

Goedkope methoden voor emissie monitoring van ammoniak, methaan, koolmonoxide en zwavelwaterstof: stand van zaken

P. Hofschreuder
J. Mosquera
M.A. Hilhorst
J.P.M. Ploegaert

Rapport 178

Abstract

Chip based measurement techniques offer great possibilities for monitoring CH₄, NH₃, H₂S and CO levels in manure storage tanks, below slatted floors and in animal houses. Current sensors are able to detect explosion levels (CH₄) and toxic levels for animals and human beings (H₂S and CO). Ammonia emissions can be monitored in pig houses by combining information on ventilation flow by measuring fans or using the CO₂ balance with cheap CO₂ sensors. Lower detection limits are needed for other animal categories and in all cases for methane. This can be reached by further development of the sensors and/or adding preconcentration techniques. The same holds for the use in controlling performance of biofilters. The instantaneous feedback between management and observed concentrations/emission may help in reducing emissions, will stimulate research in this field and can even have policy implications.

Keywords: low-cost, emission, monitoring, sensor, ammonia, methane, carbon monoxide, hydrogen sulfide, risk assessment

Inhoud

Abstract	3
1 Inleiding	5
2 Belangrijke gassen en hun effecten	9
2.1 Ammoniak (NH ₃)	9
2.2 Methaan (CH ₄)	10
2.3 Zwavelwaterstof (H ₂ S)	11
2.4 Koolmonoxide (CO)	11
3 Principes van verschillende sensoren	13
3.1 Katalytische brandstofcel (weerstandsmeting)	13
3.2 Semi-conductor metingen	13
3.3 Specifieke weerstand- of capaciteitmeting	14
3.4 Elektrochemische cel	15
3.5 Infrarood optische minicel	16
3.6 Interferometer	16
3.7 Amina-chip	17
4 Overzicht van beschikbare sensoren	19
5 Selectie van detectoren naar aanleiding van de inventarisatie	31
6 Nader onderzoek	37
7 Conclusies	41
Literatuur	43
Samenvatting	47

1 Inleiding

De introductie van perioden waarin mesttoediening niet is toegestaan heeft geleid tot vergroting van de mestopslagcapaciteit. Deze capaciteitsvergroting is gerealiseerd door vergroting van de mestput onder de stal en bouw of vergroting van mestsilos. Mestsilos dienen op basis van wetgeving voorzien te zijn van deugdelijke afdekking om ammoniakemissies te reduceren.

Deze schaalvergroting verhoogt de efficiëntie van mestbehandeling, maar vergroot ook de risico's die aan mestbehandeling verbonden zijn. Een eerste en meest zichtbare risico is dat op verdrinking in de grote opslagruimten. Dit risico wordt vergroot door de kans op onwel worden als gevolg van acute toxiciteit door blootstelling aan verhoogde concentraties zwavelwaterstof gas (H_2S), koolmonoxide (CO) of blauwzuurgas (HCN). In afgedekte silos worden concentraties methaangas (CH_4) geconstateerd, die boven de explosiegrens kunnen komen. Gecombineerd met de gasinhoud boven de mest (minimaal omstreeks 500 m^3) laten de gevolgen zich raden. Mengen van mest onder een roostervloer kan veel opgelost gas in één keer vrijmaken met risico's voor veehouder en dieren.

Wat is de oorzaak van deze gasontwikkeling? Mest bevat een breed scala van organische verbindingen van plantaardige en dierlijke origine in diverse stadia van ontbinding, met daarin stikstofverbindingen (met ureum als belangrijkste verbinding) en zwavelverbindingen, vooral afkomstig van eiwitten. Microbiële afbraak gaat in de mestkelder en silo door onder vorming van methaan (CH_4), kooldioxide (CO_2), ammoniak (NH_3), koolmonoxide (CO) (bij onvolledige omzetting) en zwavelverbindingen, waaronder H_2S . Met name de productie van CO_2 en methaan kan hoog zijn, waardoor verdringing van luchtzuurstof kan optreden. Zowel CO_2 , CO als methaan zijn reukloze gassen (we ruiken aardgas (CH_4/CO_2 mengsel) omdat er geurstoffen aan toegevoegd worden). Een situatie van te weinig luchtzuurstof kan alleen worden herkend aan versnelde ademhaling en verhoogde hartslag. Methaanconcentraties boven de explosiegrens kunnen door de mens niet zonder hulpmiddelen worden vastgesteld. Koolmonoxide (de vroeger bekende kolendamp uit slecht functionerende kachels) is ook reukloos. Ook hier krijgt de mens op basis van zijn/haar eigen zintuigen geen waarschuwing voor gevaarlijke situaties. Door voorkeursbinding aan hemoglobine treedt zuurstofgebrek in het lichaam op, hetgeen zich bij lagere concentraties uit in lusteloosheid en slaperigheid. Ammoniak kan bij hogere concentraties wel worden geroken. Het heeft een prikkelende geur en irriteert de ogen en slijmvliezen. Bij hoge concentraties blokkeert ammonium in het bloed via beïnvloeding van de pH de zuurstofopname van cellen met bewusteloosheid of dood als gevolg. Zwavelwaterstof is reeds toxisch bij naar verhouding lage concentraties. Bij lage concentraties ruikt H_2S naar rotte eieren. Bij hoge concentraties worden de reukzintuigen zo overprikkeld, dat niets meer wordt geroken, terwijl het gevaar van acute vergiftiging toeneemt.

Elk jaar loopt een aantal veehouders gezondheidsschade op door te hoge concentraties van deze gassen. Ook dieren kunnen slachtoffer van te hoge concentraties aan toxische gassen worden.

Hoge concentraties van ammoniak hebben een aantoonbaar negatief effect op de groei van dieren en kunnen gezondheidsschade teweeg brengen. Monitoring van concentraties in stallen kan daarom ook een economisch belang van de veehouder dienen. Omdat de mens maar beperkte mogelijkheden heeft om gevaarlijke of ongewenste situaties met eigen zintuigen te detecteren is het nodig deze zintuigen met meetinstrumenten te ondersteunen. Deze meetinstrumenten moeten dan wel goedkoop zijn en op de gewenste plaatsen een signaal af kunnen geven bij gevaarlijke concentratieniveaus. Inventarisatie van goedkope meettechnieken ter beveiliging tegen explosiegevaar en gezondheidsrisico's vormt de eerste doelstelling van dit onderzoek.

De laatste inzichten in meetstrategie voor het bepalen van emissies geven aan, dat meten aan meer stallen gekoppeld aan metingen van kortere duur en meting met tussenpozen van enkele dagen een meer representatieve schatting van gemiddelde emissies voor een bepaald bedrijfstype zullen geven. Probleem bij deze meetstrategie vormen de hoge kosten van installatie van gebruikelijke apparatuur en de kosten van die apparatuur als die in veelvoud moet worden aangeschaft. Een alternatief is het gebruik van passieve methoden als fluxbuisjes e.d. Een ander alternatief kan de installatie of tijdelijke plaatsing van goedkope meetapparatuur zijn. Gezien de kosten kunnen deze instrumenten dan gedurende de onderzoeksperiode blijven hangen. De installatie van goedkope meetinstrumenten gekoppeld aan methoden om ventilatiedebieten te schatten kan de veehouder echter ook informatie verschaffen over de invloed van managementbeslissingen op de emissie. Op die wijze kan de veehouder zelf sturen. De inventarisatie van toepasbaarheid van goedkope meetmethoden voor emissieschattingen is het tweede doel van dit onderzoek.

Het gebruik van biowassers is één van de mogelijkheden om emissies van ammoniak uit stallen te reduceren. Biowassers zijn echter erg gevoelig voor storingen. Door de concentraties in ingaande en uitgaande lucht te monitoren en grenzen te zetten in deze verhouding, kunnen storingen snel worden gesignaleerd en kan worden ingegrepen. Toepassing van goedkope meetmethoden voor dit doel vormt de derde doelstelling voor dit onderzoek.

Na deze inleiding start het rapport in hoofdstuk 2 met een karakterisering van de gassen NH_3 , CH_4 , H_2S en CO en hun effecten op de mens. In hoofdstuk 3 worden de meetprincipes beschreven die aan verschillende meetmethoden ten grondslag liggen, mede omdat hieruit kan worden afgeleid hoe specifiek een methode voor een bepaald gas zal zijn. Een inventarisatie van beschikbare sensoren met daarbij een beperkt aantal eigenschappen wordt door middel van tabellen weergegeven in hoofdstuk 4. De aard van de meetmethode en de door fabrikanten opgegeven specificaties maken het mogelijk tot een selectie van de meest veelbelovende sensoren te komen. De keuzeprocedure en uitkomsten zijn te vinden in hoofdstuk 5. In hoofdstuk 6 is aangegeven op welke punten nog nader onderzoek moet plaatsvinden om aan de drie

geformuleerde doelstellingen te voldoen. De conclusies van deze inventarisatie worden weergegeven in hoofdstuk 7.

2 Belangrijke gassen en hun effecten

2.1 Ammoniak (NH₃)

Ammoniak is een prikkelend toxisch gas dat door de mens al kan worden geroken in concentraties lager dan 25 ppm. Deze 25 ppm is de norm voor 8 uur blootstelling in de werkomgeving. Wanneer geen ammoniak wordt geroken, door iemand met een normaal gevoelige neus, is het mogelijk dat er al een schadelijke concentratie (5-10 ppm) aanwezig is. Ammoniak komt vrij uit verse mest door afbraak van ureum en bij de verdere afbraak van mest, vooral als deze mest wordt gedroogd en een deel van de aanwezige anorganische stikstof in de vorm van ammoniak vrij komt. Hoge mesttemperaturen bevorderen de productie van ammoniak (DeBoer and Morrison, 1988; Elzing en Aarnink, 1996). Ammoniak is een stof, die de slijmvliezen en ogen reeds bij lage concentraties irriteert. De fysiologische reactie van de mens begint bij concentraties tussen 5 en 50 ppm (DeBoer and Morrison, 1988). Deze concentraties zijn reeds te ruiken. Irritatie van de slijmvliezen gaat optreden bij concentraties tussen 100 en 500 ppm. Acute irritatie van de ogen, neus en keel treedt op bij 400 tot 700 ppm. Ernstige irritatie aan de ogen, hoesten en samenknijpen van de keel, wat dodelijk kan zijn treedt op bij 2.000-3.000 ppm. Stuiptrekkingen van het ademhalingsstelsel en snelle verstikking kunnen optreden bij 5.000 ppm. Concentraties van 10.000 ppm zijn instantaan dodelijk.

Bij concentraties aan ammoniak, zoals deze voorkomen in stallen en mestopslagen (< 100 ppm) beperkt de werking van ammoniak zich tot oogirritaties en irritatie van de slijmvliezen. Chronische blootstelling kan leiden tot verhoogde gevoeligheid voor luchtweginfecties. De groei van gezonde jonge dieren kan ook door chronische blootstelling worden beïnvloed (Lillie, 1972; Curtis, 1983).

Ammoniak wordt in rundveestallen beschouwd als de belangrijkste luchtverontreinigende stof te zijn. De ammoniakconcentratie varieert sterk tussen verschillende stallen en is sterk afhankelijk van het staltype (dichte betonvloeren tegenover roostervloeren, vloerbehandeling, ventilatievoud, mechanische- versus natuurlijke ventilatie), percentage bemest oppervlak per dier ten opzichte van het totaal oppervlak per dier, leeftijd van de dieren, meteorologische situatie en leefomstandigheden, methode van mestopslag (onder vloer of in silo), frequentie van schoonmaken (Groot Koerkamp *et al.*, 1998; Wathes *et al.*, 1998; Pitcairn *et al.*, 1998; Gurk *et al.*, 1997). Bij concentratie lager dan 100 ppm kunnen bij runderen reeds effecten optreden op het ademhalingsstelsel. Bij concentraties hoger dan 100 ppm (zeer slechte ventilatie voor een runderstal) treden zeker effecten op.

