

TEST AF NITRATMÅLEUDSTYR I LABORATORIE



SEGES har testet håndholdt nitratmåleudstyr i laboratorie for at undersøge nøjagtigheden og anvendeligheden af udstyret til nitratmålinger i drænvand.

- [Forsøgsdesign](#)
- [Resultater](#)
- [Colorimeter Move 100](#)
- [YSI Professional Plus sensor](#)
- [NeuLog Sensor](#)
- [Aqua Chek](#)
- [Konklusion](#)
- [Perspektiver](#)

SEGES har udvalgt og testet fire metoder til måling af nitrat i felten. Testen er foretaget i laboratorie for at undersøge udstyrets nøjagtighed. [I en anden test er udstyret undersøgt for dets anvendelighed i felten.](#)

Det er med håndholdt måleudstyr muligt at opnå måleresultater i felten uden ventetid på laboratorie analyser som traditionel anvendes, hvilket skaber mulighed for at foretage en effektiv screeningsproces af et opland i forhold til kvælstofbelastede områder, og få en samtidig dialog om resultaterne med de berørte parter, mens man er i felten.

Formålet med testen var at undersøge med hvilken nøjagtighed og præcision, det er muligt at bestemme nitratkoncentrationer i drænvand.

I Tabel 1 ses de anvendte måleinstrumenter med oplysninger for måleinterval samt

anbefalinger.

Tabel 1. Måleinstrumenterne, som er testet under feltforhold er beskrevet i tabellen

Navn	Måleinterval (mg NO ₃ -N/l)	Anbefalinger	
YSI Professional Plus Sensor	0-200	Anbefales	
Aqua Chek teststrimler	0-50	Anbefales	
Colorimeter Move 100	0,3-30	Anbefales ikke	
NeuLog NUL-241 Sensor	0,1-14.000	Anbefales ikke	

Alle sensorer er kalibreret på en indkøbt standard på 10 mg nitrat-N pr. liter.

FORSØGSDESIGN

Hvert udstyr er testet inden for sit måleområde. For det udstyr der skulle kalibreres skete det efter forhandlerens anvisninger med en standard på 10 mg nitrat-N pr. liter.

VEJLEDNING TIL ANVENDT UDSTYR:

- [Brugermanual-YSI](#)
- [Brugermanual-AquaChek](#)
- [Brugermanual-Colorimeter](#)
- [Brugermanual-NeuLog](#)

Efter kalibrering blev der udført en test hvor udstyret blev anvendt til at bestemme en standardkurve af kaliumnitrat lavet i milliQ vand for at undersøge lineariteten i måleområdet. Standardkurven dækkede mindst fem koncentrationer inden for måleområdet.

[Til top](#)





Figur 1. Opsætning af standardrække for test af nitratmåleudstyr omkring en standardkurve.
Fotos af Camilla Vestergaard, SEGES

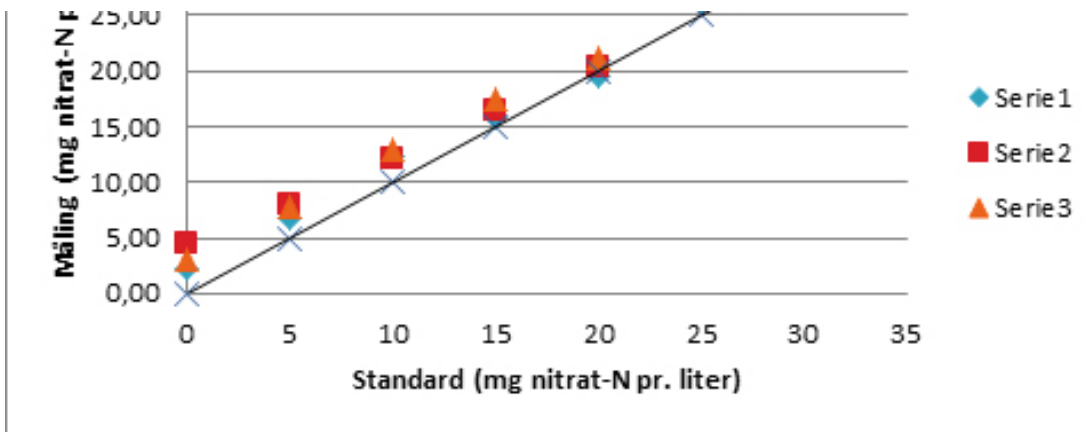
For at undersøge om der i drænvand er stoffer der dæmper signalet, dermed medfører underestimering af drænvandsprøvens koncentration (matrixeffekt) tilsættes en spike af en standardopløsning og andelen af denne spike der kan genfindes, beregnes.

