

TEST AF YSI PROFESSIONAL PLUS NITRATSENSOR



**TEST AF YSI PROFESSIONAL
PLUS NITRATSENSOR**

er udgivet af

SEGES

Landbrug & Fødevarer F.m.b.A.

Agro Food Park 15

8200 Aarhus N

+45 8740 5000

seges.dk

REDAKTØR

Flemming Gertz, chefkonsulent

Anlæg & Miljø

TEKST

Jens Michael Christensen, studentermedhjælper

FORSIDEFOTO

Jens Michael Christensen

FINANSIERET AF
Innovationsfonden

December 2018

TReNDS

Transport and Reduction of Nitrate in Danish Landscapes at various Scales



Innovationsfonden

Indholdsfortegnelse

1	RESUME	2
2	FORMÅL	2
2.1	SPECIFIKKE FORMÅL	3
3	MATERIALER OG METODER	3
3.1	OM YSI PROFESSIONAL PLUS NITRAT SENSOR	3
3.2	FREM GANGSMÅDE	4
4	RESULTATER OG DISKUSSION AF NITRATMÅLINGER.....	6
4.1	MÅLINGER PÅ STANDARDOP LØSNINGER	6
4.2	HOLDER STABILITETEN AF KALIBRERINGEN OVER TID?	7
4.3	TEMPERATURPÅVIRKNING	8
4.4	STILLESTÅENDE VAND VERSUS RINDENDE VAND	9
4.5	1-15 MG/L OG 1-10 KALIBRERING SAMMENLIGNING	10
4.6	VINDRUM IN SITU MÅLINGER	13
4.7	TEST AF SENSITIVITY FUNKTION	13
5	KONKLUSION OG ANBEFALINGER.....	14
6	UAFKLAREDE SPØRGSMÅL	15
7	BILAG	15
7.1	SAMLEDE MÅLERESULTATER	15
7.2	FORUDGÅENDE RESULTATER	17

1 RESUME

I denne afrapportering er målekvaliteten af YSI Professional Plus nitratsensor testet ved adskillige målinger i drænvand fra diverse lokaliteter. Sensoren er testet med henblik på at undersøge dens brugbarhed for anvendelse i felten til screening af drænvand i forhold til placering drænvirkemidler.

Det anbefales at måleren kun anvendes af eksperter, som har opøvet en erfaring i brug vedr. bedømmelsen af målingens stabilitet og kalibreringen af sensoren.

Tidligere har sensoren vist sig at måle tilfredsstillende med undtagelse af visse lokaliteter, hvor afvigelserne 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 nitratindehold på 8 mg nitrat-N/L og derved, hvor kalibrering i 1 og 10 mg/L tidligere har målt utilfredsstillende. Dog er målingerne, foretaget i drænvand med nitratindehold omkring 4 mg/L med kalibrering i 1 og 10 mg/L, tilfredsstillende. Derfor anbefales det for målinger i drænvand med relativt højt nitratindehold 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 af sensoren. Det anbefales derfor at måleren kun anvendes af eksperter, som har opøvet en erfaring i brug vedr. 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. 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 generel 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.

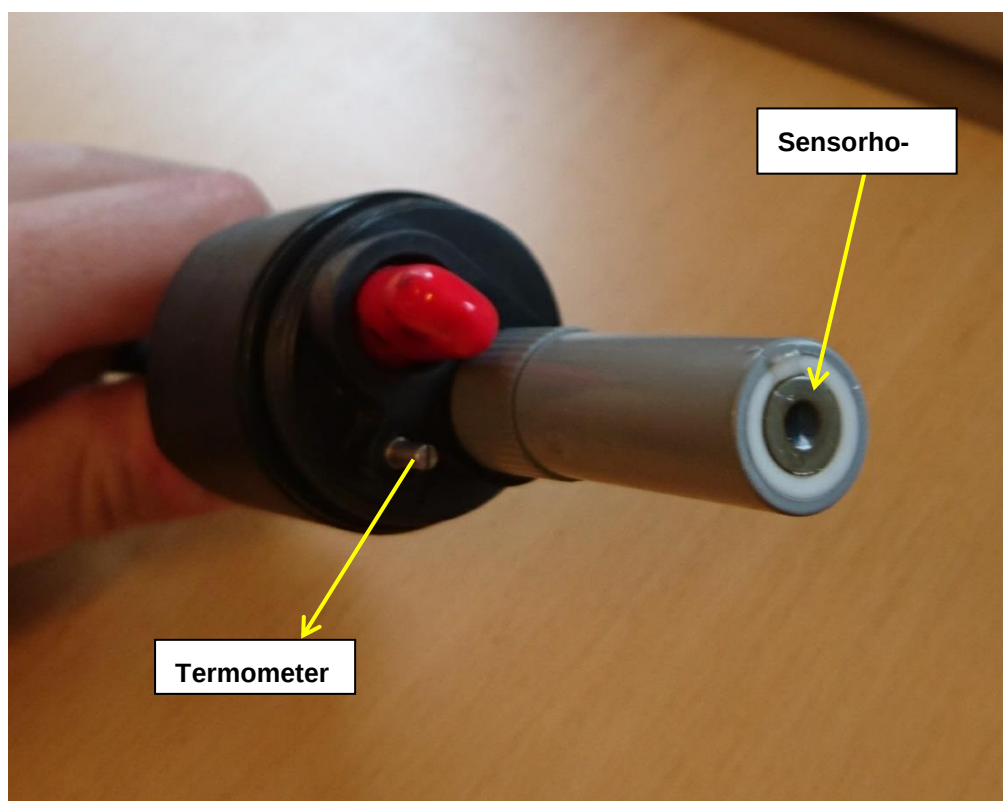
2.1 Specifikke formål

- 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 versus 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 at opnå 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 måledag, 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.