In de pluimveehouderij wordt ammoniak beschouwd als het meest schadelijke gas in vleeskuiken stallen (Carlile, 1984). Omgevingsconcentraties van ammoniak van 50 ppm kunnen bij langdurige blootstelling de ademwegen van kuikens irriteren en de kuikens gevoelig maken voor luchtweginfecties en secundaire infecties bevorderen. Concentraties van 60 ppm kunnen aanleiding geven tot oogbeschadiging (laesies) (Hauser and Folsch, 1988). Bij kalkoenen werd

een vermindering van het vermogen tot verwijdering van bacteriën uit de longen vastgesteld bij een niveau van 40 ppm NH₃ (Nagaraja *et al.*, 1984).

In een reeks experimenten aan de universiteit van Illinois werd het effect gemeten van ammoniak in omgevingslucht op biggen. De groei werd met 12 % gereduceerd bij blootstelling aan een concentratie van 50 ppm NH₃. Er werden geen beschadigingen aan het longstelsel vastgesteld bij dit concentratieniveau. Concentraties van 50 en 75 ppm ammoniak verminderden bij gezonde biggen het vermogen tot verwijdering van bacteriën uit de longen (Drummond *et al.*, 1978). Bij concentraties van 100 en 150 ppm NH₃ werd de groeisnelheid gereduceerd met 30% en werd wel schade aan het ademhalingsstelsel vastgesteld (Drummond *et al.*, 1980). Voor varkens wordt voor langdurige blootstelling een drempelwaarde van 20 ppm aanbevolen. In Nederland gemeten waarden voor traditionele stallen liggen vaak tussen 10-25 ppm met uitschieters tot 40 ppm. Zowel pathologische (Hamilton *et al.*, 1996) gegevens als immunologische gegevens (Urbain *et al.*, 1994) geven aan dat blootstelling aan ammoniakconcentraties van 10 tot 15 ppm de weerstand tegen infecties reeds kunnen verminderen (Jones *et al.*, 1997).

2.2 Methaan (CH₄)

Methaan is een kleurloos en reukloos gas, dat vrijkomt bij de anaërobe omzetting van organisch materiaal door bacteriën. Methaan is licht ontvlambaar en methaan lucht mengsels kunnen explosief zijn bij methaan concentraties tussen 5-15% als onderste explosiegrens. Hoge concentraties aan methaan kunnen binnen de landbouw optreden binnen mestsilos en in mestputten onder de stalvloer. De concentraties in silos lopen in Nederland hoger op dan in het buitenland door de verplichting de silos af te dekken om zo de ammoniakemissie te reduceren. Het concentratieniveau in een silo zal afhankelijk zijn van de temperatuur (bacteriële werking), de ouderdom van de mest, de windsnelheid mede in relatie tot de dichtheid van het dak (ventilatie) en de mate van vergisting. Hoge temperatuur in combinatie met lage windsnelheid en vergisting kan aanleiding geven tot methaanconcentraties ver boven de explosiegrens. Menging van de mest maakt ook gassen vrij en kan een verhoogd risico betekenen. Bij lage windsnelheden en/of geringe ventilatie in de stal kunnen ook binnen stallen de methaanconcentraties hoog oplopen.

Methaan is een broeikasgas, dat van nature in de atmosfeer voor komt. De verblijftijd van methaan in de atmosfeer is 10-12 jaar en de concentratie is in de loop van de jaren opgelopen tot een huidig niveau van 1,78 ppm als achtergrondwaarde. Methaan wordt voornamelijk door reactie met OH radicalen omgezet in reactieve tussenproducten en uiteindelijk CO₂. Methaan is een broeikasgas met een werking op de stralingsforcering, die vele malen sterker is dan CO₂. Om die reden is het voor het milieu beter (onvermijdbare) emissies van CO₂ te hebben dan van methaan. Dit zou kunnen worden gerealiseerd door biogasproductie uit mest, waarbij tevens de calorische waarde van methaan wordt benut.

2.3 Zwavelwaterstof (H₂S)

Zwavelwaterstof is een gas, dat bij hoge concentraties dodelijk kan zijn. Zwavelwaterstof ontstaat door bacteriële afbraak van eiwitten en ander zwavelhoudende verbindingen. Het gas is kleurloos met een specifieke geur van rotte eieren. Het is in geconcentreerde vorm zwaarder dan lucht en kan zich ophopen in mestputten en mestsilo's. De mestputten onder roostervloeren vormen in de landbouw de grootste risicofactor. Een groot deel van het gevormde zwavelwaterstof gas lost op in het vocht van de mest en vormt bellen, resulterend in een flink gasreservoir. Als de mest wordt gemengd voor het verpompen van de mest kan deze hoeveelheid gas snel vrijkomen en daarbij hoge concentraties in de stal veroorzaken. Normale concentraties aan H₂S in stallen zijn meestal lager dan 10 ppm, hetgeen geen problemen oplevert. Menging van de mest onder condities van geringe ventilatie (windstil weer en natuurlijk geventileerde stallen) kan aanleiding geven tot concentraties tot 1000 ppm of hoger (Lillie, 1972; Carson, 1998; Donham, 2000).

Zwavelwaterstof is een irriterend gas, dat in staat is lokale ontstekingen te veroorzaken in de slijmvliezen van het ademhalingsstelsel en de vochtige weefsels rond de ogen. Het hele ademhalingsstelsel is gevoelig voor de prikkelende werking van zwavelwaterstof. De potentiële schade is echter het grootst in de diepere delen van het ademhalingsstelsel (de longblaasjes). Hier kan longoedeem (vochtophoping) optreden (Curtis, 1983). Volgens DeBoer en Morrison (1988) bevindt de geurdrempel voor H₂S zich rond 0,01 tot 0,7 ppm. Een geurintensiteit met afstotende werking beweegt zich in de range 3-5 ppm. Oogirritatie treedt op boven 10 ppm. Irritatie van de slijmvliezen en longen treedt op bij 20 ppm. Verlamming van de reukzintuigen treedt op bij 150 ppm, gevolgd door hoofdpijn, duizeligheid en neerslachtigheid bij 200 ppm. Misselijkheid, verhoogde activiteit en slapeloosheid en dood kunnen optreden na een blootstelling aan 500-600 ppm gedurende 30 minuten. Zwavelwaterstof is instantaan dodelijk bij 700-2000 ppm.

Bij blootstelling aan lage concentraties zwavelwaterstof gedurende 17 dagen werden geen verschillen gevonden in gewichtstoename of ademhalingsstelsel tussen biggen in een controle groep en biggen blootgesteld aan 8,5 ppm H₂S (Curtis *et al.*, 1975). Oude experimenten met acute blootstelling van varkens aan verschillende concentratie niveaus van H₂S gaven de volgende klinische effecten te zien (O'Donoghue, 1961):

- 50 tot 100 ppm: geen duidelijke verschijnselen
- 250 ppm: onrustig
- 500 tot 700 ppm: schijnbare bewusteloosheid
- 1000 ppm: periodieke spiertrekkingen, paarse verkleuring, bewusteloosheid, overgeven, dood.

2.4 Koolmonoxide (CO)

Koolmonoxide is een gas dat na inademing 240 keer zo goed aan het hemoglobine in het bloed bindt als zuurstof. Het gas heeft door deze binding twee effecten. Het eerste effect is verlaging van het transport van zuurstof naar de weefsels door de vorming van COHb in plaats van O₂Hb.

Het tweede effect wordt veroorzaakt door het oplossen van CO in het bloed, waardoor het O₂Hb moeilijker zuurstof afgeeft door verschuiving van het evenwicht tussen O₂Hb en Hb (Anonymus, 1993; Anonymus, 1999). Meest gevoelige organen zijn de hersenen en het hart. Een blootstelling aan 10.000-40.000 ppm is binnen enkele minuten lethaal. Blootstelling aan concentraties tussen 1.000 en 10.000 ppm leiden binnen 13-15 minuten tot hoofdpijn, duizeligheid en overgeven. Langduriger blootstelling aan deze concentraties (20-45 minuten) kan leiden tot bewusteloosheid en dood. Voor lagere concentraties is de tijd om de symptomen te ontwikkelen langer; hoofdpijn na 20 minuten bij 500 ppm en na 50 minuten bij 200 ppm. De eerste aanwijzing voor CO vergiftiging vormt een bleke huid. Later worden de huid nagelbed en slijmvliezen kersenrood (door het COHb). De hartslag gaat omhoog. In de kritieke fase kan hyperventilatie optreden.

Omdat CO reversibel wordt gebonden aan hemoglobine is de beste maatregel de blootgestelde persoon zo snel mogelijk in de buitenlucht (schone lucht) te brengen. Regelmatige blootstelling aan niet lethale dosis CO kan hersencellen doen afsterven en schade toebrengen aan het centrale zenuwstelsel. Regelmatige blootstelling aan matige concentratieniveaus kan enige adaptatie veroorzaken in de vorm van toename van het gehalte aan rode bloedlichaampjes in het bloed. Dit kan onder andere optreden bij rokers van sigaretten of sigaren, die bij inhalatie van de rook 3-10% respectievelijk maximaal 20% COHb in het bloed kunnen hebben.

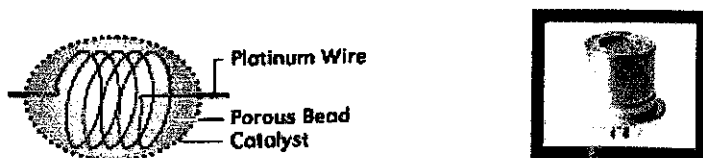
Effecten van koolmonoxide op dieren zijn op veel plaatsen in de literatuur beschreven. Jonge dieren zijn gevoeliger dan oude dieren en mannelijke dieren gevoeliger dan vrouwelijke dieren (ook na castratie) (Stupfel *et al.*, 1979; Salyi en Molnar, 1998). Effecten op ongeboren dieren door verminderde zuurstofvoorziening via de placenta zijn bekend. Het resultaat kan de geboorte van dode dieren of niet levensvatbare dieren zijn (Salyi en Molnar, 1998, Morris *et al.*, 1995. Dit terwijl geen zichtbare effecten bij de ouderdieren te vinden zijn. Problemen met vergiftiging door koolmonoxide treden op bij menging van de mest in de mestput met de dieren in de stal en onvoldoende ventilatie en in strenge winters met bijverwarming door afvoerloze kachels en weinig ventilatie.

3 Principes van verschillende sensoren

De meetprincipes van goedkope chemische sensoren berusten in het algemeen op verkleinde uitvoeringen van bekende en bestaande meettechnieken. De ontwikkeling van chiptechnologie en microtechnieken hebben het mogelijk gemaakt dusdanige verkleiningen toe te passen, dat de chip het hart is van een sensor, die slechts enkele kubieke centimeters groot hoeft te zijn. De belangrijkste meetprincipes worden kort weergegeven.

3.1 Katalytische brandstofcel (weerstandsmeting)

De katalytische brandstofcel bestaat in principe uit een platina weerstand, die omgeven is door een poreus medium, dat een katalysator bevat (Pellistor; figuur 1). Brandbare gassen en zuurstof diffunderen de katalysator in. De katalysator zorgt ervoor dat de gassen bij lage temperatuur tot CO_2 verbranden. Het CO_2 diffundeert weer naar buiten. De verbrandingswarmte zorgt voor verhoging van de temperatuur van de platina weerstand, waardoor de weerstand verandert. De weerstand van het Pt element wordt gemeten en is een maat voor de hoeveelheid brandbaar gas. Wanneer het doel is om niet het totaal aan brandbare gassen te meten, maar een specifieke component, dient te worden gezocht naar een membraan, dat het specifieke gas doorlaat en de andere gassen tegenhoudt. Duidelijk is, dat dit een moeilijke opgave is. Wanneer echter methaan concentraties dienen te worden gemeten, zijn deze concentraties meestal zo hoog ten opzichte van de concentraties van andere brandbare gassen, dat die andere gassen nauwelijks zullen storen. Interferentie is dan voornamelijk van CO te verwachten. Het diffusieproces van gas naar de katalysator bepaalt de snelheid van reactie van de cel op concentratieveranderingen. Voor een goede en snelle werking is plaatsing van de sensor op een plaats met voldoende luchtstroming gewenst.

