

Test af måleudstyr til måling af nitrat i drænvand	Ansvarlig	KRP
	Oprettet	12-10-2016
	Side	1 af 5

Projekt: [3687, TReNDS]

Test af måleudstyr til måling af nitrat i drænvand

Formål

Formålet er at teste udstyr til måling af nitrat i dræn- og vandløbsvand under feltforhold. Det skal undersøges med hvilken nøjagtighed og præcision nitratkoncentrationen i drænvand kan bestemmes med 4 forskellige typer af måleudstyr til måling af nitratkoncentrationer. Det undersøges endvidere om måleudstyret er påvirket af matrixeffekter i drænvand.

Udstyr

Følgende udstyr er testet:

Tabel 1. Udstyr til test

Metode	Fabrikant	Måleområde (mg NO ₃ ⁻ -N L ⁻¹)	Protokol	Affald
Nitrat sensor	NeuLog NUL-241	0,1-14.000	Bilag 1	Intet
Nitrat sensor	YSI Professional Plus	0-200	Bilag 2	Intet
Nitrat sticks	AquaChek	0-50	Bilag 3	Nitrat sticks
Spektrofotometri	Spectroquant Colorimeter	0,3-30	Bilag 4	Cadmium

Protokol for anvendelse af udstyret findes i de nævnte bilag. Alle sensorer er kalibreret på en indkøbt standard på 10 mg nitrat-N pr. liter.

Forsøgsdesign

Hvert udstyr testes inden for det sit måleområde. For det udstyr der skal kalibreres sker dette efter forhandlerens anvisninger med en standard på 10 mg nitrat-N pr. liter. Efter kalibrering udføres en test hvor udstyret anvendes til at bestemme en standardkuve af kaliumnitrat lavet i milliQ vand for at undersøge lineariteten i måleområdet. Standardkurven dækker mindst fem koncentrationer inden for måleområdet. Desuden laves en test, hvor forskellige koncentrationer af standard er tilsat drænvand, for at undersøge om målemetoderne påvirkes af en matrixeffekt fra drænvandet.

Standardkurver i milliQ vand: Standardkurver laves i målekolber i milliQ vand ud fra en 300 mM stock opløsning af KNO₃ i milliQ vand. Detaljer i ses i tabel 1.

Bestemmelse af recovery af intern standard: 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. Prøver af drænvand tilsættes en standard opløsning af KNO₃ i milliQ vand. Den resulterende koncentration i prøven skal være ca. 2 x drænvandskoncentrationen. Det tilsigtes at volumen af stockopløsning udgør maksimalt 10% af den spikede prøves total volumen, for at undgå at fortynde matrixeffekten bort.

Fremstilling af standarder:

Stock : 300 mM stock opløsning fremstilles som 3,035 g KNO₃ i 100 ml MilliQ vand= 300,2 mM

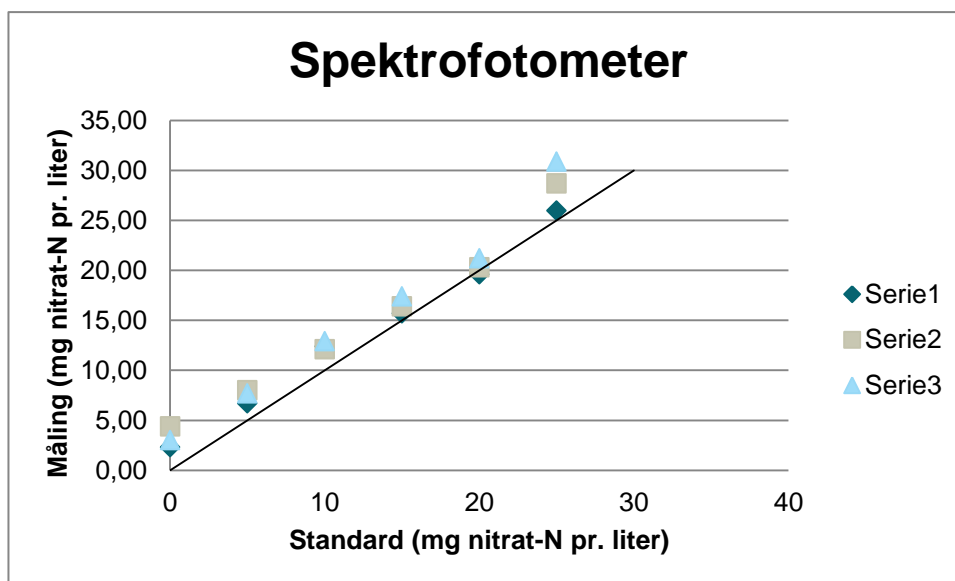
Tabel 2. Standarder fra 0-80 mg nitrat-N pr. liter

