



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

# WaterSNIP

# Ammoniummeetproef

Een praktijkvergelijking tussen vijf sensoren en vier analyzers die hoogfrequent ammonium meten in oppervlaktewater



## **WaterSNIP Ammoniummeetproef**

Een praktijkvergelijking tussen vijf sensoren en vier analyzers die hoogfrequent ammonium meten in oppervlaktewater

RIVM-rapport 2025-0075

## Colofon

© RIVM 2025

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

DOI 10.21945/RIVM-2025-0075

A. Hooijboer (auteur), RIVM  
J. Rozemeijer (auteur), Deltares  
S. Ypenburg (auteur), RIVM  
J. Slagmeulen (auteur), Deltares

Contact:  
Arno Hooijboer  
Centrum voor Milieukwaliteit  
[arno.hooijboer@rivm.nl](mailto:arno.hooijboer@rivm.nl)

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Landbouw, Visserij, Voedselzekerheid en Natuur (LVVN) in het kader van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid

Dit is een uitgave van:  
**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**  
Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven  
Nederland  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

## Publiekssamenvatting

### **WaterSNIP Ammoniummeetproef**

Een praktijkvergelijking tussen vijf sensoren en vier analyzers die hoogfrequent ammonium meten in oppervlaktewater

In het Nederlandse oppervlaktewater zit op veel plaatsen nog te veel ammonium. Het RIVM heeft als proef met negen verschillende apparaten de hoeveelheid ammonium gemeten in een brede sloot in Flevoland. Deze apparaten kunnen meerdere keren per uur de hoeveelheid ammonium meten. Het doel was om de verschillen tussen de methodes en apparaten te bepalen.

Er zijn twee soorten apparaten getest: ammonium analyzers en ammonium sensoren. De kleine en eenvoudige sensoren bleken op veel vlakken net zo goed te zijn als de veel grotere analyzers. Ook bleek dat de apparaten vooraf goed ingesteld moeten worden om ammonium betrouwbaar te kunnen meten. Apparaten die niet goed ingesteld waren, gaven een te hoge of te lage hoeveelheid ammonium aan.

Ammonium is een vorm van stikstof die (net als nitraat) goed in water oplosbaar is. Te veel ammonium is schadelijk voor dieren die in het water leven; bij hele hoge concentraties gaan vissen dood. De waterschappen meten ammonium elke maand in oppervlaktewater door een watermonster in het laboratorium te analyseren. Het RIVM meet zeven keer per jaar in de sloten van boerenbedrijven.

Het is bekend dat de hoeveelheid ammonium in het oppervlaktewater binnen een paar uur veel hoger of lager kan zijn. Als er bijvoorbeeld veel neerslag valt, verandert de hoeveelheid. Deze verschillen zijn vaak niet terug te zien in de maandelijkse metingen. Door ammonium meerdere keren per uur te meten, zijn de verschillen wel te zien. Daardoor wordt duidelijk wanneer en waarom de hoeveelheid ammonium te hoog is. Hierdoor kunnen beleidsmakers maatregelen nemen om de waterkwaliteit te verbeteren.

WaterSNIP is een samenwerking van het RIVM met andere onderzoeksinstituten, waterschappen en leveranciers van sensoren. De Het RIVM en Deltares organiseerden de Ammoniumproef, zes bedrijven leverden de meetapparatuur.

Kernwoorden: ammonium, oppervlaktewater, mestbeleid, waterkwaliteit, sensoren, hoogfrequent meten



## Synopsis

### **WaterSNIP Ammonium Measuring Experiment**

A practical comparison between nine sensors and four analyzers that measure ammonium high-frequent in surface water.

In many places, Dutch surface water still contains too much ammonium. As a test, the RIVM measured the amount of ammonium in a channel in Flevoland with nine different devices. These devices can measure the amount of ammonium several times per hour. The aim was to determine the differences between the methods and devices.

Two types of devices were tested: ammonium analyzers and ammonium sensors. The small and simple sensors turned out to be just as good as the much larger analyzers in many areas. It also turned out that the devices had to be set up correctly in advance in order to be able to measure ammonium reliably. Devices that were not set up correctly indicated too high or too low ammonium levels.

Ammonium is a form of nitrogen that (like nitrate) is highly soluble in water. Too much ammonium is harmful to animals that live in water; fish die at very high concentrations. The water boards measure ammonium in surface water every month by analyzing a water sample in the laboratory. The RIVM measures seven times a year in the ditches of farms.

It is known that the amount of ammonium in surface water can be much higher or lower within a few hours. For example, if there is a lot of precipitation, the amount changes. These differences are often not reflected in the monthly measurements. By measuring ammonium several times per hour, the differences can be seen. This makes it clear when and why the amount of ammonium is too high. This allows policymakers to take measures to improve water quality.

WaterSNIP is a collaboration between RIVM and other research institutes, water boards and suppliers of sensors. The RIVM and Deltares organized the Ammonium test, six companies supplied the measuring equipment.

Keywords: ammonium, surface water, manure policy, water quality, sensors, high-frequency measurement



## Inhoudsopgave

### **1 Inleiding — 9**

- 1.1 Wat is ammonium? — 9
- 1.2 Waarom hoogfrequente metingen voor ammonium? — 10
- 1.3 Hoogfrequente meettechnieken voor ammonium — 11
- 1.4 Onderzoeksdoel en vragen — 12
- 1.5 Opzet proef en deelnemers — 12
- 1.6 Eenheden — 13

### **2 Experimentele opzet meetproef — 15**

- 2.1 Locatie — 15
- 2.2 Dynamiek ammoniumconcentraties in de Vuursteentocht — 16
- 2.3 Opstelling meetproef — 17
- 2.4 Laboratoriummetingen — 19
- 2.5 Kalibratie en justering van de meetapparatuur — 20
- 2.6 Reguliere meetproef — 20
  - 2.6.1 Planning van de reguliere proef — 20
- 2.7 Spikeproeven — 21
  - 2.7.1 Opzet van de spikeproef ammonium — 22
  - 2.7.2 Opzet van de proef met zuurgraad — 23
  - 2.7.3 Opzet van de proef met kalium — 23
  - 2.7.4 Opzet van de proef met keukenzout — 24
- 2.8 Dataverzameling en bewerking — 25
  - 2.8.1 Meetinterval — 25
  - 2.8.2 Datasets opschonen — 25

### **3 Resultaten — 29**

- 3.1 Reguliere meetproef — 29
- 3.2 Spikeproef met ammonium — 36
- 3.3 Spikeproef met zuurgraad — 39
- 3.4 Spikeproef met Kalium — 41
- 3.5 Spikeproef met keukenzout — 44
- 3.6 Temperatuur en neerslag gedurende de proef — 46
- 3.7 Praktisch — 47

### **4 Conclusies — 49**

- 4.1 Conclusies — 49
- 4.2 Aanbevelingen voor verder onderzoek — 51

### **Literatuur — 53**

#### **Bijlage 1 Individuele metingen bij spikeproef met ammonium — 55**

#### **Bijlage 2 Belangrijkste resultaten laboratoriumanalyses — 59**

#### **Bijlage 3 Specificaties van Ion Selectieve Elektrodes — 60**

#### **Bijlage 4 Specificaties van ammoniumanalyzers — 65**



# 1 Inleiding

## 1.1 Wat is ammonium?

Ammonium ( $\text{NH}_4$ ) is een van de belangrijkste probleemstoffen in het Nederlandse oppervlaktewater. In de KRW-beoordeling 2018-2021 haalt 75 procent van de Nederlandse KRW-waterlichamen de doelen voor ammonium niet (data: IHW-waterkwaliteitsportaal). De overschrijdingen komen bij alle waterschappen én in de Rijkswateren voor (Koomen en Schreuders, 2021).

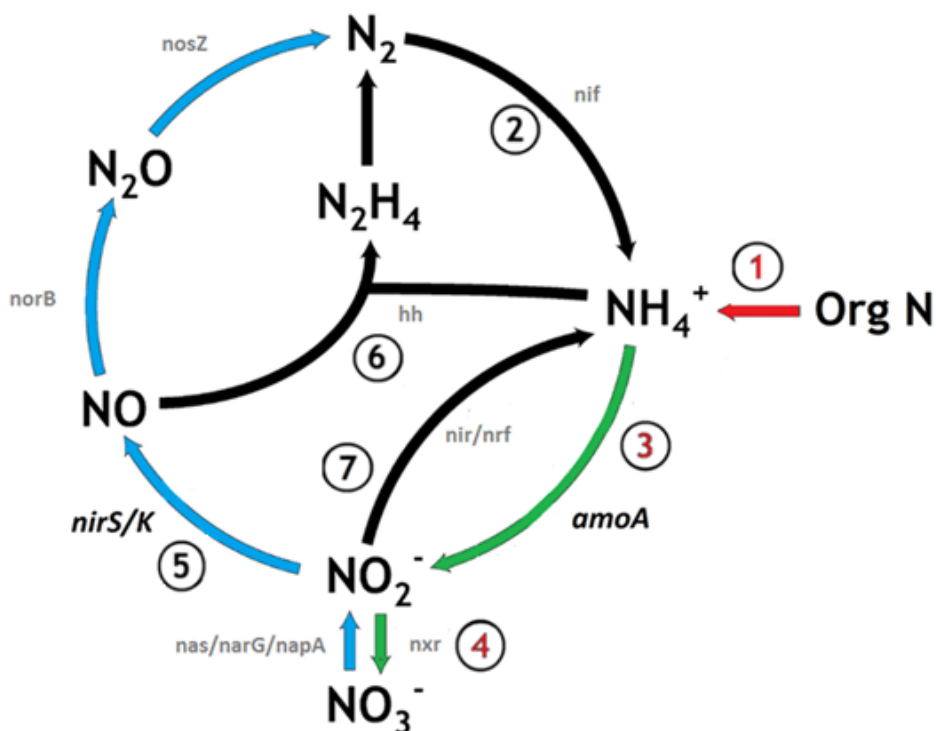
Voor de aquatische ecologie vormt ammonium op twee manieren een probleem:

1. Ammonium zorgt voor acute toxiciteit door het pH- en temperatuurafhankelijke chemische evenwicht met het toxische ammoniak.
2. Ammonium is een stikstofcomponent die bijdraagt aan eutrofiëring. Eutrofiëring zorgt voor excessieve groei van waterplanten en (giftige) algen, zuurstofloosheid en verlies aan biodiversiteit.

Ammonium wordt getoetst als een specifieke verontreinigende stof met zowel een jaargemiddelde concentratienorm (JGMKE, 0,304 mg/l) als een norm voor de maximale aanvaarde concentratie (MAC-MKE, 0,608 mg/l). Beide normen worden veelvuldig overschreden. Ammonium maakt als stikstofvorm samen met nitraat/nitriet en organisch stikstof ook deel uit van N-totaal, waarvoor watertype-specifieke normen voor zomergemiddelde concentraties gelden. Deze N-totaal norm wordt op ongeveer 40 procent van de KRW waterlichamen niet gehaald.

Voor het verkennen van oplossingen voor de ammoniumproblematiek is onderzoek naar de achterliggende oorzaken van belang. Het achterhalen van de bronnen en routes is echter juist bij ammonium erg complex. De bronnen zijn divers en ammonium is chemisch erg reactief.

De meest relevante antropogene bronnen voor ammonium zijn effluent uit waterzuiveringsinstallaties en landbouw (afspoeling van percelen en erfafspoeling). Ammonium kan ook vrijkomen uit de (water)bodem en de ondergrond door de afbraak van organisch materiaal. In kleipolders in de laag gelegen delen van Nederland is daardoor het opkwellende grondwater vaak rijk aan ammonium, wat voor een continue aanvoer zorgt. In het oppervlaktewater kunnen organismen ammonium opnemen, maar het kan ook omgezet worden naar nitraat (nitrificatie) en vervolgens worden opgenomen of afgebroken (denitrificatie). Ammonium is daarmee onderdeel van de stikstofcyclus met biochemische processen die zeer variabel zijn in tijd en ruimte (Figuur 1).



Figuur 1 Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) in de stikstofcyclus. 1=ammonificatie, 2=stikstoffixatie, 3=ammoniumoxidatie, 4=nitrietoxidatie, 5=nitrietreductie, 6=anammox (anaerobe ammonium oxidatie), 7=DNRA (omzetting van nitraat in ammonium). De groene pijlen zijn nitrificatieprocessen, de blauwe pijlen zijn denitrificatieprocessen. Bij de pijlen staan afkortingen voor bij het proces betrokken bacterie-genen (bron: Dale, 2019).

## 1.2 Waarom hoogfrequente metingen voor ammonium?

In de reguliere meetnetten van de waterschappen en Rijkswaterstaat wordt ammonium laagfrequent (maandelijks) gemeten. Deze metingen vertonen variaties en pieken waarvan de achterliggende oorzaken meestal niet bekend zijn. Hoogfrequente metingen zijn automatische metingen, die een of meerdere keren per uur plaatsvinden. Hoogfrequente metingen kunnen helpen de biochemische processen en het transport van ammonium beter te begrijpen en te kwantificeren.

In Nederland zijn voornamelijk alleen hoogfrequente ammoniummetingen in oppervlaktewater gerapporteerd voor een bedrijfssloot op een veehouderij bij Winterswijk (Rozemeijer et al., 2022) en voor de pilotstroomgebieden Vuursteentocht (Flevoland) en Vinkenloop (Noord-Brabant) (Schipper et al., 2022). Deze toepassingen maakten het mogelijk routes en processen te kwantificeren die in modelstudies onzeker zijn. Enkele voorbeelden van nieuwe inzichten uit de hoogfrequente ammoniummetingen zijn:

- De mate waarin ammonium bijdroeg aan de totale stikstofvrucht was nauwkeurig vast te stellen (ongeveer 1/3 in zowel de Vinkenloop als de Vuursteentocht).
- In de waterlopen kwamen bij buien korte ammoniumpieken voor door het activeren van zeer snelle afvoerroutes (oppervlakkige afstroming, erfafspoeling).

- De concentraties ammonium in droge perioden hingen sterk samen met de concentraties in het grondwater; bijna 0 mg/l bij Winterswijk, ca 1 mg N/l in de Vinkenloop en ca. 10 mg N/l in de Vuursteentocht. De hogere concentraties in het grondwater zijn het gevolg van afbraak van organisch materiaal in de ondergrond.
- Dag-nachtritmes zijn vastgesteld in zowel de ammonium- als de nitraatconcentraties. Uit deze dynamiek zijn de (de)nitrificatie- en opnamesnelheden af te leiden. Deze retentie van nutriënten in het oppervlaktewater is een onzekere factor in modellen.
- Seizoensvariaties in de ammoniumconcentraties laten ook het effect van opname en afbraak (voorjaar, zomer) en het vrijkomen van ammonium bij het afsterven van organismen in het najaar zien.

### 1.3 Hoogfrequente meettechnieken voor ammonium

Er zijn twee generieke meetprincipes voor continue monitoring van ammonium:

- Sensoren: Ion Selectieve Elektroden (ISE)
- Analyzers: Nat-chemische auto-analyzers

*Ion Selectieve Elektroden* zijn vaak onderdeel van multi-parametersondes met een combinatie van sensoren. De meting is gebaseerd op een elektrisch potentiaalverschil tussen de ISE en een referentie-elektrode. Tussen het te meten water en de ISE zit een membraan dat zorgt voor de specifieke reactie op het te meten ion, in dit geval ammonium. De vertaling van potentiaalverschil naar een concentratie gaat via een instrumentspecifiek algoritme, waarbij soms ook signalen van andere sensoren (bijvoorbeeld watertemperatuur) worden gebruikt voor correcties. Deze algoritmes zijn over het algemeen niet openbaar.

De membranen van ISE's zijn vrij gevoelig voor verontreiniging door deeltjes of biofilms. ISE's verouderen ook in de tijd. De sensor wordt steeds minder gevoelig voor concentratieveranderingen. Hierdoor zijn ISE's in veldomstandigheden relatief gevoelig voor drift en hebben ze regelmatig (wekelijks tot maandelijks, afhankelijk van het watertype) onderhoud, justering en vervanging van de elektrode nodig.

Ion Selectieve Elektroden staan erom bekend dat de kaliumconcentratie de meting van ammonium fors kan beïnvloeden (persoonlijke mededeling deelnemers meetproef). Sterk fluctuerende kaliumconcentraties zijn daarom voor alle ISE's een uitdaging. Om voor kalium te kunnen corrigeren, hebben sommige ISE een extra kaliumelektrode. Ook natrium is een ion dat genoemd wordt als mogelijke beïnvloeding van de ammonium ISE (bijvoorbeeld Capella, 2020).

De *nat-chemische auto-analyzers* maken gebruik van reagentia die een kleurreactie teweegbrengen die fotometrisch gemeten wordt. Voor ammonium zijn er ook analyzers, die eerst voor omzetting in de gasfase zorgen en dan met gasgevoelige elektroden meten. Bij nat-chemische auto-analyzers die in het veld geplaatst kunnen worden, is het gehele

proces van monstertransport, reagentia toevoegen, meting, datatransfer en vaak ook schoonmaak en ijking geautomatiseerd. De onderhoudsfrequentie is meestal 1-3 maanden en vooral afhankelijk van de benodigde bijvulfrequentie van de reagentia. Aanslag van deeltjes of biofilms in de transportslangetjes van auto-analyzers kan (afhankelijk van het watertype) ook invloed hebben op de benodigde onderhoudsfrequentie.

De storende invloed van kalium en natrium die bij ISE speelt, is grotendeels afwezig bij auto-analyzers (persoonlijke mededeling deelnemers meetproef).

#### **1.4 Onderzoeksdoel en vragen**

Het doel van dit onderzoek is om inzicht te krijgen in de werking van methodes om hoogfrequent ammonium te meten en de verschillen daartussen voor het meten van ammoniumconcentraties in oppervlaktewater. Dit initiatief komt voort uit de WaterSNIP Deelnemersgroep. WaterSNIP is het innovatieprogramma van het Landelijk Meetnet Effecten Mestbeleid van RIVM dat kennis en ervaringen verzamelt en deelt over het toepassen van sensoren. In 2020-2021 is al een succesvolle proef uitgevoerd met acht verschillende typen nitraatsensoren (Tenner et al., 2021).

De belangrijkste onderzoeksvragen bij het voorliggende onderzoek zijn:

- Hoe stabiel blijven analyzers en sensoren bij langere periodes (meerdere weken) in oppervlaktewater met zowel hoge als lage concentraties?
- Hoe reageren analyzers en sensoren op een (snelle) verandering van de ammoniumconcentraties?
- In hoeverre beïnvloeden (veranderingen in) zuurgraad (pH), NaCl en kaliumconcentratie analyzers en sensoren?

#### **1.5 Opzet proef en deelnemers**

Voor de beantwoording van de onderzoeksvragen is een experimenteel vergelijkingsonderzoek opgezet op de locatie in de Vuursteentocht. Dat is een onderzoekstroomgebied in Flevoland waar sinds 2021 hoogfrequent ammoniumconcentraties worden gemeten (Schipper et al., 2022). Deze metingen vinden plaats met de HACH Amtax. Deze analyzer doet ook mee aan de Ammoniummeetproef.

De verschillende apparaten hebben vanaf half november 2023 tot begin januari 2024 de concentraties van de Vuursteentocht gemeten. Daarnaast is met een deel van de meetsystemen ter plaatse een aantal spikeproeven uitgevoerd (stapsgewijs aanpassen van de ammoniumconcentratie, pH, kalium en EC).

Een overzicht van de deelnemers van de ammoniummeetproef staat in Tabel 1.1. Details over de nat-chemische analyzers zijn opgenomen in Bijlage A en over de ISE's in Bijlage B. De deelnemers hebben zich via de WaterSNIP-gebruikersgroep aangemeld voor deelname aan de proef. De meeste in Nederland verkrijgbare meetsystemen voor ammonium zijn vertegenwoordigd, maar in de dynamische internationale markt voor sensoren en auto-analyzers zijn meer systemen beschikbaar.

