



Foto 1: De Maas bij Eijsden gezien vanaf het meetplatform. De meeste sensoren zijn aan de reling bevestigd en direct in de Maas geplaatst

AUTEURS



Arno Hooijboer en Elma Tenner
(RIVM)



Joachim Rozemeijer
(Deltares)

ACHT NITRAATSSENSOREN VERGELEKEN, WAARIN ZITTEN DE VERSCHILLEN?

Over de betrouwbaarheid van sensormetingen is maar weinig informatie. In een meetcampagne worden acht verschillende typen nitraatsensoren vergeleken.

In Nederland worden lang niet overal de KRW-normen gehaald in het oppervlaktewater. Veel van deze overschrijdingen worden veroorzaakt door te hoge concentraties nutriënten in het oppervlaktewater, zoals stikstof en fosfor. De concentratie van nutriënten in het oppervlaktewater heeft een hoge temporele variatie. Afhankelijk van zonlicht, watertemperatuur, neerslag, maar ook landbouwkundig handelen verandert de waterkwaliteit voortdurend. Maandelijks conventionele metingen zijn per definitie momentopnames en de grote

Tabel 1: Deelnemers aan de meetcampagne met nitraatsensoren

Deelnemende partij	Sensor/methode
Endress + Hauser	Endress+Hauser Viomax CAS51D
Qsenz	scan spectro:lyser
Ott	Ott Eco-N
OnePlanet Research Center	Nitrate Sensor v1
HACH	Nitratax sc plus met SC4200 controller
microLAN	Aqualabo STAC2
Observator Instruments	Systema WIZ

dynamiek in de concentraties blijft verborgen. Voor een groot landelijk of regionaal meetnet is dit geen probleem. Door de grote hoeveelheid metingen is ondanks de variaties toch een betrouwbaar landelijk of regionaal gemiddelde te bepalen. Maar voor een betrouwbaar beeld van de waterkwaliteit op één specifieke locatie, bijvoorbeeld in een boerensloot, zijn maandelijkse momentopnamen onvoldoende. Het gemiddelde wordt betrouwbaarder als er meer metingen worden gedaan. De belofte van het hoogfrequent meten van de waterkwaliteit met sensoren is daarom groot. Met sensoren worden korte-termijnvariaties in waterkwaliteit zichtbaar. Daarmee zijn zeer nauwkeurige vrachten en gemiddelde concentraties te bepalen. Bovendien geven hoogfrequente metingen veel inzicht in de belangrijkste transportprocessen. Sensormetingen laten zien wanneer de nutriëntenverliezen optreden en dat kan helpen bij het formuleren en evalueren van het beleid. Niet voor alle nutriënten zijn er sensoren beschikbaar die toe te passen zijn. Fosfaat en ammonium zijn bijvoorbeeld niet eenvoudig te meten met sensoren. Voor nitraat zijn de mogelijkheden wat ruimer, er zijn op de markt drie typen sensoren beschikbaar en veel leveranciers van sensoren bieden een eigen merk sensor aan. Het is echter voor de onderzoeker die met sensoren start volstrekt onduidelijk hoe nauwkeurig de sensoren meten en welke sensor voor welke toepassing het meest geschikt is. Er is geen vergelijkend onderzoek beschikbaar en onderzoekers hebben de neiging om alleen successen te rapporteren en mislukkingen niet. Om de vraag te beantwoorden hoe de nitraatsensoren zich qua nauwkeurigheid verhouden tot elkaar en ten opzichte van laboratoriummetingen, is een meetcampagne gehouden.

Opzet van de meetcampagne

Deze meetcampagne is opgezet binnen de WaterSNIP Deelnemersgroep. WaterSNIP is een acroniem voor Water Sensoren Nutriënten Innovatieprogramma en is een innovatieprogramma van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM). Door het inzetten van sensortechnologie hoopt het RIVM het LMM efficiënter en toekomstbestendig te maken.

De campagne had plaats tussen begin oktober en begin december 2020 op het meetstation van Rijkswaterstaat in de Maas bij Eijsden (foto 1). In deze periode werd de hoogste nitraatconcentratie verwacht, omdat nitraatuitspoeling plaatsheeft in het najaar.

