



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2021 30 stp
Fakultet for realfag og teknologi

Utvikling og vurdering av virtuelle sensorer for kvantifisering av forurensningsbelastning fra utvalgte overvannsstrømmer til Gjersjøen

Development and Assessment of Virtual Sensors for Quantification of Pollution Loads from Selected Surface Water Bodies to Gjersjøen

Johannes Viken Almås
Vann- og miljøteknikk

FORORD

Gjennom arbeidet med dette masterprosjektet har jeg fått både hjelp og veiledning av dyktige fagfolk. Først og fremst vil jeg takke hovedveilederen min, Harsha Ratnaweera, som gjennom hele prosjektet har hjulpet meg med prosjektoppbygging, vanskelige vurderinger og nyttige vinklinger. Dessuten har han oppmuntret meg til tider hvor det var vanskelig å se slutten på prosjektet. Jeg ønsker også å rette en takk til min biveileder i Nordre Follo Kommune, Randi Aamodt. Hun har bidratt med nysgjerrighet og innsikt som har vært både nyttig og inspirerende.

På tross av at han ikke hadde noen forpliktelser overfor meg som masterstudent, har Knut Kvaal satt av mangfoldige timer av tiden sin til å hjelpe meg med den statistiske delen av oppgaven. Statistikken var noe jeg så på som en stor utfordring, men Knut bidro med kunnskap og pågangsmot, og for det vil jeg takke ham.

Til slutt vil jeg takke venner og familie som tok seg tid til å lese igjennom oppgaven og komme med nyttige tilbakemeldinger. Kusal Jayaweera, min medstudent, fortjener også en takk. Ettersom vi gjennomførte felt- og labarbeidet sammen hadde jeg alltid noen å prate og diskutere med. Det var en lettelse å ha en støttespiller som sto i samme situasjon som meg.

Problemstillingen i oppgaven slår meg som veldig interessant. Det er nok fortsatt en vei å gå før alle forurensningsparametere i overvann med sikkerhet kan måles ved hjelp av virtuelle sensorer, men prinsippet åpner for en revolusjon innen vannkvalitetsovervåking i kommunal drift. Det blir spennende å se hva fremtiden bringer av innovasjon innenfor dette feltet.

ABSTRACT

Considering the increase in intensive precipitation, population growth and urban expansion, it is of great importance to protect the water quality in drinking water supplies from pollution that can potentially result in damage to humans, animals, and aquatic ecosystems. Surface runoff water and surface water are consequently water bodies that require a system for controlling contamination and its scope of damage. Standard practice for water quality monitoring today relies heavily on manual sampling and analysis. This is quite costly and time consuming and hence it can be of great value to automatize most of the water quality monitoring process. Physical online sensors can be utilized to detect changes and trends in water quality parameters over time. Key quality parameters, however, such as N, P and COD cannot be monitored online in a cost-effective way, and P can in fact only be measured through chemical analysis. As a solution to this problem, this pilot project aims to develop virtual sensors for application in monitoring surface water quality in the water bodies leading to Gjersjøen. Virtual sensors are based on algorithms developed from models for parameter correlation in which data is acquired from chemical analysis of water quality parameters. If the correlation model provides a certain level of quality, the virtual sensor can estimate key water quality parameters by responding to signals received for easy-to-measure parameters from physical sensors.

The method for data acquisition consisted of conducting water sample analysis for every hour in three different creeks. Meanwhile, sensors registered measurements from the same location. This procedure was conducted for both surface water and wastewater in order to observe advantages and disadvantages for modelling water quality for the two different water types. In total, samples from 6 locations were analyzed, in which 3 were surface water and 3 were wastewater. This provided approximately 100 water samples from each location. The samples were analyzed for NO_3^- , NH_4^+ , TOD, filtered and total COD, Ortho-P, TP, pH, turbidity, conductivity and TSS. The acquired dataset was then processed to obtain the statistical correlation between the key parameters. These correlations were presented as models in the form of principal component regression (PCA). The results displayed good tendencies for correlation between some parameters, but weak correlation between others. For surface water modelling, the best models for parameter prediction were produced for filtered COD, NO_3^- and Ortho-P, while for wastewater the best models for parameter prediction were produced for total COD, filtered COD, Ortho-P and TP. In general, the models produced from wastewater analysis displayed a better tendency for correlation rates than surface water models. It is however considered possible to successfully develop applicable virtual sensors for surface water, as long as the data acquisition phase of the project is conducted in a precise and infallible manner.

The long-term goal is the development of a robust and cost-effective tool for surface water quality monitoring in municipal operation. Regarding future research in the field of utilization of virtual sensors in surface water, it is recommended to apply a method for manual analysis where samples are analyzed immediately. Additionally, the further development of the models produced in this project, cross validated against future analysis, could lead to some interesting finds.

SAMMENDRAG

Med økt nedbørintensitet, befolkningsvekst og urban utbygging, blir det avgjørende å sikre råvannskilder mot forurensning som kan føre til skade på mennesker, dyr og planteliv. Overflateavrenning og overvannskontaminering er dermed viktige vannforekomster å kontrollere skadeomfanget til. Dagens kontroll av vannkvaliteten i tilførselsbekker til akvatiske resipienter i kommunal drift baserer seg mye på manuelle analyser. Dette er kostbare og tidkrevende prosesser, hvor det ligger stor gevinst i å øke automatiseringsgraden. Fysiske sanntidssensorer kan overvåke kvalitetsendringer kontinuerlig, *in situ*. Viktige forurensningsparametere som N (nitrogen), P (fosfor) og KOF (kjemisk oksygenforbruk) lar seg så langt bare bestemme ved bruk av kostbare sensorer, og P lar seg kun måle ved kjemisk analyse. For å utvikle tids- og kostnadsreducerende automatiseringsmetodikk, er målet med dette pilotprosjektet å utvikle «virtuelle sensorer» til bruk i overvannsovervåkning i tilførselsbekkene til Gjersjøen i Nordre Follo Kommune. Virtuelle sensorer baserer seg på algoritmer fra modeller for korrelasjon utviklet på bakgrunn av laboratorieanalyser av vannkvalitetsparametere. Dersom korrelasjonsmodellen blir tilfredsstillende, kan en virtuell sensor benytte algoritmer til å estimere disse forurensningsparametere, ved å motta målinger av parametere som er uproblematisk å måle for fysiske sensorer.

For å skaffe nok data ble det tatt vannprøver for analyse hver time i tre vassdrag, samtidig som sensorer registrerte målinger på samme sted. Prosedyren foregikk i både overvann og spillvann for å sikre stor nok mengde og variasjon i datamateriale, samt evaluere styrker og svakheter ved modellprediksjonene av vannkvalitet for de forskjellige vannsystemene. Totalt ble det analysert vannprøver fra 6 forskjellige lokasjoner, 3 i overvann og 3 i spillvann, med ca. 100 datapunkter/vannprøver per lokasjon. Prøvene ble analysert for NO_3^- (nitrat), NH_4^+ (ammonium), TOF (totalt oksygenforbruk), filtrert og total KOF, Ortho-P, TP (total P), pH, turbiditet, konduktivitet og TSS (total suspendert stoff). Datasettet ble så behandlet statistisk for å teste korrelasjonene mellom vannparametere, som så ble presentert i form av regresjonsmodeller. Resultatene viste gode tendenser for korrelasjon for noen parametere, men tilnærmet ingen synlig korrelasjon for andre. Overvannsmodellene ble best for estimering av F-KOF, NO_3^- og Ortho-P, mens modellene for spillvann ble best for T-KOF, F-KOF, Ortho-P og TP. Modellene fra spillvannsanalysene viste generelt en bedre korrelasjonstendens enn overvannsanalysene. Det vurderes likevel mulig å utvikle gode modeller for overvann, forutsatt et større grunnlagsdata og mer presis datainnsamling enn vi oppnådde i dette studie.

På sikt er målet å utvikle et robust verktøy som med relativt lav usikkerhet kan tilby en kostnadseffektiv metode for å overvåke kvaliteten i overvannsforekomster i kommunen. For videre arbeid med utvikling av virtuelle sensorer for overvannskvalitet, anbefaler jeg at prøvene analyseres øyeblikkelig for å øke kvaliteten på inputvariablene for modellutviklingen. Videre ligger det et stort potensial i å videreutvikle modellene fra dette forsøket gjennom utvidet labanalyse og validering av modellene.

INNHold

Forord.....	1
Abstract.....	2
Sammendrag.....	4
Forkortelser	7
1. Introduksjon	8
2. Bakgrunn og teori.....	10
2.1. Bakgrunn for overvåkning og kontroll av vannkvalitet i Gjersjøen	10
2.2. Bakgrunn for tematikk	12
2.3. Dagens kunnskapsnivå og tidligere forsøk.....	14
3. Metode.....	16
3.1. Overordnet metode for masterprosjektet	16
3.2. Metode for innsamling av data	17
3.3. Metode for vannkjemiske analyser.....	20
3.4. Metode for behandling av data og utvikling av virtuelle sensorer	22
4. Resultater	24
4.1. Resultater overvann	24
4.2. Resultater spillvann	30
5. Diskusjon.....	34
5.1. Tolkning av resultater.....	34
5.2. Vurdering av metode og feilkilder	35
5.3. Resultat- og metodevurderingens verdi for bruk av virtuelle sensorer i Gjersjøen.....	39
5.4 Oppsummering.....	40
6. Konklusjon og videre arbeid	41
Referanser	42
Vedlegg.....	44
Vedlegg I: Metode for Hach-analyse av KOF i overvann.....	45
Vedlegg II: Metode for Hach-analyse av KOF i spillvann	47
Vedlegg III: Metode for Hach-analyse av P i overvann.....	49
Vedlegg IV: Metode for Hach-analyse av P i spillvann	53

Vedlegg V: System-metode for analyse av ammonium	57
Vedlegg VI: System-metode for analyse av nitrat	65
Vedlegg VII: System-metode for analyse av TP og Ortho-P	71

FORKORTELSER

Forkortelse	Forklaring
P	Fosfor
TP	Total fosfor
Ortho-P	Orthofosfat
TRP	Total reaktivt fosfor
N	Nitrogen
NO ₃ ⁻	Nitrat
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO ₂ ⁻	Nitritt
KOF	Kjemisk oksygenforbruk
T-KOF	Total kjemisk oksygenforbruk
F-KOF	Filtrert kjemisk oksygenforbruk
BOF	Biologisk oksygenforbruk
TOF	Totalt oksygenforbruk
TOC	Total organisk karbon
DO	Fritt oksygen
PCR	Principal Component Regression
PCA	Principal Component Analysis
RMSECV	Root Mean Squared Error of Cross Validation
PPM	Parts per million
PPB	Parts per billion
FNU	Formazine Nephelometric Unit

1. INTRODUKSJON

Klimaendringene har ifølge Hanssen-Bauer et al., (2015) ført til en årlig nedbørsøkning i Norge på 18% siden år 1900, hvor den mest markante økningen foregikk fra år 1970. Dessuten tilsier deres analyse av IPCC sine utslippsscenarioer, i 5. klimarapport, RPC4.5 og RPC8.5 at årlig nedbørsmengde i Norge vil øke med 8% og 18% respektivt frem til år 2100. I tillegg fastslår Hanssen-Bauer et al., (2015) at Norge vil oppleve flere dager med intens nedbør, samt økt nedbørsintensitet når det først regner. På samme tid viser prognosene at befolkningsutviklingen, betinget av nasjonal vekst, kan føre til at Norges innbyggertall vil stabilisere seg på ca. 6,2 millioner eller øke til 9,2 millioner (ved høy befolkningsvekst) i år 2100 (SSB, 2021). Urbanisering og utbygging av byer fører både til større levering til spillvannsnett, og flere tette flater hvor nedbør vil renne av på (Ødegaard, 2014, p. 369). En del av dette regnvannet kommer ofte på avveie i separerte spillvannsledninger som følge av lekkasjer og innlekking. Nedbør vil derfor påvirke belastningen på spillvannsnett.

Forurensning av overvann fra kloakk er ikke et ukjent problem i flere kommuner. De vanligste årsakene til slik forurensning kan være overløpshendelser, utette kloakkrør, kloakkstopp, dårlig konstruerte felleskummer eller feilkoblinger på overvannsnett. Et svakt spillvannsnett kan føre til at forurensningen videreføres til steder hvor den kan gjøre skade på mennesker, dyr eller planteliv. Overvannsnett fører som regel urensset vann rett ut i en akvatiske resipient, som en innsjø eller en fjord hvor vannet gjerne har lang oppholdstid. Spillvann inneholder store mengder P (fosfor) og N (nitrogen), og i tilfeller der dette når et vassdrag, øker faren for eutrofiering, altså en algeoppblomstring (Ellis & Butler, 2015). Dette igjen kan føre til oksygenfattig vannmiljø, blåalgevekst og dårlig vannkvalitet (Ødegaard, 2014, p. 129). Ukontrollert tilførsel av spillvann til overvannsnett kan altså få alvorlige økologiske konsekvenser.

Gjersjøen er drikkevannskilden til Oppegård og Ås. Siden 2015 har PURA hatt ansvar for rapportering og redegjørelse av vannkvaliteten i Gjersjøen. PURAs årsrapporter for Gjersjøen fra 2019 og 2020 (PURA, 2019, 2020) presenterer eutrofiering som drikkevannskildens hovedutfordring ettersom det tilføres store mengder P fra vassdragene oppstrøms. Gjersjøen ble i 2019 og 2020 tilstandsklassifisert som «moderat» etter vurdering av eutrofieringsparametere, og tilførselsbekkene ble kategorisert som «dårlig til svært dårlig».

For at Nordre Follo Kommune skal få en oversikt over forurensningsrisikoen knyttet til de forskjellige bekkene og elvene som renner ut i Gjersjøen, gjennomføres det i dag månedlige, manuelle vannprøvetakinger som sendes til laboratorium for analyse (PURA, 2020). Manuell

prøvetaking og analyse er svært kostbart, særlig når det er snakk om mange prøvetakingspunkter som skal hentes og analyseres relativt hyppig. I noen av bekkene har de også installert tre urbanhydrologiske målestasjoner som måler vannføring, konduktivitet, pH, turbiditet, NH_4^+ og NO_3^- kontinuerlig. Disse sensorene er forholdsvis enkle å vedlikeholde, og relativt rimelige. De måler imidlertid ikke viktige forurensningsparametere som P eller KOF. Sensorer som er noe mer komplekse kan måle flere parametere som blant annet KOF og BOF (biologisk oksygenforbruk), men disse er svært kostbare, særlig for langvarig *in situ* overvåkning (Paepae et al., 2021). Det finnes per i dag ingen sensorer som kan måle P direkte (Gholizadeh et al., 2016), men både P, N og KOF kan måles ved bruk av auto-analysatorer. Disse er imidlertid både svært kostbare og krevende i drift. De regnes derfor ikke som overkommelig priset som et alternativ til manuelle prøver, i kommunal drift, for alle vassdragene oppstrøms Gjersjøen da det er mange tilførselsbekker i nedbørsfeltet.

Alternativet til slike kostbare sensorer er såkalte «virtuelle sensorer». Tidligere forskning viser at det er mulig å utvikle slike sensorer for P, N og KOF for spillvann i renseanlegg, mens det for overvann ikke enda finnes slik erfaring. Det er derfor behov for å gjennomføre forsøk for å finne en statistisk sammenheng mellom de parameterne de mer konvensjonelle sensorene kan måle, og nøkkelparametere som bidrar til forurensning. Når slike statistiske modeller er verifisert, er det et mål å utvikle «virtuelle sensorer» til bruk i kartleggingen og overvåkingen av mulige forurensningskilder til Gjersjøen. På sikt er målet at kommunen får tilgang på et rimelig, men robust verktøy for overvåking av vannkvalitet.

Med denne situasjonsbeskrivelsen som bakgrunn er forskningsspørsmålet for denne oppgaven formulert slik:

Hvordan kan virtuelle sensorer utvikles og benyttes for å kvantifisere forurensningsbelastningen fra overvann og estimere vannkvalitet i Gjersjøen?

Hypotesen for dette forsøket er derfor formulert slik:

Det er mulig å etablere tilstrekkelig gode algoritmer for estimering av parameterne KOF, N og P i overvannsføremster.

2. BAKGRUNN OG TEORI

2.1. Bakgrunn for overvåkning og kontroll av vannkvalitet i Gjersjøen

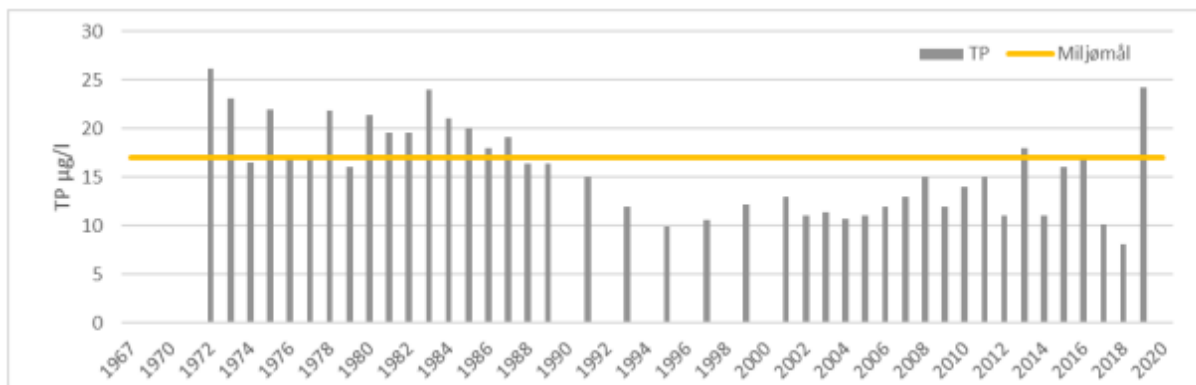
Gjersjøen er drikkevannskilden til Ås og Oppegård, og forsyner drikkevann til over 40 000 innbyggere. Innsjøen har et areal på 2,64 km², en middeldybde på 22m og en maksdybde på 63m. Tilførselsbekkene som renner ut i Gjersjøen er Tussebekken, Kantorbekken, Dalsbekken, Greverudbekken og Vassflobekken. I henhold til vannforskriften ble drikkevannskilden klassifisert som moderat økologisk tilstand i både 2019 (PURA, 2019) og 2020 (PURA, 2020). Denne klassifiseringen ville vært bedre dersom det totale fosforinnholdet (TP) var lavere. E6, E18 og gamle Mossevei går gjennom nedbørsfeltet, og innsjøen brukes til bading, fiske og andre fritidsaktiviteter. I vannforskriften kapittel 2 som omhandler miljømål står det som følger:

«§4. *Miljømål for overflatevann*

Tilstanden i overflatevann skal beskyttes mot forringelse, forbedres og gjenopprettes med sikte på at vannforekomstene skal ha minst god økologisk og god kjemisk tilstand, i samsvar med klassifiseringen i vedlegg V og miljøkvalitetsstandardene i vedlegg VIII.»

(Vannforskriften, 2006, para. 4)

I Vannforskriften Vedlegg V. *Klassifisering og overvåkning*, vektlegges blant annet kvalitetselementer som oksygenforhold og næringsstoffforhold for elver og innsjøer (Vannforskriften, 2006). Tilførsel av N og spesielt P bidrar til å forverre næringsstoff-forholdet i ferskvannsføremster, som kan føre til eutrofiering. Eutrofiering øker faren for oksygenfattig vann da økt algevekst vil øke respirasjonen av dødt organisk materiale i dypere vannlag (Conley et al., 2009; PURA, 2019). Spillvann inneholder mye P. Følgelig vil lekkasje fra spillvannsnettet til overvannsnettet være en kilde til fosfortilførsel til resipienten som overvannet renner ut i.



Figur 1: Total fosfor (TP) målt i Gjersjøen mellom årene 1972 og 2019. Den gule linjen er miljømålet satt i vannforskriften. Hentet fra PURAs årsrapport for 2019: https://pura.no/wp-content/uploads/2020/06/PURA_langversjon-aarsrapport-2019_20200604_ENDELIG.pdf

Figur 1 viser at i 2019 var konsentrasjonen av total-P (TP) i Gjersjøen for høy i forhold til miljømålet i vannforskriften. I tillegg kan det observeres en trend i TP fra 2016, hvor nivået synker for så å øke veldig i 2019/2020. Dette var som følge av sommertider preget av tørt vær. Da det så kom kraftig regnskyll, økte TP-nivået betraktelig. Årsrapporten fra PURA fastslår også at kommunalt avløp er den nest største kilden til biotilgjengelig P i Gjersjøen, etter landbruksarealer (PURA, 2019). Som drikkevannskilde må Nordre Follo Kommune henholde seg til drikkevannsforskriften for drift og vedlikehold av Gjersjøen som råvannskilde. Paragraf 12 i drikkevannsforskriften sier:

«§12. *Beskyttelsestiltak*

Vannverkseieren skal sikre at drikkevannet beskyttes mot forurensning.

Vannverkseieren skal planlegge nødvendige tiltak for å beskytte vanntilsigsområdet og råvannskilden. [...]» (Drikkevannsforskriften, 2017, para. 12)

Forskriftens paragraf 12 fastslår at både råvannskilden og vanntilsigsområdet skal beskyttes. Med andre ord må også vassdragene oppstrøms Gjersjøen sikres mot forurensning. Dagens praksis for overvåkning av vannkvalitet baserer seg, som tidligere nevnt, på manuell prøvetaking med påfølgende analyser ved laboratorium. I bekkene rundt Gjersjøen ble det i 2020 tatt prøver månedlig gjennom hele året, som deretter ble sendt til Eurofins AS for vannkjemiske analyser, mens Nordre Follo Kommune analyserte prøvene for TRP (totalt reaktivt fosfor) selv (PURA, 2020). For kildesporing blir det tatt prøver fra flere punkter i samme bekk. Dersom det er god vannkvalitet i punkt 1, men dårlig vannkvalitet i punkt 2, 3 osv. betyr det ofte at det befinner seg en forurensningstilførsel mellom punkt 1 og 2. I selve innsjøen ble det tatt prøver månedlig fra mai til oktober. Nordre Follo Kommune har også i senere tid etablert noen online målinger for vannkvalitet. Disse rapporterer vannføring,

vannstand, turbiditet, konduktivitet, NH_4^+ (ammonium) og NO_3^- (nitrat). Slike data registreres på Sildre (NVE, n.d.), som er en database fra NVE (Norges vassdrags- og energidirektorat).

