



Norges miljø- og  
biovitenskapelige  
universitet

**Masteroppgave 2022 30 stp**  
RealTek

# **Utvikling og vurdering av virtuelle sensorer for Søndre Follo Renseanlegg**

Development and Assessment of Virtual Sensors  
for South Follo Wastewater Treatment Plant

**Ramanan Manoharan**  
Vann- og Miljøteknikk

## Innhold

Abstract .....	3
Sammendrag.....	4
1. Introduksjon .....	5
2. Bakgrunn og teori.....	6
2.1. Bakgrunn for overvåkning og kontroll av SFR .....	6
Søndre Follo Renseanlegg .....	6
Forskrift .....	7
2.2. Bakgrunn for tematikk .....	8
Fosfor.....	8
Nitrogen.....	8
Eutrofiering.....	8
KOF – Kjemisk oksygenforbruk.....	8
Utvikling av virtuelle sensorer.....	8
2.3. Dagens kunnskapsnivå og tidligere forsøk.....	9
3. Metode.....	10
3.1. Overordnet metode for masterprosjekt.....	10
3.2. Metode for innsamling av data.....	11
3.3. Metode for vannkjemiske analyse .....	13
Lagring av prøver og analyse av forurensingsparametere .....	13
3.4. Metode for behandling av data og utvikling av virtuelle sensorer .....	15
4. Resultater.....	17
4.1. Resultater for innløp.....	17
KOF regresjonskurve .....	18
TP regresjonskurve .....	19
OP regresjonskurve .....	19
NH4 regresjonskurve.....	20
Korrelasjon og algoritme .....	20
4.2. Resultater for utløp.....	21

KOF regresjonskurve .....	21
TP regresjonskurve .....	22
OP regresjonskurve .....	23
NH4 regresjonskurve .....	23
Korrelasjon og algoritme .....	24
5. Diskusjon.....	25
5.1. Tolking av resultater .....	25
5.2. Vurdering av metode og feilkilder .....	26
5.3. Resultat- og metodevurderings verdi for bruk av virtuelle sensorer i SFR .....	26
5.4. Oppsummering.....	27
6. Konklusjon og videre arbeid .....	28
Referanser .....	29
Vedlegg .....	30
Orthophosphate.....	30
Method description.....	30
Reagents preparation.....	30
List of substances .....	30
Working reagents .....	32
Standard .....	34
Index of revisions .....	38
Standard Operation Procedure – SOP – for Systeas EasyChem .....	39
Ammonia.....	44
Method description .....	44
Reagents preparation .....	44
List of substances .....	44
Working reagents.....	46
Standard .....	47
Making instructions .....	47
Making instructions .....	47

## Abstract

Control of water quality for pollution parameters is largely based on manual analyses. This can be very costly and time consuming. If there is an automation process, then it will save both time and money. There are already physical real-time sensors for simpler parameters, but pollution parameters such as KOF, N and P are very expensive, and these sensors are not necessarily accurate. To develop this automation process, we came up with developing "virtual sensors". Virtual sensors are based on algorithmic models developed by collecting water samples that are used for data points for an estimation model. If this model has a satisfactory correlation, then one can use the algorithm to estimate the pollution parameters.

In our starting point, they took the equivalent for every hour on a weekday or every other hour for a weekend. The samples were collected from the inlet and outlet to SFR (Søndre Follo Wastewater Treatment Plant). 6 test days were performed, where 5 of them were on a weekday and one collected samples during a weekend. This means that it was approx. over 100 data points for both inlet and outlet. The samples were analysed for  $\text{NH}_4^+$  (ammonium), TOF (total oxygen consumption), filtered and total KOF, Ortho-P, TP (total P), pH, turbidity, conductivity and TSS (total suspended matter). The data set was then processed statistically to test the correlations between the water parameters, which were then presented in the form of regression models.

The result turned out to be medium suitable for the inlet and medium to well suited for the outlet. The regression models for  $\text{NH}_4$  were best presented and could best be based on a parameter, ie pH. It makes sense since  $\text{NH}_4$  is a base. For Ortho-P and KOF, on the other hand, there was a high medium correlation in both outlet and inlet. It can be considered to develop better if a larger quantitative collection of data had been performed. This would most likely have created a better correlation and more of an accurate estimation curve.

The aim of this thesis is to develop a tool that estimates pollution parameters with low uncertainty and that is cost-effective and less time-consuming. For further work, I recommend a more quantity of intercourse with samples over a longer period. Furthermore, there is still potential to develop the models from this experiment.

## Sammendrag

Kontroll av vannkvalitet for forurensningsparametere baserer mye på manuelle analyser. Dette kan være veldig kostbart og tidskrevende. Dersom det finnes det automatiseringsprosess så vil det spare både tid og penger. Det allerede finnes fysiske sanntidssensorer for enklere parametere, men forurensningsparametere som KOF, N og P er det veldig kostbart og nødvendigvis er ikke disse sensorene noe nøyaktige. For å utvikle denne automatiseringsprosessen så kom man opp med å utvikle «virtuelle sensorer». Virtuelle sensorer baserer seg på algoritmiske modeller utviklet ved å samle inn vannprøver som brukes til datapunkter for en estimeringsmodell. Dersom denne modellen har en tilfredsstillende korrelering så kan man benytte algoritmen til å estimere forurensningsparametere.

I vårt utgangspunkt så tok man tilsvarende for hver time i en ukedag eller hver andre time for i en helg. Prøvene ble samlet fra innløpet og utløpet til SFR (Søndre Follo Renseanlegg) Det ble utført 6 prøvedager, hvor 5 av dem var på en ukedag og den ene samlet prøver i løpet av en helg. Det vil at det ble ca. over 100 datapunkter for både innløp og utløp. Prøvene ble analysert for  $\text{NH}_4^+$  (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 vannparameterne, som så ble presentert i form av regresjonsmodeller.

Resultatet viste seg å være middels egnet for innløpet og middels til godt egnet for utløpet. Regresjonsmodellene for  $\text{NH}_4$  ble best framvist og kunne best basere seg på en parameter, altså pH. Det gir jo mening ettersom  $\text{NH}_4$  er en base. For Ortho-P og KOF derimot så ble det høy middels korrelering i både utløp og innløp. Det kan vurderes å utvikle bedre dersom en større kvantitativ samling av data hadde blitt utført. Dette hadde mest sannsynlig skapt en bedre korrelasjon og mer en nøyaktig estimeringskurve.

Målet med denne oppgaven er å utvikle et verktøy som estimerer forurensningsparametere med lav usikkerhet og som er kostnadseffektiv og mindre tidskrevende. For videre arbeid anbefaler jeg en mer kvantitativ samling med prøver over en lengre periode. Videre er det fortsatt potensial til å utvikle modellene fra dette forsøket.

# 1. Introduksjon

Forurensing av Oslofjorden har vært en av hovedsakene som fikk fart i renseanleggutbyggingen. Hovedfokuset for rensing av avløpsvann har derfor vært (Ødegård, 2014). Til tross for de strenge utslippstiltakene som har trådt inn i Oslofjorden så viser en rapport fra NIVA (Eli Rinde, 2021) viser at oppvekstområder for fisk og smådyr blir borte. Hovedfokuset for rensing av avløpsvann har vært fjerning av fosfor. Med nok fosfor og nitrogen vil det skape algeoppblomstring gjennom eutrofiering og nedbrytning av disse algene vil være skadelig for akvatisk liv.

Per dags dato så finnes dags dato finnes det ikke noen sensorer som kan måle fosfor og nitrogen i vann, slik at man kunne ha en effektiv metode å måle. Måten vannkvalitet blir kontrollert baserer seg mye på manuelle analyser. Det kan være kostbart og tidskrevende, og det er et stort potensial for automasjonsmålinger. I utgangspunktet så vil sanntidssensorer være essensielt å utnytte. De viktigste forurensningsparameterne er N(nitrogen), P(fosfor) og KOF (kjemisk oksygenforbruk). I dagens situasjon så er sensorer for disse parameterne veldig kostbare og nødvendigvis heller ikke så nøyaktige.

En prøvetaker samlet vannprøver i tilsvarende for hver time i en ukedag eller hver andre time for en helg. Prøvene ble samlet fra innløpet og utløpet til SFR (Søndre Folle Renseanlegg), så vårt utgangspunkt innebærer spillvann som både blitt behandlet og ikke behandlet.

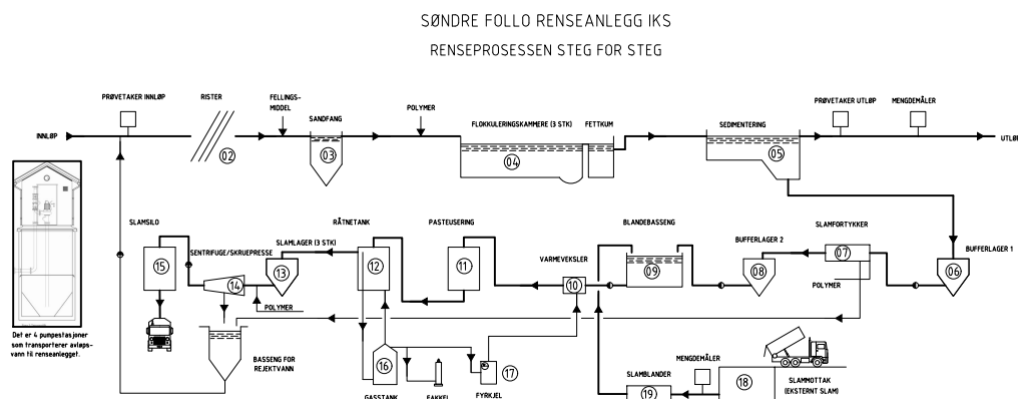
Virtuelle sensorer innebærer algoritmer fra modeller for korrelasjon utviklet på bakgrunn av lab analyser av vannkvalitetsparameterne. Hvis det konkluderes at korrelasjonsmodellen er akseptabel, så kan man motta målinger fra mer konvensjonelle og rimeligere sensorer til å estimere vannkvalitetsparameterne. Målet med dette prosjektet er å utvikle såkalte «virtuelle sensorer».

## 2. Bakgrunn og teori

### 2.1. Bakgrunn for overvåking og kontroll av SFR

#### Søndre Follo Renseanlegg

Søndre Follo renseanlegg (SFR) renser avløpsvann fra Vestby og Ås kommune som tilsvarer ca. 30 000 personer, samt med å behandle slam fra Frogn og Nesodden kommune. Renset avløpsvann slippes ut i Oslofjorden mellom Vestby kommune og Hurumlandet ca. 500 meter ut fra kysten på 35 meters dyp (SØNDRE FOLLO RENSEANLEGG IKS, 2022). Basert på en rapport fra Statsforvalteren fra 2020 så har SFR gjenvunnet 204.5 kg fosfor i årlig basis (Strømme, 2021). SFR følger en utslippstillatelse fra Fylkesmannen, hvor det er stilt krav til renseseffekt og tillatt utslippsmengde for ulike stoffer, herunder stoffer som fosfor, nitrogen, og organiske stoffer. I følge § 13-7 og § 14-2 i forurensingsforskriften så er et krav om å rens 90% av total fosfor i avløpsvann (Forurensningsforskriften, 2022) og SFR hadde en renseseffekt på 94.56% (Haraldsen, 2019). Renseprosessen for nitrogen derimot har reduseringkrav på 70%



Flytskjemaet viser rensesprosessen til SFR. Avløpsvannet føres inn til 4 pumpestasjoner og årlig basis så behandles ca. 3 millioner m<sup>3</sup> avløpsvann. Det 12. steget viser en råtnetanker, hvor det foregår en biologisk rensesprosess (SØNDRE FOLLO RENSEANLEGG IKS, u.å).. Her vil mesteparten av nitrogenfjerningen oppstå, både vil man finne organisk bundet N, NH<sub>4</sub> og NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> i det rensede avløpet (Ødegård, 2014, p. 128).

