KNOW WHAT'S IN THE AIR

MEETPRINCIPE VAN FTIR

WERKGROEP LUCHT EN LABSDAG

23/05/2025 || Bart De Backer – Kelma NV

KELMA gasmet
A Nederman Company

OVERZICHT

> Infraroodstraling

> FTIR Spectroscopie

> Kwalitatieve analyse

> Kwantitatieve analyse

> Multicomponent analyse

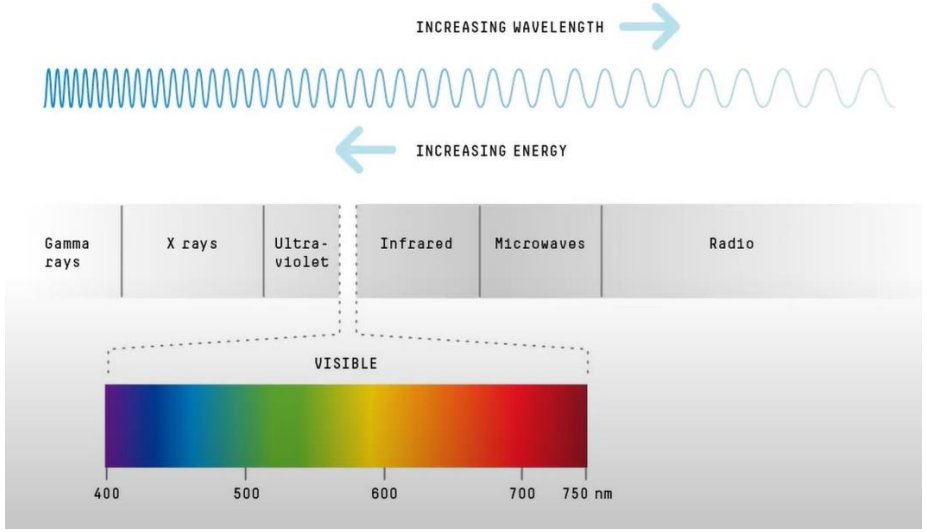
> Kalibraties

> Meetopstelling

> Toepassingen

INFRAROODSTRALING

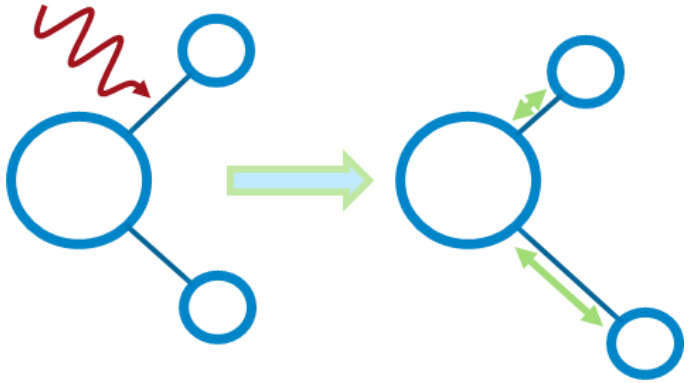
INFRAROODSTRALING



> Electromagnetische straling van +/- 750 nm tot +/- 1 mm.
  - FTIR analysers meten meestal in een gebied rond **2.5 – 12 à 16 µm**.

> De infraroodenergie veroorzaakt **vibratie** in een molecule.
  - Moleculen (met een dipoolmoment) absorberen IR straling waardoor de bindingen tussen de atomen beginnen te vibreren.

> De energie en dus de golflengte van de voor de vibratie vereiste straling is afhankelijk van de bindingen tussen de atomen en van de atomen zelf binnen een molecule.
  - Een molecule absorbeert enkel het deel van de infraroodenergie dat het kan omzetten in bewegingen binnen de molecule, alle andere energieniveaus (= golflengten) passeren ongewijzigd de molecule.



VIBRATIEVORMEN

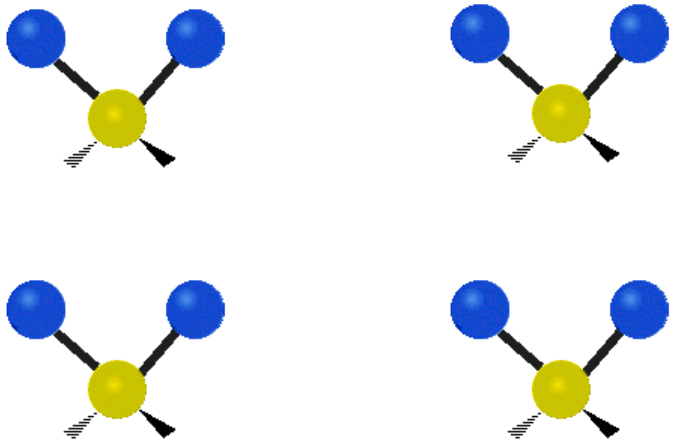
> Energie-overdrachten kunnen verschillende vibratievormen veroorzaken.

> 2 soorten vibraties:
- **Rekvibraties** (de bindingen krimpen en rekken uit)
- **Buigvibraties** (de bindingen buigen ten opzichte van hun beginpositie, de lengte van de binding blijft behouden)

> Enkele voorbeelden:
- Rekvibraties:
  - Asymmetrische rek
  - Symmetrische rek
- Buigvibraties:
  - Rocking
  - Wagging
  - Twisting
  - Scissoring

REK:

BUIGING:



(Public Domain; Tiago Becerra Paolini)

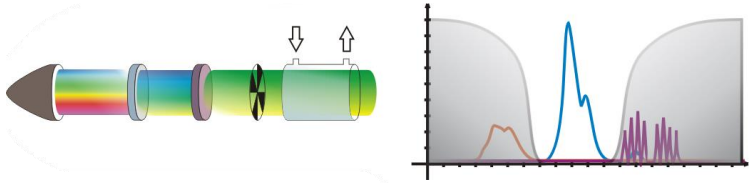
FTIR SPECTROSCOPIE

SPECTROMETER

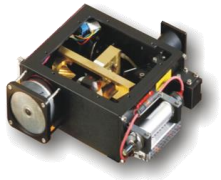
> Een spectrometer wordt gebruikt om na te gaan welke golflengten in het infraroofgebied worden geabsorbeerd door het meetgas.
  - De meeste FTIR gasanalysers werken volgens het **single beam** principe waarbij de gemeten absorptiespectra worden vergeleken met een (typisch dagelijks) opgenomen spectrum van een gas dat geen IR straling absorbeert.

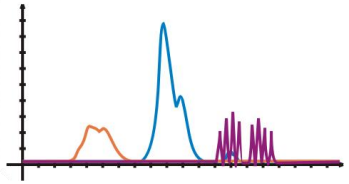
> Bij klassieke spectrometers wordt de ene golflengte(band) na de andere gemeten, wat veel tijd vraagt.
  - Fourier-transformatie infrarood (FTIR) spectrometers gebruiken een interferometer en Fourier transformatie waarmee alle golflengten simultaan kunnen worden gemeten, waardoor een veel **snellere meting** mogelijk is.

