionisée).

La concentration de 200 mg par litre est par contre mieux adaptée ; on mesure ainsi un COD de 26 mg par litre ; cette valeur étant en dehors de la plage de calibration (0 à 9.3 mg par litre), une concentration de 20 mg par litre aurait été encore plus judicieuse.

II.5.2.4- Correction des données obtenues

Du fait de l'existence d'interférences entre les deux paramètres mesurés, il est nécessaire de corriger les résultats bruts obtenus.

On est en présence de quatre équations et quatre inconnues ;

$$\text{Turbidité} = Ap * mv_turb_corr - Ao$$

$$\text{COD} = Bp * mv_cod_corr - Bo$$

$$(mv_turb_corr) = (mv_turb_brut) - Ac * \text{COD}$$

$$(mv_COD_corr) = (mv_COD_brut) - Bc * \text{Turbidité}$$

Après résolution de ces différentes équations, on obtient :

$$\text{COD} = \frac{Bp * Bc}{1 - Bp * Bc * Ap * Ac} * \left(\frac{mv_cod_brut}{Bc} - Ap * mv_turb_brut + Ao - \frac{Bo}{Bp * Bc} \right)$$

$$\text{Turbidité} = \frac{Ap * Ac}{1 - Ap * Ac * Bp * Bc} * \left(\frac{mv_turb_brut}{Ac} - Bp * mv_cod_brut + Bo - \frac{Ao}{Ap * Ac} \right)$$

(Ces deux équations seront utilisées pour calculer les valeurs de turbidité et de COD dans la partie concernant les interactions entre la mesure de la turbidité et la mesure du COD).

Symboles	explications	valeurs
Ao	Origine de la droite de calibration de la turbidité*(-1)	4.3447
Ap	Pente de la droite de calibration de la turbidité	0.0587
Ac	Correction de la turbidité due au COD	22.22
Bo	Origine de la droite de calibration du COD*(-1)	0.5917
Bp	Pente de la droite de calibration du COD	0.1158
Bc	Correction du COD due à la turbidité	0.4187
mv_turb_brut	Valeur en mv donnée pour la turbidité par l'appareil	*
mv_cod_brut	Valeur en mv donnée pour le COD par l'appareil	*
mv_turb_corr	Valeur corrigée en mv pour la turbidité	*
mv_cod_corr	Valeur corrigée en mv pour le COD	*

Tableau 2 : Signification des symboles utilisés dans les équations

Lors des utilisations ultérieures du Schneggomètre, on aura $Ac=0$, ce qui conduira à utiliser les équations suivantes :

$$\text{COD} = Bp * mv_cod_brut - Ap * Bp * Bc * mv_turb_brut + Bp * Bc * Ao - Bo$$

$$\text{Turbidité} = Ap * mv_turb_brut - Ao$$

II.5.3- Interactions entre les différents paramètres.

II.5.3.1- influence du COD sur la mesure de la turbidité (ici 5 NTU)(lot c) :

Après avoir réalisé les différentes corrections nécessaires sur les valeurs fournies par l'appareil, on est en mesure de constater que l'augmentation de la concentration en COD induit une baisse de la valeur mesurée de turbidité (*figure 28*). La courbe obtenue est linéaire jusqu'à 5 mg par litre de COD, puis reste à peu près constante, les variations étant probablement induites par l'imprécision de l'appareil.

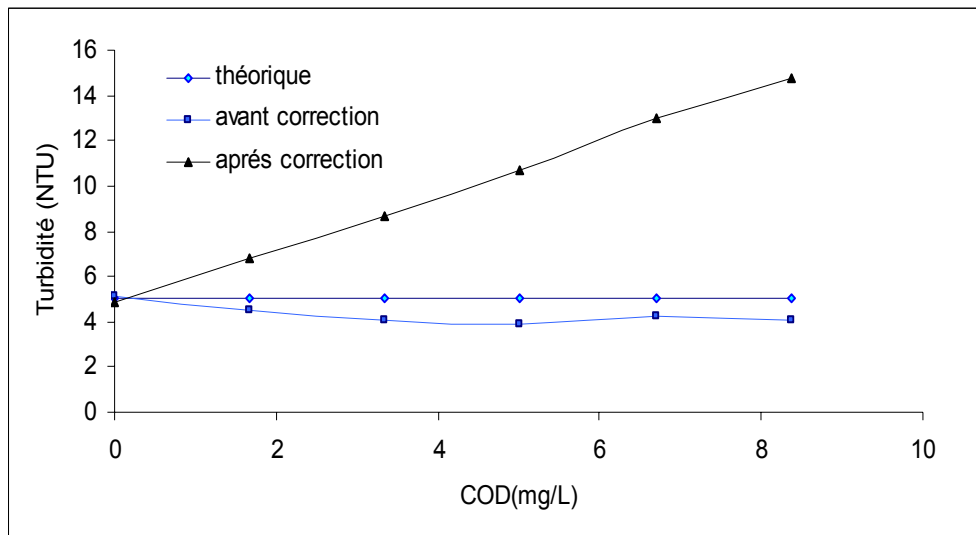


Figure 28 : influence du COD sur la mesure de la turbidité (5 NTU) (valeurs théoriques(5 NTU), avant correction et après correction)

II.5.3.2- influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 0.84 mg par litre)(lot d-2)

Du fait des variations importantes dans les valeurs mesurées, les résultats obtenus pour cette série d'échantillons sont difficilement exploitables (*figure 29*). On peut penser que ceci est dû au fait que pour d'aussi faibles concentrations en COD (de l'ordre du mg par litre) les erreurs de mesures dues à l'appareil ne permettent pas de distinguer les faibles variations de concentration en COD susceptibles de se manifester ici.

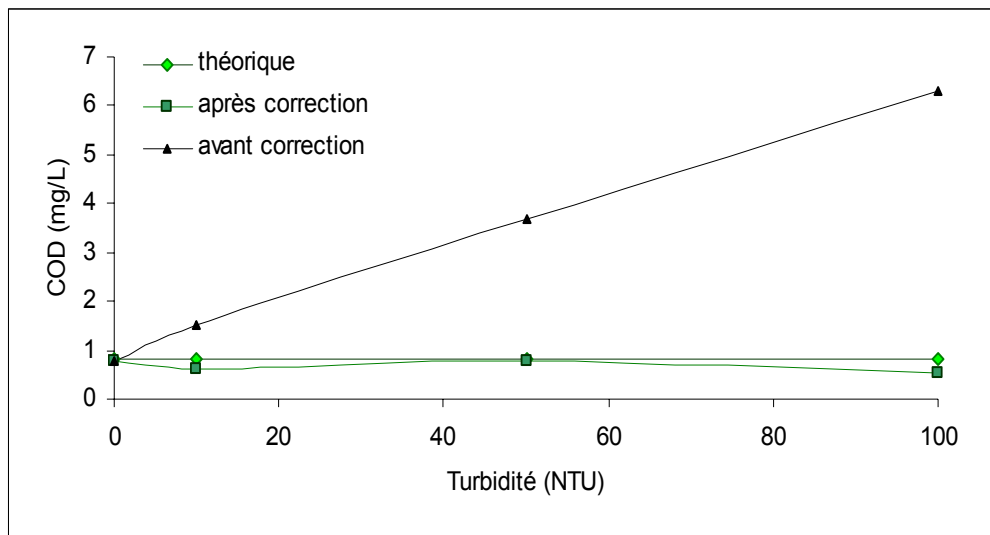


Figure 29 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (0.84 mg/L) (valeurs théoriques(0.84 mg/L), avant correction et après correction)

