

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport

Kennisnotitie

Testresultaten van goedkope sensoren voor het meten van ammoniak in de buitenlucht

Inleiding

Omwonenden van veehouderijen maken zich soms zorgen over het lokale milieu (Post et al., 2020), over de effecten van luchtverontreiniging op hun gezondheid en over geuroverlast. (Biesheuvel et al., 2019; Eijrond et al., 2022; Eijrond et al., 2019).

Wat deze zorgen en overlast precies veroorzaakt is nog onvoldoende onderzocht. Het RIVM wil in het kader van het Strategisch Programma RIVM (SPR) beter in kaart brengen of omwonenden van intensieve veehouderij overlast ervaren door, en blootgesteld worden aan een slechte luchtkwaliteit.

In deze kennisnotitie doen we specifiek onderzoek naar goedkope ammoniaksensoren met als doel om te zien of deze sensoren ingezet kunnen worden voor in kaart brengen van gemiddelde ammoniakconcentratie in relatie tot gezondheid en kortdurende pieken in relatie tot (geur)overlast. We kiezen ervoor deze sensoren te testen in een gebied waar de uitstoot van ammoniak relatief hoog is, zoals in een gebied met veel veehouderijen. Er worden in totaal zeven verschillende typen goedkope ammoniaksensoren getest.

Selectie van sensoren

Om ammoniak (NH₃)-sensoren te kunnen inzetten moet worden onderzocht of de kwaliteit van de sensoren voldoende is om concentratieverschillen te kunnen meten. In het algemeen kan worden opgemerkt dat, vergeleken met referentieapparatuur, het door de fabrikant opgegeven meetbereik van sensoren kleiner is, de responstijd langer is en dat de sensoren ook (in enige mate) gevoelig zijn voor andere gassen (Insausti et al., 2020).

Literatuuronderzoek – keuze voor EC-sensoren Voordat er sensoren zijn getest, is de wetenschappelijke literatuur

bestudeerd. Veel literatuur over ammoniaksensoren beschrijft de ontwikkeling en het testen van de systemen. Het gaat hierbij om kennisontwikkeling, meer dan om praktische toepassing.

In de literatuur worden verschillende technieken beschreven, waaronder

- solid-state sensing materials (metal-oxide sensors, MOS)
- *optical methods* (laser spectroscopy)
- electrochemical methods (EC) en
- overig (Insausti et al., 2020; Kwak et al., 2019).

RIVM

A. van Leeuwenhoeklaan 9 3721 MA Bilthoven Postbus 1 3720 BA Bilthoven

T 088 689 89 89

Auteurs:

Sjoerd van Ratingen, Wouter Hendricx, Marty Haaima **Centrum:**

MIL-OIM

Contact: Sjoerd van Ratingen

Kenmerk:

KN-2024-0034

10.21945/RIVM-KN-2024-

Datum:

1 maart 2025

Het lijkt dat voor het meten van ammoniak in de buitenlucht de foto-akoestische of optische technieken het meest geschikt zijn. Hieronder vallen ook de DOAS-instrumenten die het RIVM gebruikt in het landelijk meetnet (Berkhout et al., 2017). Deze technieken zijn heel goed in staat om de lage concentraties te meten (<0.1 ppm) (Insausti et al., 2020). Echter, deze technieken zijn te duur om op grote schaal toe te passen, zoals gewenst is binnen een intensief meetnetwerk waarin men de ruimtelijke variatie van ammoniakconcentraties wil vastleggen met een hoge tijdresolutie. De goedkopere alternatieven zijn metal-oxide semiconductors (MOS) en electrochemical (EC) sensors (Liu et al., 2016; Patil et al., 2015; Sekhar & Kysar, 2017; Su & Yang, 2016; Zeng et al., 2011). Beide technieken hebben voor- en nadelen; voor beide geldt dat het lastig blijft om de lage kosten te combineren met hoge precisie, lage detectielimiet en selectiviteit (Szulczyński & Gębicki, 2017). Het voordeel van beide technieken is wel de eenvoud van het productieproces, gebruik en vervoer (Kwak et al., 2019).