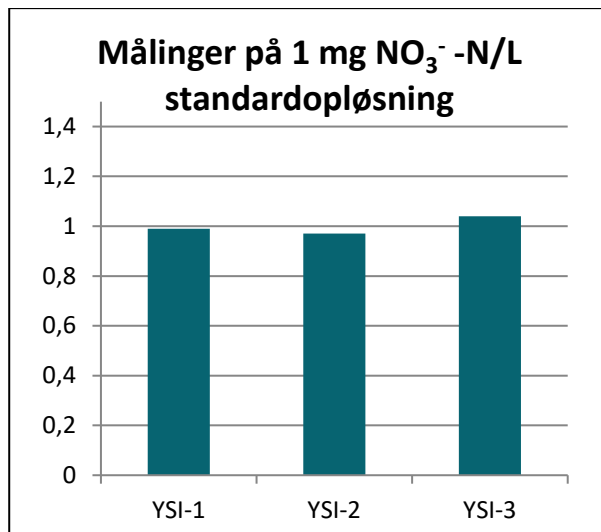
Ved de fleste målinger er der indsendt en vandprøve til AU-Foulum til laboratoriemåling af det korrekte NO_3^- indhold, som YSI sensorens målinger bliver sammenlignet med.

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

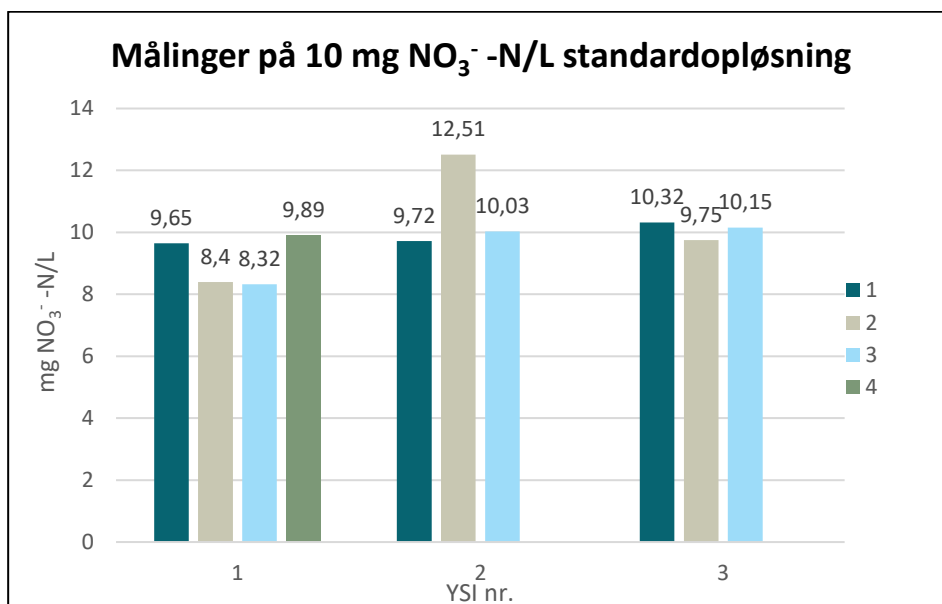
For at teste YSI Professional Plus nitratsensorens konsistens fra måling til måling under kontrollerede forhold er der foretaget målinger på 1 mg NO_3^- -N/L og 10 mg NO_3^- -N/L standard nitratoopløsninger (Figur 4 og Figur 5)



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

I Figur 4 ligger måleresultaterne, for alle tre instrumenter, tæt og er samtidig indenfor den 10 % afvigelse som loves af producenten.

Nedenfor er angivet målinger p 10 mg/L standardopløsningen.



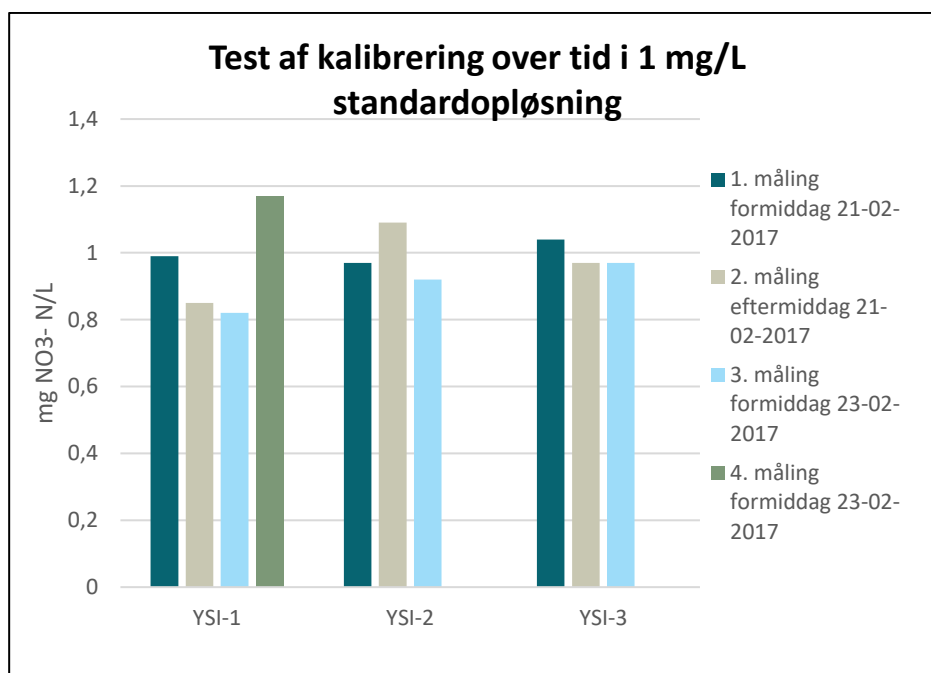
Figur 5. Målinger på 10 mg standardopløsning i laboratoriet. Kalibreringsinterval: 1-10 mg/L