2.2. Bakgrunn for tematikk

Fosfor og nitrogen er essensielle næringsstoffer for akvatiske organismer i de fleste vannforekomster, hvor P er begrensende næringsstoff i ferskvann. En økt mengde N og P tilføres elver og innsjøer som følge av næringsstoffer på avveie fra jordbruk, enten som overflateavrenning eller via drensgrøfter. Tilførsel av P tilføres ofte også som følge av utslipp av kommunalt eller industrielt spillvann (Conley et al., 2009). For krav til utslipp benyttes TP som enhet, som inkluderer organisk bundet P og ortho-P. Sistnevnte er den formen av P som planter kan oppta direkte som næringsstoff (Ødegaard, 2014, p. 128). Som tidligere beskrevet kan ikke P måles direkte ved hjelp av sensorer, men P har vist seg å korrelere med andre parametere for vannkvalitet. Et forsøk gjennomført av Uusitalo et al., (2000) i Finland fastslår at det var en tydelig korrelasjon fra TSS og turbiditet med TP (og da også partikulært P) i analyser av overflatevann som rant gjennom landbruksområder. Ortho-P derimot, så ikke ut til å ha noen korrelasjon med TSS.

Uorganisk nitrogen i spillvann finnes som NH_4^+ , NO_2^- (nitritt) og NO_3^- . I urensset spillvann er det svært lave konsentrasjoner av NO_2^- og NO_3^- , så mesteparten finnes på formen NH_4^+ eller som organisk bundet N. Ammonium oksideres til NO_2^- og NO_3^- i naturen. Altså finnes N ofte i form av NH_4^+ i fersk kloakk, mens dersom det slippes ut til en resipient, vil resipienten inneholde mest N i form av NO_3^- (Ødegaard, 2014, p. 128).

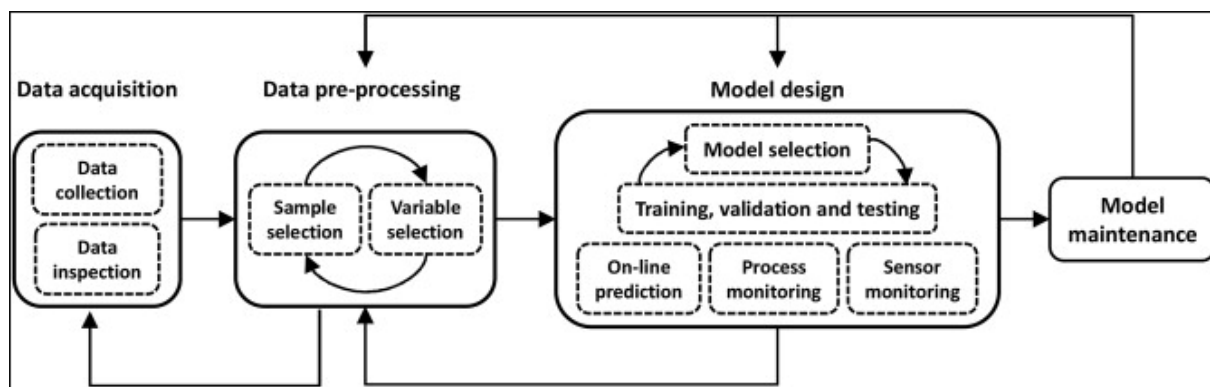
KOF (kjemisk oksygenforbruk) er en betegnelse på hvor mye oksygen som forbrukes totalt under oksidasjon av uorganisk materiale, samt nedbrytningen av organisk materiale til karbondioksid og vann (respirasjon). Høye KOF-verdier peker mot at det er større deler oksiderbart, organisk materiale i vannprøven (Gholizadeh et al., 2016; Paepae et al., 2021). Analyser av KOF gjøres både for spillvann og drikkevann, og benytter ofte oksidasjonsmidlene kaliumpermanganat og kaliumdikromat. Forbrukt oksidasjonsmiddel brukes som et mål på KOF (Ødegaard, 2014, p. 116). Nitrogen, P og KOF er viktige parametere å overvåke for å holde vannkvaliteten til råvannskilden god.

Som nevnt baserer dagens hovedmetode for overvåkning av vannkvalitet seg mye på manuell prøvetaking og påfølgende analyse. Denne måten å gjøre målinger og analyser på tilbyr kun punkttestimater for kvaliteten på et gitt sted til en gitt tid. Metoden har altså noen begrensninger. For det første krever det mye tid og penger for å hente prøver, transportere dem til laboratorium

og deretter analysere dem. For det andre er det særdeles utfordrende å observere vannkvalitetstrender i større vannforekomster over tid. I tillegg er reproduserbarheten og presisjonen til analyseresultatet påvirket både av prøvetakingen og til en viss grad av analysemetodene brukt (Gholizadeh et al., 2016). Med dette som bakgrunn kan sanntidsmålinger vise seg nyttig ved riktig bruk.

For å først og fremst samle store mengder data i tid og rom, og til en viss grad minimere feilkilder relatert til prøvetaking, kan sensorer være av stor verdi. Sensorer er fysiske enheter som kan gjøre en måling basert på en fysisk stimulering. Dette er i vannfaget ofte parametere som temperatur, pH, ledningsevne, oksygennivå, vannføring osv. En fysisk sensor kan videresende digital informasjon som lagres i database, enten i sanntid eller i intervaller. Slike online sensorer kan fjern-overvåke vannkvalitet i sanntid og kan brukes til å observere vannkvalitet med større oppløsning i tid og rom (Gholizadeh et al., 2016). En virtuell sensor derimot er ikke en fysisk enhet installert med måleutstyr, men en digital sensor som kan beregne essensielle overvåkingsparametere basert på signaler den mottar fra en eller flere fysiske sensorer, basert på algoritmer (Martin et al., 2021). Dette åpner for muligheten til å måle parametere som enten er vanskeligere, umulig eller langt dyrere å måle med fysiske sensorer. Signalene fra en fysisk sensor sender med andre ord informasjon til en database, hvor en virtuell sensor kan utnytte algoritmer til å gjøre målinger på andre parametere enn den fysiske sensoren gjør i seg selv. Det er imidlertid essensielt å etablere kunnskap om hvilke parametere som påvirker hverandre, og eksterne forhold som for eksempel nedbørsepisoder. En parameter kan korrelere med en annen, uten at de nødvendigvis påvirkes av hverandre direkte. Dette er fordi en digital analyse vanligvis kun ser på tallverdier, men ikke hva de forskjellige parameterne egentlig er. Med slik kunnskap kan visse parametere ekskluderes fra databehandlingen, slik at de ikke skaper støy under utviklingen av modellen (Paepae et al., 2021).

Utvikling av diverse modeller for vannkvalitet kan gjøres på forskjellige måter, men figur 2 (under) beskriver en metodeoppbygging som er vanlig å praktisere (Haimi et al., 2013). Det innledende steget med datainnsamling og inspeksjon er et viktig steg ettersom det bygger grunnlaget for den videre utviklingen og troverdigheten til databaserte virtuelle sensorer. Forbehandlingen av innsamlet data går deretter ut på å «vaske» dem, som vil si å identifisere uteliggende verdier, se hvilke deler av datasettet som kan være påvirket av feilkilder og å håndtere manglende data. For selve designet til modellen, må det tas i betraktning hvilket formål det er ønskelig at modellen skal oppfylle. Dette kan påvirke modellen i forskjellige retninger. Det må derfor etableres et tydelig mål med modellutviklingen og modellen må justeres deretter. Etter utviklingen av modellen må den ofte valideres og eventuelt justeres for å ha mest mulig praktisk nytte i sammenheng med vannkvalitetsvurdering (Paepae et al., 2021).



Figur 2: Et generelt metodegrunnlag for oppbygging av modeller for virtuelle sensorer for vannkvalitetsovervåking. Hentet fra: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815213001308>

2.3. Dagens kunnskapsnivå og tidligere forsøk

Modellering og overvåking av vannkvalitet i spillvann og overvann har blitt gjort før. De vanligste parameterne å modellere i spillvann har vært sulfider, sedimenter, KOF (kjemisk oksygenforbruk) og TSS (totalt suspendert stoff), mens det har blitt utviklet færre modeller for N og P (Jia et al., 2021). For overvann har de vanligste parameterne å overvåke vært BOF, KOF, DO (fritt oksygen), pH, temperatur og turbiditet (Ighalo et al., 2021). Utvikling av virtuelle sensorer har også blitt gjort tidligere. Forsøket med de virtuelle sensorene, gjennomført av Nair et al., (2019), fant sted i et forsøksrenseanlegg, hvor de fysiske sensorene målte enklere parametere, som pH, fritt oksygen og konduktivitet, i en biofilmreaktor. Prøver ble samlet hvert 30. minutt og filtrert umiddelbart for å analysere prøven for KOF, Ortho-P, NH_4^+ og NO_3^- . Dette foregikk parallelt med online-målinger fra sensorene. Data fra kjemiske analyser og sensorer ble brukt til å kalibrere modellen. Algoritmer ble så utviklet, justert og simulert for å utforske hvor nøyaktig de virtuelle sensorene kunne estimere andre parametere (Nair et al., 2019).

Et lignende forsøk ble gjennomført av Meyer et al., (2019) i Saarland i Tyskland. Forsøket gikk ut på å overvåke nøkkelparametere for vannkvalitet i diverse elver i forsøksområdet. Mobile målestasjoner ble plassert ved en elv og måleutstyr for oksygen, temperatur, pH, konduktivitet, turbiditet og NO_3^- ble senket ned i vannet. I tillegg ble tre fotometer for online måling av NH_4^+ , P og TOC (total organic carbon) installert i selve stasjonen. Hvert 5. til 10. minutt ble en måling gjort, som sørget for mange datapunkter per dag. Rapporten foreslår at det er en tydelig sammenheng mellom turbiditet og total-N som følge av avrenning fra gjødslede landbruksområder. I tillegg fastslås det at i perioder med lite regn kunne høye konsentrasjoner av P tilbakespores til utslipp fra et biologisk avløpsrenseanlegg oppstrøms. Det ble funnet at korrelasjonen mellom TP og Ortho-P var høyest under tørre perioder, mens de i perioder med

mye nedbør ble fortynnet, og korrelasjonsfaktoren sank drastisk. Det muligens mest relevante for denne oppgaven var konsekvensene av overløpshendelser, hvor urensset spillvann førtes direkte til resipienten. Modellen presentert i rapporten viste at utslipp av høye konsentrasjoner av NH_4^+ og TOC førte til alvorlig oksygenmangel som følge av økt forbruk. (Meyer et al., 2019). Oppsummert ble et forsøk basert på både kontinuerlige analyser og sanntidsmålinger gjennomført for å modellere forurensningsbelastning på resipienten samt korrelasjon mellom enkelte nøkkelparametere. Det ble ikke utviklet algoritmer fra modellene for virtuelle sensorer.

En undersøkelse gjennomført av Tiyasha et al., (2020) gjennomgår forskjellige modeller i form av kunstig intelligens for modellering av vannkvalitet i elver. Undersøkelsen beskriver diverse modellens styrker og svakheter, samt formålet med modellene. Flere av modellene var designet til å forutse trender i vannkvalitet, og da særlig løst oksygen. Modeller for kunstig intelligens kan utvikles for mange formål, men når det kommer til vannkvalitet er de stort sett laget for å kunne lære seg trender over tid og dermed forutse fremtidige trender. Problemet med bruk av modeller med kunstig intelligens er at de trenger «trening» med store datasett over tid, og har noe begrenset funksjonalitet (Tiyasha et al., 2020). Virtuelle sensorer er mer anvendelige i kommunal drift ettersom funksjonaliteten deres er nokså enkel. Noe forenklet forklart baserer de seg på input av data, anvendelse av algoritmer og output av resultat (Martin et al., 2021).

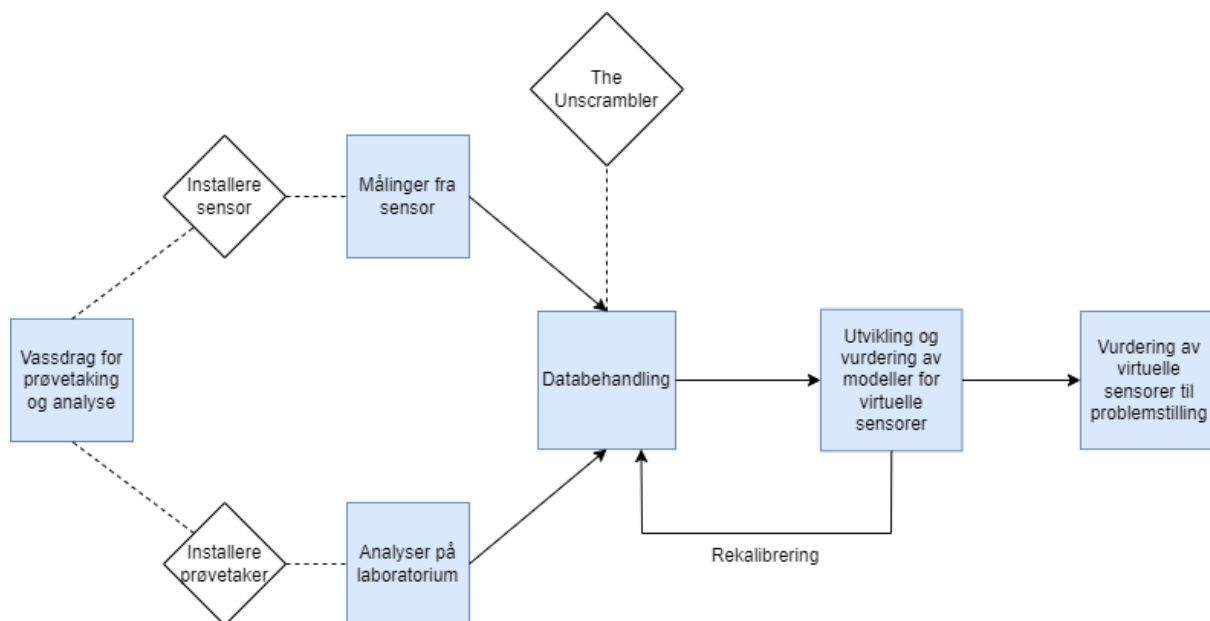
Det er et uutnyttet potensial for vannkvalitetsovervåkning av overvann, som virtuelle sensorer kan fylle. Som tidligere definert er hovedmålet for denne oppgaven formulert slik:

Hvordan kan virtuelle sensorer utvikles og benyttes for å kvantifisere forurensningsbelastningen fra overvann og estimere vannkvalitet i Gjersjøen?

Denne oppgaven vil da kunne produsere et godt grunnlag (output) for videre utvikling og forskning på virtuelle sensorer. På lang sikt vil utfallet (outcome) av slike studier med utvikling og verifisering av sensortechnologi kunne bedre overvåkning av vassdrag for å oppnå målene i vannforskriften.

3. METODE

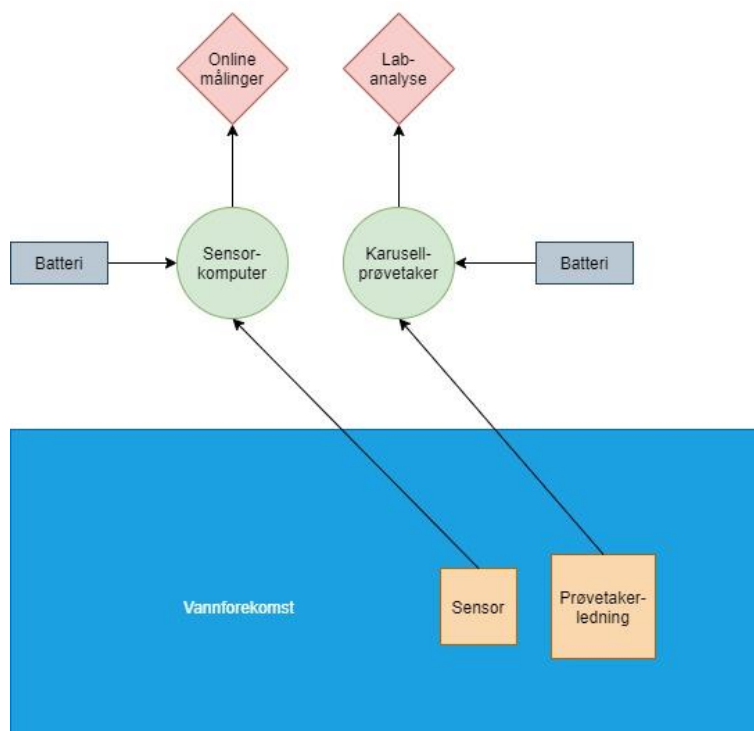
3.1. Overordnet metode for masterprosjektet



Figur 3: Flytdiagram for overordnet metode for datainnsamling, databehandling og utvikling og vurdering av virtuelle sensorer til problemstilling.

Figur 3 viser den overordnede metoden for å finne et svar på forskningsspørsmålet og for å finne ut om hypotesen kan bekreftes. Flytdiagrammet viser hvordan målingene fra sensorene og analysene på lab foregikk parallelt, før dataen ble samlet og behandlet for utvikling og vurdering av de virtuelle sensorene. Metode for datainnsamling, vannkjemiske analyser på laboratorium, databehandling og vurdering av virtuelle sensorer rettet mot problemstillingen er nærmere spesifisert i de følgende underkapitlene for metode.

3.2. Metode for innsamling av data

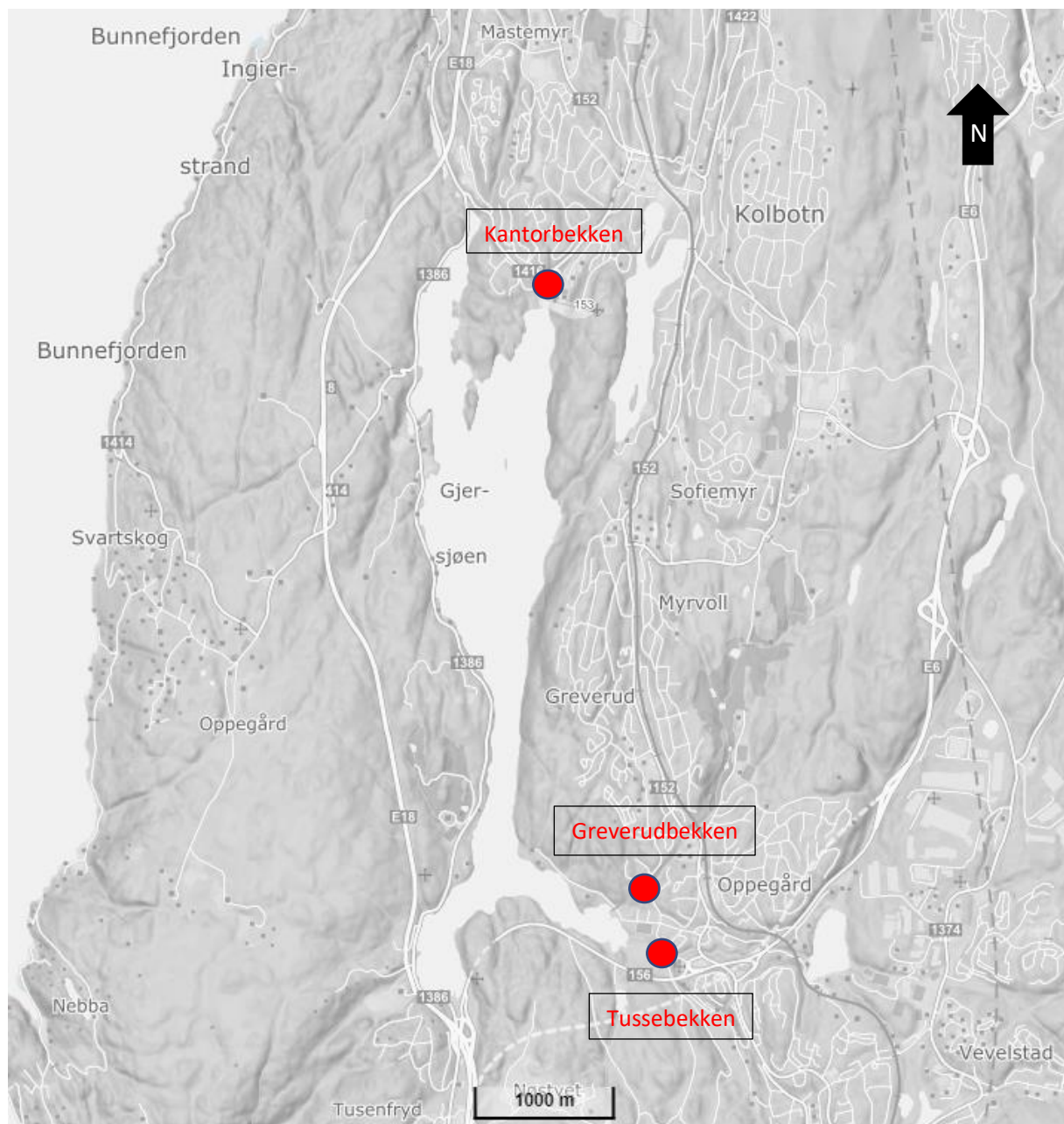


Figur 4: Figuren viser prinsippet for hvordan installasjonen av både sensor og prøvetaker så ut. Prøvetaker og sensor ble installert på samme sted i samme vannforekomst, og ble drevet av batteri.

