

Test af YSI Professional Plus Nitratsensor



1	Resume	3
2	Formål.....	3
2.1	Specifikke formål	4
3	Materialer og metoder	4
3.1	Om YSI professional Plus nitrat sensor	4
3.2	Fremgangsmåde	5
4	Resultater og diskussion af nitratmålinger.....	7
4.1	Målinger på standardopløsninger	7
4.2	Holder stabiliteten af kalibreringen over tid?	8
4.3	Temperaturpåvirkning	9
4.4	Stillestående vand versus rindende vand	10
4.5	1-15 mg/L og 1-10 kalibrering sammenligning.....	11
4.5.1	Sammenligning 1-15 mg/L og 1-10 kalibrering - In vitro	12
4.5.2	NO ₃ ⁻ målinger in situ – 1-15 mg/L kalibrering.....	13
4.6	Vindrum In situ målinger	14
4.7	Test af sensitivity funktion.....	15
5	Konklusion og anbefalinger	16
6	Uafklarede spørgsmål.....	17
7	Bilag	18
7.1	Samlede måleresultater	18
7.2	Forudgående resultater.....	20

1 Resume

I denne afrapportering er målekvaliteten af YSI Professional Plus nitratsensor testes ved adskillige målinger i drænvand fra diverse lokaliteter. Denne sensor er tiltænkt brug i felten til screening af drænvand af landbrugsrådgivere, landmænd med videre i forhold til placering drænvirkemidler. Tidligere har sensoren vist sig at måle tilfredsstillende med undtagelse af visse lokaliteter hvor afvigelse var uacceptable store, og disse erfaringer er afsættet til denne rapport. Målekvaliteten er forsøgt optimeret ved anvendelse af et bredere kalibreringsinterval og ved systematisk indsamling af erfaringer omkring diverse måleparametre såsom tid, drænvandstemperatur, nitratsensorens levetid og vandbevægelse.

Ved kalibrering i hhv. 1 og 15 mg/L standardnitratvæske er målekvaliteten væsentligt forbedret til et acceptabelt niveau for drænvand med nitratindhold på 8 mg nitrat-N/L og derover, hvor kalibrering i 1 og 10 mg/L tidligere har målt utilfredsstillende. Dog er målingerne foretaget i drænvand med nitratindhold omkring 4 mg/L med kalibrering i 1 og 10 mg/L tilfredsstillende. Derfor anbefales det for målinger i drænvand med relativt højt nitratindhold at kalibrere i 1 og 15 mg/L standardvæske. Der er ikke fundet forskel i målekvaliteten i rindende vand ift. stillestående vand og tidsforbruget for en tilfredsstillende målekvalitet er vurderet til mellem 2 og 5 minutter. Desuden er det vigtigt at teste målekvaliteten inden brug enten ved at kalibrere på ny eller ved verificering af kalibrering ved måling i standardnitratopløsning. Samlet set er YSI nitratsensoren fundet velegnet til screening af drænvand såfremt denne anvendes korrekt. For tilfredsstillende måleresultat må der dog forventes en vis grad af øvelse hos brugeren, specielt med henblik på bedømmelsen af målingens stabilitet og kalibreringen.

2 Formål

Formålet med denne rapport er at dokumentere hvorvidt YSI Professional Plus NO_3^- sensor er tilstrækkelig præcis og praktisk brugbar til at foretage screeninger af drænvand, vandløbsvand mm. for indhold af nitrat med henblik på placering af drænvirkemidler.

Denne rapport tager afsæt i tidligere erfaringer hvor YSI Professional Plus NO_3^- sensor i laboratoriemålinger blev vurderet som den mest velegnede feltsensor ud af flere. På trods af dette er der efterfølgende oplevet betydelige udsving i målekvaliteten for målinger foretaget i felten. Derfor er der i perioden 21-02-2017 til 17-03-2017 foretaget diverse tests og undersøgelser for at vurdere sensorens præcision, troværdighed og general optimering af målekvaliteten.

Sensoren er påtænkt til brug i felten af oplandskonsulenter, landbrugskonsulenter samt landmænd for at få en øjeblikkelig viden om NO_3^- indholdet i forbindelse med den kollektive indsats til placering af minivådområder og senere den målrettede regulering.

Endvidere vil dette notat også kunne anvendes som en vejledning i brugen af instrumentet som et supplement til manualen.

2.1 Specifikke formål

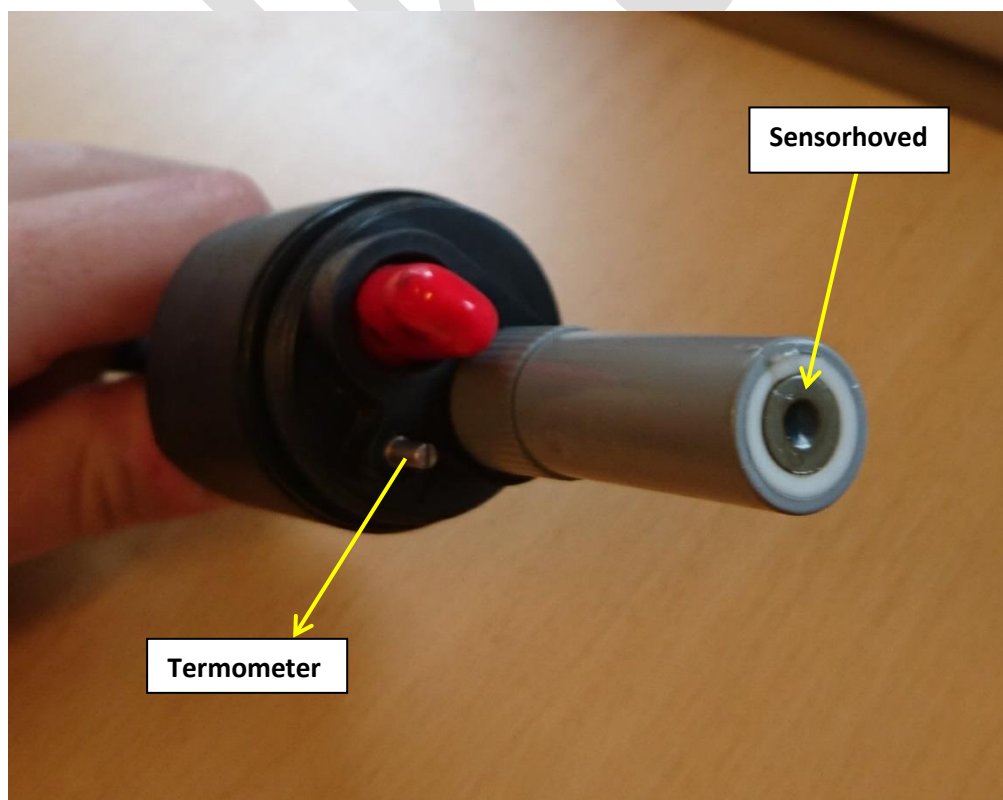
Det overordnede formål er at undersøge hvorvidt sensoren er egnet som screeningsværktøj, herunder at undersøge følgende specifikke formål:

- Betydning af kalibrering, herunder
 - betydning af kalibreringsvæskers koncentrationsniveauer
 - hyppighed for kalibrering
- Sensitivitetsindstilling på YSI instrumentet
- Vurdering af optimal målingsvarighed
- Vurdering af tidligere usikre feltmålinger
- Betydning af temperatur
- Betydning af rindende vand vs stillestående vand

3 Materialer og metoder

3.1 Om YSI professional Plus nitrat sensor

Nitratsensoren består af en elektrokemisk aktiv ion selektiv elektrode (ISE) med en semipermeabel membran af PVC som kun tillader diffusion af visse ioner baseret bl.a. på størrelse og ladning af disse. Inde i sensoren er der en elektrolytopløsning som fungerer som reference i målingen. YSI konverterer det målte elektrokemiske potentiale til den tilsvarende ionkoncentration via Nernst-ligningen. For yderligere information om princippet i ISE sensorer: <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2013/09/ion-selective-electrode-measurement-fundamentals-in-online-analysis>



Figur 1. YSI Professional Plus sensor med den påmonterede grå nitratsensor

Det er meget vigtigt at sensoren ikke tørrer ud og skal derfor altid opbevares i et fugtigt miljø.