II.5.3.3- influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 3.35 mg par litre)(lot d-8) :

Ici, la concentration en COD est suffisamment élevée pour que des variations interprétables soient observées (*figure 30*). On constate ainsi que la valeur de COD mesurée diminue lorsque la turbidité augmente. Deux interprétations des résultats sont ici possibles ; soit la turbidité n'a un effet significatif que pour des valeurs supérieures à 50 NTU, soit il y a une décroissance linéaire de la valeur de COD obtenue en fonction de la turbidité

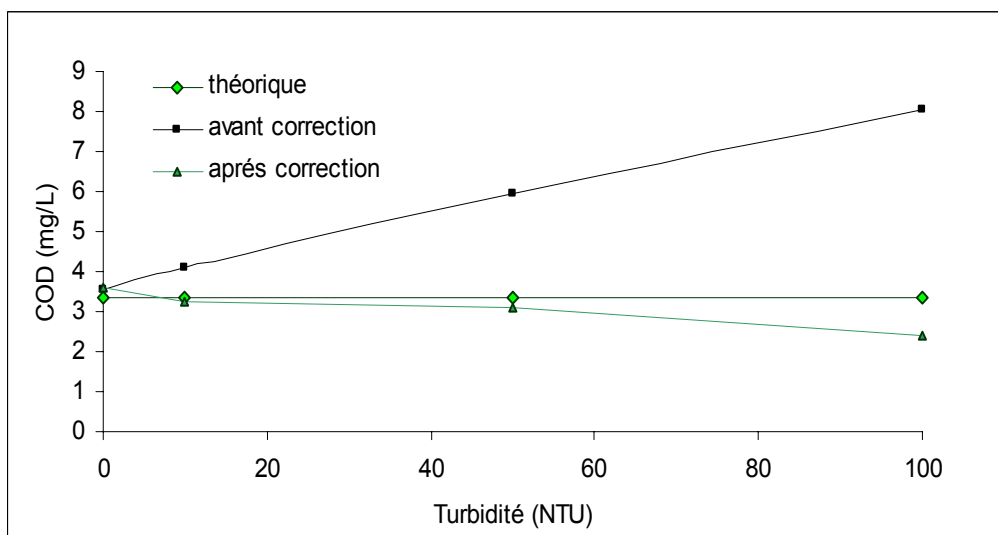


Figure 30 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (3.35 mg/L) (valeurs théoriques(3.35 mg/L), avant correction et après correction)

II.6- Schneggomètre n°106

II.6.1- Présentation de l'appareil et de la méthode de mesure utilisée

Le Schneggomètre n°106 est un fluorimètre. Il a été conçu à l'origine pour mesurer les concentrations en différents traceurs utilisés en hydrogéologie (uranine, rhodamine, tinopal...) ainsi que pour mesurer la turbidité.

La cellule de mesure consiste en un tube de verre par lequel circule l'eau à analyser, et autour duquel est placé le dispositif de mesure.

Le système de mesure se compose de quatre « lampes » et de trois photodiodes munies de filtres. Chaque lampe est associée à une photodiode placée perpendiculairement au faisceau émis par la lampe, et qui mesure ainsi l'intensité lumineuse diffusée à 90 degrés de la source d'émission. Ici, seule deux lampes seront utilisées ; une lampe UV (370 nm) associée à une photodiode avec filtre « Cyan », et une lampe rouge (≈ 700 nm) associée à une photodiode munie d'un filtre « rouge » (laissant passer la lumière vers 700 nm). La lampe UV est habituellement utilisée pour détecter le tinopal, mais elle permettra ici de mesurer la concentration en Cod, alors que la lampe rouge permettra une mesure de la turbidité.

Il est à noter que les différentes lampes s'allument l'une après l'autre pour effectuer des mesures indépendantes, et qu'avant chaque mesure, la réponse des photodiodes sans excitation est relevée pour tenir compte du niveau zéro de celles-ci.

Le Schneggomètre 106 est alimenté par une batterie de 6V, permettant une autonomie de deux semaines ; les résultats sont enregistrés sur une carte compac flash de 16 Mo pouvant contenir 30000 mesures. Les données sont ensuite transmises à un ordinateur via le programme prévu à cet effet (Modèle_FL30).

Pour les mesures en laboratoire, la chambre optique, bouchée à une extrémité, est remplie de la solution à analyser, puis recouverte d'un écran opaque sur l'autre extrémité pour éliminer toute lumière parasite. Entre chaque échantillon, il convient de rincer la chambre optique une fois à l'eau désionisée, puis une fois à l'aide de la solution à analyser. Il faut ainsi environ 50 ml de solution, soit environ 25 ml pour rincer la chambre optique et 25 ml pour l'analyse. Il faut également prendre soin de ne pas introduire de bulles d'air avec la solution, bulles d'air qui provoquent une diffusion de la lumière et réduisent la qualité des mesures.

II.6.2- Calibrations.

II.6.2.1- calibration de la turbidité (lot a) :

La calibration de l'appareil révèle qu'on obtient une réponse linéaire de 0 à 250 NTU (*figure 31*), pour des turbidités supérieures, il y a saturation du signal.

Il est également à noter que la lampe UV ne détecte aucun signal correspondant à une présence de COD dans les solutions de turbidité ; il sera donc inutile de procéder à une correction de la valeur du COD obtenue en fonction de la turbidité.

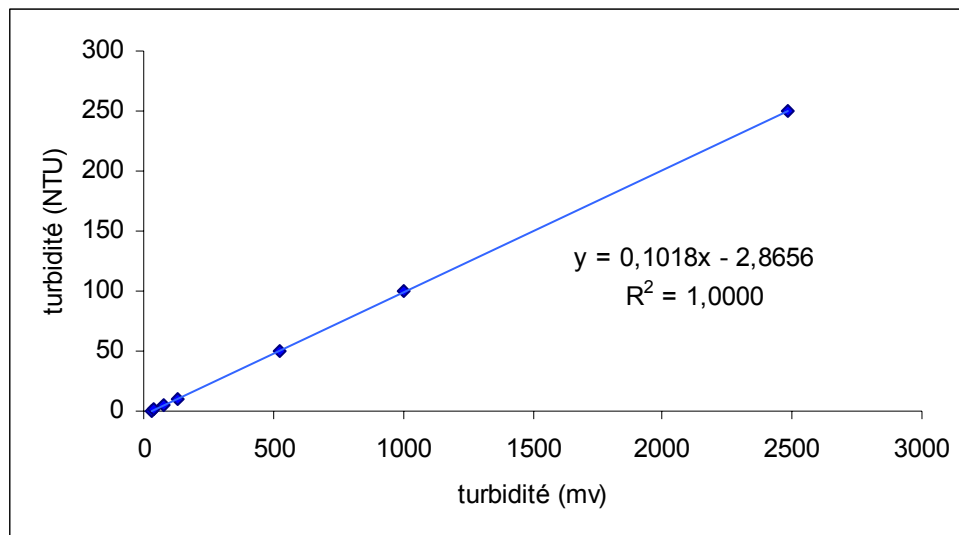


Figure 31 : courbe de calibration de la turbidité

II.6.2.2- calibration du COD (lot b) :

