

Test av sensor för mätning av ammoniumkväve i flytgödsel och urin – orienterande studier

Lena Rodhe, Johnny Ascue & Mikael Gilbertsson, JTI - Institutet för jordbruks- och miljöteknik

Bakgrund

Den mest förekommande strategin vid spridning av flytgödsel är att med flytgödseln täcka grödans fosfor- (P) och kaliumbehov (K) och komplettera med kväve (N) i form av mineralgödsel efter grödans behov och årsmån (Steineck m.fl., 2000). Under senare år har precisionen hos flytgödselspridare förbättrats t.ex. med hjälp av släpplangsramper (fast arbetsbredd). Tekniken möjliggör att flytgödseln placeras jämnt i längd- och sidled på marken. Om spridaren dessutom kompletteras med ett mät- och reglersystem kan föraren tilldela en bestämd giva i ton/ha (Malgeryd, 1992). För att uppnå en hög precision och ett gott hushållande med växtnäringen i flytgödseln bör dock koncentrationerna av olika växtnäringsämnen vara kända. En viss överdosering av kväve i förhållande till riktgivorna är tämligen vanlig (SJV, 2000). Det leder till onödig utlakning av kväve samt är inte ekonomiskt optimalt. Vid spridning av stallgödsel till vall är det också viktigt att inte överdosera med kalium. Hög kaliumhalt i fodret till nötkreatur minskar utnyttjandet av magnesium. Vid sänkta halter av magnesium och kalcium i blodet kan kor drabbas av kramper, som snabbt kan leda till döden (Olsson m.fl., 1989).

Idag finns teknik som skulle kunna användas för snabb mätning av lösligt kväve och kalium i flytgödsel, men tyvärr inte för fosfor. En sådan teknik skulle kunna medge mätning och styrning av ammoniumkväve- och kaliumgivan. Det skulle innebära en mer ekonomisk och miljövänlig gödsling med flytgödsel kombinerad med mineralgödsel. Kunskapen om hur sensortekniken fungerar vid koncentrationsmätning i flytgödsel är dock ännu inte undersökt.

Analysmetoder för stallgödsel

Växtnäringsinnehållet i flytgödsel varierar mellan gårdar bl.a. beroende på djurslag, produktionsnivå och stallsystem. Dessutom varierar innehållet över tiden på en och samma gård p.g.a. olika strömedel samt tillförsel av spol- och regnvatten (Steineck m.fl., 2000). Vidare kan kväve även förloras i form av ammoniak under hanteringen (Karlsson & Rodhe, 2002). Ammoniakavgången efter spridning kan begränsas genom att mylla ned gödseln direkt vid spridning (Rodhe & Etana, 2003). Sammantaget gör det att om man med precision ska kunna styra tillförsel av växtnäring i flytgödsel krävs det att innehållet är känt vid spridningstidpunkten.

Indirekta mätmetoder

För att snabbbestämma innehållet av ammoniumkväve i ett gödselprov utvecklade två forskare vid SLU under 80-talet en kvävemätare kallad ”Agros kväveburk” (Hedin, 1983). Snabbkvävemätaren består av en rostfri behållare med tättslutande lock till vilken en manometer är ansluten. Kvävemätaren mäter halten ammoniumkväve i gödseln genom att oxidera ammonium och urea till kvävgas vilket

ger en tryckökning i behållaren. Som oxidationsmedel används kalciumhypoklorit. Trycket mäts med manometern, som är graderad i kg N/m³. Överensstämmelsen mellan denna snabbmetod och laboratorieanalys har varit god vid en mindre jämförelse (Davidsson, 1983). Problemet med denna metod är att det tillför ytterligare ett arbetsmoment. Dessutom kan man behöva ta in provet för att få tillgång till rent vatten och för att få någon slags torr arbetsyta. Kalciumhypokloriten är i och för sig ofarlig men luktar starkt samt irriterar ögon och slemhinnor. Den kunde tidigare köpas på apoteket, men går numera bara att få tag i via tillverkaren av mätaren. Priset för en mätare är idag ca 3 500 kr.