RESULTATER

COLORIMETER MOVE 100

Standardkurve - Måleområdet for metoden er 0-30 mg nitrat-N pr. liter. Nulkalibrering sker på en kuvette med MilliQ vand. Resultater ses i figur 1. Linjen i figur 1 viser en 1:1 overensstemmelse mellem standard og måleresultat. Metoden overestimerer kvælstofkoncentrationen i standarden med mellem 3,2 og 0,4 mg nitrat-N pr. liter. Særligt ved de laveste og højeste koncentrationer. Ved anvendelse af en standard på 30 mg nitrat-N pr. liter angav colorimeteret, at måleområdet var overskredet.

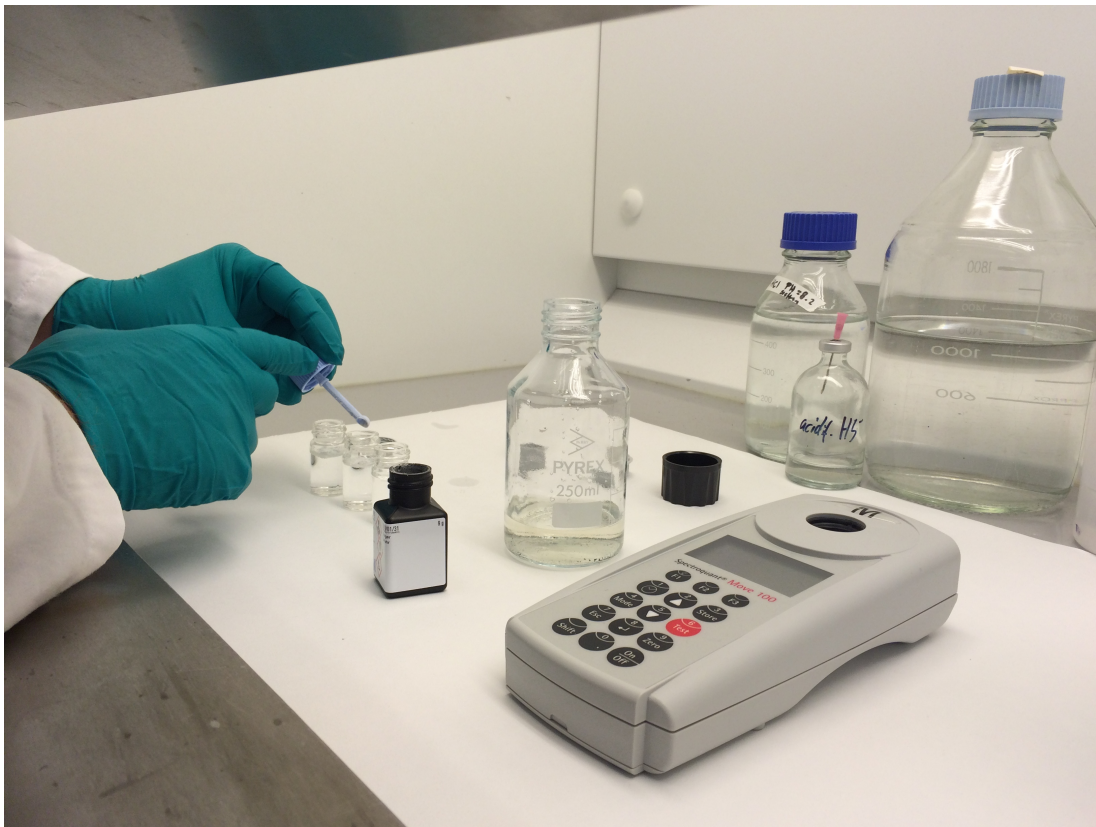




Figur 2. Resultater fra målinger med colorimeter

Til top

Drænvandsprøver – Ni replikater af drænvandsprøver blev spiket med 1 ml 70 (3 replika) eller 80 mg nitrat-N pr. liter (6 replika) i 9 ml prøver, hvilket medførte, at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver blev øget med 7 eller 8 mg nitrat-N pr. liter. Mellem 41 pct. og 64 pct. af disse spikes kunne genfindes i prøven. Det viser at metoden er påvirket af matrixeffekt fra drænvandet.