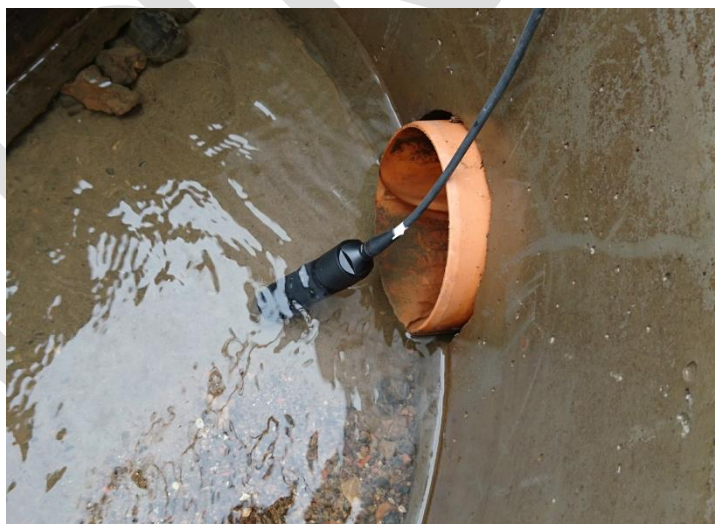
Jf. manualen lover producenten en maksimal afvigelse på 10% eller 1 mg/L. For gode og konsistente målinger skal sensoren kalibreres hver dag den anvendes og må ikke anvendes i vand med en salinitet på mere end 2 ppt. Jf. følgende citat fra YSI manualen *“For highest accuracy, perform a two point calibration with 1 and 100 mg/L standards within 10°C of your sample temperature.”*

Desuden er det vigtigt at pointere at sensoren ikke holder for evigt, da slitage over tid fører til afvigende måleresultater og stabilitet. Jf. følgende citat fra manualen: *“Typical working life for nitrate sensors is approximately 3-6 months depending on use, storage and maintenance. Proper storage and maintenance generally extends the sensor’s working life.”*

3.2 Fremgangsmåde

Sensoren er i alle nedenstående målinger 2-punkts-kalibreret i 1-10 og 1-15 NO₃⁻-N/L standardnitratopløsninger.

In situ angiver målinger foretaget direkte i felten. Beskyttelseskappen af metal er påskruet forud for måling for at beskytte sensorhovedet mod knubs som det fremgår af Figur 2 nedenfor. Beskyttelseskappen bør være monteret hele tiden under brug. Efter endt måling fjernes beskyttelseskappen og plastikopbevaringsbeholderen monteres igen. Ved afslutning af feltturen eller umiddelbart efter hjemkomst bør sensoren og opbevaringsbeholderen renses ved skylning med demineraliseret vand og opbevares i plastikbeskyttelseskappen. Ved længere tids opbevaring anbefales det at opbevare i den medfølgende lille flaske med en fugtet svamp i for at undgå udtørring.



Figur 2. Eksempel på In situ måling i indløb til det konstruerede minivådområde ved Fillerup.

In vitro angiver målinger foretaget på SEGES' laboratorium af hjemmebragte vandprøver, hvor nitratsensoren nedsænkes i vandprøven i et bægerglas. Efter nedsænkning er der forsigtigt blevet rørt rundt i væsken – evt. flere gange i løbet af den samme måling. Sensoren skal helst iføres

metalbeskyttelseskappen for ikke at beskadige den følsomme membran i spidsen af sensoren ved målingen, se Figur 1. Efter brug skylles med demineraliseret vand og plastikkappen monteres.



Figur 3. In Vitro måling på SEGES' plantelaboratorium.

Sensoren er i stort set alle målinger kalibreret ved starten af hver dag hvor målingerne er blevet foretaget, hvilket også anbefales i manualen. Dog er sensoren ikke kalibreret indenfor et 10°C interval som det anbefales i manualen, se ovenfor. Desuden er sensoren også testet i standardnitratopløsninger inden brug.

Der er så vidt muligt foretaget tre målinger på hvert instrument for hver vandprøve for at minimere usikkerheden på målingen og vurdere sensorens evne til at genfinde en måling på det samme drænvand.

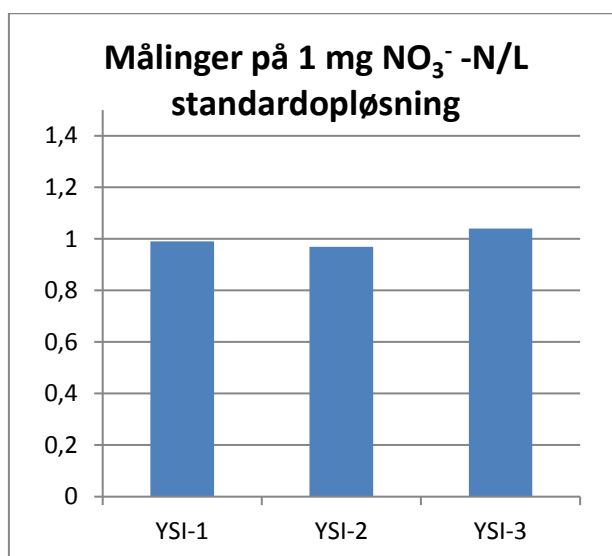
Ved de fleste målinger er der indsendt en vandprøve til AU-Foulum til laboratoriemåling af det korrekte NO_3^- indhold som YSI sensorens målinger bliver sammenlignet med.

Der er ikke anvendt den indbyggede "autostable" funktion som kan slås til og viser om målingen er stabil grundet manglende tillid til funktion. I stedet er målingen vurderet som værende korrekt når denne indfinder et stabilt niveau og ikke fluktuerer signifikant.

4 Resultater og diskussion af nitratmålinger

4.1 Målinger på standardopløsninger

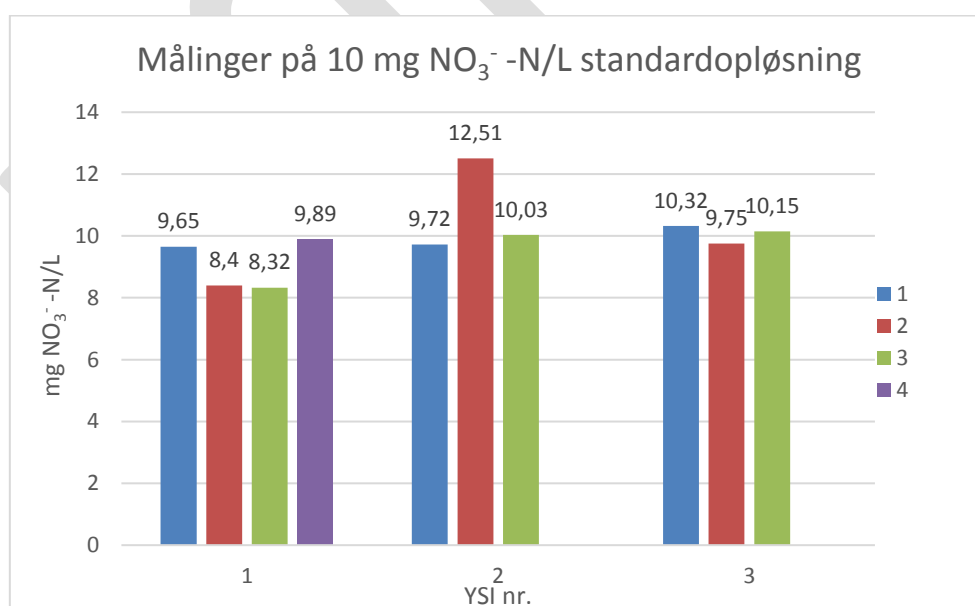
For at teste YSI Professional Plus nitratsensorens konsistens fra måling til måling under kontrollerede forhold er der foretaget målinger på 1 mg NO_3^- -N/L og 10 mg NO_3^- -N/L standard nitratopløsninger.



Figur 4. Målinger på 1 mg/L standardopløsninger med alle tre instrumenter

Målingerne ligger generelt pænt og indenfor den 10 % afvigelse som loves af producenten.

Nedenfor er angivet målinger p 10 mg/L standardopløsningen.