## Forskrift

Vannet som blir sluppet fra SFR har omfattende betydning på kvaliteten på siden det inneholder høyere konsentrasjoner med fosfor og nitrogen. Helt siden 70-tallet så har det vært iverksatt strenge krav om utslipp. Forurensning av Oslofjorden var viktig grunn for renseanleggutbygningen oppsto i 1970-tallet. (Ødegård, 2014). SFR slipper ut det rensede avløpsvannet ut til Oslofjorden. I vedlegg 1 fra kapittel 11 i forurensingsforskriften så står det:

*Statlige forurensningsmyndigheter skal registrere en vannforekomst som et følsomt område dersom den faller inn under en av gruppene nedenfor:*

*naturlige innsjøer, andre ferskvannsføremøster, elvemunninger, fjorder og andre sjøområder som er eutrofe, eller som på kort tid kan bli eutrofe dersom det ikke treffes beskyttende tiltak. Det kan tas hensyn til forholdene nedenfor når det undersøkes hvilke næringsstoffer som skal reduseres ved ytterligere rensing:*

*elvemunninger, viker, fjorder og andre sjøområder som har dårlig vannutskifting, eller som mottar store mengder næringsstoffer. Utslipp fra lite omfattende tettbebyggelse er i alminnelighet av liten betydning i slike områder, men når det gjelder omfattende tettbebyggelse, skal fosfor og/eller nitrogen fjernes med mindre det påvises at fjerning ikke vil ha noen innvirkning på eutrofieringen.*

Fra en rapport fra Haraldsen, 2019 så har SFR oppnådd kravene for renseeffekt av forurensningsparameterne. Forurensingsforskriften har følgende reduseringskrav for rensing av fosfor og nitrogen:

### *§ 14-2. Definisjon av rensegrad*

- c. Fosforfjerning: En renseprosess der fosformengden i avløpsvannet reduseres med minst 90% av det som blir tilført renseanlegget.*
- d. Nitrogenfjerning: En renseprosess der nitrogenmengden i avløpsvannet reduseres med minst 70% av det som blir tilført renseanlegget.*



## 2.2. Bakgrunn for tematikk

### Fosfor

Essensielle næringsstoffer for akvatiske organismer i de fleste vannforekomster er fosfor og nitrogen, hvor P er begrensede næringsstoff ferskvann. Tilførsel P tilføres ofte også som følge av kommunalt eller industrielt spillvann (Conley et al., 2009). Fosfor i avløpsvann kan komme i to forskjellige former: organisk bundet fosfor og uorganisk fosfor. Det vanlige kravet er TP som inkluderer organisk bundet fosfor og ortho-P, som er uorganisk fosfor(Ødegård, 2014, p. 127). Ortho-P er stoffet som planter kan oppta direkte som næringsstoff.

### Nitrogen

Uorganisk nitrogen i avløpsvann finnes i form av  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  og  $\text{NO}_3$ . Det er svært lave konsentrasjoner av  $\text{NO}_2$  og  $\text{NO}_3$ , så mesteparten finnes i form av  $\text{NH}_4$  eller som organisk bundet N. Nitrogen i kloakk er oftest i form av  $\text{NH}_4$  og dersom det slippes ut i naturen så der oksiderer til  $\text{NO}_2$  og  $\text{NO}_3$  (Ødegård, 2014, pp. 127-128). Dette er grunnen til vi måler bare  $\text{NH}_4$  siden tot N i kloakk er tilnærmet lik  $\text{NH}_4$ .

### Eutrofiering

Hvis ikke disse stoffene blir tatt opp så kan det oppstå eutrofiering. Eutrofiering er en prosess hvor danner alger på vannoverflaten og i vannmasser eksponert til lys. Denne prosessen tar opp mye av oksygeninnholdet i prosessen som finnes i vannet(Ødegård, 2014, p. 128). Nedbryting av disse algene tar opp mye oksygeninnholdet i vannet og kan være veldig skadelig for akvatisk liv spesielt når det slippes ut i Oslofjorden.

### KOF – Kjemisk oksygenforbruk

Kjemisk oksygenbruk eller bedre kjent som KOF er en betegnelse på hvor mye oksygen som forbrukes totalt under oksidasjon av uorganisk materiale, samt nedbrytingen av organisk materiale til karbondioksid og vann(respirasjon). Man benytter seg av oksidasjonsmidlene kaliumpermanganat og kaliumdikromat for å gjøre analyser av KOF. Basert på hvor mengden av oksidasjonsmiddel som blir forbrukt, så estimeres mengden KOF (Ødegård, 2014, p. 116).

### Utvikling av virtuelle sensorer

For å utvikle modellen for vår «virtuelle sensor», så blir det utført manuelle prøver.

Målingene er tidsstemplet slik at man får gode estimater for enhver tid. Denne metoden krever noen må hente prøvene og utføre både kvantitative og kvalitative analyser på labben. Prøvene

har en kort holdbarhet i henhold til konsentrasjon for responsparametere, så det kreves at analysene blir utført umiddelbart. Det blir gjort store mengder med prøver samt med at det er en sensor som er installert fra DOSCON som måler SS, pH og konduktivitet. Sensoren hjelper oss med å måle vannet basert på sanntid og kan brukes til å observere vannkvalitet i en bedre tidsoppløsning. «Virtuelle sensorer» åpner muligheten til å måle parametere som til vanlig er mer utfordrende å måle.

Forbruk av vannet endrer seg drastisk over et døgn. I løpet av et døgn så er to topper hvor forbruk på vann og vannet som går videre til avløpet. Den ene er fra ca. 07:00-09:00 og den andre er fra 17:00-19:00. Disse tidspunktene representerer flest folk som skal enten på jobb eller skole, og den andre toppen representerer når folk kommer hjem. Det at man dusjer, pusser tennene, går på toalettet og lager mat er det som oftest assosieres med disse toppene.

### 2.3. Dagens kunnskapsnivå og tidligere forsøk

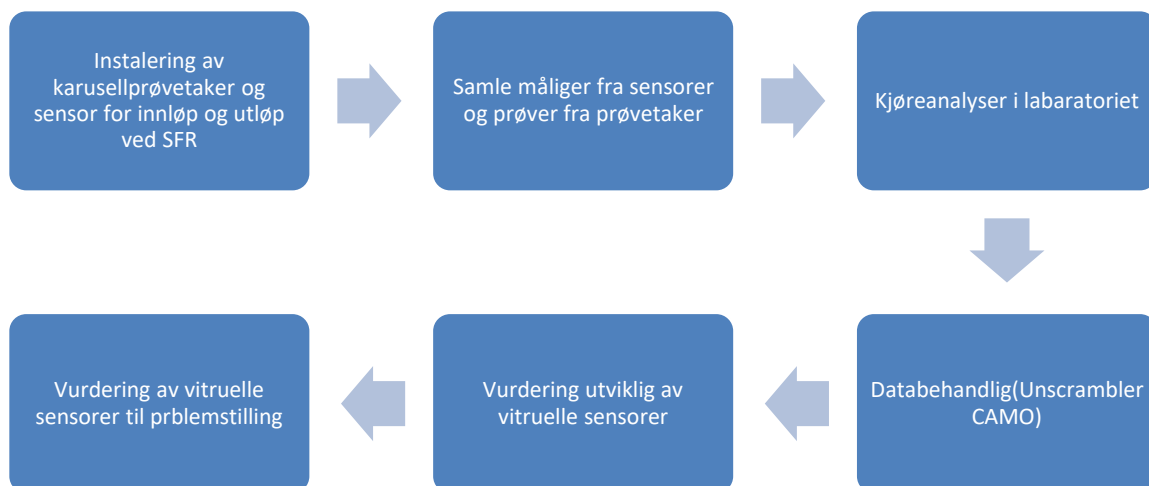
Det har ikke blitt utført spesifikt forsøk om virtuelle sensorer i rensesanlegg, men et forsøk gjennomført i Finland påstår at det var en korrelasjon fra TSS og turbiditet med TP (og da også partikulært P) i analyser av overflatevann som rant gjennom landbruksområder. Ortho-P derimot, så ikke ut til å ha noen korrelasjon med TSS (Uusitalo, 2000).

Et annet forsøk ved forsøksanlegget til Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet hvor det ble satt opp sensorer som målte litt mer enklere parametere som pH, fritt oksygen og konduktivitet i en biofilreaktor. Prøver ble samlet hvert 30. minutt og filtrert umiddelbart for å analysere prøven for KOF, Ortho-P,  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{NO}_3^-$ . Den algoritmiske modellen ble utviklet ved preg av de kjemiske analysene som ble utført og sensordataen (Nair et al., 2019).

Et annet forsøk i Saarland i Tyskland, hvor det var mobile målestasjoner plassert i diverse elver. Målestasjonene målte oksygen, temperatur, pH, konduktivitet, turbiditet og  $\text{NO}_3^-$ , samt med et fotometer for  $\text{NH}_4^+$ , P og TOC. 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 (Angelika M. Meyer, 2019). Til tross for en viss korrelasjon så mellom parametere så ble det ikke utviklet en algoritme for virtuelle sensorer.

## 3. Metode

### 3.1. Overordnet metode for masterprosjekt



Figuren viser en oversiktlig metode for hvordan man utvikle virtuelle sensorer. Vår fremgangsmåte ble utført gjennom at man hadde en karusellprøvetaker og sensor. Prøvetakeren samlet inn prøver som det ble gjort vannkjemiske analyser i labben. Prøvene ble samlet fra innløpet og utløpet til SFR. Her kan man også vurdere rensgraden til anlegget samt med å få vannprøver med forhåpentligvis konsentrasjoner som gir oss et bedre resultat for bredere estimering. Datasamlingen og databehandlingen, vannkjemiske analyser på laboratorium og vurdering av virtuelle sensorer mot problemstillingen er utbredt i de nestekapitelene.

### 3.2. Metode for innsamling av data

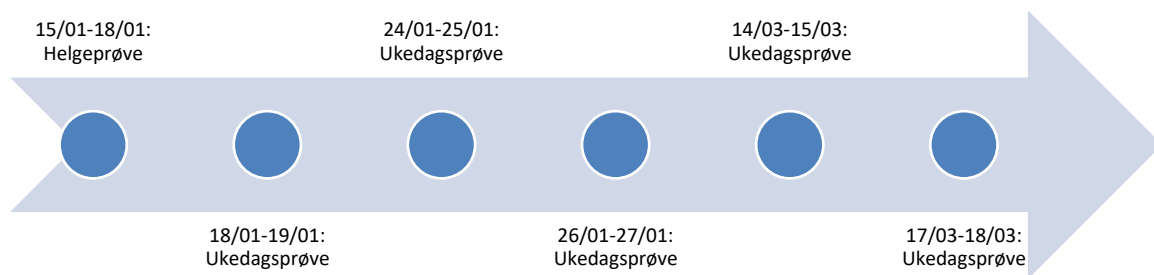


Vannsensorene og karusellprøvetakeren ble installert på samme sted for å sørge for at vannet som målt og vannprøvene som ble samlet inn er nesten identiske med tanke på utgangspunkt. Illustrert på bildet så ser man innløpet til SFR hvor karusellprøvetakeren er plassert, og sensoren til høyre.



Installasjonene ble plassert på innløpet og utløpet til Søndre Folle Renseanlegg. Sensoren tok målinger hvert 3. minutt. Karusellprøvetakeren som avbildet, hadde 24 flasker totalt. Prøvetakeren samlet in på 100mL prøver for hvert 15. minutt for en ukedag og hvert 30. minutt for en hel helg, og det vil tilsvare at en flaske prøveflaske ville samle til sammen 400mL. Helgeprøver vil si at vi samlet in fra lørdag til mandag. Vi tok tilsvarende 5 ukedagsprøver og 1 helgeprøve.

Ut ifra erfaringer fra tidligere masteroppgaver så er det viktig at man utfører prøver øyeblikkelig, så prøvene ble ferdig analysert oftest innen 2 dagers tid. Dette gjorde man for å forsikre gode og nøyaktige resultater(Almås, 2021; Jayaweera, 2022).



Det var viktig å utføre en god del av prøvene tidligst som man fikk muligheten. Figur – viser en tidslinje for når man samlet inn prøver, og utføring analyserer på laboratoriet umiddelbart etter at alle prøvene var samlet. På de dagene man samlet prøver så var det ikke mye nedbør som ville påvirke resultatene annerledes. Planen var også å måle på en våt dag dvs. en dag hvor det er mye nedbør, men i den perioden som man utførte analyser så var det veldig få dager med nedbør slik at man ikke kunne få noe data for en våt dag. Det har vært såpass lite nedbør i Oslo og områder rundt Viken at det har vært mangel på drikkevann i Oslo(Oslo kommune, 2022).