Vannsensorene og karusellprøvetakeren ble installert på samme sted for å sørge for at sensorene gjorde målinger av det samme vannet som prøvetakeren hentet (se figur 4). Sensorene som ble brukt var *Spectrometer Probe V2* og *ammo::lyser IV pro*, begge fra *S::CAN GmbH*. Disse sensorene målte N, TSS, temperatur, BOF, filtrert KOF, total KOF, NH_4^+ og UV-absorpsjon. Karusellprøvetakeren som ble brukt var *6712C Compact Portable Sampler* fra *Teledyne ISCO*.

Installasjonene ble plassert på tre forskjellige lokasjoner i Nordre Follo Kommune, ved vassdrag som leder til Gjersjøen (figur 5). Disse var nær Møllerstuveien (Tussebekken), Gjersjøveien (Greverudbekken) og Vassbonnveien (Kantorbekken). Samtidig som sensorene gjorde målinger kontinuerlig, tok prøvetakeren inn 100mL vann hvert 15. minutt, så én prøveflaske på 400mL ble fylt hver time. Prøvetakeren kjørte et døgn av gangen og produserte 24 vannprøver som ble fraktet til laboratorium for analyse (se «metode for vannkjemiske analyser»). Batterier til både sensorkomputeren og prøvetakeren måtte byttes etter behov. Dette foregikk hver ukedag til og med torsdag, som til sammen ble 3 fulle døgnprøver. I tillegg ble det gjennomført helgeprøver hvor prøvetakeren tok prøver fra lørdag til mandag. I helgedagene tok prøvetakeren kun inn vann hver 2. time. På mandag ble både sensorene og prøvetakeren

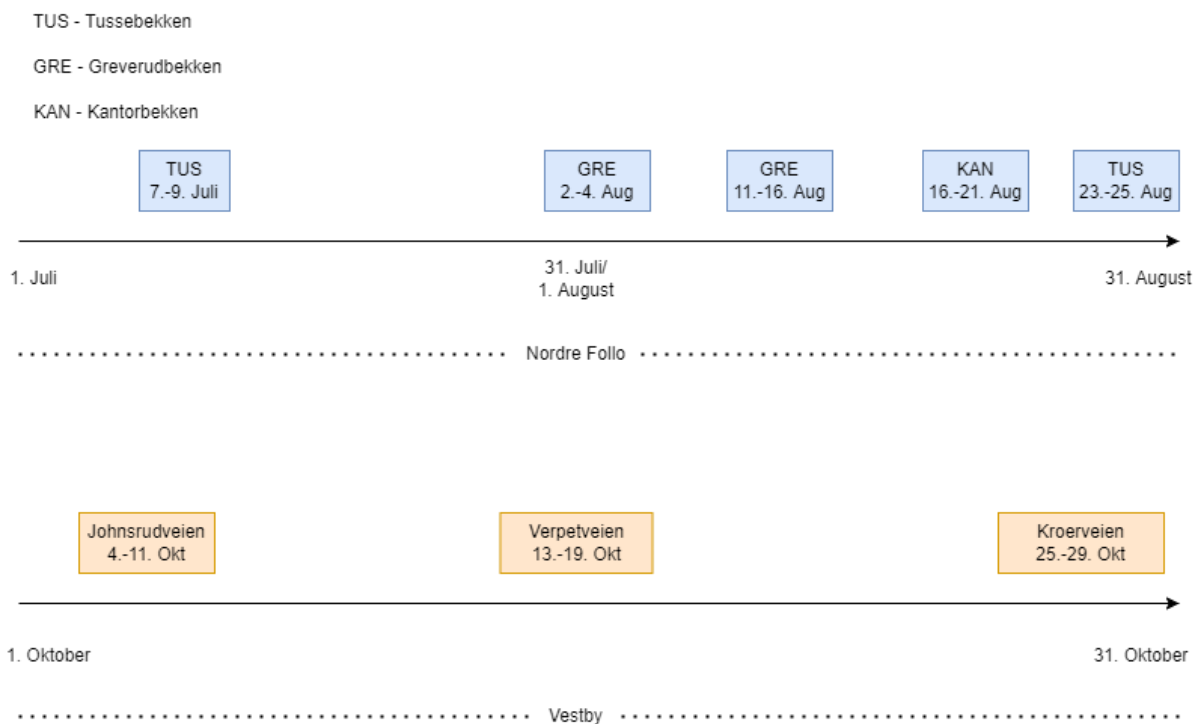
flyttet til neste lokasjon. På denne måten ble data fra det aktuelle vassdraget samlet inn over en hel uke, og det ble produsert omkring 100 datapunkter (vannprøver) på hver lokasjon.



Figur 5: Kart over Gjersjøen i Nordre Follo Kommune. Prøvetakingspunktene i de tre bekkene er markert i rødt på kartet. Kartet er hentet fra: www.norgeskart.no

Etter gjennomføring av denne prosedyren ved de tre vassdragene i Nordre Follo Kommune, ble prøvetakeren og sensoren flyttet til Vestby og installert i en spillvannskum i Pepperstad Skog. Spillvannsprøvene ble gjennomført for å få data fra spillvann. På denne måten kunne metoden vurderes for bruk i både overvann og spillvann, samt gi muligheten til å vurdere fordeler og ulemper ved de to forskjellige vannsammensetningene. I hovedsak ble spillvannsanalysen i

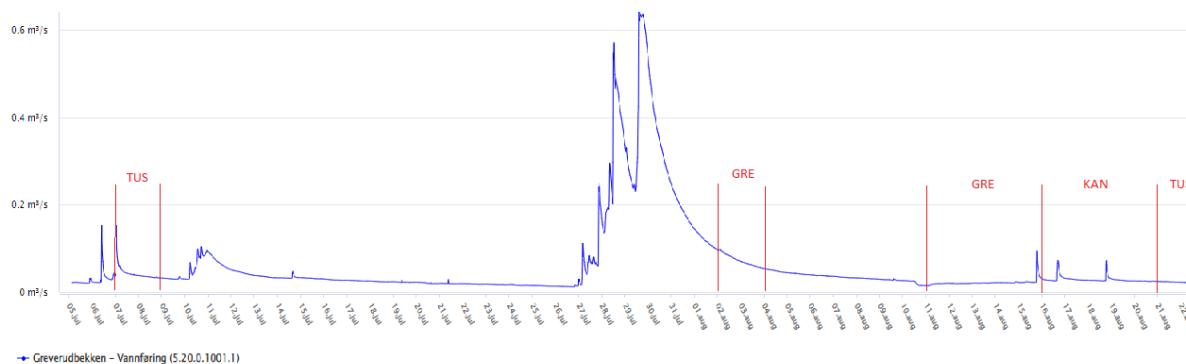
dette forsøket brukt som et referanseforsøk for å validere metoden. De tre lokasjonene i spillvannskum i Vestby var Pepperstad Skog, Verpetveien og Kroerveien. Tidslinje for når og hvor prøvetaking foregikk er vist i figur 6.



Figur 6: Tidslinjer for prøvetaksperioder på de forskjellige lokasjonene i Nordre Follo og Vestby.

For å få en referanse til vannføring i bekkene under prøvetaksperioden, er vannføring i Greverudbekken presentert i figur 7 under, med prøvetakslokasjonene markert i rødt på grafen. Dette er bare data for Greverudbekken fra Sildre (NVE, n.d.), men det kom som følge av et regnvær som også påvirket vannføringen i Kantorbekken og Tussebekken.

Vannføring, versjon 1 05.07-25.08.2021 Som målt



Figur 7: Figuren viser vannføring i Greverudbekken gjennom prøvetaksperioden, samt tidspunktene (markert i rødt på figuren) for prøvetaking av de 3 bekkene. Vannføringsdata er hentet fra: <https://sildre.nve.no/station/5.20.0>

Ved bruk av sensorer i spillvann ble det forsøkt flere metoder for å hindre at sensorene ble tildekket av toalettpapir. Metoden som hadde best effekt gikk ut på å plassere en U-formet metallplate rundt sensorene, for å føre alt uønsket materiale rundt sensoren, uten å hindre vannets vei til sensorene. For å unngå tetting av spillvannsrøret ble installasjonen løftet opp fra kumbunnen hver dag slik at alt oppstuvet materiale kunne renne videre.

De opprinnelige sensorene fra S::CAN viste seg å ikke være godt nok egnet til bruk i spillvannsrør. Dermed ble andre sensorer fra ROSIM AM benyttet. Disse sensorene var mindre og lot seg installere ved å feste sensorene til en sylindrisk metallenheter som lot seg utvide for å passe rørets diameter. Disse sensorene målte pH, turbiditet og ledningsevne.

Metoden for analyse av spillvann i lab var lik som for overvann, men det ble benyttet forskjellige testpakker fra Hach GmbH for analyse av filtrert og total KOF, ortho-P og TP. I tillegg ble spillvannsprøvene filtrert før de ble analysert i Systeas instrumentet. Se «Metode for vannkjemiske analyser».

3.3. Metode for vannkjemiske analyser

Vannprøvene ble lagret kaldt (4°C) og mørkt før det var klart for analyse ved laboratorium på NMBU, for at prøvene i minst mulig grad skulle endre seg i vannkvalitet. De 24 daglige prøvene ble analysert for følgende parametere:

Konvensjonell analyse: Turbiditet, TSS, pH, konduktivitet

Hach GmbH: T-KOF, F-KOF, TP og Ortho-P. TP og Ortho-P ble kun gjort for hver 5. prøve, som kontrollprøve.

LAR QuickCODlab: TOF (Totalt oksygenforbruk, engelsk: TOD, total oxygen demand)

Systeas EasyChem: TP, Ortho-P, NO_3^- og NH_4^+

Under analysene i auto-analysatorene, LAR QuickCODlab og Systeas EasyChem, ble kontrollprøver satt inn mellom vannprøvene med intervaller på 6-10 prøver mellom kontrollprøvene. Disse kontrollprøvene hadde tilnærmet kjent konsentrasjon, og ble brukt som validering på om resultatet fra vannprøveanalysene var brukbare til databehandlingen videre. For prøver i Systeas hadde kontrollprøvene konsentrasjon på 1 ppb (parts per billion) for overvannsprøver og 5 ppm (parts per million) for spillvannsprøver, av det stoffet som ble målt under analysen. Dersom vannprøvene ga negative eller usannsynlige resultater, men kontrollprøvene var tilnærmet lik den kjente konsentrasjonen, ble det antatt at konsentrasjonen

av det aktuelle stoffet enten var for lav for gyldig avlesning, eller at kalibreringskurven ikke var kalibrert for lave nok konsentrasjoner. Det ble da fortynnet nye kalibreringsprøver med enda lavere konsentrasjoner, før ny kalibreringskurve ble definert, og ny analyse ble kjørt. Dersom kontrollprøvene ga verdier som avvek mye fra den forutsette konsentrasjonen, eller at de varierte mye fra hverandre, ble reagensene blandet på nytt før ny test ble kjørt. Dersom dette gjentok seg, ble kontrollprøvene fortynnet på nytt. På denne måten kunne en vurdering gjøres på om resultatene var brukbare. Kun resultater hvor verdiene for kontrollprøver hadde lite avvik ble brukt videre i databehandlingen.

LAR QuickCODlab er et instrument som i korte trekk analyserer TOF (totalt oksygenforbruk) ved å trekke inn en bestemt mengde vannprøve ved hjelp av presisjons-sprøyte, forbrenne prøven på 1200°C og måle oksygenforbruket. LAR QuickCODlab følger amerikansk standard for analyse av totalt oksygenforbruk (ASTM D6238-98)

Analysene som ble gjort i Systeas EasyChem-instrumentet gikk ut på å blande reagenser respektivt for hvilket stoff som skulle måles. Vannprøvene ble så overført til plastkyvetter og satt inn i instrumentet. Første kyvette var «blank», og inneholdt kun destillert vann. I tillegg ble det tatt kontrollprøver som nevnt tidligere. Reagens og vannprøve ble blandet i instrumentet og deretter lest av ved hjelp av spektrofotometri. Prøver til analyse av TP ble først tilsatt svovelsyre og Kalium peroksidulfat før de ble autoklavert på ca. 121°C i 30 minutter. Deretter ble de analysert på samme måte som for Ortho-P. Analyse av overvann ble gjennomført på ufiltrerte prøver, mens analyse av spillvann ble gjennomført på filtrerte prøver. For detaljert metode for analyse i Systeas, se vedlegg V (ammonium), vedlegg VI (nitrat) og vedlegg VII (TP, Ortho-P).

Analyse av turbiditet, pH, TSS og konduktivitet ble gjennomført manuelt på lab. Analysemetodene fulgte Norsk Standard for turbiditet (NS-EN ISO 7027-1), pH (NS-EN ISO 10523), konduktivitet (NS-ISO 7888) og TSS (NS-EN 872).

Under Hach-Lange-analyser av KOF i overvannsprøver ble Hach LCK314 test kit benyttet. Vannprøver ble pipettert i kyvetter med en ferdig løsning og deretter vendt om et par ganger. Kyvetten sto deretter oppbevart under 148°C i to timer. Når prøven var nedkjølt, ble den lagt i Hach-Lange instrumentet for avlesning av KOF. Dette ble gjort for både filtrerte og ufiltrerte overvannsprøver. For detaljert metode, se vedlegg I. For KOF-analyse av spillvann ble Hach LCK114 test kit brukt. Metoden var lik som for overvann, men LCK114 er egnet for høyere konsentrasjoner av O² oksidert. For detaljert metode for Hach-analyse av KOF i spillvann, se vedlegg II.

Hach-Lange ble også brukt for analyse av Ortho-P og TP. For overvannsprøver analysert for TP ble Hach LCK349 test kit benyttet. Metoden gikk ut på å pipettere vannprøve i en

testkyvette, og riste godt. Kyvetten ble så oppbevart i 30 minutter på 120°C. Når prøven var nedkjølt, ble den ristet igjen før en reagensvæske ble tilsatt. Etter 10 minutter ble kyvetten satt i Hach-Lange instrumentet og verdien lest av. Samme metode ble brukt for analyse av ortho-P, men kyvetten ble ikke varmet opp. For detaljert metode for analyse av ortho-P og TP i overvann, se vedlegg III. Hach LCK350 test kit ble brukt for analyse av spillvann. Metoden er den samme som for overvann, men LCK350 er egnet for høyere verdier av P. For detaljert metode for analyse av P i spillvann, se vedlegg IV.

3.4. Metode for behandling av data og utvikling av virtuelle sensorer

Resultatene fra laboratorieanalysene og sensormålingene ble registrert i ett og samme regneark. Ettersom sensorene logget verdier for hvert 10. minutt, ble sensormålingen som var nærmest tidspunktet for den samsvarende vannprøven brukt. I noen tilfeller, for både de kjemiske resultatene og sensormålingene, ble det registrert negative verdier. Disse ble ansett som uteliggere og dermed forkastet, ettersom det ikke finnes negative konsentrasjoner av stoffene, kun null eller tilnærmet null. Det ble opprettet ett datasett for resultater fra Nordre Follo, og ett for resultater fra Vestby. Dette ble gjort fordi de forskjellige verdiene som ble målt i overvann sammenlignet med spillvann var svært forskjellige. Det ble dermed antatt at å plote og behandle verdiene fra begge vanntypene samlet, ville føre til feil i korrelasjonsraten for de forskjellige parameterne. I tillegg er det av interesse å observere variasjonene i de forskjellige prøvetakingspunktene separat.

For å kunne behandle det store, kjemiske datasettet fra vannanalysene, ble programvaren «The Unscrambler» fra CAMO Analytics benyttet. Programmet er godt egnet for statistisk analyse av store datasett. Innledningsvis ble datasettet scannet, hvor ugyldige verdier og uteliggere ble identifisert og eventuelt ekskludert. I tillegg ble rader som manglet mye data i stor grad fjernet ettersom «Unscrambler» tolker manglende verdier på en upraktisk måte. Kolonnesett ble så definert i datasettet. Først og fremst ble målte verdier for turbiditet, pH og konduktivitet definert som ett kolonnesett ettersom disse skulle brukes til å estimere andre parametere. Videre ble hver av de andre kjemiske parameterne definert som et eget kolonnesett. Disse parameterne ble så brukt til å kjøre en PCR (Principal Component Regression) med ønsket predikert parameter som respons, og kolonnesettet med turbiditet, pH og konduktivitet som prediktor. Programmet viste så fire plot: «Scores» (Principal Component Analysis), «X- and Y- loadings», «Explained Variance» og «Predicted vs. Reference» (regresjonsplott) (se resultatkapittelet). Plottene ble brukt til å vurdere data og parameterens korrelasjon med hverandre. «Scores»-plottet gir

muligheten til å velge en parameter og se hvor høye og lave verdier befinner seg. Denne vektingen av verdier presenteres også i «loadings»-plottet, og beskriver hvilke av parameterne som har størst signifikans for modellen og hvordan de korrelerer med hverandre. Varianseplottet viser variansen til prinsipalkomponentene og ble brukt til å velge hvor mange komponenter som skulle inkluderes i modellen. Regresjonsplottet viser en valgt parameter estimert med prediktordata som bakgrunn. Det var ønskelig å oppnå en R^2 (Persons korrelasjonskoeffisient) på 0,8 eller høyere, samt en lav usikkerhet relativt til verdi-intervallene. Informasjon om blant annet korrelasjon og usikkerhet ble også presentert i dette plottet. Da modellen var så tilfredsstillende som var mulig å oppnå, uten å manipulere data, ble algoritmene for den aktuelle parameteren hentet ut sammen med en beta-koeffisient, som beskriver hvor regresjonslinjen krysser y-aksen. Denne tabellen viste parameterens størrelsesforhold til hverandre. En algoritme for en valgt parameter kunne så skrives på formen:

$$P(\text{Turb}, \text{pH}, \text{Kond}) = X_1 B_0 + X_2(\text{Turb}) + X_3(\text{pH}) + X_4(\text{Kond})$$

Hvor:

P = Parameter for estimering

X_n = Faktor for input parameter

B_0 = Betakoeffisient

Turbiditet, pH og konduktivitet er input parametere, eller prediksjonsparametere.

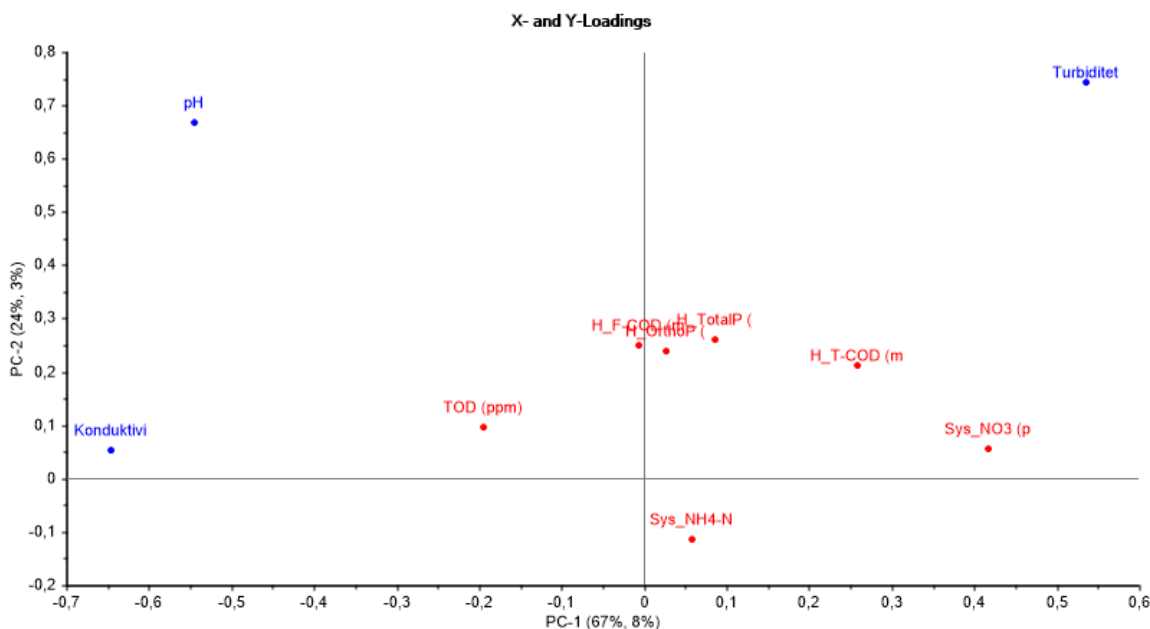
Kort oppsummert ble virtuelle sensorer utviklet i form av algoritmer basert på den statistiske modellen utviklet i Unscrambler, på bakgrunn av lab- og sensordata. Ambisjonen var å kunne estimere viktige parametere på bakgrunn av sensordata. Sensordata bar preg av store avvik og ble dermed ikke brukt i dette forsøket. Det ble dermed bare brukt data fra de kjemiske analysene. Analyser for TSS i overvann og NO_3^- i spillvann bar også preg av store avvik og ble forkastet, da de påvirket modellene i negativ forstand. For utdypning om årsak og virkning av dette, se diskusjonskapittelet.

Etter resultatene var hentet ut fra Unscrambler, ble de vurdert på bakgrunn av korrelasjon, Pearsons korrelasjonskoeffisient (R^2) og RMSECV (Root Mean Squared Error of Cross Validation) fra regresjonsplottet (se resultatkapittelet). Videre var det nærliggende å vurdere resultatene mot prosjektets forskningsspørsmål på bakgrunn av kvaliteten på modellene. En vurdering av mulige feilkilder og deres påvirkning på modellkvaliteten finnes i diskusjonskapittelet.