En metod där näringsinnehållet analyseras på spridartankvagnen är att föredra då analysen kan ske för varje lass och utföras under transport till fält. Med detta som mål undersökte Scotford m.fl. (1998) i laboratorium ett antal indirekta metoder för bestämning av näringsinnehållet i flytgödsel. De fann ett linjärt samband mellan elektrisk konduktivitet (ledningsförmåga) och ammoniumkväveinnehåll. För näringsämnen P och K var sambanden osäkrare. I en efterföljande studie, Scotford m.fl. (1999), utrustades en spridartankvagn med ett mätsystem baserat på konduktivitetstekniken. Slutsatsen från dessa försök var att näringsinnehållet kunde mätas under förflyttning vilket sparar tid, men att förhållandet mellan konduktivitet och ammoniumkoncentration varierar mellan olika gödselpartier. Detta gör att kalibreringskurvan inte är universell utan måste anpassas till varje gödseltyp. En förklaring till detta kan vara att konduktivitetstekniken är en indirekt mätmetod där man inte direkt mäter den storhet man vill komma åt utan någon annan egenskap som sedan skall översättas. Exempelvis visar den elektriska konduktiviteten, med enheten mSiemens per cm, totalkoncentrationen av joner i gödseln d.v.s. inte bara ammoniumjoner. Om då koncentrationen av övriga joner varierar mellan gödseltyper, beroende på bland annat foder, förändras förhållandet mellan konduktivitet och ammoniumjonkoncentration.

Direkta mätmetoder

Direkta mätmetoder är mer tilltalande då den parameter som verkligen efterfrågas mäts. Att mäta koncentrationer av joner i lösning har länge fungerat på laboratorium. En vanlig mätmetod har varit och är jonselektiva elektroder. Varje elektrod är specifik och det finns elektroder för de flesta joner. Dessvärre är dessa elektroder känsliga och har tidigare inte överlevt utanför laboratorierna särskilt länge. Scotford m. fl. (1998) gjorde ett försök att applicera jonselektiva elektroder för att mäta på en spridartankvagn. Resultaten från detta var inte särskilt lovande.

Vid ansökningstillfället marknadsförde ett företag jonmätande sensor av en annan typ, benämnda CHEMFET. Dessa sensorer består av en dopad kiselhalvledare som reagerar på enskilda joner. Dessa sensorer är ursprungligen utvecklade för läkemedelsindustrier, men utveckling pågick för att kunna mäta växtnäringsämnen i slutna bevattningssystem i växthus och avloppsledningar på reningsverk. Scotford m.fl. (1998) nämner just CHEMFET-tekniken som en framtida mätteknik. Tyvärr fick företaget ändrad marknadsinriktning under 2005 och de slutade saluföra denna typ av sensor.

JTI har framgångsrikt använt sig av denna typ av sensorer i SLF-projektet ”Online bestämning av kalkbehov i fält” (Viscarra Rossel m.fl., 2004). I det projektet användes en pH-sensor. Skillnader mot den gamla generationen jonselektiva elektroder är att responstiden är mycket kortare (endast några hundra milli-

sekunder), mer hållbar i fältmässiga förhållanden och den har mycket lägre utgångsimpedans än jonselektiva elektroder. Vidare är själva sensorn mycket liten.

Man kan också ansluta ett antal olika sensorer till en och samma mätenhet (Viscarra Rossel & McBratney, 1997). CHEMFET-sensorerna har dessutom en mycket bättre hållbarhet än de äldre jonselektiva elektrodena. I en nyligen publicerad artikel där den nya typen av sensorer utvärderats i jordbrukssammanhang skrevs bland annat att en lång livslängd kan förväntas under fältmässiga förhållanden (Artigas m.fl., 2001). I samtal med utvecklingsavdelningen på företaget som tillverkar denna typ av sensorer sägs att livslängden för CHEMFET-sensorer använda i växthusmiljö är två år (Dierselhuis, 2002, Personligt meddelande). En inte nog så viktig faktor är att denna typ av sensorer är billiga.