Voor MOS geldt daarnaast dat de reactietijd kan oplopen, in de meeste gevallen tot enkele minuten. Daarbij is de <mark>stabiliteit van de sensor vaak een probleem</mark> (Spinelle et al., 2017). Als laatste heeft een MOS-sensor veel energie nodig, die dient als activatie-energie om de lage geleidbaarheid te verhogen (Insausti et al., 2020). EC-sensoren hebben een veel lagere energiebehoefte dan de MOS-sensoren (Kwak et al., 2019). Daarnaast geldt over het algemeen dat EC-sensoren een lagere detectielimiet hebben dan MOS-sensoren (Aleixandre & Gerboles, 2012; Kawadiya et al., 2020). Verder zijn ze relatief goedkoop en voorradig.

Op basis van dit literatuuronderzoek is besloten om binnen dit project een onderzoek uit te voeren naar de kwaliteit van verschillende EC-sensoren.

Werking van elektrochemische sensoren

Over het algemeen bestaan EC-sensoren uit een membraan, elektrolyt, een sensingelectrode, een counter-electrode en een optionele referentie electrode (Kwak et al.,
2019). Het target gas (in dit geval dus ammoniak) kan door het membraan heen
bewegen en lost op in het elektrolyt. Daarna wordt het geadsorbeerd door de sensing
electrode, waar vervolgens een elektrochemische (oxidatie) reactie plaatsvindt (Gebicki,
2016). Hierdoor ontstaat er een elektrisch signaal tussen de sensing-electrode en de
counter-electrode dat in een extern circuit gemeten kan worden (Aleixandre & Gerboles,
2012; Khan et al., 2017). Het elektrisch signaal is proportioneel aan de concentratie van
het target gas. Afhankelijk van het vast of vloeibaar zijn van het elektrolyt, kan een
sensor respectievelijk volgens een amperometrische of voltrametrische methode meten,
maar beide methodes baseren zich op een redoxreactie (Li et al., 2017; Oudenhoven et
al., 2015; Sekhar & Kysar, 2017)

Veel van de aangeschafte sensoren rapporteren een ondergrens van de gevoeligheid van de sensor in de ordegrootte van 1 ppm. Deze concentratie (of ondergrens) is veel hoger dan concentraties ammoniak die in de buitenlucht worden gemeten. Ook de piekconcentraties die door het referentieapparaat worden gemeten, zijn doorgaans niet groter dan 0,2 ppm, nog steeds significant beneden het opgegeven meetbereik van de fabrikant. Deze sensoren worden vooral ingezet voor het opsporen en meten van lekken bij chemische industrie. Daarbij komen er veel hogere concentraties voor dan normaal in de buitenlucht.

In dit onderzoek wordt de kwaliteit van het gekalibreerde sensorsignaal onderzocht voor concentraties die significant lager zijn dan het door de fabrikant opgegeven meetbereik.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 2 van 14

Overzicht commercieel verkrijgbare sensoren en selectiecriteria

In de literatuur worden enkele sensoren genoemd die commercieel verkrijgbaar zijn (zonder dat deze uitvoerig getest zijn). Op basis hiervan is een overzicht opgesteld van beschikbare sensoren en bijbehorende specificaties. In dit overzicht zijn detectielimiet, meetbereik, resolutie, precisie, interferenties, reactietijd, hersteltijd, temperatuurbereik, vochtigheidsbereik, prijs en levertijd als criterium meegenomen (voor zover bekend). Voor een groot deel is uitgegaan van de informatie die fabrikanten zelf beschikbaar stellen. In enkele gevallen is dit aangevuld met wetenschappelijke referenties. Dit geldt voor de Alphasense NH3-B1:(Spinelle et al., 2017) en Winsen ZE03-NH3: (Szulczyński & Gębicki, 2017).

Bovenstaande criteria zijn gebruikt om de meest veelbelovende sensoren voor onze doelstelling te selecteren. Daarnaast heeft de beschikbaarheid en leverduur een rol gespeeld (hoewel door covid-19 de levering aanzienlijk werd vertraagd).

Uiteindelijk zijn de volgende sensoren vergeleken met referentiemetingen, in willekeurige volgorde. De prijsklasse is tussen 50 en 600 euro per kale sensor. Tussen haakjes staat het aantal geteste sensoren.