NO ₃ -N (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
---------------------------	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

NO ₃ -N (mM)	0	0,36	0,71	1,07	1,43	1,78	2,14	2,86	3,57	4,28	5,00	5,71
V kolbe (ml)	500	250	250	250	250	250	200	200	100	100	100	100
V stock µl	0	297	595	892	1190	1487	1428	1094	1190	1428	1666	1904

Resultater – Spektrofotometer

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 spektrofotometeret at måleområdet var overskredet.



Figur 1. Resultater fra målinger med spektrofotometer

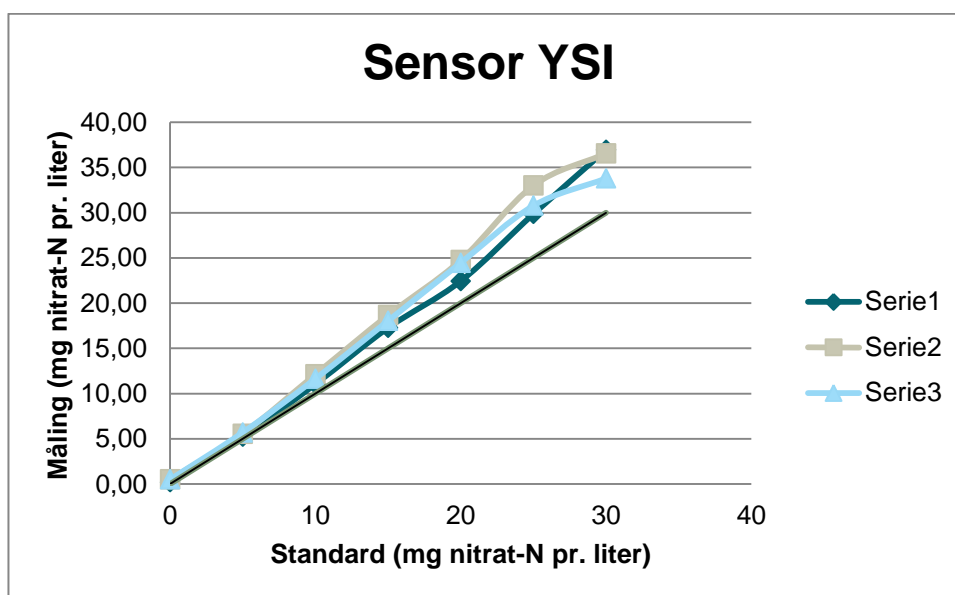
Drænvandsprøver – Ni replikater en drænvandsprøver blev spiket med 1 ml 70 (3 replika) eller 80 mg nitrat-N pr. liter (6 replika) i 9 ml prøve, hvilket medfører en at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øges med 7 eller 8 mg nitrat-N pr. liter. Mellem 41 pct. og 64 pct. af disse spikes kunne genfindes ved af 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. Spektrofotometeret blev kalibreret på en prøve af milliQ vand efter anvisningen i brugsanvisningen, men hvis spektrofotometeret 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.

Erfaringer – Metoden bygger på tilsætning af en cadmiumholdig reagens til prøven. Dette skal gøres i stinkskab og med anvendelse af nitril hansker (Se bilag 4). Metoden kan derfor ikke anvendes i felten, og prøven skal derfor bringes til i et laboratorium på et landbrugscenter eller lignende.

Resultater – YSI Sensor

Standard kurve - Måleområdet for metoden er 0-200 mg nitrat-N pr. liter og sensoren er testet i området 0-80 mg nitrat-N pr. liter og sensorens respons i hele dette område er 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 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.



Figur 2. Resultater fra målinger med YSI sensor

Drænvandsprøver – Tre replikater en 50 ml drænvandsprøver blev spiket med 100 µl 300 mM stock, hvilket medfører en at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øges 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 i overestimere 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.

