

**NOTE :
COMMENT CHOISIR UN DISPOSITIF DE MESURE EN
CONTINU POUR LA MESURE DES NUTRIMENTS DANS
LES EAUX**

Thème G : Développement et optimisation des technologies
innovantes de prélèvement et d'analyse

GUIGUES N. et CABILLIC J.
Avril 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Rapport d'étape



Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013.

Auteur (s) :

Nathalie Guigues

LNE

Nathalie.guigues@lne.fr

Julie Cabillic

LNE

Julie.cabillic@lne.fr

Aprobateur :

Sophie Vaslin-Reimann

Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Catherine Berho

BRGM

c.berho@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : Guigues N., Cabillic J. - comment choisir un dispositif de mesure en continu- Note Aquaref 2013 - 16 pages.

Convention ONEMA-LNE n° 610/2013

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	5
2. PRINCIPES DE MESURE DES DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU	6
2.1 Les sondes électrochimiques	6
2.2 Analyseurs basés sur une réaction chimique	6
2.3 Les systèmes basés sur une mesure optique directe	7
3. METHODOLOGIE PROPOSEE	8
3.1 Collecte des informations nécessaires	8
3.2 Etablissement d'un tableau d'aide à la décision	12
4. CONCLUSION.....	16
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	16

1. INTRODUCTION

La multiplicité des pressions qui pèsent sur les milieux, leur diversité, la variabilité des impacts, l'influence des conditions météorologiques sont autant de paramètres qui renforcent l'intérêt de la mesure en continu dans les milieux aquatiques. En effet, l'analyse en continu permet de suivre des paramètres essentiels au contrôle de la qualité de l'eau avec un pas de temps suffisamment court pour permettre une étude détaillée de la variabilité des paramètres dans le temps. Elle présente l'avantage notamment d'acquérir des données représentatives des variations du milieu, par comparaison aux campagnes de prélèvements ponctuels à intervalle fixe qui peuvent passer à côté d'évènements importants comme un pic de concentration lors d'une crue.

Par ailleurs, même si les principes de mesure n'ont pas fondamentalement évolués, les progrès en informatique et en communication, ainsi qu'en qualité de mesure et en optimisation de la maintenance font que la mesure en continu est de mieux en mieux maîtrisée et adaptée à la surveillance des milieux.

Deux configurations possibles existent pour les capteurs et instruments de mesure en continu (Figure 1) :

- in situ : le capteur (ou sonde) est relié à un transmetteur (ou contrôleur)
- en ligne : un automate d'analyse (ou analyseur en ligne) gère le prélèvement d'un échantillon et quantifie ensuite le paramètre recherché.

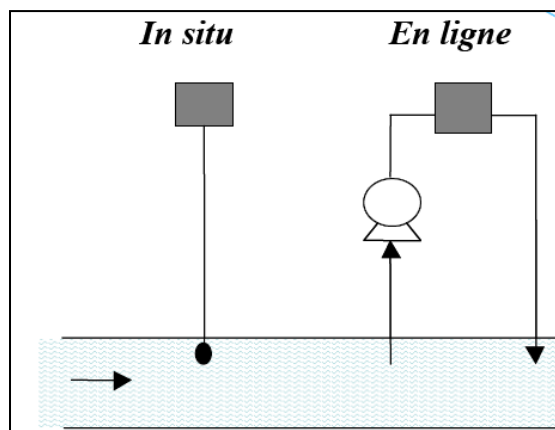


Figure 1 : Schéma du principe de mesure des capteurs et instruments in situ et en ligne

Le choix d'un dispositif de mesure en continu dépend des performances et des capacités des instruments, de l'application visée et de facteurs environnementaux.

Une approche structurée est proposée pour permettre de choisir de manière objective un instrument de mesure déployable sur le terrain. Celle-ci intègre les différentes contraintes techniques et opérationnelles ainsi que des considérations économiques.

Après avoir présenté les différents principes de mesure des dispositifs de mesure en continu, la mise en application de cette approche pour le choix d'un dispositif de mesure permettant de suivre en continu les nutriments dans les eaux de surface est présentée à titre d'exemple.