Sensoric NH3 3E 100 SE Citytech (3), amperometrische drie-electroden sensor van City Technology (Engelse fabrikant); specificaties: https://www.citytech.com/en-gb/PDF-Datasheets/nh33e100se.pdf

Ammonia Sensor Head Aeroqual (2), sensor van Aeroqual (Nieuw-Zeelandse fabrikant); specificaties: https://www.aeroqual.com/product/ammonia-sensor-0-100ppm Alphasense NH3-B1 (3), amperometrische drie-electrode sensor van Alphasense (Engelse fabrikant); specificaties: http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2019/03/NH3-B1.pdf

Dräger NH3-FL (1), elektrochemische vier-electroden sensor van Dräger (Duitse fabrikant); specificaties: https://www.draeger.com/Products/Content/ec-sensores-fixed-gas-detection-nh3-fl-6813260-ifu-9033504de-deen.pdf

Winsen ZE03-NH3 (3), amperometrische drie-electrode sensor van Winsen (Chinese fabrikant); specificaties:

https://www.winsensensor.com/d/files/PDF/Gas%20Sensor%20Module/Industrial%20Application%20Gas%20Sensor%20Module/ZE03%20Electrochemical%20Module%20V2.4.pdf

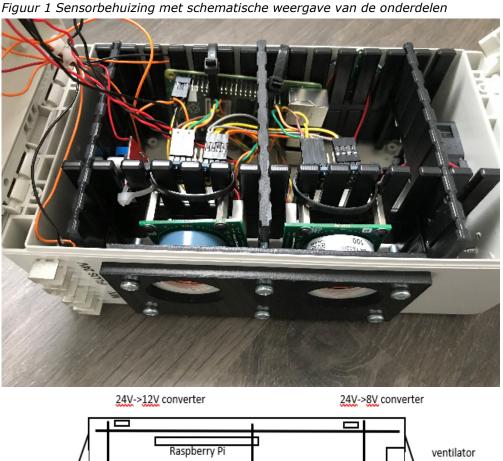
Membrapor NH3 CR-50 (3), amperometrische drie-electrode sensor van Membrapor (Zwitserse fabrikant); specificaties: http://www.gassensor.ru/data/files/ammonia/NH3-CR-50.pdf

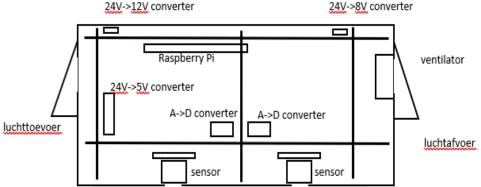
NT-NH3-PL100 (3), amperometrische drie-electroden sensor van Nenvitech (Italiaanse fabrikant); specificaties: http://www.nenvitech.com/wp-content/uploads/2018/05/DS2964-rev.-4-NT-NH3-PL100.pdf

Bouw meetbehuizing en data-acquisitie

De verschillende NH₃-sensoren zijn ingebouwd in een waterdichte kunststof behuizing van ongeveer 20x15x10 centimeter. In de behuizing is aan de onderkant een opening ter grootte van het actieve oppervlak van de NH₃-sensor aangebracht. De sensor is tegen de opening gemonteerd zodat het contact van het actieve oppervlak met de buitenlucht maximaal is. Rondom de openingen is een verdikte plaat aangebracht om binnentreden van vochtdruppels te voorkomen. De behuizing is voorzien van luchtopeningen en een ventilator zodat warmte kan worden afgevoerd en condensvorming wordt voorkomen. Figuur 1 toont de inhoud van de sensorbehuizing en een schematische weergave van de onderdelen.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 3 van 14

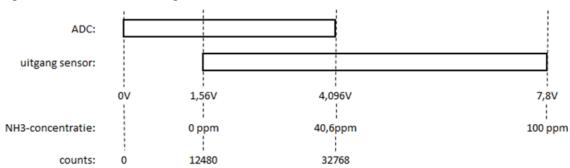




Op de behuizing zijn aansluitingen voor 24V-voeding aangebracht. In de behuizing bevinden zich omvormers om deze ingangsspanning omlaag te brengen naar spanningen die door de diverse onderdelen gebruikt worden.

De meeste NH₃-sensoren vertalen de waargenomen NH₃-concentratie naar een 4-20mA signaal. Deze wordt door een 390Ω weerstand geleid zodat hierover een spanningsverschil van 1,56-7,8V ontstaat. Deze spanning wordt ingelezen door een 16bit ADC (Adafruit ADS1115). Deze ADC heeft een meetbereik van 0-4,096V en valt dus niet samen met de uitgangsspanning van de NH₃-sensor. Figuur 2 toont de implicatie hiervan voor het uiteindelijk meetbereik en meetresolutie.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 4 van 14



Figuur 2 Schematische weergave van meetbereik en meetresolutie.