4. RESULTATER

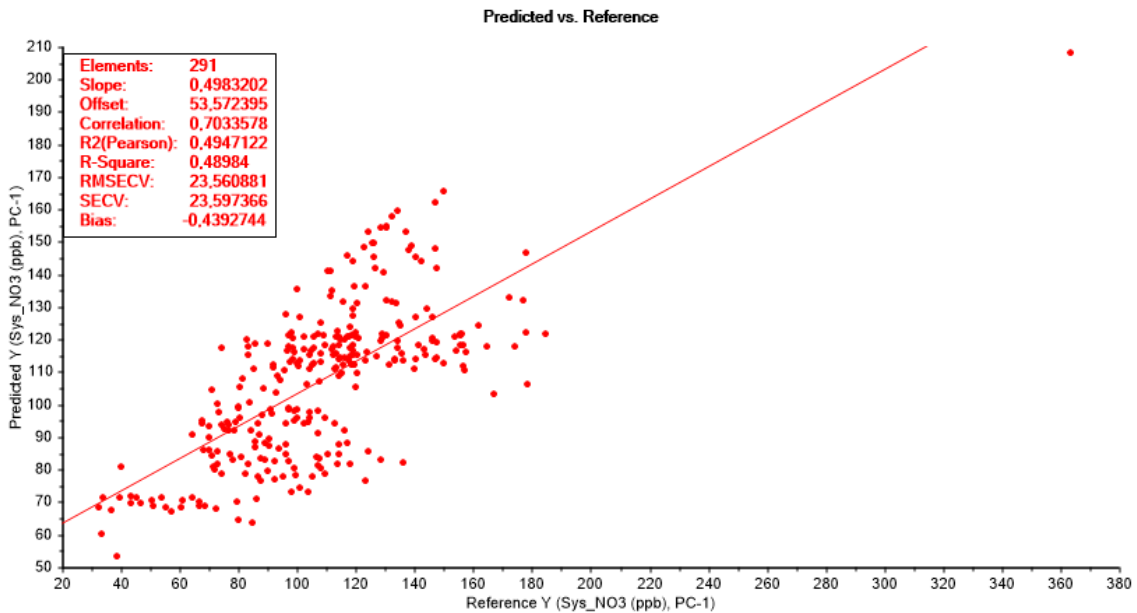
Resultatene er basert på data etter kjemiske analyser av egne innsamlede vannprøver (som presentert i metodekapittelet). Resultatene viser plot og tabeller, samt de statistiske modellene for henholdsvis overvann og spillvann. Alle figurer og modeller er utviklet i, og hentet fra «Unscrambler». Tolkning av resultatene, samt feilkilder og deres påvirkning på resultatene er diskutert under diskusjonskapittelet som følger etter resultater.

4.1. Resultater overvann



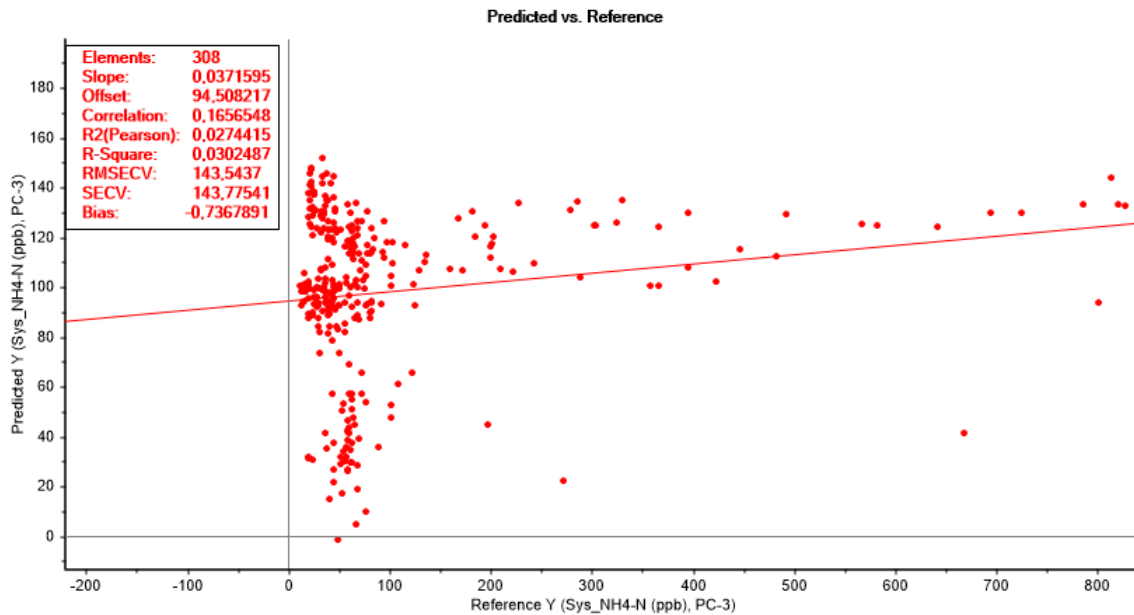
Figur 8: Plottet beskriver de ulike parameteres korrelasjon med hverandre og deres vektning på modellen. Prediksjonsparameterne er markert i blått og responsparameterne i rødt. Merk at TOD og COD benytter den engelske forkortelsen for TOF og KOF.

Figur 8 viser parameteres korrelasjon og deres vektning på modellen. Parameterne som ligger i nærheten av hverandre i plottet korrelerer mer med hverandre enn de som ligger langt unna. Eksempelvis korrelerer Ortho-P, TP og T-KOF mer med hverandre og med turbiditet enn med konduktiviteten. Parameterne som ligger i ytterkantene av plottet er mer signifikante for modellen enn de som ligger nærmere origo. Parameterne markert i blått er prediktorparameterne (input) som brukes for estimering av responsparameterne (output), markert i rødt.



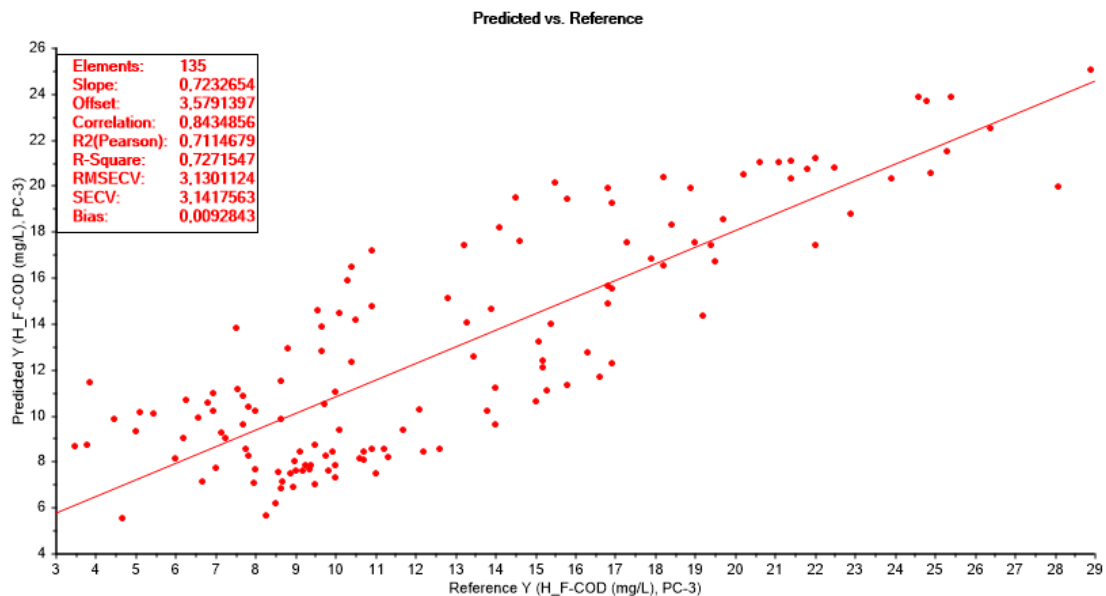
Figur 9: Korrelasjonen for estimert nitrat (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=291).

Figur 9 beskriver et regresjonsplot hvor NO_3^- estimeres på bakgrunn av turbiditet, pH og konduktivitet. Kvalitetslementer for modellen kan leses av i informasjonsboksen øverst i venstre hjørne. De viktigste elementene er korrelasjon, Pearson R^2 og RMSECV. I algoritmen som hentes ut fra den statistiske analysen for prediksjon av responsparameterne(e), vises fortegn og konstanter for de ulike prediktorparameterne som vist i ligningene i tabell 1. I tilfelle med NO_3^- over (figur 9), beskrives altså variasjonen av NO_3^- som en funksjon av turbiditet, pH og konduktivitet. Dette ble gjort for alle nøkkelparametere, og en full oversikt vises i tabell 1 (under).



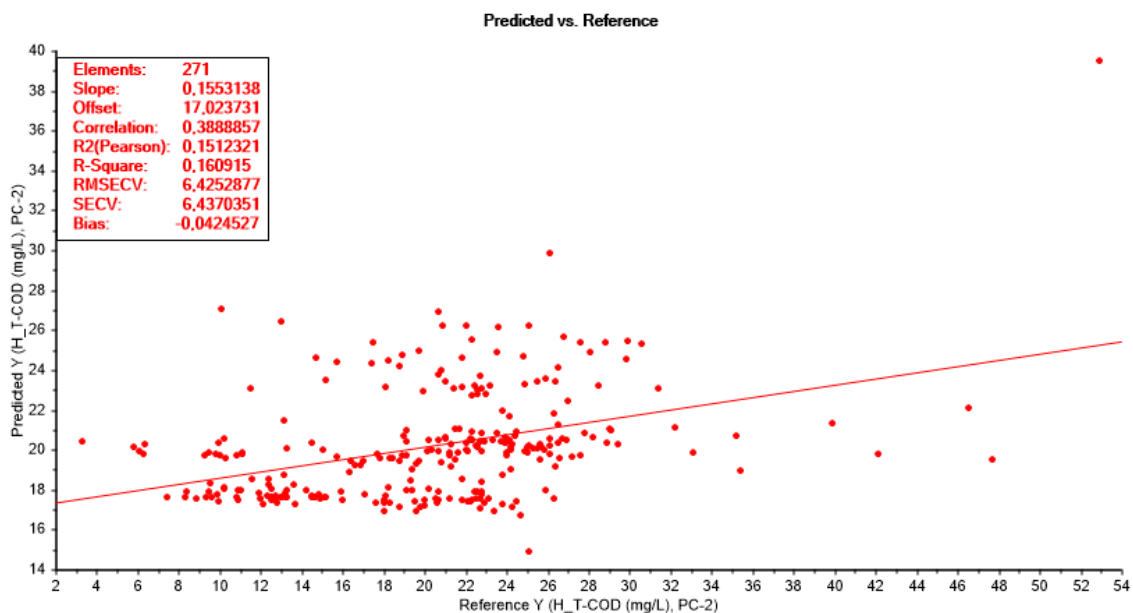
Figur 10: Korrelasjonen for estimert ammonium (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=308).

Figur 10 viser plottet av NH_4^+ i form av et regresjonsplot som er predikert av parameterne turbiditet, pH og konduktivitet. Korrelasjonen mellom respons- og prediksjonsparameterne er ca. 0,17, har en Pearsons R^2 på 0,03 og en RMSECV på 143,5.



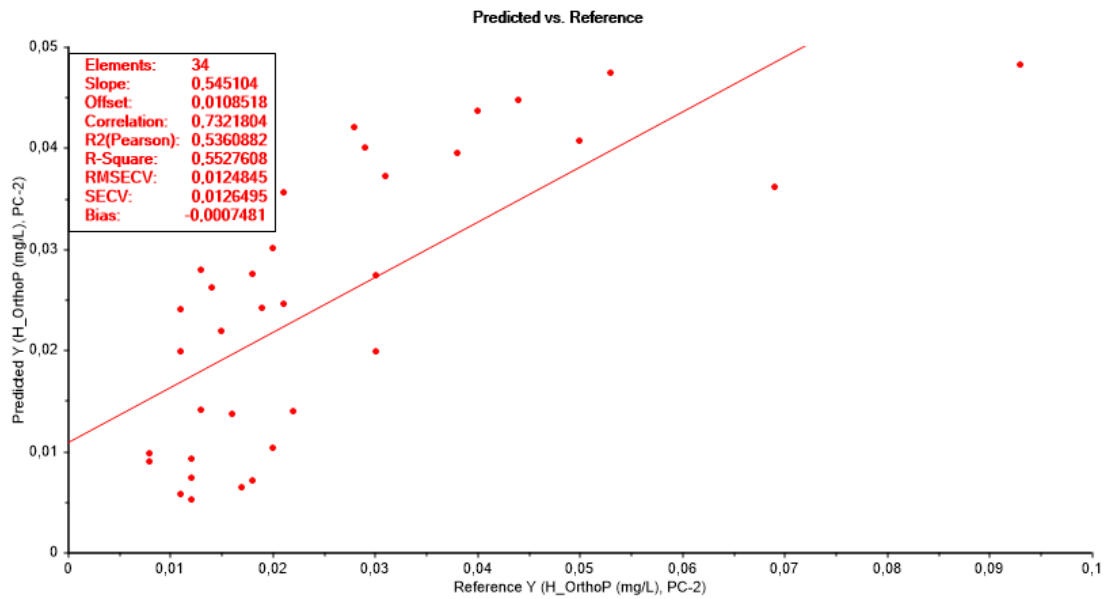
Figur 11: Korrelasjonen for estimert F-KOF (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=135).

Filtrert KOF som predikert av prediksjonsparameterne kan observeres i figur 11 som et regresjonsplot. Korrelasjonen er 0,84 og Pearsons R^2 er 0,71. I tillegg har plottet en RMSECV-verdi på 3,13.



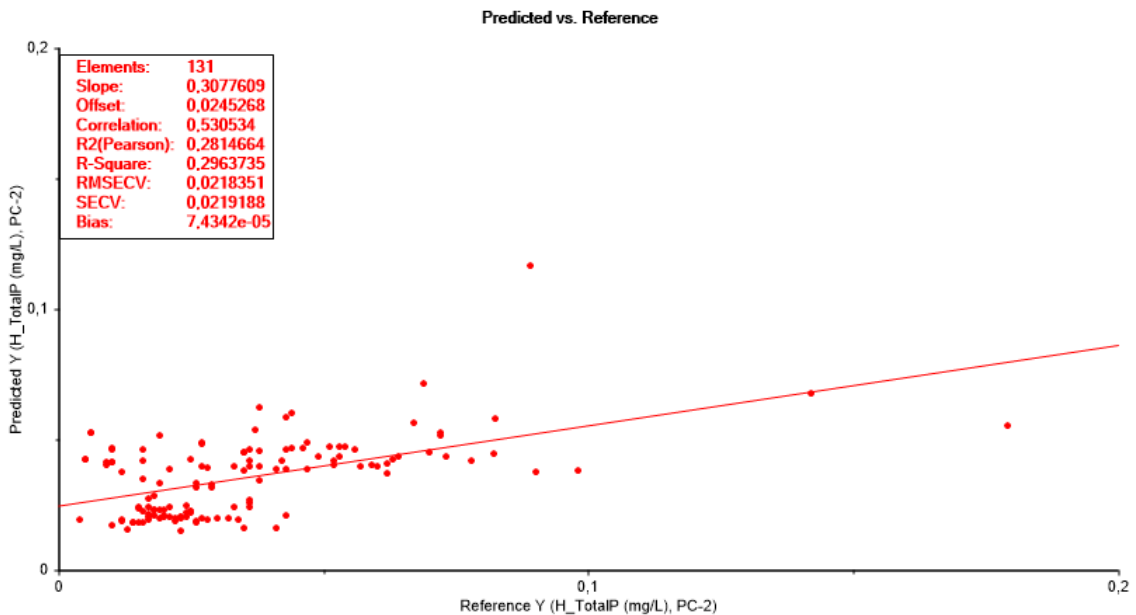
Figur 12: Korrelasjonen for estimert T-KOF (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=271).

Total KOF som respons på turbiditet, pH og konduktivitet vises som et regresjonsplot i figur 12. Som for de tidligere figurene kan kvaliteten på modellen vurderes basert på verdiene for korrelasjon, Pearsons R^2 og RMSECV som vist i informasjonsboksen oppe i vestre hjørne på figuren.



Figur 13: Korrelasjonen for estimert Ortho-P (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=34).

Figur 13 viser regresjonsplottet som beskriver Ortho-P predikert av turbiditet, pH og konduktivitet. Som vist i informasjonsboksen er korrelasjonen 0,73, Pearsons R^2 0,54 og RMSECV 0,01.



Figur 14: Korrelasjonen for estimert TP (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=131).

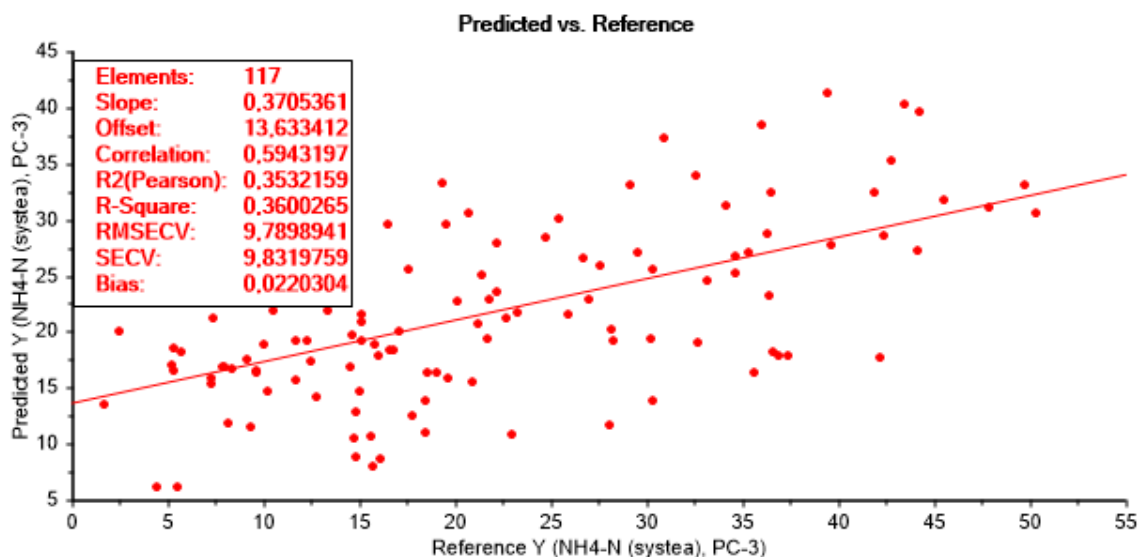
Som vist i figur 14 har modellen for TP verdier for korrelasjon på 0,53, Pearsons R^2 på 0,28 og RMSECV på 0,02.

Tabell 1: Tabellen gir en samlet oversikt over alle responsparameternes modellkvalitet og algoritmen for estimering av parameteren.

Estimert parameter	Korr.	Pearson R^2	RMSECV	Verdi-Interv.	Algoritme, $P(Turb, pH, Kond)$
NO_3^-	0,70	0,49	23,6	50-210	$NO_3(Turb, pH, Kond) = 21,2B_0 + 0,27Turb + (-0,29)pH + (-0,36)Kond$
NH_4^+	0,17	0,03	143,5	0-160	$NH_4(Turb, pH, Kond) = 3,26B_0 + (-0,19)Turb + 0,008pH + (-0,28)Kond$
F-KOF	0,84	0,71	3,13	5-26	$FKOF(Turb, pH, Kond) = 1,79B_0 + 1,13Turb + (-0,3)pH + 1,3Kond$
T-KOF	0,39	0,15	6,43	15-40	$TKOF(Turb, pH, Kond) = 3,39B_0 + 0,29Turb + 0,02pH + (-0,18)Kond$
Ortho-P	0,73	0,54	0,01	0,005-0,05	$OrtP(Turb, pH, Kond) = 20,8B_0 + 0,66Turb + (-0,3)pH + (-0,31)Kond$
TP	0,53	0,28	0,02	0,01-0,12	$TP(Turb, pH, Kond) = 2,28B_0 + 0,47Turb + 0,01pH + (-0,2)Kond$

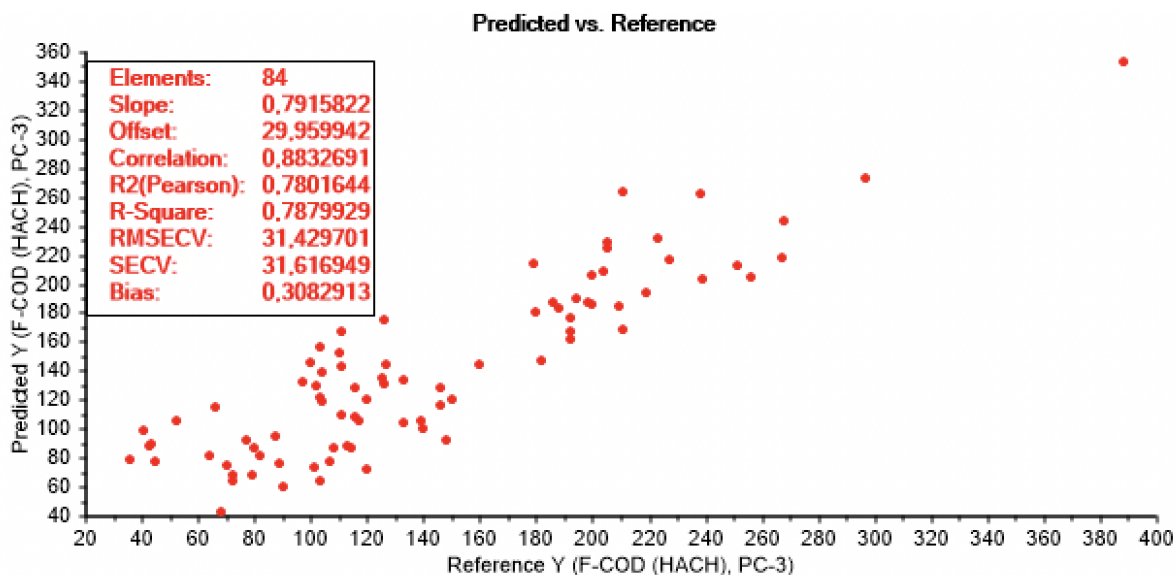
Tabell 1 viser en oversikt med nøkkelinformasjon fra figurene for de forskjellige parameterne i overvann. Korrelasjon, Pearson R^2 og RMSECV er verdier som beskriver kvaliteten på modellen. Algoritmen beskriver en parameters estimerte verdi som en funksjon av turbiditet, pH og konduktivitet samt betakoeffisient.