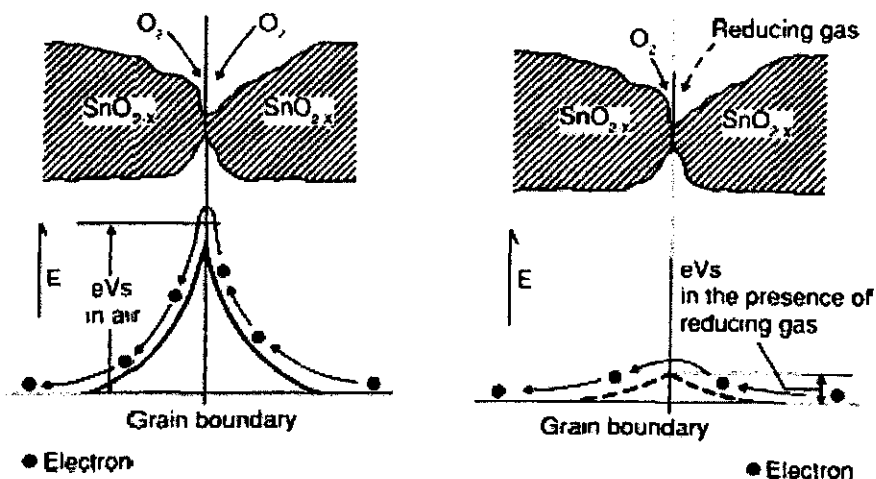


Figuur 1 Katalytische detector voor brandbare gassen (Detcon).

3.2 Semi-conductor metingen

De semi-conductor is ontworpen voor het meten van reducerende (vaak ook brandbare) gassen. In dit geval wordt op een chip een laag tinoxide (SnO_2) aangebracht in korrelvorm. De laag wordt op een verhoogde temperatuur gebracht. Zuurstof uit de lucht absorbeert aan de tinoxide laag en zorgt voor een positieve oppervlakte lading, door opname van elektronen uit het kristalrooster. De potentiaal is het hoogst op plaatsen waar weinig SnO_2 wordt omringd door veel zuurstof, dus bij de contactoppervlakken van de tinoxide korrels (zie figuur 2). De hoeveelheid van de contactoppervlakken en de potentiaalsprongen over de contactoppervlakken bepalen het geleidingsvermogen van de tinoxide laag op de chip, dat via de chip wordt gemeten. De aanwezigheid van reducerend gas zorgt voor een verlaging van de overgangspotentiaal en daarmee een afname van de weerstand van de tinoxide laag. De relatie tussen gasconcentratie en

weerstand wordt als ijklijn gebruikt bij metingen. Voor dit meetprincipe geldt net als voor de weerstandsmeting met platinadraad, dat er meerdere gassen zijn, die de respons van de sensor kunnen beïnvloeden. Specificiteit kan dus een probleem zijn. Op basis van het meetprincipe mag van deze sensors verwacht worden, dat zij zeer snel op concentratieveranderingen reageren.



Figuur 2 Model van tussen korrel potentiaal barrière met alleen zuurstof en in aanwezigheid van een reducerend gas (Figaro sensors)

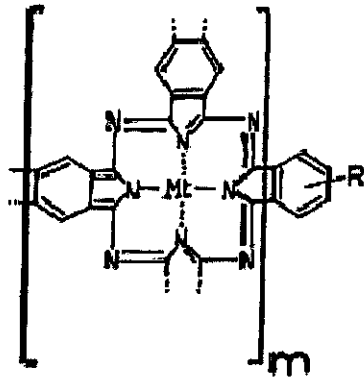
Semi-conductor meting wordt gebruikt voor detectie van H_2S , CO , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Een schematisch diagram van de sensor is weergegeven in figuur 3.



Figuur 3 Weerstandsmeting (semi-conductor)(Detcon).

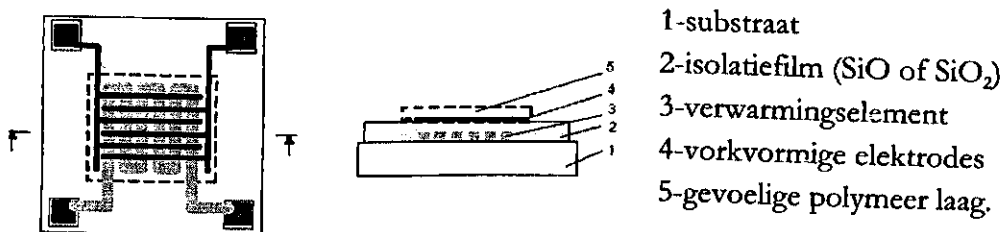
3.3 Specifieke weerstand- of capaciteitsmeting

De beide voorgaande weerstandsmetingen (katalytische brandstofcel en semi-conductor) zijn in principe weinig gas specifiek. Specificiteit kan worden verkregen door tussen elektroden een laag polymeer aan te brengen, die specifieke absorptie eigenschappen voor een bepaald gas heeft. Vaisala heeft een detector ontwikkeld waarbij ammoniak zeer specifiek in een polymeer absorbeert. Het polymeer vormt de di-elektrische laag van een condensator. De verandering van de capaciteit (di-elektrische constante) van de condensator met het polymeer als di-elektrisch medium wordt gemeten. De samenstelling van het polymeer wordt niet vermeld. Krutovtsev *et al.* (www.pnc.ru/conf/sensor99/sensor99PPc.pdf) geven informatie over een Russisch patent, waarin een phtalocyanine polymeer wordt gebruikt met ingekapselde koper moleculen (figuur 4).



Figuur 4 Structuur van de polymeerlaag voor specifieke detectie van NO_x , H_2S en NH_3 . Het metaal molecuul Mt bestaat voor NO_x uit Fe, voor H_2S uit Ni+Cu en voor NH_3 uit Cu. (naar Krutovertsev *et al.*).

In deze opstelling wordt de weerstandverandering onder invloed van de aanwezigheid van geabsorbeerd gas gemeten. Een schema van de opbouw van de sensor is in figuur 5 weergegeven.



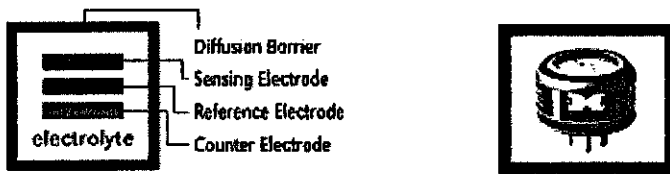
Figuur 5 Sensor ontwerp voor een elektronische neus.

De respons van dit type sensor kan snel zijn door de korte diffusieafstanden voor het gas. Op basis van de gegevens lijkt enige interferentie van H_2S bij de ammoniakmeting mogelijk.

3.4 Elektrochemische cel

De elektrochemische cel (figuur 6) berust op het coulometrisch principe, waarop ook de oude Philips SO_2 monitor uit de jaren 70 was gebaseerd. Er wordt een miniatuur chemische cel geconstrueerd met drie elektroden. De cel is gevuld met een specifieke elektrolyt oplossing. Het te meten gas diffundeert door een membraan naar de elektrolyt oplossing. Na oplossen van het gas in de elektrolytoplossing ontstaan door dissociatie positief en negatief geladen ionen. Deze ionen bewegen zich in een elektrisch veld naar de referentieelektrode of de meetelektrode en veroorzaken zo een verandering van de stroomsterkte in de cel. Het spanningsverschil tussen de referentie-elektrode en de meetelektrode wordt met behulp van een schakeling via de tegenelektrode constant gehouden. De verandering van de stroomsterkte tussen de meetelektrode en referentie-elektrode is een maat voor de gasconcentratie. Gassen, die op deze wijze worden gemeten zijn NH_3 , HCN , NO_2 , NO , CO , H_2S , SO_2 , Cl_2 , HCl , H_2 en PH_3 . De snelheid van de

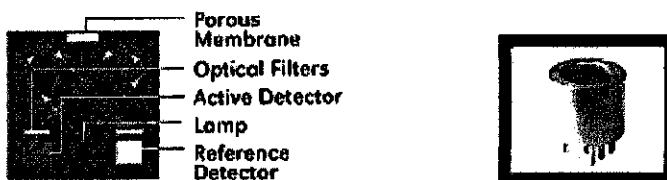
sensor wordt bepaald door de snelheid waarmee evenwicht ontstaat tussen de gasconcentratie in de lucht en de concentratie in de elektrolytoplossing.



Figuur 6 Elektrochemische cel met drie elektroden (Detcon)

3.5 Infrarood optische minicel

Veel organische gassen vertonen absorptielijnen in het gebied van de infrarode straling. Open pad metingen van gassen door IR-absorptie winnen aan terrein o.a. door de stabiliteit van de ijking en de grote specificiteit, indien kan worden beschikt over een lichtbron van de juiste golflengte. Voor puntmetingen worden multi-pass cellen gebruikt om een grote weglengte voor absorptie in een klein oppervlak te realiseren. Normaal zijn dit doorstroomcellen. De cel (figuur 7) kan ook worden geminiaturiseerd (eveneens multi-pass) en van een membraan worden voorzien, waar het te meten gas doorheen dient te diffunderen. Als lichtbron wordt een brede infrarood straler gebruikt. Selectiviteit wordt bereikt door inbouw van twee detectoren, die van voorgeplaatste filters worden voorzien. De detector cel heeft een filter, dat alleen de golflengte doorlaat voor het absorptie van het gas. De referentiedetector heeft een filter, dat een naastliggende golflengte doorlaat om de lichtintensiteit in de cel te volgen.

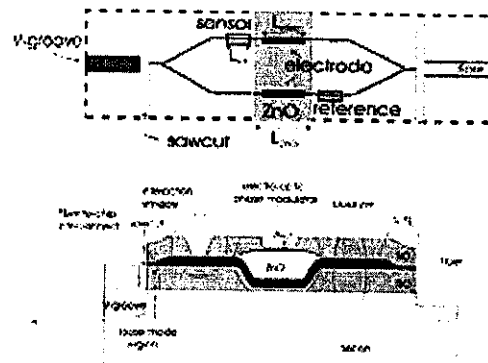
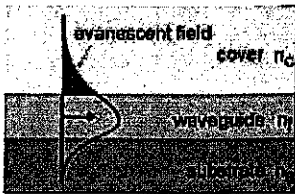


Figuur 7 Infrarood optische cel (Detcon)

3.6 Interferometer

De interferometer is ook gebaseerd op een optisch meetprincipe. Op een chip, uitgevoerd als Integrated Optical Circuit wordt een lichtgeleidend absorptiemateriaal aangebracht. Dit materiaal wordt zo gekozen, dat het zo veel mogelijk specifiek is voor een bepaald gas. Absorptie van het gas brengt verandering teweeg in de brekingsindex van het materiaal. Deze verandering van brekingsindex wordt met een interferometer gemeten. Door een niet geëxponeerde sensor naast de meetcel te schakelen kunnen invloeden van temperatuur, vocht etc. zoveel mogelijk worden gecompenseerd. De absorptielaag wordt door een permeabel membraan tegen weersinvloeden beschermd. Het meetprincipe zorgt voor een snelle respons. De interferentie van andere gassen dan het te meten gas hangt sterk af van de eigenschappen van het absorptiemateriaal. De ontwikkeling van specifieke weerstand- of capaciteitsmeting laat zien dat er mogelijk ook

specifieke optisch actieve absorptiemiddelen zijn. Informatie daarover ontbreekt vooralsnog. Het principe van de interferometer is in de figuren 8 en 9 weergegeven.