Genomförande vid testning av sensor

En kraftig neddragning i medel medförde att försöksplanen fick revideras till ett mindre laboratorieförsök. 10 st gödselprover av varierande slag samlades in, se tabell 1.

Företaget Sentron sålde fram till år 2005 CHEMFET sensorer. JTI har använt sig av pH, kalium, natrium och kloridjonssensorer från detta företag. Eftersom företaget ändrade sin marknadsinriktning under 2005 var det inte möjligt att få tillgång till en CHEMFET sensor för ammonium. Förhoppningsvis kommer sensorer av denna typ åter på marknaden. Vid genomförandet av denna studie tvingades tyvärr JTI att använda sig av den ”äldre” och mer laboratoriemässiga metoden med jonselektiva elektroder.

Beskrivning av sensor

En jonselektiv ammoniumelektrod från Orion (93-18) tillsammans med referenselektrod (90-02) användes i försöket. Elektrodena kopplades till ett mätinstrument också från Orion (720 A). Sensorn mäter ammonium i flytande lösningar. Nackdelen med denna typ av elektrod är som tidigare nämnts dess känslighet och temperaturberoende.

Ammoniumelektroden består av en elektrod kropp och en utbyttbar sensormodul. Sensormodulen består av ett internt referenselement och en flytande intern lösning som är i kontakt med ett organofilt membran. När membranet är i kontakt med ammoniumlösningen så uppstår en potential över membranet. Potentialen beror på aktiviteten av fria ammoniumjoner i lösningen och mäts mot den kända, konstanta potentialen hos referenslösningen. Den uppmätta potentialen beskrivs med hjälp av Nernst ekvation.

$$E = E^0 + s \times \text{Log}(a_i)$$

där: E = uppmätt elektropotential

E^0 = referenspotential

a_i = ammoniumjonaktivitet i lösningen

s = slope (ca 58 mV per 10ggr koncentrationsökning vid 25° C)

Responstiden för sensorn är relativt långsam, en minut eller mer beroende på koncentration. Noggrannheten beror av koncentrationen i lösningen. Repeterbarhet på ± 2 % kan uppnås. Sensorn påverkas av lösningens temperatur. Gödseln kan givetvis ha olika temperatur om man mäter ute på gårdar. Därför testades de 10 proverna vid tre olika temperaturer.

Det finns flera olika sätt att mäta koncentrationer på med denna sensor. I detta försök valdes en metod som kallas direkt mätning. Det innebär att sensorn kalibreras med två standardlösningar med kända koncentrationer. Provets koncentration jämförs sedan med standardlösningarna och därmed kan koncentrationen räknas fram. Se även Bilaga 1.

Testade gödselslag

Flytande gödselprover (n=10) från olika gödseltyper användes i denna studie, tabell 1. I tabellen presenteras innehållet av ammoniumkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$), som bestämdes svensk standardmetod (SIS, 1976).

Tabell 1. Analyserade gödselprover och dess pH, torrsbstanshalt (ts-halt) samt innehåll av ammoniumkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Flytgödselprover	pH	Ts %	$\text{NH}_4\text{-N}$, mg per kg våtvikt
Nötflytgödsel 1	7,7	6,8	1 820
Nötflytgödsel 2	7,4	7,2	1 753
Nötflytgödsel 3	-	-	1 420
Svinflytgödsel 1	-	-	3 260
Svinflytgödsel 2	-	-	725
Nöturin 1	-	1,34	500
Nöturin 2	-	2,15	479
Rötrest 1	8,3	1,6	2 300
Rötrest 2	8,5	2,2	2 340
Humanurin	8,8	0,44	1 495

Försöksuppställning

I tabell 2 visas en översikt av gödselmedel och rådande temperaturer vid vilka innehållet av ammoniumkväve mättes dels med Orion Ammonium Electrode och dels med referensmetod för ammoniumkväve (SIS, 1976; APHA, 1995). Varje mätning gjordes med tre upprepningar. Mätningarna utfördes i rum med konstant temperatur.