### 3.3. Metode for vannkjemiske analyse

#### Lagring av prøver og analyse av forurensingsparametere

Prøvene ble oppbevart i et lager, hvor det var mørkt og kjølig (4C). Dette gjorde man for at prøvene skulle i minst mulig grad endre seg i vannkvalitet. Prøvene ble analysert for følgende parametere:

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)

Systea EasyChem: TP, Ortho-P og  $\text{NH}_4^+$



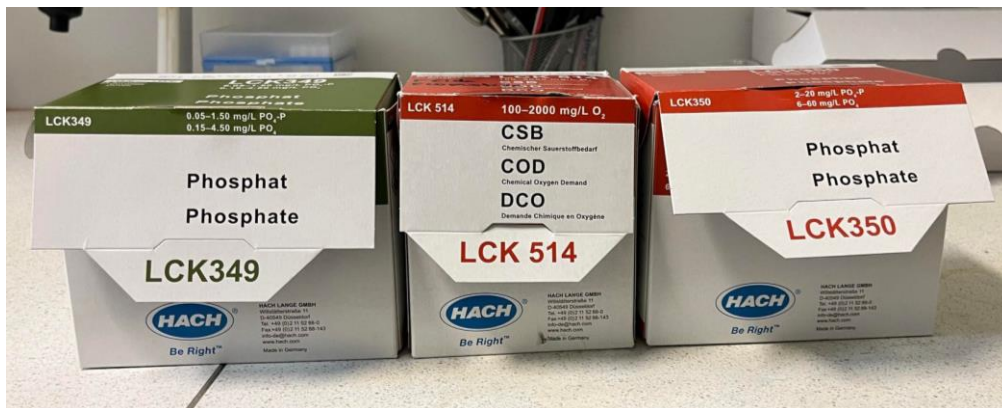
LAR QuickCODlab og Systea EasyChem er auto-analysatorene og for å sørge at analysatorene målte riktig så satte man inn kontrollprøver. Disse kontrollprøvene har en kjent konsentrasjon og ligger innenfor intervallet man estimerte konsentrasjonene på prøvene man hadde samlet. Kontrollprøver for både innløpet og utløpet hadde konsentrasjon på 5 ppm for TP og  $\text{NH}_4$ , og 1,25 ppm for OP. Hvis noen av prøvene ga et utslag som et negativt resultat eller en urealistisk verdi så ble det antatt konsentrasjonen ikke var innenfor

kalibreringskurven. Det vil da si at konsentrasjonen kan være enten være for lav eller høy for den oppgitte kalibreringen.

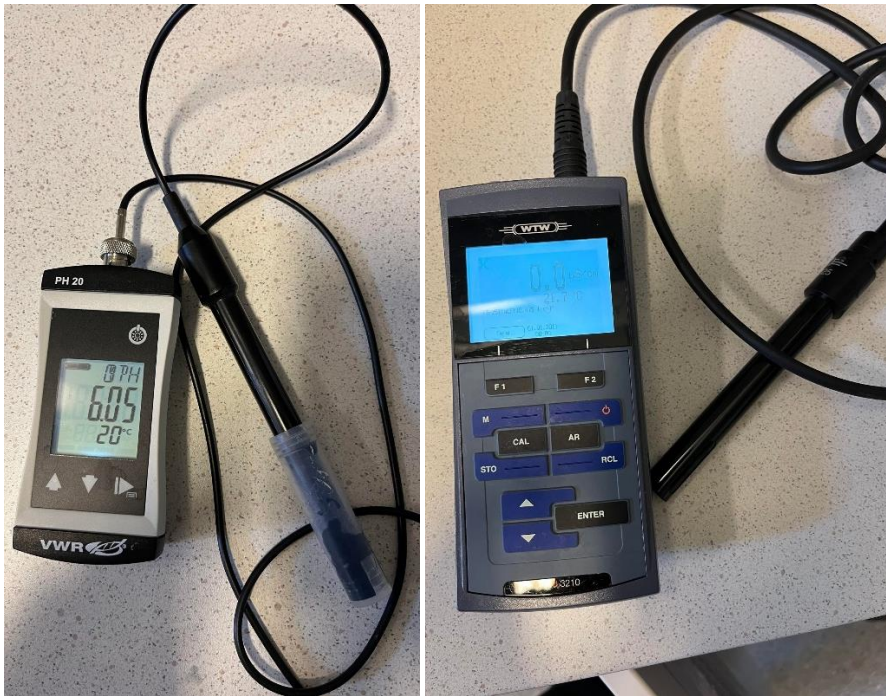
LAR QuickCODlab beregner konsentrasjonen TOF (totalt oksygenforbruk), ved ekstrahere spesifikk mengde vann fra prøve, forbrenne prøven på 1200C og måle oksygenforbruket.

LAR QuickCODlab følger amerikansk standard for analyse av totalt oksygenforbruk (ASTM D6238-98)

Systema EasyChem-instrumentet går ut på å blande reagenser basert på hvilket stoff man skal måle og deretter leses det av ved hjelp av spektrofotometri. Vannprøve måles i små plastkvetter internt i maskinen. Hver gang et sett med prøver skal kjøres, så skal første prøve bare en «blank» prøve. Det vil si at prøven er destillert eller da deionisert vann som man brukte i vårt utgangspunkt. Basert hvor stort fra utslag som spektrofotometeret beregner så kan man beregne konsentrasjonen. Prøver til analyse av TP ble først tilsatt svovelsyre og Kalium peroksidulfat før de ble autoklavert på ca. 121C i 30 minutter. Grunnen til at prøvene ble autoklavert for TP, var fordi det er fosfor som er bundet og de må løses opp gjennom autoklaving. Prøvene for TP var ikke filtrete, mens OP derimot var filtrete.



Hach-Lange ble både brukt for KOF, Ortho-P og TP. Hach-Lange-analyser av KOF ble Hach LCK514 test kit benyttet. For P og Ortho-P så ble det eksklusivt brukt for kontrollprøver, så det vil si hver 5. prøve ble som kontroll mot Systema i tilfelle noe ikke stemte. For Ortho-P så brukte man filtrete prøver fra både innløp og utløp til Hach LCK349 som hadde analyseintervall på 0.15-4.5 ppm og for P brukte man Hach LCK350 som hadde et analyseintervall på 6-60 ppm.



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).

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

Sensormålingene og labanalyserne ble registrert på et regneark. Sensorene tok registreringer hvert 3. minutt og målte pH, SS og konduktivitet. De fleste verdiene fra sensorene og resultatene fra labben samsvarte meget bra med hverandre. Dersom det var noen resultater fra laboratorieanalysene som hadde en overdrevet verdi så blir de sett som uteliggere. Dette kan komme av feilmålinger eller andre årsaker. Dataen fra labben blir behandlet og blir brukt for å måle korrelasjonsraten, siden det er begrenset med målte parametere fra sensoren til tross for at de stemmer meget godt så blir det vanskelig å måle med eksakt tidsstempel siden vann prøvene er samlet i karusell og det er ikke sensor verdiene. Problemet dette kan medføre er kurasjonsraten som er mer egnet for de målingene jeg tok i lab enn det registreringen fra sensorene.

Datasettet som ble samlet, ble behandlet av programvaren «The Unscrambler» fra CAMO Analytics. I vårt utgangspunkt så har man store mengder med verdier som er godt egnet for denne programvaren. Måten man satt opp datasettet, var ved å sette inn alt og eventuelt ta ut



ugyldige verdier og uteliggere som ble funnet slik at de ble ekskludert og det vil resultere til en bedre og muligens mer nøyaktig kurve. Noen av analyse maskinene i labben fungerte ikke på visse testdager som medfører til manglete del kolonner på spesifikke data altså manglete data. Dette kan «Unscrambler» tolke feil dersom det er data som mangler. Framgangsmåten datasettet ble satt opp på var ved å sette de målte verdiene som pH, SS, turbiditet og konduktivitet som ett eget kolonnesett, og de kjemiske parameterne som OP, TP, COD og NH4 som annet kolonnesett. Til sammen så ble disse parameterne brukt til å kjøre en PCR (Principal Component Regression), med de målte parameterne i y-aksen (pH, SS, turbiditet og konduktivitet) og som respons bruker man et enkelt predikert kjemisk parameter. Programmet viste så fire plot: «Scores» (Principal Component Analysis), «X- and Y- loadings», «Explained Variance» og «Predicted vs. Reference» (regresjonsplott). Man kan observere høye og lave verdier fra «Scores»-plottet slik at man kan eventuelt indentifisere uteliggere og ekstreme verdier. «loadings»-plottet viser noe lignede som scores, men den beskriver bedre hvilke av parameterne som har best egnet korrelasjon hverandre og dens signifikans for modellen. Variansen til prinsipalkoeffisientene blir selvfølgelig observert i variansenplottet og det ble brukt til å velge hvor mange komponenter som ble inkludert i modellen. Hodesaklig så oppstår prediksjonen i regresjonsplottet, hvor den da vil estimere tilnærmingen for parameterne til referansepunktene. Idealt sett så hadde det vært bra om  $R^2$  (Pearsons korrelasjonskoeffisient) på 0,8 eller høyere. Dette skaper en lavere usikkerhet på estimeringen og sørger for at resultatet er relativt egnet. Pearsons korrelasjonskoeffisient og usikkerheten ble blant annet presentert ved siden av plottet. Når regresjonsmodellen har oppnådd det mest mulige tilfredsstillende kurven, så blir algoritmen fra den modellen hentet ut samt med en beta-koeffisient som beskriver hvor kurven krysser y-aksen.

$$P(\text{Turb}, \text{SS}, \text{pH}, \text{Kond}) = X1B0 + X2(\text{Turb}) + X3(\text{SS}) + X4(\text{pH}) + X5(\text{Kond})$$

Hvor:

$P$  = Parameter for estimering

$Xn$  = Faktor for input parameter

$B0$  = Betakoeffisient

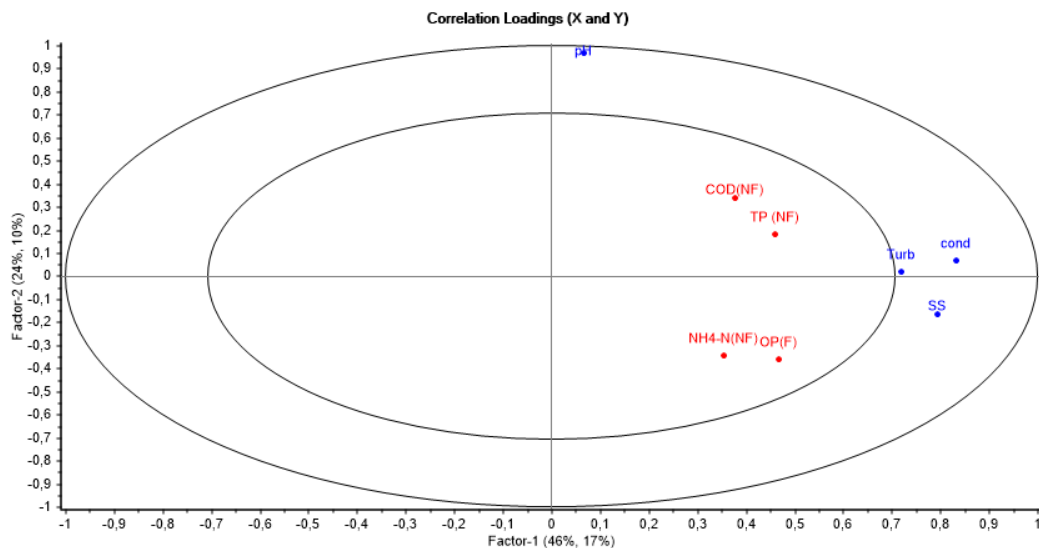
Turbiditet, SS, pH og konduktivitet er input parametere, eller prediksjonsparametere

De virtuelle sensorene er utviklet av algoritmer basert på det statiske verktøyet som man bruker kalt «Unscrambler CAMO». Dataen som blir lagt inn i modellen er hovedsakelig data fra labben, og ved hjelp av denne datamengden så skal man estimere responsparameterne eller forurensnings parameterne. Det var blant avvik på LAR maskinen når det gjaldt testing av TOD, og i liten periode så fungerte heller ikke Systea.

Ut fra modellen som ble utbredt gjennom Unscrambler så vurderes om det godt egnet gjennom Pearsons korrelasjonskoeffisient  $R^2$  og RMSECV (Root Mean Squared Error of Cross Validation) fra hvert enkelt regresjonsplott. Det gjort vurdering av mulige feilkilder og eventuelle forbedringer som burde gjøres.