GASFILTERCORRELATIE:



FTIR:





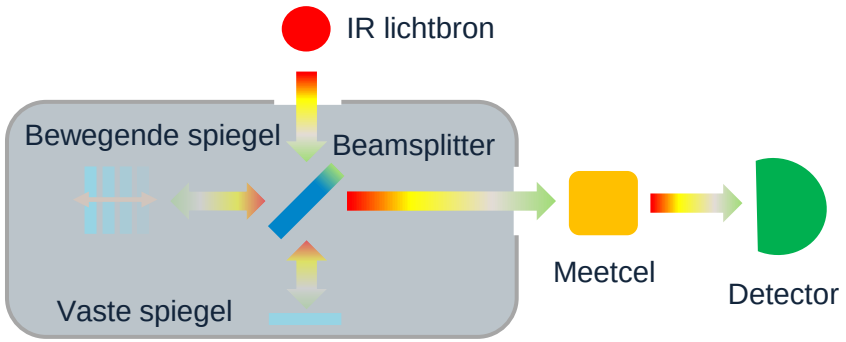
INTERFEROMETER

> In de interferometer wordt de helft van het licht door een beamsplitter op een bewegende spiegel gereflecteerd en de andere helft op een stilstaande spiegel. Door reflectie onstaat bij hercombinatie in de beamsplitter een complex golfsignaal.

> Dit signaal wordt door de meetcel (waarin IR-straling kan worden geabsorbeerd) geleid en de intensiteit ervan wordt geregistreerd door de detector. Dit signaal wordt een **interferogram** genoemd.

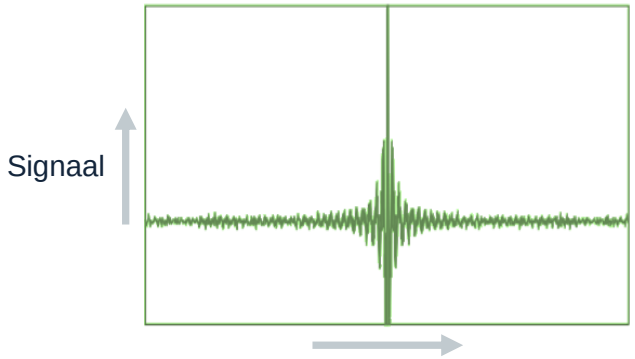
> Het interferogram beschrijft de **intensiteit** van het door de interferometer gegenereerde signaal in functie van de positie van de spiegel.

- Elk datapunt bevat informatie over het **volledige infraroodspectrum**.



Klassieke Michelson interferometer

Interferogram



INTERNE KALIBRATIE

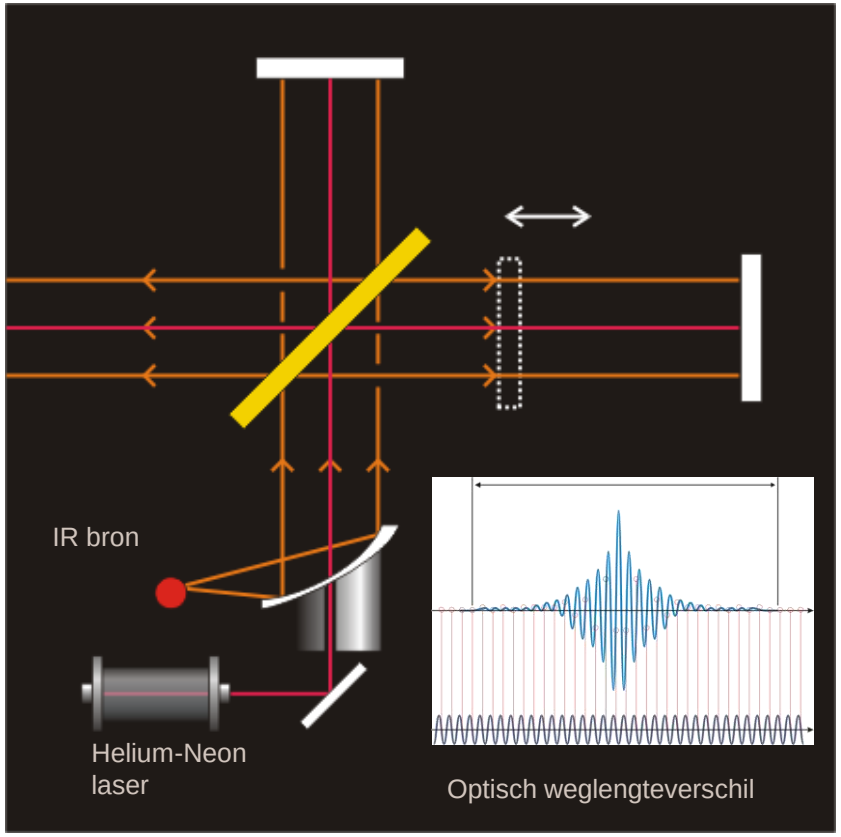
> Samen met het IR-interferogram wordt met een HeNe laser een laserinterferogram geregistreerd.
  - Het laserinterferogram is een sinusfunctie (monochromatische lichtbron, golflengte (λ = 632,8 nm)
  - Bij elk maximum van het laserinterferogram is de spiegel 1 golflengte verplaatst = 632,8nm

> Door de spiegel met een constante snelheid te verplaatsen, is het verband tussen de positie van de spiegel en de tijd gekend.

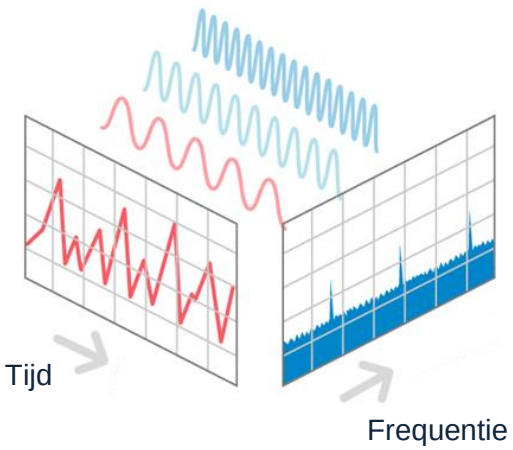
> Het IR-interferogram wordt gedigitaliseerd door bij elk maximum van het laserinterferogram de intensiteit op te nemen.

> De laser wordt dus gebruikt als interne kalibratiestandaard voor de golflengte.

X (nm)	Y (Volt)
-2531,2	4,2
-1898,4	2,1
-1265,6	-1,2
-632,8	3,6
0	7,2
632,8	3,6
1265,6	-1,2
1898,4	2,1
2531,2	4,2