Een NH₃-concentratie van 0 tot 40,6 ppm kan door het systeem worden gemeten. Deze 40,6 ppm wordt verdeeld over 20288 counts van de ADC wat leidt tot een meetresolutie van 2 ppb/count.

De ADC wordt uitgelezen door een Raspberry Pi 4. Communicatie tussen Raspberry Pi en ADC gaat via I2C. De ADC wordt continu uitgelezen. Als een minuut is afgelopen worden de individuele metingen gemiddeld, opgeslagen in een bestand en verstuurd naar de RIVM InfluxDB database (Wesseling et al., 2019). Communicatie naar internet gebeurt via de onboard wifi chip van de Raspberry Pi.

Op de meetlocatie Vredepeel zijn de meetbehuizingen met NH₃-sensoren geïnstalleerd op een rek dat op het dak van een LML-meetcontainer is geplaatst (Figuur 3). Het rek is aan de bovenkant voorzien van een kleine zonwering. Het rek is geplaatst in noord-zuidoriëntatie om beïnvloeding door instraling van de zon te minimaliseren.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 5 van 14



Figuur 3 De meetbehuizingen met NH₃-sensoren geïnstalleerd op een rek dat op het dak van een

Selectie van testlocatie

De keuze om de sensoren op LML-station Vredepeel te testen en kalibreren, is gebaseerd op de ammoniakniveaus in de regio. Op station Vredepeel wordt een groot bereik aan NH₃-concentraties gemeten. Dit maakt het mogelijk om onderzoek te doen naar de prestatie van de sensor bij elk concentratieniveau dat voorkomt in de buitenlucht. In figuur 4 zijn als voorbeeld voor het jaar 2019 de gemiddelde concentraties en concentratiepercentielen weergegeven per meetstation, per maand en per uur van de dag. In de figuur is onder andere te zien dat de verhoogde concentraties met name van februari tot april voorkomen. Dit kan per jaar verschillen, wat kan worden verklaard door het verschil in de start van het uitrijden van mest. Ook zijn meteorologische omstandigheden zoals windrichting en neerslag van invloed op de concentratie. De start van de bemesting wordt ook beïnvloed door de meteorologische omstandigheden in de weken voorafgaand aan de uitrijperiode.

Voor het bepalen van kwaliteit van de sensoren is het dus belangrijk om te meten gedurende de overgang van winter naar voorjaar, omdat op deze manier met het grootste concentratiebereik kan worden getest.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 6 van 14

Jan Feb Mar 150 100 50 Apr May Jun 150 100 Metriek Concentratie (µg/m3) 50 **–** - 95pct Gemiddelde 0 Jul Aug Sep Station Vredepeel.Vredeweg Wekerom.Riemterdijk 100 Wieringerwerf.Medemblikkerweg 50 0 Oct Dec Nov 150 100 50 Uur van de dag

Figuur 4 Referentieconcentratie ammoniak in 2019 per maand, per uur van de dag en per meetstation.

Data-analyse en resultaten

De NH₃-sensorsystemen zijn geanalyseerd op LML-locatie Vredepeel voor de periode van 23-01-2021 tot en met 24-03-2021. Het outputsignaal van de ammoniaksensoren (counts, equivalent aan spanning) is door een aantal kalibraties aan de referentieconcentratie omgezet in $\mu g/m^3$ en vervolgens weer vergeleken met deze referentiemetingen.

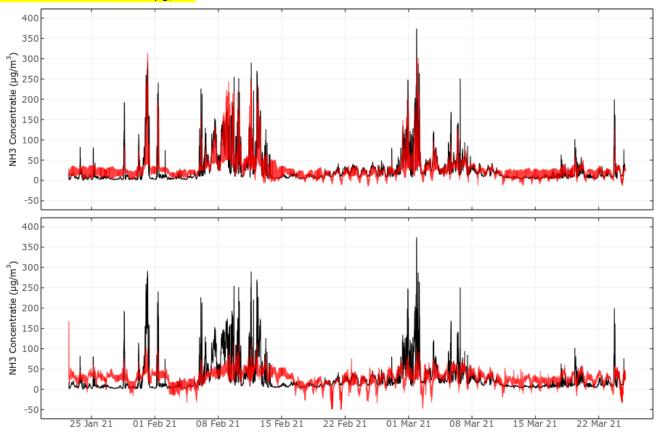
Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 7 van 14

In de verdere analyse van de sensormetingen zullen we eerst wat voorbeelden laten zien van tijdreeksen van ammoniaksensoren, gekalibreerd met een enkelvoudige lineaire regressie gebruikmakend van alleen de referentieconcentratie. Vervolgens onderzoeken we of multi-lineaire regressies waarin bijvoorbeeld aanvullend wordt gecorrigeerd voor temperatuur en/of luchtvochtigheid, de resultaten kunnen verbeteren.