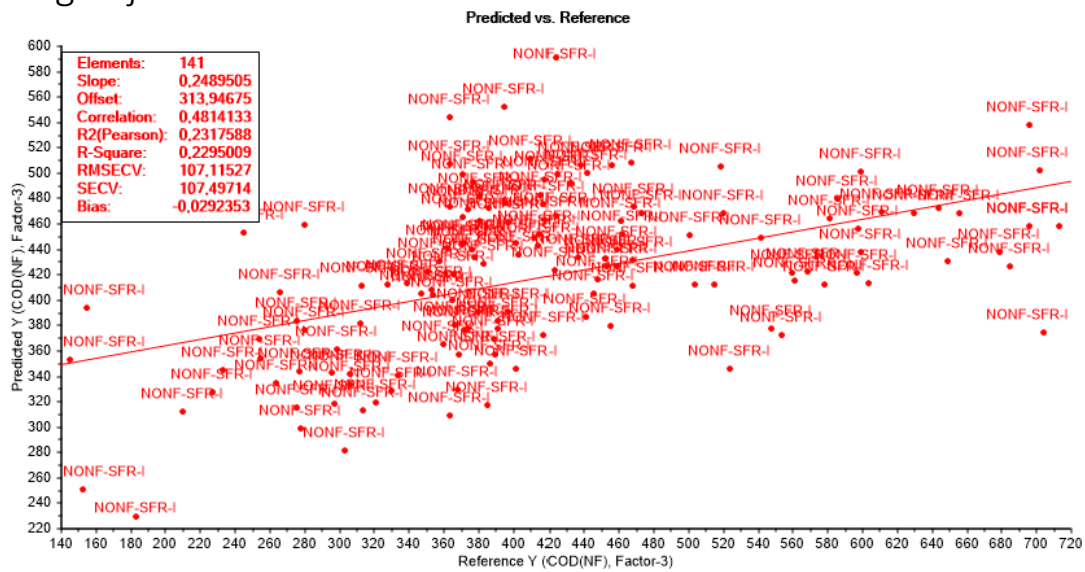
## 4. Resultater

### 4.1. Resultater for innløp



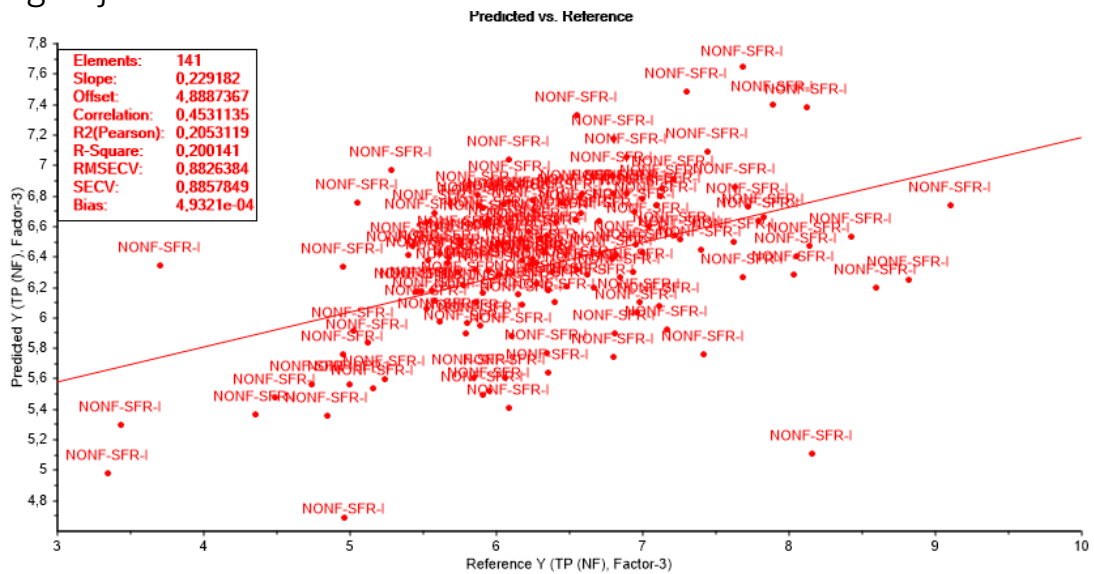
Figur – viser vektning av parameterne og hvordan de korrelerer med hverandre. Parameterne markert i blått er prediksjonsparameterne. De brukes for å estimere respons, de som er markert i rødt. Sirkel området i grafen viser «correlation loadings» som har signifikans for modellen. I dette utgangspunktet observere at prediksjonsparameterne ligger innenfor dette området.

## KOF regresjonskurve



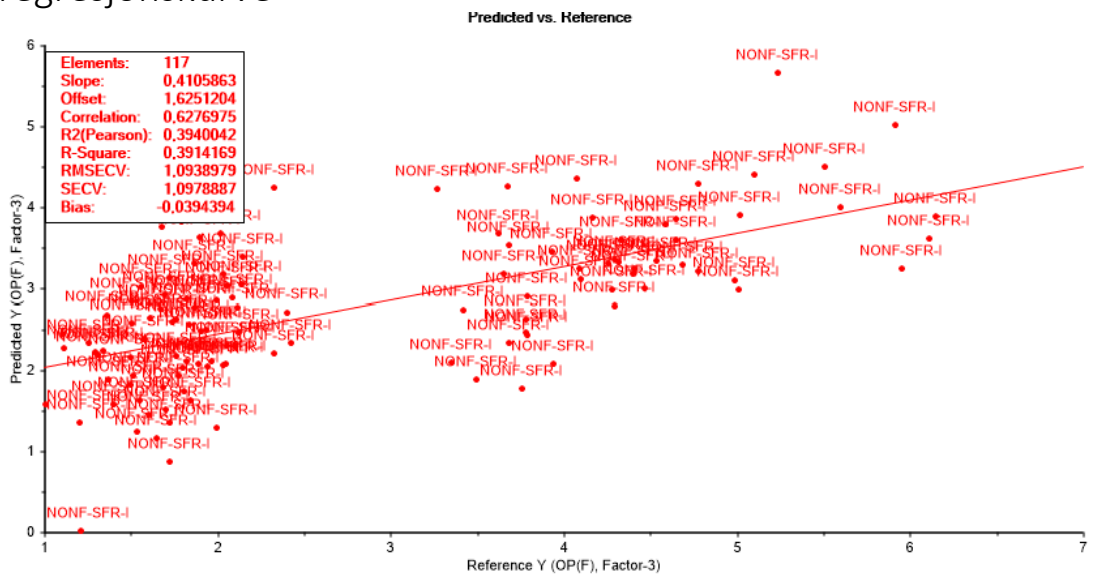
Figur – viser et regresjonsplott for KOF estimeres på bakgrunn turbiditet, SS pH og konduktivitet. Det er også en informasjonboks øverst til venstre hjørne. Korrelasjon Pearson  $R^2$  og RMSECV er de viktigste beskrivelsene av denne kurven. I utgangspunktet for KOF så vil  $R^2$  være 0.23, RMSECV vil være på 107.11 og korrelasjonen være på 0.48. Prediksjonen av responsparameterne hentes ut fra resultatet av regresjonen. Algoritmen blir framvist i tabell 1 med riktig fortegn og konstanter for de ulike prediksjonsparameterne. KOF er funksjon av pH, SS, turbiditet og konduktivitet.

## TP regresjonskurve



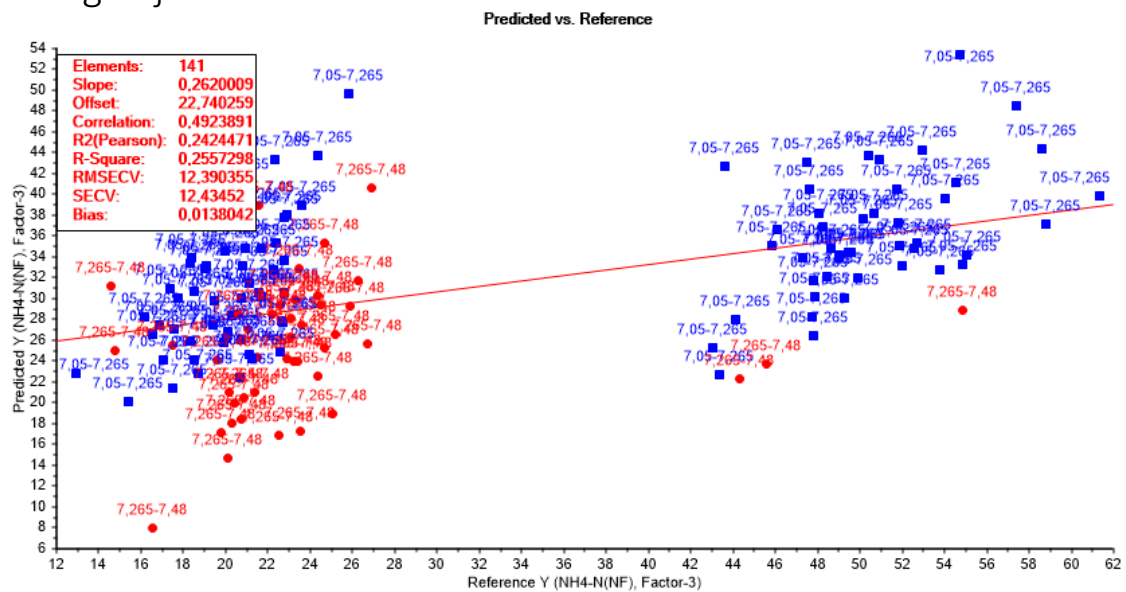
Figur – viser et regresjonsplott for TP hvor prediksjonsparameterne er pH, SS, turbiditet og konduktivitet. Korrelasjonen er på 0.45, Pearsons  $R^2$  er 0.20 og RMSECV vil være på 0.88.

## OP regresjonskurve



OP har de samme prediksjonsparameterne som tidligere figurer. Figur – er regresjonsplott for OP hvor korrelasjonen er på 0.62, Pearsons  $R^2$  er 0.39 og RMSECV vil være på 1.09.

## NH4 regresjonskurve

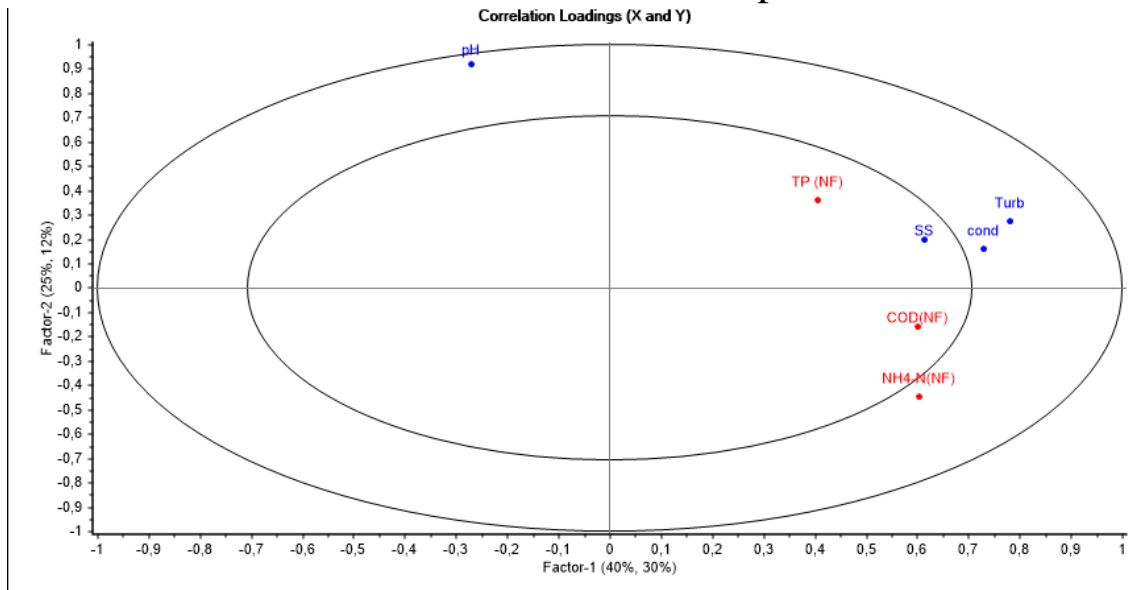


Observasjon av kurven til NH4 ble veldig interessant, siden man kan se to forskjellige grupperinger mellom. De ble utført en gruppering av de forskjellige gruppene, hvor man da se at de prøvene med høyere konsentrasjon av NH4 hadde lavere pH og så var litt blandet i den nedre gruppen. pH kan være meget god indikator for hvor mye NH4 det er i prøven. Alle prediksjonsparametere ble brukt i figur --. Korrelasjonen er på 0.49, Pearsons  $R^2$  er 0.24 og RMSECV vil være på 12.39.