2. PRINCIPES DE MESURE DES DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU

Les différents principes de mesure des dispositifs de mesure en continu sont décrits dans ce paragraphe. Il s'agit des sondes électrochimiques (par exemple les électrodes sélectives), des systèmes basés sur une réaction chimique (par exemple les méthodes colorimétriques), ou encore des systèmes basés sur une mesure optique directe (par exemple par absorbance UV-visible ou fluorescence UV).

2.1 LES SONDES ELECTROCHIMQUES

Les sondes électrochimiques comprennent notamment les électrodes à cellule de graphite (conductivité), les électrodes de Clark (oxygène dissous) et les électrodes sélectives (ISE). Ces dernières ont été développées pour la mesure de différents ions, comme par exemple les protons, le calcium, les chlorures, l'ammonium, les nitrates etc.

Les sondes électrochimiques peuvent être soit immergées dans le fluide à mesurer (in situ), soit être intégrées dans un analyseur en ligne.

Dans la pratique, il est important de compenser des potentielles interférences. Par exemple, une électrode sélective aux chlorures peut être utilisée pour compenser l'influence des chlorures sur la mesure des nitrates.

Les avantages des électrodes sélectives sont, d'une part, leur très faible coût d'investissement, d'environ 0,5 à 2 k€ et, d'autre part, le fait qu'il n'y a pas de réactifs à gérer. Cependant, les électrodes spécifiques sont rarement utilisées pour mesurer en continu sur des longues périodes de temps les nutriments, comme les nitrates et l'ammonium, car elles nécessitent un étalonnage très régulier, souvent manuel.

2.2 ANALYSEURS BASES SUR UNE REACTION CHIMIQUE

Les dispositifs de mesure en continu basés sur une réaction chimique, sont typiquement des adaptations de méthodes de laboratoire bien maîtrisées. Un complexe coloré est formé par réaction chimique et une mesure d'absorbance à une longueur d'onde spécifique est réalisée. Des étapes de minéralisation, réduction ou oxydation (chimique ou par UV) permettent de mesurer un grand nombre d'espèces chimiques par cette méthode. Ainsi, pour les nutriments, il est possible de mesurer les nitrates, les nitrites, l'ammonium, l'azote total, les orthophosphates, le phosphore total dans les eaux par méthode colorimétrique.

Les analyseurs sont généralement constitués de pompes péristaltiques (prise d'échantillon, ajouts de réactifs), de tuyaux, de vannes, de burettes et d'un photomètre. Ces dispositifs peuvent ainsi fonctionner en injection de flux (FIA), en mode séquentiel (SFA) ou en flux continu (CFA).

Ces analyseurs requièrent donc des réactifs qui peuvent se dégrader dans le temps. Un auto-étalonnage périodique est donc souvent nécessaire, afin d'améliorer les performances métrologiques (fidélité et justesse) des analyseurs.

Des versions immergeables de ces analyseurs sont aussi disponibles pour des déploiements in situ (en milieu marin par exemple).

Le coût d'investissement de ces analyseurs est important (typiquement entre 20 et 50 k€).

2.3 LES SYSTEMES BASES SUR UNE MESURE OPTIQUE DIRECTE

Les dispositifs de mesure en continu basés sur une mesure optique directe fonctionnent selon les principes de mesure suivants :

- absorbance dans le domaine UV-visible (190-700 nm)
- fluorescence
- luminescence
- néphélométrie infra-rouge

Il existe 2 principaux types de mesure pour les dispositifs utilisant la mesure par absorbance UV-visible :

- 1) la mesure à une ou plusieurs longueurs d'onde prédéterminées,
- 2) la mesure sur l'ensemble du spectre UV-visible. Un traitement du signal, par exemple par déconvolution ou par régression multilinéaire, permet ensuite de déterminer les concentrations des différentes espèces après étalonnage avec des échantillons analysés au laboratoire.

L'intérêt de mesurer la totalité du spectre UV-visible est que l'utilisateur peut avoir une information quantitative par l'estimation de la concentration des paramètres surveillés en fonction de l'étalonnage réalisé, ainsi qu'une information qualitative car le spectre est comparé au modèle numérique interne et chaque résultat peut être alors validé par un écart de restitution ce qui permet de détecter l'apparition d'anomalies ou de substances indésirables.

Les paramètres qui peuvent être mesurés par absorbance dans le domaine UV-visible sont notamment la matière organique, la turbidité, ainsi que les nitrates qui sont les seuls nutriments analysables directement par cette méthode.