Tabell 2. Översikt över typ av gödselprover och mättemperaturer

Gödselprover	Antal	Temperatur		
		5°C	10°C	15°C
Nötflyt	3	X	X	X
Svinflyt	2	X	X	X
Nöturin	2	X	X	X
Humanurin	1	X	X	X
Rötrestr	2	X	X	X

Varje gödselprov delades i en del (50 ml) för bestämning av $\text{NH}_4\text{-N}$ med referensmetod och i 3 delar om minst 100 ml för mätning vid 3 temperaturer med Orion sensorn.

Mätförfarande

Mätningarna utfördes enligt Bilaga 1 (efter manualen från Thermo Electron Corporation (2003)).

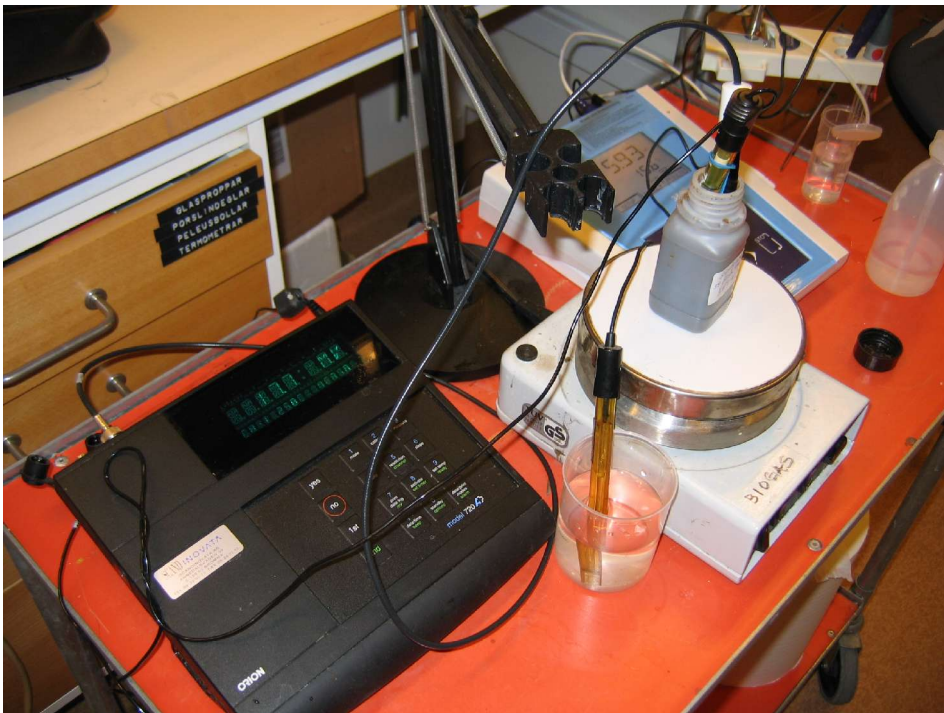


Bild 1. Försöksupställning vid mätning av gödselns innehåll av ammoniumkväve. På den vita plattan på magnetomröraren står gödselprovet med referenselektrod och jonselektiv ammoniumelektrod. (På bilden syns även en pH-elektrod i vätska i ett glas, vilket inte har med ammoniummätningen att göra).

Resultat

Mätningarna i gödseln fungerade bra och linjära samband mellan mätsignal och ammoniuminnehåll uppmätt med referensmetoden var linjära vid de tre tempera-

turena. I bild 2 visas sambandet mellan innehållet av $\text{NH}_4\text{-N}$ för den jonselektiva ammoniumelektroden beräknat med hjälp av kalibreringskurvor uppmätt vid temperaturerna 5, 10 och 15°C och innehållet av $\text{NH}_4\text{-N}$ bestämd med referensmetoden (SIS, 1976; APHA, 1995). Vid 15°C var överensstämmelsen mellan de två metoderna god. Vid de lägre temperaturerna gav dock den jonselektiva ammoniumelektroden ett lägre värden och mätfelet uppmätt vid 5°C var stort, i medeltal -28 %, tabell 3. Vid samtliga temperaturer visade sensorn i medeltal ett lägre värde än referensmetoden.