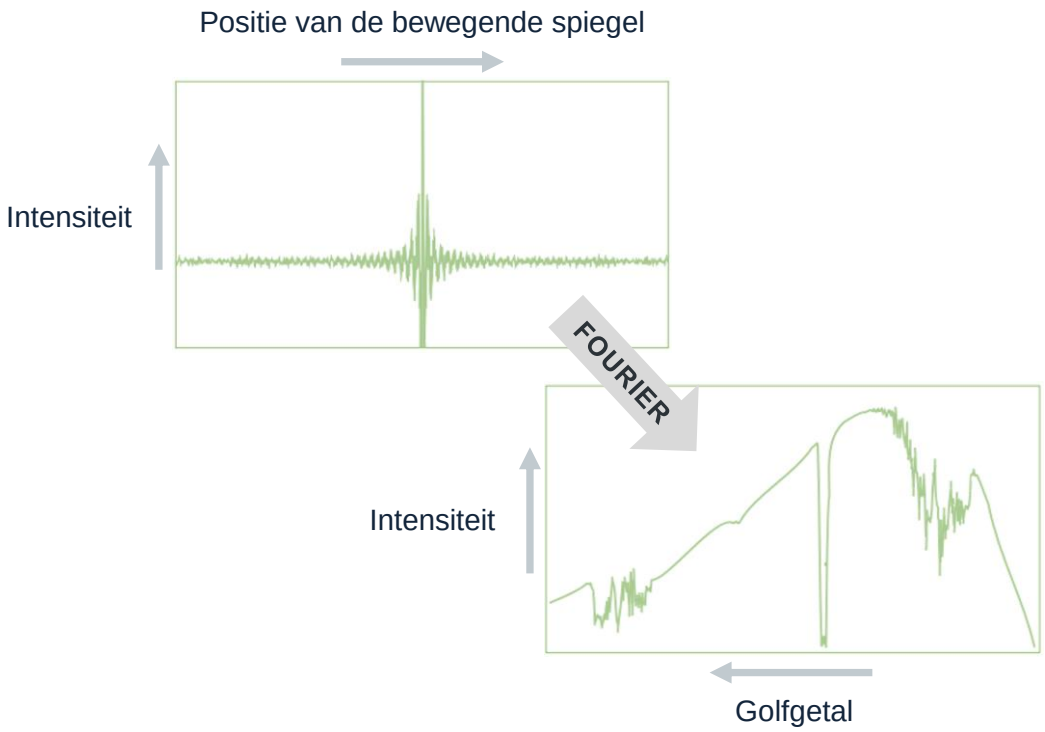
FOURIER TRANSFORMATIE



> Fourier transformatie is een wiskundige functie die beschrijft hoeveel van elke frequentie vereist is om een signaal te vormen.

> Bij FTIR analyse wordt dit principe gebruikt om te bepalen hoeveel IR-straling bij elke frequentie aanwezig is in het interferogram.

- Bij Fourier transformatie wordt een functie omgezet van het **tijdsdomein** (interferogram) naar het **frequentiedomein** (spectrum).
- Het golfgetal is de inverse van de golflengte en beschrijft hoeveel golven in een bepaalde afstandseenheid passen.
- Bij FTIR analyse wordt in de X-as van de spectra meestal het **golfgetal** in **aflopende volgorde** weergegeven.



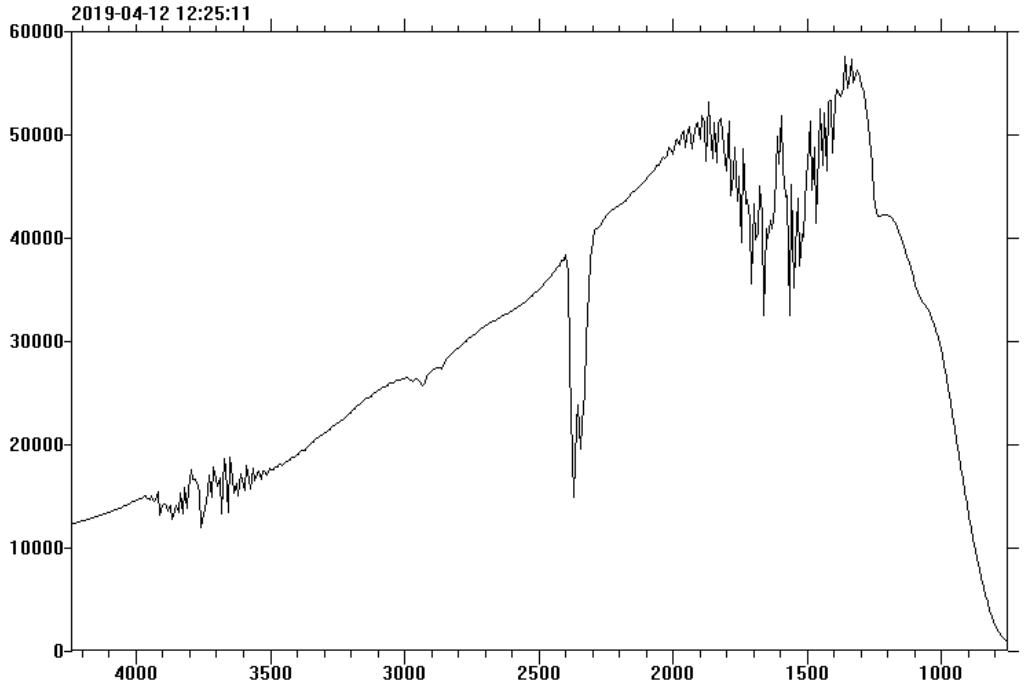
BACKGROUND

> **Backgroundspectrum** = achtergrondspectrum = ”nulkalibratie”: om te bepalen hoe de infraroodstraling zich gedraagt in het meetgas, dienen we het gedrag van de infraroodstraling te kennen **zonder meetgas** / zonder absorptie.

> Een backgroundspectrum dient te worden opgenomen met zuiver **stikstofgas** (kwaliteit 5.0).

> Stikstofgas (N_2) is onzichtbaar voor infraroodspectroscopie, het gas absorbeert geen IR-straling en geeft dus een meetsignaal zonder absorptie in de meetcel.

> Het backgroundspectrum wordt als ”**nulreferentie**” gebruikt voor de evaluatie van de daaropvolgende metingen.



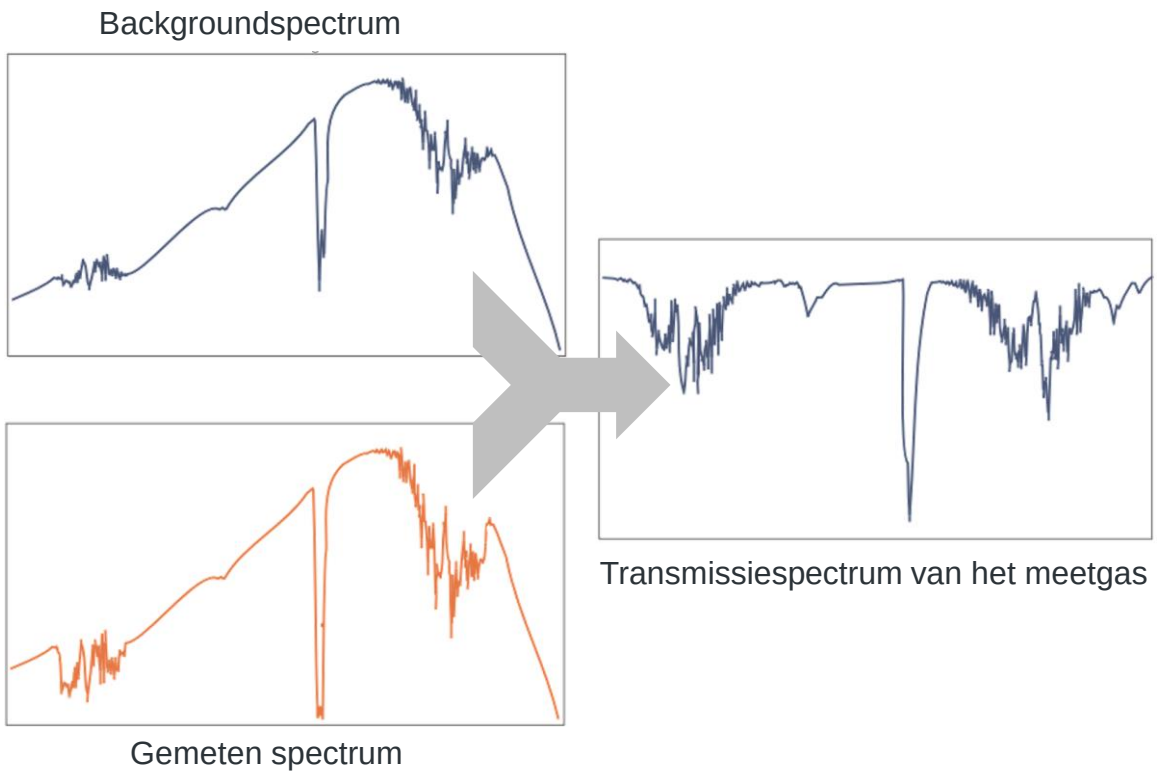
TRANSMISSIE

> Door het gemeten spectrum te vergelijken met het backgroundspectrum, wordt het **transmissiespectrum** berekend:

$$\text{Transmissie} = 100\% \times \frac{\text{gemeten spectrum}}{\text{backgroundspectrum}}$$

> Op de Y-as wordt de transmissie van het IR-licht weergegeven, schaal: 0..100%.