4.2. Resultater spillvann



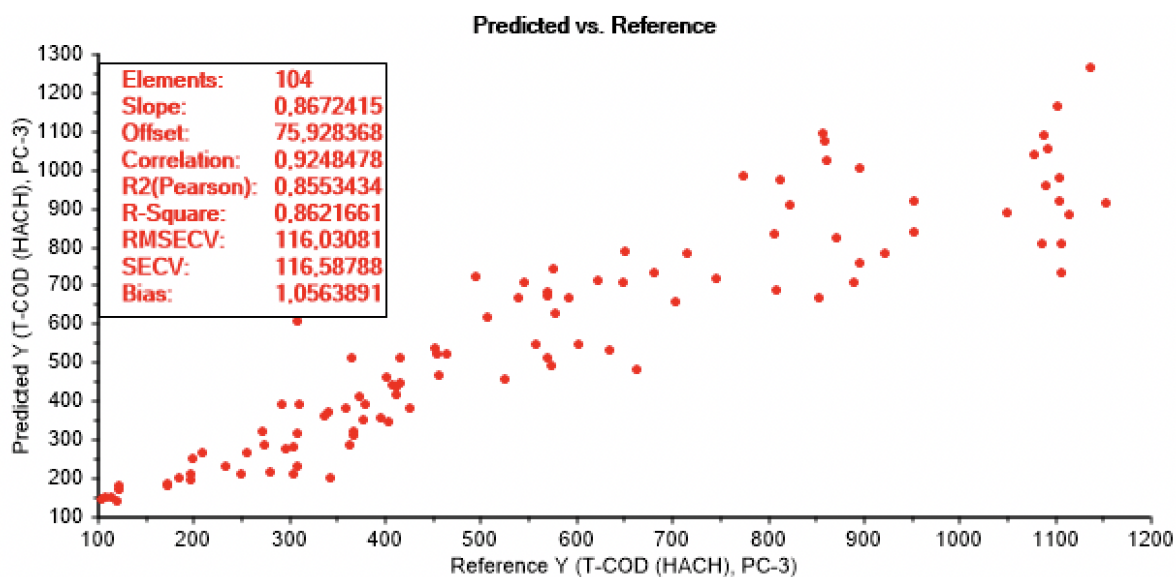
Figur 15: Korrelasjonen for estimert ammonium (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=117).

Ammonium estimert på bakgrunn av verdier for turbiditet, pH og konduktivitet vises i figur 15. Pearsons R^2 ligger på 0,35 og RMSECV er 9,79.



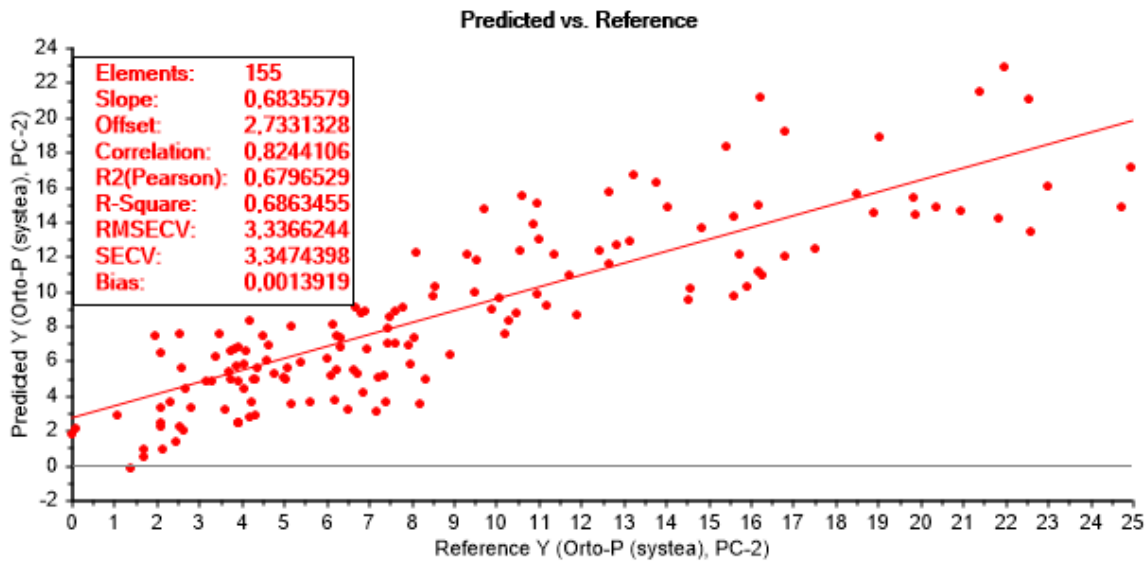
Figur 16: Korrelasjonen for estimert F-KOF (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=84).

Modellen for filtrert KOF beskrives i figur 16 som estimert på bakgrunn av verdier for turbiditet, pH og konduktivitet. Modellen har en korrelasjon på 0,88, $R^2 = 0,78$ og RMSECV er 31,4.



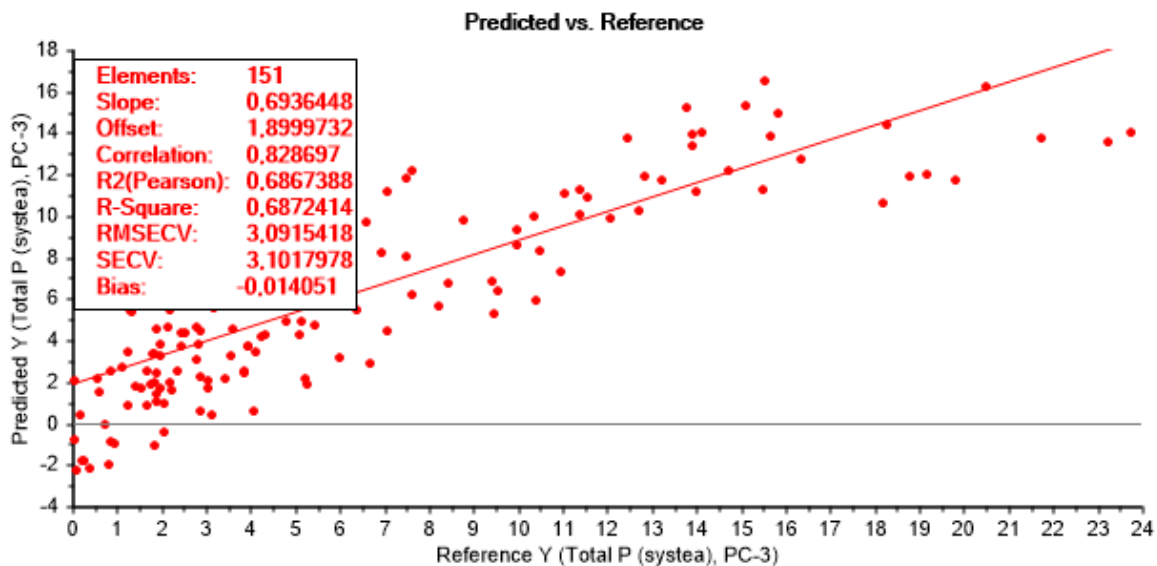
Figur 17: Korrelasjonen for estimert T-KOF (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=104).

Figur 17 viser resultatene for total KOF. Modellen har korrelasjon på 0,92, R^2 på 0,86 og RMSECV på 116,0 som vist i informasjonsruten.



Figur 18: Korrelasjonen for estimert Ortho-P (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=155).

Modell for Ortho-P, basert på spillvannsanalyser, vises i figur 18. Komponenter for modellkvalitet vises i informasjonsboksen.



Figur 19: Korrelasjonen for estimert TP (y) og regresjonsmodell som inneholder turbiditet, pH og konduktivitet er vist med tilhørende statistiske resultater (n=151).

TP predikert av prediktorparameterne vises i figur 15, med komponenter for modellkvalitet i informasjonsboksen.

Tabell 2: Oversikt over alle responsparameternes modellkvalitet og algoritmen for estimering av parameteren.

Estimert parameter	Korr.	Pearson R ²	RMSECV	Verdi-Interv.	Algoritme, $P(Turb, pH, Kond)$
NH ₄ ⁺	0,59	0,35	9,78	5-43	$NH_4(Turb, pH, Kond) = (-13,9)B_0 + 0,58Turb + 0,69pH + (-0,43)Kond$
F-KOF	0,88	0,78	31,4	40-360	$FKOF(Turb, pH, Kond) = 14,9B_0 + 0,36Turb + (-0,87)pH + 0,38Kond$
T-KOF	0,92	0,86	116,0	150-1300	$TKOF(Turb, pH, Kond) = 3,0B_0 + 0,87Turb + (-0,19)pH + 0,15Kond$
Ortho-P	0,82	0,68	3,34	0-24	$OrtP(Turb, pH, Kond) = (-7,1)B_0 + 0,3Turb + 0,4pH + 0,49Kond$
TP	0,83	0,69	3,09	0-18	$TP(Turb, pH, Kond) = 0,84B_0 + 0,03Turb + (-0,13)pH + 0,85Kond$

Tabell 2 viser en oversikt med nøkkelinformasjon fra figurene og tabellene for de forskjellige parameterne i spillvann. Korrelasjon, Pearson R² og RMSECV er verdier som beskriver kvaliteten på modellen. Algoritmen beskriver en parameters estimerte verdi som en funksjon av turbiditet, pH og konduktivitet samt betakoeffisient.

5. DISKUSJON

Punktene som diskuteres i dette kapitlet har grunnlag i teori, metode og resultater.

5.1. Tolkning av resultater

RMSECV er et tall på usikkerhet, men er nokså utfordrende å tolke. Tallet vil ofte vise høye verdier dersom parameteren som vurderes har høye verdier. Eksempelvis ble RMSECV-verdien 143,5 for ammonium-modellen, men bare 0,01 for modellen for Ortho-P i overvann (se tabell 1). Samtidig kan det observeres at verdiene i den førstnevnte modellen varierer med ca. 160 langs y-aksen, men kun med ca. 0,05 i den sistnevnte modellen. Her kommer også benevning inn i vurderingen. Ammonium ble målt i ppb i Systea-instrumentet, som er 0,001 ppm, altså 1/1000 mg/L (1 ppm = 1 mg/L). Ortho-P ble målt i mg/L i Hach-Lange instrumentet. På bakgrunn av dette må RMSECV vurderes relativt til benevning og tallverdier (tabell 1 og tabell 2).

Resultatene fra «Unscrambler» varierte veldig fra parameter til parameter. For eksempel ble resultatene ganske gode for estimering av F-KOF ettersom R^2 ble 0,71 og 0,78 respektivt for overvann og spillvann, og usikkerheten (RMSECV) ble ganske lav. Til sammenligning ble for eksempel modellen for TP dårligere for overvannsanalysen enn for spillvannsvannanalysen. Dette kan sannsynligvis skyldes at lave konsentrasjoner ofte er vanskeligere å måle. I spillvann var verdiene betraktelig lettere å måle enn i overvann, noe som ga en bedre modell for mange av parameterne. For overvann var det kun modellen for F-KOF som ble nokså god. Modellene for NO_3^- og Ortho-P vurderes som noe dårligere, men med potensiale til å bli gode. En bedre modell kunne muligens blitt oppnådd med flere datapunkter, samt bruke metoder for analyse som får mer nøyaktige verdier for veldig lave konsentrasjoner. Mer om dette finnes senere i kapitlet (se «Vurdering av metode og feilkilder»). Resultatene peker mot at det er mindre utfordrende å utvikle gode modeller for virtuelle sensorer i spillvann enn overvann, men at det tyder på at det er et potensiale for utvikling av virtuelle sensorer også i overvann.

For NH_4^+ i overvann viste punktene gode tegn til å danne en lineær regresjonskurve uten store usikkerheter (se figur 10). Problemet var at grafen ble tydelig forstyrret av støy forårsaket av lave verdier med høy variasjon. De lave verdiene bar ikke preg av samme lineære trend som de høyere verdiene. Dette kan tolkes som at det for såpass lave verdier er vanskelig å foreta nøyaktige målinger. For såpass lave verdier, gjør små avvik stort utslag. Dette kan være et resultat av at Systea-instrumentet ikke er egnet for såpass lave verdier eller at det ikke var kalibrert deretter. Uansett er det rimelig å anta at dersom de laveste verdiene enten kunne måles mer nøyaktig eller at de ble ekskludert fra modellen, ville gitt en mer presentabel

regresjonskurve. Et annet interessant aspekt ved dette er at med så lav korrelasjon, kan dette tyde på at NH_4^+ ikke tilføres bekkene samtidig som turbiditet. Turbiditeten øker i bekken når det regner, men dette gjelder muligens ikke NH_4^+ på grunn av fortykning av regnvann, som gir lave konsentrasjoner for NH_4^+ . Resultatene for overvannsanalyse av NO_3^- og NH_4^+ fra Systeainstrumentet ga stort sett høyere verdier for NO_3^- enn NH_4^+ . Dette kan bety at dersom nitrogentilførselen har kilde i kloakkslipp, har denne kloakken befunnet seg lenge nok i naturen til at mye av NH_4^+ har rukket å oksideres, slik som beskrevet i teorikapittelet (Ødegaard, 2014, p. 128). Altså er det i så fall snakk om «gammel», altså ikke fersk, kloakk. Til sammenligning var verdiene for NH_4^+ konstant høyere enn NO_3^- fra spillvannsanalysene, slik det er naturlig å forvente i fersk kloakk. Oppsummert kan dette bety at utslippet av N til overvannsforekomstene stammer fra gammel kloakk, og ikke ferske utslipp til bekkene.

Resultatene av turbiditetsmålingene var lave for alle overvannsvannprøvene fra Nordre Follo Kommune. Mesteparten av verdiene for turbiditet lå på mellom 2-6 FNU, men flere var også så lave som 1 FNU. Turbiditet regnes som korrelert med TP og partikulært P (Uusitalo et al., 2000). Etter vurdering av resultatene kan dette henge sammen med at verdiene for TP og Ortho-P ble såpass lave. Konduktivitetsmålingene hadde nokså lav variasjon, både gjennom hvert døgn og gjennom hele prøveperioden i Nordre Follo. Verdien lå som regel på mellom 300-380 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Den lave variasjonen kan ha kommet som følge av at hele prøveperioden var preget av tørt vær. Den første prøvetakingsdagen fra Greverudbekken var bare et par dager etter nedbør (figur 7), men vannføringen i bekken var nesten tilbake til standarden ved tørt vær. Det var likevel noe høyere turbiditetsverdier de første timene, mens konduktiviteten ikke så ut til å lenger være påvirket av regnværet.

Ved å sammenligne verdiene fra F-KOF, T-KOF og turbiditetsanalysene kan det observeres at T-KOF har gjennomgående høyere verdier enn F-KOF i overvann. Ved lave turbiditetsverdier var differansen på total og filtrert KOF lav, mens ved høyere turbiditetsmålinger økte differansen. Dette tyder på at en god andel av KOF er partikulært bundet.

5.2. Vurdering av metode og feilkilder

Det viste seg å ha vært metodisk smart å gjennomføre prøvetaking og analyse i både overvann og spillvann ettersom det dannet et interessant sammenligningsgrunnlag. Der det var mangler i data fra overvann var det ofte færre mangler for spillvann. Dessuten var det såpass lave verdier for Ortho-P og TP i overvann at det var vanskelig, og av og til umulig, å få gyldige verdier fra analysen. Det skaper også et grunnlag for å vurdere metodens kvalitet. I dette forsøket ble det

gjennomført en identisk metode for overvann som for spillvann, men modellene for spillvann ble bedre. Det kan ha vært flere begrunnelser for dette resultatet, men de viktigste ansees å ha vært vanskeligheter med å måle lave konsentrasjoner av N og P, og for lang oppholdstid før og mellom analyser. Metoden brukt i dette forsøket regnes på mange måter som egnet for å utvikle virtuelle sensorer. Prosessen med å samle inn mange vannprøver fra samme sted og vurdere korrelasjonen mellom parameterne som ble målt skal være et godt grunnlag for å utvikle modeller for vannkvalitet. Som presentert tidligere i rapporten, fra Haimi et al., (2013), er det en velbrukt metode for modellutvikling. Dessuten har lignende forsøk som nevnt blitt suksessfullt gjennomført i avløpsrensaneanlegg tidligere av Nair et al., (2019).

Modellene var kun gode for et fåtall av parameterne. Altså ble flere av modellene vurdert som for svake til å skulle anvendes til praktisk bruk av virtuelle sensorer i tilførselsbekkene til Gjersjøen per i dag. Datasettet som modellene baserer seg på, så ut til å ha blitt påvirket av diverse feil som diskuteres videre i dette kapittelet. Virtuelle sensorer har som nevnt blitt utviklet før i spillvann ved bruk av en lignende metode som i dette forsøket. Det kan da diskuteres hva som gjorde at forsøket gjort av Nair et al., (2019) fikk bedre modeller, mens modellene for dette forsøket ikke ble like gode. Høyst sannsynlig er det en viktig faktor at prøvene i det tidligere nevnte prosjektet ble filtrert og analysert fortløpende. Det var ikke tilfelle i dette forsøket. Prøvene ble i noen tilfeller liggende opptil flere dager før det var klart for analyse. Oppsummert peker dette på at fasen for dataanskaffelse er veldig viktig, og at feil som forekommer tidlig i prosjektet kan forplante seg til senere utvikling av modeller, som stemmer overens med Paepae et al., (2021).

Under analyse av TP og Ortho-P i prøver fra overvann i Nordre Follo, ble verdiene så lave at Systemmaskinen ikke klarte å registrere en gyldig verdi. Dette gjorde at det kun var data fra Hach Lange-maskinen som kunne brukes, selv om denne også ofte varslet om at verdien var for lav. Hach Lange - analyse av både TP og Ortho-P ble stort sett brukt som kontrollprøver, og ble i hovedsak kun gjennomført på prøve nummer 1, 5, 10, 15, 20 og 24. Dette gir få datapunkter som grunnlag for sammenlikning av fosforprøver. At P tilføres Gjersjøen via vassdragene oppstrøms, var tydelig fra PURA sin årsrapport fra 2019 og 2020 (PURA, 2019, 2020). Det er da nærliggende å diskutere hvorfor labanalysene ga så lavt utslag. En grunn kan, som tidligere nevnt, være at prøvene tidvis ble liggende i opptil flere dager før de ble analysert, og at vannsammensetningen dermed har hatt tid til å endre seg, for eksempel ved at eventuelle mikroorganismer i prøvene har tatt opp Ortho-P som næringsstoff (Conley et al., 2009), eller at partiklene har samlet seg og dannet større fnokker. En bedre metode kunne alternativt vært å gjennomføre labanalysene fortløpende ved hjelp av en mobil labstasjon, slik som ble gjort av Meyer et al., (2019). Det ville imidlertid også betydd at det ville vært svært utfordrende å

gjennomføre prøver gjennom hele døgnet. En annen grunn kan være at reagensene i Systemet enten var blandet feil, hadde ustabile ingredienser (stocks) eller sto for lenge i instrumentet. En mulig feilkilde som er viktig å vurdere var at prøvene ble hentet fra bekker relativt lang nede i vassdraget. Eventuelle fosfortilførsler fra spillvannlekkasjer oppstrøms har dermed lett for å bli fortynnet ut grunnet eksterne vanntilførsler som overflateavrenning, påkobling fra andre bekker eller direkte regnvann. En alternativ metode som kunne vært interessant å utforske er å installere sensor og prøvetaker direkte i overvannsledninger som har kjent vei til Gjersjøen. På den måten kunne muligens påvirkende faktorer som tidligere nevnt vært redusert til en viss grad. Ved slikt tilfelle ville det imidlertid vært nødvendig å gjennomføre analyser fra langt flere lokasjoner enn slik det ble gjort i dette forsøket, dersom et fullstendig bilde på forurensningstilførsel skal skapes. Det bør nevnes at en slik installasjon fort kunne fungert dårlig dersom overvannsledningen hadde lav vannføring, for eksempel som følge av perioder med lite regn, hvor sensorene ville ligget tørt. Det kunne muligens likevel vært gjennomførbart dersom det lot seg gjøre å oppstuve overvannet til en viss grad.

Å installere sensorer i spillvannskummene bød på problemer med sensormålingene. Før de mindre sensorene som kun målte pH, turbiditet og ledningsevne ble benyttet, var det svært utfordrende å finne en løsning hvor sensorene ikke ble tildekket av toalettpapir. De mer avanserte sensorene (S::CAN) var større i både lengde og diameter og tok følgelig opp større plass i røret. Dette ga lite rom for spillvannet til å renne forbi på utsiden av installasjonen. Resultatet ble at sensorene ikke mottok data, da toalettpapir hadde lett for å dekke for sensoren. Det var først da de mindre sensorene fra ROSIM ble benyttet at vann og toalettpapir fikk renne fritt forbi uten å blokkere for sensorene. Dette førte imidlertid til at det ble færre parametere å sammenligne mot resultatene fra labanalysene. En mulig alternativ løsning kunne vært å installere S::CAN-sensorene i et renseanlegg etter en grovavskiller. På denne måten ville ikke vannsammensetningen endres, men problemet med toalettpapir kunne vært unngått. På den annen side ville ikke variasjonene fra de forskjellige lokasjonene vært mulig å observere. Alternativt ville det vært lettere å motta sensorsignaler dersom det lot seg gjøre å installere en liten, lokal grovavskiller før sensorene i selve spillvannsrøret. Basert på data logget av alle sensorene, virket det som at sensorene fra ROSIM var mer robuste og fikk færre målefeil enn sensorene fra S::CAN. Dette kan skyldes at S::CAN-sensorene måler parametere som er mer komplekse å måle, og dermed er mer ømfintlige for clogging (gjentetting). Data for overvann fra disse sensorene viste ofte usannsynlig høye verdier for noen av parametere. Det var, for mange prøver, ingen tilsynelatende korrelasjon mellom labresultatet og sensormålingen for den samme parameteren. Da må det vurderes hvilket av resultatene som har høyest sannsynlighet for å gi feil. Som tidligere nevnt er det vanskelig å unngå noen feil på lab, men samtidig var det i flere tilfeller mange sensormålinger på rad som viste feilaktige, og høye, verdier. Det er da

mulig å anta at det er en mulig kalibreringsfeil i sensoren, eller at den har blitt clogget. Eksempelvis var sensorverdiene for TSS så høye at det er rimelig å anta at clogging kan ha svekket troverdigheten til målingene. Som tidligere nevnt førte dette avviket til at sensordata ikke kunne brukes under databehandlingen, og at modellutviklingen kun måtte ta utgangspunkt i data fra de kjemiske analysene. I retrospekt burde det derfor ha blitt installert viskere på sensoren selv for overvannsanalyser. Det kunne også vært interessant å bruke sensorene fra ROSIM i overvannsanalyse. Riktignok ville dette ført til at verdier for N, TSS, BOF, filtrert KOF, total KOF og NH_4^+ ikke ble målt i sanntid. Et annet aspekt ved denne vurderingen er at med ugyldige sensorverdier bortfaller også muligheten til å kryssvalidere labresultater. Gyldigheten til de målte kjemiske verdiene blir da vanskelig å bestemme, annet enn på bakgrunn av hva erfaring og litteratur tilsier at verdi-intervallene skal ligge på, i tillegg til vurdering av nøyaktigheten på analysene.