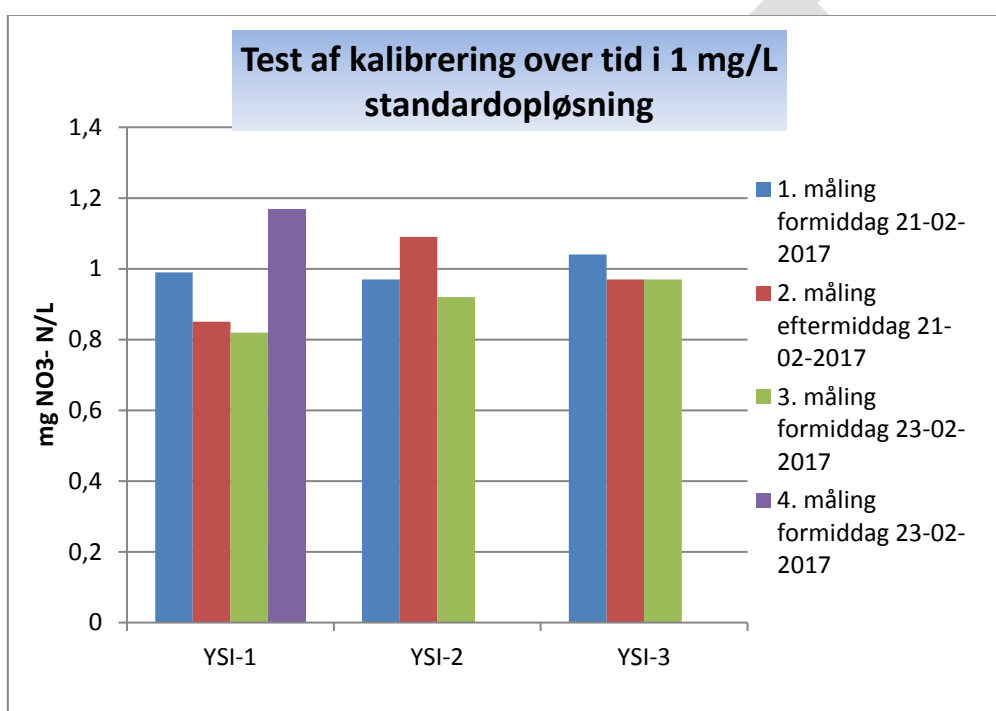
Figur 5. Målinger på 10 mg standardopløsning i laboratoriet. Kalibreringsinterval: 1-10 mg/L

Generelt er måleresultaterne tilfredsstillende, men der er dog større afvigelser på YSI-1, hvor 1/2 af målingerne ligger uden for 10% afvigelse. Dog er 2. måling på YSI-2 en afstikker, dette skyldes dog sandsynligvis en fejlurdering af stabilitet af målingen.

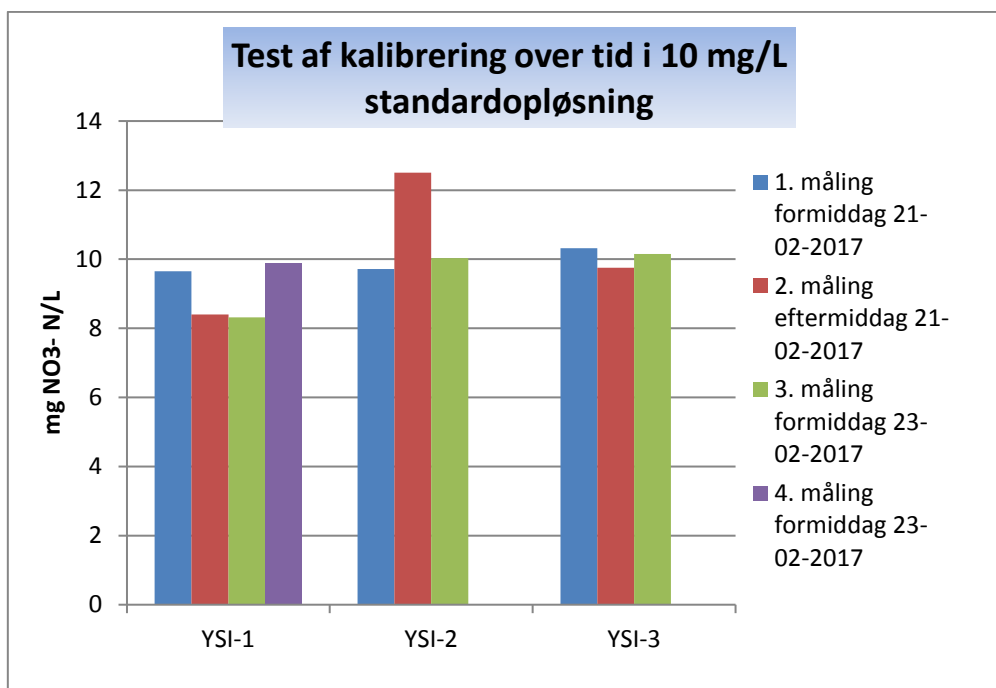
Hvis der ses bort fra at sensoren kan være påvirket af at være brug siden foråret 2016, så er resultaterne for sensorerne målt på kalibreringsvæske konsistente og inden for den angivne usikkerhed på 10%

4.2 Holder stabiliteten af kalibreringen over tid?

For at teste om kalibreringen stadig holder efter et par dage er der målt på samme 1 og 10 mg/L standardopløsninger som beskrevet ovenfor. Imellem disse målinger er der foretaget andre målinger.



Figur 6. Test af kalibreringens stabilitet over tid i 1 mg/L standardopløsning.



Figur 7. Test af kalibreringen over tid i 10mg/L standardopløsning.

Målingerne ligger relativt pænt og de fleste indenfor 10% afvigelse af 10 mg/L. Der observeres ikke nogen tendens for måleværdien over tid. Mærkværdigt nok udviser målingerne for 1 og 10 mg/L tilnærmelsesvist samme mønster, specielt for YSI-1 og 2. Afvigelserne skal derfor formentligt tages som et udtryk for en generel måleusikkerhed både grundet udstyret og brugeren.

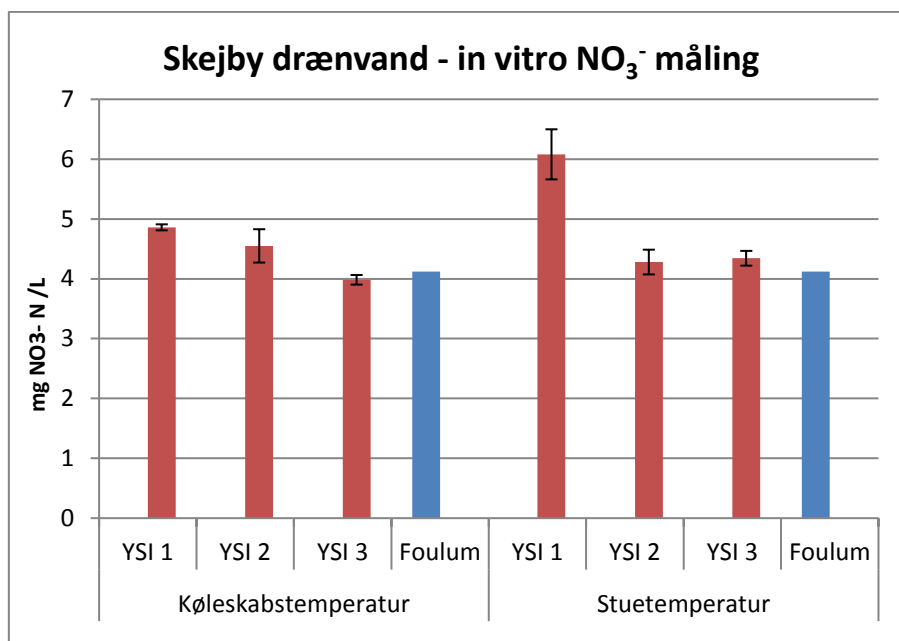
På trods af nogle få afstikkere indikerer resultaterne at kalibreringen holder over et par dage, dog anbefales det alligevel at kalibrere hver dag sensoren anvendes eller teste præcisionen i standardvæske inden brug.