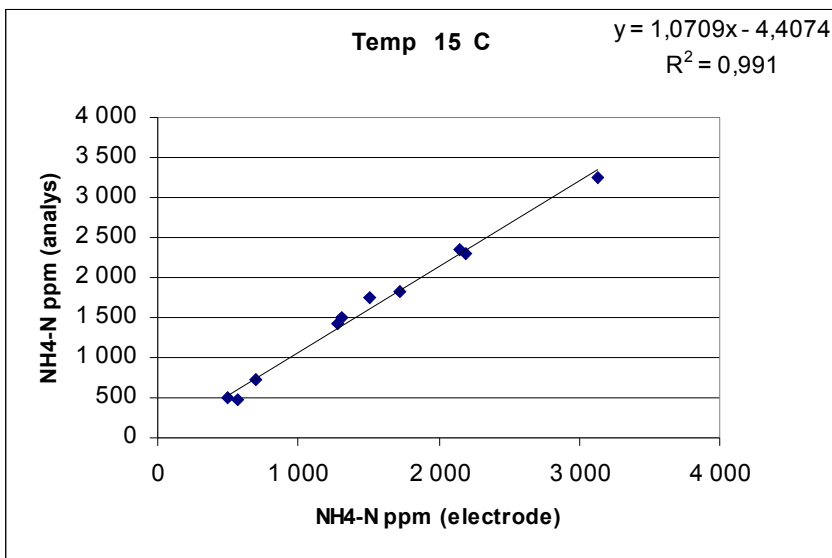
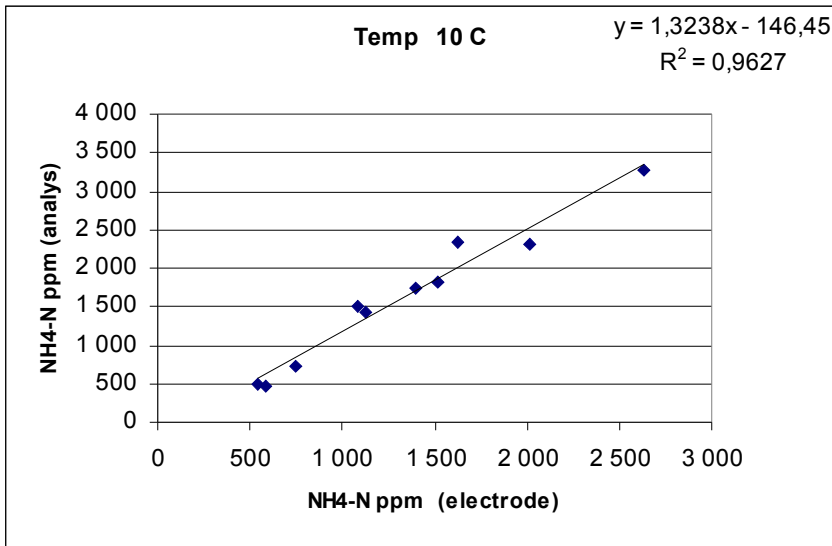
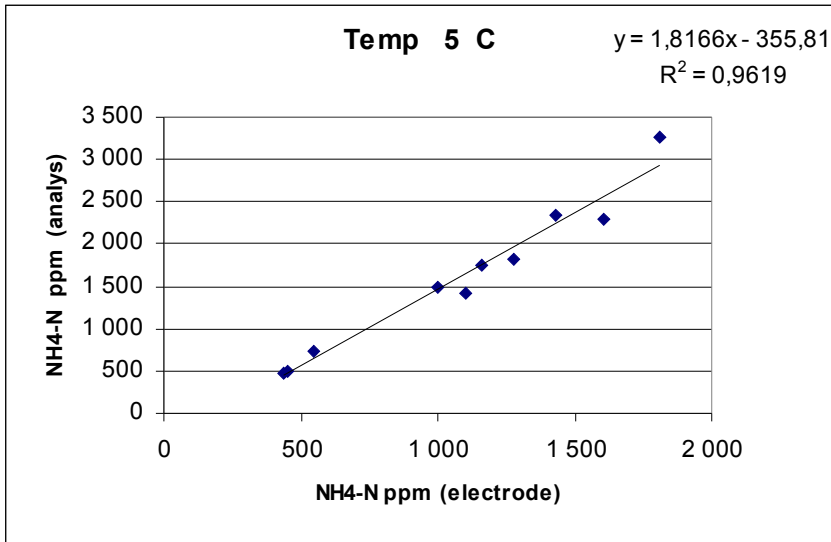


Bild 2. Samband mellan koncentrationen av $\text{NH}_4\text{-N}$ uppmätt med jonselektiv elektrod och standardmetod (SIS, 1976; APHA, 1995) vid 5, 10 respektive 15°C.