> Het transmissiespectrum geeft dus weer **hoeveel IR-straling de detector heeft bereikt in vergelijking met de backgroundmeting**.



ABSORPTIE

> Vanuit het transmissiespectrum wordt het **absorptiespectrum** berekend:

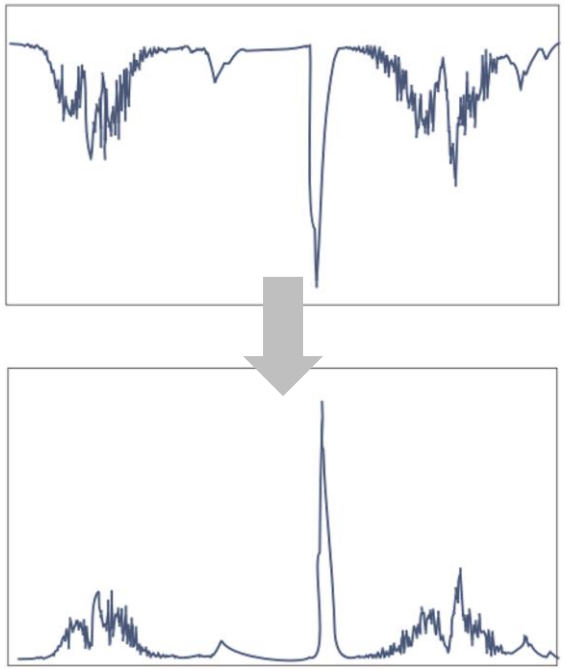
$$\text{Absorptie} = -1 \times \log_{10} (\text{Transmissie})$$

> Het absorptiespectrum zegt hoeveel IR-straling door het meetgas wordt geabsorbeerd voor elk golfgetal.

> De Y-as van het absorptiespectrum heeft geen eenheid, vaak wordt naar deze waarde verwezen als **absorptie-eenheden**.

> De absorptiespectra worden in de software van een FTIR analyser weergegeven en gebruikt voor **identificatie** en **kwantificatie** van de componenten in het meetgas.

Transmissiespectrum van het meetgas

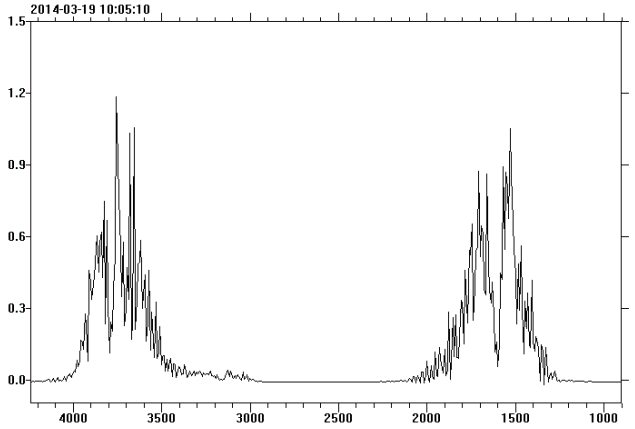


Absorptiespectrum van het meetgas

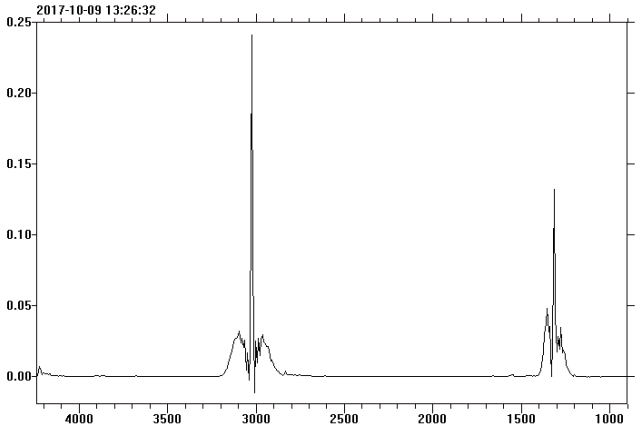
KWALITATIEVE ANALYSE

UNIEKE SPECTRA

- Absorptie is afhankelijk van de bindingen en van de atomen binnen een molecule.
- Elke molecule heeft een **uniek absorptiepatroon**.
- Een IR spectrum is uniek voor elke molecule, als een **vingerafdruk**.
- Door het gemeten spectrum te vegelijken met een bibliotheek met referentiespectra, kunnen de in het meetgas aanwezige componenten worden **geïdentificeerd**.