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

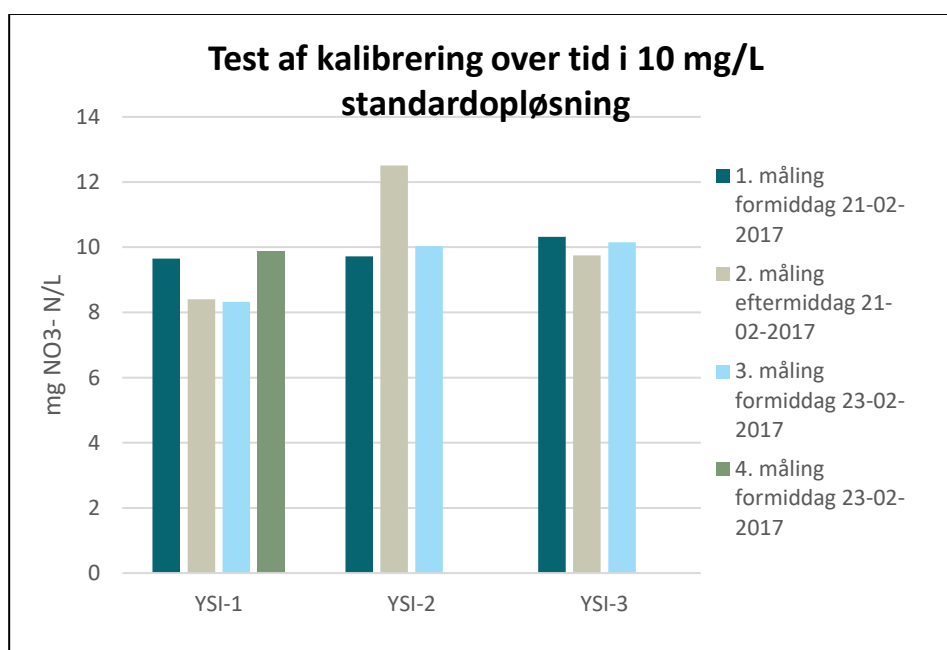
Hvis der ses bort fra, at sensoren kan være påvirket af at være brugt siden foråret 2016, så er resultaterne for sensorerne målt på kalibreringsvæske konsistente, og inden for den angivne usikkerhed på 10%

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 og Figur 7).



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



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

Resultaterne for alle fire målinger ligger relativt inde for samme niveau 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.

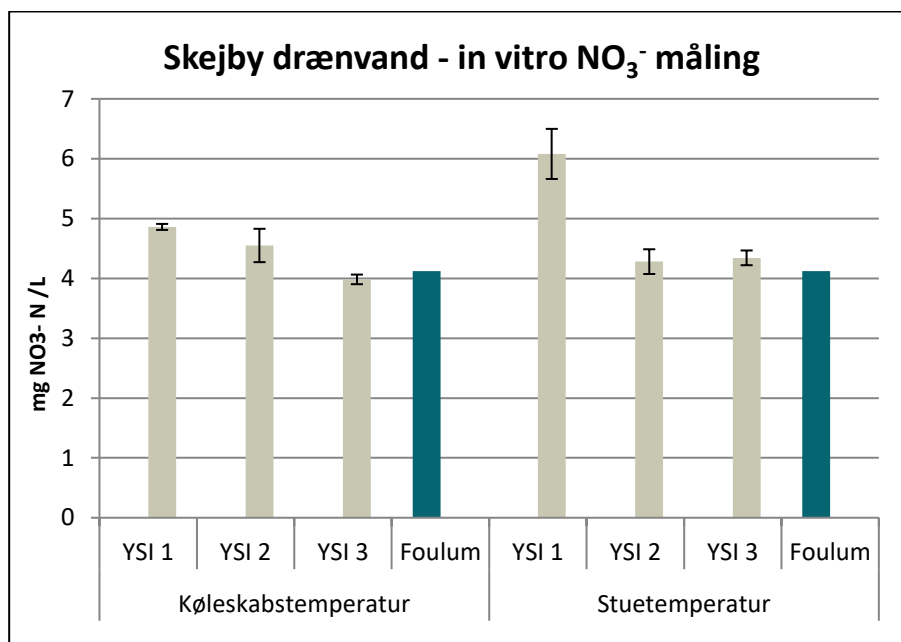
På trods af nogle få afstikkere indikerer resultaterne at kalibreringen holder over et par dage, dog anbefales det alligevel at kalibrere hver dag sensoren anvendes eller teste præcisionen i standardvæske inden brug.

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 (Figur 8). 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.