Uppmätt värde med den jonselektiva ammoniumsensorn avvek från värde mätt med referensmetoden var i medeltal -28% vid 5°C , -11% vid 10°C och -4% vid 15°C , från referensmetodens analysresultat, tabell 3.

Tabell 3. Den kalibrerade jonselektiva ammoniumsensors avvikelser i procent (%) från analysresultat enligt referensmetoden

	Temperatur, $^{\circ}\text{C}$		
	5	10	15
Nötflytgödsel 1	-30	-17	-5
Nötflytgödsel 2	-34	-20	-14
Nötflytgödsel 3	-23	-21	-9
Svinflytgödsel 1	-45	-19	-4
Svinflytgödsel 2	-25	3	-3
Nöturin 1	-8	22	20
Nöturin 2	-10	8	0
Rötrest 1	-30	-12	-5
Rötrest 2	-39	-31	-8
Humanurin	-33	-28	-13
Medeltal	-28	-11	-4

Slutsatser

- Sambandet mellan uppmätt signal och analyserat innehåll av $\text{NH}_4\text{-N}$ var i stort detsamma för de olika gödseltyperna nötflytgödsel, svinflytgödsel, rötrest respektive urin.
- Temperaturen har stor inverkan på mätresultatet med den jonselektiva ammoniumsensorn. Vid 15°C var mätfelet i medeltal -4% , vid 10°C -11% och vid 5°C i medeltal -28% .
- Sensorn tål stallgödsel men bedöms som olämplig, eftersom partiklar från gödseln lätt fastnar i membranet.
- Vid kalibrering krävs stor noggrannhet t.ex. att kalibreringslösningarna har samma temperatur som gödseln. Vidare ska elektroderna vara noga fyllda med vätska och sensorn måste ständigt kontrolleras och eventuellt rengöras om smuts fastnar i membranet.
- Instrumentet är ett laboratorieinstrument och kräver utbildad personal.