## Korrelasjon og algoritme

Estimert parameter	Korr.	Pearsons $R^2$	RMSECV	Verdi Intervall	Algoritme, $P(Turb, SS, pH, Kond)$
KOF	0.48	0.23	107.11	140- 720	$KOF(Turb, SS, pH, Kond) = (-25,89)B0 + 0,30Turb + 0,10SS + 0,35pH + 0,063Kond$
TP	0.4	0.20	0.88	3,2-9,2	$TP(Turb, SS, pH, Kond) = (-13,45)B0 + 0,074Turb + 0,18SS + 0,20pH + 0,29Kond$
OP	0.62	0.39	1.09	1-6,1	$OP(Turb, SS, pH, Kond) = 23,52B0 + (-0,23)Turb + 0,29SS + (-0,37)pH + 0,50Kond$
NH4	0.49	0.24	12.39	12-62	$NH4(Turb, SS, pH, Kond) = 22,65B0 + (-0,20)Turb + 0,23SS + (-0,33)pH + 0,40Kond$

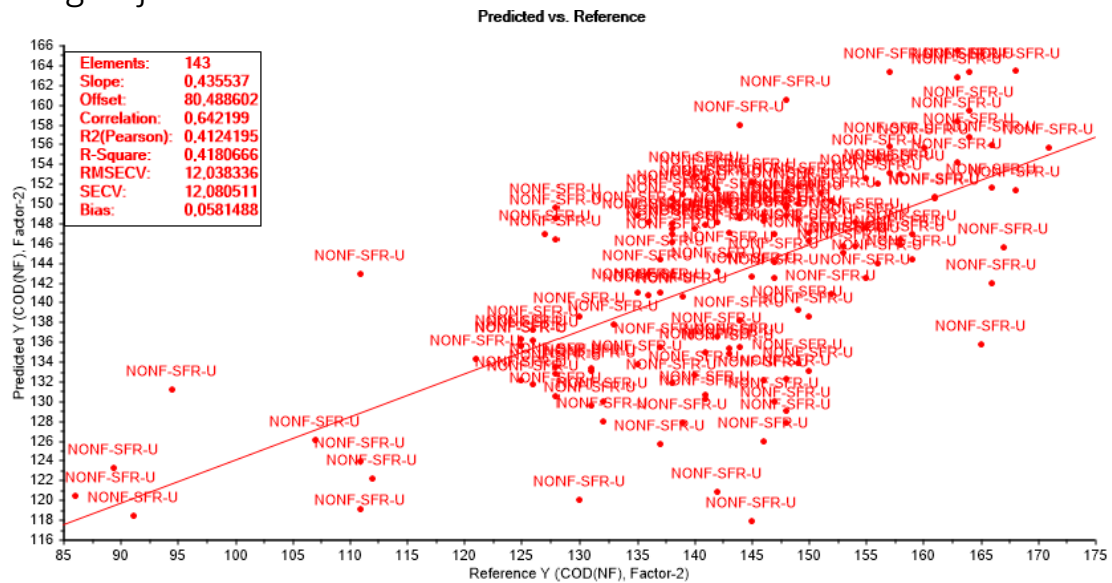
## 4.2. Resultater for utløp



Figur – viser vektning av parameterne og hvordan de korrelerer med hverandre. Parameterne markert i blått er prediksjonsparameterne og responsparameterne er markert i rødt.

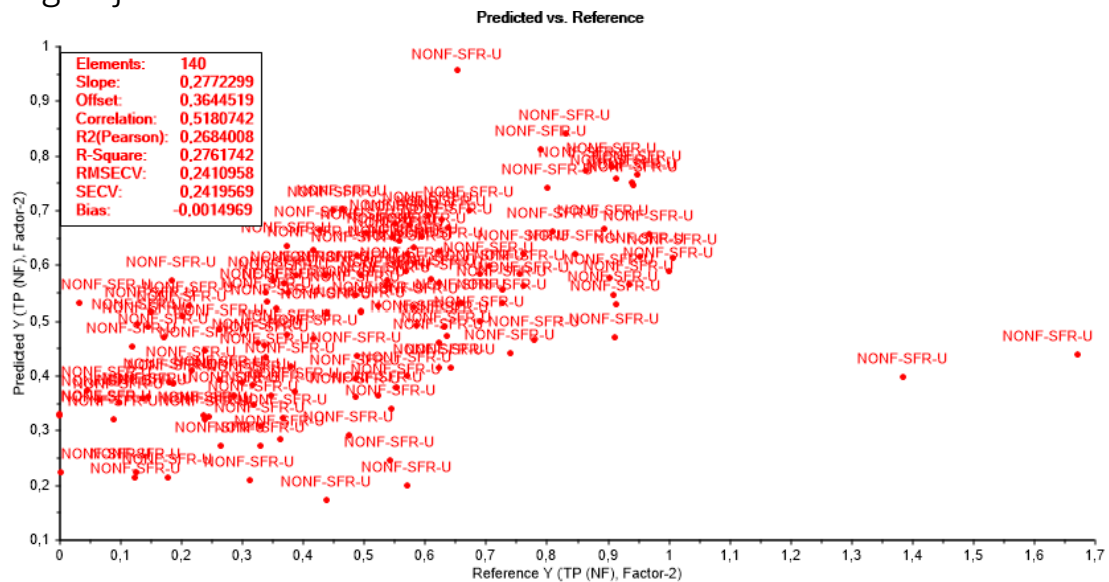
Prediksjonsparameterne ligger innenfor signifikans området, samt gjør også NH<sub>4</sub> som gjør mulig å en bedre kurve av følgende responsparameter.

## KOF regresjonskurve



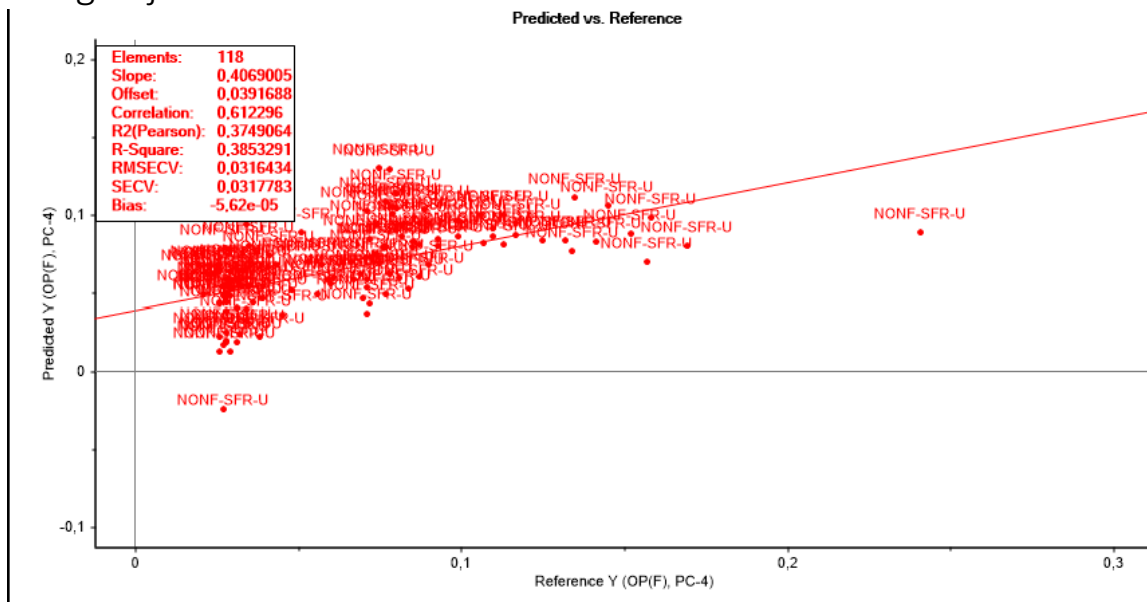
Figur – viser et regresjonsplott for KOF hvor prediksjonsparametere pH, turbiditet, SS og konduktivitet har blitt brukt. Korrelasjonen er på 0.64, Pearsons  $R^2$  er 0.41 og RMSECV vil er på 12.03.

### TP regresjonskurve



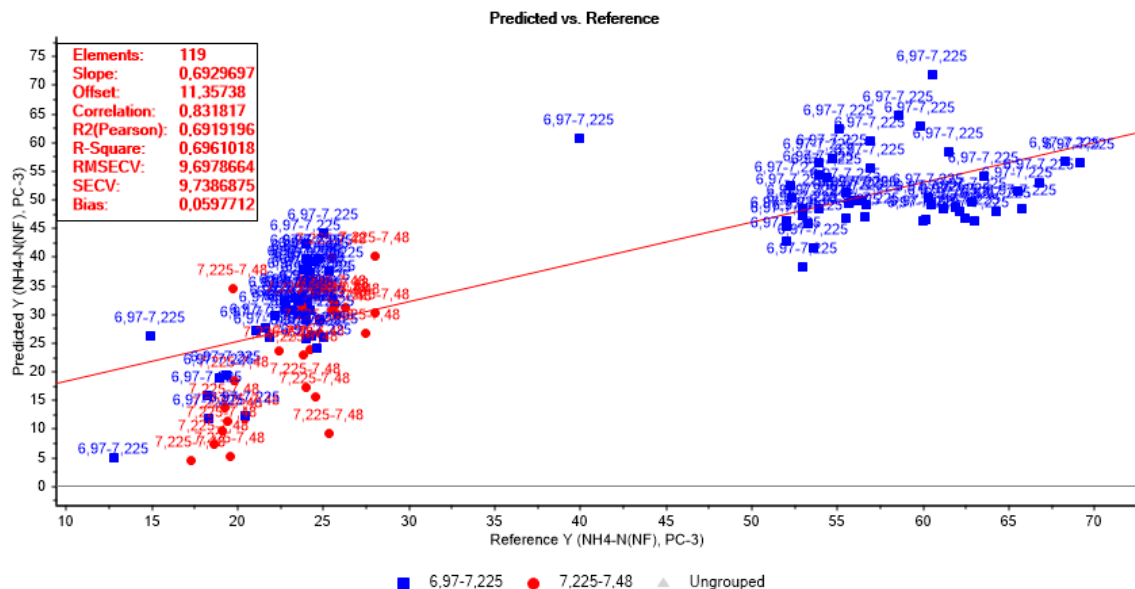
Regresjonsplottet (figur --) for TP hvor alle prediksjonsparametere pH, turbiditet, SS og konduktivitet har blitt brukt. Korrelasjonen er på 0.51, Pearsons  $R^2$  er 0.26 og RMSECV vil er på 0.24.

## OP regresjonskurve



Figur – viser et regresjonsplott for OP hvor prediksjonsparametere pH, turbiditet, SS og konduktivitet har blitt brukt. Korrelasjonen er på 0.61, Pearsons  $R^2$  er 0.37 og RMSECV vil er på 0.03.

## NH4 regresjonskurve





I regresjonsplottet for NH4 (figur --) så oppstår samme tilfellet igjen ved utløpet, hvor man ser to grupperinger. Man kan delvis skille dem basert på pH, hvor man da ser at øvre mengde til høyre har lavere pH. Prediksjonsparametere pH, turbiditet, SS og konduktivitet.

Korrelasjonen er på 0.83, Pearsons  $R^2$  er 0.69 og RMSECV vil er på 9.69.

## Korrelasjon og algoritme

Estimert parameter	Korr.	Pearsons $R^2$	RMSECV	Verdi Intervall	Algoritme, $P(Turb, SS, pH, Kond)$
KOF	0.64	0.41	12.03	75-157	$KOF(Turb, SS, pH, Kond) = 22,65B0 + X2Turb + X3SS + X4pH + X5Kond$
TP	0.51	0.26	0.24	0-1.7	$TP(Turb, SS, pH, Kond) = 22,65B0 + X2Turb + X3SS + X4pH + X5Kond$
OP	0.61	0.37	0.03	0.01-0.25	$OP(Turb, SS, pH, Kond) = 22,65B0 + X2Turb + X3SS + X4pH + X5Kond$
NH4	0.83	0.69	9.69	12-70	$NH4(Turb, SS, pH, Kond) = 22,65B0 + X2Turb + X3SS + X4pH + X5Kond$

## 5. Diskusjon

### 5.1. Tolking av resultater

Det var et variert resultat fra «Unscrambler CAMO» i forhold hver enkelt responsparameter. Innløpet har større varianser med parametere enn utløpet. Siden ingen av responsparameterne for innløp ikke ligger innenfor signifikansområdet, så blir utfordrende å finne en riktig estimering. Pearsons koeffisient varierte mellom 0.2 og 0.4 blant responsparameterne i innløp. Dette kan komme av variert forbruk av resipienter og industri i både døgn og uke som vil da skape et bredere spekter med lab resultater. Utløp derimot har i bedre grad litt mer homogene lab resultater, som gir oss et lavere avvik blant resultater. Tross for variert avløpsvann som renner inn til SFR, så kan rensegraden fjerne i like grad, slik at man får en jevnere utspredning for utløp. Dette resulterte til nokså et litt bedre utgangspunkt for Alle responsparametere er målt i ppm, og 1 ppm tilsvarer 1mg/L.