Metoden målte drænvandsprøven til en koncentration på $12,0 \pm 0,2$ mg nitrat-N pr. liter. Prøven er på et akkrediteret laboratorium bestemt til at have et nitrat indhold på 9,7 mg nitrat-N pr. liter, og metoden overestimerer således nitrat-N indholdet med 2,3 mg nitrat-N pr. liter fra prøvens

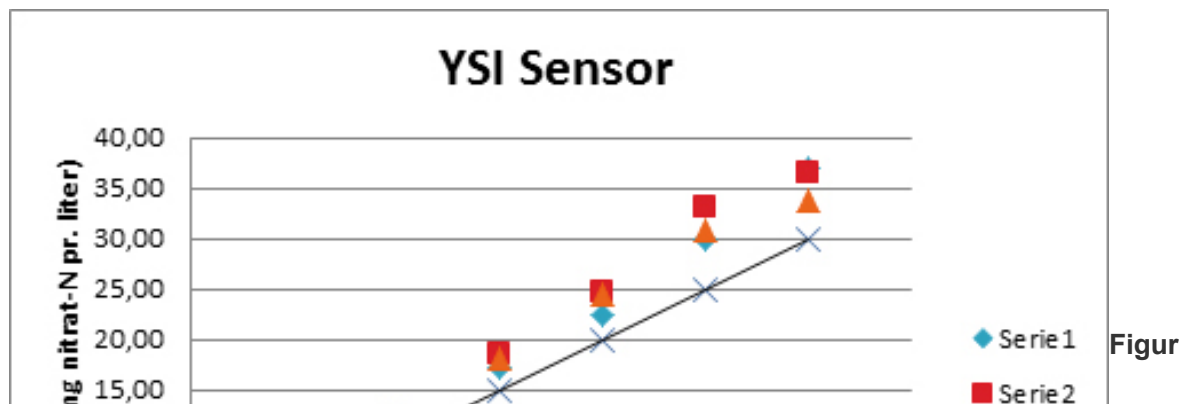
faktiske værdi. Denne overestimering kan skyldes at drænvandsprøven var let farvet. Colorimeter blev kalibreret på en prøve af milliQ vand efter anvisningen i brugsanvisningen, men hvis colorimeter var blevet nulstillet med en reagensfri drænvandsprøve, ville den målte drænvandskoncentration formentlig være blevet lidt lavere, og tættere på det, der er målt på laboratoriet. Der er som nævnt fundet en betydelig effekt af drænvandsmatrixen, og denne effekt sænker koncentrationen med mellem 59 pct. - 36 pct. Korrigeres der for matrixeffekten bliver den korrigerede koncentration mellem 18,7 og 28,9 mg nitrat-N pr. liter, hvilket er ca. 200 – 300 pct. af den koncentration, der blev bestemt på det akkrediterede laboratorium. Det kan undre, at der er fundet en betydelig matrixeffekt, men at den målte drænvandskoncentration med den spektrofotometriske metode er meget tæt på den koncentration der findes i af det akkrediterede laboratorie.