Tijdreeksen

Om een voorbeeld te geven van gedrag van verschillende sensoren ten opzichte van de referentiemeting worden de tijdreeks van de Citytech en de Membrapor sensor getoond in figuur 5: De Membrapor sensor (onderste paneel) beweegt mee met de referentieconcentratie tijdens pieken van NH₃ maar over het geheel genomen is de overeenstemming met de referentiemeting beperkt. De Citytechsensor die getoond wordt in het bovenste paneel van figuur 5 lijkt beter overeen te komen met de referentiemetingen, en ook piekwaarden van NH₃ te registreren, al varieert de uitslag per individuele sensor en kan bijvoorbeeld één van de drie sensoren geen pieken boven 100 µg/m³ meten, terwijl de andere twee dat wel kunnen.

Figuur 5 Voorbeeld van gekalibreerd signaal sensoren (rood) en referentieconcentratie (zwart). Boven: een van de Citytech sensoren. Beneden: Een van de Membrapor sensoren. De y-as geeft de ammoniakconcentratie in $\mu g/m^3$.



Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 8 van 14

Verstoringen door temperatuur en luchtvochtigheid

Uit de analyse van de sensoren blijkt ook de grote relatieve gevoeligheid van één van de Citytechsensoren voor temperatuur. We merken hierbij nogmaals op dat de sensoren buiten het door de fabrikant aangegeven meetbereik worden geanalyseerd. Kennis van hoe de temperatuur het sensorsignaal beïnvloedt kan worden meegenomen in een verbeterde multi-lineaire-kalibratie waarin naast het sensorsignaal ook sensortemperatuur als predictor wordt meegenomen. Tabel 1 toont de toename in verklaarde variantie (R²) bij toevoegen van temperatuur (temperatuursensor in het sensorsysteem T.s) en het toevoegen van omgevingstemperatuur (T.m.) en relatieve luchtvochtigheid (RH.m) aan de kalibratie. Daarbij zijn T.m en RH.m gemeten door het dichtsbijgelegen KNMI-meetstation.

Voor Citytechsensor *e7e0f2b3* lijkt het meenemen van temperatuur een significatie verbetering op te leveren. Bij de andere sensoren is de verbetering (veel) kleiner. Over het algemeen presteren de Citytechsensoren in termen van verklaarde variantie het beste, ook al is er een duidelijke variatie onderling.

Hierna volgt de Membrapor, al zijn de R² waarden erg laag. Deze sensor lijkt wel minder afwijking tussen de individuele sensoren te vertonen.

Tabel 1 Sensoren, gekalibreerd met behulp van multi-lineaire regressies versus. referentie

Sensor	ID	R2, model =	R2, model = Ref +	R2, model = $Ref + T.m$
		ref	T.s.	+ RH.m
Aeroqual	385cb995	0.17	0.18	0.18
Aeroqual	e488a5a1	0.02	0.11	0.15
Alphasense	1cdee7de	0.12	0.12	0.14
Alphasense	9e01010e	0.11	0.13	0.17
Alphasense	f8decd9e	0.11	0.11	0.16
Citytech	4387cda0	0.78	0.79	0.79
Citytech	e7e0f2b3	0.42	0.75	0.65
Citytech	f7519686	0.19	0.19	0.21
Draeger	1bf80cdb	0.10	0.11	0.18
Membrapor	1f69bee9	0.23	0.23	0.26
Membrapor	5c04cf60	0.21	0.25	0.29
Membrapor	972ae6c1	0.22	0.22	0.25
Net	56bdaa20	0.08	0.11	0.18
Net	689d2861	0.11	0.11	0.17
Net	f97de9ec	0.03	0.11	0.14
Winsen	4c2f4499	0.09	0.14	0.23
Winsen	9c941d3e	0.02	0.10	0.18
Winsen	d358c85b	0.15	0.18	0.23

Vergelijking door middel van relatieve fout

Een andere maat om te kijken hoe goed de gekalibreerde sensor presteert als functie van concentratie is de relatieve fout, die we hier definiëren als de *Normalised Root Mean Square Error (NRMSE)*