I tabell – blir det framvist både RMSECV og verdi intervall. Usikkerheten eller avviket er målt med RMSECV og kan være best å tolke med verdi intervallet. F.eks har vi observert en verdi intervall for KOF i innløp for mellom 140-720 og RMSECV kan være på 107.11. Det vil si at de «virtuelle sensorene» estimering for KOF kan ha et maksimum avvik på 107.11. Relativt til verdi intervallet så kan RMSECV virke ganske høyt.

De oppnådde modellene for innløpet har en lav til middels korrelasjon som kan skyldes av at innløpet får inn betraktelige forskjellige konsentrasjoner over et døgn og sannsynligvis over en uke også. Søndre Follo består av mye industri som kan disponere ut noe til spillvannet i en spesifikk dag av en arbeidsuke og så har man samlet dataverdier fra en helg som kan gi oss andre verdier enn ukedager. Korrelasjonen ble høyest for OP på 0.62. Modellene KOF og OP ser til å være middels gode. NH<sub>4</sub> kan også være middels god, men basert på observasjon regresjonsmodellen (tabell --) så er der to grupper eller flokker med datapunkter. Siden det ikke punkter imellom det skille så blir det vanskelig å estimere konsentrasjon av NH<sub>4</sub> innafor det skilleintervallet siden det skaper usikkerhet. NH<sub>4</sub> er en svak syre som gjør at prediksjonsparameteren pH gir godt inntrykk over omtrent hvor mye NH<sub>4</sub> som ligger i en prøve hvis det ikke er noe form for andre syrer i løsningen. Kurven til TP derimot har en lavere R<sup>2</sup> men RMSECV er lavere i forhold til kurven til OP. Korrelasjonen til TP vil kvalifisere seg som lav.

Resultatene for utløpet korrelerer i til en bedre grad enn innløpet, men det fortsatt potensial til å utvikle en bedre kurver. Alle modellene utenom NH<sub>4</sub>, har er middels korrelasjon

## 5.2. Vurdering av metode og feilkilder

LAR QuickCODlab har en gasslekkasje slik at de fleste målte resultatene for TOF er mye mer lavere en resultatene for KOF. Dette gjorde at man måtte se bort fra TOF. Måten

Systea maskinen streiket flere ganger, som at lampen ikke fungerte slik man ikke fikk målt. Det oppsto flere ganger hvor man måtte recalibrere siden prøvene som ble initialt ble korrekte. Siden de kjørt en ny kalibreringskurvene etter hvert forsøk så skaper det usikkerhet om hvor ulike eller like prøver er fra hverandre basert på test dag. Det var ulikheter med målt konsentrasjon fra Systea og Hach som fikk oss til å tvile om Systea fungerte godt. Det kunne også vært Hach test kit som kan ha hatt et avvik med målt konsentrasjon. Andre ganger så har Systea ikke fungert, slik at man måtte utsette analyser av P og NH<sub>4</sub>. Hvis man utsetter prøvene så kan den egentlige konsentrasjonen i prøvene.

En våt dag kunne gjort kurven mer hardfør, og siden det ikke var mange dager med nedbør i perioden vi gjorde analyser så ble det heller ikke mulig å måle for en våt dag. Dette kan gjøre at kurven fungerer dårligere på en våt siden det ikke er noe gitt data for det. For å beskrive hvor lite nedbør det har vært i området rundet Oslo og Viken, så hat det vært mangel på drikkevann i Oslo kommune av følgende mangel(Oslo kommune, 2022). Man kan også argumentere for at kurven ville hatt en mindre korrelasjon basert på været siden

Til tross for at prøveflaske ble vasket så det være spor av tidligere prøver som kan hemme resultatet. Prøveflaskene har blitt brukt til andre forsøk og kan stoffer som uønskede eller reaktive til det avløpsvannet som vi testet. Dette er et lite sannsynlig tilfelle, men greit å inkludere.

## 5.3. Resultat- og metodevurderings verdi for bruk av virtuelle sensorer i SFR

Oppsamlingen av prøvene i avløpsvannet for dette forsøket ble utført i løpet av våren. Det kan være mulig at oppløsingen på spillvannet kan variere i løpet av et år. Vannforbruk for både husstand og industri vil være relativ for både årstid og sesong

Til tross for meget varierende konstruksjoner ved innløpet så hadde ikke noe meget påvirkning for det rensede vannet som kom ut av utløpet. Det kan også forklare hvorfor korreleringen virket bedre hos utløpet enn innløpet. Større variasjon vil da skape mer usikkerhet på estimering.

## 5.4. Oppsummering

Modellene for innløpet er middels gode, og middels gode til gode for utløpet, basert på vurdering av  $R^2$  og RMSECV. Resultater for innløpet kan meget forskjellig variasjon basert på hva slippet ut i avløpsnett og når det slippes ut. Rensegraden til SFR oppnår en jevn konsentrasjon som kan mulig gjøre det stabilt og sikrere korrelering for utløpet. Andre innvirkninger kan være utstyr fra laboratoriet som kan skape feil. Per i dag så er modellene ikke riktignok praktiske, men det danner et godt grunnlag for mulig anvendelse i framtiden.

## 6. Konklusjon og videre arbeid

Ved hjelp av de kvantitative vannkjemiske analysene så har det vært mulig å utvikle en statistikk modell for de virtuelle sensorene. Modellen sammenligner lettmålte parametere og analyserer om det er en godt egnet korrelasjon. Det er da veldig kritisk at dataen som blir samlet er gjort nøye, fordi feil i analysene videreføres seg fram til modellutviklingen. Disse feilene kan komme av både menneskelige feil og feil med utstyr.

De modellene som man har utviklet, har en middels virkningsgrad og det er fortsatt en viss usikkerhet om estimeringene for forurensings parameterne er korrekte.

Til konkludering vil man si at det fortsatt er et bedre potensial hvis det blir utført flere kvantitative analyser. Til tross for et meget stort datasett med parametere så vil man fortsatt anbefale enda mer samling av data. Heller enn å måle i løpet av en årstid, så kunne det vært bedre å måle for et helt år istedenfor. I løpet av et helt år så kan oppløsningen i avløpet endres, og dette kan gjøre sensoren mer robust for hver enkelt årstid. Data for hvor det våte dager kunne bidratt for bredere resultater. Hvis dette prosjektet jobbes med videre, så har jeg troen på at virtuelle sensorer kan bli godt egent.

## Referanser

- Almås, J. V. (2021). *Utvikling og vurdering av virtuelle sensorer for kvantifisering av forurensningsbelastning fra utvalgte overvannsstrømmer til Gjersjøen* [Masteroppgave, Norges Miljø- og Biovitenskaplige Universitet, Norges Miljø- og Biovitenskaplige Universitet]. Brage.
- Angelika M. Meyer, C. K., Elisabeth Fünfroeken, Ralf Kautenburger, Horst P. Beck. (2019). Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers. *Science of the Total Environment*.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.069>
- Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Havens, K. E., Lancelot, C., & Likens, G. E. (2009). Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus. *Science*, 323(5917), 1014-1015. <https://doi.org/doi:10.1126/science.1167755>
- Eli Rinde, T. B., Kristina Kvile, Guri Sogn Andersen, Marijana Brkljacic, Marc Anglès d'Auriac, Hartvig Christie, Camilla W. Fagerli, Stein Fredriksen, Siri Moy, André Staalstrøm, Lise Tveiten. (2021). *slofjorden gror igjen*. <https://www.niva.no/rapporter/oslofjorden-gror-igjen>
- Utslipp til følsomt og normalt område, (2022). [https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2004-06-01-931/\\*#&#x2a;](https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2004-06-01-931/*#&#x2a;)
- Haraldsen, S. (2019). *Vedtak om tillatelse etter forurensningsloven for Søndre Follo Renseanlegg IKS i Vestby kommune.*: Fylkesmannen i Oslo og Viken Retrieved from <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:1KPqTOkV3ykJ:https://www.norskeutslipp.no/WebHandlers/PDFDocumentHandler.ashx%3FdocumentID%3D548662%26documentType%3DT%26companyID%3D28971%26aar%3D0%26epslanguage%3Dno+&cd=2&hl=no&ct=clnk&gl=no>
- Jayaweera, K. (2022). *Vurdere egnethet av virtuelle sensorer for identifisering av forurensningskilder i avløpsnett* [Masteroppgave, Norges Miljø- og Biovitenskaplige Universitet  
Norges Miljø- og Biovitenskaplige Universitet  
]. Brage.
- 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>
- Oslo kommune. (2022, 2/05-22, kl. 9.28). *Nå må vi spare på vannet*.  
<https://www.oslo.kommune.no/vann-og-avlop/vannsparing/>
- Strømme, A. (2021). *Tilbakemelding på egenkontrollrapportering for avløpssektoren rapporteringsåret 2020 - Søndre Follo Renseanlegg IKS*. S. i. O. o. Viken.  
<https://www.statsforvalteren.no/contentassets/c419378eacaf4ffda639f3b148bb37e0/tilbakemelding-pa-egenkontrollrapportering-for-avlopssektoren-rapporteringsaret-2020---sondre-follo-rensaneanlegg-iks.pdf>
- SØNDRE FOLLO RENSEANLEGG IKS. (2022). *Om oss*. SØNDRE FOLLO RENSEANLEGG IKS. Retrieved 18/05 from <https://sfrens.no/om-oss/>
- SØNDRE FOLLO RENSEANLEGG IKS. (u.å). *Renseprosessen steg for steg*. In: SØNDRE FOLLO RENSEANLEGG IKS.
- Uusitalo, R. (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)
- Ødegård, H. (2014). *Vann- og avløpsteknikk* (H. Ødegård, Ed. 2 ed.). Norsk Vann.

# Vedlegg

## Orthophosphate in Water and Wastewater

Method #: Easychem PLUS - P-PO4-ISO-WD-Meth.rev.0 Ref.

International Standard Organization 15923-1 Water quality.

Determination of selected parameters by discrete analysis systems.

Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection

Range: 0 – 2 mg / L; 0 – 5 mg / L as P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

(Alternative ranges available on request)

Blue text – comments from LOF that are relevant for our laboratory/instrument

Red text – HSE comments

### Method description

Orthophosphates are mixed with an acid solution of sodium molybdate to produce  $\alpha$ Keggin-type heteropolyoxo-metalates  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . In the presence of Antimony to catalyze the reaction, this anion is then reduced by ascorbic acid to form the blue coloured  $\beta$ -keggin ion. The preparation of a reagent containing 10 % ascorbate allows longer expiry times and the choice of sodium molybdate instead of ammonium molybdate prevents carryover in the determination of ammonia.

### Reagents preparation

All chemicals and standards are at least of A.C.S. grade. Use only plastic bottles and containers for reagent, standard and diluent preparation and storage. The Milli-Q grade DI water used for the preparation of the reagents and standards must be boiled to eliminate CO<sub>2</sub>. Alternatively, the use of freshly prepared Milli-Q grade DI water is satisfactory.

### List of substances

Substance	Formula	Catalogue Number
Sodium molybdate dihydrate	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MERCK 1.06521.0250
Antimony potassium tartrate	$\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$	MERCK 1.08092.0250

This is called "Potassium antimony (III) oxide tartrate trihydrate" on our chemical boxes.		
Concentrated Sulphuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MERCK 1.00731.1000
Ascorbic acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	PROLAB 20150.29
Potassium hydrogen phosphate anhydrous	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	MERCK 1.04873.1000



## Working reagents

### R1: Dye

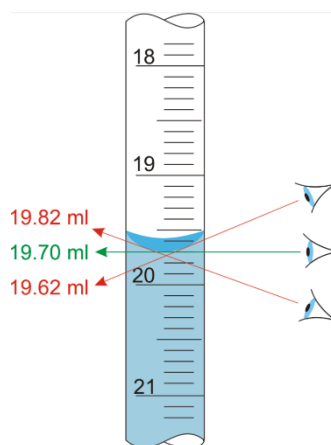


**NB! Do NOT make this reagent when alone in the lab**

Substance	Formula	Q.ty
Sodium molybdate dihydrate	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.55 g
Concentrated Sulphuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	25 mL
<a href="#">Antimony potassium tartrate</a> <a href="#">Potassium antimony (III) oxide tartrate trihydrate</a>	$\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$	0.12 g
Milli-Q grade DI Water	$\text{H}_2\text{O}$	q.s. 250 mL

### Making instructions

Dissolve 5.55 g of Sodium molybdate dihydrate in 150 mL of DI water and carefully add 25 mL of concentrated Sulphuric acid. Use a 250 mL volumetric flask. Cool the solution and slowly add 0.12 g of [Antimony potassium antimony tartrate](#). The potassium antimony tartrate takes a while to dissolve, be patient. Mix and dilute to 250 ml with DI water. Stable for 3 months (fridge).