4.3 Temperaturpåvirkning

For at teste en eventuel påvirkning af vandtemperaturen på målepræcision er der blevet udført målinger på drænvand fra dalen mellem Lisbjerg og Skejby, umiddelbart nord for Agro Food Park. Der er målt i vand ved køleskabstemperatur og stuetemperatur og forskellen vurderes. De målte værdier sammenlignes med nitratanalysen udført af AU-Foulum.

Hypotesen er at temperaturen påvirker måleresultat da kalibreringen helst skal foretages indenfor 10°C af prøvernes temperatur. Citat fra manual: *“Greatest accuracy is achieved if the actual samples to be measured are within 10 °C of the calibration solutions.”* Det forventes derfor at prøverne ved køleskabstemperatur er lettere afvigende ift. den faktiske koncentration.

NO₃⁻ er målt i laboratoriet ved **køleskabstemperatur** og ved **stuetemperatur**. Det lykkedes dog ikke at måle på 5 gr koldt drænvand da vandet hurtigt stiger i temperatur og den faktiske temperatur var derfor 8-12°C.



Figur 8. Nitratmålinger foretaget i laboratoriet af drænvandsprøver fra Skejby ved henholdsvis køleskabstemperatur og stuetemperatur. Fejllinjer angiver standardafvigelsen på de tre målinger udført på hvert instrument. Kalibreret i 1-10 mg/L væske.

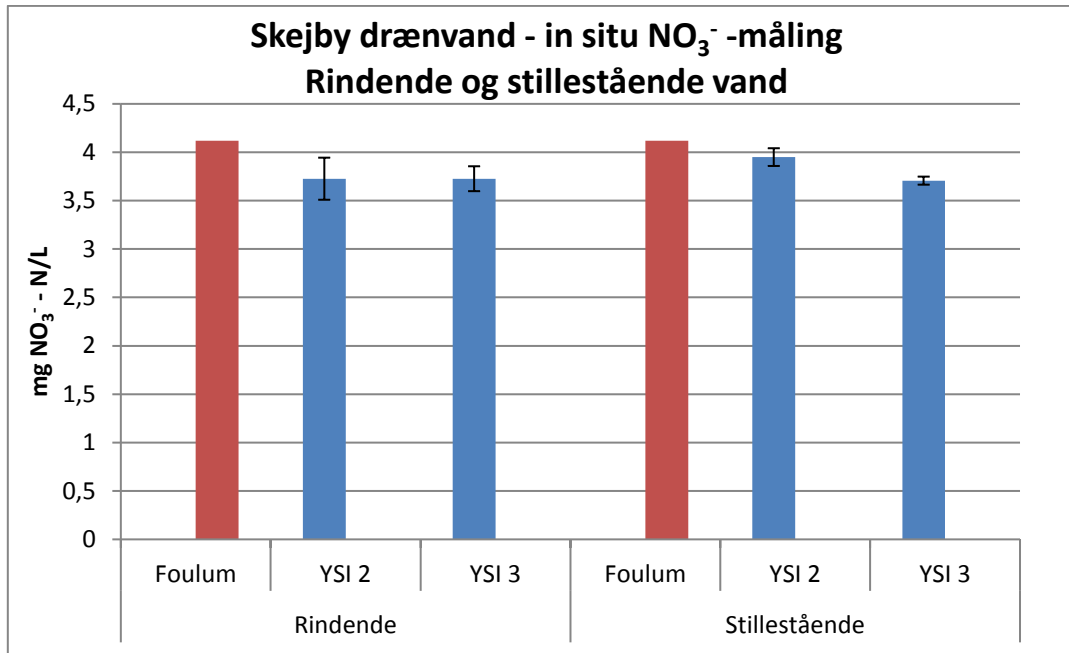
YSI-2 og YSI-3 ligger rigtigt pænt og måler indenfor 10% af det sande nitratindhold, som lovet af producenten. YSI-1 derimod er tilsyneladende i høj grad påvirket af temperaturen, og måler væsentligt højere ved stuetemperatur end køleskabstemperatur. Afvigelserne kan dog også skyldes den generelt store måleusikkerhed for YSI-1.

Generelt om det måletekniske er YSI-1 mere ustabil end YSI-2 og YSI-3 der er mere stabile og tilsyneladende hurtigere finder et stabilt niveau. Det er i det hele taget svært at vurdere stabiliteten og tiden for stabilitet synes lettere subjektivt og tilsyneladende også afhænger af omrøring i bægerglasset.

Der synes ikke at være nogen påvirkning af måletemperaturen på måleresultatet, hverken på måleværdien eller afvigelsen målingerne imellem. Dog synes der at være en tendens til mindre tidsforbrug for måling ved køleskabstemperatur, som i gennemsnit var 2 minutter hvor stuetemperaturmålinger tog 3 minutter. Det kan undre da der umiddelbart må forventes mere effektiv diffusion ved højere temperaturer.

4.4 Stillestående vand versus rindende vand

For at vurdere NO₃⁻ sensorens præcision i felten er der foretaget målinger på samme lokalitet som ovenstående. Der er målt i både stillestående og rindende vand for at vurdere om dette påvirker måleresultatet. YSI-1 indgår ikke i målingerne da der var blevet skiftet batteri umiddelbart inden afgang til felten og derfor ikke kalibreret ved ankomst i felten.



Figur 9. Nitratmålinger i felten i rindende og stillestående vand. YSI-1 indgår ikke i målingerne. Røde søjler angiver nitratmåling fra AU-Foulum. Fejllinjer angiver standardafvigelsen på de tre målinger udført på hvert instrument. Kalibreret i 1-10 mg/L væske.

Måleresultaterne ser pæne ud og ligger relativt tæt på hinanden både målingerne og instrumenterne imellem med afvigelser indenfor 10 % af det korrekte nitratindhold. Specielt ligger målingerne meget tæt i stillestående vand, men ligger lidt mere spredt i rindende vand som forventeligt, resulterende i en højere standardafvigelse.

Bemærk at sensoren er kalibreret ved stuetemperatur og ikke indenfor et 10°C interval af det målte vands temperatur. Men som det fremgår af ovenstående har dette umiddelbart ingen indvirkning på måleresultatet.

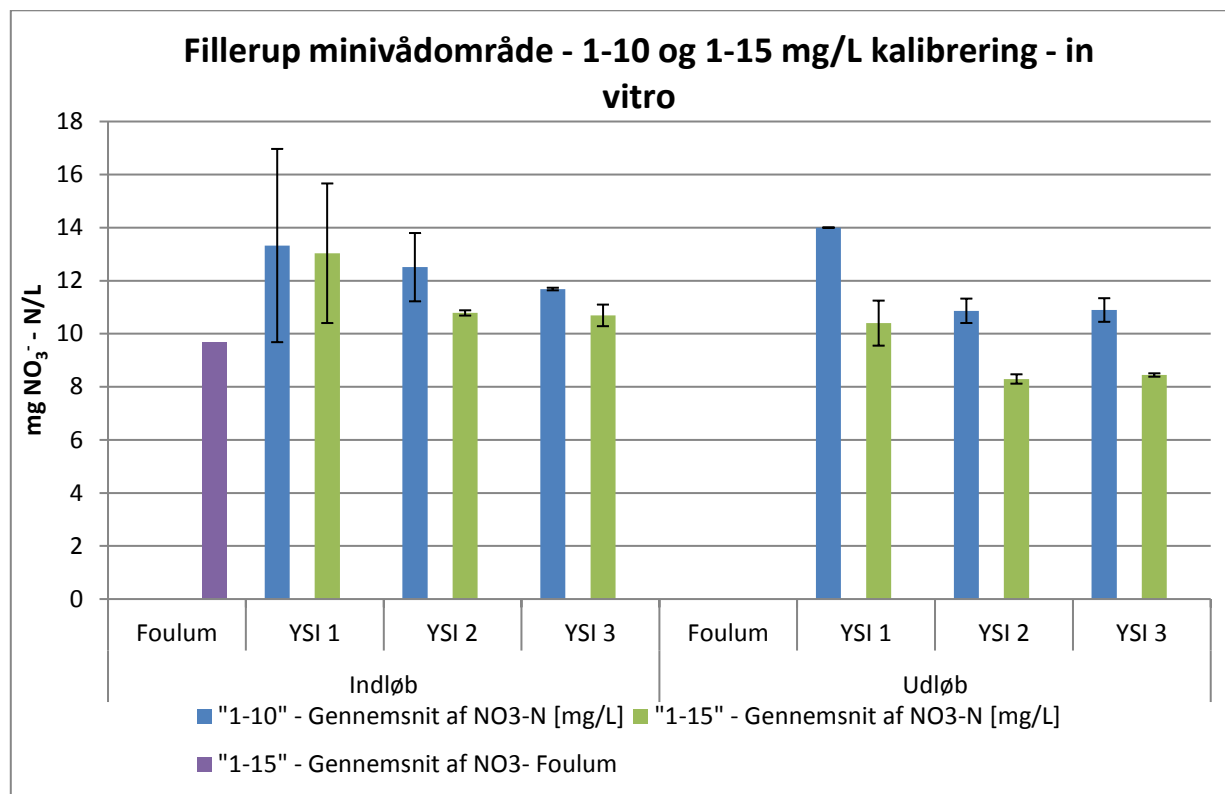
4.5 1-15 mg/L og 1-10 kalibrering sammenligning