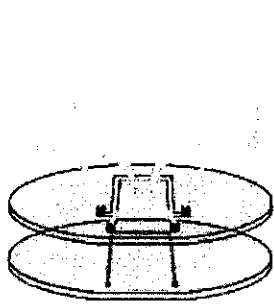


Figuur 8 Golftransport door de absorptie laag van een interferometer

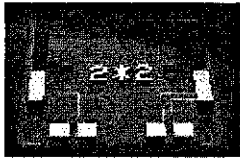
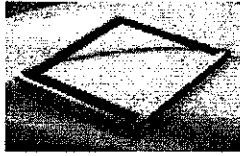
Figuur 9 Opbouw van de Sios sensor (Mierij Meteo)

3.7 Amina-chip

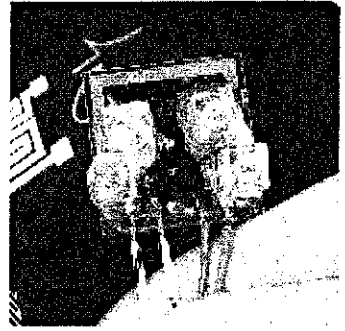
De Amina-chip wordt ontwikkeld in een samenwerkingsproject van het ECN met de universiteit Twente. Basis vormt het principe van de huidige Amanda detector. Aan een ammoniakhoudende monsterstroom wordt loog toegevoegd om ammoniak vrij te maken. In een cel volgens tegenstroom principe diffundeert het vrijgemaakte ammoniak door een Teflon membraan met poriediameter met $1 \mu\text{m}$ naar een demiwater stroom, die via ionenwisseling ook van opgelost CO_2 ontdaan is. Oplossing van ammoniak in dit demiwater verhoogt de geleidbaarheid van het water, die continu wordt gemeten. De geleidbaarheid meting kan op een chip worden ondergebracht. Het demiwater kan door microkanalen in glas worden geleid. Het aanbrengen van een membraan en het verpompen (met zeer constant debiet) van vloeistoffen vormen de grootste praktische problemen. Aan deze ontwikkeling wordt nog gewerkt. Een indruk van de sensor kan worden verkregen via de website www.bios.el.utwente.nl, waaraan ook de plaatjes van figuur 3.10 zijn ontleend. Eind 2003 zijn tests met een proefopstelling uitgevoerd, die er veelbelovend uit zien (mondelijke mededeling René Otjes, ECN). Doorontwikkeling van het prototype tot een praktijkinstrument zal naar schatting nog meer dan een jaar vergen.



a



b



c

Figuur 10 Impressie van de Amina Chip. a) Glasdeel met micro kanalen. b) Silicondeel (boven) en glasdeel van de chip. c) Prototype van de sensor.

4 Overzicht van beschikbare sensoren

Met behulp van een zoektocht over het internet is getracht fabrikanten van goedkope sensoren te achterhalen en informatie over deze sensoren te verzamelen. De belangrijkste gegevens zijn in de navolgende tabellen (tabel 1-4) ondergebracht. De omvang en het detail van de informatie is sterk wisselend. Van sommige sensoren zijn nauwelijks gegevens vermeld, andere fabrikanten geven curven van interfererende componenten, ijklijnen voor temperatuur en vochtinvloeden, elektrische schema's, en randapparatuur als uitleeseenheden, dataloggers en telecommunicatie. Deze informatie wordt niet in dit rapport weergegeven, doch blijft voor vervolgonderzoek beschikbaar. Er is getracht de ontbrekende informatie uit de tabellen te verkrijgen door de fabrikanten te benaderen om aanvullende informatie. Voor zover deze informatie beschikbaar is gesteld (Capteur, CiTicel, Dräger, AE sensors, Neodym en Sixth Sense) is deze verwerkt. Op basis van de beschikbare informatie worden in het volgende hoofdstuk aanbevelingen gedaan.

Tabel 1 Overzicht van commercieel verkrijgbare ammoniak detectoren deel 1

Fabriekaart.	Type	Principe	Aard van instrument	Meetheik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Capteur (Cititech)	CAP06	Heater-weerstandsmeting	sensor	0-100	5% alleen alarm setting	?	-20-+60	5-95%	Geen?	Versterker nodig Alarm monitor	?
Crowcon	Custodian	?	Personal monitor	0-50	?	?	-20-+50	0-95%	?	-	?
Detcon	DM600IS	Elektrochemische brandstofcel	Alarm monitor	0-100	2	<,1%/mnd	-20-+40	10-95%	? Andere brandbare gassen?	Explosie veilig	?
Detronics	TXL-NH3	Elektrochemische cel	Alarm monitor	0-200	5ppm/10%	<3%	-15-+40	15-90%	0	Expl. veilig optie	?
Dräger	XS NH3	Elektrochemische cel	Alarm monitor	2-200	3%	-	-40-+50	10-95%	H ₂ S, PH ₃ ,NO,HCN, SO ₂ , H ₃ COH,Cl ₂ ,N O ₂ ,CO ₂	HC versie niet interessant	€ 400
Dräger	NH ₃ LC-68 09 680	Elektrochemische cel	sensor	5-100	5% of 1.5 ppm	<1 ppm/mnd	-40-+65	15-95%	CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , ander org NH en N verb.		€ 400
Figaro/AE-sensors	TGS 826	Semi-conductor	sensor	30-300	10%?	Afh andere gassen	-40-+70	5-95	Amines, H ₂ S, alcohol, T en H ₂ O amines	Circuit dient zelf te worden gebouwd Nog in ontwikkeling	€ 80
ECN	Amina chip	Micro Amanda	Stand alone	0.01-?	?	?	?	?			?
Gastronics	TR 11 D	Elektrochemische cel	Alarm monitor	0-100	5%	-	-30-+40	0-100?	?		?
IRAS	IS 7385	Opto-chem kleurreactie	Alarm monitor	5-200	10%<100ppm 20%>100	-	-10-+50	10-95%	?		?
General Monitors	TS400	Elektrochemische cel	Alarm monitor	0-50	?	?	-20-+50	15-90%	ClO ₂ , CL ₂ , NH ₂ NH ₂ , HCl, HCN, H ₂ S, CH ₃ NH ₂ , NO, SO ₂		?
Lumidor	SAM NH3	?	Alarm monitor	0-99	2 ppm/10%	?	-15-+45	0-90%	?		?

Tabel 1 Overzicht van commercieel verkrijgbare ammoniak detectoren deel 2

Fabriekaat.	Type	Principe	Aard van instrument	Meetbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Mierij	Sios	Interferometer	sensor	?	?	?	?	?	?	In	?
Neodym	KNET-NH3	Semiconducteur elektrochemisch	Stand alone	0-100+	5 ppm	?	-30-+50	15-90%	VOCs	ontwikkeling? Integreeren in picoknoz	€ 80 € 110
Neodym	PicoKnoz	Electrochemisch	monitor	0-100?	2 ppm?	?	-20- +70	10-95%	geen interf.	Verwisselbare sensoren (plug in)	€ 110 alleen sensor ?
RKI	Eagle	elektrochemisch	portable	0-75	5% fs	?	-10-+40	0-95	?	Brandbare gassen	?
Sensorex	SX-480/481	Heater-weerstandmeting	sensor	0-1000	?	?	0-55	0-99%	Brandbare gassen	Niet selectief	?
Thermo Electron	FX-SMT		Alarm monitor	0-500	?	?	-30-+55	?	?	Explosievrij	\$ 1580
UniMAX	UNI-SB-NH3	?	portable	0-100	?	?	?	?	?		\$ 1000?
Vaisala *)	AMT101/102	Capaciteitsmeting	Alarm monitor	0-100	10%	15%/j	-40-+60	0-100%	?		€ 1224,-
		polymeer	monitor	0-1000							

*) Deze sensor is begin 2004 uit de handel genomen.

Table 2 Overzicht van commercieel verkrijgbare methaan detectoren deel 1

Fabriekaat.	Type	Principe	Aard van instrument	Meetbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Captureur (Cititech)	CAP02L	Heater-weerstandsmeting	sensor	0.1-2%	Alleen alarm set point	?	0-+50	5-95%	Andere brandbare gassen, CO	Versterker nodig	?
Crowcon	Custodian C	?	Personal monitor	0-15%	?	?	-20-+50	0-95%?	?	Alarm monitor	?
Crowcon	Cirrus	IR absorptiemeting	Alarm monitor	0-15%?	2% van meetwaarde	0.5%/j	-40-+65	0-99%	?	Automatische filter calibr. mogelijk	?
Crowcon	Triple +	?	Pers. monitor	0-100%	?	?	-20-+50	0-95%?	?	-	?
Centre National de Microelectronica	Methane optical sensor	Open pad IR sensor	?	0.5-10%	?	?	?	?	?	Commercieel verkrijgbaar?	?
Dettronics	Catalytic combustible gas sens. PIR9400	semiconductor	sensor	0-5%	0-2-3% 2-4-5%	<1%/mnd	-55-+150	0-99%	Alle brandbare gassen	Met compensatiecel	?
Dettronics	PIRECL	IR absorptiemeting	sensor	0-5%	0-2-3% 2-4-5%	2%/j	-40-+75	0-99%	Alle brandbare gassen	-	?
Dettronics	PIREVOL	IR absorptiemeting	Portable monitor	0-5%	0-2-3% 2-4-5%	2%/j	-40-+75	0-99%	Alle brandbare gassen	-	?
Dräger	Polytron	Open pad IR meting	Proces monitor	0-100%	3% (fs)	2%/j	-40-+75	0-99%	Alle brandbare gassen	-	?
Dräger	Polytron	IR punt meting	Proces monitor	0-5%	?	?	?	?	?	Geen economische oplossing	€ 1580
Dräger	Polytron EX	katalytisch	sensor	0.1-5%	?	?	?	?	?	Met compensator	€ 1000

Tabel 2. Overzicht van commercieel verkrijgbare methaan detectoren deel 2

Fabriekaat	Type	Principe	Aard van instrument	Meetbereik ppm	Nauwkeunigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
FIS	SB 95-00	semiconductor	sensor	0.03-1%	?	?	?	?	H ₂ , ethanol	Gelijkzijdige CO detectie	?
Figaro/AE-sensors	TGS 813	semiconductor	sensor	0.05-1%	?	Afh. Andere gassen	-40- +70	5- 95%	H ₂ , ethanol, CO isobutaan	(temp prog)	€ 16,72
Figaro/AE-sensors	TGS 842	semiconductor	sensor	0.05-1%	?	Afh. Andere gassen	-40- +70	5- 95%	H ₂ , ethanol, CO isobutaan	Afhankelijk van T en RV	€ 16,72
Figaro/AE-sensors	TGS 2611 J00	semiconductor	sensor	0.03-1%	?	10% 1° 100 dagen 2% rest	-40- +70	5- 95%	H ₂ , ethanol, CO isobutaan	Afhankelijk van T en RV	€ 17,50
Figaro/AE-sensors	TGS 2611 B00	semiconductor	sensor	0.03-1%	?	10% 1° 100 dagen 2% rest	-40- +70	5- 95%	H ₂ , ethanol, CO isobutaan	Minder gevoelig voor interf. dan 842	€ 17,50
										Minder gevoelig voor interf. dan 842	

Tabel 2 Overzicht van commercieel verkrijgbare methaan detectoren deel 3

Fabriekaat	Type	Principe	Aard van instrument	Meeftbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Milram	L.E.L	semiconductor	sensor	0-5%	2%	<2%/mnd	-40-+50	5-95%	Alle brandbare gassen	-	?
Neodym	Janus	semiconductor	Sensor+ voeding	0-1.5%	?	?	-40-+70	?	H ₂ , C ₃ H ₈ , Alle brandbare gassen?	Incl. Voiding Integreeren in picoknoz	€ 70
Neodym	PowerKnowz	semiconductor	Sensor+ voeding	0-2.5%	?	?	-40-+70	?	Alle brandbare gassen, H ₂ , C ₃ H ₈	Incl. voeding Integreeren in picoknoz	€ 80 bij 1000 st
Neodym	UltraKnoz	semiconductor	monitor	Laag?	?	?	-20-+70	10-95%	? Nog in ontwikkeling	Verwisselbare sensoren (plug in)	€ ?
Sensorex	SX-470	semiconductor		0-2%	?	?	0 +55	0-99%	Alle brandbare gassen	-	?
Sixth Sense	CAT16	Semiconductor/pellistor	Sensor korrels	0-5%	?	<3%/j	-40-+50	15-90%	H ₂ , C ₂ H ₄ , VOC, methanol	vochtgevoelig	€ 30
Sixth Sense	CAT25	Semiconductor/pellistor	sensor	0-5%	?	<5%/j	-40-+50	15-90%	H ₂ , C ₂ H ₄ , VOC, methanol	vochtgevoelig	€ 45
SMC	2400 Vault gas monitor	semiconductor	Stat. monitor	0.03-1%	?	?	0+40 -20+60	?	Alle brandbare gassen?	Samen met voeding en CO sensor	?