How to get correct amount

(illustrated with a measuring cylinder)

**R2: Reducer**

Substance	Formula	Q.ty
Ascorbic acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	10 g
Milli-Q grade DI Water	H <sub>2</sub> O	q.s. 100 mL

**Making instructions**

Dissolve 10 g of Ascorbic acid in about 90 mL of DI water. Dilute to 100 mL. Stable for 1 month (fridge).

**Stock A (1000 ppm)**

Substance	Formula	Q.ty
Potassium Dihydrogen Phosphate,	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.440 g
Di water	H <sub>2</sub> O	to 100 mL

Dissolve 0.440 g of Potassium Dihydrogen Phosphate in about 60 mL of DI water. Dilute to 100 mL with DI water and mix thoroughly. Use a volumetric flask. Store cold and dark (refrigerator), stable if clear and colourless. Make the working standards you need for your concentration range. Dilutions are stable for approx. 1 week.

## Standard

Stock Standard A: 1000 mg / L of  $\text{PO}_4^{3-}$  as  $\text{P-PO}_4^{3-}$

Substance	Formula	Q.ty
Potassium dihydrogen phosphate anhydrous	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	4.394 g
Milli-Q grade DI Water	$\text{H}_2\text{O}$	q.s. 1000 mL

### Making instructions

Dissolve 4.394 g of Potassium dihydrogen phosphate anhydrous in about 800 mL of DI water. Dilute to 1000 mL.

Stock Standard B: 5 mg / L of  $\text{PO}_4^{3-}$  as  $\text{P-PO}_4^{3-}$

Substance	Formula	Q.ty
1000 mg / L Stock Standard A	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.5 mL
Milli-Q grade DI Water	NA	q.s. 100 mL

### Making instructions

Add 0.5 mL of 1000 mg / L Stock Standard A in about 80 mL of DI Water. Dilute to 100 mL with DI Water and mix thoroughly.

Use Stock Standard B (5 mg / L as  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) as Standard in the analyzer for automated calibrations in the range 0 – 5 mg / L.

Stock Standard C: 2 mg / L of  $\text{PO}_4^{3-}$  as  $\text{P-PO}_4^{3-}$

Substance	Formula	Q.ty
1000 mg / L Stock Standard A	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.2 mL
Milli-Q grade DI Water	NA	q.s. 100 mL

### Making instructions

Add 0.2 mL of 1000 mg / L Stock Standard A in about 80 mL of DI Water. Dilute to 100 mL with DI Water and mix thoroughly.

Use Stock Standard C (2 mg / L as  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) as Standard in the analyzer for automated calibrations in the range 0 – 2 mg / L.

## Method

×

### Method

**Method name** WD3 - Phosphate 2ppm ISO

**Method code** P04-2

---

**Method type**

Endpoint ▾

**General setup**

Measuring unit ppm

Number of decimals 3

Stabilization time (sec) 26

Measurement time (sec) 3

Use net Ods     Show Blank OD

**Washes**

Number of final washes 1

Wash every  R1  R2  R3

**O.D. Correction**

<input type="checkbox"/> Carry over	0.0000
<input type="checkbox"/> Blank	<input type="checkbox"/> Gain

**Sample**

Sample volume (µl) 450

**Reagent 1**

Start position 8

Volume (µl) 140

Incubation time (sec) 102

**Reagent 2**

Volume (µl) 160

Incubation time (sec) 646

**Reagent 3**

Volume (µl) 0

Incubation time (sec) 0

Reagent prime     CD Reduction

**Filter**

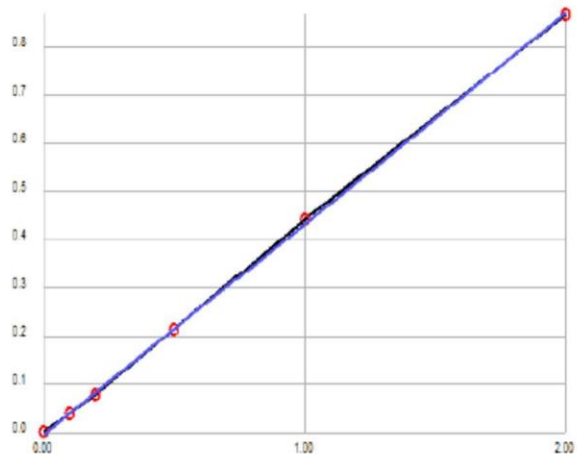
9 - 880 ▾

# Calibration

## Calibration

Curve type	Linear (Calibrants)
Curve forced to zero	No
Blank inclusion	No

Formula	$y = 0.4354x + -0.0021$
Correlation	.999894



Calibrant	O.D.	Set	Conc
1	0.0014	0.000	0.008
2	0.0396	0.100	0.096
3	0.0792	0.200	0.187
4	0.2152	0.500	0.499
5	0.4409	1.000	1.018
6	0.8656	2.000	1.993

Range: 0 – 5 mg / L

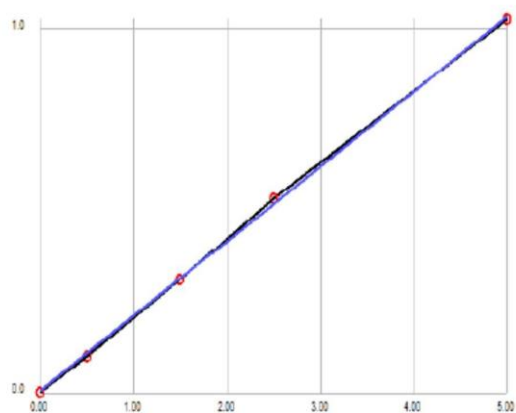
## Method

Method	
Method name	WD3 - Phosphate 5ppm ISO
Method code	P04-4
<b>Method type</b>	
Endpoint	
<b>General setup</b>	
Measuring unit	ppm
Number of decimals	3
Stabilization time (sec)	26
Measurement time (sec)	3
<input checked="" type="checkbox"/> Use net Ods	<input checked="" type="checkbox"/> Show Blank OD
<b>Washes</b>	
Number of final washes	1
Wash every	<input type="checkbox"/> R1 <input type="checkbox"/> R2 <input type="checkbox"/> R3
<b>O.D. Correction</b>	
<input type="checkbox"/> Carry over	0.0000
<input type="checkbox"/> Blank	<input type="checkbox"/> Gain
<b>Sample</b>	
Sample volume (µl)	220
<b>Reagent 1</b>	
Start position	8
Volume (µl)	230
Incubation time (sec)	102
<b>Reagent 2</b>	
Volume (µl)	260
Incubation time (sec)	544
<b>Reagent 3</b>	
Volume (µl)	0
Incubation time (sec)	0
<input checked="" type="checkbox"/> Reagent prime	<input checked="" type="checkbox"/> CD Reduction
<b>Filter</b>	
	9 - 880

## Calibration

### Calibration

Curve type	Linear (Calibrants)
Curve forced to zero	No
Blank inclusion	No



Formula	$y = 0.2053x + 0.006$
Correlation	.999732

Calibrant	O.D.	Set	Conc
1	0.0033	0.000	-0.013
3	0.1028	0.500	0.471
4	0.3140	1.500	1.500
5	0.5353	2.500	2.578
6	1.0250	5.000	4.964

Index of revisions

<b>Date</b>	<b>Rev. #</b>	<b>Description</b>	<b>By</b>
Jun 16 <sup>th</sup> 2018	0	First Release	Bodini

## Standard Operation Procedure – SOP – for Systea EasyChem Nitrate, Nitrite, Phosphate, Ammonium, Total Phosphate and Total Nitrogen

Remember you are responsible for reading the safety data sheets (SDS) for all chemicals you use in the lab. SDS sheets for chemicals used in these methods can be found in the folder next to the instrument, as well as on ECOonline.

Leftover reagents are disposed of in the can for heavy metal waste, **except for reagent 1 and stock A in the ammonium analysis** – these are disposed of in the flask for phenol waste that is in the fume hood.

Analyte	Analyse when + conservation	Detection limit
Nitrate	Within 24 h of sampling. Store dark and cold. Can be conserved by filtrating and adding 2 mL concentrated H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per litre sample before storing at 4 °C.	Approx. 50 ppb
Nitrite	Within 24 h of sampling. Store dark and cold. Can be conserved by filtrating and adding 2 mL concentrated H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per litre sample before storing at 4 °C.	Approx. 10 ppb
Orthophosphate	Within 24 h of sampling. Store dark and cold. Samples can be frozen for later analysis, filtrate then freeze as soon as possible.	Approx. 100 ppb
Ammonium	Within 24 h of sampling. Store dark and cold. Samples can be frozen for later analysis, filtrate then freeze as soon as possible.	Approx. 300 ppb
Total-P	Within 24 h of sampling. Store dark and cold. Can be conserved by adding concentrated sulphuric acid to pH < 2 and stored cold, or freeze (without added acid).	Approx. 50 ppb
Total-N	Within 24 h of sampling. Store dark and cold. Can be conserved by adding concentrated H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> to pH < 2, store cold and dark.	Approx. 50 ppb

### Sample prep:

- *Sampling containers:* Use glass or polyethylene bottles for sampling.
- In addition to your samples you should have a sample blank (not the same as instrument blank!). For water/wastewater samples this should consist of deionized water added to preferably the same type of sample bottles, for approx. the same time as your samples. E.g. fill a bottle in the lab before you go in the field for the day. Any pretreatment done to your samples (filtration, addition of acid, etc.) must be done to the blank as well.
- Samples should be clear and free of particles. Filter (1.2 µm filter pore size) or centrifuge (15 mL tubes, 2500 rpm, 5 min), then decant samples into systea samples cups. Use at least 1 mL.
  - Do **not** filtrate samples for Tot-P and Tot-N determination prior to digestion.
- Total phosphate and total nitrogen samples must be digested before analysis.



- *Autoclave bottles*: Borosilicate flask with glass stopper or polypropylene bottles/conical flask with screw cap. Clean by filling the bottles half-full of 0.7 M sulphuric acid. Place in autoclave for 30 min at 115 – 120 °C, cool and rinse with water. Repeat several times. Store covered.
- Add 2 mL sample into a screw cap reagent bottle and add approximately 0.5 g of sodium or potassium peroxodisulphate.
  - For total phosphorous, add 100 µL concentrated sulphuric acid (refrigerator).
  - For total nitrogen, add 2 mL 2 M sodium hydroxide (refrigerator). Close tube as fast as possible to avoid ammonia from evaporating.
- Digest at 120 °C in autoclave for 30 min, or in oven for 60 min. The digested sample should be clear and without organic matrix left. Some white crystalline precipitate may form on total N. Remember to adjust system result by a factor to get your final concentration Tot P: 2.6 mL/2 mL = 1.3. Tot N: 4.5 mL/2 mL = 2.25.
- For both methods: digest and run one of your samples in triplicate for quality control.
- Filtrate prior to digestion if you want to determine only **dissolved** Tot-P/Tot-N.
- If your sample is very particle rich after digestion, you must decant or filter.
- Tot-N is analysed with the nitrate method, Tot-P with the orthophosphate method.
- Manual dilution: Dilute based on the range covered by the method. Avoid using a smaller volume than 50 µL as the measurement error becomes too large, dilute in several steps instead. Use  $C_1V_1=C_2V_2$  to calculate your dilutions. Do not use the dilution option in the software, it does not always work properly.

#### Before use

- Make sure everything is clean and ready for use.
- Choose which analysis you want to run. **Details on the methods (how to prepare reagents, etc.) are found on the SOPs for each analyte. You should still read the complete methods provided by Syssta – this is what you reference in your work. Preparing the stocks/reagents is a lot of work, do not underestimate the time needed!**
- Make calibration solutions that cover the range applicable for your samples. **It is very important that you make the concentration of your stock (normally 1000ppm) perfectly. If not every other concentration (including what you determine for you samples) will be wrong!**
- Fill up the relevant reagent bottles (do not fill up the bottles when they are inside the instrument!). Each method requires their own reagents, and the reagent bottles have unique positions i.e., R1 – R18. Mark that the methods also call their reagents R1, R2, and so on, this is not the same “R1” as the reagent position in instrument which is also called R1 – R18.