La luminescence est notamment utilisée pour mesurer l'oxygène dissous, alors que la néphélométrie est la méthode utilisée pour mesurer la turbidité.

Les configurations possibles des dispositifs de mesure basés sur une mesure optique directe sont sous forme de sondes immergeables (in situ) ou d'analyseurs en ligne avec pompage de l'échantillon dans une chambre de mesure.

3. METHODOLOGIE PROPOSEE

La méthode proposée est basée sur des informations renseignées via un questionnaire à remplir. Une fois celles-ci collectées il est proposé de comparer les différents dispositifs de mesure en continu en considérant chaque aspect technique, opérationnel et financier.

Pour cela une note qualitative graduelle en fonction des objectifs de mesure et des contraintes spécifiques du site doit être définie pour chaque aspect technique, opérationnel et financier d'intérêt.

3.1 COLLECTE DES INFORMATIONS NECESSAIRES

Les questions à se poser lors du choix d'un instrument de mesure pour la mesure de paramètres de la qualité des eaux de surface sont résumée ci-après :

- Performances et configuration :
 - Quels sont les composés mesurés
 - Quel est le principe de mesure
 - Quelles sont les performances métrologiques (répétabilité, justesse)
 - Quelles sont la limite de quantification et la gamme de mesure
 - Quels sont le temps de réponse et la fréquence de mesure
 - Quels sont les moyens d'enregistrement et de transmission de données
 - Quels sont les moyens d'auto-nettoyage
- Conditions de fonctionnement :
 - Quelle est la demande énergétique
 - Quelles sont les conditions d'utilisation (température, humidité)
 - Quelle est la fréquence de l'étalonnage nécessaire
 - Quelle est la maintenance à mettre en place (type et fréquence)
- Financières :
 - Quel est le coût d'investissement
 - Quel est le coût d'installation
 - Quel est le coût de la maintenance
 - Quelle est la durée de garantie

Un tableau de synthèse des spécifications techniques peut être alors construit, afin de faciliter la visualisation des informations recueillies. Un exemple de ce type de tableau, adapté de Bendre-Michl et Hairsine (2010), pour une sélection de dispositifs de mesure en continu pour les nutriments dans les eaux est proposé dans le Tableau 1. Il est à noter que le terme « performances déclarées » correspond en général à de la dispersion en conditions de répétabilité.

Tableau 1 : Spécifications techniques pour une sélection de dispositifs de mesure en continu des nutriments dans les eaux (d'après Bende-Michl et Hairsine, 2010)

Fabricant	WTW	Greenspan	YSI	Systea	Ecotech	EnviroTech	FIA Lab	Saltantic	S ::can
Référence produit	VARiON	Aqualab	YSI 9600	Micromac C	FIA NUT1000	AutoLAB ou microLAB	SIA	ISUS	Spectro::alyser
Principe de mesure	ISE	ISE et colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Aborbance UV-vis	Aborbance UV-vis
Paramètres mesurés	NH4-N, NO3-N	NH4-N, NO3-N, PO4-P	NO3-N	TN, NO3-N, NO2-N, NH4-N, TP, PO4-P	PO4-P	NO3-N, NH4-N, PO4-P	NO3-N, NO2-N, NH4-N, PO4-P	NO3-N	NO3-N + NO2-N,
Mono / multi paramètres	multi	mono et multi	mono	mono et multi	mono	mono et multi	mono et multi	mono	multi
Temps de réponse	20 s	15 min (mono) 50 min (multi)	30 min	15 min (mono) 38 min (multi) 60 min (TN et TP en multi)	30 s	15 min (mono) 60 min (multi)	15 min	30 s	30 s
Limite de quantification et gamme de concentration (mg/L)	0,1 - 100	NO3-N : 0,1 - 14 NH4-N : 0,3 - 14 PO4-N : 0,1 - 3	0,005 - 2	N : 0,002 P : 0,001 gamme modulable	0,002 - 0,120	NO3-N : 0,002 - 13 NH4-N : 0,002 - 4 PO4-P : 0,002 - 1,5	NO3-N : 0,003 NO2-N : 0,001 NH4-N : 0,010 PO4-P : 0,003 gamme modulable	NO3-N : 0,007 - 28	NO3-N + NO2-N : 0,005 - 7
Performances déclarées (% pleine échelle)	5%	NO3-N, NH4-N : 5% PO4-P : 2%	5%	3%	2%	NO3-N, NH4-N : 2% PO4-P : 3%	2 %	2 %	2 %
conditions de fonctionnement (T, pH etc.)	T : 0-40 °C dépend du pH	T : 5 - 50 °C	T : 1 - 45 °C	T : 10 - 30 °C		NR	NR	T : 0 - 45 °C	T : 0 - 45 °C
télétransmission des données	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
durée de la garantie	2 ans	1 an	1 an	2 ans	1 an	2 ans	1 an	1 an	2 ans
coût d'investissement (\$ AUS)	7 500	68 000	30 000	95 000	18 000	46 500	100 000	54 600	45 000
Information supplémentaire	In situ compensation des interférences	in situ	in situ			in situ		in situ 180 - 370 nm	in situ 180 - 780 nm auto-nettoyage