Tabel 2 Overzicht van commercieel verkrijgbare methaan detectoren deel 4

Fabrikaat	Type	Principe	Aard van instrument		Meetbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Thermo Electron	67-0021-01	?	monitor	?	0-5%	?	?	?	?	Alle brandbare gassen?		?
	67-0021-02				0-0.5%							
Thermo Gastech	61-0124	?	sensor	?	0-5%	?	<2%(fs)/mnd	-40-+60	0-95%	Alle brandbare gassen?		?
UniMax	UNI-LEL121	?	Pers. monitor	?	?	?	?	?	?	gassen?		\$550.-
Bascom Turner Instr.	CGI-211	Semiconductor+ Thermische geleidbaarh.	Hand held monitor	?	0.03-5%	?	?	?	?	?	Twee sensoren (laag/hoog met autom schakeling Zie hiervoor	?
Bascom Turner Instr.	RGI-211	Semiconductor+ Thermische geleidbaarh	Monitor met pomp	?	0.03-5%	?	?	?	?	?		?

Tabel 3 Overzicht van commercieel verkrijgbare H₂S detectoren deel 1

Fabrikaat	Type	Principe	Aard van instrument	Meetbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
CiTiCel	3MH EZT3H	Electrochemisch	Alarm monitor	0-1000	1% meetw. Display 1 ppm output	<2% sign/mnd	-20.+50	15- 90%	CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , Cl ₂ , H ₂	Gevoelig voor P en T 0-5V; 4-20 mA	€ 154 per 100
CiTiCel	T3H	Electrochemisch	Alarm monitor	0-1000	0.25 ppm 1% meetw. Display 1 ppm output 0.25 ppm	<2% sign/mnd	-20.+50	15- 90%	CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , Cl ₂ , H ₂	Gevoelig voor P en T 4-20 mA	€ 147 per 100
Crowcon	Custodian C	?	Personal monitor	0-50	?	?	-20.+50	0- 95%?	?	-	?
Crowcon	Triple plus+	IR absorptiemeting	Personal monitor	0-50	?	?	-20.+50	0- 95%	?	-	?
Detcon	TP-524C	Solid state MOS	sensor	0-100 0-50 0-20	10% of 2 ppm	?	-40. +75	15- 95%	?	explosievrij	?
Detcon	DM-600IS- H2S	Elektrochem. brandstofcel	sensor	0-100 opties	2% FS	<2%/mnd	-40. +50	15- 90%	Andere brandbare gassen?	explosievrij	?
Det-tronics	C7064E	Electrochemische cel	Alarm Monitor/ Sensor	0-500 0-50	10% of 2 ppm	<1ppm/mnd	-20. +50	15- 90%	geen	-	?
Dräger	H ₂ SLC-68 09 610	Electrochemische cel	sensor	1-50 1-10	< 3% of 0.5 ppm	<0.5 ppm/mnd	-40.+65	5- 95%	CH ₃ SH, C ₂ H ₅ SH en andere mercaptanen en Sulfides,CO	Gevoelig voor P en T	€ 300
Figaro/ AE- sensors	TGS 825	Semi-conductor	sensor	5-100	?	Afh. Aanwezige andere gassen	-40. +70	5-95%	VOCs, alcohol	Gevoelig voor P en T	€ 80

Tabel 3 Overzicht van commercieel verkrijgbare H₂S detectoren deel 2

Fabrikaat	Type	Principe	Aard van instrument	Meebereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Gastronics	TR10-D	?	sensor	0-50 0-100	1 ppm?	?	-40- +40	?	?		?
General Monitors	S214/S216A	Semiconductor	Alarm monitor	0-20 0-50 0-99	10% of 2 ppm	?	-40- +60	10-95%	?	-	?
Lumidor	SAM H2S07N	?	Alarm monitor	0-75	?	?	-15- +45	0- 90%	?	-	?
Milram	TA 2100	Elektrochemische cel	Alarm monitor	0-50 0-100	2%	<2%/mnd	-40-+50	5-95%	?	-	?
Neodym	2510SMTR PicoKnoz	Electrochemisch	monitor	?	?	?	-20- +70	10-95%	geen	Verwisselbare sensoren (plug in)	€ 110 alleen sensor ?
RKI	Eagle GaswatchII GX-2001	Elektrochemische cel	Portable monit. Alarm monit. Personal mon.	0-100	?	?	-10 +40	0- 95%	?		
Sixth Sense	Micro sensor H ₂ S	Elektrochemische cel	sensor	0-500	5%	<10%/j	-20-+50	15-90% (cont) 0-99% interm	SO ₂ , NO ₂ , Cl ₂ , CO	Klein productie volume Uitlezing Amps	€ 32
Sixth Sense	SureCell H ₂ S(L)	Elektrochemische cel	sensor	0-200	5%	<2%/mnd	-20-+50	15-90%(cont) 0-99% (interm) ?	Geen?	Bulk Product Uitlezing Amps	€ 32
Thermo Electron UniMAX	67-0024-02 UNI- H2S07V	?	Alarm monitor Portable monitor	1-100	?	?	?	?	?	Nauwelijks gegevens Nauwelijks gegevens	?

Tabel 4 Overzicht van commercieel verkrijgbare CO detectoren deel 1

Fabriekaat.	Type	Principe	Aard van instrument	Meetbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Capteur (Cititech)	CAP07 CO	Semiconducteur	sensor	0-400?	10% Alarm monitor	?	-40+80	5-95%	Andere reducerende gassen?	Versterker nodig Alleen alarm	?
Crowcon	CustodianC	?	Alarm monitor	0-500	?	?	-20+50	0-95%	?	-	?
Crowcon	Triple+	?	Portable monitor	0-500	?	?	-20+50	0-95%	?	-	?
Detcon	DM-600IS- CO	Elektrochem.	Alarm monitor	0-100	2%	<5%/jaar	-20+50	15- 90%	?	-	?
Det-tronics	TXL-CO	Elektrochem.	Alarm monitor	0-999 0-500 0-100	10% of 2 ppm	<1%/mnd	-15+40	15- 90%	C2H4, C2H2, NO2, NO, C2H5OH	-	?
Dräger	XSR CO	Elektrochem.	sensor	0-5000 0-1000 0-200	1%	<2ppm/mnd	-40+65	5-95%	NO, CH3OH	Met selectiv filter	€ 350
Figaro/ AE- sensors	TGS 203	Semiconducteur	sensor	5-100	?	Afh. Conc. andere gassen	-40+70	5-95%	H2, H2O	-	€ 16,72
Figaro/ AE- sensors	TGS 2442	Semiconducteur	sensor	30-1000	?	Afh. Conc. andere gassen	-40+70	5-95%	H2, H2O	-	€ 17,50
FIS	SB-500-00	semiconducteur	sensor	?	?	?	?	?	?	?	?
Gastronics	TR22-D	Elektrochem.	Alarm monitor	0-300 0-100	?	?	-40+40	?	?	-	?
General Monitors	TS400CO	Elektrochem.	sensor	0-500 0-100	?	?	-20+50	15- 90%	H2S, SO2, H2, HCN	-	?
Lumidor	SAM XCO08N	?	Alarm monitor	0-300	10% of 2 ppm	?	-15+45	0-90%	?	-	?
Milram	TA 2100 CO	Elektrochem	Alarm monitor	0-2000 0-200	2%	<2%/mnd	-25+50	15- 90%	?	-	?

Tabel 4 Overzicht van commercieel verkrijgbare CO detectoren deel 2

Fabrikaat.	Type	Principe	Aard van instrument	Meeftbereik ppm	Nauwkeurigheid ppm	Drift	Temperatuur bereik	Vocht bereik	Interferentie	Opmerkingen	Prijs
Neodym	PicoKnoz	Semi conductor	monitor	?	?	?	-20- +70	10- 95%	Brandbare gassen	Verwisselbare sensoren (plug in)	€ 50 alleen sensor
Neodym	PicoKnoz	Elektrochemisch	monitor	?	?	?	-20- +70	10- 95%	geen	Verwisselbare sensoren (plug in)	€ 110 alleen sensor
RKI	Eagle CO	Semiconductor	Alarm monitor	0-500	5% fs	?	-10-+40	0-95	HC?	-	?
Sensorex	SX-420P	?	Sensor	0-400	?	?	-30-+55	0- 99%	Brandbare gassen	Niet selectief	?
Sixth Sense	SureCell CO(H)	Elektrochem	Sensor	0-500	5% fs	<5%/jaar	-20-+40	15- 90%	H2S,C2H2,H2,Cl2, NO2,SO2	Geen filter	€ 32
Sixth Sense	SureCell CO(H)	Elektrochem	Sensor	0-1000	5% fs	<5%/jaar	-20-+40	15- 90%	C2H2, H2, NO	Filter	€ 26
Thermo Electron	FX-SMT 67-0024-01	?	Alarm monitor	0-500	?	?	?	?	?	Uitlezing Amps	\$975 (sensor)
Unimax	UNI-XCO08N	?	Alarm monitor	?	?	?	?	?	?	-	\$644 (totaal)

5 Selectie van detectoren naar aanleiding van de inventarisatie

De inventarisatie van goedkope meetmethoden heeft voldoende mogelijkheden opgeleverd om een keuze te maken. Allereerst zijn er zeven verschillende principes van werking geconstateerd. Deze werkingsprincipes zijn gerelateerd aan het soort gas, dat gemeten moet worden. Op basis van de verschillende principes kunnen verschillen in gevoeligheid voor storende gassen worden geconstateerd. Een score op gevoeligheid voor storende gassen is voor de verschillende meetprincipes in tabel 5 weergegeven.

Tabel 5 Score van de verschillende meetprincipes ten aanzien van de specificiteit voor een bepaald gas

Meetprincipe	Gevoeligheid voor stoorgassen ¹⁾
Katalytische brandstofcel	*
Semi-conductor	*(**) ²⁾
Specifieke weerstand/capaciteit	**(* ³⁾
Elektrochemische cel	***
Infrarood cel	**
Interferometer	(***) ⁴⁾
Amina-chip	***

- 1.) Hoe meer sterren hoe beter, dus hoe minder kruisgevoeligheid
- 2.) Selectiever bij gebruik van multi-sensoren of temperatuur programmering en patroon herkenning
- 3.) Lijkt voor ammoniak zeer specifiek. Voor andere stoffen?
- 4.) Zou wellicht zelfde score als specifieke weerstand/capaciteit kunnen halen, doch geen gegevens bekend

De katalytische brandstofcel en de semi-conductor cel zijn beide weinig specifiek. De eerste reageert in principe op alle aanwezige brandbare gassen, de tweede op alle reducerende gassen. Dit hoeft geen bezwaar te zijn, indien een bepaald gas (bijvoorbeeld methaan) in grote overmaat voorkomt of indien men het instrument voor alarm melding (explosiegevaar en/of toxiciteit) gebruikt. Men kan een alarmdrempel eventueel naar beneden bijstellen. Iets anders is het, indien met emissies wil schatten of de efficiëntie van een biofilter wil meten. Er is dan behoefte aan een zo nauwkeurig mogelijke waarde van het bewuste gas zonder interferentie van andere gassen. De specificiteit kan worden verhoogd door temperatuurprogrammering toe te passen gekoppeld aan patroon herkenning.

De specifieke weerstand- of capaciteitsmeting kan veel betere resultaten boeken voor een specifiek gas, indien men erin slaagt een specifiek absorptiemiddel te vinden met elektrische eigenschappen.

De elektrochemische cel kan ook zeer specifiek worden gemaakt door de juiste keuze van elektrolytoplossing en elektrode potentiaal.

De infrarood optische minicel kan men uit de aard van het principe van absorptiemeting in een smal golflengte gebied zeer specifiek op een bepaald gas af stemmen als dit gas

absorptielijnen heeft, die niet samenvallen met de veelal storende absorptie lijnen van CO₂ en H₂O. Doordat voor de sensoren niet gebruik wordt gemaakt van een spectraalfilter in combinatie met een IR straler met breed spectrum zijn de huidige sensoren niet erg specifiek.

Voor de interferometer geldt hetzelfde als voor de specifieke weerstand- of capaciteitsmeting. De meting kan specifiek zijn, doch informatie ontbreekt.