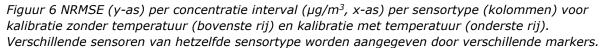
$$NRMSE(C_{bin}) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i \text{ in } C_{bin}}^{n} \left(\frac{sensor_{cal}[t_i] - referentie[t_i]}{referentie[t_i]} \right)^2}$$

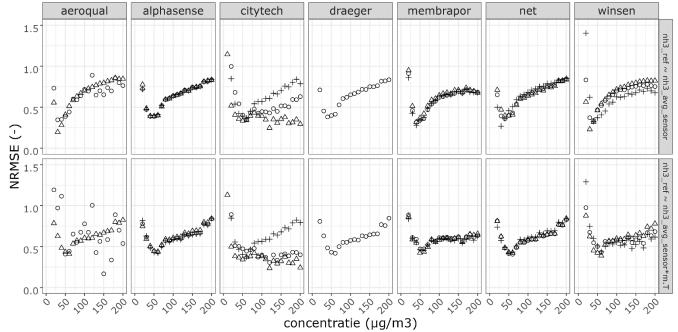
waar gesommeerd wordt over alle gemeten referentieconcentraties binnen het interval C_{bin} – $\Delta C/2$ en C_{bin} – $\Delta C/2$ met ΔC = 10 $\mu g/m^3$, de grootte van het concentratie interval.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 9 van 14

Een vergelijking tussen de sensoren met behulp van deze maat is weergegeven in figuur 6. Twee van de drie Citytechsensoren hebben opnieuw de kleinste relatieve fout over alle concentratie-intervallen. Tussen $25 \mu g/m^3$ en $200 \mu g/m^3$ ligt de relatieve fout tussen $25 \mu g/m^3$ procent en $50 \mu g/m^3$. Bij de andere sensoren is de relatieve fout in dit interval voor het grootste deel groter dan $50 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$ hebben al snel een gemiddelde relatieve fout richting $100 \mu g/m^3$

De sensoren zijn wellicht wel geschikt om ammoniak piekconcentraties in de buitenlucht te herkennen, omdat de sensoren met groter wordende zekerheid hogere concentratie kunnen meten. Zoals al eerder vermeld onderzoeken we de prestaties van de sensoren nu in een meetbereik waar ze niet voor zijn gemaakt.





Scheiden van kalibratie- en validatieperiode

De tot zover gepresenteerde resultaten zijn gebaseerd op een aanpak waarbij de sensoren eerst zijn gekalibreerd met behulp van een multi-lineaire regressie over de hele meetperiode. Hier is onder andere gebruik gemaakt van de referentieconcentratie. Vervolgens zijn de gekalibreerde sensoren gedurende dezelfde periode opnieuw vergeleken met de referentieconcentratie.

In de praktijk zal er een verschil zijn tussen kalibratie- en veldperiode: de sensoren worden eerst ter kalibratie een periode naast een referentieapparaat gezet, daarna worden ze in het veld, bijvoorbeeld in de buurt van emissies, uitgezet, zonder referentieapparaat op dezelfde locatie. Na de meetperiode in het veld kan de sensor ook weer een periode naast de officiële meting worden geplaatst.

Om na te gaan of het scheiden van kalibratie- en validatieperiode in grote lijn dezelfde prestatie van de individuele sensoren geeft, zijn binnen de meetperiode acht tijdstippen

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 10 van 14

gedefinieerd. Bij elk tijdstip is de kalibratie van de sensoren bepaald met een regressie op basis van data voor dit tijdstip. Vervolgens is de periode na het tijdstip gebruikt om het gekalibreerde sensorsignaal te vergelijken met referentiemetingen. Een voorbeeld van deze analyse is voor twee sensoren (Citytech, Membrapor) getoond in Figuur 7.

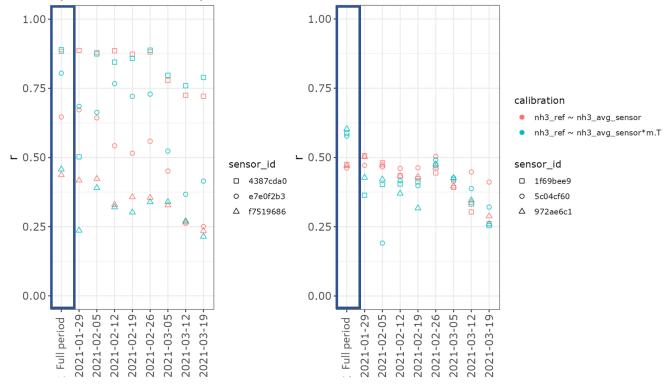
Om een optimale kalibratie voor een sensor af te kunnen leiden is het belangrijk dat tijdens de kalibratieperiode een zo groot mogelijk bereik van combinaties van temperatuur en ammoniakconcentratie voorkomt, wat voor een hele korte periode vaak niet het geval is.