NR : non renseigné

A partir de ce tableau de synthèse des spécifications techniques, il est possible d'analyser les avantages et les inconvénients des différents aspects techniques, opérationnels et financiers sur la base des informations collectées, comme suit :

- Concernant les composés qu'il est possible de déterminer au moyen de dispositifs en continu, les analyseurs basés sur une réaction chimique sont ceux qui présentent la plus grande diversité de possibilités et permettent de couvrir l'ensemble des nutriments. En effet, les électrodes sélectives ne permettent que de mesurer l'ammonium et les nitrates, et les systèmes basés sur une mesure optique directe ne permettent que de mesurer les nitrates.
- Les limites de quantification les plus faibles sont obtenues au moyen des analyseurs basés sur une réaction chimique. En ce qui concerne la gamme de mesure, certains dispositifs peuvent être configurés à la demande, notamment en incluant des boucles de dilution. Il est cependant primordial de définir en amont, si l'objectif est de voir des dépassements par rapport à un seuil ou bien de mesurer les variations sur une plage attendue de concentration.
- En ce qui concerne les conditions opératoires, il est important de bien faire attention à la gamme de température de fonctionnement car les variations importantes de température peuvent notamment impacter fortement la stabilité des réactifs pour les analyseurs basés sur une réaction chimique.
- Les performances déclarées sont en général comprises entre 2 et 5 % de la pleine échelle. Aucune information n'est généralement fournie explicitant comment elles ont été évaluées. Idéalement, ces performances doivent être vérifiées avant la mise en fonctionnement des dispositifs de mesure en continu.
- Lors de la sélection d'un dispositif de mesure en continu, il est important de calculer correctement les coûts associés, en incluant le coût d'investissement, qui peut être très variable d'un dispositif à l'autre, le coût de fonctionnement et le coût de l'infrastructure nécessaire pour pouvoir mettre en œuvre la mesure ainsi que le coût de maintenance pour pouvoir assurer une qualité de donnée constante dans le temps.
 - Investissement : les analyseurs basés sur une réaction chimiques ont tendance à être plus chers, alors que les systèmes par électrodes sélectives sont les moins chers sur le marché.
 - Fonctionnement : les systèmes par électrodes sélectives nécessitent aussi d'investir dans un microprocesseur / transmetteur ou encore un système d'autonettoyage. La majorité des dispositifs de mesure en continu peut être équipée de systèmes de transmission de données à distance. Cependant, le coût associé va grandement dépendre du type de transmission choisi et du flux de données à transmettre.
 - Maintenance : les coûts de maintenance doivent être évalués de manière approfondie car ils peuvent être très prohibitifs dans certains cas. Ainsi il est nécessaire de bien définir la fréquence et le type de maintenance

nécessaire. Les systèmes par électrodes sélectives requièrent souvent un étalonnage fréquent, souvent manuel qui ne peut être réalisé que lors des visites sur site. Si les dispositifs sont déployés in situ, une adaptation de la fréquence de maintenance pour diminuer l'impact de l'encrassement bactérien sur les électrodes sélectives ou les sondes optiques sera nécessaire. Des systèmes d'autonettoyage peuvent permettre de diminuer la fréquence des visites sur site pour les systèmes in situ.