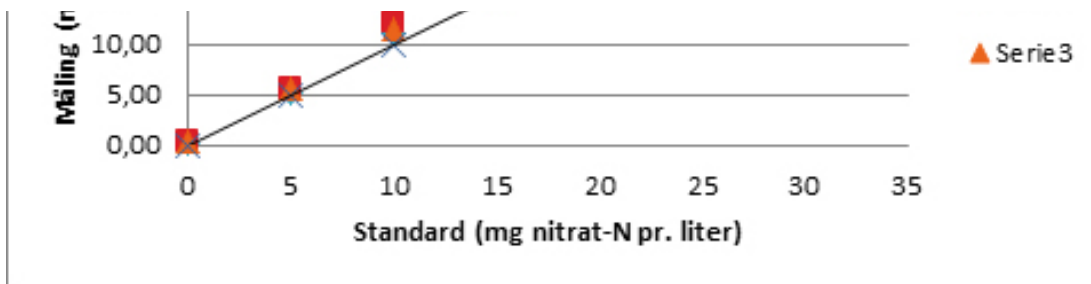
Samlet vurdering

– Metoden er påvirket af en signaldæmpende matrixeffekt, og metoden kan derfor ikke anvendes til at bestemme nitratkoncentrationen i drænvandsprøver. Metoden bygger på tilsætning af en cadmiumholdig reagens til prøven. Dette skal gøres i stinkskab og med anvendelse af nitril hansker. Metoden kan derfor ikke anvendes i felten, og prøven skal derfor bringes til et laboratorium ved en rådgivningsvirksomhed eller lignende.

YSI PROFESSIONAL PLUS SENSOR

Standard kurve - Måleområdet for metoden er 0-200 mg nitrat-N pr. liter og sensoren blev testet i området 0-80 mg nitrat-N pr. liter og sensorens respons i hele dette område var lineær. Koncentrationerne i drænvand er kun sjældent over 30 mg nitrat-N pr. liter, og derfor er kun resultaterne for området 0-30 mg Nitrat-N pr. liter vist her. Resultater ses i figur 2. Linjen i figur 2 viser en 1:1 overensstemmelse mellem standard og måleresultat. Metoden overestimerer kvælstofkoncentrationen med mellem 10 og 25 pct. ved alle kvælstofkoncentrationer, og er derfor stigende med stigende koncentration. I absolutte koncentrationer er denne overestimering under 2 mg nitrat-N pr. liter ved koncentrationer under 10 mg nitrat-N pr. liter. Ved koncentrationer på 25 mg nitrat-N er overestimeringen ca. 6 mg nitrat-N pr. liter. Sensoren er kalibreret på en standard på 10 mg nitrat-N pr. liter og ved efterfølgende måling af denne standard målte sensoren en koncentration på 10,5 mg nitrat-N pr. liter.





4. Resultater fra målinger med YSI Sensor

Til top

Drænvandsprøver – Tre replikater af en 50 ml drænvandsprøve blev spiket med 100 µl 300 mM stock, hvilket medførte at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øgedes med 8,4 mg nitrat-N pr. liter.

I gennemsnit kunne 127 pct. af spikesne genfindes i prøven. Årsagen til at spike recovery er over 100 pct. skal findes i, at sensoren overestimerer koncentration med ca. 6 mg nitrat-N pr. liter ved 20 mg nitrat-N pr. liter mod 2 mg nitrat-N pr. liter ved 10 mg nitrat-N pr. liter. Hvis der korrigeres for denne overestimering kan 93 pct. af spiken genfindes. Det viser at metoden ikke er påvirket af matrixeffekt fra drænvandet.