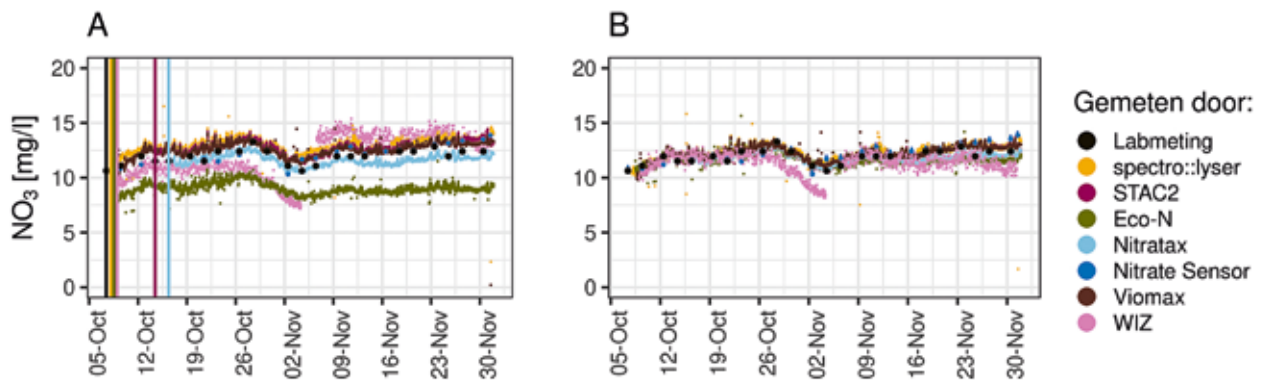
Aan de meetcampagne deden in totaal 8 leveranciers en ontwikkelaars van sensoren vanuit de WaterSNIP Deelnemersgroep mee. Dat deden ze belangeloos, de gehele campagne is uitgevoerd met zogeheten gesloten beurs (zie tabel 1). De deelnemers zijn ook niet geworven, iedereen gaf zich vrijwillig op na een webinar waarin dit idee geopperd was.

Meettechnieken voor nitraatsensoren

Er zijn 3 typen sensoren op de markt waarmee hoogfrequent nitraat gemeten kan worden, de Ion-selectieve electrode (ISE), de UV-methode en de nat-chemische methode. De ISE-meting is gebaseerd op een elektrisch potentiaalverschil tussen de ISE en een referentie-electrode. Tussen het te meten water en de ISE zit een membraan dat zorgt voor de specifieke reactie op het te meten ion, in dit geval nitraat. UV-sensoren werken met een UV-lichtbron en een ontvangende sensor voor UV-licht dat door een watermonster wordt gestuurd. Het aanwezige nitraat in het water adsorbeert een specifiek deel van het UV-licht. De nitraatconcentratie wordt derhalve bepaald aan

Acht nitraatsensoren vergeleken

36



Afbeelding 1 A. Alle nitraatmetingen in de proef. De horizontale lijnen geven het begin aan van de sensormetingen (sensoren zijn niet tegelijkertijd geplaatst). De sensormetingen laten zien dat het patroon van nitraatconcentratie overeenkomt, maar dat de hoogte van de concentratie afwijkt. B. De gecorrigeerde nitraatconcentraties

de hand van de mate van absorptie van een specifiek deel van het UV-golflengtespectrum.

De nat-chemische auto-analysers maken gebruik van reagentia die een kleurreactie teweegbrengen die afhankelijk is van de concentratie van de te meten parameter. De kleurverandering wordt met een spectrophotometrische sensor gemeten.

Aan de meetcampagne deden één ISE, één auto-analyser en zes verschillende typen UV-sensoren mee. De metingen met de ISE waren door storingen zodanig afwijkend van de andere metingen dat de deelnemer zich uit de meetcampagne heeft teruggetrokken.

De waterkwaliteit van de Maas was gedurende de meetperiode relatief stabiel. Om de sensoren ook te testen onder sterk wisselende omstandigheden zijn de sensoren na afloop van het Maasexperiment in een reservoir op het meetstation geplaatst waarin een drietal aanvullende experimenten zijn uitgevoerd:

- de nitraatconcentratie in demiwater is stapsgewijs verhoogd van bijna 0 tot 140 mg/l om het meetbereik voor nitraat te testen;
- de chlorideconcentratie is verhoogd vanuit Maaswater tot licht brakke omstandigheden om de invloed van chloride op de nitraatmetingen te onderzoeken;
- het reservoir is gevuld met kraanwater en is er gedurende een dag en een nacht niets gedaan om de meetstabiliteit en de invloed van temperatuur te onderzoeken.