Voor de Amina chip is de situatie vergelijkbaar met de interferometer. Ook hier ontbreekt nadere informatie. Het werkingsprincipe heeft zich echter al in de full-size Amanda van het ECN bewezen.

Een volgend punt bij de keuze is het meetbereik. Alle methoden zijn geschikt voor hoge concentraties. Veel detectiegrenzen bevinden zich in de buurt van het ppm niveau (methaan promille niveau). Voor alarm monitoring is dit geen probleem, doch voor emissieschatting op basis van in stallen voorkomende concentraties is de detectiegrens kritisch. Tabel 6 geeft een overzicht van het concentratie bereik in stallen, afgedekte mestopslagen en mestputten onder een roostervloer, zoals die uit metingen van IMAG (nu A&F) (pers. mededeling A.Hol) naar voren komen. Voor de mestput mag worden verwacht, dat de concentraties afhankelijk van de ventilatie tussen die in de stal en die in de mestsilo in liggen.

Tabel 6 Overzicht van het bereik van voorkomende concentraties van ammoniak, methaan, koolmonoxide, zwavelwaterstofgas en kooldioxide in silo's en stallen (ppm).

Component	Mestsilo afgedekt	Varkens mechanisch	Rundvee natuurlijk	Pluimvee mech/nat.
NH ₃	20-100	1-50	0.2-10	0.1-100
CH ₄	1000-9000	4-500	10-100	2.1-20
CO	?	?	?	?
H ₂ S	?	?	?	?
CO ₂	2000-8000	450-4000	450-1500	900-4000

Voor biowassers gelden dezelfde ingangconcentraties als vermeld in tabel 6. De uitgangconcentratie zal 5-10% van de ingangconcentratie bedragen.

Vergelijking we het meetbereik van de sensoren met het bereik van de voorkomende concentraties dan zijn de conclusies (tabel 7):

Tabel 7 Vergelijking van het meetbereik van de sensoren met het bereik van de voorkomende concentraties

Component	Conclusie ten aanzien van meetbereik
NH ₃	Methoden toepasbaar in silo's en varkensstallen. Onvoldoende lage detectiegrens voor rundvee en kippenstallen Voor biowassers geldt het voorgaande voor de ingangconcentraties en zal de detectiegrens onvoldoende laag zijn om de uitgaande concentraties te meten.
CH ₄	De methoden zijn ontworpen voor detectie van explosiegevaar en kunnen daartoe voldoen in silo's en mestputten. Een beperkt aantal sensoren hebben een voldoende lage detectiegrens om in varkensstallen te kunnen meten. Onvoldoende lage detectiegrens voor rundvee en kippenstallen
CO	Methoden geschikt voor bewaking luchtkwaliteit (mens en dier). Geen gegevens over concentratie bereik in stallen beschikbaar
H ₂ S	Methoden geschikt voor bewaking luchtkwaliteit (mens en dier). Geen gegevens over concentratie bereik in stallen beschikbaar

Een onvoldoende lage detectiegrens hoeft niet te betekenen, dat er in de toekomst geen mogelijkheden zijn voor toepassing. Een detector met onvoldoende lage detectiegrens aan de uitgang van een biowasser zal de prestaties van deze wasser niet kunnen monitoren, maar de detector zal wel een signaal afgeven op het moment van storing in de wasser, waardoor de concentraties in het afgas stijgen. Een eerste actie zou kunnen zijn om fabrikanten te benaderen met de vraag of er mogelijkheden zijn tot verlaging van de detectiegrens. Die vraag hoeft niet onmiddellijk ontkennend te worden beantwoord, omdat de sensoren meest zijn ontworpen voor alarmering of arbeidshygiënische toepassingen. Als de kritische waarden voor een component goed in het meetbereik liggen is dat voldoende en is geen actie richting verlaging van de detectiegrens nodig. Potentiële afzet van meer sensoren voor nieuwe toepassingsgebieden maakt doorontwikkeling wellicht aantrekkelijk. Een tweede spoor zou zijn om pre-concentratietechnieken aan de meting vooraf te laten gaan. Voorbeelden daarvan zijn de thermo-denuders op basis van vanadiumpentoxide of wolframoxide voor ammoniak (Keuken *et al.*, 1989; Mennen *et al.*, 1993). Ammoniak wordt door een denuder gezogen en periodiek afgestookt. Voor de thermodenuders is de omzetting naar NO_x belangrijk, voor meting met ammoniak sensoren kan de afstook temperatuur laag blijven. Het zal nodig zijn de adsorptie-desorptie eigenschappen en de storing door andere stikstofhoudende verbindingen nader te analyseren. Een ander voorbeeld van preconcentratie technieken zijn de concentratietechnieken van geurcomponenten voorafgaand aan GC-(MS) analyse (Rabaud, *et al.*, 2003). Deze technieken zouden in gewijzigde vorm ook als preconcentratie technieken voor een elektronische neus kunnen worden gebruikt. Deze toepassing valt buiten het kader van dit rapport en wordt alleen genoemd om het potentieel belang van aandacht voor preconcentratie technieken aan te geven.

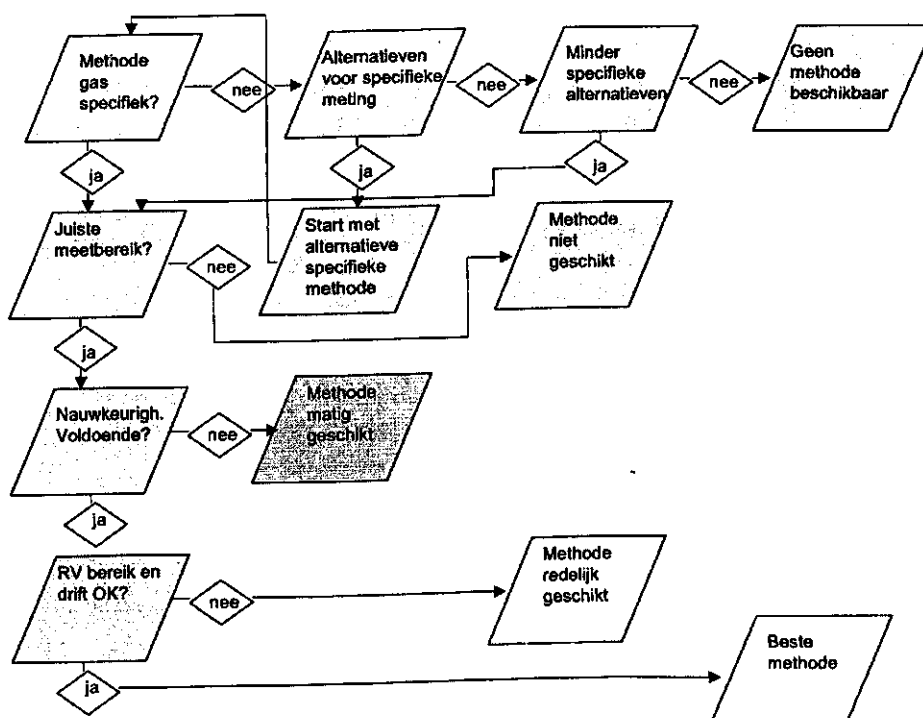
Toepassing van de sensoren in stallen en mestopslagen en eventueel mestputten of biofilters kan niet aangemerkt worden als de meest gunstige omgeving voor een meetinstrument. De temperatuur zal geen probleem zijn, omdat deze meestal boven het

vriespunt en onder 35 °C zal liggen in verband met het welzijn van dieren. Alle sensoren kunnen dat meetbereik aan (wellicht kritisch voor de Amina-chip). Het vochtbereik speelt een grotere rol. De lage luchtvochtigheden (<10 %) zullen nauwelijks voorkomen gezien de gemiddeld vrij hoge luchtvochtigheid in Nederland en de verdamping door dieren en water uit mest. De bovengrens kan wel een probleem vormen. Algemeen wordt gesteld, dat geen condens mag optreden. Dat is in stallen en mestopslagen te bereiken door een sensorhuis licht te verwarmen tot enkele graden boven de omgevingstemperatuur. Sommige sensoren zouden tot 99% luchtvochtigheid kunnen meten, andere tot 95% of nog lager. Hoe hoger deze waarde ligt, des te beter. Ten aanzien van stofafzetting op de sensor worden geen gegevens vermeld. Verwacht mag worden, dat stofafzetting vooral zal leiden tot reductie in de responstijd van de sensor door toenemende diffusieweerstand. Dit zal naar verwachting geen probleem zijn.

De nauwkeurigheid wordt meestal aangegeven als percentage van de meetwaarde, soms als percentage van de volle schaal (fs) en vaak als vaste ondergrens in ppm voor de lage meetwaarden. Voor alarmering speelt de nauwkeurigheid een ondergeschikte rol. Een waarde in de buurt van een grenswaarde geeft al reden tot ongerustheid. Voor emissieschatting willen we een zo nauwkeurig mogelijke meting. Zowel de opgegeven nauwkeurigheid als het schaalbereik (bij nauwkeurigheid uitgedrukt in full scale) spelen een rol.

Drift van de sensor wordt niet vaak vermeld, doch speelt in relatie tot de nauwkeurigheid een rol. Meer drift betekent een frequentere noodzaak tot ijking.

Als we uitgaan van de juistheid van de door de fabrikanten opgegeven specificaties kan een selectie worden gemaakt van de meest veelbelovende sensoren voor elk gas op basis van toetsing aan de hiervoor genoemde criteria. De selectieprocedure wordt weergegeven in figuur 11. De daaruit resulterende keuze van sensoren voor de diverse gassen wordt eergegeven in tabel 8-11.



Figuur 11 Procedure om de meest optimale sensor te kiezen voor een specifiek gas

Tabel 8 Beste keus voor sensoren voor de meting van Ammoniak

Fabrikaat	Type	Prijs	Opmerkingen
Dräger *)	XS NH3	€ 400,-	Ondergrens van 2ppm kritisch, vochtbereik tot 95%
Gastronics*)	TR 11D		Interferentie?, vocht tot 100%?
General Monitors	TS400		Nauwkeurigheid?, vocht tot 90%
Lumidor	SAM NH3		Nauwk, 2ppm, Interferentie? Vocht tot 90%
Neodym *)	PicoKNOZ NH3	€ 110,- alleen sensor	Nauwkeurigheid, vocht tot 95%, Interferentie geen?
RKI	Eagle		Interferentie?, vocht tot 95%
Vaisala *) **)	AMT101/102	€ 1224,-	RV tot 100%!
ECN *)	AMINA		Geen info, doch potentieel selectief en nauwkeurig met groot bereik

*) Deze sensoren lenen zich het best voor een test. **) In 2004 uit de handel genomen.

Tabel 9 Beste keus voor sensoren voor de meting van Methaan (meetbereik tot enkele %, niet voor hoge concentraties)

Fabrikaat	Type	Prijs	Opmerkingen
Captureur (Cititech)	CAP02L		Ondergrens 1000ppm, vocht tot 95%
Dräger	Polytron EX		Temperatuur en vochtbereik niet bekend
FIS*)	SB-95-00		Ondergrens 300 ppm, vochtbereik niet bekend, gelijktijdige CO meting.
Figaro/AE sensors*)	TGS 2611	€ 17,50	Ondergrens 300 ppm, Temperatuur en vochtbereik niet bekend
SMC**)	J00/B00		Tevens CO sensor. Vochtbereik niet bekend.
	2400Vault gas monitor		

*) Deze sensoren lenen zich het best voor een test.

***) Vooral geschikt als kant en klare ruimte bewaker

Tabel 10 Beste keus voor sensoren voor de meting van Zwavelwaterstof (meetbereik tot 50 ppm)

Fabrikaat	Type	Prijs	Opmerkingen
Crowcon*)	Triple +		Geen interferentie door IR meting, vocht tot 95%?
Detcon Dräger *)	TP-524C H2SLC-68 09 610	€ 300,-	Nauwkeurigheid slechts 2ppm, vocht tot 95% Nauwkeurig, weinig drift, vochtbereik tot 95%
Milram *)	TA2100 met 01- 2510SMTR		vocht tot 95%

*) Deze sensoren lenen zich het best voor een test.