- Les besoins énergétiques doivent être définis, en relation avec les contraintes du site, notamment en fonction de la disponibilité ou non de courant continu. En effet, les analyseurs basés sur une réaction chimique sont très consommateurs en énergie pour pouvoir faire fonctionner les pompes (prélèvement et ajouts de réactifs) et ne peuvent pas être installés sur des stations autonomes électriquement.
- Le flux important de données générées nécessite de mettre en place un système de récupération, stockage et traitement des données fournies par les dispositifs en continu. En effet, les données doivent être vérifiées et validées et des contrôles systématiques doivent être mis en place dans ce but. Il s'agit par exemple de la recherche de points aberrants, de valeurs en dessous ou au-dessus de seuils prédéfinis, de valeurs manquantes, des dérives potentielles.

Un bilan comparatif pour les trois types de dispositifs de mesure en continu des considérations de fonctionnement et de maintenance est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Considérations complémentaires à prendre en compte lors de la sélection des dispositifs de mesure en continu pour chaque principe de mesure (Bende-Michl et Hairsine, 2010)

Considérations complémentaires	Sondes électrochimiques (ISE)	Analyseurs basés sur une réaction chimique (colorimétrie)	Systèmes basés sur une mesure optique directe (absorbance UV-vis)
Maintenance	• Etalonnage et nettoyage : variable entre 1 jour et 6-8 semaines selon les produits	• Remplacement des réactifs et nettoyage des tubulures : la fréquence dépend de la consommation des réactifs et de la durée de stabilité, typiquement entre 2 et 8 semaines	• Nettoyage : dépend du taux d'encrassement, typiquement entre 2 et 8 semaines
Installation	• In situ (majoritairement) : - sécurisation nécessaire contre les débris, cailloux lors des crues - accès difficile en période de gel	• In situ : sécurisation nécessaire contre les débris, cailloux lors des crues • Sur site : isolation thermique et gestion des risques chimiques • Les réactifs peuvent être sensibles à la lumière et aux changements rapides de températures (nuit/jour)	• In situ (majoritairement) : - sécurisation nécessaire contre les débris, cailloux lors des crues - accès difficile en période de gel
Révision périodique et changement des pièces	• Dégradation de la membrane sélective, entre 6 et 18 mois selon les produits	• Usure des composants « hardware » qui dépend de la fréquence d'utilisation et de la qualité des composants • Révision annuelle pour vérifier / changer les tuyaux, filtres et pompes péristaltiques	• Durée de vie des lampes UV, entre 1 à 5 ans selon les produits
Coûts additionnels	• système d'autonettoyage (env. \$ AUS 2 500) • changement des membranes (env. \$ AUS 2 500 par an) • microprocesseur / transmetteur (env. \$ AUS 3500) • système de fixation in situ	• préparation des réactifs et étalons (env. \$ AUS 500 à 7 500 par an) • gestion des déchets (env. \$ AUS 500 par an) • pompe d'échantillonnage de la rivière • système de fixation • système de filtration	• système d'autonettoyage (env. \$ AUS 1 000) • microprocesseur / transmetteur (env. \$ AUS 10 000) • système de fixation in situ • Adaptation de la configuration des sondes aux vues des conditions très variables de turbidité en rivière (env. \$ AUS 2 000)

3.2 ETABLISSEMENT D'UN TABLEAU D'AIDE A LA DECISION

Une fois les informations techniques collectées (Tableau 1) et les considérations complémentaires telles que la maintenance et les coûts additionnels identifiées pour l'application visée (Tableau 2), il est proposé de définir une note qualitative graduelle en fonction des objectifs de mesure et des contraintes spécifiques du site.

Un exemple de tableau combinant les facteurs essentiels pour faciliter la prise de décision lors de la sélection d'un dispositif de mesure en continu est présenté dans le Tableau 3 pour la mesure des nutriments azotés et phosphorés à haute fréquence et pendant une durée de déploiement minimale de 3 ans sur un bassin versant en Australie (Bende-Michl et Hairsine, 2010).