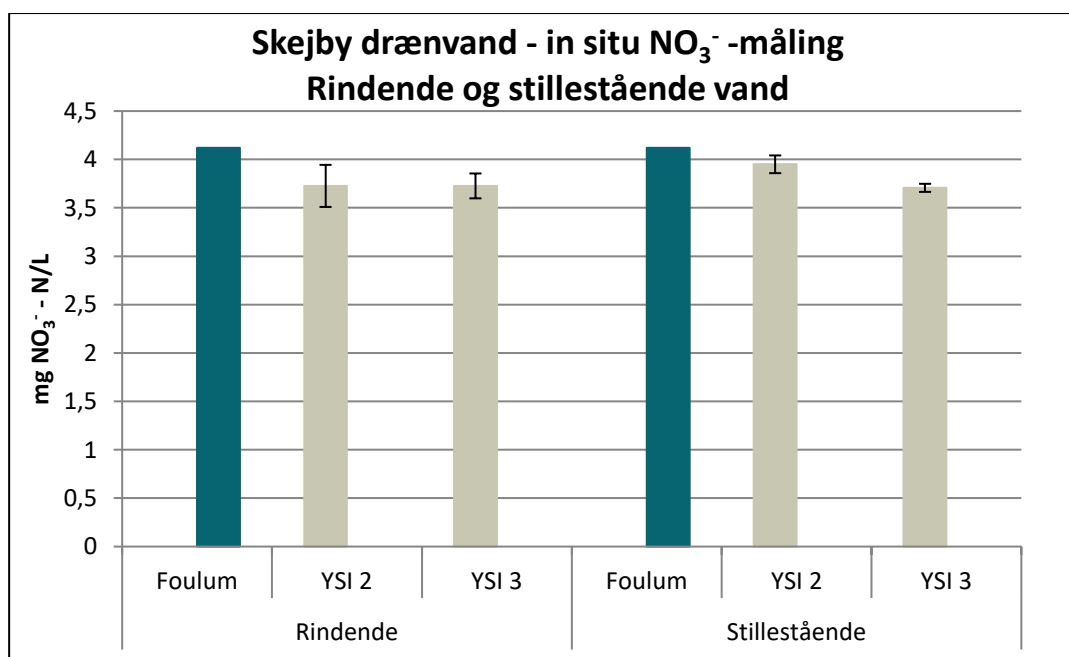
Resultaterne i Figur 8 viser, at YSI-2 og YSI-3 ligger tæt og begge måler indenfor 10% af det sande nitratindhold, som lovet af producenten. Derimod er YSI-1 tilsyneladende i høj grad påvirket af temperaturen, og måler væsentligt højere ved stuetemperatur end køleskabstemperatur. Afvigelserne kan dog også skyldes den generelt store måleusikkerhed for YSI-1.

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

Der synes ikke at være nogen påvirkning af måletemperaturen på måleresultatet, hverken på måleværdien eller på afvigelsen mellem målingerne. 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 en mere effektiv diffusion ved højere temperaturer.

4.4 Stillestående vand versus rindende vand

For at vurdere NO_3^- 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 var derfor ikke kalibreret ved ankomst i felten.



Figur 9. Nitratmålinger i felten i rindende og stillestående vand. YSI-1 indgår ikke i målingerne.

Blå 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 fra instrumenterne ligger tæt op ad resultaterne fra laboratoriet (inden for en afvigelse på 10 %), og samtidig er instrumenternes resultat indbyrdes tæt op ad hinanden. Specielt ligger målingerne meget tæt i stillestående vand, men ligger lidt mere spredt i rindende vand som forventeligt, resulterende i en højere standardafvigelse.

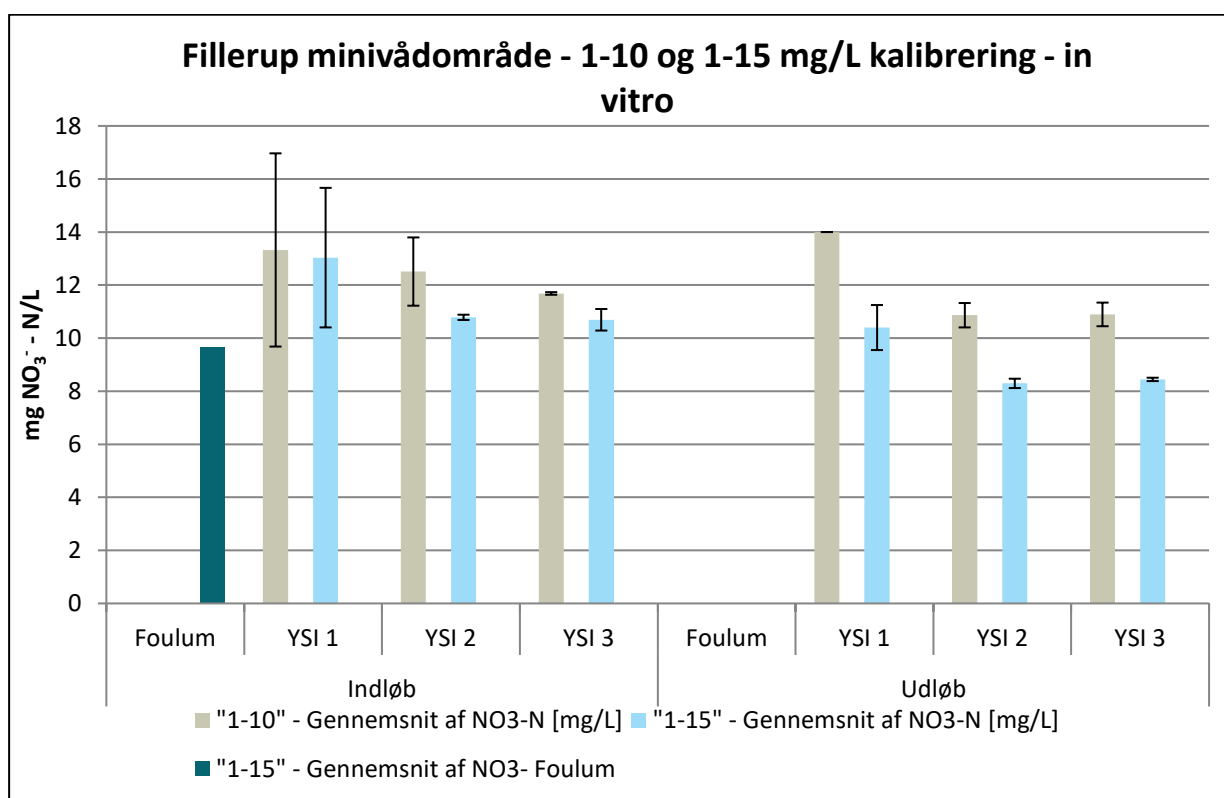
Bemærk at sensoren er kalibreret ved stuetemperatur og ikke indenfor et 10°C interval af det målte vands temperatur. Som det fremgår af ovenstående har dette umiddelbart ingen indvirkning på måleresultatet.