Metoden målte drænvandsprøven til en koncentration på $12,14 \pm 0,1$ mg nitrat-N pr. liter. Prøven er på et akkrediteret laboratorium bestemt til at have et nitrat indhold på 9,7 mg Nitrat-N pr. liter, og metoden overestimerer således nitrat-N indholdet med 2,3 mg nitrat-N pr. liter fra prøvens sande værdi. Metoden overestimerer som nævnt koncentrationerne med ca. 2 mg nitrat-N pr. liter (18 pct.) ved en koncentration på 10 mg nitrat-N pr. liter. Når man, jf. procedure, korrigerer for denne overestimering bliver drænvandskoncentrationen bestemt til 10,0 mg nitrat-N pr. liter, hvilket er stort set samme koncentration som blev bestemt på det akkrediterede laboratorium.

Samlet vurdering

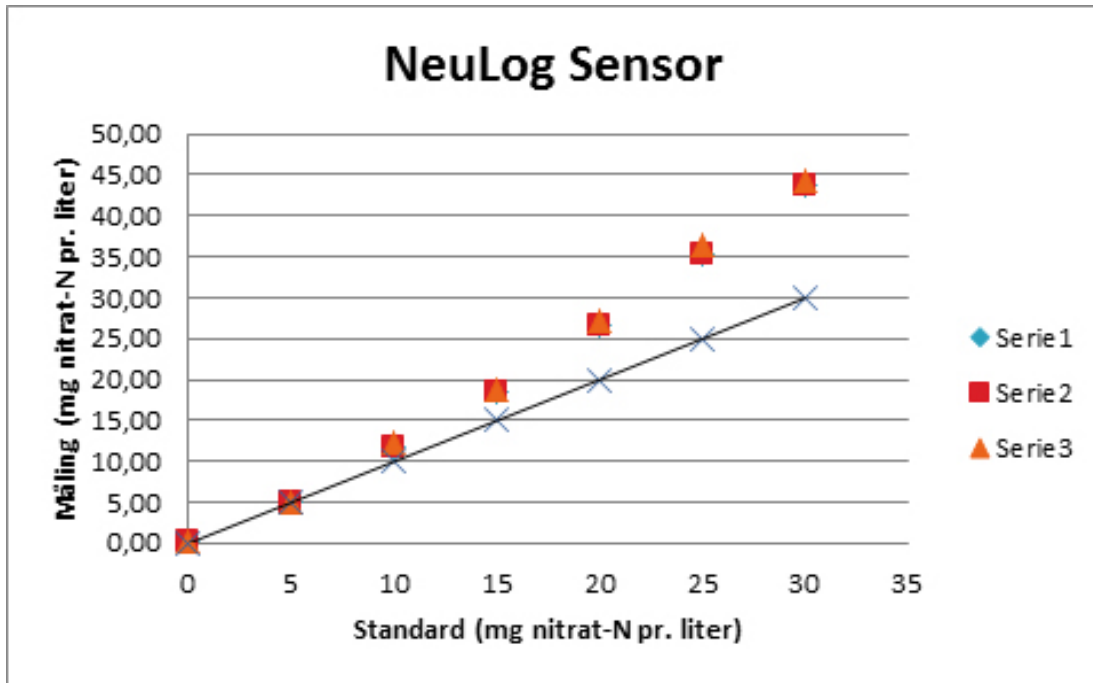
– Metoden vurderes tilstrækkelig nøjagtig til at anvende som screeningværktøj. Metoden er enkel at anvende og man vil kunne udføre målingen i felten. Sensoren skal være stabil inden en valid aflæsning kan foretages. Dette tager nogen tid ved høje koncentrationer. Sensoren har dog indstillingsmuligheder der kan reducere stabiliseringstiden ved at give afkald på en smule præcision. Denne test er udført ved et sensitivitetsniveau på 50 pct. på selve måleinstrumentet.

NEULOG SENSOR

Standardkurve - Måleområdet for metoden er 0,1-14.000 mg nitrat-N pr. liter og sensoren er testet i området 0-80 mg nitrat-N pr. liter. Koncentrationerne i drænvand er kun sjældent over 30 mg nitrat-N pr. liter, og derfor er kun resultaterne for området 0-30 mg Nitrat-N pr. liter vist her. I begge områder er sensorens respons ikke lineær.