Als referentie is ook de meetperiode "Full period" gedefinieerd, waarin de kalibratie en de validatieperiode aan elkaar gelijk zijn en de volledige meetperiode beslaan. De correlatie van de gekalibreerde Citytechsensoren met referentiemetingen is over het algemeen hoger dan die van de Membraporsensoren. Onder de Citytechsensoren blijft het beeld ook hetzelfde: er is één gekalibreerde sensor die zonder temperatuurcorrectie een relatief hoge correlatie laat zien. Eén sensor laat na temperatuurcorrectie een significante toename in de correlatiecoëfficiënt r zien en één sensor laat een lage correlatie zien, onafhankelijk van het wel of niet toepassen van een temperatuurcorrectie.

Er is op basis van deze meetreeks (nog) geen generieke uitspraak mogelijk over de optimale duur van een kalibratieperiode. Er zal tijdens de kalibratie voldoende spreiding moeten zijn in NH₃-concentraties en temperatuur. Dit is pas achteraf vast te stellen.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 11 van 14

Figuur 7 Pearson correlatie r tussen gekalibreerde sensoren en referentiemetingen. De correlatie is bepaald voor de gekalibreerde sensordata, gemeten in de periode na de datum op de x-as. De kalibratie van de sensor is bepaald m.b.v. de data, gemeten in de in de periode voor de datum op de x-as. De waarden in de blauwe box hebben betrekking op zowel kalibratie als validatie gedurende de volledige meetperiode. Oranje: kalibratie gebruikmakend van alleen het sensorsignaal. Blauw: kalibratie gebruikmakend van sensorsignaal en omgevingstemperatuur. Links: Citytech. Rechts: Membrapor



Conclusies

Het RIVM heeft onderzocht of commercieel verkrijgbare ammoniaksensoren concentraties kunnen meten die buiten het door de fabrikanten gerapporteerde meetbereik van de sensoren liggen.

Uit dit onderzoek blijkt dat de Citytechsensor op basis van correlatie met referentiemetingen en relatieve onzekerheid het meest geschikt is voor het meten van pieken in de ammoniakconcentratie in de buitenlucht. Twee van de drie geteste Citytechsensoren meten op momenten waarop concentratiepieken in de buitenlucht voorkomen ook zelf verhoogde concentraties. De sensoren zouden kunnen worden ingezet in een eventueel vervolgonderzoek naar correlatie tussen ervaren overlast en metingen met deze ammoniaksensoren, nog steeds rekening houdend met de grote meetonnauwkeurigheden. Er zijn duidelijke verschillen zichtbaar tussen individuele sensoren van hetzelfde type. Dat geldt ook voor de Citytech, waarbij één van de drie exemplaren duidelijk minder goed presteert ten opzichte van de referentiemeting.

Alle geteste sensoren zijn niet geschikt om lage concentraties te meten en daarmee ook ongeschikt voor monitoring.

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 12 van 14

Referenties

- Aleixandre, M., & Gerboles, M. (2012). Review of Small Commercial Sensors for Indicative Monitoring of Ambient Gas. *Chemical Engineering Transactions*, *30*, 169-174. https://doi.org/10.3303/CET1230029
- Berkhout, A. J. C., Swart, D. P. J., Volten, H., Gast, L. F. L., Haaima, M., Verboom, H., Stefess, G., Hafkenscheid, T., & Hoogerbrugge, R. (2017). Replacing the AMOR with the miniDOAS in the ammonia monitoring network in the Netherlands.