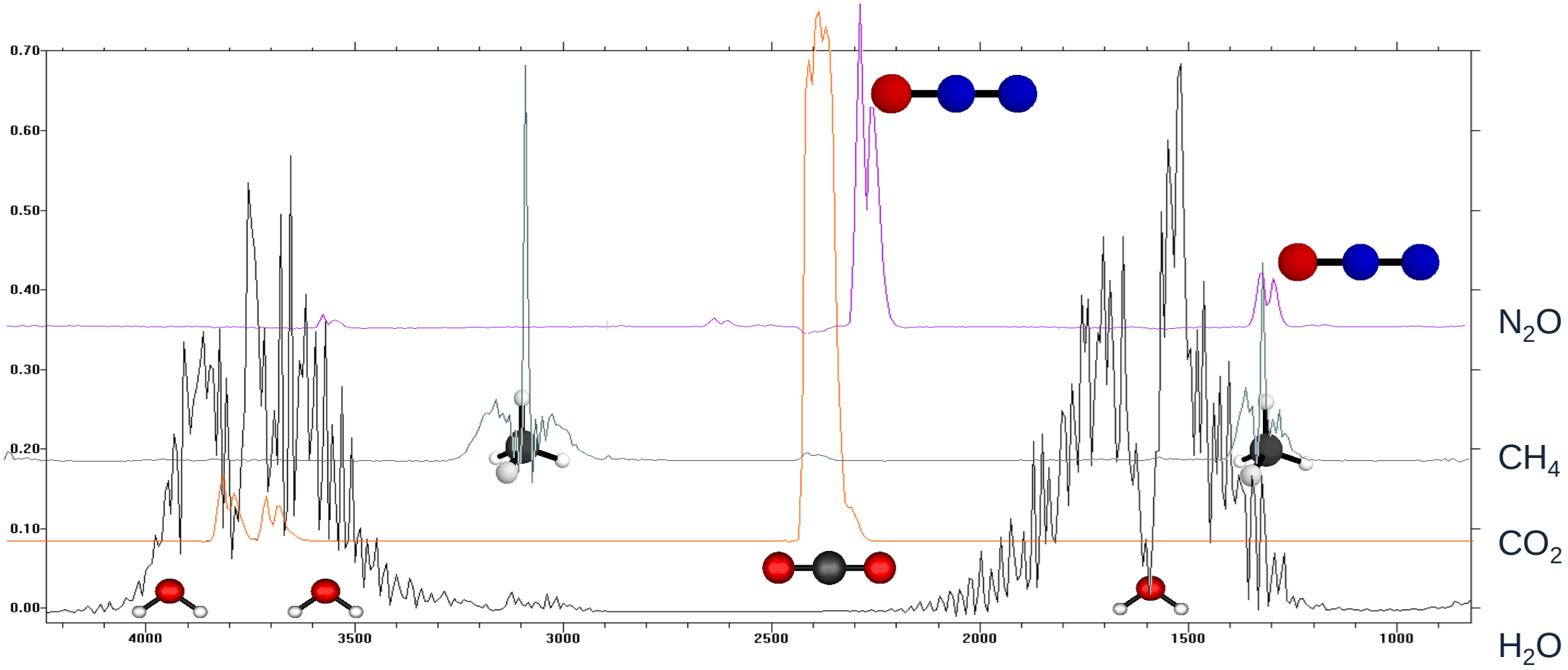


Water H_2O



Methaan CH_4

UNIEKE SPECTRA

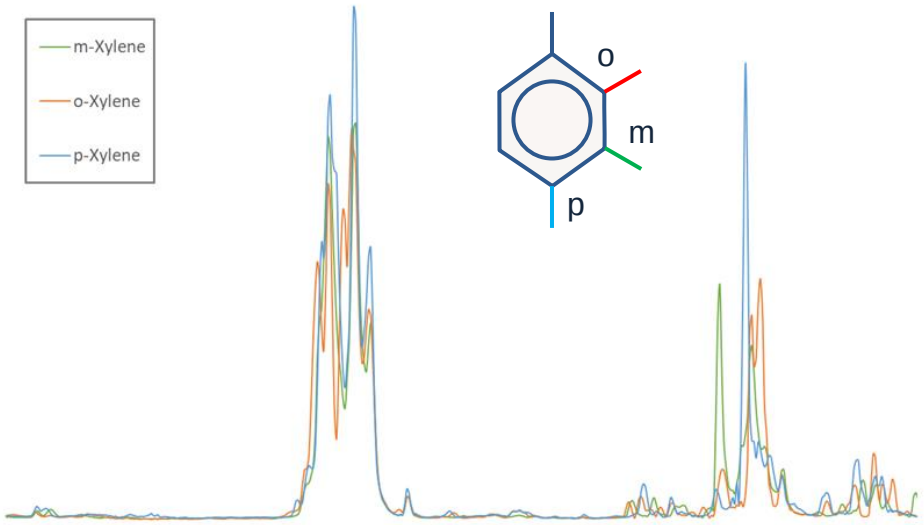


IDENTIFICATIE

> Zelfs gelijkaardige moleculen, zoals de isomeren van xyleen, kunnen van elkaar worden onderscheiden dankzij de aanwezigheid van kleine verschillen in de IR-spectra.

> Sommige gassen absorberen geen infraroodstraling, deze worden gedefinieerd als niet infrarood actief en kunnen bijgevolg niet worden gemeten met FTIR.

> Niet infrarood actieve gassen zijn:
- Moleculen opgebouwd uit 1 enkel atoom (bvb. edelgassen).
- Moleculen opgebouwd uit 2 identieke atomen (bvb. O_2, N_2, Cl_2, …).
- H_2S: dit gas absorbeert amper IR-straling waardoor de detectielimiet zeer hoog is.



Voorbeeld van de IR-spectra van de isomeren van xyleen.

KWANTITATIEVE ANALYSE

WET VAN LAMBERT-BEER

> De absorptie van licht in een materiaal is afhankelijk van:
  - l : de afstand die het licht aflegt in het materiaal.
  - ε : de absorbantiecoëfficiënt / extinctiecoëfficiënt van het materiaal.
  - c : de concentratie van het materiaal.

$$\textbf{Absorptie} = \mathbf{l} \times \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{c}$$

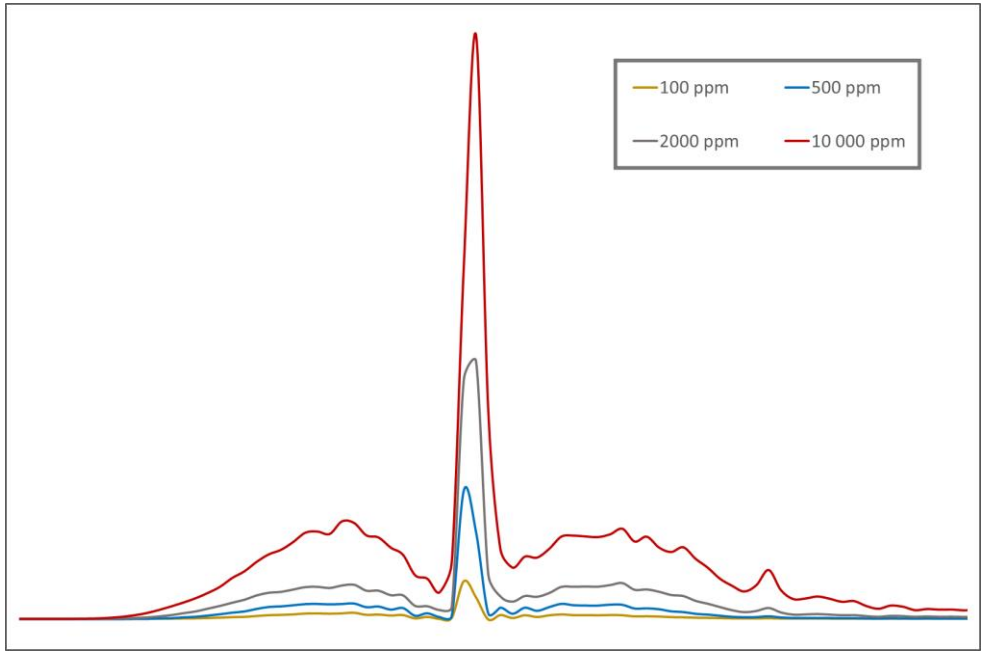
> De absorbantiecoëfficiënt is een fysische constante die aangeeft in welke mate het materiaal geneigd is licht te absorberen. De waarde is een constante in functie van het gas zelf en de golflengte.

WET VAN LAMBERT-BEER

> Dankzij het verband tussen de **absorptie** en de **concentratie** kan de concentratie van elk gas in een gemeten spectrum worden bepaald.

> Dit gebeurt door het gemeten spectrum te vergelijken met bij verschillende concentraties opgenomen **referentiespectra**.

- Het verband tussen concentratie en absorptie wordt minder lineair bij hoge concentraties. Het is dus belangrijk referentiespectra bij verschillende concentraties op te nemen.
- Door het niet-lineair gedrag bij hoge concentraties is het niet mogelijk om concentraties aanzienlijk hoger dan deze van de referentiespectra betrouwbaar te meten.