Ved tidligere målinger – både in situ og in vitro – i det konstruerede minivådområde og mættede randzone ved Fillerup med 1-10 mg/L kalibrering er der konstateret en uacceptabelt høj afvigelse ift. Foulum målinger med afvigelser på i langt de fleste tilfælde langt over 10% med YSI-1 som særligt afvigende i alle tilfælde. Disse målinger har konsekvent været højere end Foulum målingen. Men som det fremgår af ovenstående målinger i Skejby drænvand er dette kalibreringsinterval i stand til at give god målekvalitet i drænvandet med et NO₃⁻ indhold på omkring 4 mg NO₃⁻ N/L. Mistanken går derfor på kalibreringen i intervallet 1-10 mg/L ikke er anvendeligt til målinger på koncentrationer på omkring 10 mg/L eller derover.

Derfor er der foretaget kalibreringer i intervallet 1- 15 mg/L som er blevet anvendt til målinger i både felten og i bægerglas på SEGES plantelaboratorium og sammenlignet med målinger i samme drænvand med 1-10 kalibrering.

4.5.1 Sammenligning 1-15 mg/L og 1-10 kalibrering - In vitro

Der er målt på både indløbs- og udløbsvandet, hvor udløbsvandet må forventes at ligge lidt lavere pga. N retention i vådområdet. Nedenfor i Figur 10 er vist sammenligning mellem målinger med de to kalibreringsintervaller "1-10" og "1-15".



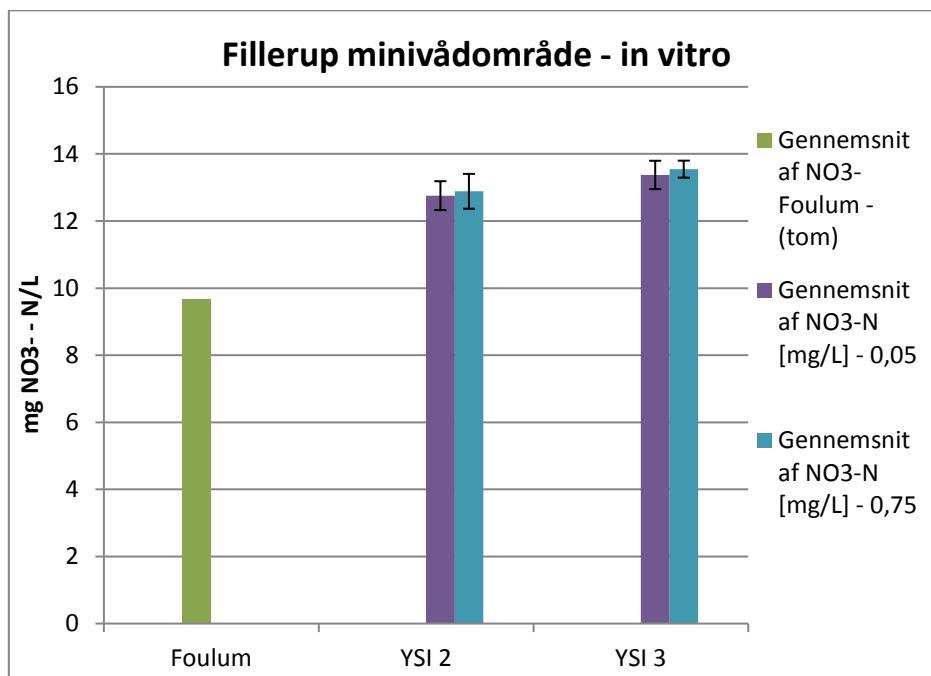
Figur 10. In vitro nitratmålinger fra indløbs og udløbsvand fra Fillerup minivådområde målt 7. og 9. marts. Lilla søjle angiver Foulum nitratmåling, som kun er blevet udført for ndløb. Blå angiver kalibrering i 1 og 10 mg/L, og grøn 1 og 15 mg/L. Fejllinjer repræsenterer standardafvigelsen imellem gentagelserne.

Det observeres at 1-15 mg/L kalibrering giver lavere måleværdier som er tættere på den sande værdi jf. Foulum-målingen. YSI-2 og YSI-3 måler tilfredsstillende ved 1-15 kalibreringen med en afvigelse på henholdsvis 10 og 11 % i indløbet. Derimod giver 1-10 mg/L kalibreringen for høje måleværdier, alle med en afvigelse på 25 % og derover ift. Foulum-målingen, altså langt over det acceptable niveau. Ydermere er der tendens til mindre standardafvigelse for målingerne med 1-15 mg/L-kalibrering ift. 1-10 mg/L.

Der foreligger desværre ikke Foulum-måling på udløbsvandet men ved eftersyn af vejrdata på vejrarkivet på DMI viser der sig at have været nogenlunde samme temperatur og nedbørsmængde op til prøveudtagning som ved tidligere målinger i Fillerup hvor NO₃⁻ retention var 13%. Derfor vurderes det rimeligt at estimere samme retention i ovenstående hvilket giver **8,35 mg NO₃⁻ N /L** og dermed ligger YSI-2 og YSI-3 på under 10% afvigelse i Figur 10 og måler dermed tilfredsstillende.

Tidsforbruget for opnåelse af stabilitet varierede mellem 4-7 minutter og kalibreringen havde ingen indflydelse på tiden.

På det samme drænvand som anvendt til målingerne angivet i Figur 10 er der efterfølgende foretaget målinger kalibreret i 1-15 mg/L med forskellige sensitivity-indstillinger, som dog ikke er fokus i denne sektion, men beskrevet afsnittet "4.7 Test af sensitivity funktion" nedenfor. Grunden er i stedet at resultaterne er uacceptabelt høje, se Figur 11 nedenfor.