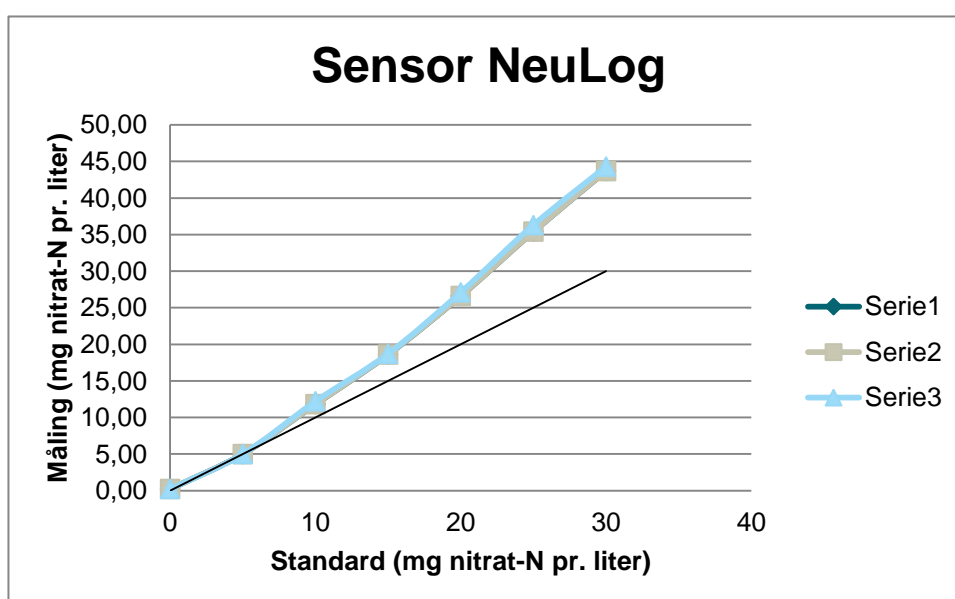
Metoden målte drænvandsprøven til en koncentration på $12,14 \pm 0,1$ mg Nitrat-N pr. liter. Prøven er på et akkrediteret laboratorium bestemt til at have et nitrat indhold på 9,7 mg Nitrat-N pr. liter, og metoden overestimerer således nitrat-N indholdet med 2,3 mg nitrat-N pr. liter fra prøvens sande 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. Hvis der korrigeres 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.

Erfaringer – Metoden er enkel at anvende og man vil kunne udfører målingen i felten. Sensorens skal være stabil inden en valid aflæsning kan foretages. Dette taget 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.

Resultater – 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 3. Resultater fra målinger med YSI sensor

Drænvandsprøver – Tre replikater af en 50 ml drænvandsprøver blev spiket med 100 µl 300 mM stock, hvilket medfører en at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øges 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 i overestimerer kvælstofkoncentrationen. Hvis 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.

Erfaringer – Metoden er enkel at anvende og man vil kunne udføre målingen i felten.

Resultater – Aqua Check

Standardkurve - Sticksne er farvereagenssticks der skifter farve afhængigt af koncentrationen af nitrat i den opløsning de dyppes i. Sticksne 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 sticksne er testet i dette måleområde. Resultaterne fremgår af tabel 3. For de værdier hvor standarderne er falder sammen med et måleinterval på sticksne er der god overensstemmelse mellem den aflæste koncentration og den givne standard. Kun i et tilfælde aflæses en standard 10 som en 20 mg nitrat-N pr. liter

Tabel 3. Resultater af målinger med Aquacheck 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	

Drænvandsprøver – Nitrat koncentrationen i en drænvandsprøve blev bestemt til 10 mg nitrat-N pr. liter med AquaCheck sticksne. 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 medfører at nitrat-N koncentrationen i de spikede prøver øges med 7,3 mg nitrat-N pr. liter. Ved aflæsning af sticksne 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.

Erfaringer – Metoden er enkel at anvende og man vil kunne udfører målingen i felten. Det er meget væsentligt at man lader stikken inkuberer 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 nitrat koncentrationen i drænvandet.

Konklusion

Spektrofotometer metoden 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 koncentrationer metoden kan derfor ikke anvendes til at bestemme koncentrationen 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.

YSI sensoren 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 af de testede metoder, der ikke er påvirket af matrixeffekt i drænvandet. Når der korrigeres for sensorens overestimering er spikerecovery tilfredsstillende og metoden er ikke til at være påvirket af matrixeffekt.

Aquacheck 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 sticksne opgør nitrat koncentrationerne i.