Referenser

- APHA (American Public Health Association), 1995. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 19th edition, 1995.
- Artigas J., Beltran A., Jiménez C., Baldi A., Mas R., Domínguez C. and Alonso J., 2001. Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis. *Computer and Electronics in Agriculture*. 31 (2001) pp. 281-293.
- Davidsson P.O., 1983. Jämförande analysmetoder för kväve i stallgödsel. *Lantmästaren*. Nr 4.
- Hedin L.G., 1983. Enkel kvävemätare ger besked om svingödselns värde. *Svin-skötsel*. Nr 5.
- Karlsson S. & Rodhe L., 2002. Översyn av Statistiska Centralbyråns beräkning av ammoniakavgången i jordbruket – emissionsfaktorer för ammoniak vid lagring och spridning av stallgödsel. Ett projekt utfört på uppdrag av Jordbruksverket. JTI Uppdragsrapport, Uppsala.
- Malgeryd J., 1992. Reglersystem för flytgödselspridare. *Teknik för lantbruket* nr 36, Jordbrukstekniska institutet, Uppsala.
- Olsson S-E., Sundberg P-E., Lärn-Nilsson J., Furugren B., Eriksson J-Å & Hökås G., 1989. *Lantbrukets husdjur, Del 2*. Lt:s förlag, Stockholm
- Rodhe L. & Etana A., 2003. Ytmyllning av flytgödsel till vall – miljönytta och praktisk funktion på olika jordar. JTI-rapport Lantbruk & Industri nr 315, JTI - Institutet för jordbruks- och miljöteknik, Uppsala.
- Scotford I. M., Cumby T. R., Han L. & Richards P. A., 1998. Development of a prototype nutrient sensing system for livestock slurries. *J. agric. Engng Res.* 69, 217-228.
- Scotford I. M., Cumby T. R., Richards P. A. & Lenehan J. J., 1999. Development of an in-line nutrient sensing system for livestock slurries. *J. agric. Engng Res.* 74, 303-316. <http://www.idealibrary.com> on Ideal®
- SIS (Swedish Standards Institute), 1976. Bestämning av ammoniumnitrogenkoncentration hos vatten. Svensk Standard SIS 028134, Stockholm, Sweden.
- SJV, 2000. Riktlinjer för gödsling och kalkning 2001. Jordbruksverkets rapportserie Rapport 2000:22. Jönköping.
- Steineck, S., Gustafson, A., Richert Stintzing, A., Salomon, E., Myrbeck, Å., Albihn, A. & Sundberg, M. 2000. Växtnäring i kretslopp. SLU kontakt 11, SLU, Uppsala.
- Thermo Electron Corporation, 2003. Orion Ammonium Electrode, Orion 93-18. Instruction Manual. (www.thermo.com).
- Viscarra Rossel, R.A. & McBratney, A.B., 1997. Preliminary experiments towards the evaluation of a suitable soil sensor for continuous, 'on-the-go' field pH measurements. J.V. Stafford (ed), In *Precision Agriculture '97*. Proceedings of the 1st European Conference on Precision Agr. 7-10 Sept 1997, Vol. 2, pp. 493-502. Warwick University Conference centre, UK.
- Viscarra Rossel, R.A., Thylén, L., McBratney, A.B. & Gilbertsson, M., 2004. Development of an on-the-go soil sensing system for determinations of soil pH and lime requirement. Proceedings of sixth International Conference on Precision Agriculture, 2004. Minneapolis, USA.

Bilaga 1. Mätprocedur

1. Kalibrering av instrument

1.1 Kontroll av elektrodens funktion (*eng.* slope)

- Slå på instrumentet och vänta ca 30 minuter innan användning.
- Kontrollera att elektroden och referenselektroden är fyllda med referenslösning.
- Spola elektroden med destillerat vatten.
- Överför 100 mL destillerat vatten till en 150 mL glasbägare, 10 mL jonstyrkejusterare (ISA; Ionic Strength Adjustment Buffer) och blanda. Placera elektroderna i denna vätska.
- Tillsätt 1 mL standard (t.ex. 1 000 ppm), och notera resultatet i mV, när avläsningsvärdet är stabilt.
- Tillsätt 10 mL samma standard i samma glasbägare och blanda. Notera resultaten i mV, när avläsningsvärdet är stabilt.
- Differensen mellan den första och andra potentialen in mV definieras som elektrodernas slope (riktningskoefficient) och ska vara mellan 54 och 60 mV vid 25 °C.
- Om potentialen inte ligger inom detta område, undersök och rengör elektroderna (se i bruksanvisningen för elektroden).
- Spola av och förvara elektroderna i destillerat vatten.

1.2 Kalibreringskurva

För att ta fram en kalibreringskurva, använd ammonium-standard Orion 951007, 1000 ppm som kväve. Koncentrationerna 100 och 10 ppm erhålles genom spädning av standarden.

Efter mätningarna ta fram kalibreringskurvan (semilog).

2 Mätning

Standardlösning och prover skall ha samma temperatur.

Mätningarna bör ske under magnetomrörning samt avläsning ska ske efter att värdet är stabilt.

- Överför ca 100 ml prov till en 250 ml burk, som har en passande omrörningsmagnet.
- Tillsätt därefter 10 mL ISA (jonstyrkejusterare) och blanda ordentligt med magnetomröraren.
- Lägg i elektroderna i burken och vänta tills avläsningvärdet är stabilt.
- Skölj elektroderna med destillerat vatten mellan varje mätning.
- Avläs ammoniumhalten i ppm ur kalibreringskurvan.
- Om halten är > 0,1 M, bör provet spädas med destillerat vatten.