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 den mættede randzone ved Fillerup med 1-10 mg/L kalibrering, er der konstateret en uacceptabelt høj afvigelse sammenlignet med Foulum målinger, og ofte med afvigelser på langt over 10%. Desuden er YSI-1 særligt afvigende i alle tilfælde, hvis resultater har konsekvent været højere end Foulum målingen. Som det fremgår af ovenstående målinger i Skejby drænvand (Figur 9) er dette kalibreringsinterval i stand til at give god målekvalitet i drænvandet med et NO_3^- indhold på omkring 4 mg NO_3^- N/L. Mistanken går derfor på, at 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.

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

Der er målt på både indløbs- og udløbsvand, 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. Blå søjle angiver Foulum nitratmåling, som kun er blevet udført for udløb. Beige angiver kalibrering i 1 og 10 mg/L, og lyseblå 1 og 15 mg/L. Fejllinjer repræsenterer standardafvigelsen imellem gentagelserne.

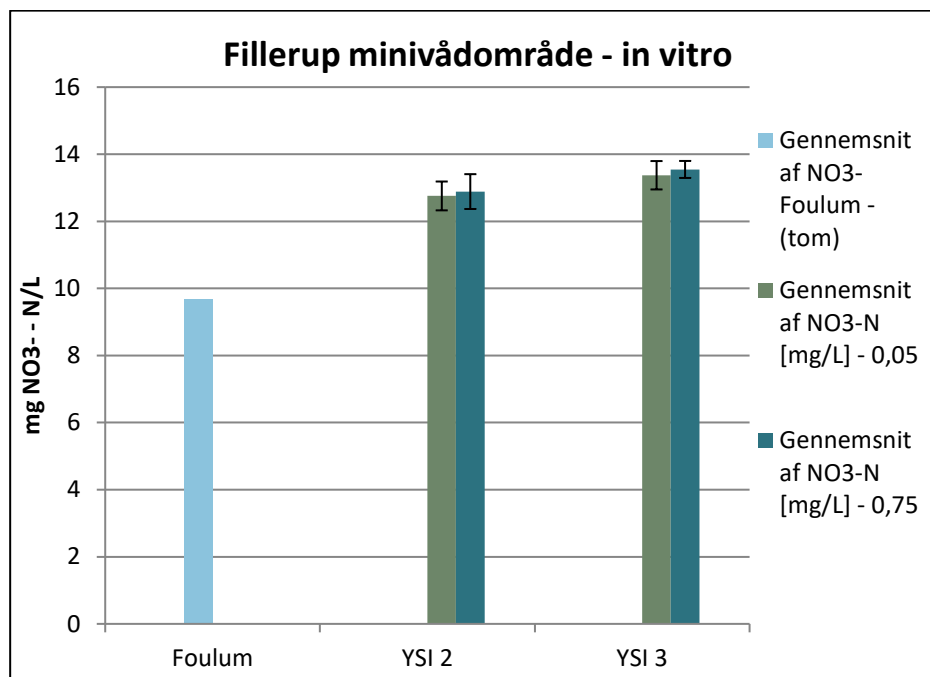
Det observeres i Figur 10, at 1-15 mg/L kalibreringen giver lavere måleværdier, som er tættere på den sande værdi jf. Foulum-målingen. YSI-2 og YSI-3 måler tilfredsstillende ved 1-15 kalibreringen med en afvi-

gelse på henholdsvis 10 og 11 % i indløbet. Derimod giver 1-10 mg/L kalibreringen alt for høje måleresultater, med en afvigelse på 25 % eller derover sammenlignet med Foulum-målingen, hvilket er 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 er desværre ikke en Foulum-måling på udløbsvandet, men vejrdato fra DMI viser nogenlunde samme temperatur og nedbørsmængde op til prøveudtagning som ved tidligere målinger i Fillerup, hvor NO_3^- -retention var 13%. Derfor vurderes det rimeligt at estimere samme retention i ovenstående hvilket giver 8,35 mg NO_3^- N/L, og dermed ligger YSI-2 og YSI-3 tilfredsstillende under 10% afvigelse i Figur 10.

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.