Hoofdpiek van methaan (CH_4)
Bij verschillende concentraties

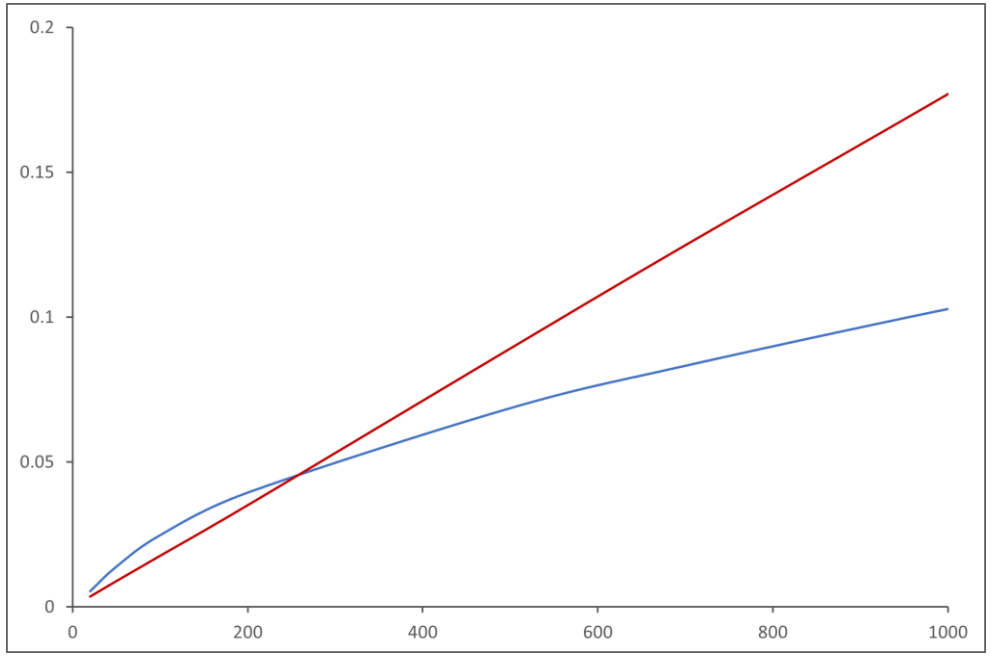
LINEARITEIT

> Absorptie is inherent niet lineair over een breed golflengtegebied en bij hoge concentraties.
  - De niet-lineariteit wordt gecompenseerd door elke component te **kalibreren bij verschillende concentraties**.
  - Voor elke component wordt een **meerpuntskalibratie** uitgevoerd.
  - Per component worden verschillende referentiespectra opgenomen.

> De verschillende kalibratiepunten worden door de software gebruikt om een **linearisatiecurve** op te stellen waardoor de meetwaarden kunnen worden gecorrigeerd voor de niet-lineariteit.

> De lineariteit is verschillend per component, hierdoor zullen voor de ene component meer referentiespectra dienen te worden opgenomen dan voor de andere.
  - Het aantal te voorziene referentiespectra wordt typisch bepaald door de specificaties van de analyser. De maximale afwijking van de lineariteit mag typisch niet meer bedragen dan 2% van het gekalibreerde meetbereik.

> Bij **lage concentraties** is de absorptie wel **lineair**. Hierdoor zal het toevoegen van extra referenties bij lage concentraties geen invloed hebben op de nauwkeurigheid van de meting.



Absorptiecurves van SO_2 en CO in functie van de concentratie (ppm)

MULTICOMPONENT ANALYSE

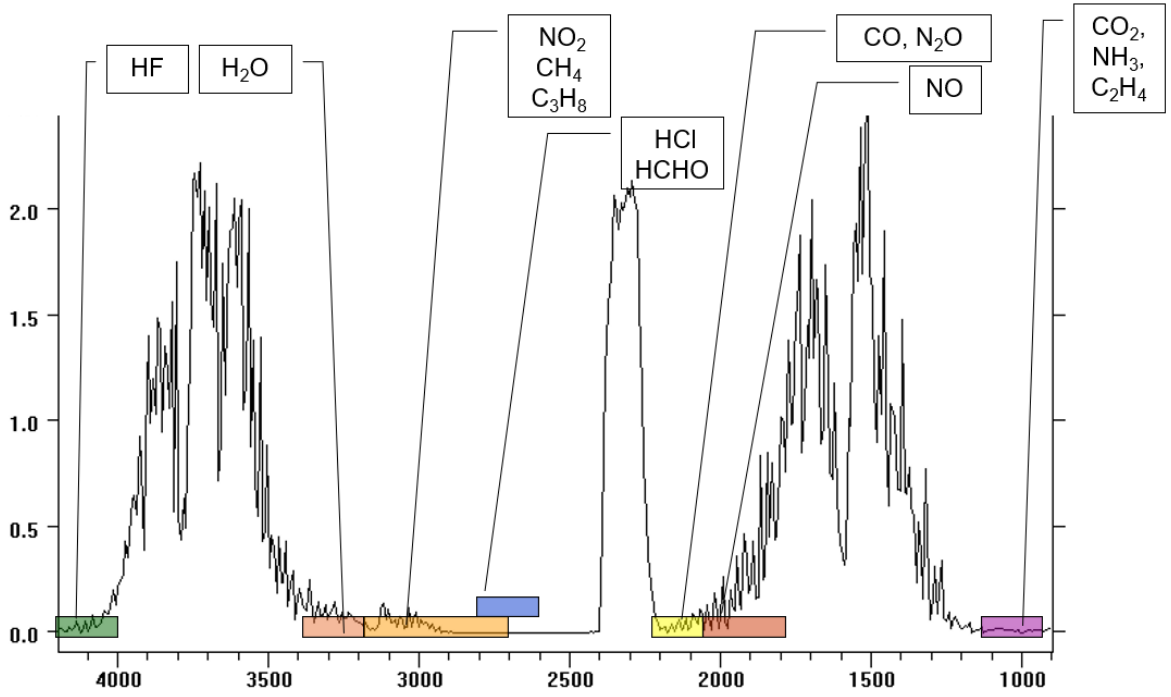
ANALYSEGEBIEDEN

> De totale absorptie in het gemeten spectrum is de **som van de absorpties** van de individuele componenten.

> Het volledige IR-spectrum analyseren voor elke component is weinig efficiënt.

> Elke component heeft in het IR-spectrum een eigen, **specifiek analysegebied** dat het meest geschikt is om die component te identificeren en te kwantificeren.

> De keuze van het analysegebied hangt af van de component, het gewenste meetbereik en de totale gasmatrix.



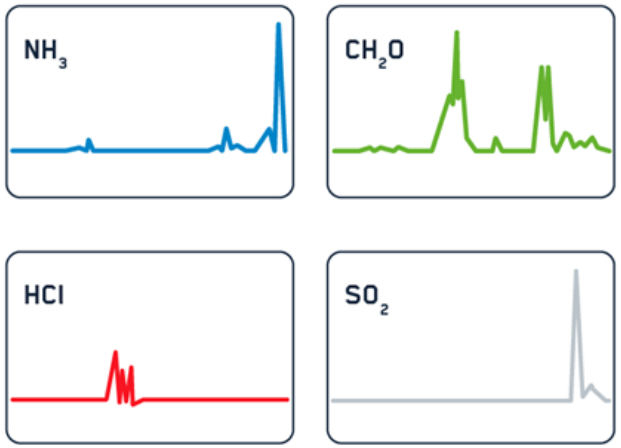
ANALYSE VAN HET SPECTRUM

> Het gemeten spectrum wordt in een computer ontleed en de concentraties van de gemeten componenten worden berekend.