Reagent position	Reagent
R9	Nitrate – R1
R10	Nitrate – R2
R11	Nitrate – R3
<b>R12</b>	<b>Nitrite – R1</b>
R13	Phosphate – R1
R14	Phosphate – R2
R15	Ammonium – R1


R16	Ammonium – R2
-----	---------------

- Rinse wash water bottle with DI water and fill it up with fresh DI water. The bottle should be rinsed, and the water changed at least weekly.

**Starting:**


- Turn on PC and log in by password: lab2015
- Turn on Systea, button on the back left side.
- Tighten the peristaltic pump on the right side by lifting the clamp holding the tube and then tighten the screw (see picture).
- Start Systea software **Easychem.exe**. Password: systea
- Run 5 cycles of wash by clicking: “Service functions → User service → Washes” Choose tube no. “1” and washes “5”.



- Open the method setup, by clicking the  button


- We have 4 premade methods


- Choose the appropriate method for your samples. If your samples are outside the indicated concentrations of the method contact the laboratory manager.
- Now you can see how much sample/reagent etc is used, the incubation times and so on. DO NOT CHANGE THESE.
- If you press the “Calibration” tab on the bottom you will see a list of options for calibration solution concentrations. Toggle the ones you are interested in using (you should have minimum 5 points in your curve). You can change the concentrations of the calibration solutions – but only within the limit defined by the method name. In the “worklist editor” (see below) you can choose to add these calibration solutions to your worklist.
- If you press the “Limits and Q.C.” tab you can put in the desired concentration of your quality control.

- Open the worklist editor, by clicking the  button,

Blank
CAL1
...
CAL5
Blank

Sample blank
Sample1
Sample2
...
Sample10
QC
Blank
Sample11
...

- Click “BLANK”, “SAMPLE”, “CAL” or “QC” buttons to add blanks/samples/calibration solutions/quality controls. When adding samples you can add multiple samples by first writing a name base (e.g. “Lake”) and then defining the number of samples (e.g “3”), It will then generate 3 samples named “Lake1”, “Lake2” and “Lake3”.
  - An example of a typical worklist setup is shown to the left.
  - The first sample should be an instrument blank (DI water).
  - Then make a calibration curve. The calibration range should cover the range of your samples. The calibration curve should have at least 5 points. If you are running a range close to the limit of detection, the majority of your calibration solutions should be close to the lower end of the curve. Samples exceeding the highest standard should be diluted and reanalysed. Samples below the lowest standard can only be reported as less than the concentration of that standard.
  - Add the number of samples you have plus QC and blanks. Start with a sample blank. Insert blank and QC sample after every set of approx. 10 samples. The concentration in the QC should be close to what you have in your samples, the middle of your calibration range is a good option.
  - You should use 5 replicates of one of your samples, then you can do statistics on the analysis method (standard deviation etc).
  - Mark all samples and select the method of interest from the list of methods on the left column. Close worklist editor (you don’t have to save).
- Run the analysis by pressing the  button. The instrument now loads the sequence and methods, and you will be prompted to accept the reaction cuvette starting position or change it. If you have changed to new reaction cuvettes, then change starting position to 11, as the first 10 positions are reserved for system washes. If you have not changed cuvettes accept what the instrument suggests (it keeps track of which cuvettes are used). If it tells you to change, check how many of the cuvet rack it has used (it says starting position “e.g. 39”). We have 4 cuvette racks of 24 cuvettes each, if suggested starting position is 39, you only need to change rack 1 and 2 etc. (rack1 =1-24, rack2 =25-48, rack3 =49-72, rack4 =73-96).
  - When the analysis is finished save the analysis by choosing “File” → “Save analysis” and choose a folder to save in (this saves a file you can reopen in system). Make a folder with your name to save in (make the folder within the folder for the current year in documents). You should also save by choosing “File” → “Export results” this exports your results as a CSV file, which you can load into excel/R. NB! **This computer is not connected to the internet and there is therefore no backup of your results.** You should therefore also bring a memory stick to backup/save your results on.
    - Note that your run parameters are not saved (method details) – if someone else comes in and changes them afterwards (even if they shouldn’t!) – you cannot go back and check. So maybe take a picture or write it down?

#### If you run in to issues:

- Calibration curve not acceptable? Control not looking good? Unsure if your reagents still work? → check the troubleshooting guide for the method you are using.
- If the instrument fails to start, then restart both Systema software on PC and instrument. Do not start software until instrument has run its 20-second start-up procedure.
- Error on lamp energy: autozero filters. User service → autozero. Press autozero on all filters and if results are ok (the program gives an interpretation), press **accept**.
- Constant close to zero results: Check and tighten peristaltic pump. Check that you filled up reagent bottles. Still zero? Check troubleshooting guide for the method you are using.
- If the cuvettes are over-filling – check and tighten peristaltic

**After use:**

- All reagent bottles should be emptied and washed. NB! All reagents (except water) should be disposed of in the waste can on the pallet.
- Throw away sample tubes.
- Any spillage must be dried up.
- Empty wash water bottle.
- Turn instrument off. Then:
  - Use paper to dry up any condensate inside the instrument.
  - Untighten peristaltic pump by loosening the screw and let the clamp holding the tube fall (opposite of what you did when starting).

The complete instrument manual can be found **in a folder???**

If there are any issues, contact the laboratory manager.

# Ammonia *in* Water and Wastewater

Method #: Easychem – N-NH<sub>3</sub>-ISO-Meth.rev.0

*Ref. International Standard Organization 15923-1 Water quality.  
Determination of selected parameters by discrete analysis systems.*

*Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with  
photometric detection*

Range: 0.1 – 10 mg / L as Ammonia Nitrogen  
N-NH<sub>3</sub>  
(Alternative ranges available on request)

## Method description

Ammonium reacts with hypochlorite, formed by alkaline hydrolysis of sodium dichloroisocyanurate, and with salicylate in basic conditions, in the presence of sodium nitroprusside as a catalyst, to form an emerald green chromatic substance. The reagent contains citrate to mask interference by cations, such as calcium and magnesium ions. The pH in the colorimeter cell must approach 12.6. Colorimetric measurements are performed at 670 nm.

## Reagents preparation

All chemicals and standards are at least of A.C.S. grade.  
The Milli-Q grade DI water used for the preparation of the reagents and standards must be boiled to eliminate CO<sub>2</sub>. Alternatively, the use of freshly prepared Milli-Q grade DI water is satisfactory.

## List of substances

<b>Substance</b>	<b>Formula</b>	<b>Catalogue Number</b>
Sodium nitroprusside dihydrate	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O	MERCK 1.06541.0100
Sodium salicylate	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	MERCK 1.06601.1000
Sodium hydroxide	NaOH	MERCK 1.06498.1000
Sodium citrate dihydrate	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MERCK 1.06448.1000
Dichloroisocyanuric acid Na salt (DIC)	C <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub>	MERCK 1.10887.2500
Ammonium sulphate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MERCK 1.01217.0100



## Interferences

Interference by cations, especially calcium and magnesium ions, is masked by citrate. In highly saline samples, this interference can be significant if the complexing capacity of the citrate is saturated. This can be prevented by performing a distillation in agreement with ISO 7150-1. Distillation is recommended in case of coloured or turbid samples. Extremely high or low pH sample values can also interfere. Primary amines and components that can reduce hypochlorite can interfere with the determination, but these are hardly present in interfering concentrations in water samples.

## Working reagents

### *R1: Milli-Q grade DI Water*

Substance	Formula	Q.ty

#### **Making instructions**

Fill a reagent bottle with *DI water*.

### *R2: Sodium nitroprusside reagent*

Substance	Formula	Q.ty
	$C_7H_5NaO_3$	
	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	32.5 g
Sodium salicylate Sodium citrate dihydrate	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	0.243 g
Sodium nitroprusside dihydrate Milli-Q	$H_2O$	q.s. 250 mL

#### **Making instructions**

Dissolve 32.5 g of *Sodium salicylate* and 32.5 g of *Sodium citrate dihydrate* in about 200 mL of *DI water*. Add and dissolve 0.243 g of *Sodium nitroprusside dihydrate*. Dilute to 250 mL and mix thoroughly. Stable for 1 w in a dark bottle at 2 °C to 8 °C.

### *R3: DIC reagent*

Substance	Formula	Q.ty
	$C_3Cl_2N_3NaO_3$	
Dichloroisocyanuric acid sodium salt (DIC) Sodium hydroxide	NaOH	0.5 g

#### **Making instructions**

Dissolve 8.0 g of *Sodium hydroxide* in about 200 mL of *DI water* and cool the solution down if necessary. Add and dissolve 0.5 g of *DIC*, mix and dilute to 250

mL. Stable for 1 w in a dark bottle at 2 °C to 8 °C.

## Standard

### Stock Standard A: 1000 mg / L as N-NH<sub>3</sub>

Substance	Formula	Q.ty
Ammonium sulphate Milli-Q grade DI	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.717 g
Water	H <sub>2</sub> O	

## Making instructions

Dissolve 4.717 g of *Ammonium sulphate* in about 600 mL of DI water. Dilute to one liter and mix thoroughly.

### Stock Standard B: 10 mg / L as N-NH<sub>3</sub>

Substance	Formula	Q.ty
1000 mg / L Stock Standard A Milli-Q	NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	1 mL

## Making instructions



Add 1 mL of 1000 mg / L Stock Standard A in about 90 mL of DI water. Dilute to 100 mL and mix thoroughly.

Use Stock Standard B (10 mg / L as N-NH<sub>3</sub>) as Standard in the analyzer for automated calibrations in the range 0.1 – 10 mg / L.

**Range:** 0.1 – 10 mg / L as Ammonia Nitrogen N-NH<sub>3</sub>



## Method

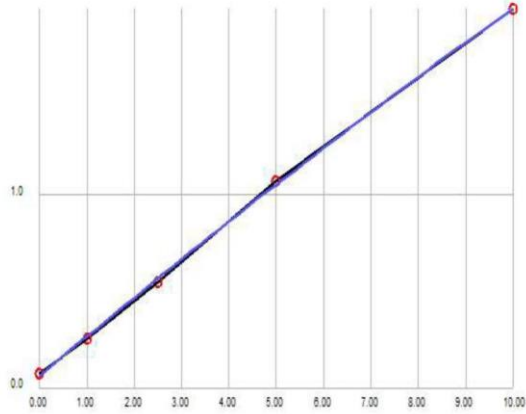
Method	
 	<b>Method name</b> <b>NH3 ISO SALICYLATE 10 ppm</b>
	<b>Method code</b> <b>NH3</b>
<b>Method type</b>	<b>Sample</b>
Endpoint	Sample volume (µl) 120
<b>General setup</b>	<b>Reagent 1</b>
Measuring unit ppm	Start position 13
Number of decimals 3	Volume (µl) 280
Stabilization time (sec) 26	Incubation time (sec) 34
Measurement time (sec) 3	Dispensation Mode R1+S
<input type="checkbox"/> Use net Ods <input type="checkbox"/> Show Blank OD	<b>Reagent 2</b>
<b>Washes</b>	Volume (µl) 144
Number of final washes 1	Incubation time (sec) 34
Wash every <input type="checkbox"/> R1 <input type="checkbox"/> R2 <input type="checkbox"/> R3	<b>Reagent 3</b>
<b>O.D. Correction</b>	Volume (µl) 72
<input type="checkbox"/> Carry over 0,0000	Incubation time (sec) 204
<input type="checkbox"/> Blank <input type="checkbox"/> Gain	<input type="checkbox"/> Reagent prime <input type="checkbox"/> CD Reduction
	<b>Filter</b>
	8 - 670

## Calibration

### Calibration

Curve type	Polynomial (Calibrants)
Curve forced to zero	No
Blank inclusion	No

Formula	$y = -0.0016x^2 + 0.2067x + 0.0627$
Correlation	.99984



Calibrant	O.D.	Set	Conc
1	0.0752	0.000	0.061
2	0.2587	1.000	0.956
3	0.5532	2.500	2.419
4	1.0710	5.000	5.080
5	1.9650	10.000	9.984

## Index of revisions

Date	Rev. #	Description	By
Dec 15 <sup>th</sup> 2020	0	First Release	Bodini