Tabel 11 Beste keus voor sensoren voor de meting van Koolmonoxide

Fabrikaat	Type	Prijs	Opmerkingen
Detcon Dräger *)	DM600IS-CO XS R CO	€ 350,-	Vocht tot 90% Nauwkeurig, weinig drift, vochtbereik tot 95%
General Monitors Milram	Ts400CO TA2100 CO		Nauwkeurigheid?, vocht tot 90% Vocht tot 90%
Sixth Sense	SureCell CO(H)	€ 32,- alleen sensor	Interferentie H ₂ S en NO ₂ , vocht tot 90%

Op basis van dit overzicht lenen zich een aantal sensoren voor nadere analyse. Dit zijn er 4 stuks voor NH₃ (de Amina –chip is nog niet beschikbaar), 2 stuks voor methaan, 3 stuks voor H₂S en 1 stuks voor koolmonoxide.

6 Nader onderzoek

De conclusies naar aanleiding van de inventarisatie van low-cost meetmethoden geven aan, dat er potentieel mogelijkheden zijn om deze methoden in te zetten voor de automatische bepaling van concentraties ter bewaking van de luchtkwaliteit. Dit geldt de luchtkwaliteit in relatie tot toxische niveaus van CO en H₂S en in relatie tot brand/explosiegevaar voor CH₄. Plaatsing van gecombineerde sensoren voor deze drie stoffen in meststalo, mestput en stal kan een tijdig signaal opleveren voor ongewenste concentratieniveaus worden bereikt en aanleiding geven tot maatregelen als extra beluchting. De huidige sensoren voldoen hier in principe voor. Nader onderzoek zou zich moeten richten op vaststelling van de betrouwbaarheid van bewakingssystemen.

Bij voldoende meetbereik van de sensoren kunnen deze ook worden ingezet ter bewaking van biowassystemen. Bij toepassing van een sensor aan de ingangszijde en de uitgangszijde kunnen de prestaties van de wasser kwantitatief worden gevolgd en kan snel worden ingegrepen als er iets mis gaat. Aan de uitlaatkant van het filter zullende concentraties laag zijn en is verlaging van de bestaande detectiegrenzen of preconcentratie noodzakelijk. Voor ammoniak zijn preconcentratie technieken goed denkbaar. Daar zou ontwikkelingswerk in gestopt moeten worden. Voor kwalitatieve bewaking is onvoldoende lage detectiegrens geen probleem. Bij storing zullen immers de concentraties gaan stijgen richting concentratieniveau aan de ingang. De sensor kan dan alsnog een signaal afgeven.

De mogelijkheid deze methoden door koppeling aan de bedrijfscomputer in te zetten om emissieschattingen te maken en zo de effectiviteit van emissiebeperkende maatregelen vast te stellen zijn geringer. Deze emissiecijfers zullen zich concentreren op NH₃ en CH₄, voor CO en H₂S is de emissie van minder belang. Qua meetbereik kunnen concentraties van NH₃ en CH₄ in silo's goed worden gemeten. Ook de concentraties in vergistingsinstallaties kunnen goed worden gevolgd. In varkensstallen is ammoniak goed te meten, zij het dat concentraties soms de detectiegrens benaderen. Voor methaan zijn de detectiegrenzen zelfs voor meting in deze stallen niet laag genoeg. Rundveestallen en mechanisch geventileerde en natuurlijk geventileerde kippenstallen geven voor ammoniak een te groot deel van de tijd concentraties te zien beneden de detectiegrens van de sensoren. Voor methaan zijn de optredende concentraties te laag. Voor ammoniak betekent dit, dat voor deze toepassing naar preconcentratie technieken moet worden gekeken. Voor methaan is dit als inert gas slecht mogelijk. Een optie zou mogelijk kunnen zijn de Dräger open pad sensor Polytron geschikt te maken voor een langere padlengte. Schatting van emissies vergt wel, dat er naast de concentratiemeting een schatting wordt gemaakt van het ventilatiedebiet. Dit kan voor mechanisch geventileerde stallen gebeuren door installatie van een meetventilator. Een alternatief zou kunnen zijn gebruik te maken van de CO₂ balansmethode, zeker als ook van goedkope CO₂ sensoren gebruik zou kunnen worden gemaakt (Mosquera *et al.*, 2002). De laatste methode zou als enige methode zonder hoge kosten toegepast kunnen worden in natuurlijk geventileerde stallen. Doordat de CO₂ productie van dieren sterk afhankelijk is

van het activiteitenpatroon, zal deze aanpak alleen goed werken wanneer een lange termijn gemiddelde bepaald moet worden.

Met deze constatering komen we op een aantal punten, die nader onderzoek vergen:

A: De stoffen

In tabel 12 is per stof aangegeven welke werkzaamheden nodig zijn om te komen tot toepassing van sensoren in de praktijk. Daarbij vergt het testen minder inspanning dan het verlagen van detectiegrenzen of de ontwikkeling van preconcentratietechnieken. Voor signalering van toxische of explosieve niveaus kan worden volstaan met testen van technieken. Hetzelfde geldt voor monitoring van de ingangconcentratie van biowassers en de uitgangconcentratie van mestvergisters. Voor de meting van de uitgangconcentratie van biowassers (kwantitatieve bepaling van de werking) en meting en/of emissiebepaling in een groot aantal typen stallen is de ontwikkeling van preconcentratietechnieken of het verlagen van detectiegrenzen nodig.

Tabel 12 Noodzakelijke werkzaamheden om te komen tot toepassing van sensoren in de praktijk.

Component	Testen	Ontwikkelen
NH ₃	Testen op bruikbaarheid, storingsgevoeligheid, interferentie, omgevingsinvloeden, testen Aminachip(tzt).	Verlagen detectiegrens met factor 2-10 of preconcentratie uittesten
CH ₄	Testen op bruikbaarheid, storingsgevoeligheid, interferentie, omgevingsinvloeden voor explosiebewaking.	Verlagen detectiegrens met factor 100?
H ₂ S	Testen op bruikbaarheid, storingsgevoeligheid.	-
CO	Testen op bruikbaarheid, storingsgevoeligheid.	-
CO ₂	Testen op bruikbaarheid, storingsgevoeligheid, interferentie, omgevingsinvloeden	Inventarisatie methoden

Voor het verlagen van detectiegrenzen, zoals voor emissie monitoring nodig is, is intensief contact met fabrikanten wenselijk. Als fabrikanten geen mogelijkheid zien in het verlagen van de detectiegrens zal gewerkt moeten worden aan het ontwerp en testen van preconcentratie methoden. Voor ammoniak en geur zijn daar voorbeelden van beschikbaar.

B: Samenstelling van de hardware.

Naast de testen voor de chips dient energie gestoken te worden in het goedkoop samenbouwen van de componenten (voeding, explosievrije en spatwaterdichte behuizing, uitlezing, datalogging, alarmschakeling en evt. telemetrie). Daar zijn reeds commerciële voorbeelden van aanwezig, die op hun bruikbaarheid kunnen worden getoetst of kunnen worden verbeterd. Speciale aandacht dient te worden gegeven aan vermindering van vochtproblemen (condensatie) en gevoeligheid voor stof.

C: Toepassingsgericht onderzoek.

In tabel 13 zijn de noodzakelijke werkzaamheden, zoals vermeld onder A: Stoffen en B: hardware, evenals de relevante stoffen gegroepeerd naar toepassingsgebied.

Extra wordt aandacht gevraagd voor de automatische debietbepaling met behulp van de CO₂ balansmethode. Het is bekend, dat deze methode minder nauwkeurig is dan de tracergasmethode (Mosquera *et al.*, 2002). Een groot (kosten) voordeel bij het zoeken naar goedkope monitoring methoden is echter, dat we een redelijk gelijke emissieverdeling mogen verwachten met de andere gassen en dat geen voorzieningen behoeven te worden getroffen voor emissie van deze natuurlijke tracer. Een nadeel is de variabiliteit in CO₂ emissie door de dieren. Dit betekent grote variatie in werkelijke emissie en daarmee grote momentane afwijkingen tussen werkelijke- en berekende gemiddelde emissie. Resultaat is een grote spreiding in het berekende ventilatiedebiet. De methode is daarom alleen goed bruikbaar voor lange termijn emissieschattingen door uitmiddeling van fouten. De laatste tijd zijn door A&F in een aantal stallen CO₂ concentraties gemeten, die niet verder verwerkt zijn. Schatting van de CO₂ emissie van de stal en dieren via een emissiemodel en toetsing van de aldus berekende ventilatie aan de ventilatie, die gemeten is met een tracer of meetventilator geeft een indruk van de spreiding van de ventilatieschatting op basis van de CO₂ balansmethode ten opzichte van de referentiemethode. Door deze schatting te combineren met de juistheid en nauwkeurigheid in de concentratieschatting met de chip ten opzichte van de referentie concentratie metingen kunnen de foutenbronnen en de totale nauwkeurigheid goed in kaart worden gebracht.

Tabel 13 De relatie tussen toepassing, component en werkzaamheden die dienen te worden uitgevoerd om goedkope sensoren voor die toepassing te kunnen gebruiken.

Toepassing	Componenten	Werkzaamheden
Silo (explosie gevaar en toxiciteit)	CH ₄ , H ₂ S, CO	Samenstelling en test hardware zie A en B.
Mestputten (onder roostervloer)	CH ₄ , H ₂ S, CO	Samenstelling en test hardware zie A en B.
Varkens stallen (alarmering)	CH ₄ , H ₂ S, CO	Samenstelling en test hardware zie A en B.
Varkensstallen (emissie monitoring)	NH ₃ , CH ₄ , (CO ₂)	Samenstelling en test hardware zie A en B. Evaluatie CO ₂ balansmethode voor ventilatie-schatting. Vergelijking emissie met bepaling via standaardmethode
Rundveestallen Pluimveestallen (alarmering)	Eerst detectiegrenzen verlagen CH ₄ , H ₂ S, CO	Samenstelling en test hardware zie A en B.
Pluimveestallen (emissie meting)	NH ₃ , CH ₄ , CO ₂	Eerst detectiegrenzen verlagen. Evaluatie CO ₂ balans-methode voor ventilatie-schatting. Vergelijking emissie met bepaling via standaardmethode

7 Conclusies

Sensoren, die tegen lage kosten kunnen worden geïnstalleerd en desgewenst op de bedrijfscomputer kunnen worden aangesloten kunnen op dit ogenblik reeds een belangrijke bijdrage leveren aan het verminderen van explosiegevaar door verhoogde concentraties aan methaangas in mestopslagen en mestputten en eventueel in stallen bij ongunstige ventilatieomstandigheden. Blootstelling van mens en dier aan te hoge toxische concentraties van zwavelwaterstof en koolmonoxide kan door tijdige alarmering worden vermeden. Groeireductie door blootstelling aan te hoge NH_3 niveaus of gezondheidsschade aan dieren kan worden vermeden door bewaking met een ammoniaksensor. Zonder dataopslag en datatransmissie kunnen de kosten van één set van drie sensoren (1 semiconductor, 2 elektrochemische cellen) met één behuizing op omstreeks € 1000,- worden geschat. Grootschalige invoering zou van invloed kunnen zijn op de prijs.

De detectiegrenzen voor goedkope ammoniaksensoren maken het mogelijk deze sensoren in te zetten voor goedkope monitoring van ammoniakemissies van varkensstallen. Daarbij is een mogelijke verlaging van de detectiegrens met een factor 2 aantrekkelijk. Voor schatting van de ventilatie (nodig om door vermenigvuldiging van ventilatiedebiet en concentratie de emissie te verkrijgen) kunnen meetventilatoren of eventueel, na analyse van bestaande meetreeksen, de CO_2 balansmethode worden gebruikt. De laatste methode alleen voor langdurige metingen in verband met noodzakelijke lange middelingstijden.

Voor pluimveestallen en zeker runderstallen dienen de detectiegrenzen van de methoden eerst verder te worden verlaagd voor emissie-monitoring mogelijk wordt. Mogelijkheden tot verlaging van de detectiegrens kunnen worden geïnventariseerd in overleg met fabrikanten van sensoren. Een alternatief voor ammoniak is het ontwikkelen van een preconcentratie methode. Voorbeelden van preconcentratie technieken zijn beschikbaar.