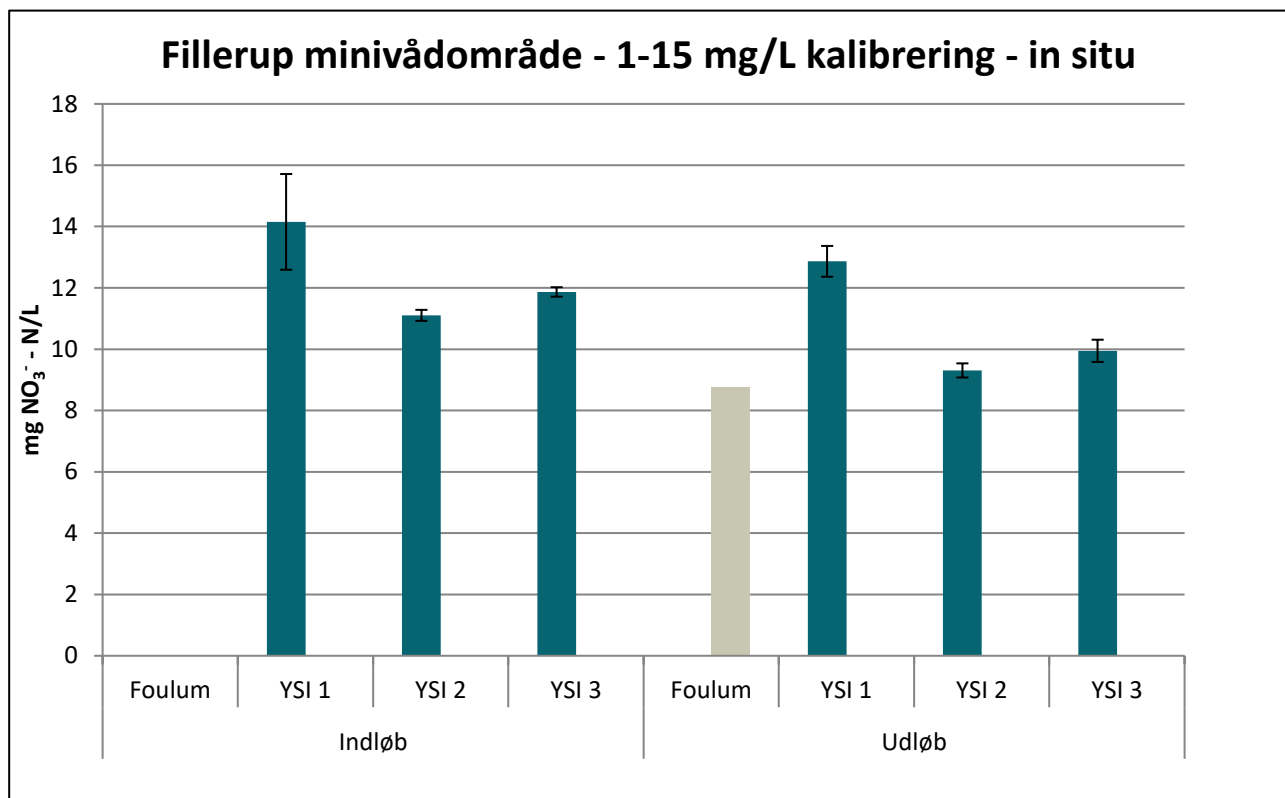


Figur 11. Laboratiormålinger af drænvand fra indløbet til Fillerup minivådområde.
Fejllinjer angiver standardafvigelsen mellem gentagne målinger.

Alle målinger ligger konsekvent for højt med en afvigelse sammenlignet med 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 dag inden målingerne i Figur 11 med samme kalibrering også har afviget langt over 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.

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

Den 14-03-2017 er der blevet udført nitratmålinger i felten i Fillerup minivådområde med alle tre YSI nitrat-sensorer. Der er også tidligere udført NO₃⁻ feltmålinger på stedet, men med meget store udsving på helt op i mod 100%. Til forskel fra tidligere er sensoren denne gang kalibreret i 1 og 15 ppm NO₃⁻ standardopløsninger. Resultaterne fremgår af Figur 12. Der er målt i 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 standardafvigelse imellem gentagelserne.

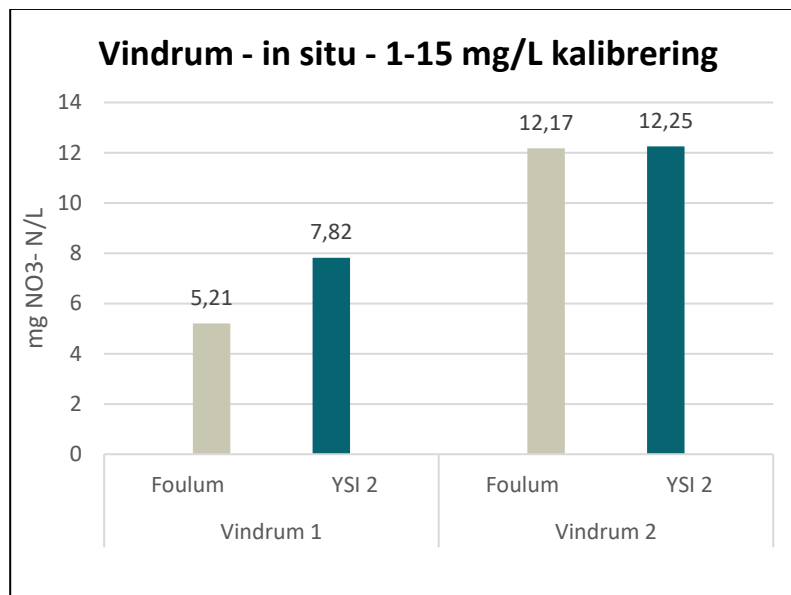
Afvigelsen mellem gentagelserne var forholdsvis små for YSI-2 og YSI-3 med en standardafvigelse på 0,15-0,4 mg/L. For YSI-1 er afvigelse dog betydeligt større på 0,5-1,6 og tiden for opnåelse af stabilitet varierede mellem 2,5 til 6 minutter, hvilket interessant nok er væsentligt mindre end ved in vitro 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.

I resultaterne for udløb ligger både YSI-2 og 3 tæt op ad resultatet fra Foulum med henholdsvis 7 og 14 % afvigelse fra Foulum-målingen. For alle målinger gælder det, at udløbsmålingen er lavere end indløb, hvilket også er som forventet.

Desværre er der 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.