Tabel 1 Deelnemers aan de Ammoniummeetproef

| Bedrijf        | Fabrikant      | Apparaat                                         | Naam in tekst | Type     |
|----------------|----------------|--------------------------------------------------|---------------|----------|
| Qsenz          | s::can.        | ammo::lyser eco                                  | ammo::lyser   | ISE      |
| HACH           | HACH           | AN-ISE sc-combinatiesensor                       | AN-ISE        | ISE      |
| Aquavision     | Eureka         | Eureka Waterprobes                               | Eureka        | ISE      |
| RMA Hydromet   | Aquaread       | Aquaread AP-Pro                                  | Aquaread      | ISE      |
| Endress+Hauser | Endress+Hauser | Digitale ammonium-en nitraatsensor ISEmax CAS40D | CAS40D        | ISE      |
| Qsenz          | 3S             | 3S-CL-NH3                                        | 3S-analyzer   | Analyzer |
| Endress+Hauser | Endress+Hauser | Ammoniumanalyzer Liquiline System CA80AM         | CA80AM        | Analyzer |
| Observator     | Systea         | Micromac                                         | Micromac      | Analyzer |
| Deltares/RIVM  | HACH           | Amtax                                            | Amtax         | Analyzer |

## 1.6 Eenheden

Dit rapport rapporteert in alle gevallen ammonium in de eenheid milligram stikstof per liter (mg NH<sub>4</sub>-N/l of korter: mg N/l). In de literatuur wordt soms ook de eenheid milligram ammonium per liter gebruikt (mg NH<sub>4</sub>/l). Tussen deze eenheden zit een factor 1,3. De drinkwaternorm van ammonium is bijvoorbeeld 0,16 mg NH<sub>4</sub>-N/l, uitgedrukt in ammonium per liter is dit 0,2 mg NH<sub>4</sub>/l.



## 2 Experimentele opzet meetproef

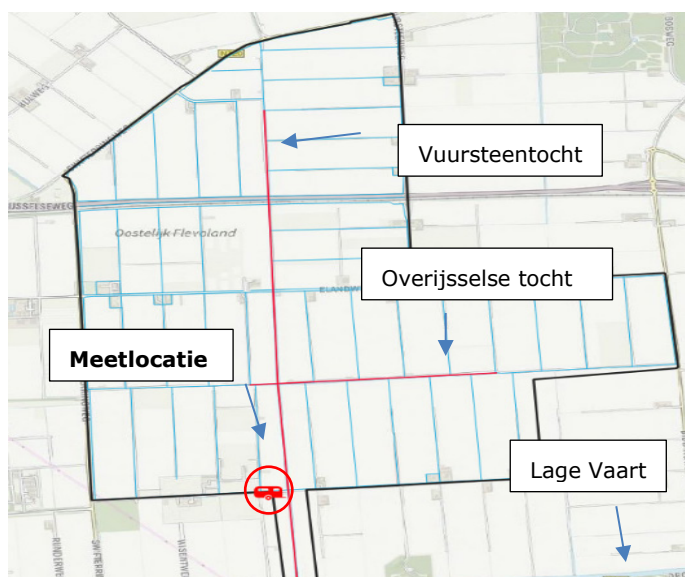
### 2.1 Locatie

De ammoniummeetproef vond plaats bij het uitstroompunt van de Vuursteentocht in Flevoland. Op deze locatie staat een meettrailer van RIVM en Deltares die gebruikt wordt voor de Kennisimpuls Waterkwaliteit (Schipper et al., 2021) en het nog lopende vervolgonderzoek.

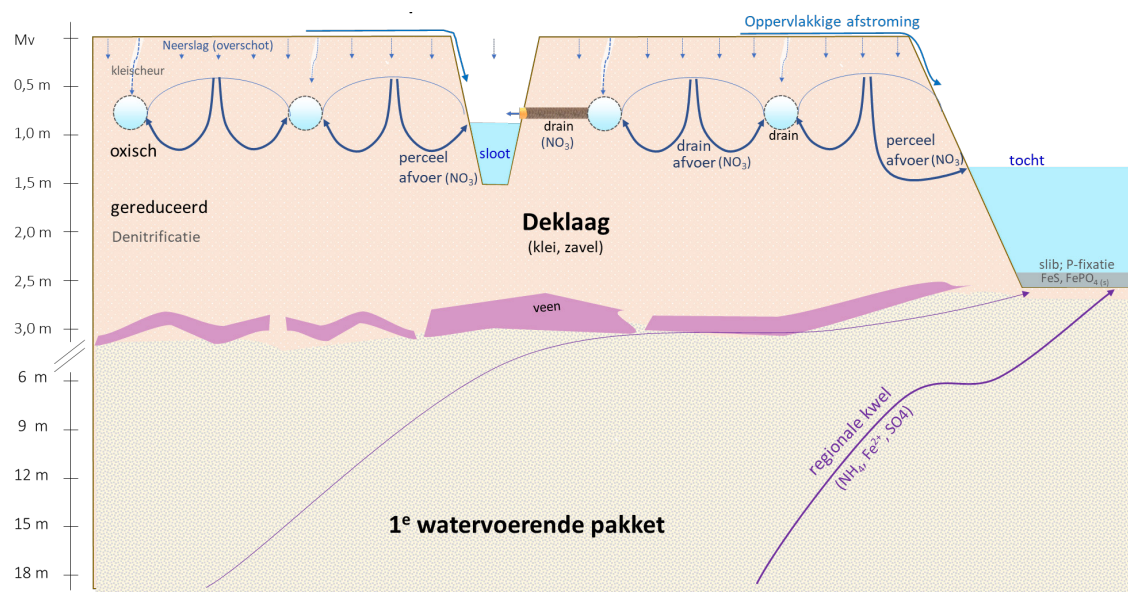
De Vuursteentocht ligt in het noorden van de Flevopolder tussen Lelystad, Dronten en Swifterbant. De tocht watert van noord naar zuid af op de Lage Vaart (figuur 2.1). De meettrailer is in 2021 geplaatst bij een vaste bemonsteringslocatie van Waterschap Zuiderzeeland, die ook deel uitmaakt van het KRW-meetnet en het Meetnet Nutriënten Landbouw Specifiek Oppervlaktewater (MNLISO). Het afwaterend oppervlak voor de meetlocatie is ongeveer 12 km<sup>2</sup>.

De Vuursteentocht staat aan de zuidkant in open verbinding met de Lage vaart. Deze vaart wordt op een vast peil gehouden door bemaling met drie gemalen. Het streefpeil is -6,2 m NAP en de drooglegging in het gebied is meer dan 1,5 meter. De kwelflux in het gebied bedraagt naar schatting 0,1 mm per dag (bron: NHI.nu). Het kwelwater in het gebied is overwegend rijk aan ammonium en chloride en is ijzerhoudend.

De grondsoort is lichte klei/zware zavel. In de diepere ondergrond (tot circa 4 meter) ligt veen en daaronder zand. Het landgebruik is voor 99 procent agrarisch, met voornamelijk diverse voor Flevoland kenmerkende akkerbouwteelten (wisselteelt aardappelen, granen, suikerbieten, uien en bloembollen). De agrarische kavels in het gebied zijn elk ongeveer 0,3x1 km, zijn gedraineerd en wateren af naar kavelsloten die weer afwateren naar het tochtensysteem. In de zomerperiode staat een deel van de kavelsloten in het gebied droog (Figuur 3).



Figuur 2 Locatie van de Ammoniummeetproef en stroomgebied van de Vuursteentocht.



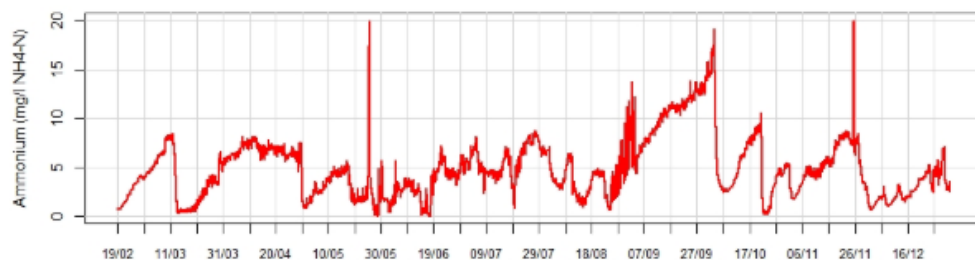
Figuur 3 Conceptueel model van de water- en nutriëntenstromen naar de Vuursteentocht (bron: Schipper et al., 2022). Kwelwater is de belangrijkste bron van ammonium in de tocht.

## 2.2 Dynamiek ammoniumconcentraties in de Vuursteentocht

De ammoniumconcentratie in de Vuursteentocht varieerde in voorgaande jaren tussen onder de detectiegrens en meer dan 15 mg NH<sub>4</sub>-N/l (zie Figuur 4). De relatief hoge ammoniumconcentraties in de Vuursteentocht komt door de invloed van ammoniumrijk kwelwater (zie ook Figuur 3). De ammoniumconcentraties in het grondwater in het stroomgebied (bemonsterd vanuit beregeningsputten) variëren van circa 5-40 mg/l NH<sub>4</sub>-N. Het diepere grondwater in de Vuursteentocht is nog brak door de zee-invloed en ammonium komt vrij uit veenlagen in de ondergrond.

De dynamiek in de ammoniumconcentraties in de Vuursteentocht wordt voornamelijk bepaald door de door neerslag variërende mengverhouding van grondwater (veel ammonium) en uitspoelingswater (weinig ammonium) in de tocht. In droge periodes lopen de concentraties ammonium in de tocht langzaam op, doordat een steeds groter deel van het water uit grondwater bestaat. Bij flinke neerslag komt er ammonium-arm regenwater via de drains en de kavelsloten in de tocht terecht.

De biochemische processen in de tocht hebben ook invloed op de ammoniumconcentraties. Vooral in warme, zonnige perioden vindt er opname plaats van ammonium. Ook wordt ammonium omgezet in nitraat (nitrificatie), dat vervolgens opgenomen of afgebroken wordt. Dit zorgt voor relatief lage concentraties ammonium in het voorjaar en de zomer. De nitrificatie zorgt voor dag-nachtritmes, met gedurende de dag dalende ammoniumconcentraties en stijgende nitraatconcentraties (Schipper et al., 2022). In het najaar zorgt het afsterven van organismen voor verhoogde ammoniumconcentraties (zie Figuur 4).



Figuur 4 Ammoniumconcentratie in de Vuursteentocht, voorgaande jaren (Schipper e.a., 2022).

## 2.3 Opstelling meetproef

De meettrailer meet hoogfrequent ammonium, totaal-fosfor en nitraat. In de meettrailer wordt het water uit de Vuursteentocht gepompt naar een doorstroomreservoir. In dit reservoir wordt continu nitraat gemeten en er wordt water onttrokken dat in de trailer geanalyseerd wordt op ammonium en fosfor.

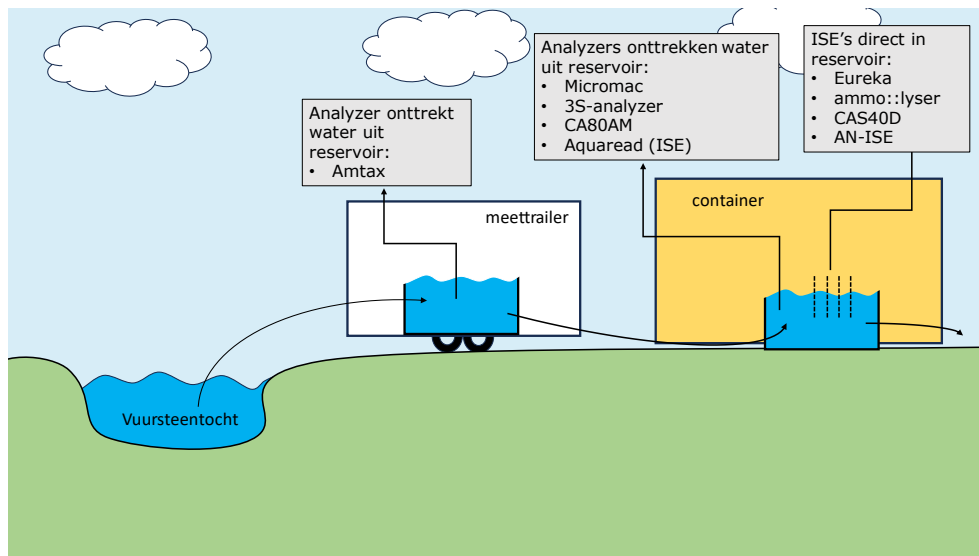
In het ideale geval hadden we alle apparaten in de meettrailer geplaatst, maar de meettrailer is veel te klein daarvoor. Daarom is een zeecontainer naast de meettrailer geplaatst. Het water uit het doorstroomreservoir van de meettrailer wordt vervolgens naar het tweede doorstroomreservoir geleid.

In dit tweede reservoir (de blauwe afvalcontainer, Figuur 3) zijn de ISE-sensoren Eureka, AN-ISE, ammo::lyser en CAS40D geplaatst.

De ISE-Aquaread is in een eigen doorstroomcel geplaatst en onttrok water vanuit het tweede reservoir. De analyzers Micromac, 3S-analyzer en CA80AM onttrokken ook water uit het tweede doorstroomreservoir.

De Amtax stond al in de meettrailer en onttrok ook tijdens de ammoniumproef water uit het eerste doorstroomreservoir in de trailer.

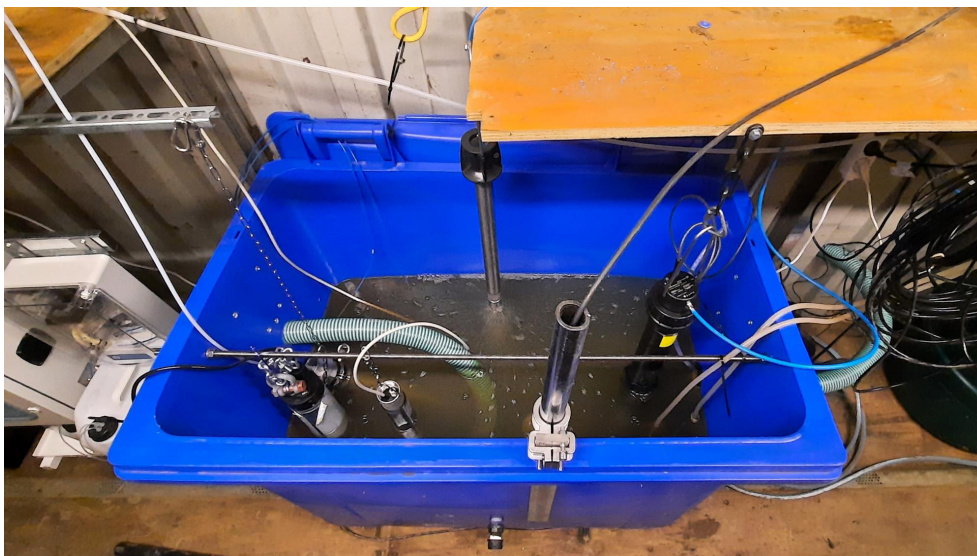
Het nadeel hiervan was dat de Amtax niet aan de spiketesten kon meedoen, omdat deze in het tweede doorstroomreservoir plaatvonden.



Figuur 5 Schematische opzet van de Ammoniummeetproef



Figuur 6 Doorstroomreservoir (blauwe container) en opstelling meetproef.



*Figuur 7 Bovenaanzicht van het reservoir met sensoren*



*Figuur 8 Zeecontainer waarin de Ammoniummeetproef plaatsvond*

In de container was een elektrische verwarming, maar deze was net voldoende om het niet te laten vriezen. Individuele deelnemers hebben ook een eigen verwarming geplaatst.

In de container stond een groene regenton om het monster materiaal op te vangen, waaraan reagens was toegevoegd. Een afvalverwerkingsbedrijf voer dit water af.

## **2.4 Laboratoriummetingen**

Tijdens de ammoniummeetproef zijn watermonsters uit het doorstroomreservoir genomen door monsternemers van Waterschap Zuiderzeeland (zie Bijlage 2). De monsters zijn geanalyseerd in het laboratorium van Aqualysis (Tabel 2). In de periode 15 december tot 25 december zijn geen watermonsters genomen.

Tabel 2 Bemonsteringsdata door Waterschap Zuiderzeeland

| Dag       | Datum       | Jaar | Monster      |
|-----------|-------------|------|--------------|
| woensdag  | 15 november | 2023 | Regulier     |
| maandag   | 17 november | 2023 | Regulier     |
| donderdag | 20 november | 2023 | Regulier     |
| maandag   | 23 november | 2023 | Regulier     |
| dinsdag   | 27 november | 2023 | Regulier     |
| donderdag | 28 november | 2023 | Regulier     |
| zaterdag  | 30 november | 2023 | Regulier     |
| maandag   | 2 december  | 2023 | Regulier     |
| woensdag  | 4 december  | 2023 | Regulier     |
| vrijdag   | 6 december  | 2023 | Regulier     |
| maandag   | 8 december  | 2023 | Regulier     |
| woensdag  | 11 december | 2023 | Regulier     |
| donderdag | 13 december | 2023 | Regulier     |
| woensdag  | 14 december | 2023 | Regulier     |
| Dinsdag   | 19 december | 2023 | Spikeproeven |
| vrijdag   | 27 december | 2023 | Regulier     |
| dinsdag   | 29 december | 2024 | Regulier     |
| Dinsdag   | 2 januari   | 2024 | Regulier     |

## 2.5 Kalibratie en justering van de meetapparatuur

De termen kalibratie en justering worden vaak door elkaar gebruikt. Met kalibratie bedoelt dit rapport dat het apparaat wordt getoetst aan een vloeistof met een bekende concentratie of met het resultaat van een andere meettechniek. Daarmee vindt controle van de werking plaats.

Met justering bedoelt dit rapport dat de instellingen van het apparaat zodanig zijn aangepast dat de metingen dichter bij de werkelijkheid liggen.

Alleen in het begin van de meetproef zijn twee apparaten gejusteerd:

- AN-ISE is op 7-12 om 9:00 gejusteerd. De meetwaarde is gelijk gezet aan de meetwaarde van de Amtax.
- ammo::lyser: 1-12 gejusteerd.
- Aquaread wordt elke dag om 0:00 een referentie vloeistof gemeten van 10 mg N/l. AP-Pro is tijdens de proef niet gejusteerd en de gemeten drift, dagelijks om 00:00, is niet gebruikt voor compensatie. Alle aangeleverde meetwaarden zijn afkomstig van de Aquaread, die dus eenmalig voorafgaand aan de proef is gejusteerd.

## 2.6 Reguliere meetproef

### 2.6.1

#### *Planning van de reguliere proef*

Op 27 oktober 2023 is de container geplaatst en is het tweede doorstroomreservoir geïnstalleerd. Tussen 9 november 2023 en 1 december 2023 hebben de deelnemende partijen de apparaten geïnstalleerd. De apparaten konden een week proefdraaien, waarna een

kalibratie plaatsvond. De deelnemers hebben tussen 5 en 10 januari 2024 de apparatuur weer opgehaald. Tussen 5 december en 5 januari hebben de apparaten zo goed mogelijk samen en gejusteerd de ammoniumconcentratie gemeten.

Tijdens de proef zijn sommige apparaten gejusteerd en andere niet (zie Tabel 3).

*Tabel 3 Periode van de ammoniummeetproef van de verschillende deelnemers*

|                  | <b>Naam</b> | <b>Installatie</b> | <b>Einde meting</b> | <b>Bijzonderheden</b>                                                  |
|------------------|-------------|--------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>ISE's:</b>    | Ammo::lyser | 27-11-2023         | 22-12-2023          | Op 1-12 gejusteerd                                                     |
|                  | Eureka      | 9-11-2023          | 20-12-2023          | Geen data tussen 23-11 en 1-12, na 3-12 te korte opwarmtijd ingesteld. |
|                  | AN-ISE      |                    |                     | Op 7-12 9:00 gejusteerd                                                |
|                  | Aquaread    | 16-11-2023         | 10-1-2024           | Geen data tussen 13-12 tot 18-12 en 2-1 tot 3-1                        |
|                  | CAS40D      | 15-11-2023         | 10-1-2024           |                                                                        |
| <b>Analyzers</b> | CA80AM      | 15-11-2023         | 10-1-2024           |                                                                        |
|                  | 3S          | 29-11-2023         | 12-12-2023          | Vanaf 12-12 in storing en geen resultaten meer                         |
|                  | Micromac    | 14-11-2023         | 5-1-2024            | Geen data tussen 13-12 en 18-12 wegens geen reagentia                  |
|                  | Amtax       | Stond er al        | Blijft staan        | Storing tussen 11-12 en 14-12                                          |

## 2.7 Spikeproeven

Op 19 december 2023 is een aantal spikeproeven gedaan voor het grootste deel van de meetmethoden. De proeven zijn uitgevoerd in het tweede doorstroomreservoir in de container. Twee meetapparaten hebben niet meegedaan aan de spikeproeven: De Amtax, inclusief het filtratiesysteem (Filtrax), was niet vanuit de trailer naar de container te verplaatsen. De 3S-analyzer stond in storing vanaf 12 december en gaf die dag geen resultaten.

Het doel van de spikeproeven was om te onderzoeken hoe de verschillende meetmethoden reageren op veranderende ammoniumconcentraties in combinatie met omgevingsfactoren die invloed kunnen hebben op de meetresultaten. De volgende spikeproeven zijn uitgevoerd:

- Oplopende ammoniumconcentratie
- Oplopende zuurgraad (afnemende pH)
- Oplopende kaliumconcentratie
- Oplopende EC (NaCl)

Tijdens de spikeproeven is het tweede doorstroomreservoir losgekoppeld van het eerste doorstroomreservoir. Tijdens de proeven is het water in het tweede doorstroomreservoir voortdurend gemengd met een mixer aangesloten op een accuboormachine, zodat de concentraties binnen de bak snel homogeen zijn.

### *Significantie en helling*

Bij de interpretatie van de meetresultaten van de spikeproeven is gebruikgemaakt van een lineair regressiemodel. Door het lineaire model door de resultaten van de proef te fitten, is te bepalen of er een helling is in de relatie (bijvoorbeeld tussen de geleidbaarheid en de gemeten ammoniumconcentratie) en of deze relatie significant is (een p-waarde kleiner dan 0,05). Aan beide voorwaarden moet worden voldaan (een helling groter of kleiner dan 0 en een significantie groter dan 0.95) om te kunnen concluderen dat er een significant effect is.

#### 2.7.1 *Opzet van de spikeproef ammonium*

Het water in het tweede doorstroomreservoir in de container is tijdens deze spikeproef verrijkt met ammonium om zo een kunstmatige toename van de ammoniumconcentratie te creëren. Hiermee kunnen we de reactie van de sensoren op de veranderende concentratie ammonium bepalen en kunnen de meetapparaten met hogere ammoniumconcentraties worden getest ten opzichte van de relatief lage concentraties ammonium in de Vuursteentocht.

De test is uitgevoerd door het tweede doorstroomreservoir los te koppelen van de vuursteentocht en bekende hoeveelheden ammonium, in de vorm van ammoniumchloride, toe te voegen (Tabel 4).

*Tabel 4 Stapsgewijze verhoging ammoniumconcentraties tijdens de spikeproef*

| <b>Stap</b> | <b>Ammonium-concentratie (mg N/l) (Richtwaarde)</b> | <b>Ammoniumchloride toevoeging (mg)</b> | <b>Exakte toevoeging ammoniumchloride (mg)</b> |
|-------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1           | 2,8 (start situatie)                                | 900                                     |                                                |
| 2           | 4                                                   | 900                                     | 900                                            |
| 3           | 5                                                   | 900                                     | 940                                            |
| 4           | 6                                                   | 900                                     | 930                                            |
| 5           | 7                                                   | 900                                     | 920                                            |
| 6           | 8                                                   | 900                                     | 1060                                           |
| 7           | 9                                                   | 900                                     | 1120                                           |
| 8           | 10                                                  | 900                                     | 1170                                           |

Het volume van de doorstroombak tot aan de uitstroomopening bedraagt ongeveer 300 liter. Hieruit is berekend dat voor een verhoging van de ammoniumconcentratie in de bak met 1 mg/l ongeveer 900 mg ammoniumchloride moet worden toegevoegd. Het aantal milligram ammoniumchloride dat aan de doorstroombak is toegevoegd, is nauwkeurig gewogen met behulp van een analytische balans.

Bij stap 1 resulteerde de toevoeging van 900 mg ammonium bij de meeste elektroden in een verhoging van 0,9 mg N/l. Geleidelijk is de hoeveelheid ammoniumchloride verhoogd. Op het einde van de proef werd bij ISE's, waarvan de data in real-time is af te lezen, een waarde van rond de 10 mg N/l gevonden.

Na elke spike stap is een monster genomen om te analyseren op ammonium. Aan de hand van de deze monsters kunnen we de

laboratoriumwaardes vergelijken met alle metingen van de ISE's en autoanalyzers.

### 2.7.2 *Opzet van de proef met zuurgraad*

Naast het vaststellen van de variatie op basis van de ammoniumconcentraties is het effect van zuurgraad (pH) getest. Om te monitoren welke pH-waarde in de bak aanwezig is, is een pH-elektrode (WTW-handheld pH meter) gebruikt. Voor het op pH brengen van de doorstroombak is zwavelzuur gebruikt, aangezien dit als sterk zuur volledig oplost en sulfaat niet reageert met ammonium (zie Tabel 5).

*Tabel 5 Stapsgewijze verlaging pH tijdens de proef*

| Stap | pH (Gemeten)         |
|------|----------------------|
| 1    | 7,3 (Start situatie) |
| 2    | 6,8                  |
| 3    | 6,5                  |
| 4    | 6,2                  |
| 5    | 5,6                  |
| 6    | 5,3                  |
| 7    | 4,9                  |
| 8    | 4,3                  |

De pH is in acht stappen verlaagd van 7,3 tot 4,3 (Tabel 5). In deze test zijn geen monsters genomen van de ammoniumconcentratie, omdat deze constant zijn tijdens de gehele proef. Wel is gekeken of sensoren en analyzers een verlaging of verhoging van de ammoniumconcentratie meten als er een verlaging van de pH wordt waargenomen. Tijdens de pH-proef was de doorstroombak niet losgekoppeld, waardoor de pH na elke stap ook weer opliep door aanvoer van vers water uit de tocht.

### 2.7.3 *Opzet van de proef met kalium*

Kalium wordt toegevoegd tot een maximum van ongeveer 80 mg/l, omdat dit het 90-percentiel van kaliumconcentratie in het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid- (LMM) sloten in de Kleiregio is. Dit wordt gedaan door het toevoegen van kaliumchloride aan het doorstroomreservoir (Tabel 6). Bij deze proef was de doorstroombak wel weer losgekoppeld van de Vuursteentocht.

Tabel 6 Stapsgewijze verhoging Kaliumconcentraties tijdens de proef

| Stap | Kalium gemeten (mg/l): | Kaliumchloride toegevoegd (g): |
|------|------------------------|--------------------------------|
| 1    | 14,9                   |                                |
| 2    | 25,1                   | 5                              |
| 3    | 36,6                   | 5                              |
| 4    | 46,4                   | 5                              |
| 5    | 56,8                   | 5                              |
| 6    | 67,6                   | 5                              |
| 7    | 77,2                   | 5                              |
| 8    | 87,9                   | 5                              |

De kaliumtoevoeging is ingewogen met een analytische balans. Met behulp van de AN-ISE, die ook kalium kan bepalen, is proportioneel de hoeveelheid kalium in de doorstroombak verhoogd. De kaliumconcentratie is in 8 stappen verhoogd van 14,9 tot 87,9 mg/l (zie Tabel 6).

Doordat de aanvoer van tochtwater naar de doorstroombak is stopgezet, blijft de ammoniumconcentratie gedurende de proef hetzelfde. Hierdoor is het onnodig laboratoriumanalyses voor de verschillende stappen in deze proef uit te voeren.

#### 2.7.4 Opzet van de proef met keukenzout

Door toevoeging van keukenzout (Natriumchloride) kunnen we de invloed van het meten van ammonium in zoet en brak water testen. Gezien de ammoniumconcentratie gelijk blijft door het loskoppelen van de doorstroombak van de Vuursteentocht, zal de variatie in ammoniumconcentratie die door de sensoren is gemeten, puur veroorzaakt worden door het effect van het zout op de sensoren en autoanalyzers. De EC is geleidelijk verhoogd tot een waarde van rond de 4500  $\mu\text{S}/\text{m}$  en is met behulp van een EC meter (WTW) bepaald per stap.

In acht stappen wordt een toename van de geleidbaarheid gesimuleerd met NaCl. De EC is in de uitgangssituatie al vrij hoog (2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). We laten het oplopen tot 4800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tabel 7); dit is zwak brak. Dit is wel een waarde die we halen in de Vuursteentocht als het een tijdje droog is. Het grondwater zit er gemiddeld ook rond 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Tabel 7 Stapsgewijze verhoging EC tijdens de proef

| Stap | EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )<br>(gemeten): | NaCl (gram)<br>toegevoegd: |
|------|----------------------------------------------|----------------------------|
| 1    | 2700                                         |                            |
| 2    | 2950                                         | 40                         |
| 3    | 3310                                         | 50                         |
| 4    | 3670                                         | 45                         |
| 5    | 4008                                         | 45                         |
| 6    | 4320                                         | 45                         |
| 7    | 4630                                         | 45                         |
| 8    | 4910                                         | 45                         |

Omdat de doorstroombak is stopgezet, zal de ammoniumconcentratie tijdens de proef hetzelfde blijven. Hierdoor is het onnodig laboratoriumanalyses uit te voeren.

## 2.8

### Dataverzameling en bewerking

#### 2.8.1

##### Meetinterval

Het meetinterval is de tijd die tussen twee opeenvolgende metingen zit. Deze verschilt tussen apparaten (Tabel 8). Het meetinterval kan bij ISE veel kleiner zijn dan bij analyzers. Bij analyzers wordt een aantal analysestappen doorlopen dat tijd kost. De ISE's geven volcontinue een meetsignaal; de frequentie hangt af van hoe vaak het meetresultaat daadwerkelijk opgeslagen wordt. Dit is meestal door de gebruiker in te stellen.

De Aquaread heeft in deze test een eigen doorstroomcel. Deze doorstroomcel wordt steeds volgepompt en weer geleegd. De Aquaread meet hierdoor niet continu. Daarom is het meetinterval (15 min) groter dan voor de andere ISE's.

Tabel 8 Meetinterval, aggregatie en kaliumcompensatie bij de meetapparaten

| Type     | Naam device | Meet interval (min) | Aggregatie van metingen?  | Kalium compensatie? |
|----------|-------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| ISE      | AN-ISE      | 5                   | Nee                       | Ja                  |
|          | ammo::lyser | 1                   | Nee                       | Nee                 |
|          | Aquaread    | 15                  | Gemiddelde van 8 metingen | Nee                 |
|          | CAS40D      | 3                   | Geen                      | Ja                  |
|          | Eureka      | 10/5                | Geen                      | Nee                 |
| Analyzer | 3S-analyzer | 1                   |                           | N.v.t.              |
|          | Micromac    | 30                  | Nee                       | N.v.t.              |
|          | CA80AM      | 5                   | Nee                       | N.v.t.              |
|          | Amtax       | 10                  | Nee                       | N.v.t.              |

#### 2.8.2

##### Datasets opschonen

Elke deelnemer stuurde de data per e-mail op. Deze data kwamen binnen in verschillende formaten (CSV, Excel of tekst). Er zijn twee

niveaus van databewerking, een ruwe dataniveau en een opgeschoond niveau.

#### *Niveau 1: ruwe data*

Lege rijen in de database zijn verwijderd en kolommen met tijden, datums en meetwaarden zijn omgezet naar een uniform formaat.

Specifiek per deelnemer zijn de data bewerkt:

- Eureka. Deze had één uitschieter. Deze had een waarde van boven de 10 en is verwijderd.
- Aquaread. Deze heeft elke dag om 00:00 een referentiemeting. Deze metingen zijn verwijderd.
- AN-ISE had veel outliers voor 1 december. Schone dataset begint op 2023-12-01 09u51.
- Micromac. Deze had een vertraging van 40 minuten. Daar is voor gecorrigeerd.

De data van de spikeproeven op 19 december zijn apart gehouden.

De datasets zijn daarna opgeslagen als .rds bestanden zodat ze makkelijk te openen zijn in R. Deze data gebruikt voor de presentatie van de ruwe data, zoals in Figuur 9 en Figuur 11

#### *Niveau 2: opgeschoonde data*

Voor de databewerking van het tweede niveau zijn meer uitschieters eruit gehaald. Hiervoor is een rollmedian gebruikt. Deze methode neemt de mediaan van een voortschrijdende set data (dit noemen we een window). Bij Eureka en AN-ISE is geen rollmedian gebruikt, omdat deze sensoren weinig variatie vertonen tussen metingen en rollmedian geen toegevoegde waarde heeft. Bij de andere apparaten is een rollmedian van één uur toegepast, tenzij de variatie heel groot was. In dat geval is een window van twee uur toegepast.

- CAS40D ISE: hiervoor is een rollmedian met een window van twee uur gebruikt (41 metingen). Dit is een vrij grote window, maar de meetfrequentie van deze sensor was hoog (elke drie minuten) en de sensor had erg veel pieken (zoals te zien is in de grafiek van de ruwe data).
- Aquaread: had één piek die eruit is gehaald door een cutoff te zetten op 2.5, daarna rollmedian met een window van één uur (vijf metingen).
- ammo::lyser: hier is rollmedian met een window van één uur gebruikt (zestig metingen).
- 3S-analyzer: rollmedian met window van 125 metingen. Dit is ook een vrij grote window. De sensor meet per minuut, dus de window beslaat ongeveer twee uur aan metingen. De ruwe data van deze sensor had veel ruis.
- CA80AM-Analyzer: hiervoor is een rollmedian met een window van één uur (drie metingen) gebruikt.
- Micromac: rollmedian met een window van één uur (vijf metingen).
- Amtax: rollmedian met een window van één uur (vijf metingen).

#### *Aanpassingen in data voor spikeproeven*

Om de grafieken voor de spikeproeven te maken, zijn de specifieke data tijdens de proef extra bewerkt. De laboratoriummetingen zijn namelijk elk kwartier gedaan en de meeste apparaten lopen niet synchroon hiermee.

Besloten is om de metingen van alle apparaten op hele minuten af te ronden.

De ISE's AN-ISE, ammo::lyser, Aquaread en CAS40D hadden allemaal metingen op een hoge frequentie, dus die waren gemakkelijk te koppelen aan de laboratoriummetingen.

Eureka, CA80AM Analyzer en Micromac meten met een lagere frequentie en liepen dus niet gelijk aan de laboratoriummetingen. Voor deze sensoren hebben we op het oog de metingen gekozen die het dichtst bij de tijden van laboratoriummetingen lagen. In Bijlage 1 zijn alle metingen van de apparaten getoond en staat aangegeven welke meting is gebruikt voor de vergelijking met de laboratoriummetingen.

Om de gegevens van de spikeproef te visualiseren, zijn de kaliummetingen van de AN-ISE gebruikt. Deze sensor heeft elke 20 seconden de kaliumconcentratie gemeten. Deze kaliummetingen zijn afgerond per minuut door het gemiddelde te nemen van de metingen. Vervolgens zijn hieraan de metingen van de ammoniumapparaten gekoppeld.

Voor de pH-spikeproef zijn de pH-metingen van CAS40D gebruikt. Deze sensor had elke drie minuten de pH gemeten. Deze pH-metingen zijn lineair geïnterpoleerd, zodat er voor elke minuut een pH-meting beschikbaar was. Deze pH-metingen zijn gekoppeld aan de ammoniummetingen van de apparaten op dezelfde tijd.

Voor de EC-spikeproef zijn de EC-metingen van Eureka gebruikt, die elke zeven minuten de EC heeft gemeten. Deze zijn ook geïnterpoleerd, zodat er voor elke minuut een EC-waarde is. Deze zijn gekoppeld aan de NH<sub>4</sub>-metingen van de apparaten op dezelfde tijd.



## 3 Resultaten

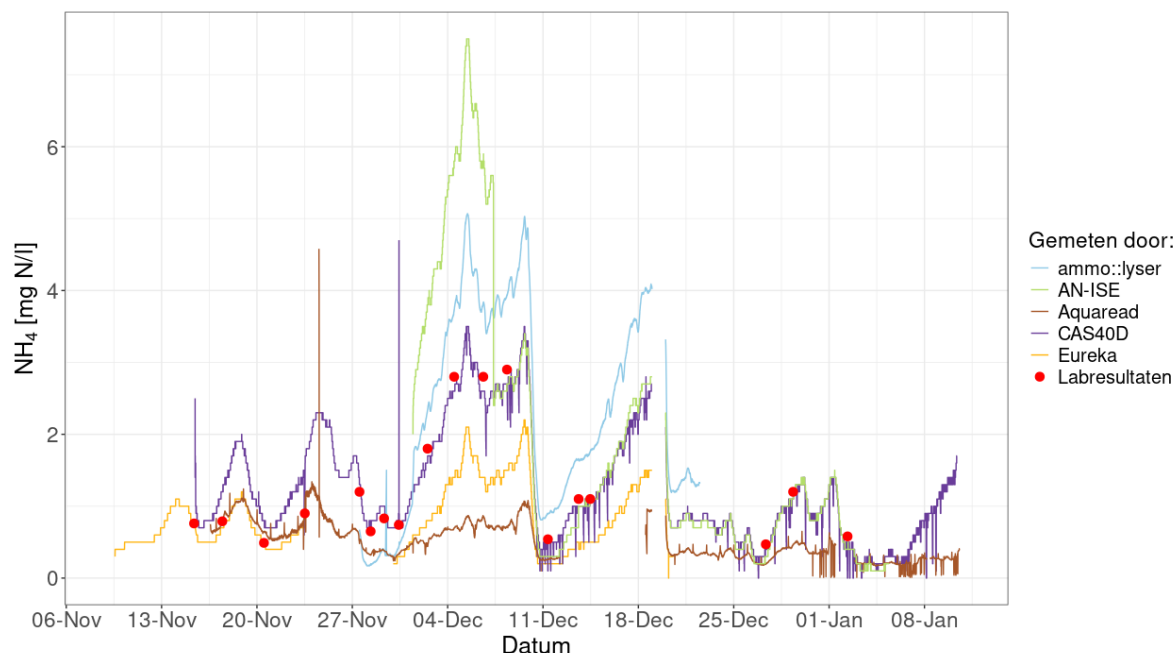
### 3.1 Reguliere meetproef

#### *Ion selectieve Elektrodes*

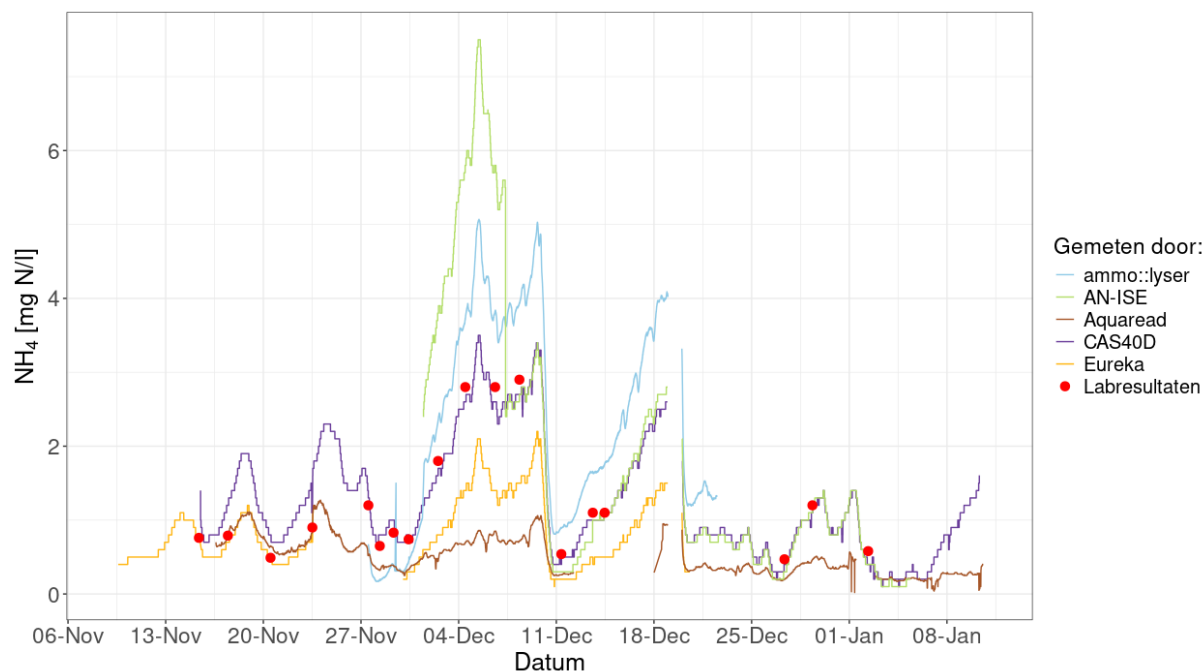
In de ruwe data van de ISE zitten nog wat ruis en kleine piekjes (Figuur 9). Deze piekjes (individuele uitschieters naar boven of naar beneden) zijn foutieve metingen; de werkelijke ammoniumconcentratie verandert in de praktijk langzamer. Nadat de piekjes er met een rollmedian (zie hoofdstuk 2) zijn uitgefilterd, zien de trendlijnen er mooi strak uit (Figuur 10). Vooral bij de CAS40D en de Aquaread zijn met de rollmedian relatief veel meetwaarden uit de data gefilterd. In de meeste gevallen betrof dit uitschieters naar beneden.

Afgezien van de uitschieters zit er weinig ruis (variatie bij opeenvolgende metingen) in de ruwe meetgegevens van de ISE's. Bij de proef met nitraatsensoren (Tenner ea, 2021) zagen we meer ruis.

Het temporele patroon van stijgen en dalen van de gemeten ammoniumconcentratie is gelijk bij de verschillende ISE's, maar het absolute concentratieniveau verschilt. De resultaten van de AN-ISE (na justering van 7 dec) en de CAS40D liggen dicht bij de laboratoriummetingen. De ammo::lyser geeft eerst lagere en vervolgens wat hogere ammoniumconcentraties dan de laboratoriummetingen. De resultaten van de Eureka en de Aquaread liggen in de eerste weken dicht bij de laboratoriumresultaten, maar geven vanaf december lagere meetwaarden.



*Figuur 9 Figuur met alle ruwe data van de Ion Selectieve elektrodes. De spikeproeven (19 december) zijn eruit gelaten*



Figuur 10 Opgeschoonde data ISE. Data zijn zodanig bewerkt, dat outliers en onwaarschijnlijke waarden zijn verwijderd. De spikeproeven (19 december) zijn eruit gelaten.

Hier volgen wat details en observaties per ISE:

- De *ammo::lyser* is geïnstalleerd op 28 november. Op 22 december trad er een storing op. Deze storing is niet verholpen, omdat het project al op zijn einde liep en er voldoende data beschikbaar waren. Het gemeten concentratiepatroon tussen 28 november en 22 december is heel strak, met nauwelijks foute metingen of ruis. De ruwe data lijken erg op de opgeschoonde data.
- De *AN-ISE* is op 1 december geïnstalleerd en op 7 december gejusteerd. Dit is goed zichtbaar in de enorme sprong op 7 december. Na deze justering liggen de concentraties ook dicht bij de laboratoriummetingen. Het patroon van de *AN-ISE* is heel strak, met weinig ruis en foute metingen. Hierdoor lijken het patroon van de ruwe data en de opgeschoonde data op elkaar. Op 5 januari is de *AN-ISE* weer opgehaald.
- De *Aquaread* is geïnstalleerd op 17 november en heeft gemeten tot 12 januari 2024. Tussen 13 en 18 december en tussen 2 en 3 januari was er een storing en zijn er geen metingen. In de periode na 1 januari lijkt de ruis en foute metingen (te zien in de negatieve uitschieters) toe te nemen. De *Aquaread* zit aanvankelijk erg goed in vergelijking met de metingen uit het laboratorium, maar reageert veel minder dan de andere ISE's op de concentratiepieken van begin december.
- De *CAS40D* is geïnstalleerd op 16 november en is op 12 januari weer opgehaald. Er zijn een paar positieve uitschieters. Deze zijn eenvoudig verwijderd met de rollmedian-routine. Het lijkt erop dat de negatieve uitschieters toenemen in de loop van de proef. Deze worden ook verwijderd door de rollmedian. De

(opgeschoonde) resultaten van de CAS40D zitten erg dicht bij de laboratoriumresultaten.

- De *Eureka* is geïnstalleerd op 10 november. Tussen 23-11 en 1-12 zijn er geen data binnengekomen door een probleem met de modeminstellingen. Na 3-12 is een te korte opwarmtijd van de sensor ingesteld, waardoor de resultaten wat lager uitvallen. Na 19 december zijn geen data meer binnengekomen wegens foutieve instellingen. Het patroon van de *Eureka* is heel strak. Er zitten geen negatieve en positieve uitschieters in. In de eerste week liggen de resultaten dicht bij de laboratoriummetingen, maar daarna liggen de *Eureka*-resultaten onder de laboratoriummetingen. Dit is wellicht te verbinden aan het testen van een nieuw modem met een te korte opwarmtijd (1 seconde)

De CAS40D, de AN-ISE en de *Eureka* hebben hoekige lijnen. Dit wordt veroorzaakt doordat het aantal decimalen van de uitvoer kleiner is dan de andere sensoren. Mogelijk vindt er een afronding plaats van de meetwaarde.

### *Analyzers*

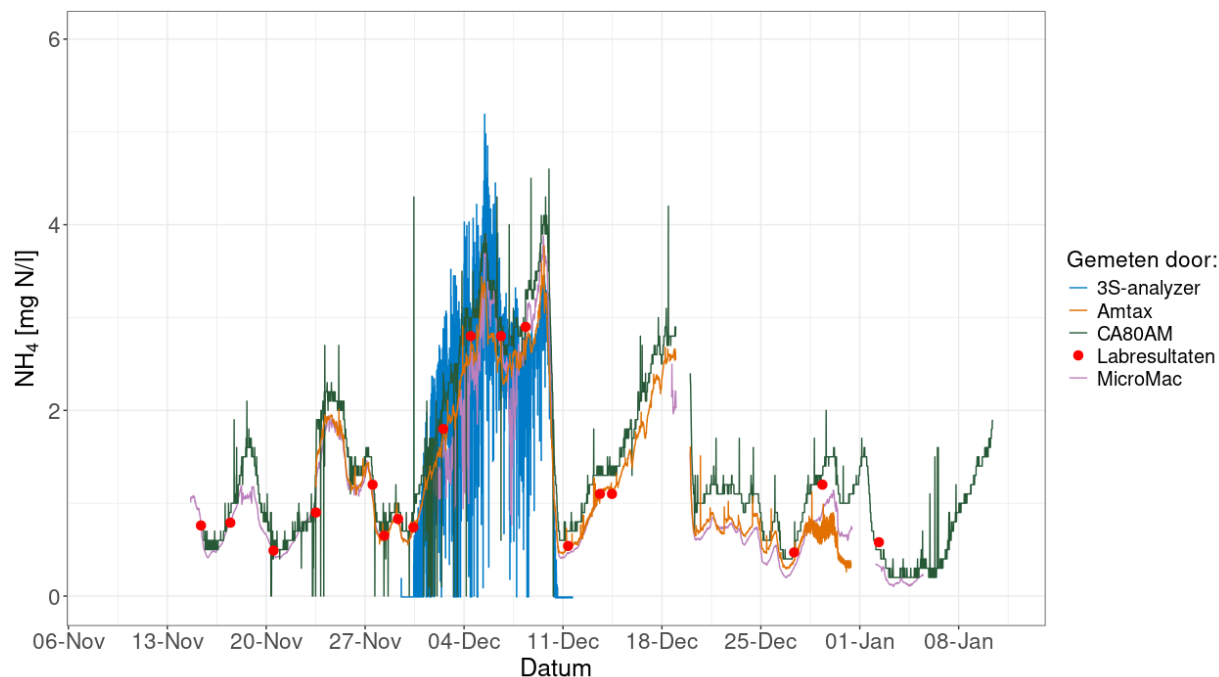
Over het algemeen geven de analyzers goede metingen die qua temporeel patroon en absolute concentraties erg vergelijkbaar zijn en ook goed overeenkomen met de laboratoriummetingen (Figuur 11). Wel komen er ook bij de analyzers uitschieters voor in de ruwe data. De vele uitschieters en ruis in de data van de 3S-analyzer vallen direct op. Deze analyzer had veel last van de lage temperatuur. Na het opschonen ligt het meetsignaal nog wel goed in lijn met de andere analyzers en de laboratoriummetingen (Figuur 12).

Hier volgen wat details en observaties per analyzer:

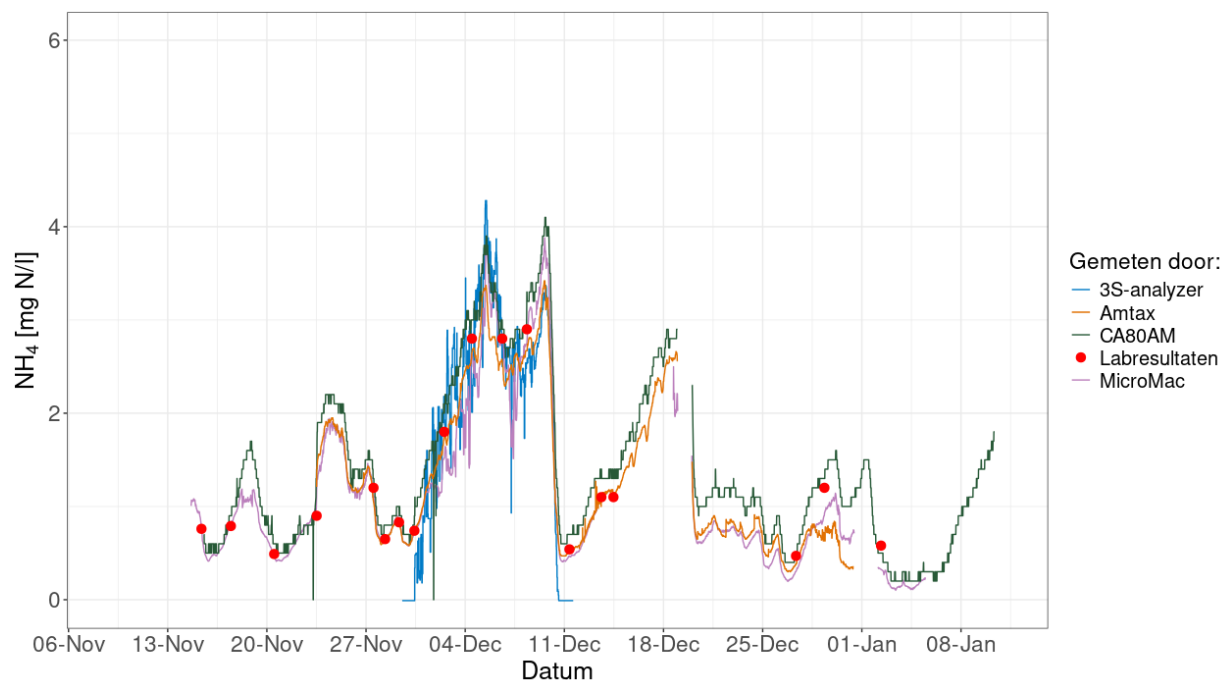
- De 3S analyzer is geïnstalleerd op 29 november en heeft gemeten tot 11 december. In deze periode heeft de analyzer veel ruis in het meetsignaal. De 3S-analyzer heeft last van de lage temperatuur gehad en vertoont extreme variatie (maar wel langs dezelfde trend als de andere analyzers en de laboratoriummetingen). Door de lage temperaturen is de viscositeit van het reagens zo laag geworden, dat deze zeer slecht aan te zuigen was. Hierdoor was er te weinig reactie met ammonium.
- Voor de *Amtax* zijn er data vanaf 23 november. Daarvoor was er een storing (te laat aangevulde reinigingsvloeistof). Vanaf 27 december begint de *Amtax* weer storing te vertonen (te zien aan het onstabiele signaal). De elektrode in de *Amtax* was aan vervanging toe. Vanaf 28 december tot 15 januari is de *Amtax*-data door deze storing niet bruikbaar. Tussen 23 november en 27 december zijn de *Amtax*-metingen erg stabiel en met een goede overeenkomst met de laboratoriummetingen.
- De *CA80AM*-analyzer is geïnstalleerd op 16 november en heeft gemeten tot 12 januari. De meetresultaten komen goed overeen met de andere analyzers en met de laboratoriummetingen. De *CA80AM* vertoont wat meer uitschieters in het meetsignaal. In de periode tot 1 december lijken dit zowel foutieve 0-waardes als positieve uitschieters. In december zijn dit alleen positieve uitschieters. Met het rollmedian-script worden deze pieken eruit

gefilterd. Het patroon van de CA80AM is wat hoekig, omdat de uitvoer wordt afgerond op één decimaal.

- De *Micromac* is 1 november geïnstalleerd en 6 januari weer opgehaald. Tussen 13-12 en 18-12 is niet gemeten. In die periode moest de reagentia worden bijgevuld. Tussen 28 december en 2 januari zijn er ook geen data binnengekomen. De metingen komen goed overeen met de andere analyzers en met de laboratoriummetingen. Er zijn weinig positieve en negatieve uitschieters er is daarom geen rollmedian-script toegepast op de data. Rond 4 en 7 december zijn er wat uitschieters naar beneden gemeten, die de andere analyzers niet registreerden. Dit was de koudste week. Zeer waarschijnlijk heeft de Micromac ook last gehad van de lage temperaturen. De Micromac stond ver van de kachel af en de minimale omgevingstemperatuur had volgens specificatie 5 graden moeten zijn.



*Figuur 11 Alle ruwe data Analyzers. De spikeproeven zijn eruit gelaten (19 december).*



*Figuur 12 Opgeschoonde data analyzers. Data zijn zodanig bewerkt dat outliers en onwaarschijnlijke waarden zijn verwijderd.*

#### *Metingen van sensoren en analyzers vergeleken met laboratoriummetingen*

Een offset is het verschil tussen de hoogfrequente meting en de werkelijke concentratie (gemeten in het laboratorium). Er is sprake van drift in sensoren en analyzers als de offset steeds groter (of kleiner) wordt. Om dit te onderzoeken, hebben we de metingen van de online-apparaten vergeleken met de laboratoriummetingen (zie Figuur 13 voor de ISE's en Figuur 14 voor de analyzers). Als het verschil tussen het sensorsignaal en de laboratoriummetingen steeds groter wordt, kunnen we spreken van drift.

Met name bij ISE is drift te verwachten, omdat er (bio)fouling op het sensormembraan kan optreden en het elektrolyt waarmee het elektrische signaal wordt opgewekt kan verouderen. Er is in de reguliere meetproef slechts in beperkte mate drift vastgesteld voor de ISE's. De deelnemende ISE's waren mogelijk minder gevoelig voor drift, maar mogelijk was er ook minder fouling door de goede doorstroming in de bak en de relatief koude en donkere winterse omstandigheden.

In de periode met lage ammoniumconcentraties (november en eind december) is de afwijking tussen lab en ISE gering. In het algemeen wordt het verschil tussen lab en ISE groter in de periode tussen 1 en 10 december met hogere ammoniumconcentraties (zie ook paragraaf 3.6 voor een verklaring voor de variatie in ammonium).

Individuele opmerkingen over de grafieken (Figuur 13 en Figuur 14):

*Ion selectieve Elektrodes*

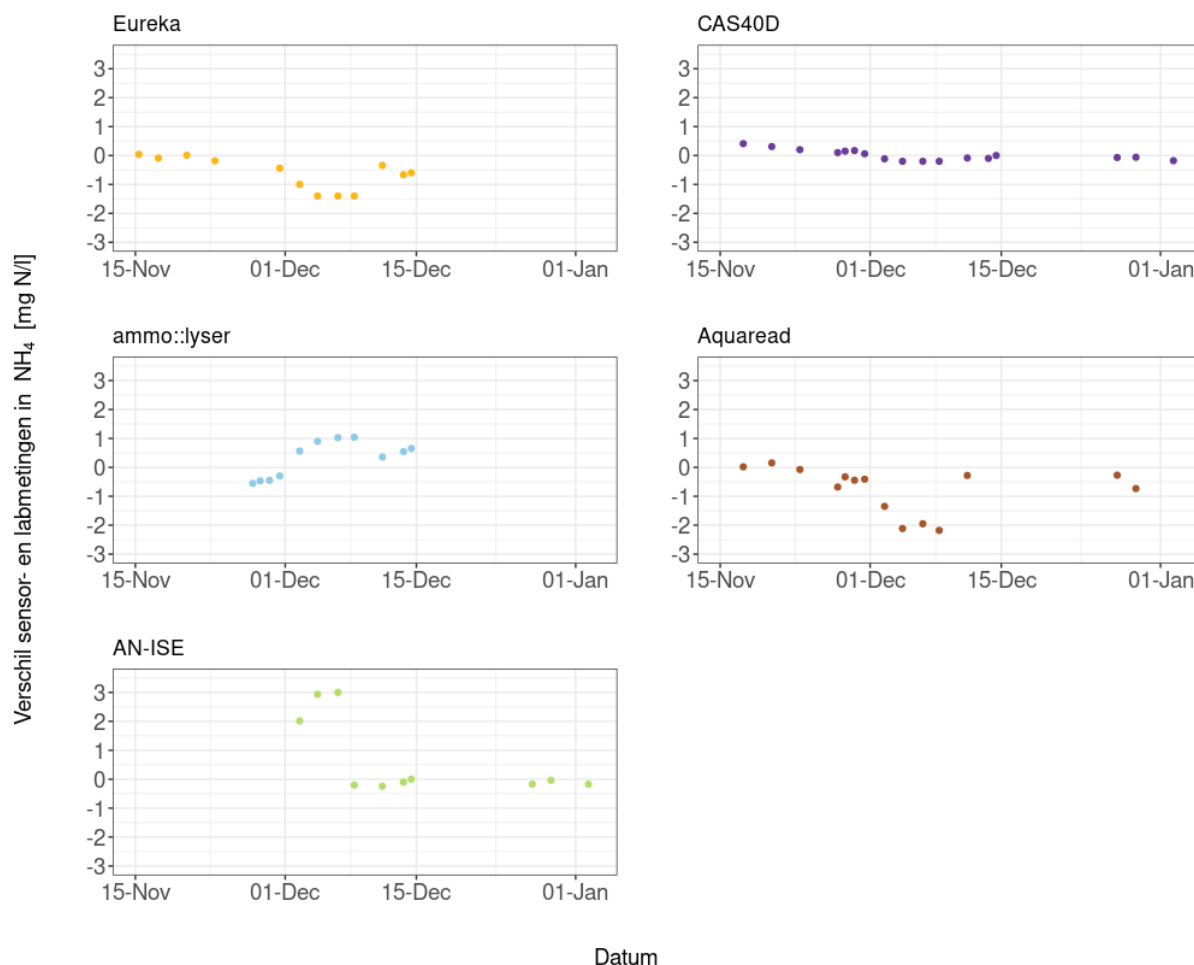
De *ammo::lyser* ISE meet in de periode tot 1 december ongeveer 0,5 mg N/l lager dan de laboratoriummetingen en tijdens de droge periodes meet het 0,5-1 mg/l hoger. De *ammo::lyser* geeft na droge periode ongeveer 0,5 mg/l hogere waarden dan het laboratorium, terwijl de ammoniumconcentraties dan weer lager zijn. Het lijkt erop dat er een drift geweest is gedurende de meetperiode van +1 mg/l.

*Hach* heeft na de eerste drie laboratoriummetingen de AN-ISE gejusteerd. Hierna zijn de verschillen tussen sensor en laboratorium minimaal (kleiner dan 0,5 mg N/l) en er is geen drift.

De *Aquaread* heeft in november een klein verschil met de laboratoriumanalyse, maar bij de pieken in de droge periode meet het ongeveer 2 mg N/l lager dan de laboratoriummetingen. Het lijkt dat er tijdens de meetperiode een minimale drift heeft plaatsgevonden (maximaal -0,5 mg/l): Eind december meet het apparaat 0,25 - 0,75 mg/l lager dan de laboratoriummetingen.

De *CAS40D* ISE heeft relatief kleine verschillen tussen sensormeting en lab, kleiner dan plus of min 0,5 mg N/l. Er lijkt een drift in te zitten van -0,5 mg/l. De eerste drie metingen zijn iets hoger dan de laboratoriummetingen. Bij de laatste drie vergelijkingen met de laboratoriumanalyses zijn de sensormetingen iets lager.

De *Eureka* ligt bij lage ammoniumconcentraties dicht bij 0. Bij de pieken in de droge periodes meet het te laag (1,5 mg N/l). Hierna is het verschil weer kleiner. Dit is door een tweepuntsjustering oplosbaar. Er lijkt een drift op te treden van -0,5 mg/l gedurende de metingen, maar dit is onzeker. Eind december zijn er geen metingen van de *Eureka* meer.



Figuur 13 verschil tussen meting met ISE en laboratoriumanalyse

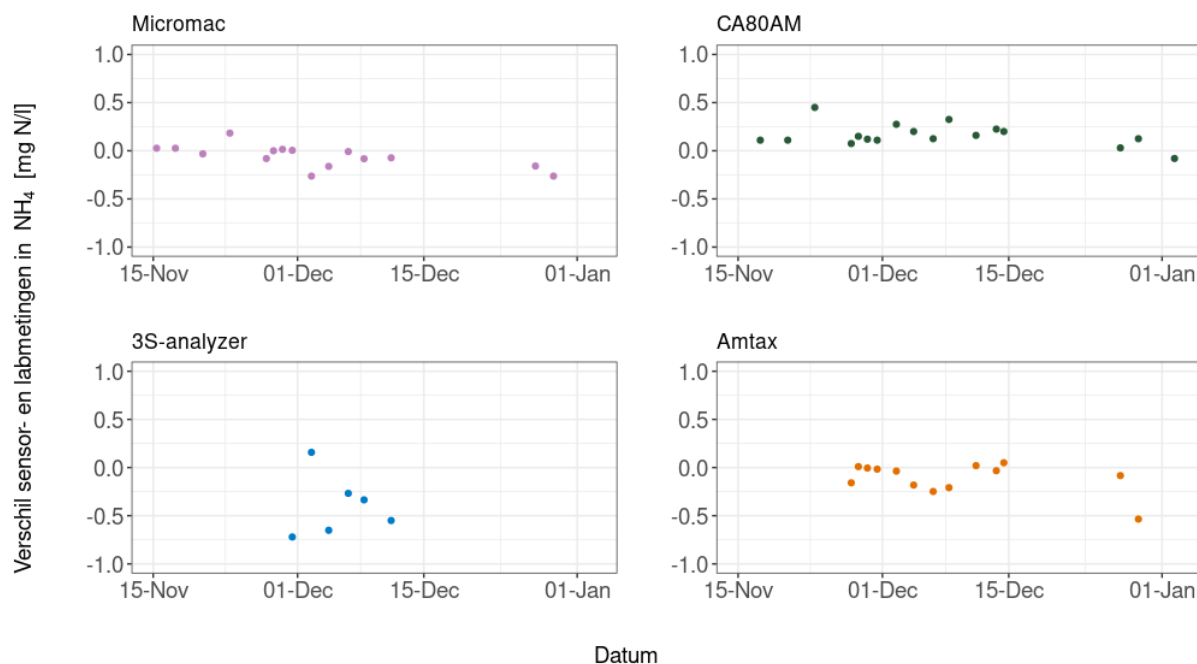
#### Analyzers

De 3S-analyzer heeft verschillen tussen analyzermeting en lab tussen de -0,75 en +0,25 mg N/l. Er is te kort gemeten om drift vast te stellen (Figuur 14).

De Amtax heeft verschillen van -0,25 - +0,1 mg/l tussen de meting van de analyzer en de laboratoriumanalyse. Bij de laatste vergelijking vertoont het apparaat al storing en is de afwijking groter. Het lijkt erop dat het bij de pieken iets (ca. 0,25 mg/l) lager meet dan de laboratoriummetingen.

De CA80AM-analyzer heeft tijdens de metingen verschillen met het laboratorium die kleiner zijn dan 0,5 mg N/l. Er is geen drift. Wel liggen er meer metingen boven de 0-lijn dan eronder. Dit is met een offset (eenpuntsjustering) te corrigeren.

De metingen met Micromac verschillen met de laboratoriummetingen gedurende de proef tussen de -0.25 en +0.25. Op het einde van de proef lijken de verschillen tussen analyzer en laboratoriummeting iets groter. Mogelijk is dit te verklaren door drift.



Figuur 14 Verschil tussen meting met analyzer en laboratoriumanalyse

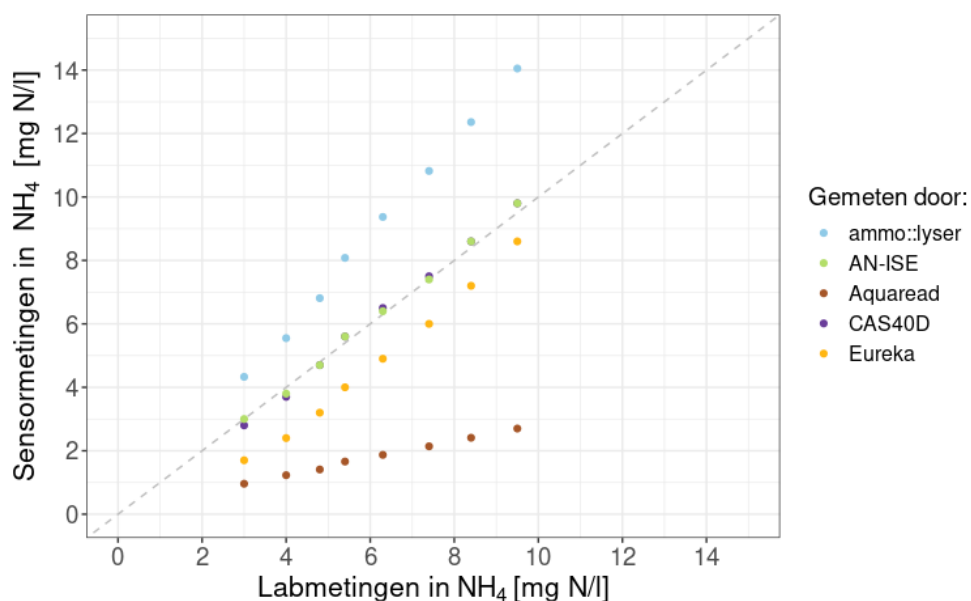
### 3.2 Spikeproef met ammonium

In het doorstroomreservoir is de ammoniumconcentratie stapsgewijs opgevoerd. Tijdens de proef zijn monsters genomen uit het reservoir. Deze zijn in het laboratorium geanalyseerd. De metingen van de sensoren en analyzers zijn vergeleken met deze laboratoriummetingen.

#### *Ion Selectieve Elektrodes*

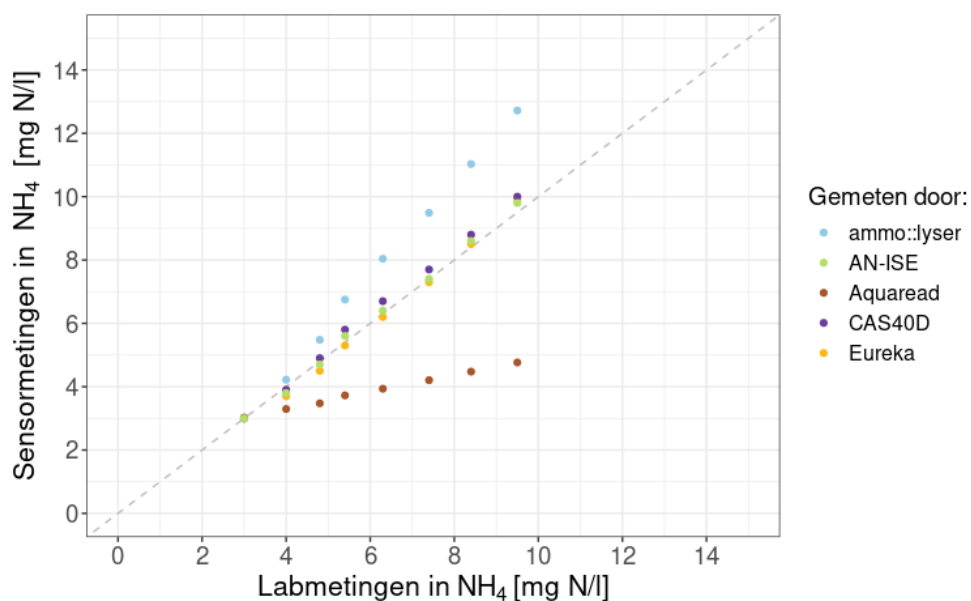
De metingen van alle sensoren in vergelijking met laboratoriummetingen liggen op een rechte lijn (Figuur 15). Dit is een goed teken. Er is een lineair verband tussen de sensormeting en het laboratoriumresultaat.

Als de metingen van de sensoren precies gelijk zijn aan de laboratoriummetingen, liggen de meetpunten op de 1:1 lijn. In dit geval zijn de metingen nauwkeurig en is de justering perfect. Dit geldt bij benadering voor de sensoren *AN-ISE* en *CAS40D*.



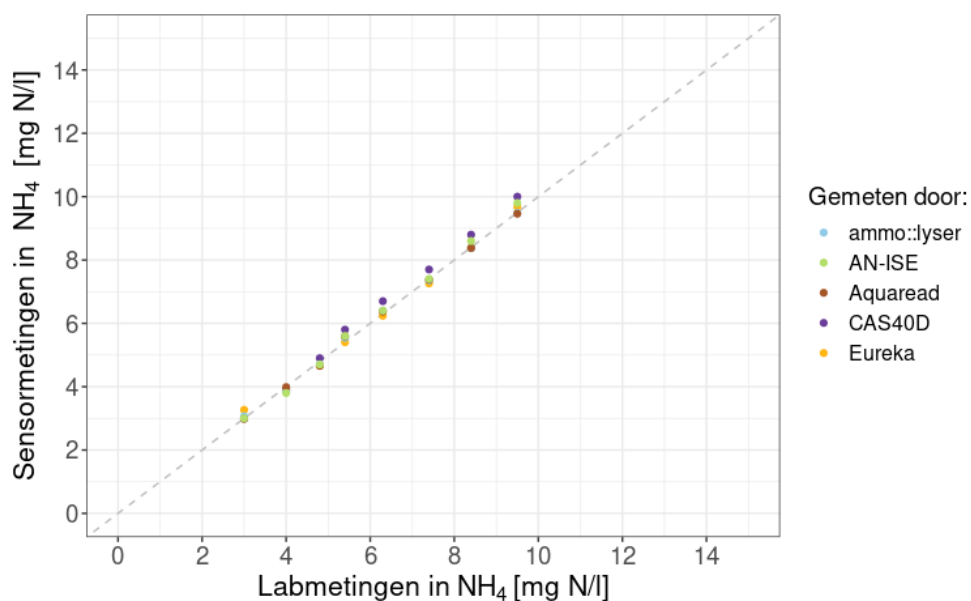
Figuur 15 Resultaten van de ISE bij de spikeproef met ammonium, resultaten niet-bewerkt.

De metingen van Eureka liggen op een rechte lijn, maar deze lijn ligt iets onder de 1:1-lijn. Alle metingen zijn iets meer dan 1 mg N/l te laag. Dit is eenvoudig aan te passen met een offset-correctie (eenpuntsjustering). Hierdoor zou de lijn 1 mg N/l omhoog schuiven. Om dit te illustreren, is deze offset-correctie achteraf toegepast voor de sensoren die niet precies op de lijn liggen (Figuur 16). Het zou de voorkeur hebben om voorafgaand aan de metingen de sensoren te justeren.



Figuur 16 Resultaten van de ISE bij de spikeproef met ammonium. De eerste metingen zijn door een offset aan elkaar gelijk gemaakt.

De metingen van *ammo::lyser* en *Aquaread* liggen op een lijn, maar deze lijn heeft een andere richtingscoëfficiënt (helling) dan de 1:1-lijn. De metingen kunnen verbeteren door een tweepuntsjustering uit te voeren. Om te laten zien wat (in theorie) de effecten van een tweepuntsjustering zullen zijn, is deze toegepast op de sensoren met een verschil in richtingscoëfficiënt (Figuur 17). Hiervoor geldt net als bij de eenpuntsjustering, dat dit een illustratie van de justering is die bij voorkeur voorafgaand aan de metingen plaatsvindt.



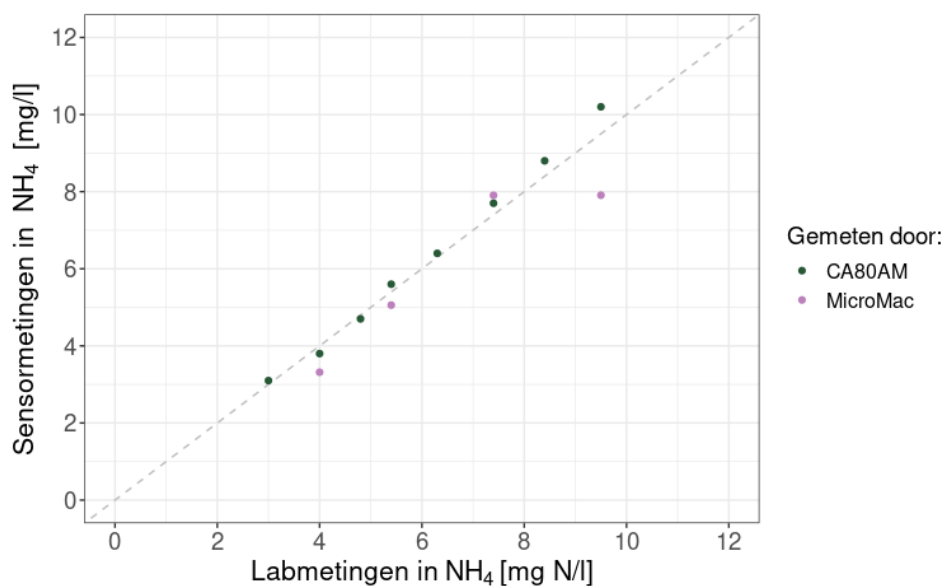
Figuur 17 Verschil van de ISE bij de spikeproef met labanalyse, ter illustratie aangepast met een lineaire regressie (tweepuntsjustering).

### Analyzers

De *Amtax* deed niet mee aan de proef, want deze staat in de meettrailer en onttrekt geen water aan het reservoir waarin de proeven zijn uitgevoerd. De *3S-Analyzer* stond in storing die dag en hiervan zijn ook geen meetgegevens beschikbaar.

De metingen van de *CA80AM* liggen zeer dicht op de laboratoriummetingen. De laatste drie metingen liggen iets hoger dan de laboratoriummetingen. Mogelijk kunnen deze resultaten nog iets verbeteren met een justering.

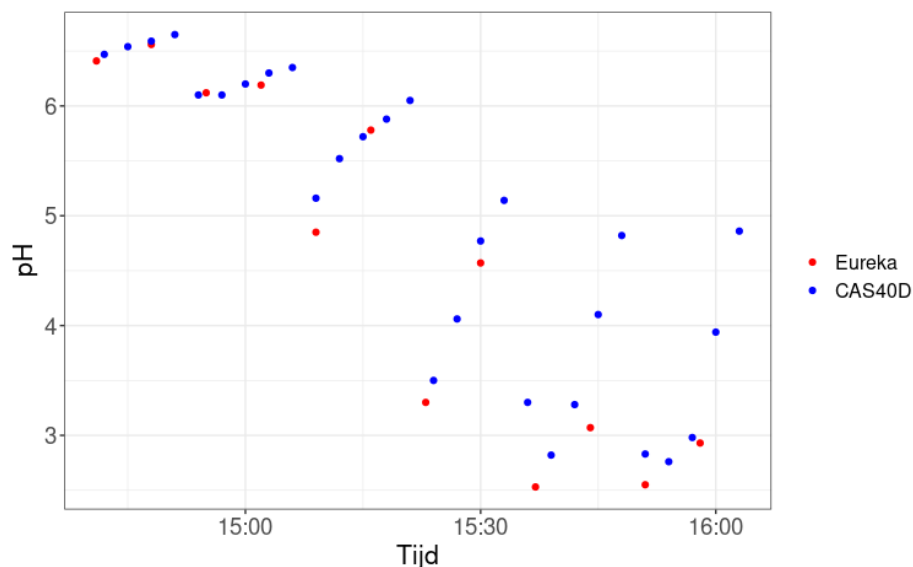
De *Micromac* meet elk half uur, hierdoor is er maar een aantal metingen bruikbaar voor de vergelijking. De metingen liggen dicht tegen de laboratoriummetingen aan. De laatste meting is mogelijk een vertraagde meting, omdat deze precies dezelfde waarde heeft als de voorganger. De *Micromac* was geconfigureerd voor een bereik van 0 tot 6 mg N/l. Volgens de leverancier moeten metingen daarboven als ongeldig beschouwd worden. In deze spikeproef zien we dat de *Micromac* tot 8 mg N/l goede metingen geeft.



*Figuur 18 Resultaten van de analyzers bij de spikeproef met ammonium. Resultaten zijn niet bewerkt.*

### 3.3 Spikeproef met zuurgraad

Bij deze spikeproef is stapsgewijs zwavelzuur aan het doorstroomreservoir toegevoegd. Hiermee is onderzocht of de gemeten ammoniumconcentratie verandert bij een veranderende pH. Tijdens de spikeproef met zuurgraad is de toevoer van water per abuis niet stopgezet, waardoor de pH na aanzuren steeds weer opliep. Tijdens de proef is hoogfrequent de pH gemeten met de Eureka en CAS40D die allebei een pH-sensor hebben (Figuur 19). Hieruit blijkt dat steeds na het toevoegen van het zuur en het mengen de pH weer oploopt. Desondanks laten we hier de resultaten zien, omdat het toch interessante informatie oplevert.



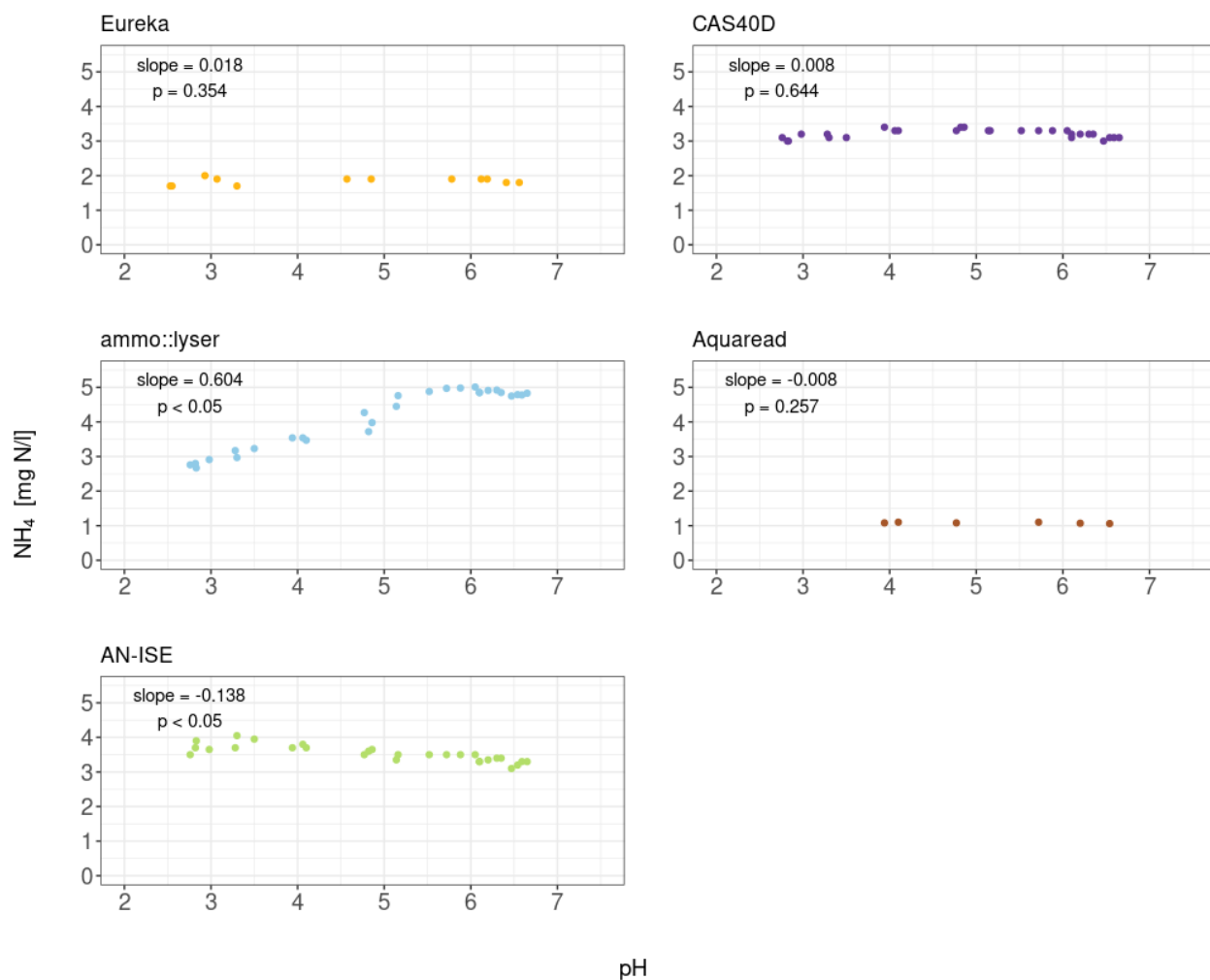
*Figuur 19 PH-metingen tijdens de pHspikeproef, gemeten met de pH-sensor van de Eureka en deCAS40D.*

Bij de proef zijn geen laboratoriummonsters genomen. De absolute meting van ammonium is niet van belang en verandert niet tijdens de proef.

#### *Ion Selectieve Elektroden en de zuurgraad*

De *Aquaread* en de *Eureka* vertonen geen invloed van pH op de gemeten waarde. De gerapporteerde ammoniumconcentratie verandert niet bij aflopende pH (Figuur 20).

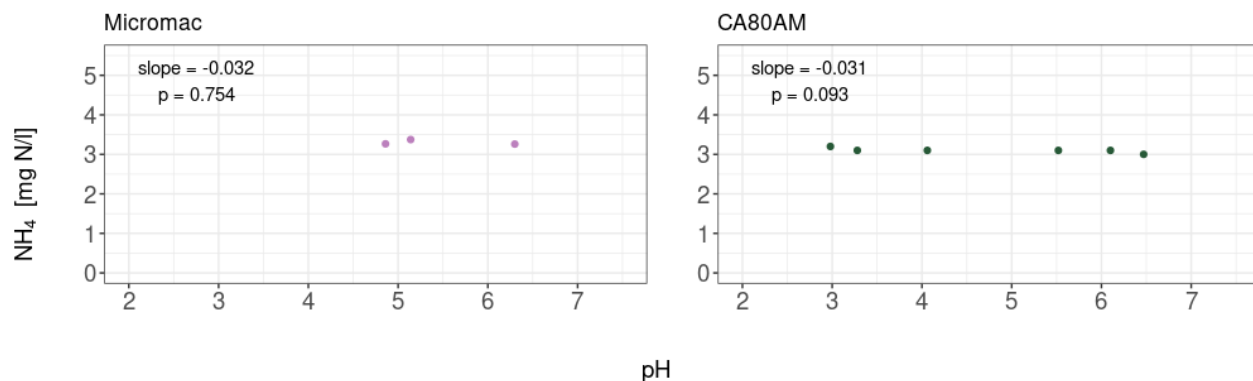
De *AN-ISE* meet iets (maximaal 0,5 mg/l) hogere ammoniumconcentraties bij een lagere pH. Deze verandering is echter niet significant. De *CAS40D* meet iets (ca 0,2 mg/l) verhoogde concentraties tussen de pH 4 en 6. Ook dit is niet significant. De *ammo::lyser* lijkt het meest gevoelig voor de verandering in de pH. Bij een pH onder de 5,5 neemt de gemeten ammoniumconcentratie met bijna 1 mg/l per pH-punt af.



Figuur 20 Metingen van de ISE-sensoren tijdens de spikeproef met pH

### Analyzers en de zuurgraad

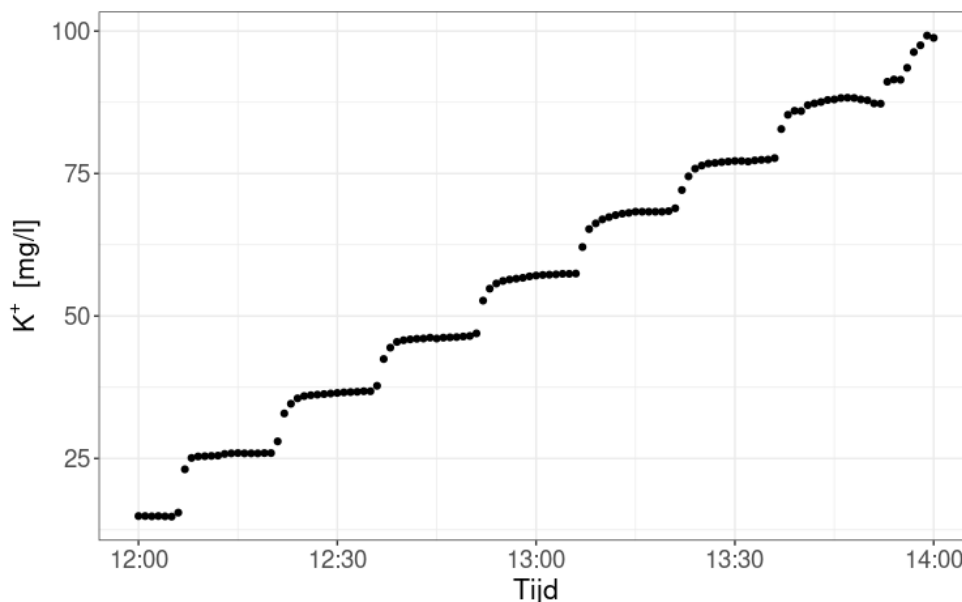
Beide analyzers die aan de proef konden meedoen (*Micromac* en *CA80AM*), vertonen minimale beïnvloeding door de verlaging van de pH (Figuur 21). Beide analyzers meten een iets hogere ammoniumconcentratie bij lage pH, maar dit effect is miniem (0,1-0,2 mg/l) en bovendien niet significant.



Figuur 21 Metingen van de analyzers tijdens de spikeproef met pH

## 3.4 Spikeproef met Kalium

Bij de spikeproef met kalium is stapsgewijs kaliumchloride aan het doorstroomreservoir toegevoegd (Figuur 22) om het effect te onderzoeken op de gerapporteerde ammoniumconcentratie.



Figuur 22 Metingen met de Kalium ISE van de AN\_ISE tijdens de spikeproef met kalium.

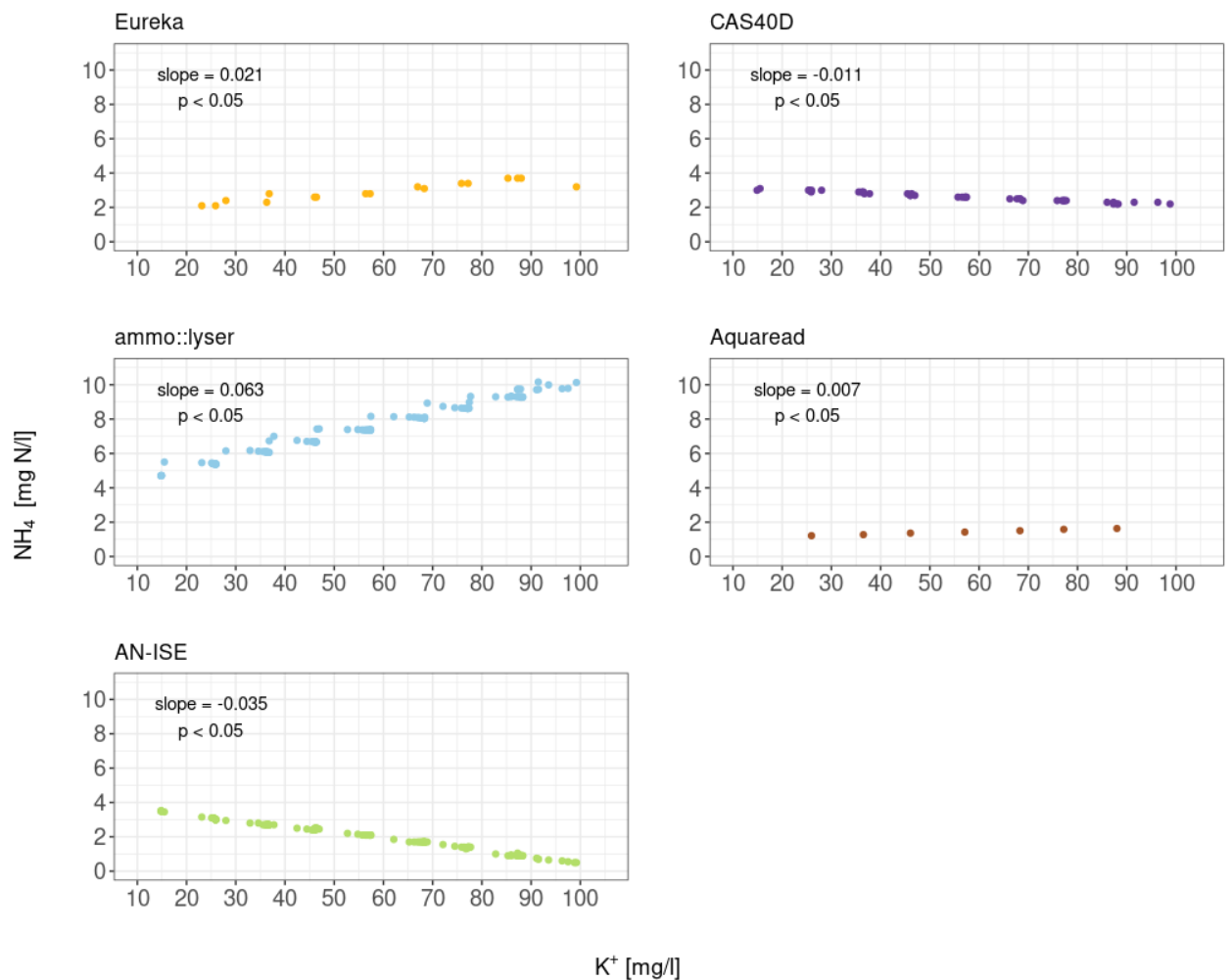
*Ion Selectieve Elektroden en kalium*

Alle vijf ISE sensoren zijn gevoelig voor kalium, maar het effect verschilt. De relatie tussen de gemeten kaliumconcentratie en de gemeten ammoniumconcentratie is min of meer lineair. Dat betekent dat ervoor gecorrigeerd kan worden als de kaliumconcentratie bekend is.

De *ammo::lyser* is zeer gevoelig voor kalium, de gemeten concentratie ammonium verdubbelt van 5 naar 10 mg/l gedurende de verhoging met kaliumchloride. Bij toepassingen waarbij de kaliumconcentratie fluctueert, kan er een kaliumelektrode toegevoegd worden. Hierdoor is de kaliuminvloed automatisch te compenseren. Ook bij de *Eureka* verdubbelt de ammoniumconcentratie bijna van 2 naar bijna 4 mg/l. Bij de *Aquaread* loopt de concentratie tijdens de kaliumproef veel minder sterk op; van 1,6 naar 1,8 mg/l. Al deze correlaties met kalium zijn significant.

Bij de *AN-ISE* daalt de gemeten ammoniumconcentratie tijdens de proef van 3,5 tot 0,5 mg N/l. Deze sensor is al uitgevoerd met een Kaliumsensor op basis waarvan de ammoniumconcentratie worden gecompenseerd. Vermoedelijk is deze compensatie te zwaar ingesteld, waardoor het overcompenseert.

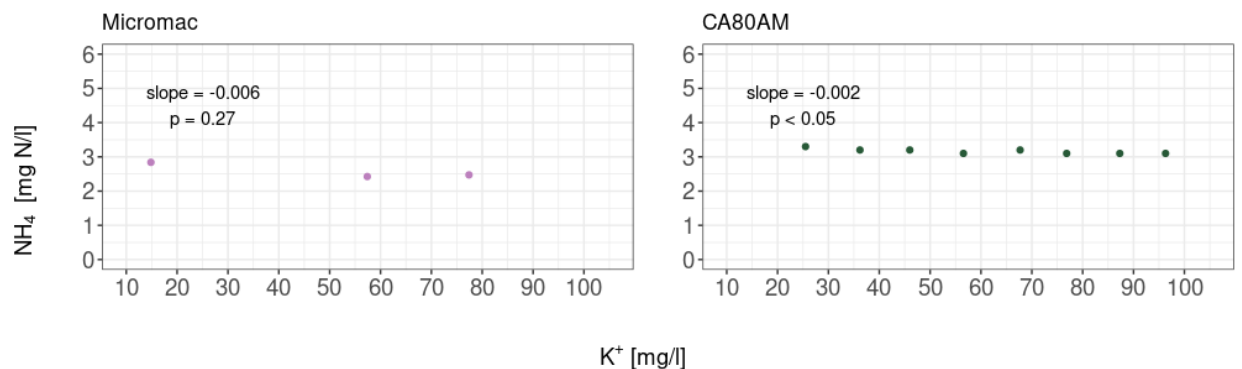
De gemeten ammoniumconcentratie met de *CAS40D* daalt minder sterk (van 3 naar 2,2 mg/l) gedurende de toevoeging van kalium. Ook deze sensor heeft een compensatie voor kalium die mogelijk een beetje overcompenseert.



Figuur 23 Metingen van de ISE's tijdens de spikeproef met Kalium

#### Analyzers en kalium

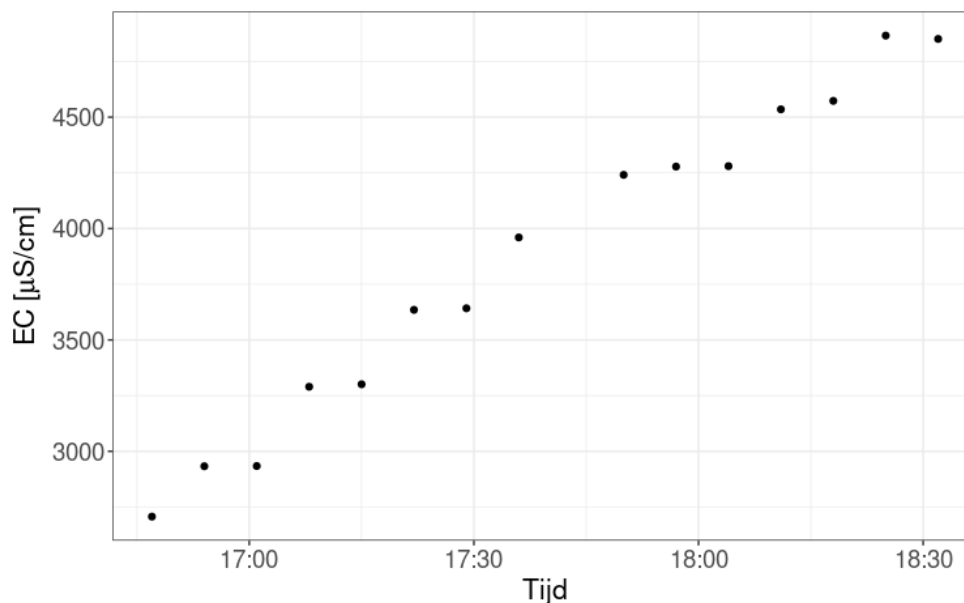
Beide ammoniumanalyzers die aan de kaliumspikeproef meededen, lijken een lichte daling van de ammoniumconcentratie te vertonen bij oplopende kaliumconcentraties. Het is niet duidelijk waarom een kleurreactie beïnvloed zou worden door kaliumchloride.



Figuur 24 Metingen van de analyzers tijdens de spikeproef met Kalium

### 3.5 Spikeproef met keukenzout

Bij de spikeproef met keukenzout is NaCl aan het doorstroomreservoir toegevoegd om zo te onderzoeken of een hogere EC van invloed is de gemeten ammoniumconcentratie. Tijdens de spikeproef met keukenzout is de geleidbaarheid in trapjes verdubbeld van 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  tot meer dan 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (zie Figuur 28).

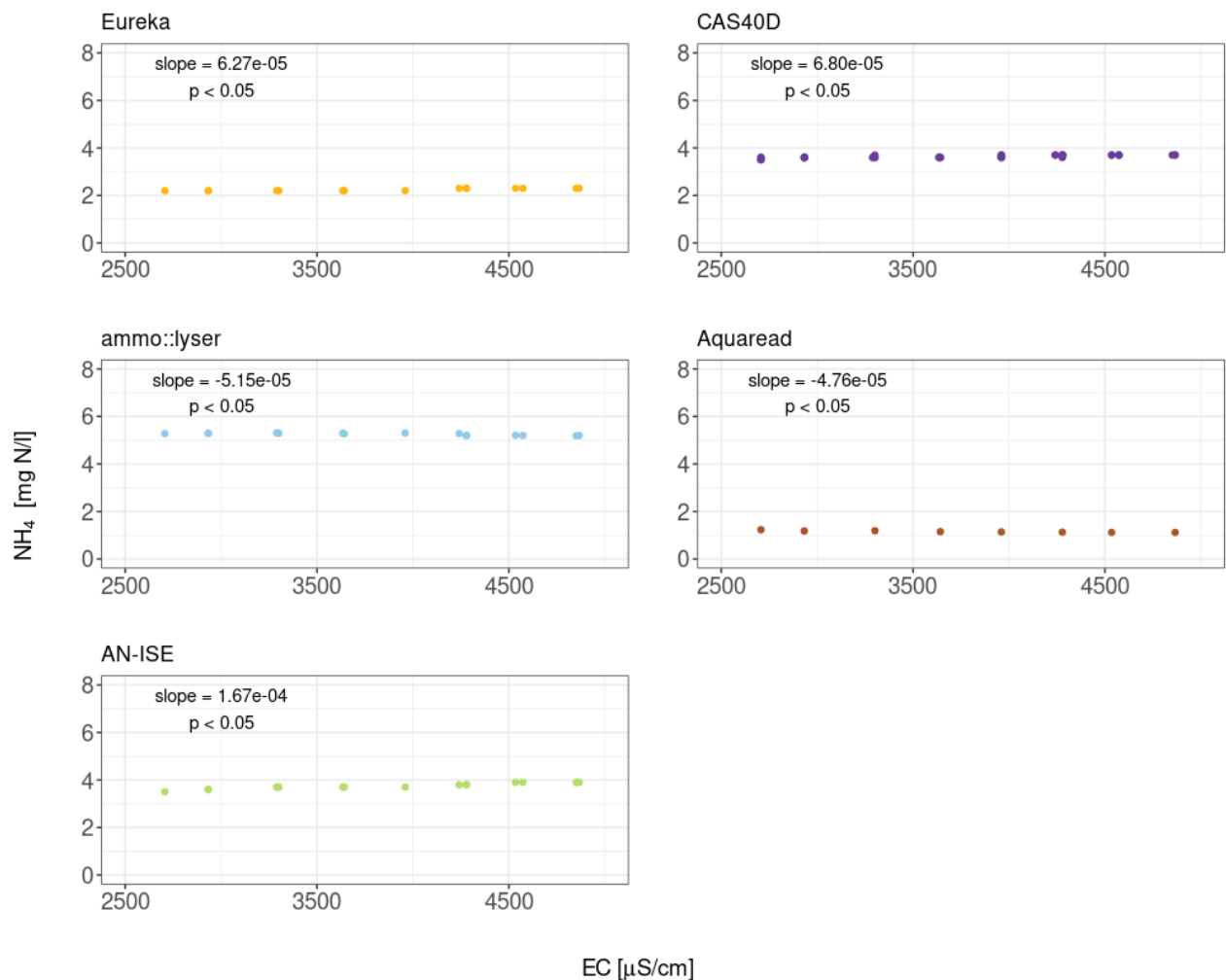


Figuur 25 Gemeten geleidbaarheid (EC) tijdens de spikeproef met keukenzout. EC-waardes zijn gemeten door Eureka.

#### *Ion Selectieve Elektrodes en keukenzout*

In vergelijking met de spikeproef met kalium is het effect op de gemeten ammoniumconcentratie minimaal en blijft binnen de 0,2 mg/l (Figuur 26).

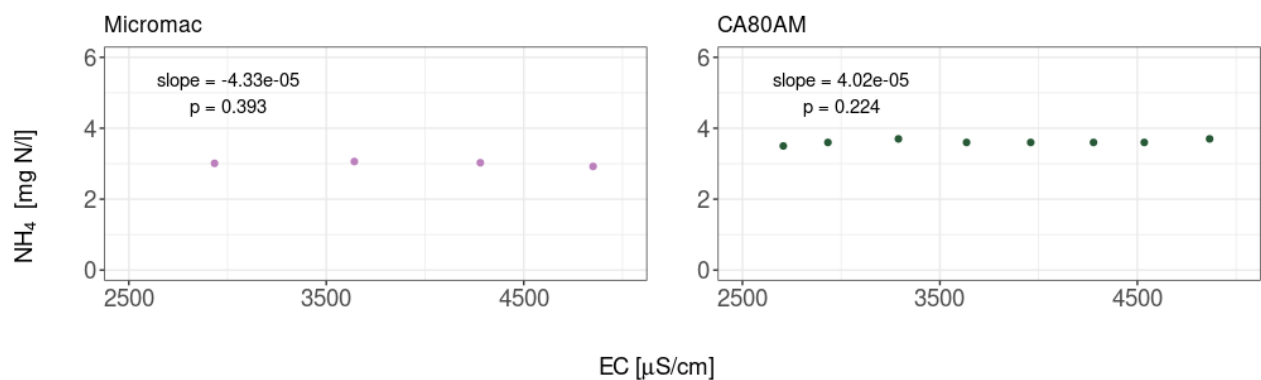
*Aquaread* en *ammo::lyser* laten een zeer lichte verlaging zien, maar deze verlaging is niet significant. *Eureka*, *AN-ISE*, *CAS40D* laten een zeer lichte verhoging zien, die niet significant is.



Figuur 26 Metingen van de ISE's tijdens de spikeproef met NaCl

#### Analyzers en keukenzout

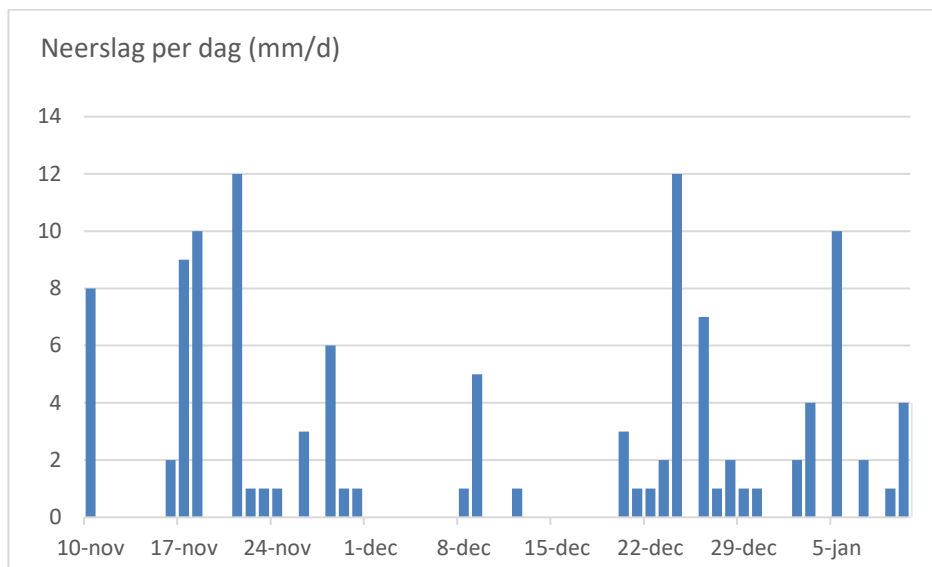
Het effect van zout op de ammoniumconcentratie dat gemeten is met de analyzers is verwaarloosbaar en valt weg in de meeton nauwkeurigheid van de apparatuur (Figuur 27).



Figuur 27 Metingen van de Analyzers tijdens de spikeproef met NaCl

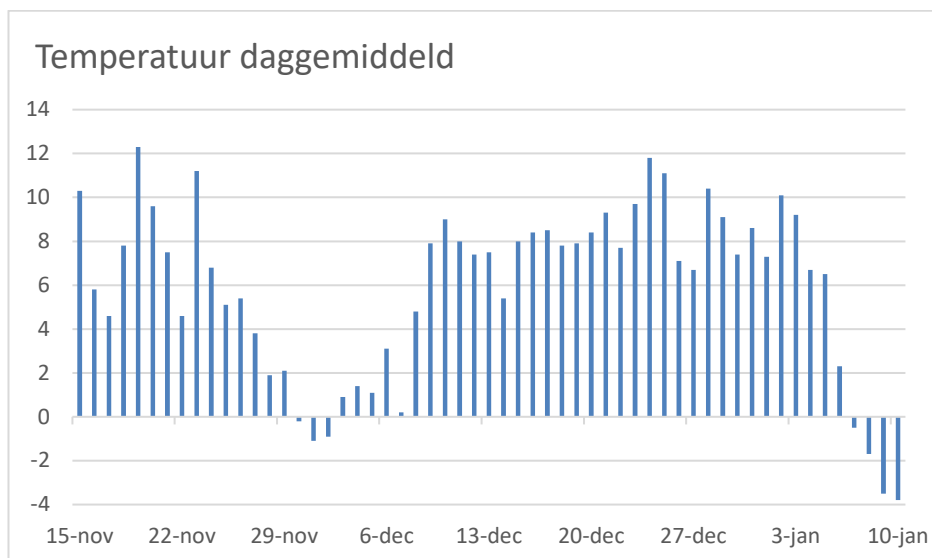
### 3.6 Temperatuur en neerslag gedurende de proef

Het najaar van 2023 was extreem nat. Daardoor was de ammoniumconcentratie in de Vuursteentocht relatief laag (zie ook paragraaf 2.2). Wel waren er tijdens de meetproef twee korte drogere periodes waarin de ammoniumconcentraties wat opliepen. Tussen 1 en 8 december is er geen neerslag gevallen en tussen 13 december en 20 december ook niet (Figuur 28).



Figuur 28 Neerslag gedurende de ammoniummeetproef. Tussen 1 december en 5 januari hebben de apparaten gemeten. Neerslag is gemeten op de locatie met een zogenoemde tipping bucket regenmeter.

Gedurende de meetproef was de gemiddelde dagtemperatuur rond de acht graden. De periode eind november tot begin december was koud met gemiddelde temperaturen rond het nulpunt. Aan het eind van de proef lagen de gemiddelde temperaturen van 6 tot 10 januari ruim onder 0 (Figuur 29).



Figuur 29 Gemiddelde dagtemperatuur gemeten in Lelystad ([www.knmi.nl](http://www.knmi.nl))

### 3.7 Praktisch

Tijdens de metingen was het behoorlijk koud in de stalen container en sommige apparaten hadden tijdens de reguliere meetproef last hiervan. In eerste instantie stond er alleen een elektrische kachel in de container. Gedurende de proef hebben Observator en Qsenz er verwarming bij geplaatst.

Het valt niet te achterhalen of de lage temperaturen er debet aan hadden, maar enkele apparaten hebben tijdens de proef last van storingen gehad.

De Micromac zat een tijdje zonder reagentia. De proef was in eerste instantie gepland voor één maand, tussen 13-12 en 18-12 moest de reagentia worden aangevuld.

Analyzers gebruiken reagens bij de analyse van een monster. Het afvalwater hiervan kan niet op het oppervlaktewater geloosd worden. De Micromac heeft een intern reservoir waarin het afvalwater wordt bewaard. De Amtax, 3S-analyzer en CA80AM hebben geen eigen reservoir. Hiervoor hebben we een regenton geplaatst in de container. Het schone monsterwater is teruggelopen in het doorstroomreservoir. Daardoor is de concentratie van de chemicaliën in het afvalwater sterk gestegen, omdat er geen verdunning meer plaatsvond. Het gevolg van deze opstelling was dat er een zeer penetrante chemische lucht ontstond in de container. De manier van opstellen (zeecontainer) en afvoeren (regenton) werken niet mee bij geurontwikkeling. In situaties met een rioolafvoer worden de chemicaliën direct afgevoerd naar het riool en wordt deze geurontwikkeling niet waargenomen.



## 4 Conclusies

### 4.1 Conclusies

Deze ammoniummeetproef heeft ons veel geleerd over het hoogfrequent meten van ammonium. We structureren de conclusies hieronder langs de in de introductie aangedragen onderzoeksvragen.

#### **Hoe stabiel blijven analyzers en sensoren bij langere periodes (meerdere weken) in oppervlaktewater met zowel hoge als lage concentraties?**

##### *Positieve resultaten*

We zijn positief over de algemene kwaliteit van de meetdata van de ammoniumsensoren en -analyzers. De analyzers bleken zoals verwacht een betrouwbare methode, maar de ISE's hebben ons positief verrast. Een aantal waarschuwingen vooraf over ammoniumsensoren (gevoeligheid voor geleidbaarheid, onmogelijkheid om lage concentraties te meten, sterke drift) bleek in deze proef onnodig.

##### *Goede justering van ISE-sensoren is essentieel*

De verschillen die tussen de ISE-sensoren gevonden worden, komen door goede of minder goede instellingen. Er valt veel te winnen met een betere justering van de sensoren. Sommige sensoren zijn perfect ingesteld, anderen hebben een eenpuntsjustering nodig. Bij enkelen is ook een tweepuntsjustering nodig voor een goede meting. Hierbij wordt de sensor zowel afgesteld voor lagere als hogere ammoniumconcentraties. De metingen van de analyzer lagen dicht bij de resultaten uit het lab, vergeleken met de ISE's als groep, hoewel sommige ISE's het zeker zo goed deden als de analyzers.

Gezien de verschillen in de absolute concentratiewaarden ten opzichte van de laboratoriummetingen raden we zeker voor de ISE's aan om regelmatig conventionele controlemetingen uit te voeren. Ook voor de analyzers zijn regelmatige controlemetingen aan te bevelen.

##### *Opvallende stabiliteit bij sensoren en analyzers*

Het meetsignaal van ammoniumanalyzers en -sensoren is opvallend stabiel. Bij nitraatsensoren (zie Tenner ea, 2021) zagen we vaak wat ruis (variatie bij opeenvolgende metingen). Er zit nog wel wat verschil tussen de verschillende sensoren, maar over het algemeen is de ruis laag bij ammoniumsensoren. Nu hebben we in deze ammoniummeetproef niet expliciet op ruis getest (door bijvoorbeeld bij een constante concentratie te meten), maar het signaal is strak en twee opeenvolgende metingen zitten dicht op elkaar. Bij enkele meetmethoden kwamen wel uitschieters voor, maar die zijn relatief makkelijk uit de data te filteren.

##### *Drift is beperkt bij ISE en analyzers*

De meest ISE-sensoren vertoonden tijdens deze proef geen grote drift. We zien dat sommige sensoren na enige tijd wel wat meer foute metingen (uitschieters) vertonen. Mogelijk ligt dit aan de gecontroleerde

omstandigheden en de beperkte periode van een maand. Ook de analyzers vertoonden geen drift, maar dit werd ook minder verwacht, omdat ze geen membraan en elektrode hebben. Mogelijk waren de omstandigheden tijdens de proef relatief gunstig met lage temperaturen (weinig biofouling) en weinig ijzeroxide-slib. In de zomer treedt er waarschijnlijk meer (bio)fouling op.

#### *Afvalwater van analyzers heeft een chemische geur*

De analyzers CA80AM en 3S-analyzer (maar ook de Amtax in de meettrailer) produceren door het gebruik van reagentia afvalwater dat niet altijd op het oppervlaktewater geloosd mag worden. Indien er een riolering aanwezig is, kan dit water via de riolering naar de RWZI worden afgevoerd. Op deze locatie is er geen riolering. Het afvalwater is opgevangen en later afgevoerd. Het afvalwater leidde tot een nare chemische lucht in de container.

#### *Sommige analyzers hadden last van de lage temperaturen in de container*

Tijdens de Ammoniummeetproef was het behoorlijk koud. De container met dunne stalen wanden isoleerde nauwelijks en het kleine kacheltje kon het net aan. Met name de 3S-analyzer en de Micromac vertoonden storingen, doordat het reagens te koud werd. Deze analyzers stonden ook het verst van de verwarming af.

### **Hoe reageren analyzers en sensoren op een (snelle) verandering van de ammoniumconcentraties?**

#### *Lineaire reacties op hogere concentraties*

De spikeproef met oplopende ammoniumconcentraties lieten zien dat alle meetmethoden direct reageerden. Voor veel van de ISE's was er wel sprake van een offset en/of een afwijkende helling ten opzichte van de laboratoriummetingen. In deze gevallen is een betere justering nodig, of een lineaire correctie achteraf op basis laboratoriummetingen

#### *Meetrange van sensoren en analyzers aanzienlijk.*

De laagste concentratie gemeten in de Vuursteentocht tijdens de proef was 0,47 mg N/l. De analyzers en sensoren hadden geen moeite hiermee. Ook de hoogste waarde van 9,5 mg N/l uit de spikeproef lag voor de meeste meetmethoden binnen het meetbereik.

### **In hoeverre worden analyzers en sensoren beïnvloed door (veranderingen) in pH, Natriumchloride en verhoogde kaliumconcentraties?**

#### *Zuurgraad weinig van invloed op de metingen*

De beïnvloeding van de zuurgraad op de metingen van ammonium is over het algemeen beperkt en vindt vooral plaats bij pH-waarden onder de 5, die je in de praktijk niet vaak aantreft in oppervlaktewater.

#### *ISE-sensoren gevoelig voor kalium, niet voor geleidbaarheid*

De ammoniumsensoren en -analyzers blijken niet gevoelig te zijn voor een verandering in de geleidbaarheid. Als alleen keukenzout werd toegevoegd, was er nauwelijks respons in het ammoniumsignaal. Wel zagen we een zeer grote gevoeligheid voor kalium, met name bij de

sensoren die geen kalium-correctie hadden. De sensoren die wel een kaliumcorrectie hadden, vertoonden echter soms overcompensatie, waardoor er ook een afwijking in de meetwaarde zat.

#### **4.2 Aanbevelingen voor verder onderzoek**

Er is nu getest op een beperkt aantal parameters wat het effect is op de gemeten ammoniumconcentratie. Het zou wenselijk zijn om voor nog meer parameters te onderzoeken wat de invloed is.

Er is nu getest gedurende een relatief korte periode en onder semi-gecontroleerde omstandigheden. Het zou goed zijn om zeker de ISE's te testen in het veld, waarbij stroomvoorziening met zonnecel + accu plaatsvindt. Bij voorkeur een jaar, zodat alle seizoenen met bijbehorende uitdagingen doorlopen worden.



## Literatuur

Capella, J.V., Bonastre, A. Campelo, J.C. Ors, R., Peris, M. (2020). A New Ammonium Smart Sensor with Interference Rejection, Sensors.

Dale, H. (2019). The Impacts of Invertebrate Activities on Sediment Microbial Community and Functional Ecology.

Hooijboer, A., Tenner, E., Leijns, W., Aalbers, L. (2024). Evaluatie WaterSNIP-proeftuinen. Resultaten van twee jaar hoogfrequent meten met sensoren, RIVM-rapport 2023-0358.

Koomen en Schreuders, (2021). Actieprogramma Ammonium. Arcadis-memo D10044453:9

Rozemeijer et al., (2022). Nutriëntenstromen in kaart voor landbouwmaatregelen. Detailmetingen op een melkveebedrijf bij Winterswijk. Deltares-rapport 11204660-000-BGS-0001.

Schipper, Peter, Piet Groenendijk, Luuk Gerven van, Arnaut Loon van, Saskia Lukacs, en Joachim Rozemeijer (2022). Monitoring en modellering in twee pilotgebieden voor gebiedsgerichte aanpak (KIWK). Stowa.

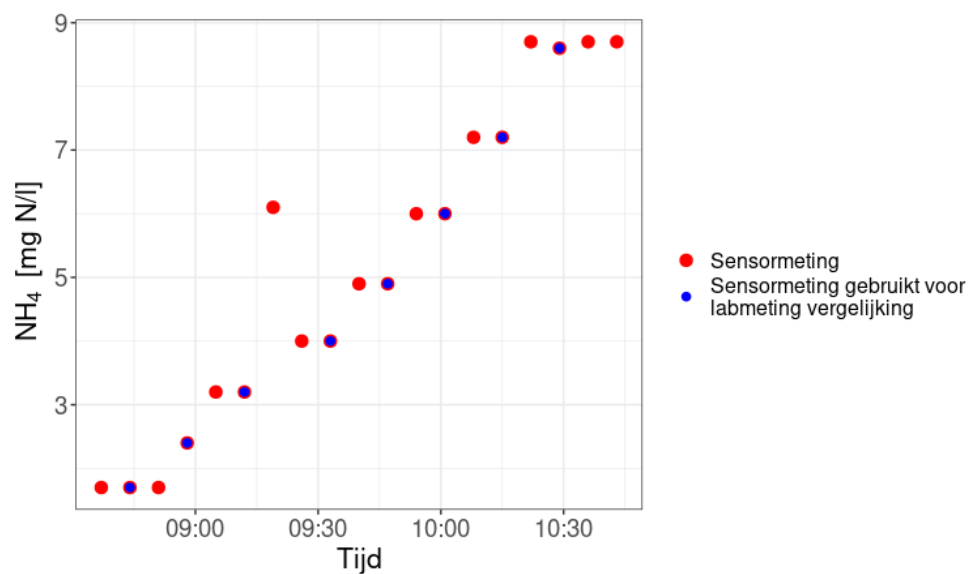
Tenner, E.V., A.E.J. Hooijboer, en J.C. Rozemeijer (2021). WaterSNIP Meetcampagne Nitraatsensoren. Een vergelijking van acht verschillende sensoren die hoogfrequent nitraat meten in oppervlaktewater. RIVM-rapport 2021-0141.

### *Geraadpleegde websites:*

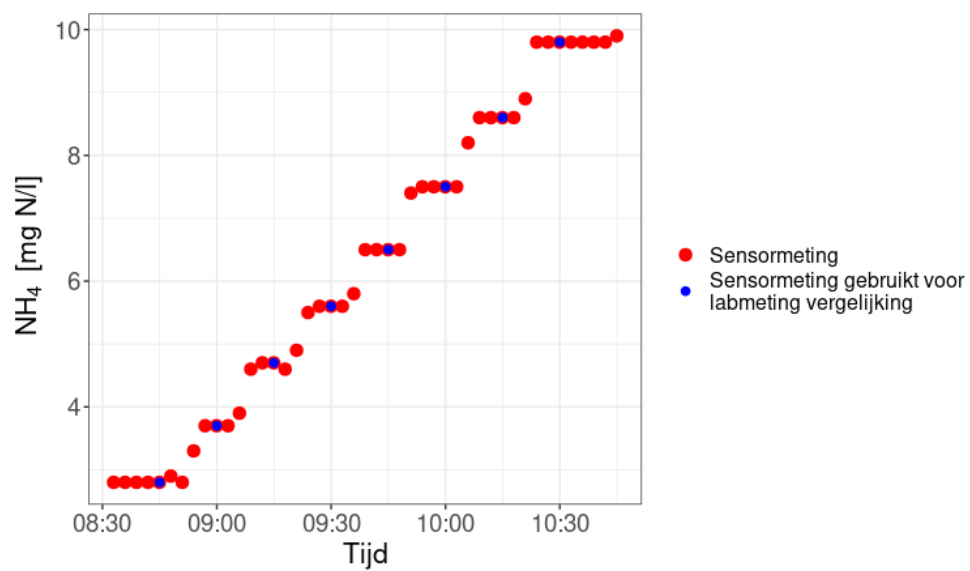
IHW-waterkwaliteitsportaal ([Home | Het Waterkwaliteitsportaal](#))  
Nederlands Hydrologisch Instrumentarium ([Nederlands Hydrologisch Instrumentarium](#))



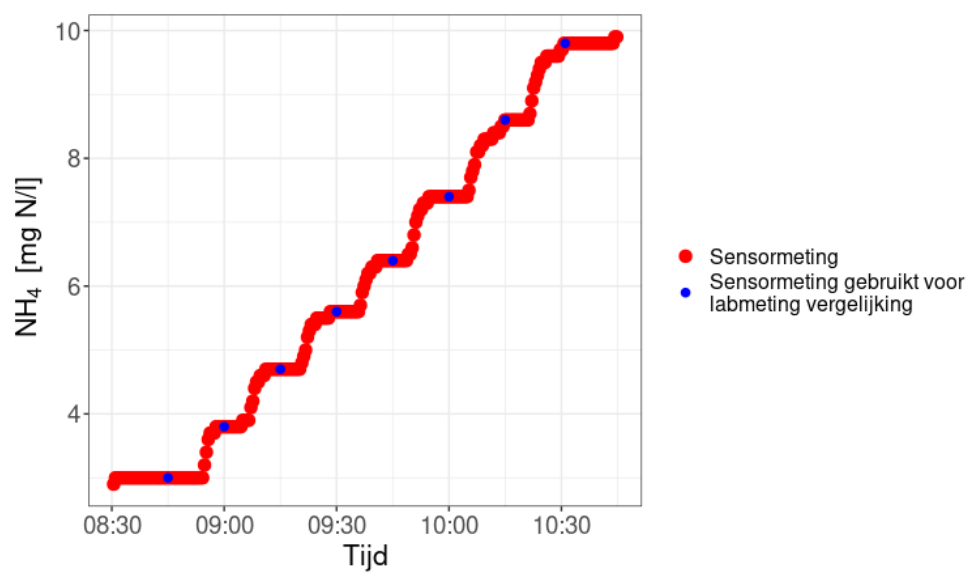
## Bijlage 1 Individuele metingen bij spikeproef met ammonium



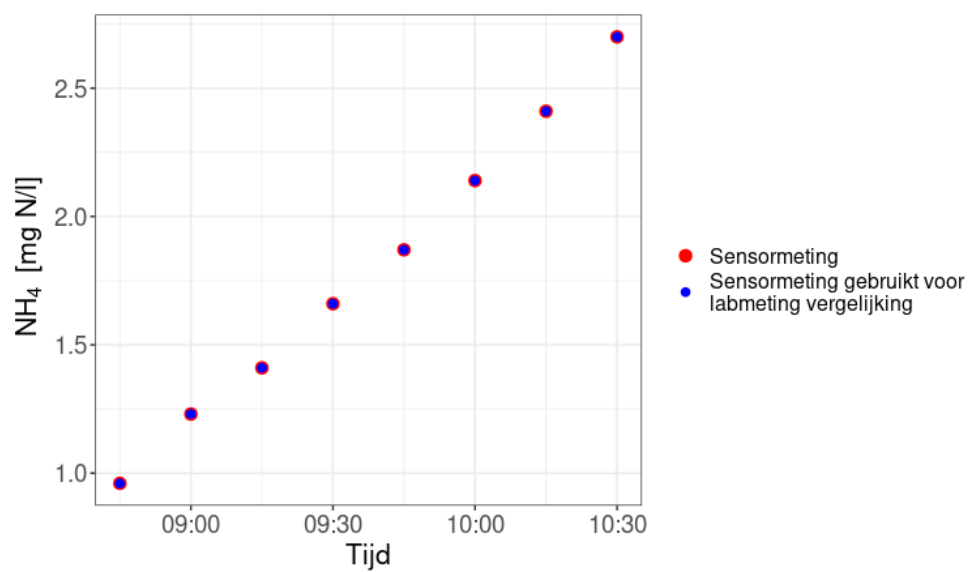
Figuur 30 Metingen Eureka tijdens Spikeproef met ammonium



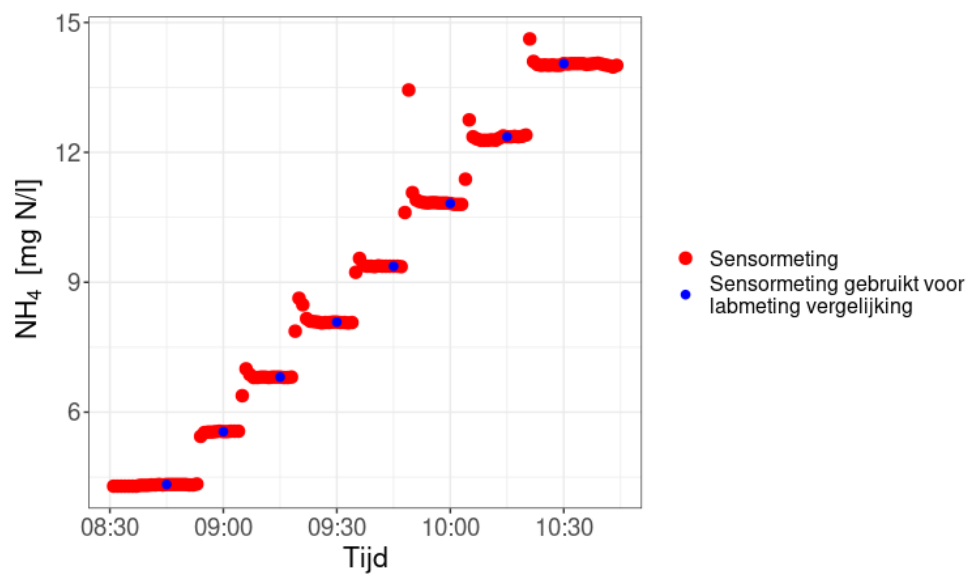
Figuur 31 Metingen CAS40D tijdens Spikeproef met ammonium



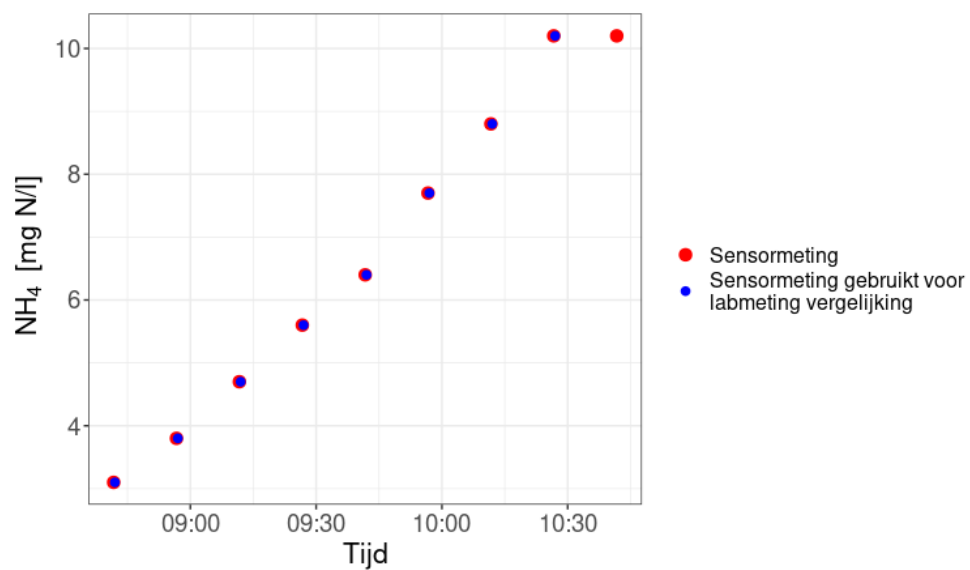
Figuur 32 Metingen AN-ISE tijdens spikeproef met Ammonium



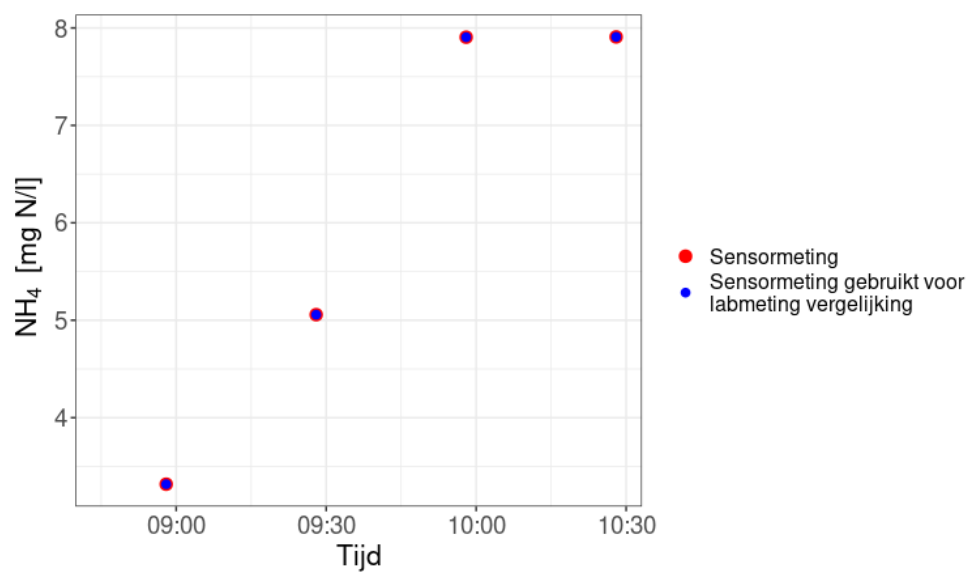
Figuur 33 Metingen Aquaread ISE tijdens de spikeproef met ammonium



Figuur 34 Metingen van ammo::lyser ISE tijdens spikepref met ammonium



Figuur 35 Metingen CA80AM-Analyzer tijdens spikeproef met ammonium



*Figuur 36 Metingen Micromac tijdens spikeproef met ammonium*

## Bijlage 2 Belangrijkste resultaten laboratoriumanalyses

| <b>datum</b> | <b>Na<br/>(mg/l)</b> | <b>K<br/>(mg/l)</b> | <b>Cl<br/>(mg/l)</b> | <b>Ammonium<br/>(mg N/l)</b> | <b>Nitraat<br/>(mg<br/>N/l)</b> |
|--------------|----------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 15-11-2023   |                      |                     | 250                  | 0,76                         | 11                              |
| 17-11-2023   |                      |                     | 260                  | 0,79                         | 9,7                             |
| 20-11-2023   |                      |                     | 230                  | 0,49                         | 10                              |
| 23-11-2023   |                      |                     | 300                  | 0,9                          | 7,8                             |
| 27-11-2023   |                      |                     | 270                  | 1,2                          | 9,2                             |
| 28-11-2023   |                      |                     | 190                  | 0,65                         | 9,4                             |
| 30-11-2023   | 110                  | 6,3                 | 200                  | 0,74                         | 8,6                             |
| 2-12-2023    | 180                  | 8,7                 | 310                  | 1,8                          | 6,5                             |
| 4-12-2023    | 230                  | 9,9                 | 420                  | 2,8                          | 5,2                             |
| 6-12-2023    | 220                  | 9,3                 | 390                  | 2,8                          | 6,1                             |
| 11-12-2023   | 98                   | 6,1                 | 170                  | 0,54                         | 8,2                             |
| 13-12-2023   | 130                  | 7,1                 | 250                  | 1,1                          | 7,3                             |
| 14-12-2023   | 140                  | 7                   | 250                  | 1,1                          | 6,8                             |
| 27-12-2023   | 87                   | 5,9                 | 130                  | 0,47                         | 5,9                             |
| 29-12-2023   | 160                  | 7,5                 | 260                  | 1,2                          | 5,2                             |
| 2-1-2024     | 91                   | 6                   | 150                  | 0,58                         | 5,7                             |

## Bijlage 3 Specificaties van Ion Selectieve Elektrodes

### Digitale ammonium- en nitraatsensor Endress+Hauser ISEmax CAS40D



**Meetmethode:** De ISEmax CAS40D meet ammonium en/of nitraat met Ion Selectieve Elektrodes, standaard is compensatie voor pH en temperatuur opgenomen

**Meetrange:** Ammonium: 0.1 tot 1.000 mg/l ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )  
Nitraat: 0.1 tot 1.000 mg/l ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )  
Kalium: 1 tot 1.000 mg/l  
Chloride: 1 tot 1.000 mg/l

**Justering:** 1-puntsjustering (offset justering)

**Procestemperatuur:** Omgeving: -20 tot 50 °C  
Medium: 2 tot 40°C

**Vermogen (stroomverbruik):** Ongeveer 250 W met luchtreiniging

**Compensatie voor andere ionen:** Kalium en/of chloride

**Aggregatie:** Kan naar wens ingesteld worden via de Liquiline-transmitter

**Reiniging:** Luchtreiniging

**Uitgangssignaal:** Te selecteren op het Endress+Hauser Liquiline-platform

**Levensduur:** Onderhoudsinterval ongeveer zes maanden

**Contact:**

Endress+Hauser Nederland  
Nikkelstraat 6  
1411 AJ Naarden  
Tel: +31 35 695 81 11

<https://www.nl.endress.com/nl/CAS40D>

### HACH AN-ISE combination Ammonium and Nitrate probe



**Meetmethode:** De ISEmax CAS40D meet ammonium, nitraat, chloride en pH met een Ion Selectieve elektrode

**Meetrange:** 0.2 - 1000 mg/L NH<sub>4</sub>-N  
0.2 - 1000 mg/L NO<sub>3</sub>-N  
0.2 - 1000 mg/L K<sup>+</sup>  
0.2 - 1000 mg/L Cl<sup>-</sup>

**Nauwkeurigheid:** 5% van de gemeten waarde + 0.2 mg/l

**Grootte (diameter x lengte):** 84.5 mm x 320 mm

**Gewicht:** 2,38 kg

**Justering:** automatic import of factory calibration data from cartridge to probe by RFID; 1 and 2 point matrix correction

**Procestemperatuur:** -20 - 45 °C (luchttemperatuur)

**Vermogen (stroomverbruik):** onbekend

**Compensatie voor andere ionen:** De AN-ISE wordt gecompenseerd voor de kaliumconcentratie.

**Aggregatie:** Enkelvoudig signaal

**Reiniging:** handmatig

**Uitgangssignaal:** afhankelijk van de controller waar de sensor aan gekoppeld zit kan dit mA, profinet, modbus en profibus zijn.

**Levensduur elektrode:** 12 maanden

**Contact:**

Hach NEDERLAND

Laan van Westroijen 2a, 4003 AZ TIEL

Postbus 6299, 4000 HG TIEL

Algemeen:

Tel: 03 44 63 11 30

E-mail: [info-benelux@hach.com](mailto:info-benelux@hach.com)

### Aquaread AP-Pro



**Meetmethode:** Solid state ISE-sensor.

**Meetrange:** 0-100 mg/l NH<sub>4</sub>  
0-9.000 mg/l NH<sub>4</sub>

**Nauwkeurigheid:** maximaal van 10% van de gemeten waarde of 0.2 mg/l

**Grootte (diameter x lengte):** 410 x 70 mm

**Gewicht:** 950 gram

**Justering:** 2- of 3- puntsjustering

**Procestemperatuur:** -5 tot +70 C

**Vermogen (stroomverbruik):** 80 mA actief tijdens meten

**Compensatie voor andere ionen:** Nee

**Aggregatie:** gemiddelde van 8 metingen

**Reiniging:** Wiper-unit

**Uitgangssignaal:** Modbus, SDI-12

**Levensduur elektrode:** 6 maanden

**Contact:**

rob.terbrake@rmahydromet.nl

## Eureka ISE



**Meetmethode:** Ion selectieve elektrode

**Meetrage:** 0-99,9 mg/l NH<sub>4</sub>  
100-9.000 mg/l NH<sub>4</sub>

**Nauwkeurigheid:** max. van 10% van de gemeten waarde of 0.2 mg/l

**Grootte (diameter x lengte):** n.v.t. (er werd een multi parameter geplaatst van 3,5 inch waarin de sensor aanwezig was.)

**Gewicht:** n.v.t.

**Justering:** 2-puntsjustering

**Procestemperatuur:** 0-40

**Vermogen (stroomverbruik):**

**Compensatie voor andere ionen:** corrected for ionic strength (via conductivity readings)

**Aggregatie:** gemiddelde van 8 metingen

**Reiniging:** centrale wiper op Multi parameter probe

**Uitgangssignaal:** RS232, SDI 12, Modbus

**Levensduur elektrode:** minimaal 6 maanden

**Contact:**

Aqua Vision BV

Weerschip 5

3991 CR Houten

[sales@aquavision.nl](mailto:sales@aquavision.nl)

**s::can ammo::lyser pro**



**Meetmethode:** Ion selectieve elektrode

**Meetrange:** NH<sub>4</sub>-N 0.1-1000 mg/l  
K<sup>+</sup> 1-1000 mg/l  
NO<sub>3</sub>-N 0.3-1000 mg/l  
pH 2-12  
Temperatuur 0-60°C

**Nauwkeurigheid NH<sub>4</sub>-N:** +/- 3% of 0.1 mg/l (afhankelijk welke de hoogste is)

**Grootte (diameter x lengte):** 60 x 326 mm

**Gewicht:** 2,7 kg

**Justering:** Offset of lineair

**Procestemperatuur:** 0 – 60°C

**Vermogen (stroomverbruik):** 0,72 Watt

**Compensatie voor andere ionen:** afhankelijk van het model.

**Aggregatie:** Enkelvoudig signaal

**Reiniging:** perslucht mogelijk

**Uitgangssignaal:**

**Levensduur elektrode:** 6 maanden (voor toepassing <1mg/l NH<sub>4</sub>-N), respectievelijk 1 tot 2 jaar (voor toepassing >1mg/l NH<sub>4</sub>-N)

**Contact:**

Qsenz bv

Maricoweg 15a

1791 MD Den Burg

Texel

Tel: 02 22 76 00 16

E-Mail: [info@qsens.nl](mailto:info@qsens.nl)

## Bijlage 4 Specificaties van ammoniumanalyzers

### Endress+Hauser Ammonium analyzer Liquiline System CA80AM



**Meetmethode:** Colorimetrische indofenolblauwmethode volgens ISO 7150-1

**Meetranges:** 0.05 tot 20 mg/l NH<sub>4</sub>-N  
0.5 tot 50 mg/l NH<sub>4</sub>-N  
1 tot 100 mg/l NH<sub>4</sub>-N  
0.5 tot 50 mg/l met verdunning 10 tot 1.000 mg/l NH<sub>4</sub>-N

**Maximale meetfrequentie:** Instelbaar interval van 10 minuten tot 24 uur

**Afmetingen** 793 (H), 530 (B), 463 (D)

**Gewicht:** Afhankelijk van configuratie, ongeveer 40 Kg

**Justering:** Instelbaar, standaard instelling om de 48 uur

**Procestemperatuur:** Omgeving: -20 tot 40 °C  
Medium: 4 tot 40 °C

**Verbruik van chemicaliën:** (op basis van eens per 48 uur justering en meet-interval van 15 minuten)

Reagentia: 250 ml per maand

Kalibratievloeistof:

Standaard: 240 ml per maand

**Afvalwaterproductie:** Chemicaliën ongeveer 2 liter per maand  
Continue monsterstroom van 6 ml/min via overstroom vaatje  
(afvalwater kan retour afnamepunt)

**Stroom verbruik:** Bij binnen plaatsing: vanaf 130 Watt

Buiten plaatsing: 680 Watt (met 680 Watt voor iedere slangverwarming)

**Website:** <https://www.nl.endress.com/nl/CA80AM>

**Contact:**

Endress+Hauser Nederland

Nikkelstraat 6

1411 AJ Naarden

Tel: +31 35 695 81 11

## HACH Amtax



**Meetmethode:** Gasgevoelige elektrode (GSE) met opschroefbare membraankap,  $\text{NH}_4$  wordt omgezet in  $\text{NH}_3$ -gas, dat wordt gemeten bij de GSE. Monster moet gefiltreerd binnenkomen (bijvoorbeeld via de filtrax).

**Meetranges:** 0.05 tot 20 mg/l  $\text{NH}_4\text{-N}$   
1 tot 100 mg  $\text{NH}_4\text{-N/l}$   
10 tot 1.000 mg/l  $\text{NH}_4\text{-N}$

**Maximale meetfrequentie:** 12x per uur

**Afmetingen (LxBxH):** 20 mm x 540 mm x 390 mm

**Gewicht:** 31 kg

**Justering:** Dagelijks 1x per dag automatisch

**Procestemperatuur:** -20 - 45 °C

**Verbruik van chemicaliën:** 0,3 ml/meting reagens  
Kalibratievloeistof 1x per dag

**Afvalwaterproductie:** 28 ml per dag, af te voeren naar rwzi

**Stroomverbruik (elektrisch vermogen):** 500 W

**Contact:**

Hach NEDERLAND  
Laan van Westroijen 2a  
4003 AZ TIEL  
Postbus 6299  
4000 HG TIEL

Algemeen:

Tel: 03 44 63 11 30

E-mail: [info-benelux@hach.com](mailto:info-benelux@hach.com)

### 3S-CL-NH3 Analyzer



**Meetmethode:** Colorimetrische indofenolblauwmethode volgens ISO 7150-1

**Meetranges:** 1-500 ppb (26 mm cell)  
5-1000ppb (16 mm cell) met lage range chemie  
0.2-20 ppm (16 mm cell) met hoge range chemie  
To 500 ppm met interne verdunning

**Meetfrequentie:** Instelbaar, minimum meettijd 11 minuten

**Afmetingen (HxWxD):** 604x380x210 mm

**Gewicht:** 20 kg

**Justering:** Automatisch(offset en/of span) of handmatig via Offset, 2- of 5- punts lineaire kalibratie

**Procestemperatuur:** 5-45°C

**Verbruik van chemicaliën:** 1 liter/maand met 16 mm cel en 2 liter/maand met 26 mm

**Afvalwaterproductie:** Afhankelijk van het meetbereik, -frequentie en de meetmethode. Per meting wordt er 1-1,5 ml reagentia gebruikt en 70-80 ml sample.

**Stroomverbruik (elektrisch vermogen):** Maximaal 80 Watt

**Contact:**

Qsenz bv

Maricoweg 15a

1791 MD Den Burg

Texel

Tel: 02 22 76 00 16

E-Mail: [info@qsensz.nl](mailto:info@qsensz.nl)

## Systema Micromac mini



### Meetmethode:

Colorimetric. In this automated method, the ammonia ions present in the sample react with salicylate in an alkaline medium pH 12, while nitroprusside acts as a catalyst. The blue color is measured at 660 nm.

**Meetranges:** 0-6 ppm

**Maximale meetfrequentie:** 2 x per uur

**Afmetingen** 50cm x 40cm x 20 cm zonder de standaard (voet)

**Gewicht:** 12 kg, zonder vloeistoffen en zonder de standaard (voet)

**Justering:** Automatisch, eenmaal per dag

**Procestemperatuur:** Omgevingstemperatuur: 5°C-45°C (Reagentia worden gekoeld tot max 25°C).

**Verbruik van chemicaliën:** 1 ml/meting reagentia  
13 ml kalibratievloeistof, 1x per dag

**Afvalwaterproductie:** laag (niet gemeten), af te voeren naar rwzi

**Stroomverbruik (elektrisch vermogen):** 5W-6W stand by, 12W-18W analysis

### Contact:

[www.Observator.com](http://www.Observator.com)



Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven

Nederland

[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

juni 2025

De zorg voor morgen  
begint vandaag