On obtient une réponse d'ordre 2 de la lampe UV en fonction des concentrations en COD analysées (figure 32). La concentration en COD de la solution est ici de 9.6 mg/L

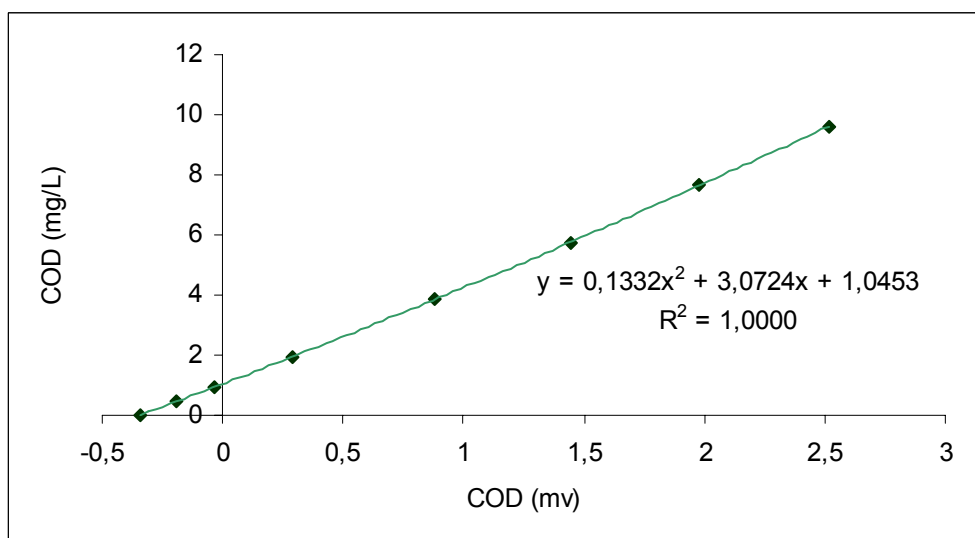


Figure 32 : courbe de calibration du COD.

II.6.2.3- Echantillons d'acide salicylique :

Les deux solutions d'acide salicylique utilisées n'ont pas donné de valeurs différentes de celles des blanc pour la lampe UV, l'acide salicylique n'est donc pas utilisable pour servir de référence pour cet appareil. La figure 33 présente les résultats obtenus lors d'une série de mesures impliquant un blanc, puis deux solutions d'acide salicylique à 0.0002 et 0.2 mg par litre. On peut constater que la présence d'acide salicylique n'est pas détectable à l'aide du Schneggomètre 106 pour de telles concentrations.

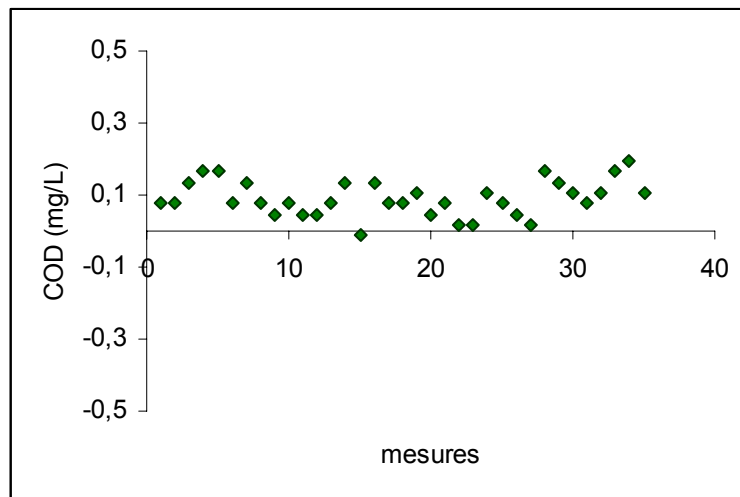


Figure 33 : mesures effectuées avec les échantillons d'acide salicylique
mesures de 1 à 19 = blanc, de 20 à 27 = 0.0002mg par litre et de 28 à 35 = 0.2mg par litre

II.6.2.4- Correction des données obtenues :

L'eau de tourbière utilisée pour réaliser les différentes expériences présente une turbidité proche de 8 NTU (*figure 34*), turbidité obtenue pour différentes dilutions de l'eau de tourbière). Il est donc nécessaire d'effectuer une correction de la valeur de la turbidité pour les essais suivants, soit :

$$\text{Turbidité}_{corr} = \text{Turb}_{brute} - 0.8399 * \text{COD}$$

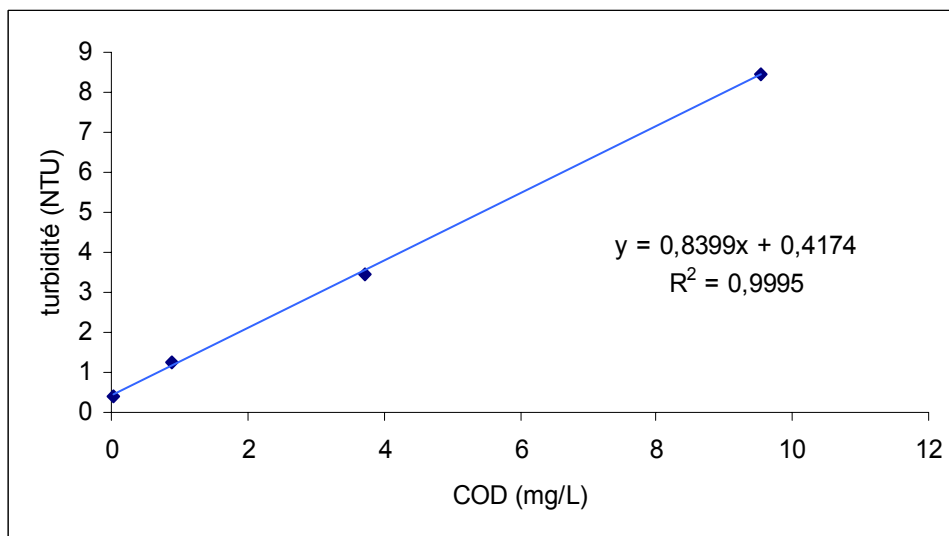


Figure 34 : turbidité obtenue pour différentes dilutions de l'eau de tourbière

II.6.3- Interactions entre les différents paramètres

II.6.3.1- influence du COD sur la mesure de la turbidité (ici 5 NTU) (lot c) :

L'augmentation de la concentration en COD induit une baisse à peu près linéaire de la turbidité mesurée (*figure 35*) pour arriver à 3.66 NTU pour un COD de 9.6 mg par litre.