 **Atmos. Meas. Tech., 10(11), 4099-4120. https://doi.org/10.5194/amt-10-4099-2017
- Biesheuvel, P. J., Groothuijse, F., Jeurissen, E., Melse, R. W., & van Poll, R. (2019). *Geur bekennen: combi-luchtwassers, varkenshouderijen en geurhinder* [Report]. Overlegorgaan Fysieke Leefomgeving.
- Eijrond, V., Claassen, L., & Timmermans, D. (2022). Residents' and farmers' perspectives on risks and benefits of intensive livestock farming. *NJAS: Impact in Agricultural and Life Sciences*, *94*(1), 24-46. https://doi.org/10.1080/27685241.2022.2089601
- Eijrond, V., Claassen, L., van der Giessen, J., & Timmermans, D. (2019). Intensive Livestock Farming and Residential Health: Experts' Views. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(19).
- Gebicki, J. (2016). Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 1-13. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.005
- Insausti, M., Timmis, R., Kinnersley, R., & Rufino, M. C. (2020). Advances in sensing ammonia from agricultural sources. *Science of The Total Environment*, *706*, 135124. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135124
- Kawadiya, S., Welling, C., Grego, S., & Deshusses, M. A. (2020). Fecal Malodor Detection Using Low-Cost Electrochemical Sensors. *Sensors*, 20(10).
- Khan, M. A., Qazi, F., Hussain, Z., Idrees, M. U., Soomro, S., & Soomro, S. (2017). Recent Trends in Electrochemical Detection of NH3, H2S and NOx Gases. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(3), 1711-1733. https://doi.org/https://doi.org/10.20964/2017.03.76
- Kwak, D., Lei, Y., & Maric, R. (2019). Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta*, 204, 713-730. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.034
- Li, X., Li, X., Li, Z., Wang, J., & Zhang, J. (2017). WS2 nanoflakes based selective ammonia sensors at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 273-277. https://doi.org/https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.163
- Liu, W., Liu, Y.-Y., Do, J.-S., & Li, J. (2016). Highly sensitive room temperature ammonia gas sensor based on Ir-doped Pt porous ceramic electrodes. *Applied Surface Science*, *390*, 929-935. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.121
- Oudenhoven, J. F. M., Knoben, W., & van Schaijk, R. (2015). Electrochemical Detection of Ammonia Using a Thin Ionic Liquid Film as the Electrolyte. *Procedia Engineering*, 120, 983-986. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.636
- Patil, U. V., Ramgir, N. S., Karmakar, N., Bhogale, A., Debnath, A. K., Aswal, D. K., Gupta, S. K., & Kothari, D. C. (2015). Room temperature ammonia sensor based on copper nanoparticle intercalated polyaniline nanocomposite thin films. *Applied Surface Science*, 339, 69-74. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.164

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 13 van 14

- Post, P. M., Hogerwerf, L., Bokkers, E. A. M., Baumann, B., Fischer, P., Rutledge-Jonker, S., Hilderink, H., Hollander, A., Hoogsteen, M. J. J., Liebman, A., Mangen, M.-J. J., Manuel, H. J., Mughini-Gras, L., van Poll, R., Posthuma, L., van Pul, A., Rutgers, M., Schmitt, H., van Steenbergen, J., . . . de Boer, I. J. M. (2020). Effects of Dutch livestock production on human health and the environment. *Science of The Total Environment*, 737, 139702. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139702
- Sekhar, P. K., & Kysar, J. S. (2017). An Electrochemical Ammonia Sensor on Paper Substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), B113. https://doi.org/10.1149/2.0941704jes
- Spinelle, L., Gerboles, M., Kok, G., Persijn, S., & Sauerwald, T. (2017). Review of Portable and Low-Cost Sensors for the Ambient Air Monitoring of Benzene and Other Volatile Organic Compounds. *Sensors*, *17*(7).
- Su, P.-G., & Yang, L.-Y. (2016). NH3 gas sensor based on Pd/SnO2/RGO ternary composite operated at room-temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 202-208. https://doi.org/https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.091
- Szulczyński, B., & Gębicki, J. (2017). Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air. *Environments*, 4(1).
- Wesseling, J., de Ruiter, H., Blokhuis, C., Drukker, D., Weijers, E., Volten, H., Vonk, J., Gast, L., Voogt, M., Zandveld, P., van Ratingen, S., & Tielemans, E. (2019). Development and Implementation of a Platform for Public Information on Air Quality, Sensor Measurements, and Citizen Science. *Atmosphere*, 10(8).
- Zeng, Y., Lou, Z., Wang, L., Zou, B., Zhang, T., Zheng, W., & Zou, G. (2011). Enhanced ammonia sensing performances of Pd-sensitized flowerlike ZnO nanostructure. Sensors and Actuators B: Chemical, 156(1), 395-400. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.064

Kenmerk KN-2024-0034 Pagina 14 van 14