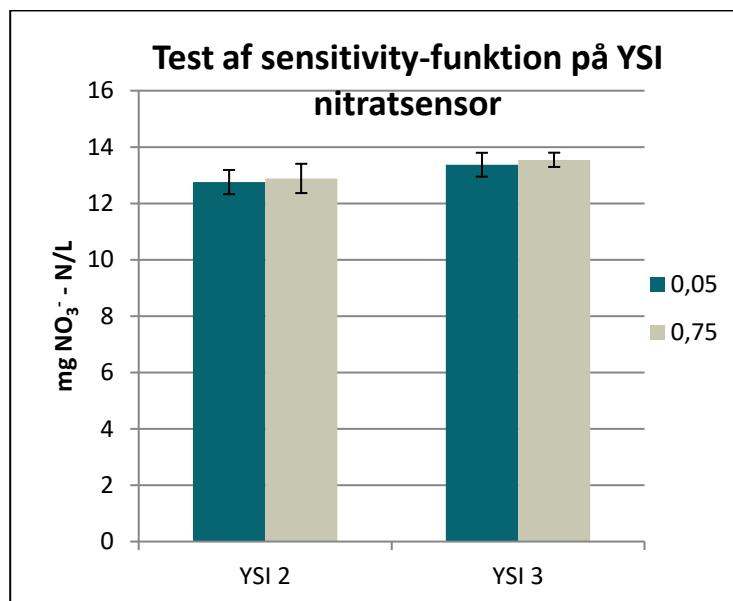
Figur 13. Vindrum nitratmålinger i drænvand. Målt 28-03-2017. kalibreret i 1 og 15 mg/L standardopløsning. Kun én måling per sted.

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 vist 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 (ca. 1 år). 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 nitrathold 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 målinger

SENS: Sensitivity test

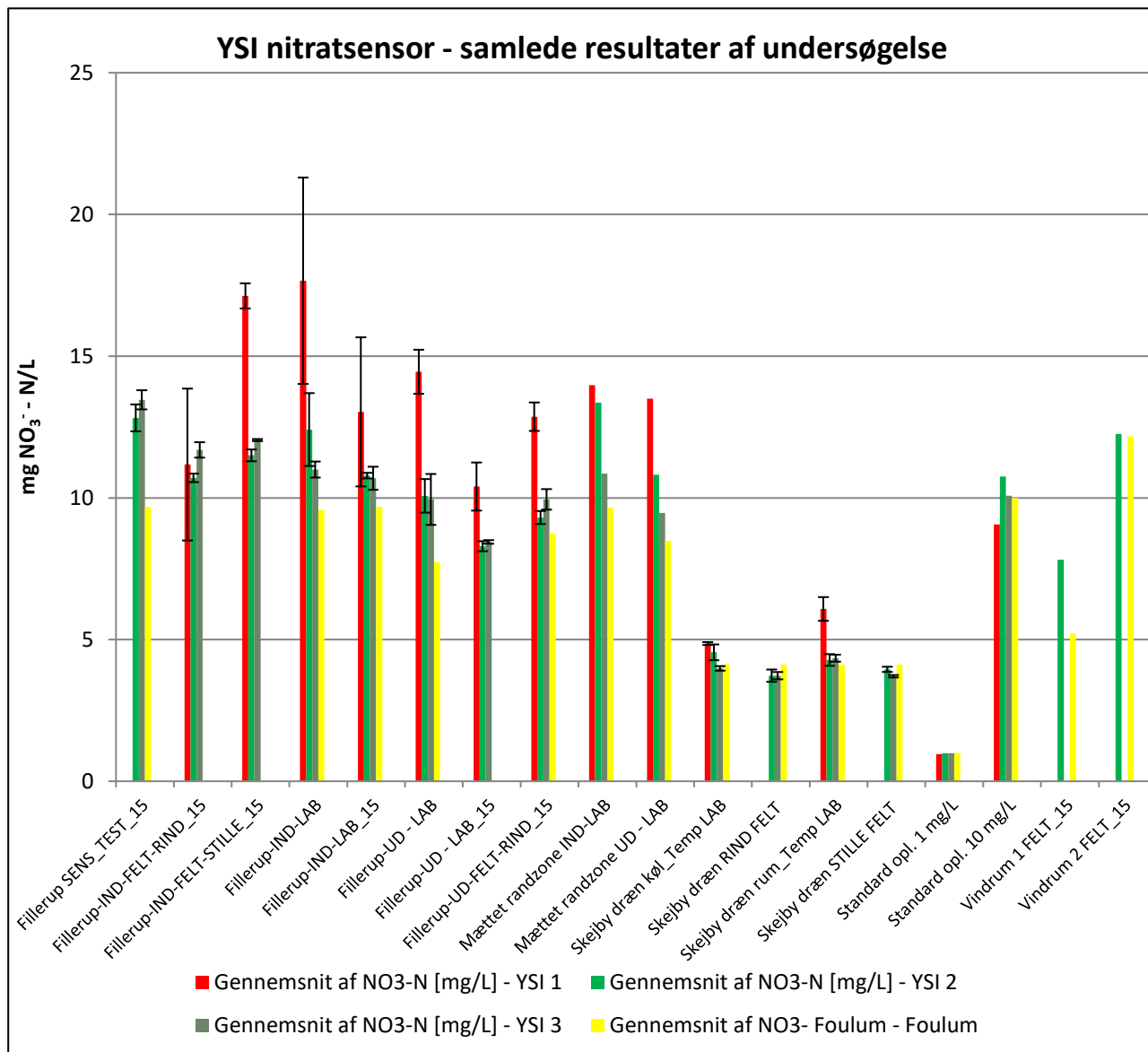
15: Kalibrering i 1 og 15 mg/L standardnitratopløsning