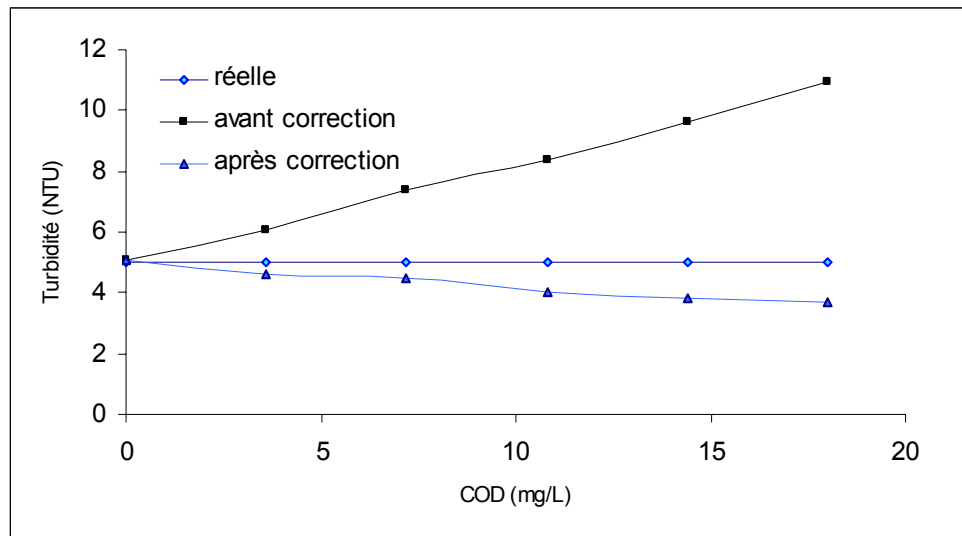


Figure 35 : Influence du Cod sur la mesure de la turbidité (5 NTU) (valeurs théoriques(5 NTU), avant correction et après correction)

II.6.3.2- influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 0.86 mg par litre) (lot d-2) :

On peut constater que l'augmentation de la turbidité induit une légère chute de la valeur de COD mesurée entre 0 et 50 NTU. Entre 50 et 250 NTU, le COD mesuré reste constant, puis baisse de nouveau pour 500 NTU (*figure 36*).

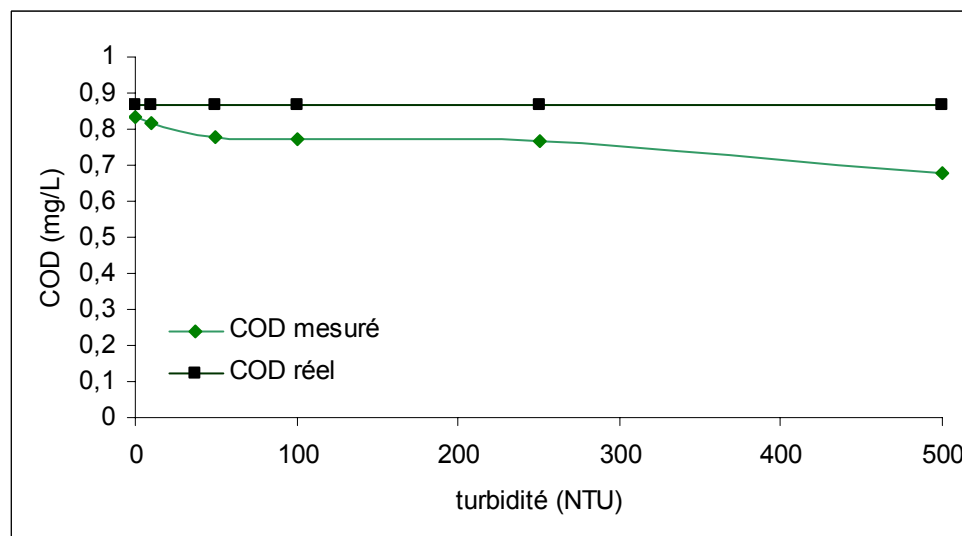


Figure 36 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (0.86 mg/L) (valeurs théoriques(0.86 mg/L), et mesurée)

II.6.3.3- influence de la turbidité sur la mesure du COD (ici 3.46 mg par litre)(lot d-8) :

On constate également que la valeur de COD mesurée diminue lorsque la turbidité augmente. La baisse de la valeur de COD mesurée est ici régulière et répond approximativement à une loi du deuxième ordre (*figure 37*)

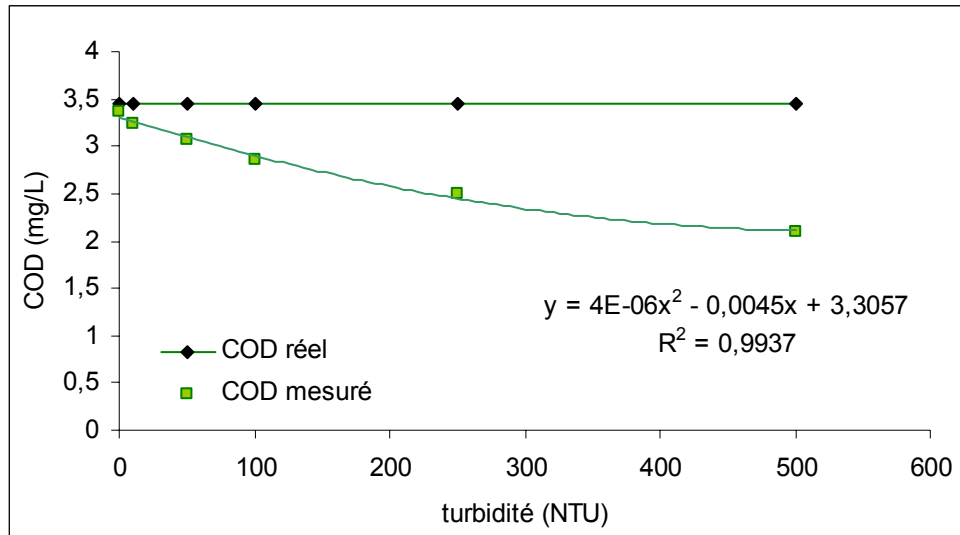


Figure 37 : influence de la turbidité sur la mesure du COD (3.46 mg/L) (valeurs théoriques(3.46 mg/L), et mesurées)

II.7- Récapitulatif des équations de calibration et des corrections nécessaires.

II.7.1- Fluorimètre Perkin Elmer LS 50B.

Mesure	Équations de calibration	R ²
COD	$y=26.32*x^2+19.61*x-0.039$	0.9999

Tableau 3 : équation de calibration obtenue pour le Fluorimètre Perkin Elmer LS 50B
x correspond à l'intensité normalisée obtenue.