Tableau 3 : Notes qualitatives pour les facteurs essentiels et supplémentaires la sélection de dispositifs de mesure en continu des nutriments dans les eaux (d'après Bende-Michl et Hairsine, 2010)

Fabricant	WTW	Greenspan	YSI	Systea	Ecotech	EnviroTech	FIA Lab	Saltantic	S ::can	Commentaires
Référence produit	VARiON	Aqualab	YSI 9600	Micromac C	FIA NUT1000	AutoLAB ou microLAB	SIA	ISUS	Spectro::alyser	
N° produit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Principe de mesure	ISE	ISE et colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Aborbance UV-vis	Aborbance UV-vis	
Exigences techniques										
Nombre de paramètres mesurés	+	+	0	++*	0	+	+	0	0	3, 5, 8, 9 sont limités dans le nombre de paramètres 4 tous les paramètres dissous + possibilité NTotal et Ptotal
Limite de détection	-	-	+	++*	+	++*	+	+	+	1,2 exclue car incapacité à détecter de faibles concentrations
Gamme de mesure	-	-	+	++*	0	+(+)*	+	+	++*	1, 2 gamme de mesure inadéquate (voir ci dessus), 5 la gamme de mesure est trop limitée, 4 customisaton de la gamme de mesure et 6 gamme de mesure appropriée uniquement pour NH ₄ et PO ₄ , 9 adapté pour différentes gammes de mesure
Temps de réponse	+	+	+	+	++	+	+	++	++*	Tous les instruments ont un temps de réponse suffisant. 5, 8, 9 ont une très grande fréquence
Performance déclarée	0	++	+	++	++	++	++	++	++	Suffisante pour toutes les applications mais 1 est soumis à une erreur absolue supérieure du à une très large gamme de mesure
Aspects financiers										
Cout d'investissement	++	+	+	+/0	+	+	+/0	+	+	4, 7 sont les systèmes les plus chers mais sont dans les coûts du projet
Cout de maintenance	++	+	+	+	+	+	+	++	++*	1, 8, 9 sont faibles; 2, 3, 4, 5, 6, 7 faisable mais nécessite des ressources appropriées pour la préparation des réactifs, la maintenance et la gestion des déchets

Dossier P108927 - Document DMSI/5 - page 14/16

Fabricant	WTW	Greenspan	YSI	Systea	Ecotech	EnviroTech	FIA Lab	Saltantic	S ::can	Commentaires
Référence produit	VARiON	Aqualab	YSI 9600	Micromac C	FIA NUT1000	AutoLAB ou microLAB	SIA	ISUS	Spectro::alyser	
N° produit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Principe de mesure	ISE	ISE et colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Colorimétrie	Aborbance UV-vis	Aborbance UV-vis	
<i>Conditions opératoires</i>										
Température ambiante	+	+	+/o	+/o	+/o	+/o	+/o	+	++*	Faisable pour tous les analyseurs mais pour 3-7 la stabilité des réactifs est critique due aux conditions de températures de l'environnement
Installation et infrastructure	+	+	o	+	+	+	+	+	+	Faisable pour tous les analyseurs mais pour 4, 5, 6 ou 7 un abri protecteur est nécessaire, moins faisable pour 3 car conçu pour être immergé à l'origine
Fonctionnement autonome	+/o	+	+/o	+/o	+/o	+/o	+/o	+	++*	9 favorable avec un nettoyage automatique, possible pour 3-7 en supposant qu'il y ait une régulation de température des réactifs pour les fonctionnements en conditions extrêmes
<i>Considérations supplémentaires</i>										
Durée de vie	+	+	+	+	+	+	+	++	++	8 et 9 moins soumis aux erreurs dues à leur construction robuste
Garanties	++	+	+	++*	++	++	+	+	++*	4, 6 et 9 offrent une garantie de 2 ans

Légende : ++ = très acceptable ; + = acceptable ; o = partiellement acceptable ; - = non acceptable ; * facteur influent pour la prise de décision

Les notes qualitatives ont été établies par Bende-Michl et Hairsine (2010) en considérant les objectifs du projet comme suit :

Dans un premier temps, les exigences techniques étaient de pouvoir réaliser des mesures hautes fréquences des différents composés azotés et phosphorés dans la gamme de concentration attendue et avec une performance déclarée plus faible que 3 %. Cette exigence a permis de :

- (i) éliminer les instruments 1, 2 et 5 en raison de leurs limites de quantifications trop élevées ;
- (ii) favoriser les instruments 4, 9 et 6 dont la gamme de mesure est modulable
- (iii) garder les instruments 8 et 9 malgré le fait qu'ils ne peuvent mesurer qu'un nombre limité de composés (nitrates)
- (iv) considérer les instruments 3, 5 et 8 comme moins adaptés pour répondre aux exigences techniques

A ce stade, les instruments 4 et 9 ont été identifiés comme étant les plus prometteurs pour répondre à cette exigence.