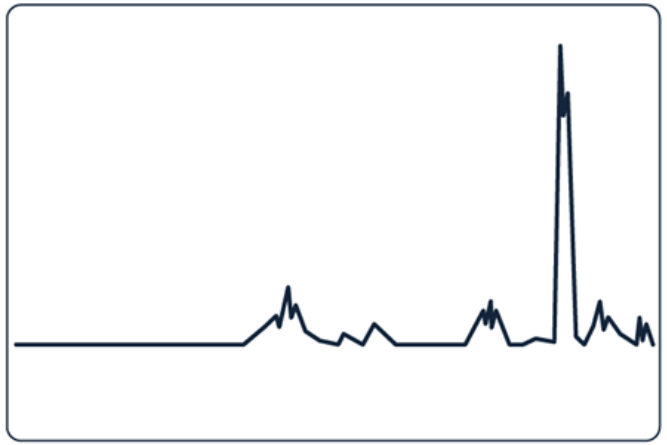
> Tijdens de analyse wordt het **gemeten spectrum** vergeleken met alle **referentiespectra** waarbij de referentiespectra worden gecombineerd om een **berekend spectrum** te construeren dat zo goed mogelijk overeen komt met het gemeten spectrum.

- De analyse wordt beëindigd van zodra de beste combinatie van referentiespectra is gevonden.

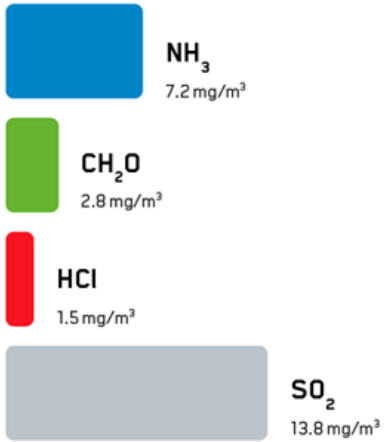
1. Referentespectra



2. Gemeten spectrum



3. Analyseresultaten



INTERFERENTIES

> Wanneer een component IR-straling absorbeert in het analysegebied van een andere component, dan spreekt men van **interferentie**.
  - Wanneer alle componenten gekend zijn en wanneer de analyse-instellingen correct zijn geconfigureerd, dan houdt de verwerkingssoftware rekening met deze interferenties en dan zullen de berekende concentraties voor elke gemeten component correct zijn.

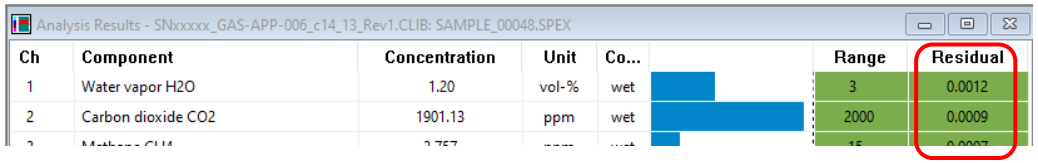
> Indien een **onbekende**, interfererende component in het gemeten spectrum aanwezig is, dan zal de software de absorptie van de interferent trachten te verwerken in de analysegebieden van de meetcomponenten.
  - Dit leidt tot onnauwkeurige resultaten.
  - Het deel van het IR-spectrum dat niet kan worden toegewezen aan de meetcomponenten (= het **residuele spectrum**) is een maat voor de kwaliteit van de analyse.

> De software kan het spectrum enkel correct analyseren indien **alle** in het meetgas aanwezige infraroodactieve componenten in de analyse worden opgenomen.

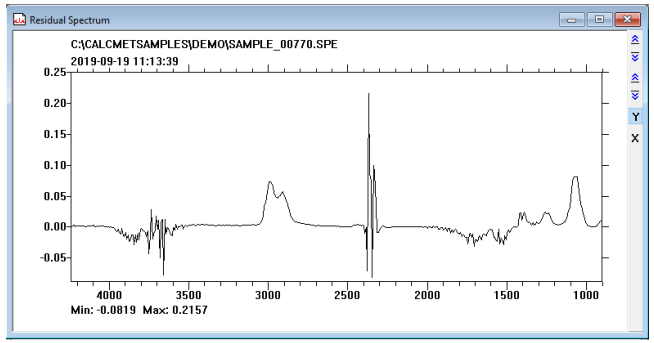
RESIDUELEN

> De residuele waarde is de absorptie van het gemeten spectrum waarvan de absorpties van alle in de bibliotheek aanwezige componenten zijn afgetrokken.
- In het ideale geval komt de residuele overeen met het ruissignaal, in realiteit zijn altijd wel kleine residuelen te verwachten.
- De analyse van het gemeten spectrum heeft tot doel de residuele waarden te minimaliseren.

> Er worden 2 soorten residuelen onderscheiden:
- **Component-specifieke residulen**
  - Deze worden weergegeven samen met de analyseresultaten.
- **Het residuele spectrum (totale residuele)**



Ch	Component	Concentration	Unit	Co...		Range	Residual
1	Water vapor H2O	1.20	vol-%	wet		3	0.0012
2	Carbon dioxide CO2	1901.13	ppm	wet		2000	0.0009

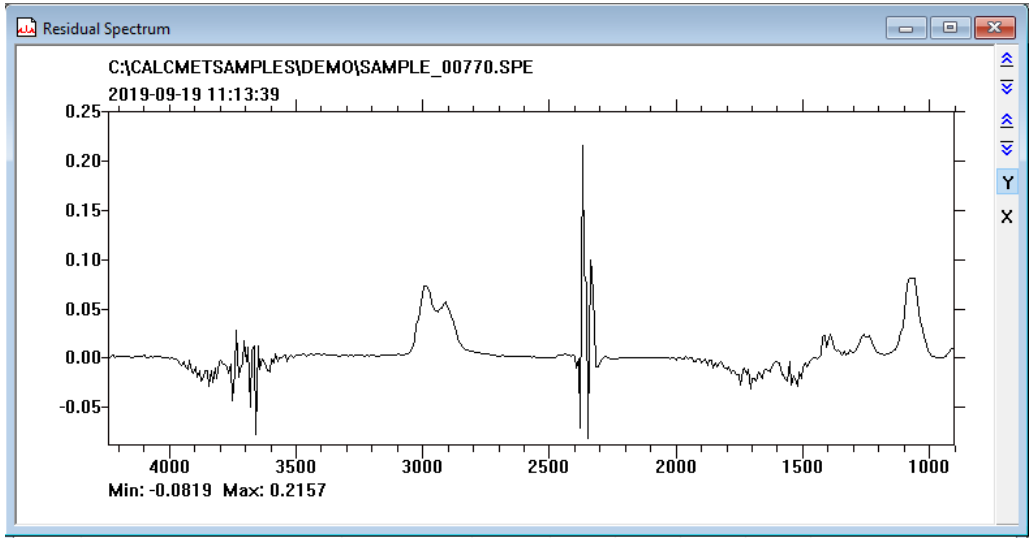


RESIDUELEN

> Component-specifieke residuele = de hoogste absorptiewaarde van het residueel spectrum in het analysegebied van die component.
  - Een hoge component-specifieke residuele waarde duidt op een probleem in de analyse.
  - In de software worden **alarmwaarden** ingesteld op de residuele waarden om te vermijden dat foute resultaten worden gerapporteerd.

> Het residuele spectrum is een hulpmiddel om potentiële analyseproblemen te controleren.
  - Onbekende componenten kunnen soms worden geïdentificeerd op basis van het residuele spectrum.