Corrections obligatoires : aucune

II.7.2- Spectromètre S::can

Mesure	Équations de calibration	R ²
Turbidité	$y = 1.7577 * x - 0.6886$	1.0000
COD	$y=1.4952 * x-0.3649$	0.9997
Nitrate	$y = 0.0198 * x^3 + 0.1702 * x^2 + 5.0951 * x - 2.0132$	0.9995

Tableau 4 : récapitulatif des équations de calibration obtenues pour le spectromètre S::can
x correspond à la valeur fournie avant calibration locale

Corrections obligatoires :

$$COD_réel = COD_mesuré + 0.0006 * turb^2 - 0.1242 * turb \quad (\text{turbidité de 0 à 50})$$

$$COD_réel = COD_mesuré - 0.0127 * turb^2 - 4.0781 \quad (\text{turbidité de 50 à 100})$$

$$No3_réel = NO3_mesuré + 0.0022 * turb^2 - 0.3765 * turb + 0.0092 * COD^2 + \left(\frac{1.22}{8.6} - 1.4524\right) * COD$$

(turbidité de 0 à 50)

II.7.3- Photomètre Sigrist

Mesure	Équations de calibration	R ²
COD	$y=0.3080 * x+0.0692$	0.9998

Tableau 5 : récapitulatif des équations de calibration obtenues pour le colorimètre de Sigrist
x correspond à la valeur en E/m fournie par l'appareil

Corrections obligatoires : aucune

II.7.4- Turbidimètre Sigris

Mesure	Équations de calibration	R ²
Turbidité (0-50) NTU	$y = 1.0936 * x + 0.2478$	0.9999
Turbidité (50-450) NTU	$y = 1.4809 * x - 17.4731$	1.0000

Tableau 6 : récapitulatif des équations de calibration obtenues pour le Turbidimètre de Sigris
x correspond à la valeur de turbidité fournie par l'appareil

Corrections obligatoires : aucune

II.7.5- Schneggomètre 042.

Mesure	Équations de calibration	R ²
Turbidité	$y = 0.0587 * x - 4.3447$	0.9999
COD	$y = 0.1158 * x - 0.5917$	0.9971

Tableau 7 : récapitulatif des équations de calibration obtenues pour le Schneggomètre 042
x correspond aux mv mesurés

Corrections obligatoires :

$$COD = 0.1158 * mv_cod_brut - 0.0028 * mv_turb_brut - 0.3810$$

$$Turbidité = 0.0587 * mv_turb_brut - 4.3447$$

II.7.6- Schneggomètre 106.

Mesure	Équations de calibration	R ²
Turbidité	$y = 0.1018 x - 2.8656$	1.0000
COD	$y = 0.1332 * x^2 + 3.0724 * x + 1.0453$	1.0000

Tableau 8 : récapitulatif des équations de calibration obtenues pour le Schneggomètre 106
x correspond aux mv mesurés

Corrections obligatoires : aucune

III- Comparaison des appareils testés.

Pour une meilleure compréhension des résultats, il est nécessaire de les comparer avec ceux obtenus pour les autres appareils. Ce chapitre va donc permettre une comparaison des performances des différents appareils pour les tests concernant les interactions entre les paramètres mesurés.

III.1- Interactions entre les différents paramètres.

III.1.1- Influence du COD sur la mesure de la turbidité (ici = 5 NTU) (lot c)

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la concentration en COD induit une baisse de la turbidité mesurée (*figure 38*). Il est ainsi possible de remarquer que les résultats obtenus pour les deux Schneggomètres sont comparables, dans les deux cas, une baisse significative de la valeur de turbidité mesurée est observée ; pour le n°042, cette chute se produit principalement entre 0 et 5 mg/L de COD, alors que pour le n°106, elle est à peu près continue de 0 à 9 mg/L.

Le spectromètre de Scan ne présente pas une réelle baisse de la valeur de Turbidité mesurée, mais plutôt des fluctuations de la mesures liées à l'imprécision des mesures fournies par l'appareil (on constate des variations comprises entre 0.2 et 0.4 NTU pour les mesures effectuées avec un même échantillon)

La mesure fournie par le turbidimètre de Sigrist reste stable jusqu'à environ 6 mg/L de COD, puis on constate une légère augmentation de la valeur obtenue ; on peut ainsi considérer que cet appareil est le plus stable lors de l'augmentation de la concentration en COD

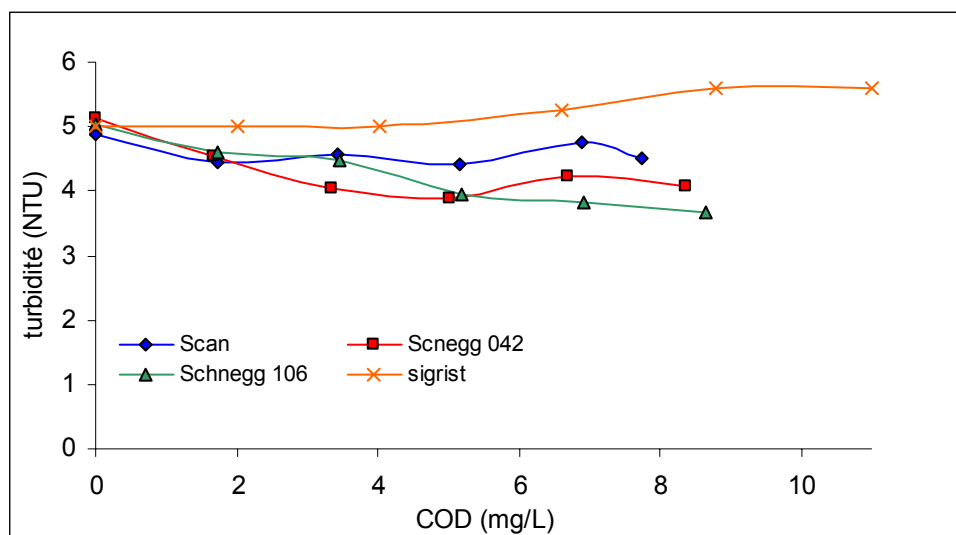


Figure 38 : Comparaison de l'influence de la concentration en COD sur la mesure de la turbidité pour les appareils testés

III.1.2- Influence de la Turbidité sur la mesure de la concentration en COD

III.1.2.2- COD \approx 0.8 mg/L (lot d-2)

Les mesures effectuées sur les différents appareils ont nécessité l'emploi de solution de COD issue d'eau de tourbière. Pour chaque appareil la valeur de COD sera donc légèrement différente de 0.8 mg/L ; soit :

Appareil	COD (mg/L)
Fluorimètre PE	0.85
Schneggomètre 106	0.86
Schneggomètre 042	0.85
Scan	0.77

Pour tous les appareils testés, l'augmentation de la turbidité induit une baisse de la concentration en COD mesurée (*figures 39 et 40*).

