

Online analysemetoder – Fact Sheet

Heri beskrives de analysemetoder, der har været i spil til at gennemføre online analyser af næringsstoffer, primært N, P og K, i biomasser ind og ud af et biogasanlæg i forbindelse med projektet Smart afgasset gødning (SMARAGD), der har modtaget tilskud fra Grønt Udviklings- og Demonstrationsprogram (GUDP) under Miljø- og Fødevareministeriet.

Der kan opstilles følgende krav/ønsker til, hvad den optimale målemetode skal kunne:

1. Prøveudtagelse skal kunne foretages automatisk og regelmæssigt
2. Prøveforberedelse skal være minimal
3. Prøven skal være repræsentativ
4. Metoden skal kunne måle præcist og selektivt
5. Minimalt behov for kalibrering
6. Teknikken skal være kommercielt klar

De forskellige metoder: nær-infrarød resonans (NIR), nuclear magnetic resonance (NMR) og mikrochip (EC-MS), beskrives kort og fordele og ulemper bliver overvejet.

NIR

Som ligger i navnet nær-infrarød resonansspektroskopi bygger metoden på interaktion mellem stråling i nær-infrarød området (780-2500 nm) og vibrationer i molekylerne i prøven. Med NIR-stråling exciteres overtoner og kombinationsvibrationer, som er ganske svage, men informative. Da disse bånd i spektret er brede og overlapper hinanden er det nødvendigt at foretage et omfattende kalibreringsarbejde, hvor alle de mulige biomasser bliver indarbejdet i et bibliotek. En multivariabel kalibreringsteknik skal bruges til at opstille en model, der kan bruges til at analysere sammensætningen af en ny prøve. NIR metoden er hurtig, non-invasiv, kræver ingen kemisk prøveforberedelse, men dog kræves en delvis homogenisering af prøven, hvor partikler må have en maksimal størrelse på 3 mm. Med en grundig kalibrering er metoden meget præcis, men hvis der på et tidspunkt kommer en ny slags biomasse ind i biogasanlægget, er der risiko for, at biblioteket er ufuldstændigt og giver forkerte resultater. NIR analyserer alt, der er i prøven, og er derfor ikke selektiv.

Denne metode egner sig altså bedst til analyser, hvor det kvalitative indhold er kendt på forhånd, og de kvantitative forhold skal bestemmes. Da biomassesammensætningen normalt ikke ændrer sig nævneværdigt vil NIR sandsynligvis kunne præstere godt, men ændringer i indfødingen vil muligvis kræve en ny kalibrering af instrumentet.

SEGES har i 2018 og 2019 i samarbejde med Mogensgård testet brug af NIR til onlinemåling af gødningsværdier i forskellig slags gylle. Totalindholdet af kvælstof (total-N), ammonium kvælstof ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), fosfor (P), kalium (K) og tørstofindhold (TS%) blev målt ved hjælp af online NIR i gylle fra slagtesvin, smågrise, mink og søer, og sammenlignet med værdier fra et akkrediteret analyselaboratorium. Der blev fundet afvigelser fra 20 % og helt op til 373 % mellem resultaterne, som viste sig at være meget følsomme over for kalibreringen af NIR-instrumentet. Der blev derfor konkluderet, at metoden ikke sikrede en præcis bestemmelse af næringsstofindholdet i gyllen.

NMR

NMR (nuclear magnetic resonance) udnytter energiforskellen mellem forskellige spintilstande hos grundstoffer med kernespinn, når der lægges et magnetisk felt hen over kernen. Opsplitningen i energi mellem spintilstandene ved en bestemt styrke af magnetfeltet afhænger i første hånd af, hvilket grundstof,

der er tale om, og derefter også af disse atomers omgivelser. Disse faktorer gør teknikken meget selektiv for det enkelte grundstof, hvilket er en stor fordel, når vi primært er interesserede af at kende koncentrationerne af N, P og K. Teknikken er meget nøjagtig, og derudover er der generelt ikke brug for kalibrering, men instrumentet kan måle alle slags prøver direkte. Dog er relaxationsstiden for ^{31}P meget afhængig af den omgivende matrix, hvilket kan kræve en kalibrering. Der er ikke brug for prøveforberedelse, men det eneste krav er, at prøven skal kunne køres igennem apparatet med et rør med en diameter på 12 mm. Det vil sige, at en repræsentativ prøve skal kunne udtages og homogeniseres, således den kan komme igennem røret uden problemer. Metoden er hurtig (ca. 5-15 sekunder/prøve) og non-invasiv. Instrumentet er kommercielt klar og er blevet testet for analyser af gylle (Sørensen M. K. *et al. Anal. Chem.* 2015, 87, 6446-6450). Indholdet af $\text{NH}_4^+\text{-N}$, organisk bundet N, total P og K blev analyseret ved hjælp af NMR-sensoren og resultaterne viste god korrelation med analyser lavet af eksterne laboratorier.

NMR metoden kan også bruges til at bestemme tørstofindholdet, forholdet mellem total-N og ammonium-N, samt indholdet af O. Derudover kan den anvendes til bestemmelse af organiske forbindelser (denne metode er dog ikke kommercielt klar på nuværende tidspunkt).

Mikrochip

Denne metode integrerer elektrisk konduktivitet med massespektrometri (EC-MS) for at gennemføre online analyser af væsken. Med hjælp af strøm fra elektroden i mikrochippet reduceres flygtige stoffer til gasser. Ved elektroden måles adsorptionen af disse flygtige molekyler og dermed kan mængden af produceret gas beregnes. De flygtige stoffer bliver med et bestemt flow ført ind i et massespektrometer som bestemmer størrelsen af molekylerne. Tilsammen kan denne EC-MS teknik bruges til at meget nøjagtigt og hurtigt bestemme indholdet af forskellige gasser og flygtige molekyler i en væske.

Chippen og elektroden er lavet af så kemisk inerte materialer som muligt, nemlig hhv. rustfrit stål 316 eller SiO_2 og PTFE, men på grund af den fysiske kontakt med prøven vil det alligevel blive nødvendigt at skifte chip efterhånden. For at blive målt skal væsken komme ind i det smalle hulrum i chippen, og det ville kunne give udfordringer med en kompleks biomasse med partikler i. Endvidere bliver kun opløste molekyler målt, idet de skal komme i direkte kontakt med elektroden. Stoffer i partikler ville derfor ikke blive målt korrekt. Derudover er det et stort problem at kun flygtige molekyler kommer ind i massespektrometret. Dette vil ikke være noget problem for målingen af ammonium som reduceres til ammoniak, men partikler, herunder organisk bundet N og P, og uorganiske stoffer såsom K^+ og PO_4^- ville blive undervurderet.

Onlinemåling med mikrochip er allerede installeret som prototype på flere biogasanlæg, og kan nemt integreres med eksisterende rørføring. Prøver kan tages automatisk, meget hurtigt og løbende (efter passende homogenisering). Vedligeholdelse forventes nødvendig hvert 2. år. På trods af de mange fordele kan metoden ikke levere de nødvendige informationer i dette tilfælde, da prøven ikke kan forventes at blive repræsentativ, og måling af P, total-N og K bliver problematisk.

I SMARAGD-projektet demonstreres anvendelsen af NMR på Nature Energy Videbæk

På baggrund af ovenstående overvejelser er NMR metoden blevet valgt til installation og demonstration på Nature Energy Videbæk. De primære argumenter er kvalitativ og kvantitativ nøjagtighed, mulighed for repræsentativ prøveudtagelse, mangel på kalibreringsbehov og at metoden er vurderes at være tæt på at være kommercielt klar.