Resultaten van de experimenten

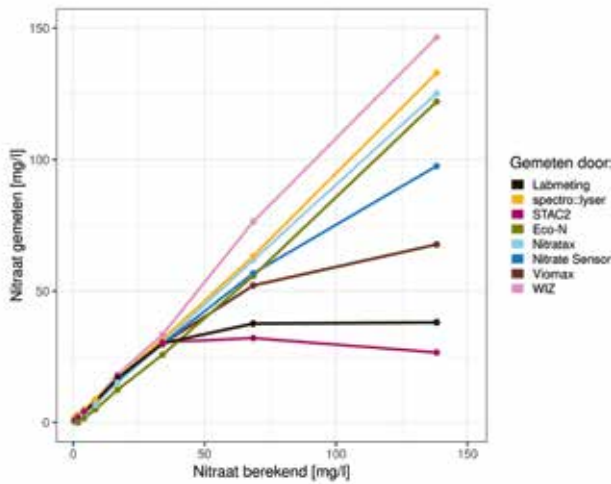
Maaswater twee maanden

Uit het experiment met de sensoren in de Maas blijkt

dat de variatie in nitraatconcentratie door alle sensoren goed wordt opgepikt. Het patroon van pieken en dalen wordt door de sensoren identiek geregistreerd. De hoogte van de gemeten nitraatconcentratie van de sensoren wijkt af (zie figuur 1A). Het verschil tussen de hoogste en laagste meting is circa 6 mg/l. Deze afwijking heeft waarschijnlijk te maken met de ijking van de sensoren. De meeste sensoren zijn geijkt op een ijkvloeistof of er is gemeten met fabrieksinstellingen. De samenstelling van het water in de Maas is anders dan de ijkvloeistoffen wat tot afwijkingen kan leiden bij de ijking. Het beste zou zijn om de sensoren te ijken op de werkelijke nitraatconcentratie in de Maas. Dit kan alleen achteraf als de resultaten van enkele laboratoriumanalyses bekend zijn. Gezien de een onzekerheid van laboratoriumanalyses (plus en min ca. 1 mg/l, ofwel ca. 10%) is het raadzaam daar meerdere metingen bij te gebruiken.

In dit experiment hebben we sensoren achteraf gecorrigeerd op de eerste drie labmetingen. Op deze tijdstippen is het gemiddelde verschil tussen de laboratoriummetingen en de sensormetingen berekend. Dit verschil is gebruikt als vaste correctiewaarde voor de hele reeks van twee maanden van het Maaswaterexperiment. Voor de auto-analyser is een extra correctie toegepast, omdat de instellingen begin november aangepast zijn.

Na toepassing van de correctie meten de sensoren zeer synchroon de waterkwaliteit en is ook de gemeten nitraatconcentratie over de hele meetperiode vrijwel hetzelfde (zie figuur 1 B). Na ongeveer een maand meten, vanaf begin november, lijken de sensoren onderling wel wat meer verschil te vertonen. Het toenemend afwijken van sensoren van de 'werkelijke'



Afbeelding 2 De metingen tijdens het experiment nitraat, uitgezet tegen de verwachte nitraatconcentratie

concentratie noemen we drift. Dit kan worden veroorzaakt door vervuiling van de sensor. Schoonmaken en/of opnieuw ijken is dan aan te bevelen.

Aanvullende experimenten

De experimenten in het reservoir geven ook waardevolle informatie over de werking van de sensoren. Na het verhogen van de nitraatconcentraties blijken de metingen van de sensoren sterk uiteen te lopen (zie figuur 2). De reden hiervoor is dat de sensoren zijn ingesteld op een bepaalde verwachte concentratie. De sensoren die ingesteld stonden op een lage concentratie hebben een afwijking bij hogere concentraties. Opvallend in dit experiment is dat ook de laboratoriummetingen ruim lager uitkwamen ten opzichte van de verwachting. Er is geen verklaring gevonden voor deze afwijkende metingen, we vermoeden dat er ergens in het analyseproces fouten zijn gemaakt. Uit het experiment met sterk verhoogde chlorideconcentraties blijkt dat de UV-sensoren niet gevoelig zijn voor chloride. Chloride verstoort de UV-meting niet. Wel blijkt de auto-analyser een afwijking te vertonen bij hoge chlorideconcentraties. In het laatste experiment blijkt een veranderende temperatuur bij sommige sensoren een zeer kleine afwijking in de meting te vertonen. Het is daarom mogelijk dat de toegenomen variatie in figuur 1B een effect is van een veranderende temperatuur. Gedurende de proef is de temperatuur circa 7 graden gedaald. Het is echter niet mogelijk om vast te stellen welke sensor hierbij afwijkt. Daarvoor zijn de laboratoriummetingen niet nauwkeurig genoeg.

Conclusies

Uit de meetcampagne blijkt dat indien een nitraat-

sensor (UV-methode of auto-analyser) goed geijkt is, de meting nauwkeuriger is dan de laboratoriummeting. Bovendien kan door de continue bepaling de verandering van de nitraatconcentratie (de dynamiek) veel beter bepaald worden. Dit geeft inzicht in de processen die tot nitraatuitspoeling leiden en zo kan een nauwkeuriger gemiddelde bepaald worden van de nitraatconcentratie.

Temperatuur en chloride hebben weinig invloed op de gemeten waarde. De onderlinge verschillen tussen de sensoren worden voornamelijk bepaald door de initiële ijking van de sensoren. Het is daarom onmogelijk door aan te geven welke sensor 'het beste uit de test' komt, alle geteste sensoren zijn goed bruikbaar om de variaties in nitraatconcentratie te meten.

Arno Hooijboer en Elma Tenner (*RIVM*) Joachim Rozemeijer (*Deltares*)

SAMENVATTING

Steeds meer waterbeheerders gebruiken sensoren om hoogfrequent de waterkwaliteit te bepalen, maar over de betrouwbaarheid sensormetingen is weinig informatie. In deze meetcampagne zijn acht verschillende typen nitraatsensoren vergeleken op het Rijkswaterstaat-meetpunt in de Maas bij Eijsden.

Acht nitraatsensoren vergeleken