RIND: Rindende vand

STILLE: Stillestående vand

Køl_Temp: Køleskabstemperatur

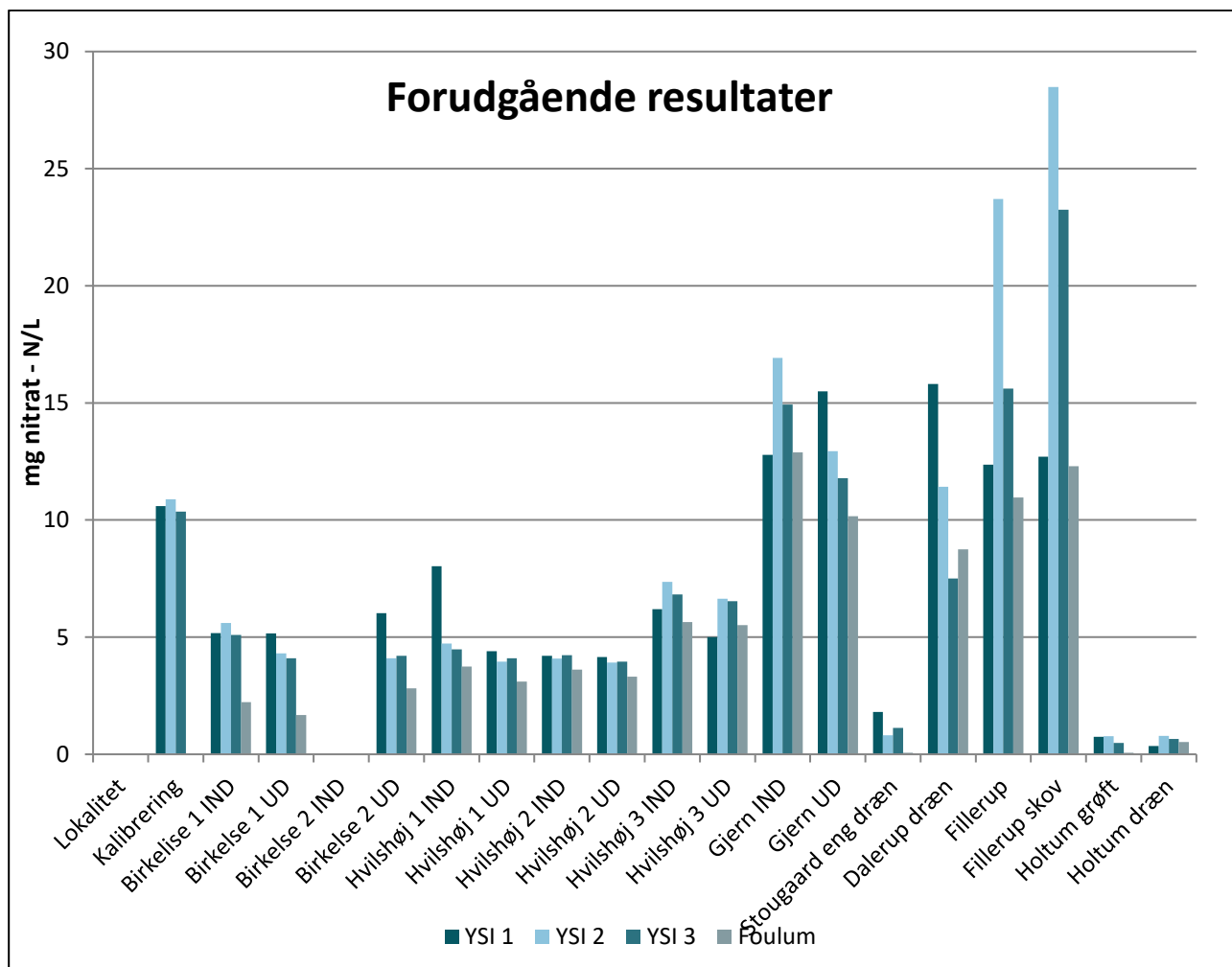
Rum_Temp: stuetemperatur



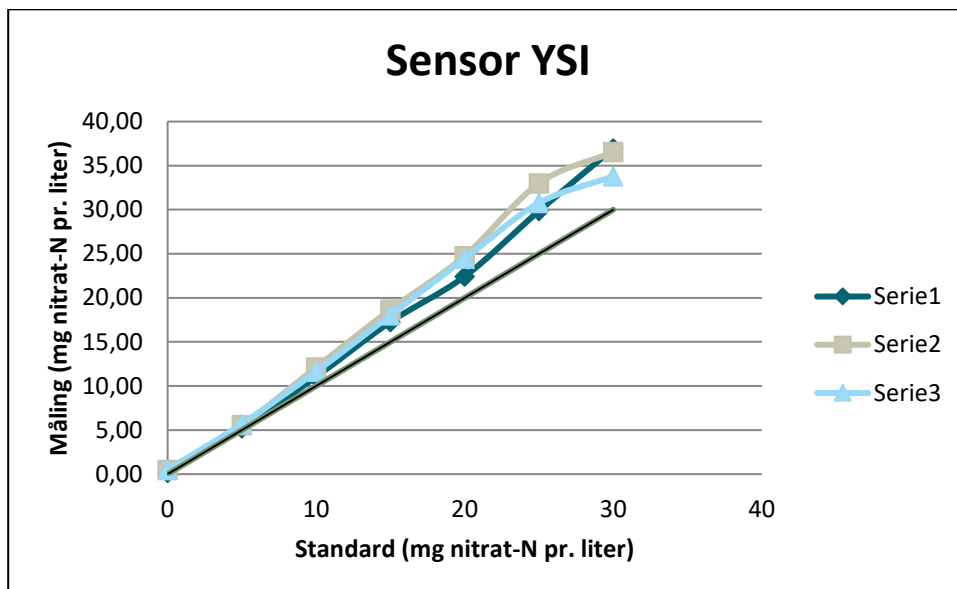
Figur 15. Samtlige målinger fra målinger i februar og marts 2017. Fejllinjer angiver standardafvigelsen mellem gentagne målinger

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 Piil