Op grond van een vergelijkbaar emitterend oppervlak voor CO_2 en NH_3 en methaan kan, bij beschikbaarheid van een goedkope CO_2 methode, gebruik van de CO_2 balans voor de debietschatting aantrekkelijk zijn. CO_2 wordt dan als tracer meer representatief geëmitteerd en het aanleggen van een tracergas emissie systeem is niet nodig. Nadere analyse van bestaande meetreeksen kan aangeven welke nauwkeurigheid hiermee wordt bereikt.

Vergelijking van deze lage-kosten methoden met bestaande meetmethoden is gewenst om de juistheid van het absolute niveau van de emissie en de nauwkeurigheid goed te kunnen schatten. Bij acceptatie van de resultaten kunnen de schattingen via de bedrijfscomputer geschikt worden gemaakt voor analyse van het effect van emissiebeperkende maatregelen door de boer zelf. De resultaten kunnen via monitoring beschikbaar worden gemaakt voor onderzoek en eventueel wordt zelfs controle op emissies mogelijk.

De monitoring van biowassers is een aantrekkelijke optie voor toepassing van goedkope sensoren, omdat deze continue bewaking mogelijk maakt. Verlaging van de detectiegrenzen of preconcentratie methoden zijn allen nodig om metingen aan de uitlaat van deze filters mogelijk te maken voor kwantitatieve schattingen van de efficiëntie. Voor bewaking van de installatie kan van dezelfde detectoren gebruik worden gemaakt, die ook aan de ingang worden gebruikt. Methaansensoren kunnen tenslotte in mestvergisters worden gebruikt om in combinatie met een (electronische) debietmeter de gasopbrengst vast te stellen.

Literatuur

- Anonymus [1993]. Health based recommended occupational exposure limit for carbon monoxide. Nederlandse Standaardisatie Commissie voor Arbeidsomstandigheden. pp40
- Anonymus [1999]. Environmental health criteria Carbon monoxide. Toxnet.nlm.nih.gov.
- Carlile, F.S. [1984]. Ammonia in poultry houses: a literature review. *World Poultry Science* **40**, 99-113.
- Carson, T.L. [1998]. Toxic Gases in Current Veterinary Therapy. *Food Animal Practice* **4**, 247-249.
- Curtis, S.E. [1983]. Environmental Management in Animal Agriculture. Iowa State University Press, Ames, Iowa. pp. 266-268.
- Curtis, S.E., Anderson, C.R., Simon, J., Jensen, A.H., Day, D.L. and Kelley, K.W. [1975]. Effects of aerial ammonia, hydrogen sulfide and swine-house dust on rate of gain and respiratory tract structure in swine. *J. Anim. Sci.* **41(3)**, 735-739.
- DeBoer, S. and Morrison, W.D. [1988]. The Effects of the Quality of the Environment in Livestock Buildings on the Productivity of Swine and Safety of Humans: A Literature Review. University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, N1G 2W1.
- Donham, K.J. [2000]. The concentration of swine production. *Veterinary Clinics of North America. Food Animal Practice* **16**, 559-597.
- Drummond, J.G., Curtis, S.E. and Simon, J. [1978]. Effects of atmospheric ammonia on pulmonary bacterial clearance in the young pig. *Am. J. Vet. Res.* **39**, 211-212.
- Drummond, J.G., Curtis, S.E., Simon, J. and Norton, H.W. [1980]. Effects of aerial ammonia on growth and health of young pigs. *J. Anim. Sci.* **50(6)**, 1085-1091.
- Elzing, A. and Aarnink, A.J.A. [1996]. Invloed van de zuurtegraad van varkensurine op de ammoniak emissie. IMAG rapport 96-02 pp 27.
- Gurk, S., Brunsch, R. and Kaufman, O. [1997]. Systematic analysis of trace gases in dairy cow housing. *Landtechnik* **52**, 206-207.
- Hamilton, T.D.C., Roe, J.M. and Webster, A.F. [1996]. The synergistic role of gaseous ammonia in the aetiology of *Pasterella multocida* induced atrophic rhinitis in swine. *J. Clin. Microbiol.* **43**, 2185-2190.
- Hauser, R.H. and Folsch, D.W. [1988]. Methods for measuring atmospheric ammonia in poultry houses: review and approved practices. *Journal of Veterinary Medicine* **35**, 579-593.
- Hurst, T.S. [1995] Toxic effects of manure pit gases. In: Agricultural Health and Safety. Workplace, environment, sustainability. Eds; McDuffy, HH, Dosman, J.A, Semchuk, K.M, Olenchock, S.A and Senthilselvan, A. CRC Press Inc. Boca Raton, p547-550.

- Jones, J.B., Wathes, C.M. and Webster, A.J.F. [1997]. Behavioral responses of pigs to atmospheric ammonia. In *Livestock Environment V*, vol II, pp. 875-882 (eds. R.W. Bottcher and S.J. Hoff). American Society of agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan.
- Keuken, M.P., Wayers_Ypelaan, A., Möls, J.J., Otjes, R.P., and Slanina, J. [1989]. The determination of ammonia in ambient air by an automated thermodenuder system. *Atmosph. Environm.* **23(10)**, 2177-2185.
- Koerkamp, P.W.G.G., Metz, J.H.M., Uenk, G.H., Phillips, V.R., Holden, M.R., Sneath, R.W., Short, J.L., White, R.P., Hartung, J., Seedorf, J., Schroder, M., Linkert, K.H., Pedersen, S., Takai, H., Johnson, J.O. and Wathes, C.M. [1998]. Concentrations and emissions of ammonia in livestock buildings in Northern Europe. *Journal of Agricultural Engineering Research* **70**, 79-95.
- Lillie, R.J. [1972]. Air Pollutants Affecting the Performance of Domestic Animals. *Agricultural Handbook No. 380*. U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C.
- Mennen, M.G., Elzakker, B.G., van Hellemond, J., Wyers, G.P., Otjes, R.P., Verhage, A.J.L., Wouters, L.W., Heffels, C.J.G., Römer, F.G., van den Beld, L., Tetteroo, J.E.H. and Hoogervorst, A. [1993]. A field intercomparison with five automatic ammonia monitors. *RIVM Rapport nr. 223107002*.
- Mosquera, J., Hofschreuder, P., Erisman, J.W., Mulder, E., Klooster, C.E. van 't, Ogink, N., Swierstra, D., Verdoes, N. [2002]. Meetmethoden gasvormige emissies uit de veehouderij. IMAG rapport 2002-12, pp247.
- Nagaraja, K.V., Emery, D.A., Jordan, K.A., Sivanadan, V., Newman, J.A. and Pomeroy, B.S. [1984]. Effect of ammonia on the quantitative clearance of *Escherichia coli* from the lungs, air sacs, and livers of turkeys aerosol vaccinated against *Escherichia coli*. *Am. J. Vet. Res.* **45**, 392-395.
- O'Donoghue, J.D. [1961]. Hydrogen sulphide poisoning in swine. *Canadian Journal of Comparative Medicine and Veterinary Science* **25**, 217-219.
- Penney, D.G. [1990]. Acute carbon monoxide poisoning: animal models: a review. *Toxicology* **62(2)**, 123-160.
- Pitcairn, C.E.R., Leith, I.D., Sheppard, L.J., Sutton, M.A., Fowler, D., Munro, R.C., Tang, S., Wilson, D., Hoek, Erisman, J.W., Smeulders, S., Wisniewski, J.R. and Wisniewski, J. (eds.). [1998]. *Proceedings of the First International Nitrogen Conference. Environmental Pollution* **102(1)**, 41-48.
- Rabaud, N.E., Ebeler, S.E., Ashbaugh, L.L., Flocchini, R.G. [2003]. Characterization and quantification of odorous and non-odorous volatile organic compounds near a commercial dairy in California. *Atmosph. Environm.* **37**, 933-940.

- Salyi, G, Molnar, T. [1998]. Mass incidence for stillbirth caused by carbon monoxide intoxication in a pig breeding stock. *Magyar Alatorvosok Lapja*, **120 (4)**, 204-206.
- Stupfel, M, Mordelet-Dambrine, M, Vauzelle, A, Perramon, A. [1979]. Models and acute and long-term carbon monoxide intoxication. *Preventive Medicine* **8, (3)**, 333-343.
- Urbain, B., Gustin, P., Prouvost, J.F. and Ansay, M. [1994]. Quantitative assessment of aerial ammonia toxicity to the nasal mucosa by the use of the nasal gavage method in pigs. *Am. J. Vet. Res.* **55**, 1335-1340.
- Wathes, C.M., Phillips, V.R., Holden, M.R., Sneath, R.W., Short, J.L., White, R.P., Hartung, J., Seedorf, J., Schroder, M., Linkert, K.H., Pedersen, S., Takai, H., Johnson, J.O., Koerkamp, P.W.G.G., Uenk, G.H., Metz, J.M.H., Hinz, T., Caspary, V. and Linke, S. [1998]. Emissions of aerial pollutants in livestock buildings in Northern Europe: Overview of a multinational project. *Journal of Agricultural Engineering Research* **70**, 3-9.

Samenvatting

In afgedekte meststilo's en mestputten onder roostervloeren is de ventilatie gering, waardoor de emissie van een aantal stoffen (o.a. NH_3) wordt teruggedrongen maar tegelijkertijd de concentraties van brandbare gassen (CH_4 , CO maar zelfs NH_3 bij hoge concentraties) op kunnen lopen tot boven de explosiegrens. Bij ongunstige omstandigheden als mengen van mest in de put onder de stal kunnen ook in stallen hoge concentraties optreden. Daarbij bestaat niet alleen het gevaar voor explosies, maar is er ook gevaar voor acute toxiciteit door verhoogde concentraties aan H_2S en CO .

Goedkope sensoren op basis van chiptechnologie zijn nu reeds instaat gevaarlijke of toxische niveaus van de genoemde gassen te detecteren en de omgeving te alarmeren. Voor een bedrag van omstreeks € 1000,- per set van 3 sensoren (CH_4 , H_2S , CO) en omstreeks € 500-1200 extra voor ammoniak per meetplaats kunnen risico's worden uitgebannen.

Monitoring van emissies is ook een interessante optie voor de toepassing van goedkope sensoren. Het biedt de veehouder de mogelijkheid om de effectiviteit van emissiebeperkende maatregelen te volgen, de onderzoeker kan op goedkope wijze gegevens voor nader onderzoek verkrijgen en de overheid kan emissiecontrole uit te voeren. Voorwaarde voor emissie-monitoring is, dat zowel gegevens over concentraties als gegevens over ventilatiedebieten beschikbaar zijn. Voor varkenstallen is dit een interessante optie, omdat de optredende concentratie voor ammoniak meestal boven de detectiegrens van de meetsensoren ligt. Het ventilatiedebiet kan worden gemeten met behulp van meetventilatoren (mechanische ventilatie) of wellicht op basis van goedkope CO_2 metingen en schatting van de bronsterkte op basis van een CO_2 emissiemodel. Voor methaan zijn de detectiegrenzen van de sensoren niet laag genoeg om emissiemetingen uit te voeren. Voor pluimveestallen en zeker voor rundveestallen dienen de detectiegrenzen van de ammoniakmetingen een factor 10 en de methaanmetingen een factor honderd naar beneden te worden gebracht om emissiemetingen in deze stallen mogelijk te maken.

Goedkope meetmethoden kunnen ook worden ingezet voor de controle op de werking van biowassers. Bedrijfsstoringen worden op deze wijze direct gedetecteerd, zodat kan worden ingegrepen. Voor kwantitatieve bepaling van de werking van de wasser dient ten behoeve van de metingen aan de uitgang van de wasser de detectiegrens te worden verlaagd of een preconcentratie techniek te worden ontwikkeld.

Goedkope methaansensoren zijn zonder meer in te zetten in de controle op mestvergisters.

Indien het overleg met fabrikanten van sensoren over verlaging van detectiegrenzen weinig oplevert is het, op basis van de vele positieve aspecten bij toepassing van goedkope detectietechnieken, gewenst energie te steken in het ontwerp van goedkope preconcentratie technieken.