Resultater ses i figur 3. Linjen i figur 3 viser en 1:1 overensstemmelse mellem standard og

måleresultat. Under 5 mg nitrat-N pr. liter måler sensoren nøjagtigt. Ved kvælstofkoncentrationer over 5 mg nitrat-N pr. liter overestimerer sensoren kvælstofkoncentrationen med mellem 15 og 40 pct. med stigende overestimering ved stigende koncentration. I absolutte koncentrationer er denne overestimering 1,5 mg nitrat-N pr. liter ved en koncentration på 10 mg nitrat-N pr. liter og 9,6 mg nitrat-N ved en koncentration på 25 mg nitrat-N. Sensoren er kalibreret på en standard på 10 mg nitrat-N pr. liter og ved efterfølgende måling af denne standard målte sensoren en koncentration på 7,4 mg nitrat-N pr. liter.



Figur 5. Resultater fra målinger med NeuLog Sensor

Til top

Drænvandsprøver – Tre replikater af en 50 ml drænvandsprøve blev spiket med 100 µl 300 mM stock, hvilket medførte, at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øgedes med 8,4 mg nitrat-N pr. liter. I gennemsnit kunne 209 pct. af spikesne genfindes i prøven. Årsagen til at spike recovery er over 100 pct. skal findes i, at sensoren overestimerer kvælstofkoncentrationen. Når der korrigeres for denne overestimering kan 91 pct. af spiken genfindes.

Metoden målte drænvandsprøven til en koncentration på $28,9 \pm 3$ mg nitrat-N pr. liter. Prøven er på et akkrediteret laboratorium bestemt til at have et nitrat indhold på 9,7 mg Nitrat-N pr. liter, og metoden overestimerer således nitrat-N indholdet med



18 mg nitrat-N pr. liter fra prøvens sande værdi. Metoden overestimerer som nævnt koncentrationerne med ca. 19 mg nitrat-N pr. liter, hvilket svarer til at prøvens koncentration bestemmes til at være ca. tre gange højere den koncentration som blev bestemt på det akkrediterede laboratorium. Hvis der korrigeres for sensorens overestimering bliver drænvandskoncentrationen bestemt til 24,7 mg nitrat-N pr. liter, hvilket er 2,5 gange koncentrationen bestemt ved laboratoriets standard metode.



Samlet vurdering

– Unøjagtigheden af udstyret gør sensoren uegnet. Udstyret virker skrøbeligt og vurderes derfor ikke egnet til gentagende anvendelse i felten.

AQUA CHEK

Standardkurve - Teststrimlerne er farvereagenssticks, der skifter farve afhængigt af koncentrationen af nitrat i den opløsning, de dyppes i. Strimlerne kan kun bestemme nitrat koncentrationen i intervallerne 0, 5, 10, 20 og 50 mg nitrat-N pr. liter. Måleområdet for metoden er således 0-50 mg nitrat-N pr. liter og strimlerne blev testet i dette måleområde. Resultaterne fremgår af tabel 3. For de værdier, hvor standarderne falder sammen med et måleinterval på strimlerne, er der god overensstemmelse mellem den aflæste koncentration og den givne standard. Kun i et tilfælde aflæses en standard 10 som er 20 mg nitrat-N pr. liter

Tabel 3. Resultater af målinger med Aqua Chek på standarder fra 0 – 50 mg nitrat-N pr. liter.