Dans un deuxième temps, les aspects financiers ont été considérés. Le budget alloué au projet permettait d'acheter plusieurs dispositifs de mesure en continu.

- (v) L'investissement pour des instruments multiparamètres assez coûteux ou des instruments moins chers et plus limités en nombre de paramètres est possible

Dans un troisième temps, la faisabilité technique pour installer et faire fonctionner les dispositifs en continu a été évaluée. Les sites de déploiement étaient situés dans une zone tempérée avec des températures moyennes comprises entre 4 et 20 °C et à environ 5 heures de route du laboratoire. Ces sites étaient suffisamment sécurisés pour ne pas nécessiter d'infrastructure lourde contre le vandalisme. Par ailleurs, la capacité à mettre en œuvre les moyens nécessaires liés à la préparation, au transport des réactifs et à la gestion des déchets a été étudiée.

- (vi) L'ensemble des instruments répondent à ces exigences.

Enfin dans un quatrième temps, des considérations supplémentaires comme la durée de la garantie, la durée de vie des instruments et leur robustesse dans des conditions environnementales variées ont permis de :

- (vii) privilégier les instruments ayant une garantie de 2 ans.

Le processus de sélection a abouti sur le choix de deux instruments par Bende-Michl et Hairsine (2010) :

- une sonde d'absorbance UV-visible (instrument 9) pour la mesure en continu des nitrates
- un analyseur (instrument 4) permettant de mesurer l'ammonium, les nitrates, les nitrites, les orthophosphates ainsi que l'azote et le phosphore total.

4. CONCLUSION

Un nombre important de dispositifs de mesure en continu pour la surveillance de la qualité des eaux ont été développés et sont commercialement disponibles.

Afin de faciliter le choix d'un dispositif de mesure, une méthodologie structurée est présentée et illustrée au travers d'un exemple pour la mesure des nutriments dans les eaux de surface.

Il est cependant très important de garder à l'esprit que les performances déclarées par les fabricants n'ont pas été vérifiées et qu'il est fortement recommandé de disposer de données issues d'une expertise indépendante si elle est disponible afin de valider ces performances. Afin de répondre à ce besoin, des essais pour évaluer les performances de dispositifs en continu pour la mesure des nutriments seront réalisés en 2015 dans le cadre d'Aquaref. Par ailleurs, il peut être judicieux de contacter des utilisateurs afin d'avoir un retour d'expérience des performances en conditions réelles. La majorité des fabricants d'instruments peut en effet fournir des contacts de référence client.

D'une manière générale, les analyseurs basés sur une réaction chimique offrent la plus large gamme de composés qu'il est possible de suivre, avec des limites de quantifications assez faibles. Cependant, ces dispositifs de mesure en continu sont relativement complexes à installer et à mettre en œuvre et ont des coûts de maintenance associés très élevés.

Les systèmes basés sur une mesure optique directe semblent adaptés pour le suivi des nitrates nécessitant des mesures à hautes fréquences.

Enfin, les sondes électrochimiques peuvent être adaptées pour des applications caractérisées par des concentrations élevées, du fait des limites de quantification voisines de 0.1 mg/L, et un budget d'investissement limité. Cependant, la fréquence élevée des visites sur site pour ces sondes électrochimiques peut être un facteur limitant.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Guyard C. (2012) Stations d'alertes : conception et cohérence avant tout, *L'eau, l'industrie, les nuisances* N° 359

Guyard C. (2012) Analyseurs en ligne : fiabiliser les résultats et baisser les coûts, *L'eau, l'industrie, les nuisances* N° 355

Guyard C. (2010) Stations d'alerte : conjuguer performances, fiabilité et simplicité d'exploitation, *L'eau, l'industrie, les nuisances* N° 333

Kim C. (2010) Mieux maîtriser l'analyse et le prélèvement, *Hydroplus* N° 196

Lardière C. (2010) A défaut de normes, le contrôle en ligne évolue, *Mesure* N° 821

Bende-Michl U., Hairsine P.B. (2010) A systematic approach to choosing an automated nutrient analyser for river monitoring. *J. Env. Monit.*, 2012, 12, 127-134