Regnvann hadde tydelig påvirkning på resultatene fra labforsøkene for spillvannprøver. Prøver som ble innhentet etter regnskyll hadde forekommet var tydelig blankere enn prøver som ble hentet inn etter en periode med tørt vær. Dette påvirket turbiditetsmålingene samt konsentrasjonene av ortho-P, TP, NO_3^- og NH_4^+ . Prøvetakningspunktet i kummen i Vestby lokasjon 2, Verpetveien, befant seg på et jorde, og hadde et noe utett betonglokk. Dermed er det ikke usannsynlig at regnvann har kunnet renne inn i kummen. Avrenning fra jordbruk er kjent for å ha høye konsentrasjoner av N og P som følge av gjødsel (Conley et al., 2009). Dette kan med andre ord ha påvirket resultatene fra kjemiske analyser. På den annen side ble analysene gjennomført i siste halvdel av oktober, og avlingene var allerede høstet inn, så hvor mye gjødsel som fortsatt kan ha befunnet seg på jordet er vanskelig å si. Uansett peker dette mot at det tilføres mye fremmedvann til spillvannet under nedbørshendelser.

Som vist i figur 7 var det ganske lav vannføring i de periodene hvor prøvetaking av overvann foregikk. Det kan imidlertid observeres at det var en topp i grafen hvor vannføringen økte betraktelig som følge av nedbør. Denne toppen ble ikke en del av prøvetakingsperioden. For å utvikle en mer fullverdig modell ville det vært ønskelig å observere målinger både for tørre og regnfulle perioder slik at forskjellene i konsentrasjoner og deres påvirkning på hverandre kunne vurderes.

En annen påvirkning på resultatene som kan ha forekommet var at prøveflaskene i karusellprøvetakeren ikke ble vasket mellom hvert prøvetakingsintervall. Med andre ord kan det ha ligget noe gjenværende rester fra tidligere prøver igjen i flaskene. Det ville naturligvis ha vært meget tidkrevende å vaske flaskene hver eneste dag før ny prøvetaking kunne begynne. Alternativt kunne det ha vært brukt to sett med flasker, hvor det ene settet ble vasket mens det andre var i bruk i prøvetakeren. Det er imidlertid snakk om veldig små volum av rester

sammenlignet med volumet på 400mL for en full prøve. Sannsynligheten for at dette påvirket resultatet i noen vesentlig grad er dermed nokså lav.

5.3. Resultat- og metodevurderingens verdi for bruk av virtuelle sensorer i Gjersjøen

Det er flere vassdrag som leder til Gjersjøen enn de det ble tatt prøver fra i dette forsøket. Det er en mulighet at en eller flere av de andre bekkene oppstrøms Gjersjøen har større kilder til fosforutslipp. Dette ville i så fall ikke blitt observert i dette prosjektet. For å få en bedre kartlegging av forurensningstilførsel ville det vært interessant å gjennomføre et tilsvarende forsøk i alle aktuelle bekker oppstrøms Gjersjøen. Dersom det lar seg gjøre å utvikle bedre modeller for overvann, er det få grunner til at algoritmene ikke skulle kunne implementeres til å estimere forurensningstilførsel til Gjersjøen gjennom overvannskanaler. Med gode modeller som bakgrunn kunne det vært mulig å installere fysiske sensorer i aktuelle vassdrag, implementert algoritmene i en programvare for overvåkning og dermed fått en rimeligere metode for vannkvalitetskontroll enn hva praksisen er i dag. Som diskutert forutsetter dette en presis og nøyaktig datainnsamlingsfase. Det kunne vært interessant å observere en bekk over lengere perioder, både tørre og regnfulle, og analysert vannprøvene nokså øyeblikkelig, for å unngå noen av feilkildene som oppstod under dette forsøket. Først da kunne en med større sikkerhet vurdere om robuste og gode virtuelle sensorer lar seg utvikle i overvann.

Fra et praktisk synspunkt kan anvendelse av virtuelle sensorer være et nyttig verktøy for å danne et bilde av hvor ressurser burde prioriteres i kommunen for å minke forurensning i størst mulig grad. Fremmedvann som belaster spillvannsnettets kan føre til overløpshendelser, men dersom det observeres at tapet av kloakk skjer i tørre perioder, og at kloakken likevel tilføres vassdragene, kan dette tyde på at lekkasjer er et større forurensningsproblem enn overløpshendelser. I et slikt tilfelle kan mengden fremmedvann reduseres uten at det utgjør noen stor forskjell på forurensningstilførselen til bekkene. Ved bruk av stabile, virtuelle sensorer kan dette muligens oppdages ved å sammenligne verdiene sensorene mottar med hydrologiske data og vannføring i spillvannsledninger. Dette er et eksempel på hva utvikling av virtuelle sensorer kan ha å si for praksisen i kommunal VA-drift.

Dersom sensorene ikke hadde vært påvirket av avvikene slik som skjedde i dette forsøket, kunne sensordata blitt brukt som prediktorparametere i stedet. På den måten kunne det blitt testet direkte hvordan sensordata kunne estimert N, P og KOF. Det ville også åpnet opp for muligheten til å undersøke en kobling av virtuelle sensorer opp mot data fra Sildre, som Nordre

Follo Kommune allerede benytter seg av. Det tekniske opplegget som eksisterer i dag, kan muligens utvides med virtuelle sensorer, ved at data sendes til en database som har implementert algoritmene for de virtuelle sensorene.

5.4 Oppsummering

Modellene ble mindre gode til middels gode for overvann, og middels gode til gode for spillvann, basert på vurdering av R^2 og RMSECV. Dette resultatet forekommer som en følge av forskjeller i vannkvalitet, vanskeligheter med målinger samt feilkilder underveis i prosjektet. Metoden benyttet i dette prosjektet vurderes som nokså godt egnet for utvikling av modeller for virtuelle sensorer, men det krever en bedre datainnsamlingsfase og nøyaktighet under analysing dersom det skal vurderes om bedre modeller kan utarbeides. Resultatene danner ikke per i dag et grunnlag for praktisk anvendelse av virtuelle sensorer for vannkvalitetskontroll i tilførselsvassdragene til Gjersjøen, men prosjektet danner riktignok et grunnlag for videre arbeid som muligens kan føre til praktisk anvendelse av virtuelle sensorer i fremtiden.

6. KONKLUSJON OG VIDERE ARBEID

Hvordan kan virtuelle sensorer utvikles og benyttes for å kvantifisere forurensningsbelastningen fra overvann og estimere vannkvalitet i Gjersjøen?

Virtuelle sensorer kan *utvikles* ved å gjennomføre vannkjemiske analyser, hvor resultatet statistisk sammenlignes og analyseres mot lettmålte parametere. Dette konkluderes på bakgrunn av vurdering av metoden. For å kunne utvikle gode modeller som grunnlag for virtuelle sensorer, er det viktig å være nøye under fasen for dataanskaffelse. Feil i de innledende fasene forplanter seg helt til modellutviklingen.

Virtuelle sensorer kan *benyttes* til å kvantifisere mye av forurensningsbelastningen til Gjersjøen fra utvalgte vassdrag, ved å overvåke vannkvaliteten i tilførselsbekkene og estimere verdi for forurensningsparametere. Dette forutsetter imidlertid modeller som er bedre enn de som ble presentert i dette forsøket. Slik det er nå er disse modellene for usikre til at de har nødvendig troverdighet for praktisk anvendelse i Nordre Follo Kommune. Det blir konkludert gjennom funnene i dette prosjektet at spillvann, inntil videre, egner seg bedre for utvikling av virtuelle sensorer, men at videre arbeid mot bedre overvannsmodeller en gang i fremtiden kan føre til modeller gode nok til praktisk anvendelse.

Hypotese: Det er mulig å etablere tilstrekkelig gode algoritmer for estimering av KOF, N og P i overvannsføremster.

Hypotesen kan ikke bekreftes gjennom dette forsøket alene. Den kan heller ikke avkreftes, ettersom forsøket viste gode tendenser til at hypotesen kan stemme. Det kreves altså videre forskning på feltet.

For arbeid videre anbefaler jeg å utforske en alternativ, og sikrere, måte å analysere overvannsvannprøvene på, hvor prøvene helst unngår lang oppholdstid før analyse. Å analysere ett vassdrag over både tørre og våte perioder kunne bidratt til å få et bedre perspektiv på hva regnvær har å si for de forskjellige parameterne og korrelasjonen deres seg imellom. I tillegg kan det være interessant å bruke algoritmene utviklet i dette prosjektet videre i labanalyse og observere nøyaktigheten deres, for deretter å kalibrere modellene basert på funnene. Det kunne også vært interessant å undersøke anvendelsen av virtuelle sensorer koblet opp mot Sildre, ettersom det er et allerede etablert system for vannkvalitetsovervåkning som benyttes av kommunen i dag.

REFERANSER

- Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Havens, K. E., Lancelot, C. & Likens, G. E. (2009). Ecology - Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. In *Science* (Vol. 323, Issue 5917, pp. 1014–1015). <https://doi.org/10.1126/science.1167755>
- Drikkevannsforskriften. (2017). *Forskrift om vannforsyning og drikkevann* (FOR-2016-12-22-1868). Lovdata. https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2016-12-22-1868/%C2%A71#KAPITTEL_1
- Ellis, J. B. & Butler, D. (2015). Surface water sewer misconnections in England and Wales: Pollution sources and impacts. In *Science of the Total Environment* (Vol. 526, pp. 98–109). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.042>
- Gholizadeh, M. H., Melesse, A. M. & Reddi, L. (2016). A comprehensive review on water quality parameters estimation using remote sensing techniques. In *Sensors (Switzerland)* (Vol. 16, Issue 8). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/s16081298>
- Haimi, H., Mulas, M., Corona, F. & Vahala, R. (2013). Data-derived soft-sensors for biological wastewater treatment plants: An overview. In *Environmental Modelling and Software* (Vol. 47, pp. 88–107). <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2013.05.009>
- Hanssen-Bauer, I., Førland, E. J., Haddeland, I., Hisdal, H., Mayer, S., Nesje, A., Nilsen, J. E. Ø., Sandven, S., Sandø, A. B., Sorteberg, A. & Ådlandsvik, B. (2015). *Climate in Norway 2100 - a knowledge base for climate adaptation*. <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M741/M741.pdf>
- Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G. & Marques, G. (2021). Artificial intelligence for surface water quality monitoring and assessment: a systematic literature analysis. In *Modeling Earth Systems and Environment* (Vol. 7, Issue 2, pp. 669–681). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s40808-020-01041-z>
- Jia, Y., Zheng, F., Maier, H. R., Ostfeld, A., Creaco, E., Savic, D., Langeveld, J. & Kapelan, Z. (2021). Water quality modeling in sewer networks: Review and future research directions. In *Water Research* (Vol. 202). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117419>
- Martin, D., Kühl, N. & Satzger, G. (2021). Virtual Sensors. *Business and Information Systems Engineering*, 63(3), 315–323. <https://doi.org/10.1007/s12599-021-00689-w>
- Meyer, A. M., Klein, C., Fünfroeken, E., Kautenburger, R. & Beck, H. P. (2019). Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers. *Science of the Total Environment*, 651, 2323–2333. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.069>

- Nair, A. M., Fanta, A., Haugen, F. A. & Ratnaweera, H. (2019). Implementing an Extended Kalman Filter for estimating nutrient composition in a sequential batch MBBR pilot plant. *Water Science and Technology*, 80(2), 317–328. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.272>
- NVE. (n.d.). *Sildre*. Hentet 12. desember 2021 fra <https://sildre.nve.no/map?x=264317&y=6633051&zoom=12&stationId=5.20.0>
- Ødegaard, H. (2014). *Vann- og avløpsteknikk* (O. Lindholm, Melheim Einar, G. Mosevoll, & F. I. Aasand, Eds.; 2nd ed.). Norsk Vann.
- Paepae, T., Bokoro, P. N. & Kyamakya, K. (2021). From Fully Physical to Virtual Sensing for Water Quality Assessment: A Comprehensive Review of the Relevant State-of-the-Art. *Sensors*, 21(21), 6971. <https://doi.org/10.3390/s21216971>
- PURA. (2019). *Årsrapport PURA 2019*. PURA. https://pura.no/publikasjoner/arsrapporter-for-overvakingen/?fbclid=IwAR1iV9aU_wFkmfB2a3wlanOba7RCkwxFWCVcPRv6W5K9w6vIT4-MXPHKuJ8
- PURA. (2020). *Årsrapport PURA 2020*. PURA. https://pura.no/publikasjoner/arsrapporter-for-overvakingen/?fbclid=IwAR1iV9aU_wFkmfB2a3wlanOba7RCkwxFWCVcPRv6W5K9w6vIT4-MXPHKuJ8
- Statistisk Sentralbyrå. (2021). *Fakta om befolkningen*. SSB. Hentet 23. November 2021 fra <https://www.ssb.no/befolkning/faktaside/befolkningen>
- Tiyasha, Tung, T. M. & Yaseen, Z. M. (2020). A survey on river water quality modelling using artificial intelligence models: 2000–2020. In *Journal of Hydrology* (Vol. 585). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124670>
- Uusitalo, R., Yli-Halla, M. & Turtola, E. (2000). Suspended soil as a source of potentially bioavailable phosphorus in surface runoff waters from clay soils. *Water Research*, 34(9), 2477–2482. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00419-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00419-4)
- Vannforskriften. (2006). *Forskrift om rammer for vannforvaltningen*. (FOR-2006-12-15-1446). Lovdata. <https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2006-12-15-1446>

| VEDLEGG

LCK 314

Chemical Oxygen Demand (COD)

DOC312.53.94012

15–150 mg/L O₂

LCK 314

Scope and application: For wastewater and process analysis.



Test preparation

Test storage

Storage temperature: 15–25 °C (59–77 °F)

Protect against light.

Before starting

In contrast to the classic COD Cuvette Test (COD classic), the HT-COD Test is characterized by a higher digestion temperature and shorter digestion time.

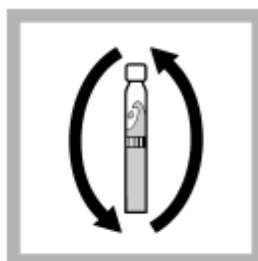
Users are advised to carry out a comparison with the COD classic, in order to be sure that the results obtained from their own samples when using the HT-COD are comparable to the standard.

Review safety information and expiration date on the package.

Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

Procedure



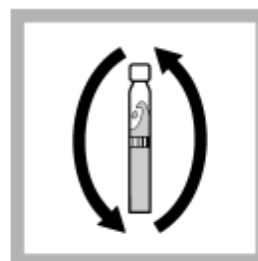
1. Invert a few times to bring the sediment into suspension.



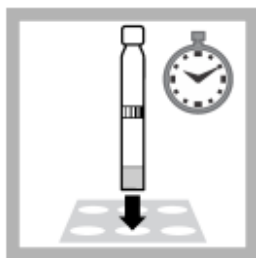
2. Carefully pipet **2.0 mL** of **sample**.



3. Close the cuvette, thoroughly clean the outside of the cuvette.

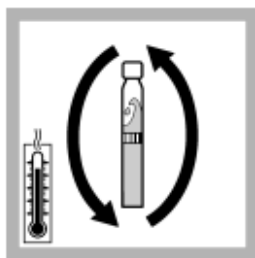


4. Invert.



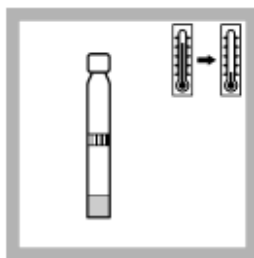
5. Heat in the thermostat.
COD classic: for **2 hours** at **148 °C (298.4 °F)**.

HT 200 S: in the standard program HT for **15 minutes**.



6. Remove the **hot** cuvette.
COD classic: Carefully invert **twice**.

HT 200 S: After the lock opens, carefully invert **twice**.



7. Allow to **cool** to room temperature.

COD classic: in a cooling rack.

HT 200 S: in the thermostat.



8. Thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

Note: *The sediment must be **completely settled** before evaluation is carried out.*



9. Insert the cuvette into the cell holder.

DR 1900: Go to

LCK/TNTplus methods.

Select the test, push **READ**.

Interferences

The method can be used for samples (or diluted samples) with chloride concentrations of up to 1500 mg/L.

A large excess of COD can cause result displays within the measuring range. It is advisable to carry out a plausibility check by making dilutions.

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

Summary of method

Oxidizable substances react with sulphuric acid and potassium dichromate solution in the presence of silver sulphate as a catalyst. Chloride is masked by mercury sulphate. The reduction in the yellow coloration of Cr^{6+} is evaluated.



HACH LANGE GMBH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf

Tel. +49 (0) 2 11 52 88-0
Fax +49 (0) 2 11 52 88-143

info-de@hach.com
www.hach.com

LCK 114

Chemical Oxygen Demand (COD)

DOC312.53.94003

150–1000 mg/L O₂

LCK 114

Scope and application: For wastewater, process analysis and soil.



Test preparation

Test storage

Storage temperature: 15–25 °C (59–77 °F)

Protect against light.

Before starting

In contrast to the classic COD Cuvette Test (COD classic), the HT COD Test is characterized by a higher digestion temperature and shorter digestion time.

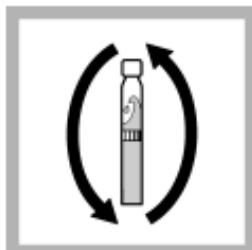
Users are advised to carry out a comparison with the COD classic, in order to be sure that the results obtained from their own samples when using the HT-COD are comparable to the standard.

Review safety information and expiration date on the package.

Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

Procedure



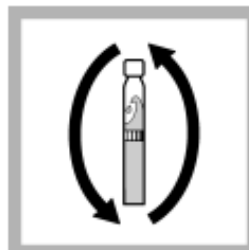
1. Invert a few times to bring the sediment into suspension.



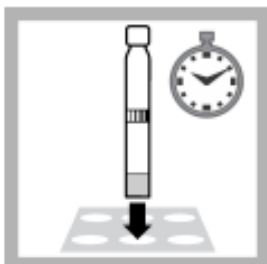
2. Carefully pipet 2.0 mL of sample.



3. Close the cuvette, thoroughly clean the outside of the cuvette.

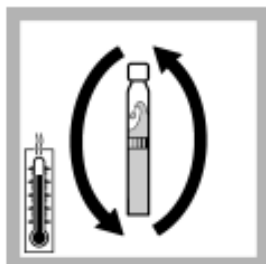


4. Invert.



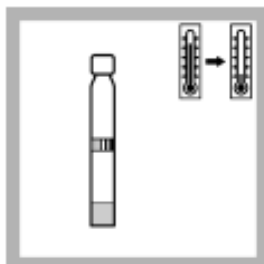
5. Heat in the thermostat.
COD classic: for 2 hours at 148 °C (298.4 °F).

HT 200 S: in the standard program HT for 15 minutes.



6. Remove the **hot** cuvette.
COD classic: Carefully invert twice.

HT 200 S: After the lock opens, carefully invert twice.



7. Allow to **cool** to room temperature.

COD classic: in a cooling rack.

HT 200 S: in the thermostat.



8. Thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

Note: The sediment must be **completely settled** before evaluation is carried out.



9. Insert the cuvette into the cell holder.

DR 1900: Go to

LCK/TNTplus methods.

Select the test, push **READ**.

Interferences

The method can be used for samples (or diluted samples) with chloride concentrations of up to 1500 mg/L.

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

Summary of method

Oxidizable substances react with sulphuric acid and potassium dichromate solution in the presence of silver sulphate as a catalyst. Chloride is masked by mercury sulphate. The green coloration of Cr^{3+} is evaluated.



HACH LANGE GMBH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf

Tel. +49 (0) 2 11 52 88-0
Fax +49 (0) 2 11 52 88-143

info-de@hach.com
www.hach.com

LCK 349 Phosphorus total / Phosphate ortho

DOC312.53.94021

0.05–1.50 mg/L PO₄-P, 0.15–4.50 mg/L PO₄ or 0.15–3.50 mg/L P₂O₅

LCK 349

Scope and application: For wastewater, drinking water, boiler water, surface water and process analysis.



Test preparation

Test storage

Storage temperature: 15–25 °C (59–77 °F)

pH/Temperature

The pH of the water sample must be between pH 2–10.

The temperature of the water sample and reagents must be between 15–25 °C (59–77 °F).

Before starting

ATTENTION—Important information for the evaluation!

Without hydrolysis, only the (dissolved) orthophosphate is measured. The result of the orthophosphate measurement can be expressed as: mg/L PO₄-P (e.g., process analysis), mg/L PO₄ (e.g., drinking water or boiler water analysis), mg/L P₂O₅ (e.g., soil analysis).

With hydrolysis, all of the phosphorus (Total-P, P_{total}) is measured. The result of the total phosphorus measurement can be expressed as: mg/L P_{total} = Display mg/L PO₄-P (e.g., for monitoring threshold values in wastewater), mg/L PO₄ (e.g., drinking water or boiler water analysis), mg/L P₂O₅ (e.g., soil analysis).