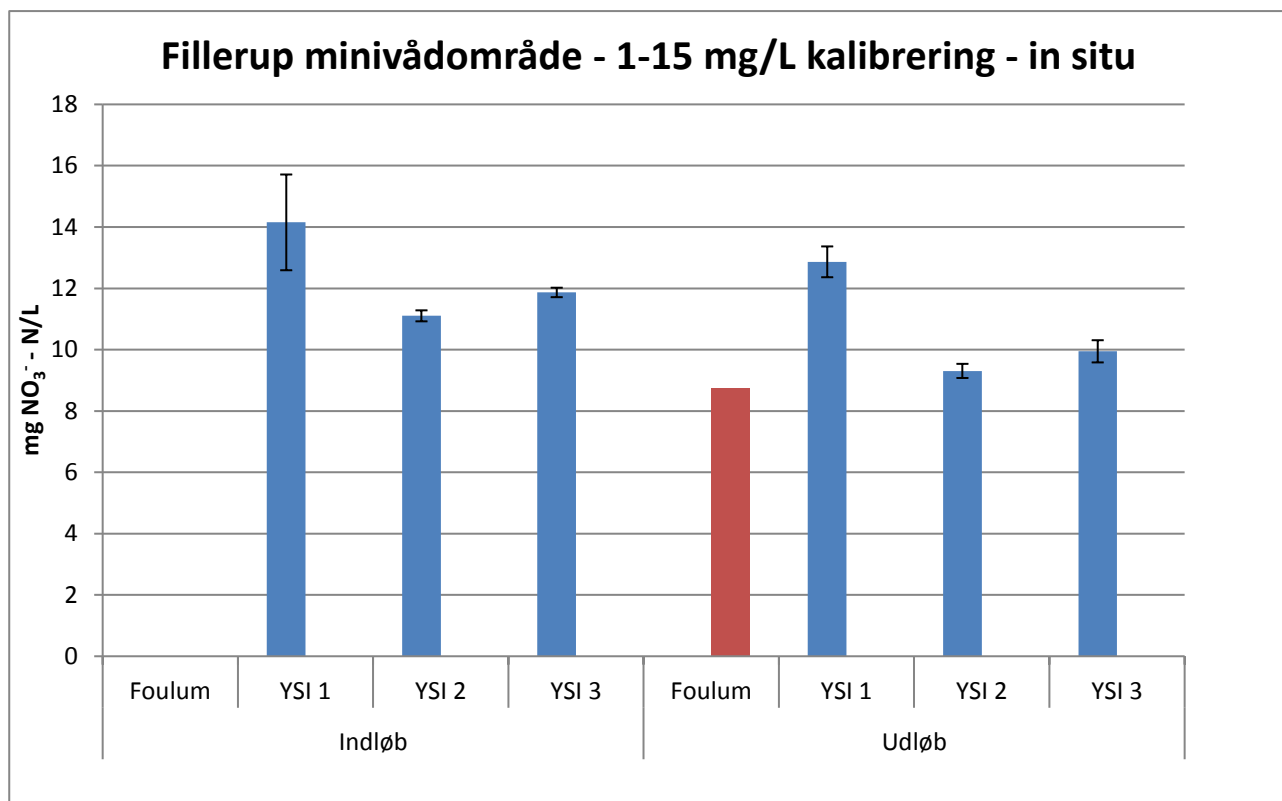


Figur 11. Laboratiormålinger af drænvand fra indløbet til Fillerup minivådområde. Fejllinjer angiver standardafvigelsen mellem gentagne målinger.

Alle målingerne ligger konsekvent for højt med en afvigelse ift. Foulum-nitratmålingen på mellem 30 og 35%. Denne afvigelse kan næppe tilskrives sensitivity-indstilling da denne ikke vekselvirker med målingen, men må højst sandsynligt tilskrives kalibreringen som tilsyneladende ikke er tilstrækkeligt præcis. Yderligere evidens for at kalibreringen er årsag hertil er at målinger foretaget samme dage inden ovenstående i Figur 11 med samme kalibrering ligeledes har afviget med langt mere end 10% med en måleværdi på næsten 12 mg nitrat-N/L. Tilsyneladende er YSI-sensoren kalibreret omtrent lige upræcis for begge instrumenter da måleværdierne ligger lige meget forskudt.

4.5.2 NO₃⁻ målinger in situ – 1-15 mg/L kalibrering

14-03-2017 er der blevet udført nitratmålinger i felten i Fillerup minivådområde med alle tre YSI nitratsensorer. Der er også tidligere udført NO₃⁻ feltmålinger på stedet men med meget store udsving på helt op i mod 100%. Til forskel fra tidligere sensoren denne gang kalibreret i 1 og 15 ppm NO₃⁻ standardopløsninger. Resultaterne fremgår af Figur 12. Der er målt i selve indløb og udløb, og på stillestående indløbsvand ved udtagning af vandprøve i en beholder.



Figur 12. Fillerup NO₃⁻ målinger in situ. Målt på drænvandet ved indløbet og udløbet. Kalibreret med 1 og 15 mg/L opløsninger. Fejllinjer repræsenterer at standardafvigelse imellem gentagelserne.

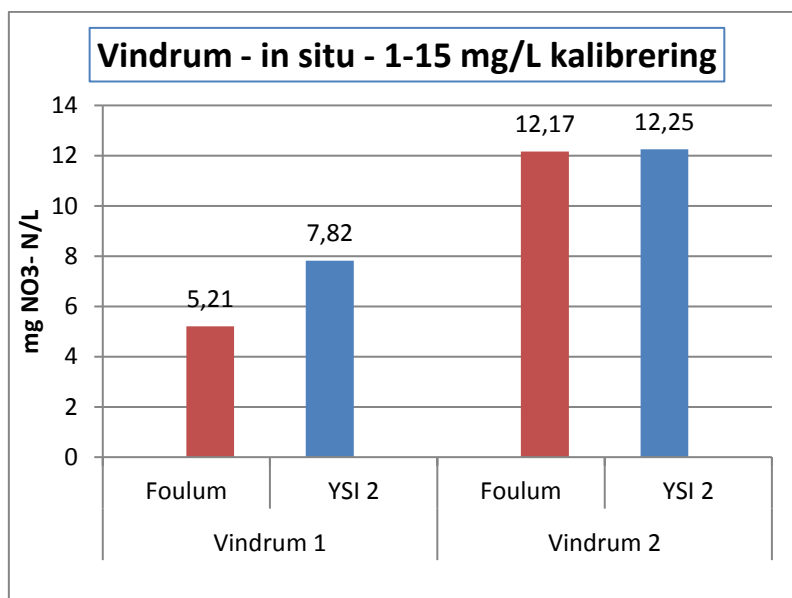
Afvigelsen mellem gentagelserne imellem var forholdsvis små for YSI-2 og YSI-3 med en standardafvigelse på 0,15-0,4 mg/L. For YSI-1 er afvigelserne dog betydeligt større på 0,5-1,6 og tiden for opnåelse af stabilitet varierede mellem 2,5 til 6 minutter, hvilket interessant nok er væsentligt mindre end ved in vitro målinger også fra Fillerup, som er beskrevet i sektionen ovenfor. Vandbevægelse – dvs. stillestående eller rindende vand - havde ikke indflydelse på måleværdierne hvilket stemmer overens med målingerne i Skejby Dræn. Ydermere var tidsforbruget lidt mindre for stillestående vand end rindende vand, som måske også kunne forventes.

YSI-2 og 3 ligger ret pænt i udløbet ift. Foulum måling med henholdsvis 7 og 14 % afvigelse fra Foulum-målingen og for alle målingerne gælder det at udløbsmålingen er lavere end indløb, som må forventes.

Desværre foreligger ikke NO₃⁻ målinger fra Foulum på indløbsvandet. Ved eftersyn af vejrdato viser der sig ikke at være store afvigelser for temperatur og nedbør ift. tidligere Foulum NO₃⁻ målinger fra Fillerup hvor N-retention var estimeret til 13 % baseret på koncentrationsforskellen mellem indløb og udløb. Ved genbrug af denne N-retention ender estimatet i indløbet på **10 mg NO₃⁻ -N/L** hvorved målingerne er noget nært tilfredsstillende i indløbet med afvigelser på henholdsvis 11% og 18% på YSI-2 og YSI-3.

4.6 Vindrum In situ målinger

Fredag d. 17-03-2017 er der udført nitratmålinger med YSI-2 i felten i drænvand ved Vindrum ved Bjerringbro udført af Sebastian Piet Zacho. Der er kun udført én måling pr. sted. Kalibreret i 1 og 15 mg/L dagen forinden.



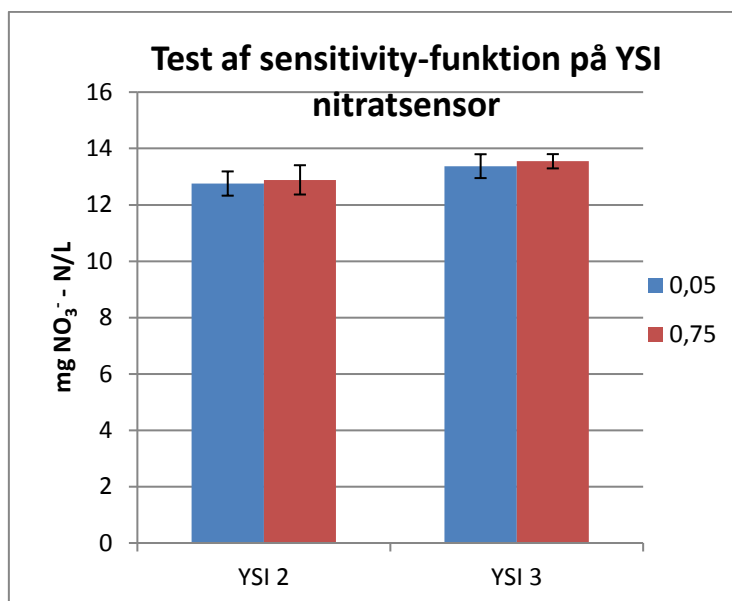
Figur 13. Vindrum nitratmålinger i drænvand. Målt 28-03-2017. kalibreret i 1 og 15 mg/L standardopløsning. Kun én måling per sted.