Måling	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Serie 1	0	5	10	20	20	20	20	50	50
		ned	op	ned	op	op	op		
Serie 2	0	5	10	20	20	50	50	50	50
		op	op	op	op	ned	ned	ned	
Serie 3	0	5	20	20	20	20	20	50	50
			ned		op	op	op	ned	

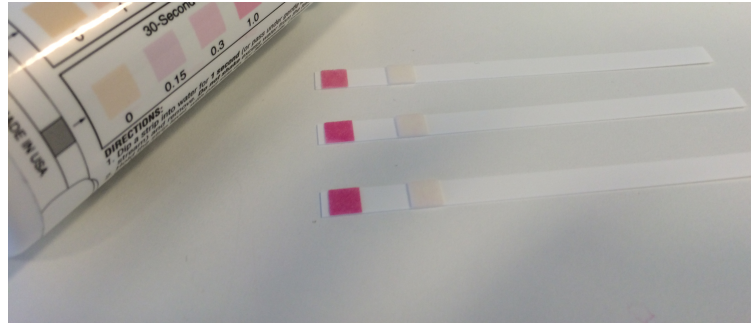
[Til top](#)

Drænvandsprøver – Nitratkoncentrationen i drænvandsprøven blev bestemt til 10 mg nitrat-N pr. liter med AquaChek teststrimler. Prøven er på et akkrediteret laboratorium



bestemt til at have et nitrat indhold på 9,7 mg Nitrat-N pr. liter.

Tre replikater af en 2 ml drænvandsprøve blev spiket med 200 µl 80 mM standard, hvilket medførte, at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øgedes med 7,3 mg nitrat-



N pr. liter. Ved aflæsning af strimlerne blev koncentrationen af den spikede prøve bestemt til 20 mg nitrat-N pr. liter, mens den faktiske koncentration kan beregnes til 16,1 mg nitrat-N pr. liter. På grund af de brede måleintervaller i metoden, kan spike recovery ikke bestemmes, men ud fra ovenstående er der ikke grund til at tro, at metoden skulle være påvirket af matrixeffekt fra drænvandet.

Samlet vurdering

– Metoden vurderes tilstrækkelig nøjagtig til anvendelse i felten til screening. Metoden er meget enkel at anvende og man vil kunne udføre målingen i felten.

Det er afgørende, at man lader strimlerne inkubere i 60 sekunder, da aflæsningen er afhængig af farveudviklingen over tid, og denne farveudvikling ser ud til at forsætte ud over de 60 sekunder. Hvis inkubationstiden bliver for lang, vil man overestimere nitratkoncentrationen i drænvandet.

KONKLUSION

Colorimetermetoden har en god præcision og nøjagtighed, når der måles på standarder, men er arbejdsmiljømæssigt problematisk, fordi den nødvendige reagens indeholder cadmium. Nøjagtigheden er tilfredsstillende, når der måles på rene standarder. Metoden er påvirket af en signaldæmpende matrixeffekt, og metoden kan derfor ikke anvendes til at bestemme nitratkoncentrationen i drænvandsprøver.

NeuLog sensorens respons er ikke lineær i det relevante måleområde og overestimerer nitratkoncentrationen for drænvand betydelig i området over 10 mg nitrat-N pr. liter. Dermed kan NeuLog sensor heller ikke anbefales til bestemmelse af nitratkoncentrationer i drænvand.

YSI sensorens respons er lineær i det relevante måleområde, men overestimerer nitratkoncentrationen betydelig (for mange %) i området over 15 mg nitrat-N pr. liter. Nøjagtigheden er den bedste blandt de testede metoder, der ikke er påvirket af matrixeffekt i drænvandet. Når der korrigeres for sensorens overestimering er spikerecovery tilfredsstillende og metoden lader ikke til at være påvirket af matrixeffekt.

Aqua Chek kan generelt genfinde koncentrationerne i standarderne og ser ikke ud til at være påvirket af matrix effekt. Man skal dog være opmærksom på, at nøjagtigheden er lav grundet de brede måleintervaller, som teststrimlerne opgør nitrat koncentrationerne i.

PERSPEKTIVER

Udstyrets temperaturafhængighed er ikke testet og kan være årsag til ændring i koncentrationer.

For at teste matrixeffekt i forhold til varierende geologi foretages der opfølgende tests af måleudstyret i 2017, hvor drænvandsprøver fra forskellige lokaliteter i Danmark skal undersøges.

[Til top](#)

© 2021 - SEGES Projektsitet