Inverting the cuvette after hydrolysis improves the reliability of the result.

Determination of orthophosphate: filtrate the sample before the analysis.

In case of not working at the right recommended temperature an incorrect result may be obtained.

Review safety information and expiration date on the package.

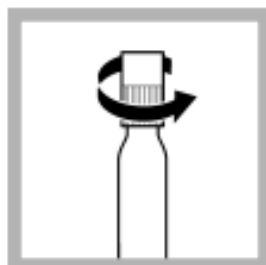
Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

Procedure total phosphorus



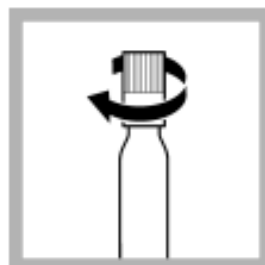
1. Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.



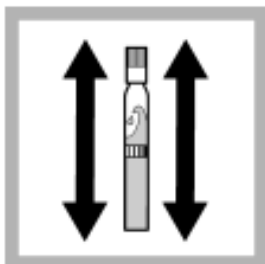
2. Unscrew the DosiCap Zip.



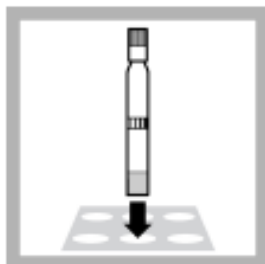
3. Carefully pipet 2.0 mL of sample.



4. **Immediately** screw the DosiCap Zip back on tight; fluting at the top.

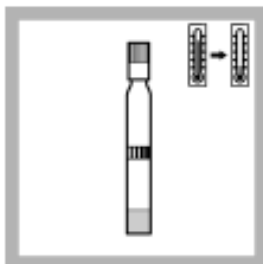


5. Shake vigorously.

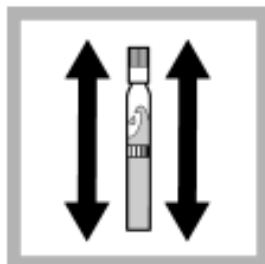


6. Heat in the thermostat.
HT 200 S: in the standard program HT for 15 minutes.

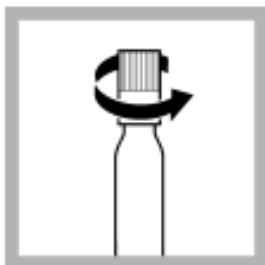
Thermostat:
for 60 minutes at 100° C
(212° F) or
for 30 minutes at 120° C
(248° F).



7. Allow to cool to room temperature.
NOTE: Check if the cap is still tight after cooling.



8. Shake vigorously.



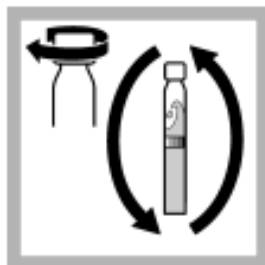
9. Unscrew the DosiCap Zip.



10. Pipet into the cooled cuvette: 0.2 mL Reagent B. Close Reagent B immediately after use.



11. Screw a grey DosiCap C on the cuvette.



12. Close the cuvette and invert a few times until the freeze-dried contents are completely dissolved.



13. After 10 minutes, invert a few more times, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



14. Insert the cuvette into the cell holder.
DR 1900: Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

Procedure orthophosphate



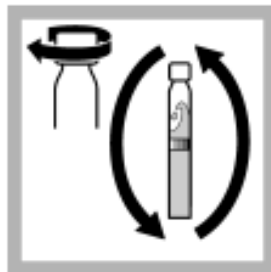
1. Carefully pipet 2.0 mL of sample.



2. Pipet 0.2 mL Reagent B. Close Reagent B immediately after use.



3. Screw a grey DosiCap C on the cuvette.



4. Close the cuvette and invert a few times until the freeze-dried contents are completely dissolved.



5. After 10 minutes, invert a few more times, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



6. Insert the cuvette into the cell holder. DR 1900: Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

Interferences

The ions listed in the table have been individually checked against the given concentrations and do not cause interference. The cumulative effects and the influence of other ions have not been determined.

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

Removal of interferences

If phosphonic acids are present the time for hydrolysis in the thermostat must be increased to 2 hours at 100°C in order to prevent low-bias results (refer to the determination of total phosphorus procedure).

Interference level	Interfering substance
5000 mg/L	SO ₄ ²⁻
2000 mg/L	Cl ⁻
1000 mg/L	K ⁺ , Na ⁺
500 mg/L	NO ₃ ⁻
250 mg/L	Ca ²⁺
100 mg/L	Mg ²⁺
50 mg/L	Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cd ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₂
5 mg/L	Sn ⁴⁺ , Hg ²⁺

Interference level	Interfering substance
2.5 mg/L	Ag ⁺ , Pb ²⁺
1 mg/L	Cr ³⁺
0.5 mg/L	Cr ⁶⁺

Summary of method

Phosphate ions react with molybdate and antimony ions in an acidic solution to form an antimonyl phosphomolybdate complex, which is reduced by ascorbic acid to phosphomolybdenum blue.



HACH LANGE GMBH
 Wilstätterstraße 11
 D-40549 Düsseldorf

Tel. +49 (0) 2 11 52 88-0
 Fax +49 (0) 2 11 52 88-143

info-de@hach.com
 www.hach.com

LCK 350 Phosphorus total / Phosphate ortho

2.0–20.0 mg/L PO₄-P, 6.0–60.0 mg/L PO₄ or 4.5–45.0 mg/L P₂O₅

LCK 350

Scope and application: For wastewater, drinking water, boiler water, surface water and process analysis.



Test preparation

Test storage

Storage temperature: 15–25 °C (59–77 °F)

pH/Temperature

The pH of the water sample must be between pH 2–10.

The temperature of the water sample and reagents must be between 15–25 °C (59–77 °F).

Before starting

ATTENTION—important information for the evaluation!

Without hydrolysis, only the (dissolved) orthophosphate is measured. The result of the orthophosphate measurement can be expressed as: mg/L PO₄-P (e.g., process analysis), mg/L PO₄ (e.g., drinking water or boiler water analysis), mg/L P₂O₅ (e.g., soil analysis).

With hydrolysis, all of the phosphorus (Total-P, P_{total}) is measured. The result of the total phosphorus measurement can be expressed as: mg/L P_{tot} = Display mg/L PO₄-P (e.g., for monitoring threshold values in wastewater), mg/L PO₄ (e.g., drinking water or boiler water analysis), mg/L P₂O₅ (e.g., soil analysis).

Inverting the cuvette after hydrolysis improves the reliability of the result.

Determination of orthophosphate: filtrate the sample before the analysis.

In case of not working at the correct recommended temperature an incorrect result may be obtained.

Review safety information and expiration date on the package.

Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

Procedure total phosphorus



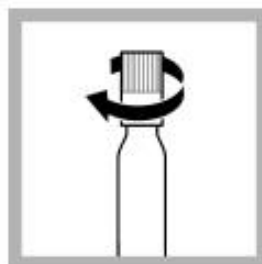
1. Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.



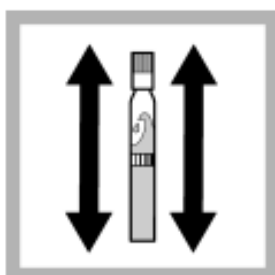
2. Unscrew the DosiCap Zip.



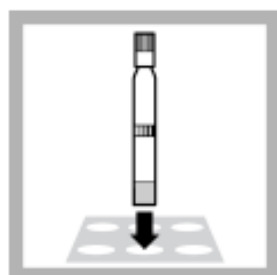
3. Carefully pipet 0.4 mL of sample.



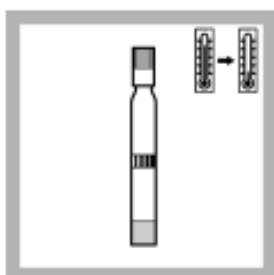
4. Immediately screw the DosiCap Zip back on **tight; fluting at the top.**



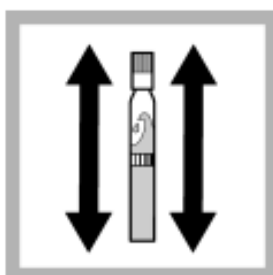
5. Shake vigorously.



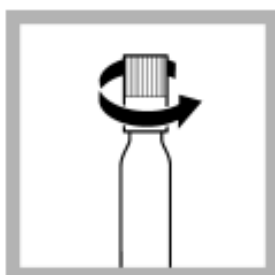
6. Heat in the thermostat.
HT 200 S: in the standard program HT for 15 minutes.
Thermostat:
for 60 minutes at 100° C (212° F) or
for 30 minutes at 120° C (248° F).



7. Allow to cool to room temperature.
NOTE: Check if the cap is still tight after cooling.



8. Shake vigorously.



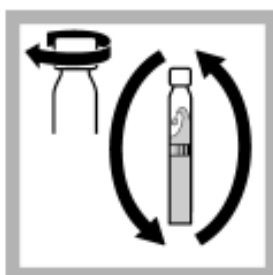
9. Unscrew the DosiCap Zip.



10. Pipet into the cooled cuvette: 0.5 mL Reagent B. Close Reagent B immediately after use.



11. Screw a grey DosiCap C on the cuvette.



12. Close the cuvette and invert a few times until the freeze-dried contents are completely dissolved.



13. After 10 minutes, invert a few more times, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



14. Insert the cuvette into the cell holder.
DR 1900: Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

Procedure orthophosphate



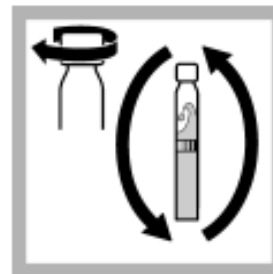
1. Carefully pipet 0.4 mL of sample.



2. Pipet 0.5 mL Reagent B. Close Reagent B immediately after use.



3. Screw a grey DosiCap C on the cuvette.



4. Close the cuvette and invert a few times until the freeze-dried contents are completely dissolved.



5. After 10 minutes, invert a few more times, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



6. Insert the cuvette into the cell holder.
DR 1900: Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

Interferences

The ions listed in the table have been individually checked against the given concentrations and do not cause interference. The cumulative effects and the influence of other ions have not been determined.

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

Removal of interferences

If phosphonic acids are present the time for hydrolysis in the thermostat must be increased to 2 hours at 100°C in order to prevent low-bias results (refer to the determination of total phosphorus procedure).

Interference level	Interfering substance
5000 mg/L	SO ₄ ²⁻
2000 mg/L	Cl ⁻
1000 mg/L	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺
500 mg/L	Mg ²⁺ , NO ₃ ⁻
50 mg/L	Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cd ²⁺ , Sn ⁴⁺ , NH ₄ ⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , SiO ₂
25 mg/L	Ag ⁺
10 mg/L	Cr ³⁺
5 mg/L	Cr ⁶⁺

Summary of method

Phosphate ions react with molybdate and antimony ions in an acidic solution to form an antimonyl phosphomolybdate complex, which is reduced by ascorbic acid to phosphomolybdenum blue.



HACH LANGE GMBH
Wilstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf

Tel. +49 (0) 2 11 52 88-0
Fax +49 (0) 2 11 52 88-143

info-de@hach.com
www.hach.com

Vedlegg V: Systea-metode for analyse av ammonium



EasyChem Methodology

Ammonia, by Discrete Analysis
Method EASY-NH3-350-01 rev 0
(Colorimetric, Automated, Phenate)

Revision Date:
Jan 27, 2010

Administration and production: Via Paduni, 2/A - 03012 ANAGNI (FR)
Tel. (+39) 0775.776058 - Fax 0775.772204
e mail: anagni@systea.it
Web site: <http://www.systea.it>



EasyChem Methodology

Ammonia, by Discrete Analysis Method EASY-NH3-350-01 rev 0 (Colorimetric, Automated, Phenate)

1.0 Scope and Application

1.1 This method is used for the determination of ammonia in drinking water, surface, and saline waters, as well as domestic and industrial wastes according to EPA Method 350.1

1.2 The Method Detection Limit (MDL) of this method is 0.3mg/L NH₃ as N. The applicable range of the method is 0.3-25 mg/L NH₃ as N. The range may be extended to higher or lower concentrations by sample dilutions, sample to reagent ratio changes, and larger or smaller flow cells.

1.3 This method is performance-based. The laboratory is permitted to omit any step or modify any procedure (e.g., to overcome interferences, to lower the cost of measurements), provided that all performance requirements in this method are met. Requirements for establishing method equivalency are given in Section 9.1.2.

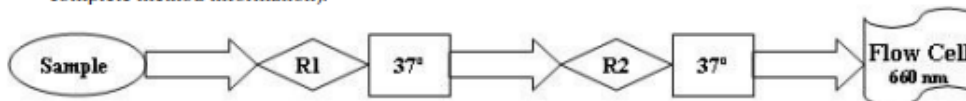
1.4 Each laboratory must demonstrate the ability to generate acceptable results using procedure in Section 9.0.

2.0 Summary of Method

2.1 The aqueous sample containing ammonia reacts with hypochlorite to form monochloramine. In the presence of excess hypochlorite, monochloramine reacts with phenol to give indophenol blue in an amount that is proportional to the ammonia concentration. The blue color is intensified with sodium nitroferricyanide. The absorbance is measured at 660 nm



2.2 A general overview of the Discrete Analyzer Operation is shown below (See section 17.0 for complete method information).





- 3.0 Definitions Definitions for terms used in this method are provided in Section 18.0.
- 4.0 Interferences
- 4.1 Calcium and magnesium ions may be present in concentration sufficient to cause precipitation. A proper complexing solution is added to prevent precipitation in river industrial waters and seawater.
- 4.2 Samples with background absorbance at the analytical wavelength may interfere. Filter turbid samples.
- 5.0 Safety
- 5.1 The toxicity or carcinogenicity of each analyte or reagent has not been precisely determined; however, each chemical should be treated as a potential health hazard. Exposure to these chemicals should be reduced to the lowest possible level. It is suggested that the laboratory perform personal hygiene monitoring of each analyst using this method and that the results of this be make available to the analyst.
- 5.2 The laboratory is responsible for maintaining a safe work environment and a current awareness file of OSHA regulations regarding the safe handling of the chemicals specified in this method. A reference file of Material Safety Data Sheets (MSDS's) should be available to all personnel involved in the analyses. Additional information on laboratory safety can be found in References 16.3-16.5.
- 5.3 The following chemicals used in this method may be highly toxic or hazardous and should be handled with extreme caution at all times. Consult the appropriate MSDS before handling.
- 5.3.1 Ammonium Sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (FW 132.15)
- 5.3.2 Phenol, Solid or Liquefied Phenol (88%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (FW 94.11)
- 5.3.3 Sodium Hydroxide NaOH (FW 40.00)
- 5.3.4 Dichloroisocyanuric acid sodium salt NaDDT $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ (FW 219.95)
- 5.3.5 Sodium Nitroferricyanide $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FW 297.97)
- 6.0 Equipment and Supplies
- 6.1 Equipment
- 6.1.1 EasyChem Analyzer
- 6.1.2 Computer for data collection
- 6.1.3 Printer
- 6.1.4 List of consumables used in this method are provided in Section 19.0.
- 7.0 Reagents and Standards Unless otherwise specified all chemicals should be of ACS grade or equivalent



7.1 List of Raw Materials

- 7.1.1 Ammonium Sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (FW 132.15)
- 7.1.2 DI Water (ASTM Type I or II)
- 7.1.3 Ethylenediamine tetraacetic acid, disodium salt dihydrate, EDTA $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FW 372.24)
- 7.1.4 Phenol, Solid or Liquefied Phenol (88%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (FW 94.11)
- 7.1.5 Sodium Hydroxide NaOH (FW 40.00)
- 5.3.6 Dichloroisocyanuric acid sodium salt NaDDT $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ (FW 219.95)
- 7.1.6 Sodium Nitroferricyanide $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FW 297.97)
- 7.1.7 Sodium potassium tartrate

7.2 Reagents Unless otherwise specified all chemicals should be of ACS grade or equivalent

7.2.1 Stock B - EDTA – Complexing

Disodium EDTA	5.0g
DI Water	to 100mL

To approximately 80mL of DI water dissolve the salts, mix and dilute to 100mL. The final pH should be 5.2 +/- 0.05. Adjust in case The solution is stable for 2 weeks

7.2.2 Stock C - Nitroferricyanide 0.05%

Sodium Nitroferricyanide	0.050g
DI Water	to 100mL

Dissolve the salts in 60ml of DI water, The solution increases its colour from transparent to dark. This is not significant for the efficiency of the reagents. The blank in the calibration is increase as much as the dark of the reagents. Prepare it freshly accordingly to your needs. Stable one week.



7.2.3 Stock A - Phenol

Phenol, Solid or Liquefied Phenol (88%), C ₆ H ₅ OH (FW 94.11)	8.3g
Sodium hydroxide	3.2g
DI Water	to 100mL

To approximately 80mL of DI water dissolve the salts, mix and dilute to 100mL. The solution is stable for 2 weeks.

7.2.4 Stock Sodium potassium tartrate.4H₂O 10% (for sea water)

Sodium potassium tartrate.4H ₂ O	10.0g
DI Water	to 100mL

To approximately 80mL of DI water dissolve the salts, mix and dilute to 100mL. The solution is stable for 2 weeks

7.2.3 R1 work- Complexing-Nitroferriyanide

Stock A phenol	6 ml
Stock B EDTA	6 ml
Stock C Nitroferriyanide	8 ml

Mix 6 mL of Stock A with 8 mL of Stock B and 8ml of stock C . Transfer in the EasyChem reagent bottle, stable 3 days, if kept in refrigerator when not in use.

7.2.3.1 For seawater use 10.0g Potassium Tartrate in place of Stock B EDTA.

7.2.4 R2- Sodium hypochlorite

Sodium hypochlorite 2-3%	Ready to use
--------------------------	--------------

If you don't have it ready dilute from a concentrate solution. Stable 2 days a 4°C.

7.3 Standards

7.3.1 Stock Standard, 1000mg/L

Ammonium Sulfate, dried at 110°C	4.7168g
DI water	to 1000mL

Dissolve 4.7168g of Ammonium Sulfate, dried at 110°C in about 600mL of DI water. Dilute to one liter with DI water and mix thoroughly.



- 7.3.2 Working Standard Solution A, 100mg/L
 1000 mg/L Stock Standard 10mL
 DI water to 100mL
 Dilute 10mL of 1000 mg/L Stock Standard A in a 100mL volumetric flask with DI water
- 7.3.3 Working Standard Solution B, 10mg/L
 100 mg/L Working Standard Solution A 10mL
 DI water to 100mL
 Dilute 10mL of 100 mg/L Working Standard A in a 100mL volumetric flask with DI water
- 7.3.4 Working calibrants may be prepared to cover the desired range by adding the appropriate amount of working standard solutions (Section 7.3.3) to 100mL volumetric flasks that contain approximately 80mL DI water. Dilute the solutions to 100mL with DI water. Prepare working calibration standards daily. See Table below for specific directions.

The following formula can be used to calculate the amount of stock (or working) calibrant to be used.

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

where:

C_1 = desired concentration (in mg/L) of working calibrant to be prepared

V_1 = final volume (in mL) of working calibrant to be prepared (generally 100mL)

C_2 = concentration (in mg/L) of stock (or working) calibrant

V_2 = volume (in mL) of stock (or working) calibrant to be used

Rearranging the equation to solve for V_2 yields:

$$V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2}$$

For example, to prepare a 1.0mg/L working calibrant from a 1000mg/L stock calibrant, use 0.1mL (100 μ L) of the stock calibrant in 100mL final volume.

$$V_2 = \frac{(1.0\text{mg/L})(100\text{mL})}{1000\text{mg/L}}$$

$$V_2 = 0.1\text{mL}$$

Add this amount of stock calibrant to the volumetric flask and then dilute to volume with the sampler wash solution.

Standard curves in desired ranges can be derived from the formula above or the table below.



11.0 Procedure

11.1 Instrument Configuration

- 11.1.1 Configure the EasyChem Discrete Analyzer according to the Operator's Manual, including computer, communication cables, etc.
- 11.1.2 Power On the analyzer using the power switch located on the back, bottom left corner.
- 11.1.3 Select EasyChem icon to open data acquisition software. When the system has been properly initialized a message box will display "Analyzer Ready".
- 11.1.4 Fill the wash water bottle with DI water; insert the wash tube into the bottle.
- 11.1.5 Close the peristaltic pump located on the right side of the analyzer, by pressing the pump plate upwards and screwing the plate knob.
- 11.1.6 Empty waste container.
- 11.1.7 Initiate filters auto zero function insuring all values fall into specified ranges. See Section 17.1.
- 11.1.8 Fill position 18: Water test and dilution reagent container with reagent water.
- 11.1.9 Perform water test as detailed in EasyChem Discrete Analyzer Operator's Manual to insure proper instrument functionality. All values should be consistently very low otherwise follow instruction detailed in Operator's Manual.
- 11.1.10 Fill reagent 1 and 2 containers as detailed in Section 7.0 and place in position specified in Ammonia Method.
- 11.1.11 Place all required standards (calibrants, QC, LCS, etc) into sample tray. Input information required by the data acquisition software such as concentrations, replicates.
- 11.1.12 Calibrate instrument by running the standards. The data acquisition system will then associate the concentrations with the instrument OD readings for each standard.
- 11.1.13 After an approved calibration has been obtained load the required samples into the sampler tray and perform analysis.
- 11.1.14 Check the pH at the final reaction. It should be at least 11. If necessary, add sodium hydroxide to the Stock EDTA Solution. The alkalinity of this solution depends on the age and purity of the chlorine source.
- 11.1.15 Precipitation following the addition of alkaline phenol may indicate poor reagent quality. Change the source of EDTA if necessary.



11.1.16 Precipitation following the addition of alkaline phenol may also occur if the samples being determined contain calcium and/or magnesium in amounts that exceed the capacity of the complexing EDTA. In such cases, increasing the amount of EDTA should alleviate the problem.