I Vindrum 2 er der målt den bedste måling hidtil, næsten præcist det samme som Foulum nitratmålingen, se Figur 13. Desværre afviger Vindrum 1 uacceptabelt meget og det er bemærkelsesværdigt at se så stor en afvigelse på en relativt lav nitratkoncentration, hvor YSI sensoren hidtil har målt konsistent og tilfredsstillende, se ovenstående måleresultater fra Skejby.

En mulig forklaring på den store afvigelse på Vindrum 1 er at sensoren kalibreret ved 1-15 mg/L egner sig godt til målinger i vand med omkring 10 mg/L eller derover, men ikke ved lavere nitratkoncentrationer. Det er dog et relativt spinkelt grundlag at drage konklusioner ud fra i betragtning af at der kun er udført én måling per lokalitet og af en uerfaren prøvetager. Dette bør undersøges nærmere og en 3-punktskalibrering kunne også overvejes.

4.7 Test af sensitivity funktion

Vi havde en hypotese om at sensitivity-funktionen kunne have en indvirkning på måleresultatet. Alle ovenstående målinger er foretaget med en sensitivity værdi på 0,25, som er standardindstilling på YSI instrumentet. I nedenstående måling i Figur 14 er der testet med de to yderpunkter 0,05 og 0,75 i sensitivity og resultatet vurderes på baggrund af nitratmålingen og standardafvigelsen på nitratmålingen. Sensorerne er kalibreret i intervallet 1-15 mg/L



Figur 14. Test af sensitivity indstillet på 0,05 og 0,75 på YSI-1 og YSI-2 ved NO₃⁻ målinger, NO₃⁻ - målingen og standardafvigelsen på NO₃⁻ er angivet.

Der observeres ikke noget mønster for standardafvigelsen. For NO₃⁻ målingerne ses dog en lille tendens til højere målinger ved 0,75 sensitivitet, men er næppe signifikant.

På baggrund af data i Figur 14 og gennemgang af manualen til sensoren kan det konkluderes at sensitivitet funktionen kun er til brug til "Autostable" funktion som angiveligt skulle informere brugeren om hvorvidt målingen har antaget et stabilt niveau og derfor ikke vekselvirker med selve måleværdien.

Jf. citat fra manual: "The **Auto Stable** system works by examining the previous 5 readings, computing the percent change in the data and comparing that change against a % threshold value. The % threshold value is determined by the **Sensitivity** bar setting. The following chart can be used as a guide when setting the Sensitivity bar."

5 Konklusion og anbefalinger

- Sensorerne kalibreret med hhv. 1 og 15 mg/L standardopløsning afviger på drænvandsmålinger med mellem 7 og 14 % i forhold til det rigtige nitratindhold, dog er der oplevet nogle få afvigende målinger med langt højere afvigelse. Sensoren der hermed fundet egnet til screening, men med et vis forbehold grundet de bekymrende afstikkere.
- Kalibrering med hhv. 1 og 10 mg/L standardopløsning, som var anvendt indledningsvist og i de i bilaget første undersøgelser, har vist sig at øge usikkerheden på drænvand med omkring 8,0 mg NO₃⁻ - N/L og derover og her må det anbefales at anvende hhv. 1 og 15 mg/L standardopløsning
- Der er ikke observeret væsentlige forskelle i målekvaliteten mellem stillestående vand og rindende vand
- Tidsforbruget for en måling må forventes at være mellem 2 og 5 minutter.
- Feltmålinger må foretrækkes fremfor laboratoriemålinger da både standardafvigelsen og tidsforbruget var betydeligt mindre end for laboratoriemålinger og målekvaliteten er omtrent ens..

- NO_3^- sensoren mister præcision ved brug og må udskiftes med jævne mellemrum; YSI -1 sensoren har været i brug siden foråret 2016 og måler utilfredsstillende. Den må betragtes som værende uegnet til nitratmålinger.
- Sensitivity -indstillingen har ikke nogen indvirkning på selve målekvaliteten eller tiden for stabilitet af målingen men er kun et redskab i forbindelse med "Auto stable" funktionen.
- Der er ikke fundet nogen indvirkning af drænvandets temperaturvariation på målekvaliteten.
- Det anbefales at sensoren kalibreres hver gang inden brug eller alternativt verificeres kalibreringen ved at måle i standardvæske inden brug. Test har dog vist at de kan holde kalibrering flere dage.

6 Uafklarede spørgsmål

- Er det muligt at optimere kalibreringen så afstikkere undgås?
- Betydning af kalibreringstemperaturen; giver det anledning til signifikante afvigelser at sensoren generelt ikke er kalibreret indenfor et 10°C interval ift. det målte vands temperatur?
- Hvordan måler nitratsensoren kalibreret ved hhv. 1 og 15 mg/L standardopløsning i vand med nitratindhold på 5 mg NO_3^- -N/L og derunder?
- Kalibreringsintervallet: Vi har udelukkende kalibreret i intervallerne 1-10 og 1-15 mg/L – dog anbefaler producenten en kalibrering i 1 og 100 mg/L – bør dette overvejes?
- 3 punktskalibrering: Jf. manualen er det ikke nødvendigt, men kan det forøge målekvaliteten?

7 Bilag

7.1 Samlede måleresultater

I Figur 15 er samtlige nitratmålinger foretaget i perioden 21-02-2017 til 17-03-2017 vist. Medmindre andet angivet, er der kalibreret i 1 og 10 mg/L nitratstandardvæske

IND: Indløb til vådområde

UD: Udløb til vådområde

FELT: In situ nitratmåling

LAB: In Vitro maling

SENS: Sensitivity test

15: Kalibrering i 1 og 15 mg/L standardnitratopløsning

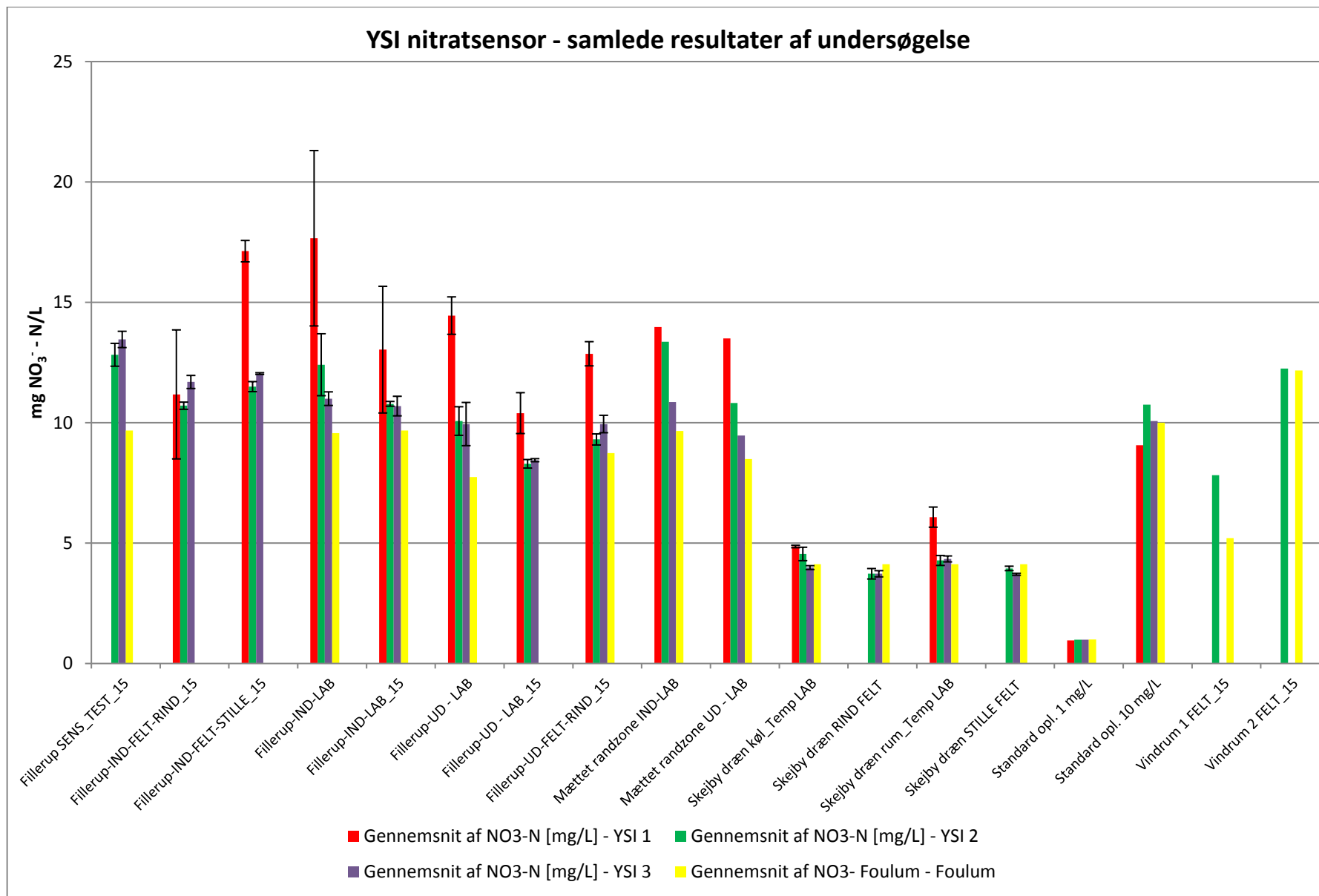
RIND: Rindende vand

STILLE: Stillestående vand

Køl_Temp: Køleskabstemperatur

Rum_Temp: stuetemperatur

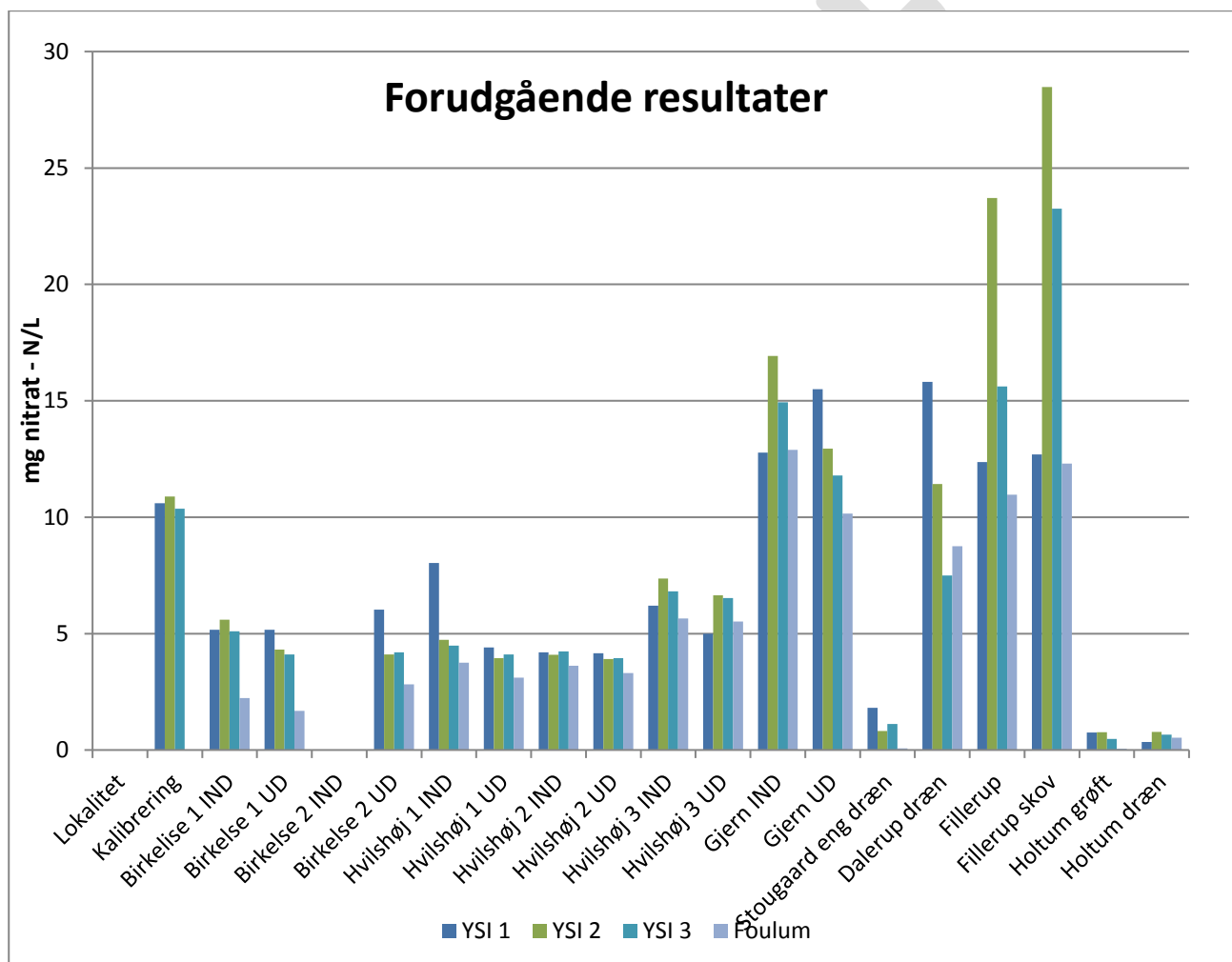
Udvalgt



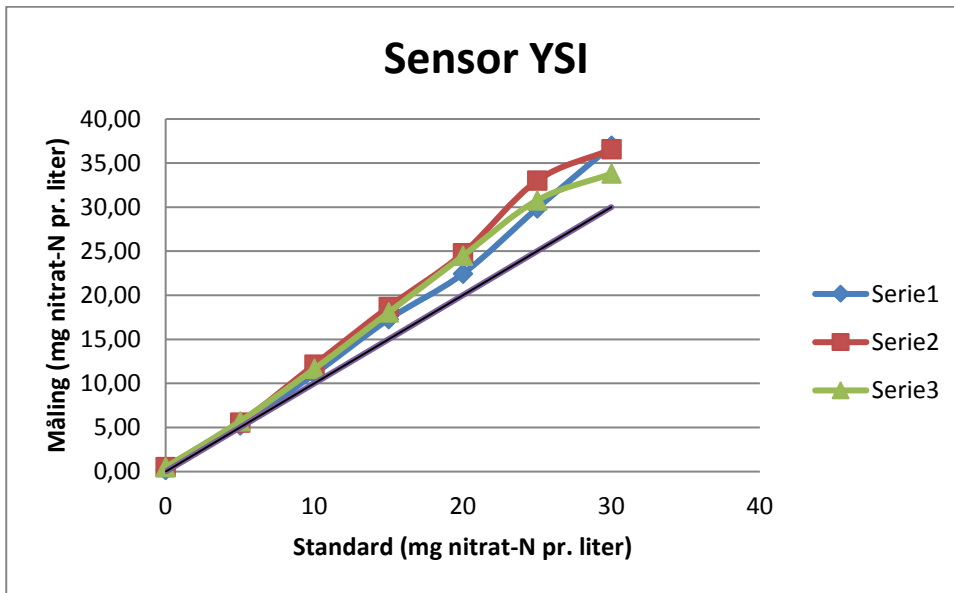
Figur 15. Samtlige målinger fra målinger i februar og marts 2017. Fejllinjer angiver standardafvigelsen mellem gentagne målinger.

7.2 Forudgående resultater

I nedenstående er vist måleresultater der er gået forud for undersøgelserne foretaget i rapporten og som danner grundlaget for denne.



Test i drænvand spiket med nitratstandardopløsning



Udført af Christoffer Pilli