Dans la plupart des cas la mesure de la concentration en COD est impossible ou donne des valeurs non exploitables lorsque la turbidité dépasse 100 NTU ; seul le Schneggomètre n°106 est capable d'effectuer des mesures pour les turbidités supérieures, sans doute du fait de l'indépendance de la mesure de la turbidité et du COD pour cet appareil (l'analyse d'une solution de turbidité conduit à la mesure d'un COD nul et vis versa sans qu'il soit nécessaire d'effectuer de calcul de correction des données). De plus, on observe une très bonne stabilité des mesures lors de l'augmentation de la turbidité, ainsi, la baisse de la concentration mesurée est seulement de 6.9 % pour une turbidité de 100 NTU et de 8.3% pour 250 NTU

Les résultats obtenus pour le spectromètre de Scan sont comparables avec ceux du Schneggomètre n°106 ; on obtient une baisse régulière de la concentration en COD mesuré, mais si la variation à 100 NTU est légèrement plus faible (4.3%), les mesures de COD ne sont plus possibles pour des turbidités supérieures.

Le fluorimètre Perkin Elmer LS 50B donne des valeurs correctes (proches de celles du Schneggomètre n°106) jusqu'à environ 50 NTU, les mesures obtenues pour une turbidité de 100 NTU étant largement incorrectes.

Les valeurs mesurées par le Schneggomètre n°042 varient sans corrélation évidente avec l'évolution de la turbidité, on peut donc penser que la concentration en COD utilisée est trop faible pour une détection correcte des variations attendues.

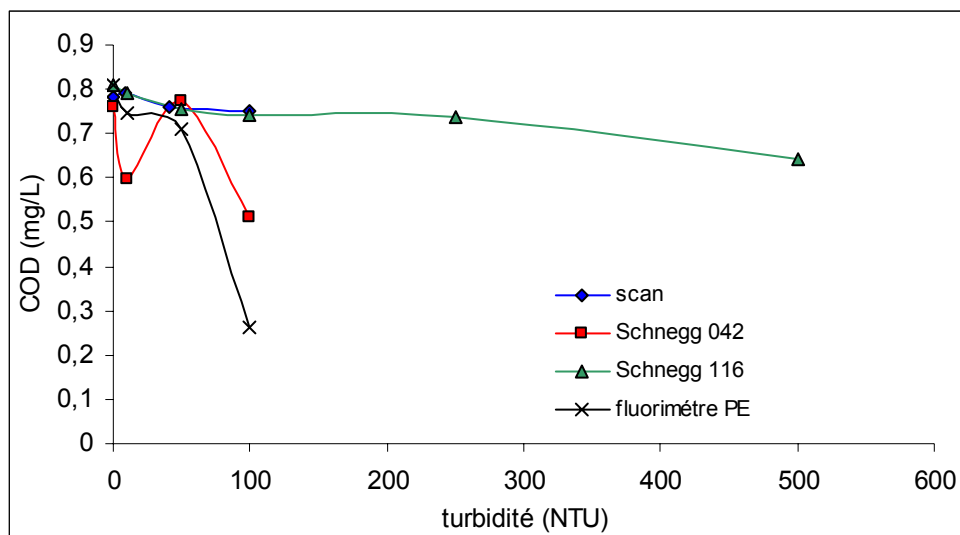


Figure 39 : comparaison de l'influence de la turbidité sur la mesure du COD (0.8mg/L) pour les appareils testés (de 0 à 500 NTU)

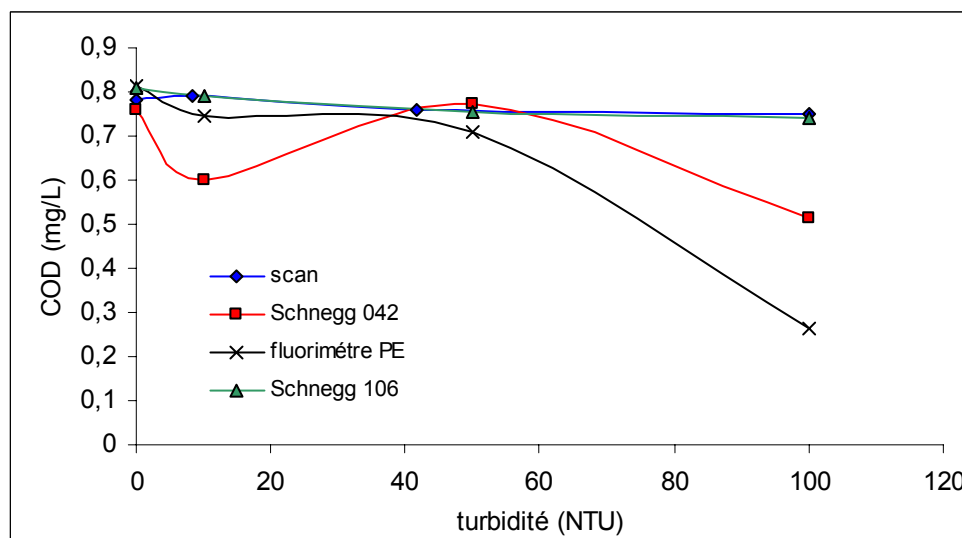


Figure 40 : comparaison de l'influence de la turbidité sur la mesure du COD (0.8mg/L) pour les appareils testés (de 0 à 100 NTU)

III.1.2.2- COD \approx 3.3 mg/L (lot d-8)

Les mesures effectuées sur les différents appareils ont nécessité l'emploi de solution de COD issue d'eau de tourbière. Pour chaque appareil la valeur de COD sera donc légèrement différente de 3.3 mg/L ; soit :

Appareil	COD (mg/L)
Fluorimètre PE	3.4
Schneggomètre 106	3.5
Schneggomètre 042	3.3
Scan	3.1

De la même manière que précédemment, l'augmentation de la turbidité engendre pour tous les appareils une baisse de la concentration en COD mesurée (figures 41 et 42).

Les « performances » des appareils de mesure sont assez proches de ce qu'elles étaient pour une concentration de COD de 0.8 mg/L. Le Schneggomètre n°106 et le spectromètre de Scan donnent toujours des résultats comparables, soit une baisse régulière de la concentration en COD mesurée avec l'augmentation de la turbidité ; le Schneggomètre n°106 permettant des mesures pour des turbidités supérieures à 100 NTU et le spectromètre de Scan offrant la plus faible variation des résultats obtenus (7.7% pour une turbidité de 100 NTU contre 14.9% pour le Schneggomètre n°106).

Pour cette concentration plus élevée, les mesures réalisées sur le Schneggomètre n°042 présentent moins d'instabilité, toutefois les résultats ne sont satisfaisants que jusqu'à environ 50 NTU de turbidité.

Les moins bons résultats sont obtenus pour le fluorimètre Perkin Elmer, pour lequel la concentration en Cod mesurée chute à peu près linéairement en fonction de la turbidité.

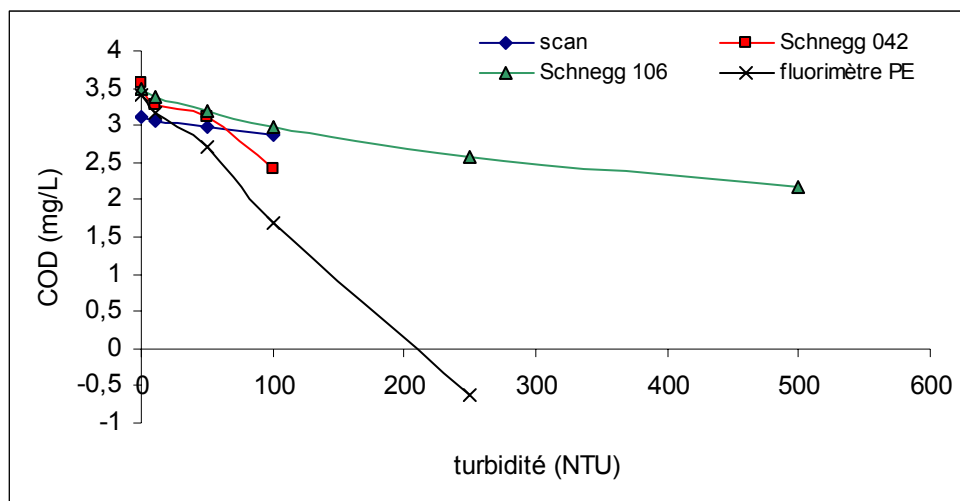


Figure 41 : comparaison de l'influence de la turbidité sur la mesure du COD (3.3mg/L) pour les appareils testés (de 0 à 500 NTU)

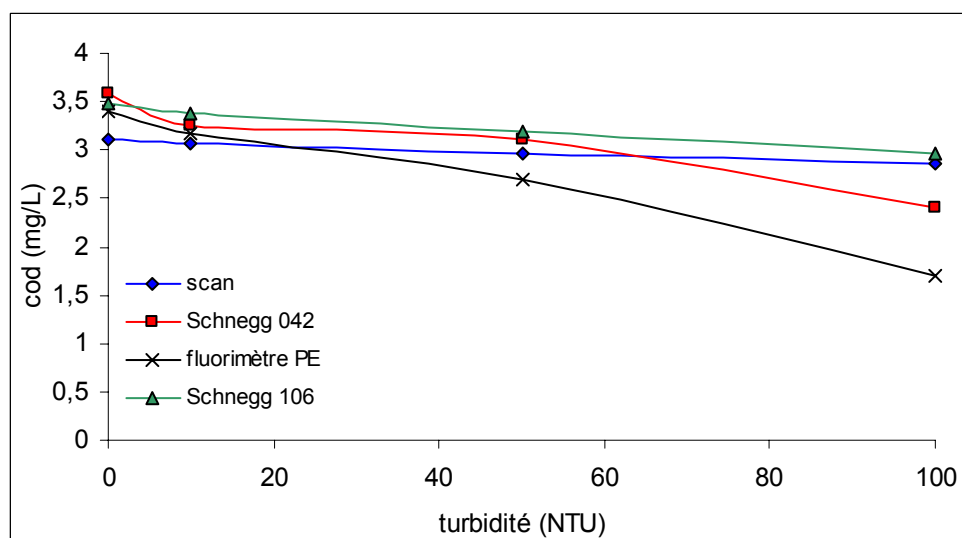


Figure 42: comparaison de l'influence de la turbidité sur la mesure du COD (3.3mg/L) pour les appareils testés (de 0 à 100 NTU)

III.2- Tableaux récapitulatifs

Le Tableau 9 ci-dessous, reprend les principales caractéristiques de chaque appareil, sur le plan des performances lors des tests effectués, du prix, et de quelques paramètres techniques, pour une comparaison plus rapide des appareils.

		Schneggomètre n°106	Schneggomètre n°042	Spectromètre S::can	Turbidimètre Sigrist	Colorimètre Sigrist	Fluorimètre Perkin Elmer
Domaine de mesure étudié	Turbidité	0-250 NTU	0-140 NTU	0-100 NTU	0-500 NTU		
	COD	0-9.3 mg/L	0-9.6 mg/L	0-8.6 mg/L		0-8.9 mg/L	0-9.4 mg/L
	Nitrate			0-100 mg/L			
Intervalle de confiance (à 99 %)	Turbidité (NTU)	± 0.03 (70)	± 0.25 (40)	± 0.32 (33)	±0.18 (0 à 100 NTU) ±0.51 (100 à 500 NTU) (80 et 70)		
	COD (mg/L)	± 0.07 (70)	± 0.28 (40)	± 0.04 (65)		± 0.11 (75)	
	Nitrate (mg/L)			± 0.18 (50)			
Interférences entre les mesures		Aucune ⊕	Fortes ⊖	Fortes ⊖			
Influence du cod sur la mesure de la turbidité		⊖	⊖	⊕	⊕		
influence de la turbidité sur la mesure du COD	Lot d-2	⊕ ⊕	⊖	⊕		⊕ ⊕	⊖
	Lot d-8	⊕ ⊕	⊖	⊕		⊕ ⊕	⊖
Prix (CHF.-)		5000.-	5000.-	20000.-	≈10000.-	≈ 18500.-	
Nombre de mesures enregistrable		30000	5123	1000	Data logger	Data logger	
Alimentation (autonomie)		Batterie 6V (14 jours)	Batterie 12V (14 jours)	Secteur	secteur	secteur	Secteur
Installation		⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	
Débit nécessaire (L/minute)		1	1	≈1	4	0.5 (P=3 Bar)	
Taille (mm)		≈200*200*200	≈200*200*300	L=500 Ø=44	300*370*290	585*350*430 (sans les filtres)	
Poids (kg)		≈ 7	≈ 7	1.1	14	30	

Tableau 9 : Résultats obtenus pour les tests effectués et données techniques pour chaque appareil

NB pour le *tableau 9* :

Les symboles correspondent à des appréciations subjectives sur les caractéristiques de chaque appareil, soit :

⊕⊕ : très bien

⊕ : bien

⊖ : moyen

⊖ : mauvais

Dans la première ligne du tableau, les valeurs indiquées pour la turbidité représentent les domaines pour lesquels une mesure est possible

La partie intervalle de confiance à 99 % indique la fourchette dans laquelle 99% des mesures effectuées pour un même échantillon seront situées (par exemple pour une moyenne des mesures de 10 NTU, le Schneggomètre n°106 donnera des valeurs entre 9.97 et 10.03 alors que le n°042 fournira des résultats entre 9.75 et 10.25). Les chiffres entre parenthèse sous la valeur de l'intervalle de confiance correspondent aux nombres de mesures utilisées pour effectuer le calcul.

Les poids donnés pour les appareils représentent le poids de l'appareil de mesure seul, sans système d'acquisition des mesures, de fixation ou d'alimentation

Il est également utile de faire une brève synthèse des points faibles et des points forts de chaque appareil

	Points forts	Points faibles
Schneggomètre n°106	Précision Indépendance des mesures Bons résultats aux tests Prix	« Salissement » de la chambre de mesure
Schneggomètre n°042	Prix	Interférences entre les mesures « Salissement » de la chambre de mesure
Spectromètre S::can	Nombre de paramètre mesuré Peu d'entretien nécessaire Résultats aux tests (après correction)	Prix Interférences entre les mesures
Turbidimètre Sigrist	Précision Gamme de mesure Peu d'entretien nécessaire Bons résultats aux tests	Prix Installation relativement difficile
Photomètre Sigrist	Précision Peu d'entretien nécessaire Bons résultats aux tests	Prix Installation relativement difficile
Fluorimètre Perkin Elmer	Possibilité de faire une analyse qualitative du Cod (type de particule)	Mauvais résultats aux tests

Tableau 11 : résumé des principaux points forts et points faibles de chaque appareil

III.3- Classements des appareils

Après avoir effectué les tests évoqués plus haut sur l'ensemble des appareils, il apparaît clairement d'assez grandes disparités entre les performances des appareils, il est ainsi possible de dresser un classement des appareils en fonction de leurs capacités (le fluorimètre Perkin Elmer LS 50B est exclu de ce classement puisqu'il ne constitue pas un appareil de mesure en continue).

Il est toutefois nécessaire de tenir compte des différents types d'utilisation possibles pour ces appareils. En effet, si certaines qualités sont importantes dans tous les cas de figure, comme la précision des analyses ou l'absence d'interférences entre les paramètres mesurés, suivant que les mesures sont réalisées dans le cadre d'une étude ponctuelle (quelques mois) sur un site particulier ou bien pour effectuer une surveillance à long terme de la qualité d'une eau destinée à la consommation, les autres propriétés requises ne seront pas exactement les mêmes.

On aura donc les classements suivants :

Classement	Performance/Prix	Etude hydrogéologique à moyen terme	Surveillance en continue
1 ^{er}	Schneggomètre n°106	Schneggomètre n°106	Turbidimètre / Photomètre Sigrist
2 ^{ème}	Turbidimètre / Photomètre Sigrist	Spectromètre S::can	Schneggomètre n°106
3 ^{ème}	Spectromètre S::can	Turbidimètre / Photomètre Sigrist	Spectromètre S::can
4 ^{ème}	Schneggomètre n°042	Schneggomètre n°042	Schneggomètre n°042

Le classement général Performances/Prix a été obtenu en ne tenant compte que des performances de mesure des appareils et de leur prix, sans se préoccuper des éventuels problèmes d'installation, de maintenance...

Sur le plan des performances lors des tests effectués, on peut observer que le Schneggomètre n°106 et les appareils de Sigrist obtiennent des résultats comparables (bonne précision, pas d'interférence entre les mesures), et parfois légèrement supérieurs pour Sigrist puisque les deux mesures sont réalisées par deux appareils différents (l'appareil de mesure du COD est même équipé d'un filtre, d'où l'absence d'effet de la turbidité sur la mesure de la concentration en COD). Toutefois, les appareils de Sigrist sont à eux deux environ six fois plus chers que le Schneggomètre n°106, ce qui explique leur classement respectif.

Le Schneggomètre n°042 et le Spectromètre de S::can nécessitent tous deux d'effectuer des corrections sur les valeurs brutes obtenues avant de pouvoir utiliser les résultats. Après correction, les résultats obtenus par le Spectromètre de S::can sont bien meilleurs que ceux du Schneggomètre n°042 et il propose en plus la mesure de la

concentration en nitrate, le Spectromètre de S::can se positionne donc avant le Schneggomètre n°042, malgré son prix plus élevé

Pour des études à court ou moyen termes en hydrogéologie, ou les conditions de mesures peuvent être relativement difficiles (grottes par exemple), les qualités nécessaires sont de ne pas être trop compliqué à installer et désinstaller, de ne pas avoir un prix trop élevé, et si possible de présenter un mode d'alimentation incorporé dans les cas où l'électricité du réseau ne serait pas disponible.

Dans ces conditions le Schneggomètre n°106 garde sa première place, puisqu'il possède toutes les qualités requises en plus de ces bonnes performances lors des tests. Les appareils de Sigrist sont par contre désavantagés, puisqu'ils sont volumineux et que leur coût est relativement élevé pour ce type d'utilisation (sauf en cas de location) ; de plus certains problèmes peuvent être rencontrés dans le cas où l'eau à étudier présente un taux de gaz dissous trop important. Ils passent donc en troisième position derrière le Spectromètre de S::can, beaucoup plus facile à installer et moins cher. Malgré une installation similaire au Schneggomètre n°106, le n°042 conserve sa dernière position à cause de ses faibles performances au cours des tests réalisés.

Enfin dans le cas d'une surveillance en continue d'une eau destinée à la consommation par exemple, il faut principalement que les appareils utilisés permettent des mesures sur une très longue durée avec une maintenance réduite au minimum. Le prix d'achat peut être relativement élevé dans la mesure où il sera amorti au cours des années d'utilisation.

Les appareils de Sigrist semblent être ici les plus adaptés, en effet ils ne demandent que peu de maintenance (nettoyage des filtres du photomètre occasionnellement) de plus il n'est pas utile d'effectuer de nouvelles calibrations régulièrement et le remplacement des sachets de déclicateur, nécessaire périodiquement, est assez rapide. La chambre de mesure du Schneggomètre n°106 doit être régulièrement nettoyée à l'aide d'une brosse en nylon. Il doit également être recalibré environ 2 à 3 fois par an, et le changement des sachets de déclicateur est plus difficile que pour les appareils de Sigrist (il faut ouvrir le Schneggomètre, et un mauvais réglage des vis lors de la fermeture risque d'induire des problèmes d'étanchéité). Ces différents facteurs expliquent que pour cette utilisation, les appareils de Sigrist seront préférés au Schneggomètre n°106

Le Spectromètre de S::can et le Schneggomètre n°042 conservent les positions du classement performances/prix pour les raisons évoquées dans cette catégorie.

Conclusion

On peut donc dire, après la série de tests effectués que le Schneggomètre n°106 est l'appareil le plus adapté à la mesure simultanée et en continue de la Turbidité et de la concentration en Carbone Organique Dissous. Il présente en effet, comme nous l'avons vu dans la troisième partie de ce rapport, une mesure indépendante de la Turbidité et du COD tout en étant relativement peu coûteux, peu encombrant et facile d'emploi.

L'achat d'un autre type d'appareil dans le cadre d'études d'hydrogéologie semble donc injustifié pour les raisons détaillées dans la troisième partie de ce rapport ; les principaux points faibles des appareils de Sigrist étant leur coût et leur relative complexité d'installation dans le cas de sites peu accessibles, et ceux du spectromètre de Scan, son coût et les nombreuses interférences observées entre les mesures des différents paramètres.

Il est toutefois à noter que les interférences entre les différentes mesures du spectromètre de Scan pourraient résulter de l'utilisation d'un programme de calibration global non adapté aux gammes de concentrations étudiées, et qu'un autre programme aurait pu être permis des mesures sans interférences.