11.1.17 If the samples are preserved with acid, add extra sodium hydroxide to the Stock EDTA Solution to neutralize. Verify that the added sodium hydroxide will result in a normality equal to that of the acid in the preserved samples. Also, use the same normality acid to make the standards and carrier solution.

12.0 Data Analysis and Calculations

- 12.1 Prepare a calibration curve by plotting instrument readings (OD) against standard concentration. Compute sample concentration by comparing sample response with the standard curve.
- 12.2 Report only those values that fall between the lowest and the highest calibration standards. Samples exceeding the highest standard should be diluted and reanalyzed.

13.0 Method Performance

- 13.1 The method performance data are presented as method support data in Section 17.8. This data was generated according to Systea EasyChem Standard Operating Procedure 1.016 revision 28 and Method Easy Ammonia 349-01.

14.0 Pollution Prevention

- 14.1 Pollution prevention encompasses any technique that reduces or eliminates the quantity or toxicity of waste at the point of generation. Numerous opportunities for pollution prevention exist in the laboratory operation. The USEPA has established a preferred hierarchy of environmental management techniques that places pollution prevention as the management option of first choice. Whenever feasible, laboratory personnel should use pollution prevention techniques to address their waste generation. When wastes cannot be feasibly reduced at the source, recycling is the next best option.
- 14.2 The quantity of chemicals and standards purchased should be based on expected usage during its shelf life and disposal cost of unused material. Actual reagent and standard preparation volumes should reflect anticipated usage and reagent stability.
- 14.3 For information about pollution prevention that may be applicable to laboratories and research institutions, consult "Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction," available from the American Chemical Society's Department of Government Relations and Science Policy, 1155 16th Street N.W., Washington DC, 20036, 1-202-872-4477.

15.0 Waste Management

- 15.1 It is the laboratory's responsibility to comply with all federal, state, and local regulations governing waste management, particularly the hazardous waste identification rules and land disposal restrictions, and to protect the air, water and land by minimizing and controlling all releases from fume hoods and bench operations. Compliance with all sewage discharge permits and regulations is also required.
- 15.2 For further information on waste management, consult "The Waste Management Manual for laboratory Personnel," and "Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction," both

Vedlegg VI: Systea-metode for analyse av nitrat



EasyChem Methodology

Nitrate, Discrete Analysis

Method Easy-NO3-01 rev. 2

(Colorimetric, Automated, Hydrazine)

Revision Date:
March 12, 2009

Administration and production: Via Paduni, 2/A - 03012 ANAGNI (FR)
Tel. (+39) 0775.776058 - Fax 0775.772204
e mail: anagni@systea.it
Web site: <http://www.systea.it>



EasyChem Applications

Method EASY-NO3-01 rev. 2

Nitrate in Water and Wastewater

1.0 Scope and Application

1.1 This method is for use in the Environmental Protection Agency's data gathering and monitoring programs under the Clean Water Act, the Resource Conservation and Recovery Act, the Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act, and the Safe Drinking Water Act.

1.2 This method is performance-based. The laboratory is permitted to omit any step or modify any procedure (e.g., to overcome interferences, to lower the cost of measurements), provided that all performance requirements in this method are met. Requirements for establishing method equivalency are given in Section 9.1.2.

1.3 Each laboratory must demonstrate the ability to generate acceptable results using procedure in Section 9.1.2.

1.4 CASRN N Nitrogen 7727-37-9

2.0 Summary of Method

2.1 The automated procedure for the determination of nitrate utilized the reaction whereby nitrate is reduced to nitrite by an alkaline solution of hydrazine sulfate containing copper catalyst. The stream is then treated with sulfanilamide under acidic conditions to form a soluble dye which is measured colorimetrically. The final product measured represents the nitrite ion originally present plus that formed from the nitrate.

In order to determine nitrate levels, the nitrite alone must be subtracted from the total (nitrate+nitrite). This can be achieved by substituting distilled water for the copper, hydrazine and NaOH lines on the manifold. A separate calibration curve should be determined for nitrate plus nitrite and for nitrite alone.

3.0 Definitions

3.1 The definition and purposes below are specific to this method, but have been conformed to common usage as much as possible.

CWA	Clean Water Act
DI Water	Deionized Water
EPA	Environmental Protection Agency
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic Acid
CASRN	Chemical Abstracts Service Registry Number
CERCLA	Comprehensive Environmental Resource Compensation Liability Act
IPR	Initial Precision and Recovery
MDL	Method Detection Limit
MS	Matrix Spike
MSD	Matrix Spike Duplicate
MSDS	Material Safety Data Sheets



NIST	National Institute of Standards and Technology
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
QC	Quality Control
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
SWDA	Safe Water Drinking Act

4.0 Interferences

- 4.1 Particulates create an interference, samples may be prefiltered.
- 4.2 Chloride, sulfide, ferric ion and phosphate ion interfere.

5.0 Safety

5.1 The toxicity or carcinogenicity of each analyte or reagent has not been precisely determined; however, each chemical should be treated as a potential health hazard. Exposure to these chemicals should be reduced to the lowest possible level. It is suggested that the laboratory perform personal hygiene monitoring of each analyst using this method and that the results of this be made available to the analyst.

5.2 This method does not address safety issues associated with its use. The laboratory is responsible for maintaining a safe work environment and a current awareness file of OSHA regulations regarding the safe handling of the chemicals specified in this method. A reference file of material safety data sheets (MSDS's) should be available to all personnel involved in the analyses. Additional information on laboratory safety can be found in References 16.4-16.6.

5.3 List of Raw Materials	Safety Classification
Unless otherwise specified all chemicals should be of ACS grade or equivalent	
5.3.1 Cupric Sulfate (CuSO ₄ .5H ₂ O)	--
5.3.2 Hydrazine sulfate (N ₂ H ₆ SO ₄)	toxic
5.3.3 N-1-napthylethylenediamine dihydrochloride, C ₁₂ H ₁₄ N ₂ .2HCl	harmful
5.3.4 Phosphoric acid, conc., H ₃ PO ₄	corrosive
5.3.5 Potassium nitrate, KNO ₃	toxic
5.3.6 Sulfanilamide, C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	--
5.3.7 Sodium Hydroxide, NaOH	corrosive

6.0 Equipment and Supplies

- 6.1 Equipment
 - 6.1.1 EasyChem analyzer
 - 6.1.2 Computer for data collection
 - 6.1.3 Printer

6.2 Consumables



ISO 9001:2008 273
Certificate number AJAEU/10/12116

P/N	Description	Sales unit	Estimated consumption
CUP-EASY-01	SAMPLE CUPS 2.0 MI	Pk/500	500 test
E/F25	FILTERS - SAMPLE PROBE CLEANER	Pk/25	1 pk per month
E/R18	REAGENT BOTTLES	Pk/18	1 pk 6 months
E/RZ24	REACTION TUBES	Pk/100	2400 test
E/T25	STOPPER - REAGENT BOTTLES	Pk/25	1 pk per month
E/K01	TUBE KIT	EA/Unità	yearly
E/K02	PROBES KIT	EA/Unità	yearly
E/LA01	SOURCE LAMP ASSEMBLY	EA/Unità	yearly
562-3050-X1	SILICONE TUBE 2 x 4 MM	Mt.	5 mt per year

7.0 Reagents and Standards

7.1 Reagents

7.1.1 Sodium Hydroxide 0.4N stock

Sodium Hydroxide 8g
DI water to 500mL

Dissolve 8g of NaOH in approximately 250mL of DI water. Allow to dissolve and to cool then bring to volume and transfer in a plastic bottle. Stable.

Note:

- 1) When first prepared, test the working reductor solution for efficient reduction capacity. Run both a nitrite and nitrate standard (10.0mg/L). If the apparent nitrate concentration is much lower than the nitrite concentration, adjust the working reductor solution by 0.5mL aliquot additional of the stock hydrazine solution until the two standards are equal. If too much stock hydrazine solution is added, the nitrite will appear lower than the nitrate.
- 2) Prepare the stock solutions for Hydrazine and Cupric sulfate as described below

7.1.2 Cupric Sulfate Stock 0.05 % stock

Cupric Sulfate 0.05g
DI water to 100mL

Dissolve 0.05g of cupric sulfate in distilled water and dilute to 100mL. Stable one month.

• RI WORK SOLUTION

-Cupric Sulfate Stock 0.05 % stock 5 ml
DI water qb 100 ml



Dilute 5 ml of cupric sulfate stock 0.05% to 100 ml distilled water. Stable .

7.1.3 Hydrazine Sulfate 0.6 % stock

Hydrazine Sulfate	0.6g
DI water	to 100mL

Dissolve 0.6g of hydrazine sulfate in 80mL of DI water. Dilute to 100mL.
This solution is stable for 1 weeks if stored in a tightly stoppered amber bottle.

• **R2 WORK SOLUTION**

Hydrazine Sulfate 0.6% stock	20 ml
Sodium hydroxide 0.4 N	to 100mL

Dilute 20 ml of hydrazine stock to 100 ml by NaOH 0.4N.
Stable 2 days.

* **R2 WORK SOLUTION FOR LOW LEVEL (up to 2ppm as N-NO3)**

Hydrazine Sulfate 0.6% stock	40 ml
Sodium hydroxide 0.4 N	to 100mL

**Dilute 40 ml of hydrazine stock to 100 ml by NaOH 0.4N.
Stable 2 days.**

• **R3 – Color reagent**

Sulfanilamide	1.0g
Hydrochloric Acid, conc.	5mL
N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride	0.1g
DI water	to 100mL

To approximately 75mL of DI water add 5mL concentrated hydrochloric acid and 1.0g of sulfanilamide. Dissolve completely. (Heat if necessary.) Add 0.1g N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride and dissolve. Dilute to 100 ml with DI water. Store in a cold, dark place. Stability:one month.

7.2 Standards

7.2.1 Stock Standard A, 100mg N/L

Potassium nitrate	0.7218g
DI water	to 1000mL

Dissolve 0.7218g of potassium nitrate in DI water and dilute to one liter. Store in a dark bottle.

11.1 Sample analysis

11.1.1 Detailed instructions are explained in the EasyChem operation manual

11.2 Following is a summary of the set up procedure

11.2.1 Prepare standards and reagents

11.2.2 Place standards and reagents in EasyChem instrument

11.2.3 Choose appropriate analysis

11.2.4 Set up tray protocol

11.2.5 Analyze samples

12.0 Data Analysis and Calculations

12.1 Report results to three significant figures for nitrate and/or nitrite concentrations above the MDL. Don not report results below the MDL unless required by the permitting authority or in the permit.

13.0 Method Performance

Note: the above performance specifications were developed with the exclusive use of genuine Systea parts and consumables.

14.0 Pollution Prevention

14.1 Standards should be prepared in volumes consistent will laboratory use to minimize the volume of expired standards to be disposed.

Vedlegg VII: Systea-metode for analyse av TP og Ortho-P



EasyChem Methodology

Ortho-Phosphate, by Discrete Analysis

Method EASY PO4- 365.1 rev 1

(Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)

Revision Date:
March 1, 2009

Administration and production: Via Paduni, 2/A - 03012 ANAGNI (FR)
Tel. (+39) 0775.776058 - Fax 0775.772204
e mail: anagni@systea.it
Web site: <http://www.systea.it>



ISO 9001:2008 273
Certificate number AJAEU/10/12116

EasyChem Methodology

Ortho-Phosphate, by Discrete Analysis Method EASY Phosphate 365.1 rev 1 (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)

1.0 Scope and Application

1.1 This method is used for the determination of ortho-phosphate in drinking water, surface, and saline waters, as well as domestic and industrial wastes according to USEPA Method 365.1 (Reference Section 16.1).

1.2 This method is for use in the Environmental Protection Agency's data gathering and monitoring programs under the Clean Water Act, the Resource Conservation and Recovery Act, the Comprehensive Environmental Response Compensation and liability Act, NELAC, and the Safe Drinking Water Act.

1.3 The Method Detection Limit (MDL) of this method is 0.01-mg/L ortho-phosphate as phosphorous. The applicable range of the method is 0.01-2.0 mg/L ortho-phosphate as phosphorous. The range may be extended to higher or lower concentrations by sample dilutions, sample to reagent ratio changes, and larger or smaller flow cells.

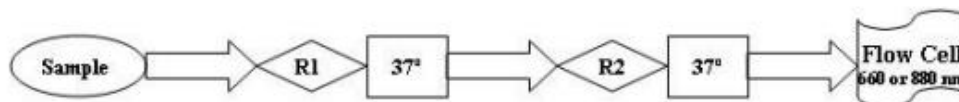
1.4 This method is performance-based. The laboratory is permitted to omit any step or modify any procedure (e.g., to overcome interferences, to lower the cost of measurements), provided that all performance requirements in this method are met. Requirements for establishing method equivalency are given in Section 9.1.2.

1.5 Each laboratory must demonstrate the ability to generate acceptable results using procedure in Section 9.0.

2.0 Summary of Method

2.1 The aqueous sample containing ortho-phosphate is mixed with sulfuric acid, ammonium molybdate and antimony potassium tartrate to form antimony-1, 2-phosphorous molybdenum acid. This complex is then reduced by ascorbic acid to give a blue heteropoly acid (molybdenum blue). The absorbance of the formed blue complex, which is proportional to the concentration of ortho-phosphate, is measured at 660 nm or 880 nm.

2.2 A general overview of the Discrete Analyzer Operation is shown below (See section 17.0 for complete method information).





3.0 Definitions

Definitions for terms used in this method are provided in Section 18.0.

4.0 Interferences

4.1 High concentrations of iron and copper can cause precipitation of and loss of phosphorus.

4.2 Samples with background absorbance at the analytical wavelength may interfere.

5.0 Safety

5.1 The toxicity or carcinogenicity of each analyte or reagent has not been precisely determined; however, each chemical should be treated as a potential health hazard. Exposure to these chemicals should be reduced to the lowest possible level. It is suggested that the laboratory perform personal hygiene monitoring of each analyst using this method and that the results of this be made available to the analyst.

5.2 The laboratory is responsible for maintaining a safe work environment and a current awareness file of OSHA regulations regarding the safe handling of the chemicals specified in this method. A reference file of Material Safety Data Sheets (MSDS's) should be available to all personnel involved in the analyses. Additional information on laboratory safety can be found in References 16.3-16.5.

5.3 The following chemicals used in this method may be highly toxic or hazardous and should be handled with extreme caution at all times. Consult the appropriate MSDS before handling.

5.3.1 Ammonium Molybdate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5.3.2 Antimony Potassium Tartrate, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

5.3.3 Ascorbic Acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

5.3.4 Potassium Dihydrogen Phosphate, KH_2PO_4

5.3.5 Sulfuric Acid conc., H_2SO_4

6.0 Equipment and Supplies

6.1 Equipment

6.1.1 EasyChem Analyzer

6.1.2 Computer for data collection

6.1.3 Printer

6.1.4 List of consumables used in this method are provided in Section 19.0.

6.1.5 Reagents and Standards Unless otherwise specified all chemicals should be of ACS grade or equivalent



ISO 9001:2008 273
Certificate number AJAEU/10/12116

7.1	List of Raw Materials	Safety Classification
7.1.1	Ammonium Molybdate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	harmful
7.1.2	Antimony Potassium Tartrate, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	toxic
7.1.3	Ascorbic Acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	--
7.1.4	Potassium Dihydrogen Phosphate, KH_2PO_4	--
7.1.5	Sulfuric Acid conc., H_2SO_4	Corrosive
7.2	Reagents	Unless otherwise specified all chemicals should be of ACS grade or equivalent
7.2.1	Molybdate Stock Solution	
	Ammonium Molybdate	4g
	(Sodium molybdate	2.22g) alternative to preserve ammonia
	pollution for low range	
	DI water	to 100mL
	Dissolve 4g of ammonium molybdate in 75 mL DI water and mix thoroughly and dilute to 100mL with DI water. Transfer to a light-resistant polyethylene container. Stable for as long as the solution remains clear and colorless approximately a week. In general, the solution remains stable for longer. Check if it is clear and colorless.	
7.2.2	Sulfuric Acid (5N) Stock Solution	
	Sulfuric Acid (Conc.)	14ml
	DI water	to 100mL
	Slowly add 14ml of sulfuric acid to 70 mL of DI water. Let cool and dilute to 100ml. Transfer to a glass container. Solution should be stable until used up.	
7.2.3	Antimony Stock Solution	
	Antimony Potassium Tartrate	0.3g
	DI water	to 100mL
	Dissolve 0.3g of antimony potassium tartrate in 75 mL DI water; mix and dilute to 100mL with DI water. Transfer to a light-resistant container at 4°C. Stable for approximately 4 weeks.	
7.2.4	R1 - Working Reagent	
	Molybdate Stock	15mL
	Sulfuric Acid (5N) Stock	50mL
	Antimony Stock	5mL
	Mix 15mL of Molybdate Stock with 50mL of Sulfuric Acid, mix and allow cooling; add 5 ml of Antimony Stock, mixing toughly and transfer to an EasyChem Reagent Container. Stable as long as solution is clear and colorless.	
7.2.5	R2 -Ascorbic Acid Solution	



Ascorbic Acid 1.8 g
DI water to 100 mL
Dissolve 1.8g of ascorbic acid in 40mL of DI water. Dilute to 100mL with DI water. Transfer solution to an EasyChem Reagent Container. *Stable as long as clear and colorless.*

7.3 Standards

7.3.1 Stock Standard, 1000mg/L

Potassium Dihydrogen Phosphate 4.395g
DI water to 1000mL
Dissolve 4.395g of Potassium Dihydrogen Phosphate in about 600mL of DI water. Dilute to one liter with DI water and mix thoroughly. *Stable as long as clear and colorless. Dilutions are stable for 1 week.*

7.3.2 Working Standard Solution A, 100mg/L

1000 mg/L Stock Standard 10mL
DI water to 100mL
Dilute 10mL of 1000 mg/L Stock Standard A in a 100mL volumetric flask with DI water

7.3.3 Working Standard Solution B, 10mg/L

100 mg/L Working Standard Solution A 10mL
DI water to 100mL
Dilute 10mL of 100 mg/L Working Standard A in a 100mL volumetric flask with DI water

7.3.4 Working calibrants may be prepared to cover the desired range by adding the appropriate amount of working standard solutions (Section 7.3.3) to 100 mL volumetric flasks that contain approximately 80 mL DI water. Dilute the solutions to 100 mL with DI water. Prepare working calibration standards daily. See Table below for specific directions.



The following formula can be used to calculate the amount of stock (or working) calibrant to be used.

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

where:

C_1 = desired concentration (in mg/L) of working calibrant to be prepared

V_1 = final volume (in mL) of working calibrant to be prepared (generally 100mL)

C_2 = concentration (in mg/L) of stock (or working) calibrant

V_2 = volume (in mL) of stock (or working) calibrant to be used

Rearranging the equation to solve for V_2 yields:

$$V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2}$$

For example, to prepare a 1.0mg/L working calibrant from a 1000mg/L stock calibrant, use 0.1mL (100 μ L) of the stock calibrant in 100mL final volume.

$$V_2 = \frac{(1.0\text{mg/L})(100\text{mL})}{1000\text{mg/L}}$$

$$V_2 = 0.1\text{mL}$$

Add this amount of stock calibrant to the volumetric flask and then dilute to volume with the sampler wash solution.

Standard curves in desired ranges can be derived from the formula above or the tables below.

The following table provides the quantity of secondary standard necessary to prepare working standards of the specified concentration.



10.2 Calibration should include a minimum of 4 standards and a blank. The linear correlation coefficient (r^2) should be greater than 0.995.

10.3 Prepare standard curve by plotting instrument response against concentration readings. A calibration curve may be fitted to the calibration standards response data using the computer. Acceptance or control limits should be established using the difference between the measured reading of the calibration standards and the “true” value concentration.

10.4 After the calibration has been accomplished, it must be verified by the analysis of a suitable Quality Control Sample (QCS). If measurement exceeds the certified range of the QCS value the analysis should be terminated and the instrument recalibrated. The new calibration must be verified before continuing analysis. Periodic reanalysis of the QCS is recommended as a continuing calibration check.

11.0 Procedure

11.1 Instrument Configuration

11.1.1 Configure the EasyChem Discrete Analyzer according to the Operator’s Manual, including computer, communication cables, etc.

11.1.2 Power On the analyzer using the power switch located on the left bottom back corner.

11.1.3 Select EasyChem icon to open data acquisition software. When the system has been properly initialized a message box will display “Analyzer Ready”.

11.1.4 Fill the wash water bottle with DI water; insert the wash tube in the bottle.

11.1.5 Close the peristaltic pump located on the bottom right side of the analyzer, by pressing the pump plate upwards and screwing the plate knob.

11.1.6 Empty waste container.

11.1.7 Initiate filters auto zero function insuring all values fall into specified ranges. See Section 17.1.

11.1.8 Fill position 18-reagent container with reagent water.

11.1.9 Perform water test as detailed in EasyChem Discrete Analyzer Operator’s Manual to insure proper instrument functionality. All values should be consistently very low otherwise follow instruction detailed in Operator’s Manual.

11.1.10 Fill reagent 1 and 2 container as detailed in Section 7.0 and place in position specified in Ortho Phosphate Method.

11.1.11 Place all required standards (calibrants, QC, LCS, etc) into sample tray. Input information required by the data acquisition software such as concentrations, replicates.

11.1.12 Calibrate instrument by injecting the standards. The data acquisition system will then associate the concentrations with the instrument OD readings for each standard.

11.1.13 After an approved calibration has been obtained load the required samples into the sampler tray and perform analysis

11.2 Method Parameters

Standard Sensitivity	20 mm Path Length Flowcell	0.005 to 2.0 ppm PO ₄ – P	See Section 17.2 through 17.5
High Sensitivity	10 mm Path Length Flowcell	0.010 to 5.0 ppm PO ₄ – P	See Section 17.9
Ultra Low Sensitivity	40 mm Path Length Flowcell	1 to 100 ppb PO ₄ – P	See Section 17.10



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway