

Ontwerp LUC methode FTIR: LUC/II/003

Werkgroep 23/05/2025

W. Swaans

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

Inhoud

INHOUD

1	Toepassingsgebied	4	12	Bepaling van de meetonzekerheid	22
2	Aanvullingen en aandachtspunten t.o.v. de norm/Technische richtlijn	5	13	Referenties	22
3	Meetprincipe	5			
4	Vereisten voor gebruik van een FTIR als AM t.o.v. een SRM	6			
5	Bemonstering	8			
5.1	Uitrusting	9			
5.1.1	Sonde	9			
5.1.2	Filter	9			
5.1.3	Monsternaleiding	9			
5.1.4	Pomp	10			
5.1.5	Zuurstofsensor (optioneel)	10			
6	Prestatiekenmerken van de methode	10			
6.1	Gemeten componenten die onder een SRM vallen	10			
6.2	Gemeten componenten die niet onder een SRM vallen	12			
7	Uitvoering van de meting	13			
7.1	Algemeen	13			
7.2	Selectie van testgassen	14			
7.2.1	Zerogas	14			
7.2.2	Testgassen	14			
7.2.3	Testgassen voor validatie van de monstergasleiding en responstijd van het meetsysteem in het laboratorium	15			
7.3	Controles vóór de meting, eigenlijke meting en controles na de meting	16			
7.3.1	Achtergrondregistratie	17			
7.3.2	Check Gas Approach voor het testen van de analyzer	17			
7.3.3	Controle van de monstergasleiding op verliezen en lekkage, en controle van de responstijd in het veld	17			
7.3.4	Zerogascontrole van het gehele meetsysteem	17			
7.3.5	Eigenlijke emissiemeting	18			
7.3.5.1	Algemeen	18			
7.3.5.2	Spectrale residuentest	18			
7.3.6	Bepalen van drift over de meetperiode	18			
8	Uitdrukking van resultaten	19			
9	Rapportering en Bewaring van meetcampagnegegevens	20			
10	Validatie	20			
11	Kwaliteitscontrole	21			

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

1 Toepassingsgebied

- LUC gebaseerd op volgende normen en Technische Richtlijn:

Voor HCl: EN 16429: 2021

Stationary source emissions - Reference method for the determination of the concentration of **gaseous hydrogen chloride (HCl)** in waste gases emitted by industrial installations into the atmosphere

Voor de overige parameters: CEN/TS 17337: 2019

Stationary source emissions – Determination of mass concentration of multiple gaseous species – **Fourier transform infrared spectroscopy**

Doorverwijzing naar EN 15267-4

Air quality - Certification of automated measuring systems – Part 4: Performance criteria and test procedures for **automated measuring systems for periodic measurements (P-AMS)** of emissions from stationary sources

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

1 Toepassingsgebied

- LUC gebaseerd op volgende norm en Technische Richtlijn :

Voor HCl: EN 16429: 2021

Stationary source emissions - Reference method for the determination of the concentration of gaseous hydrogen chloride (HCl) in waste gases emitted by industrial installations into the atmosphere

‘Method for the determination of the mass concentration of hydrogen chloride (HCl) in ducts and stacks emitting to atmosphere by means of an automatic analyser using the infrared absorption principle’

P-AMS's (Portable Automated measuring system) using IR

For instance: Gas Filter Correlation, Tunable, Diode Laser (TDL) and **Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)**.

The P-AMS will be used only in the field of gas matrices tested during its characterization according to EN 15267-4.

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

1 Toepassingsgebied

- LUC gebaseerd op volgende norm en Technische Richtlijn:

Voor HCl: EN 16429: 2021

HCl dus geen 'anorganische chloriden als HCl'

- Referentie naar de performantiecriteriën die in de EN 15267-4 gegeven worden; aan die criteria moet voldaan worden, daarnaast moet voldaan worden aan **aanvullende vereisten zoals beschreven in methode-specifieke normen zoals CEN/TS 17337 voor P-AMS op basis van FTIR-techniek**
- Uitgebreide meetonzekerheid $< 20\%$ van de dagelijkse EGW of $< 1 \text{ mg/m}^3$ voor conc lager dan 5 mg/m^3

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

1 Toepassingsgebied

- LUC gebaseerd op volgende norm en Technische Richtlijn:

Voor de overige parameters: CEN/TS 17337: 2019

Stationary source emissions – Determination of mass concentration of multiple gaseous species – Fourier transform infrared spectroscopy

- FTIR moet beschikken over een EN 15267-4 certificatie, dit wil oa zeggen dat equivalentie tov SRM's door een onafhankelijke organisatie (bv TÜV, Mcerts, ...) werd aangetoond
- Een aantal prestatiekenmerken met bijhorende minimale performantiecriteria voor het volledige meetsysteem zijn gespecificeerd

Ontwerpmethode FTIR

1 Toepassingsgebied

➤ In eerste instantie voor volgende parameters:

Component	Referentiemethode (SRM) en meetprincipe LUC-methode	Andere binnen het LUC toegelaten methoden
CO	EN 15058 (NDIR/GFC) LUC/II/001	FTIR
CO ₂	CEN/TS 17405 (NDIR)	FTIR
NO _x	EN 14792 (NO: Chemiluminescentie NO ₂ : Chemiluminescentie gebruik convertor) LUC/II/001	NO/NO ₂ NDUV NO-NDIR+NO ₂ tot NO convertor FTIR
SO ₂	EN 14791 (Natchemische meetmethode) LUC/III/008	Meting met monitoren met volgende meetprincipes (opgenomen in CEN/TS 17021) LUC/II/001 NDUV NDIR UV fluorescentie FTIR
O ₂	EN 14789 (paramagnetisme) LUC/II/001	
TOC	EN 12619 (TVOC concentraties tot 1000 mg/m ³) Vlamionisatiedetectie (FID) LUC/II/001	

Ontwerpmethode FTIR

1 Toepassingsgebied

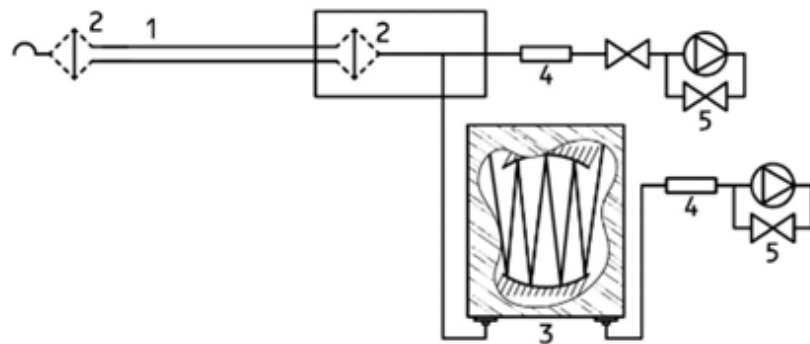
- In eerste instantie voor volgende parameters:

Component	Referentiemethode (SRM) en meetprincipe LUC-methode	Andere binnen het LUC toegelaten methoden
HCl	EN 1911 voor anorganische chloriden als HCl (Natchemische meetmethode) LUC/III/001 EN 16429 voor HCl (P-AMS op basis van IR zoals bv FTIR) LUC/II/003	
HF	NBN T 95-501 voor gasvormige fluoriden als HF Natchemische meetmethode LUC/III/006	FTIR
NH ₃	EN ISO 21877 (Natchemische meetmethode) LUC/III/003	FTIR
H ₂ O	EN 14790 (adsorptie of condensatie+adsorptie) LUC/0/003	FTIR
N ₂ O	EN 21258 NDIR	FTIR
Formaldehyde	(Natchemische meetmethode) Gebaseerd op EPA method 316 LUC/III/004	FTIR
Methaan (CH ₄)	EN ISO 25139 (bemonstering in gaszak/canister + analyse via GC-FID)	EN ISO 25140 (FID) FTIR

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

5 Bemonstering

- Heet/Nat systeem: sonde, filterbox en monsternaleiding over het algemeen verwarmd tot een vergelijkbare temperatuur als de monstercel én tenminste 180°C
- Temperatuur en druk in de FTIR-monstercel = belangrijk! (rechtstreekse invloed op de gemeten concentraties)
- Een externe pomp moet 'consistent' zijn met de analysator waarop deze is aangesloten
- Eventueel zuurstofsensor aanwezig ivm meting en automatische correcties naar O₂-referentie-omstandigheden.



1 verwarmde bemonsteringssonde

2 verwarmde deeltjesfilters (alternatieven)

3 FTIR-analysator

4 patronen met droogmiddel (optioneel)

5 pomp (soms is de pomp integraal onderdeel van de FTIR-analysator)

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

6 Prestatiekenmerken van de methode

- Voor metingen binnen een wettelijk kader, dient de gebruiker aan te kunnen tonen dat de FTIR beschikt over een certificatie volgens de EN 15267-4.
 - Tabel met te bepalen prestatiekenmerken & criteria
 - EN 15267-4 vereist eveneens **prestatietests op ten minste 5 verschillende procestypen en kruisinterferentietests op ten minste de componenten vermeld in bijlage B + andere componenten waarvan geweten is dat ze aanwezig zijn in één van de 5 processen**
 - EN 15267-4 vereist eveneens het aantonen van gelijkwaardigheid aan de SRM (EN 14793) door een onafhankelijk testlabo dat geaccrediteerd is of erkend door de bevoegde autoriteiten voor de implementatie van testprocedures van EN 15267-4 bv TÜV

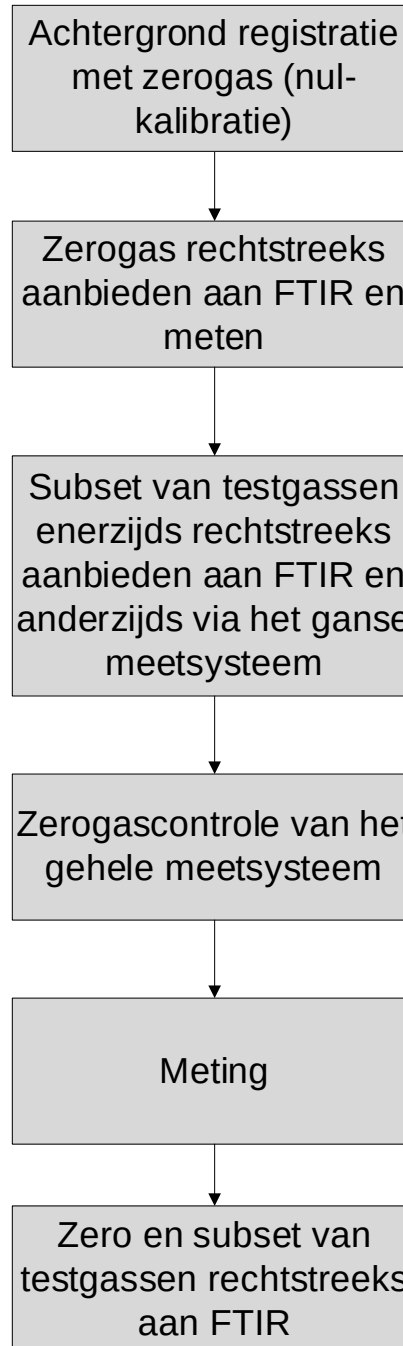
Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

- Complete meetsysteem aansluiten conform instructies fabrikant en op de vereiste T laten stabiliseren;
- Controle gegevensregistratie- en verwerkingssysteem in combinatie met het meetsysteem op goede werking;
- Bediening FTIR-systeem via één van beide werkwijzen:
 - **Check Gas Approach**= valideren van het systeem vóór gebruik met gecertificeerde ref. materialen = een subset van de te meten componenten; deze benadering is gebaseerd op jaarlijkse kalibratie van de FTIR (d.w.z. kalibratie in het veld is niet mogelijk).
 - **Span Approach**= het systeem wordt in het veld gespankalibreerd met gecertificeerde ref. materialen van iedere component die gemeten moet worden.

Ontwerpmethode FTIR

7 Uitvoering meting



7.3.1

7.3.2

Meetwaarde voor iedere component $\leq 2,0\%$ van het certificeringsbereik
10 nulmetingen ter bepaling van de detectielimiet (CEN/TS 17337 Bijlage B)

7.3.2

Rechtstreeks aanbieden: de stabiele meetwaarde voor ieder testgas wijkt max $5,0\%$ af van de gecertificeerde waarde

7.3.3

Verschil meetwaarde rechtstreeks en via het ganse meetsysteem $\leq 2\%$ (= controle op verliezen en lek);

7.3.4

Meetwaarde voor iedere component $\leq 2,0\%$ van het certificeringsbereik

7.3.5

7.3.5.2 'Spectral residual test' via software = identificatie van afwijkingen of ruis in het spectrum

7.3.6

Zero- en spandriftcontrole: criteria LUC/0/005 5.1.3

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

- Bediening FTIR via **Check Gas Approach**= controle FTIR met een subset van de te meten componenten;
 - **Zerogas (nulgas):**
 - een gas dat geen significante hoeveelheden van de te meten componenten of bekende interferenties bevat
 - elk gas dat IR-inactief is, meestal N₂ of synthetische lucht (enkel N₂+O₂)
 - **Testgassen:**
 - Om aan te tonen dat de FTIR geldige en nauwkeurige spectra produceert bij de frequenties en absorptiebereiken die door het analytische model worden gebruikt.

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

- Bediening FTIR+systeem via **Check Gas Approach**

➤ **Testgassen:**

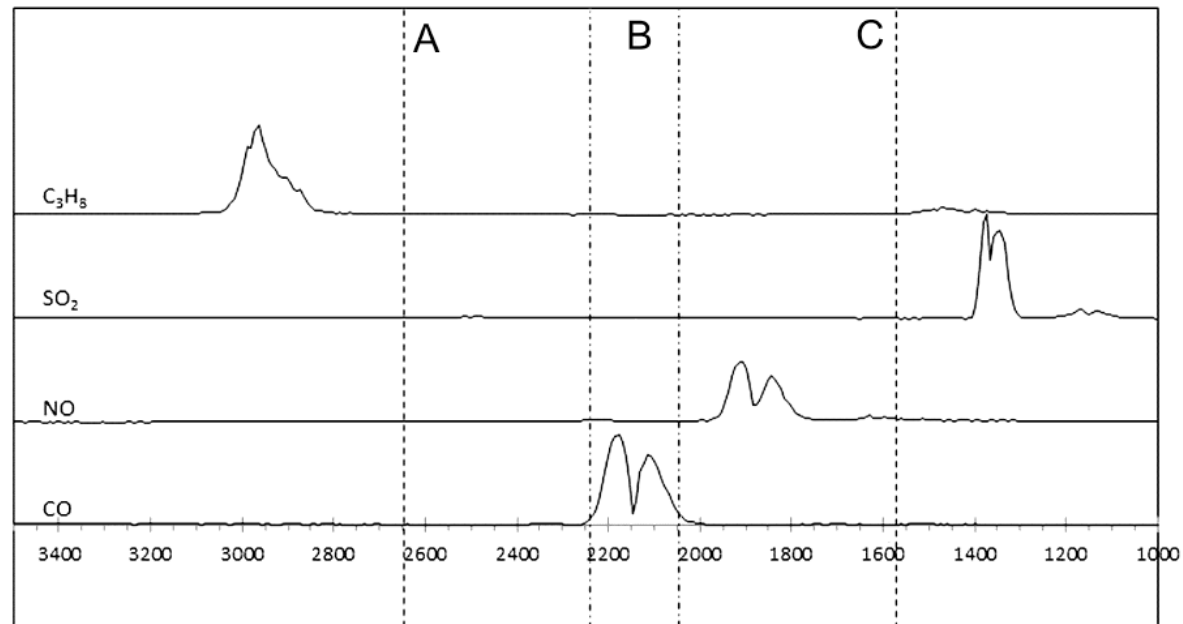
- Een subset van de componenten die moeten worden gemeten, idealiter in concentraties bij de betreffende EGW, maar niet hoger dan 3 keer de EGW. Wanneer er geen EGW bestaat, moet de concentratie de verwachte emissiewaarde benaderen.
- Aanbevolen wordt om een combinatie van gassen te gebruiken die het hele spectrum dekken. Meestal zijn 3-4 gassen voldoende. Bijvoorbeeld, CO, SO₂, NO en een koolwaterstof, zoals methaan of propaan. Zie ook Annex D van CEN/TS 17337.

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

CEN/TS 17337:2019

CEN/TS 17337:2019 (E)



Key

- A CO centre plus 25 %
- B CO analysis area
- C CO centre minus 25 %

Figure D.1 — Central position of the CO analytical band and a selection of test gases

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

■ Bediening FTIR+systeem via **Check Gas Approach**

➤ **Testgassen:**

- De gecertificeerde concentratie moet **herleidbaar zijn naar SI-eenheden** en de uitgebreide onzekerheid op het analytische certificaat mag **voor HCl niet meer dan 2,5%** bedragen en **voor de andere componenten niet meer dan 2,0%**.
- Indien certificering en compatibiliteit dit toestaan, mogen multicomponentcilinders worden gebruikt (bijv. CO/SO₂/NO/N₂).
- Indien er geen commercieel beschikbare producten bestaan die aan deze vereisten voldoen, moet het beste beschikbare product worden aangeschaft. Het beste beschikbare referentiemateriaal **kan een gecertificeerde vloeistof zijn die in de gasfase wordt verdampt**. De concentraties die door het verdampingssysteem worden gegenereerd, moeten herleidbaar zijn tot SI-eenheden en de onzekerheid moet worden bepaald.

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

- Bediening FTIR+systeem via **Check Gas Approach**

- **Testgassen:**

De testgassen zijn gecertificeerde gassen, ofwel:

- Een gas geproduceerd als gecertificeerd referentiemateriaal (CRM), met certificaat uitgegeven onder ISO 17034 accreditatie (BELAC of gelijkwaardig);
- Een gas met kalibratiecertificaat, **uitgegeven onder ISO 17025 accreditatie** (BELAC of gelijkwaardig) door een als kalibratie-instelling geaccrediteerde producent
- ofwel **een ISO 17025 herleidbaar testgas**; hierbij geldt de analyse door een geaccrediteerd of door een erkend laboratorium als juiste waarde. In het laatste geval dienen de beschreven vereisten voor het zelf certificeren van gassen gevolgd; deze vereisten zijn opgenomen in de compendiumprocedure “Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen” (LUC/0/005);
- een exploitant die zelfcontrolemetingen uitvoert en wiens methoden zijn goedgekeurd als conform met ISO 17025 kan onder dezelfde voorwaarden als een erkend laboratorium de gassen voor eigen gebruik certificeren

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

10 Validatie

- Werkgebied;
- Aantoonbaarheidsgrens (CEN/TS 17337 Bijlage B) en bepalingsgrens;
- (Intra-) reproduceerbaarheid;
- Juistheid;
- Lineariteit;
- Validatie van de monstergasleiding en responstijd van het meetsysteem in het laboratorium
- Meetonzekerheid (deels op basis van EN 15267-4 certificatie)

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

11 Kwaliteitscontrole (periodiek)

Controle	Frequentie	Actie criterium
Reinigen of vervangen van de stoffilter ¹	Zoals vereist	-
Regelmatig onderhoud van het meetsysteem	Zoals vereist door de fabrikant	Zoals vereist
Responstijd (CEN/TS 17337 Annex B)	Ten minste eenmaal per jaar voor elke gemeten component en na een wijziging van het bemonsteringssysteem of na een herstelling van het meetsysteem	Voldoen aan het performantiecriterium in Tabel 2 van LUC/II/003
Lineariteit	Minstens jaarlijks voor iedere gemeten component ²	Voldoen aan het performantiecriterium in Tabel 2 van LUC/II/003
Kalibratie voor water	6-maandelijks of jaarlijks	
Conditioneringssysteem ³	jaarlijks en na herstelling	Dauwpuntstemperatuur aan de uitlaat < 4°C bij een waterdampgehalte > 10%

¹ De deeltjesfilter moet periodiek worden vervangen, afhankelijk van de stofbelasting op de bemonsteringslocatie. Tijdens deze filterwissel moet de filterbehuizing worden gereinigd. Overbelading van de deeltjesfilter kan de drukval in de monstergasleiding vergroten.

² Voor waterdamp wordt aanbevolen de kalibratie elke zes maanden te herhalen. Voor sommige meetsystemen is echter een jaarlijkse herhaling voldoende.

³ Enkel toepasbaar op systemen die onder droge omstandigheden werken.

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

VRAGEN, OPMERKINGEN?



Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

Informatief (enkel indien nodig)

Ontwerpmethode FTIR

6 Prestatiekenmerken van de methode:

in CEN/TS 17337
doorverwijzing naar
EN 15267-4

1) Gemeten componenten die onder een SRM vallen (bv HCl, H₂O, CO, NO_x, SO₂, N₂O, methaan)

Performantiekarakteristiek	Performantiecriteriën		Verwijzing in EN 15267-4
	Gassen met uitzondering van O ₂	O ₂	
Responstijd	≤ 400 s voor NH ₃ , HCl en HF ≤ 200 s voor overige componenten	≤ 200 s	10.6
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking bij het nulpunt	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.7
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking bij het spanpunt	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.8
Lineariteitsafwijking	≤ 2,0% ^a	≤ 0,30% ^b	10.9
Korte-termijn nulpuntsdrift	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.10
Korte termijn spandrift	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.10
Invloed van de verandering van de omgevingstemperatuur van 5°C naar 25°C en van 40°C naar 20°C bij het nulpunt	≤ 5,0% ^a	≤ 0,50% ^b	10.11
Invloed van de verandering van de omgevingstemperatuur van 5°C naar 25°C en van 40°C naar 20°C bij het spanpunt	≤ 5,0% ^a	≤ 0,50% ^b	10.11
Invloed van de spanning, bij -15% onder en bij +10% boven de nominale voedingsspanning ^c	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.12
Invloed van trillingen	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.13
Invloed van de druk van het staalgas bij het spanpunt, voor een drukverandering Δp van 3 kPa	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.14
Invloed van het gasdebiet op extractieve P-AMS voor een bepaalde specificatie door de fabrikant	≤ 2,0% ^a	≤ 0,20% ^b	10.15
Kruisgevoeligheid CEN/TS 17337 zie Tabel B.1 van EN 15267-4; voor HCl: Zie tabel A.2	≤ 4,0% ^a	≤ 0,40% ^b	10.16
Converterrendement voor P-AMS-meting van NO _x	≥ 95,0%	-	10.17
a Percentagewaarde als percentage van de bovengrens van het certificeringsbereik. b Percentagewaarde als zuurstofvolumeconcentratie (volume fractie).			

Ontwerpmethode FTIR

6 Prestatiekenmerken van de methode:

in CEN/TS 17337
doorverwijzing naar
EN 15267-4

2) Gemeten componenten die niet onder een SRM vallen (vanuit CEN/TS 17337)

6.2 GEMETEN COMPONENTEN DIE NIET ONDER EEN SRM VALLEN

Voor componenten die niet onder een SRM vallen, en waar de nationale bevoegde autoriteit dit toestaat, kan een minder belastende set prestatiekenmerketests worden uitgevoerd. Deze tests moeten worden uitgevoerd door een laboratorium dat door de lokale bevoegde autoriteit is geaccrediteerd of erkend voor de implementatie van dergelijke prestatietests. De minimale prestatiekenmerken die moeten worden bepaald, zijn:

- Zero ($\leq 2,0\%$ van het meetbereik);
- Responstijd (< 400 s voor NH_3 , HCl en HF , < 200 s voor andere componenten);
- Detectielimiet ($\leq 2,0\%$ van het meetbereik);
- Lineariteitsafwijking ($\leq 2,0\%$ van het meetbereik);
- Interferenties (totaal $\leq 4,0\%$ van het meetbereik);

Ontwerpmethode FTIR

6 Prestatiekenmerken van de methode:

in CEN/TS 17337
doorverwijzing naar

EN 15267-4 voor te bepalen interferenten

Annex B (normative)

Interferents

Table B.1 — Concentrations of interferents used during cross sensitivity tests

Interferent	Mass or volume concentration	
	Value	Unit
O ₂	3 ^a and 21	%
H ₂ O	20 and 30	%
CO	300	mg/m ³
CO ₂	15	%
CH ₄	50	mg/m ³
N ₂ O	20	mg/m ³
N ₂ O (fluidised-bed firing)	100	mg/m ³
NO	300	mg/m ³
NO ₂	30	mg/m ³
NH ₃	20	mg/m ³
SO ₂	200	mg/m ³
SO ₂ (coal-fired power stations without desulphurisation)	1 000	mg/m ³
HCl	50	mg/m ³
HCl (coal-fired power stations)	200	mg/m ³
^a A test with 3 % oxygen volume concentration is used instead of a test without interferent.		

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

- Bediening FTIR+systeem via **Check Gas Approach**

➤ **Testgassen:**

- voor elke component moet ten minste één testgas een absorptiepiek binnen $\pm 25,0 \%$ van de centrale golfgetalpositie van het analytische venster van die component hebben
- de hierboven geïdentificeerde absorptiepiek moet een intensiteit hebben van ten minste 10 maal de LOD van de test
- over alle componenten heen moet de gemeten component met de smalste piekbreedte worden geïdentificeerd; ten minste één van de testgassen moet een piekbreedte hebben die gelijk is aan of kleiner is dan deze waarde.

Draft procedure FTIR

7 Uitvoering meting

- **Testgassen voor validatie van de monstergasleiding en responstijd van het meetsysteem**
 - De monstergasleiding moet gevalideerd worden met behulp van een testgas van de meest reactieve component die moet worden gemeten. De reactiviteit van een niet in deze tabel opgenomen component, moet gerangschikt worden in termen van oplosbaarheid in water.

Potentiële testgassen gerangschikt in volgorde van reactiviteit

Rang	Component
1 (meest reactief)	HCl
2	NH ₃
3	SO ₂
4	NO ₂
5	CO ₂
6	N ₂ O
7	NO
8 (minst reactief)	CO

Ontwerpmethode FTIR LUC/II/003, versie mei 2025

7 Uitvoering meting

- 'Spectral residual test':
 - Om de kwaliteit van verkregen spectra te beoordelen
 - Helpt bij het identificeren van afwijkingen of ruis in het spectrum die kunnen ontstaan door $\neq$ factoren zoals instrumentele fouten, omgevingsinvloeden of onjuiste monsterbereiding
 - Residuen ('residuals') = verschillen tussen het gemeten spectrum en het referentiespectrum
 - Alarm bv bij slechte achtergrond, slechte waterkalibratie, hardware problemen