> Hoge residuele waarden wijzen op een analyseprobleem:
  - **Oude waterreferenties** zijn vaak een oorzaak van hoge resiuele waarden (jaarlijkse waterkalibratie vereist).
  - **Sterke absorptiepieken** kunnen hogere residuele waarden opleveren aangezien bij sterke absorptie meer ruis optreedt.
  - **Een onbekende** in het meetgas kan leiden tot een hoge residuele waarde.



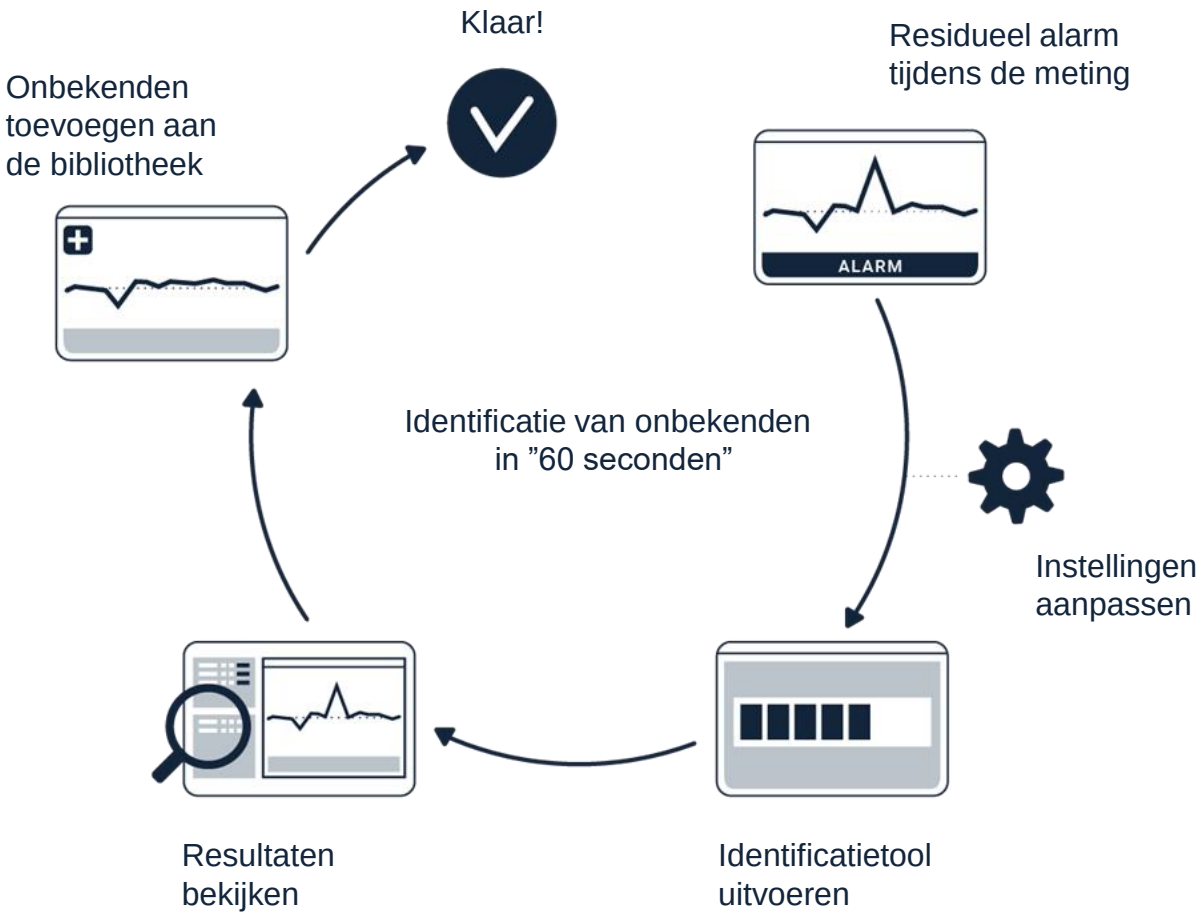
Ethanolpieken in het residuele spectrum.

IDENTIFICATIE EN HERANALYSE

> Residuelen worden gebruikt als **maat voor de nauwkeurigheid** van de analyse.
  - Hoge residuele waarden kunnen wijzen op de aanwezigheid van een onbekende component in het meetgas.

> De Gasmet software kan worden gebruikt om onbekende gassen te **identificeren**.
  - De geïdentificeerde gassen dienen aan de bibliotheek te worden toegevoegd voor een betere nauwkeurigheid van de analyse.

> De spectra worden opgeslagen op de harde schijf en kunnen **later opnieuw worden geanalyseerd** met de aangepaste bibliotheek opdat bij de verwerking van de resultaten rekening kan worden gehouden met de bijkomend geïdentificeerde componenten.



gasmet
A Nederman Company

KALIBRATIES

KALIBRATIES DOOR DE GEBRUIKER

> **Dagelijkse nulkalibratie** met N_2 5.0 = backgroundmeting
  - Deze kalibratie kan automatisch of manueel worden uitgevoerd.

> **Span kalibratie is niet nodig**.
  - Absorptie is een fysische constante.
  - De referentiespectra worden door de fabrikant opgenomen op de analyser zelf of er wordt gebruik gemaakt van een basisreferentie opgenomen op een toestel met identieke karakteristieken (temperatuur, optische weglengte,…).
  - Voor gassen die moeilijk reproduceerbaar te genereren zijn (bvb formaldehyde, …) wordt bij voorkeur een basisreferentie gebruikt voor een zo hoog mogelijke nauwkeurigheid.

> **Uitzondering: H_2O!**
  - Water heeft zeer sterke en fijne absorptiepieken in het IR-spectrum waardoor een jaarlijkse kalibratie wordt aanbevolen, samen met een onderhoud van het complete meetsysteem.

> **Indien lokale wetgeving, normen of richtlijnen een controle of justering van de helling van de curve of van de lineariteit vereist, dan is dit steeds mogelijk.**
  - Afwijkingen op ijkgas zijn meestal terug te brengen tot een foute nulkalibratie of problemen met ab/adsorptie van het ijkgas in de ontspanners of leidingen.

MEETOPSTELLING

MEETOPSTELLING

- **Verwarmde monsternamesonde** met filter en al dan niet verwarmde monsternamebuis op de schouw.
- **Verwarmde leiding** naar het verwarmd monsternamesysteem.
- Het **monsternamesysteem** is typisch uitgerust met een ZrO_2 **zuurstofsensor**, stoffilter, pomp, debietbewaking,…
- **Verwarmde leiding** van het monsternamesysteem naar de FTIR-analyser.
- De **FTIR-analyser** kan kort bij het monsternamepunt worden opgesteld of eventueel op een grotere afstand mits gebruik van een langere aanzuigleiding (let op de responstijd bij zeer lange leidingen!).
- **Laptop/tablet** voor verwerking van de metingen.
- **Stikstofgas** voor de nulkalibratie.
- Alle onderdelen in contact met het meetgas zijn **verwarmd op 180°C** om condensatie (met risico op absorptie van water oplosbare componenten en risico op corrosie) te vermijden.

TOEPASSINGEN

EMISSIEMETINGEN

- Voor emissiemetingen wordt een standaard, gecertificeerde bibliotheek gebruikt.
- De bibliotheek bevat de referentiespectra, analyse-instellingen en linearisatieparameters van alle componenten die in het meetgas aanwezig zijn.
- De meetbereiken zijn gekozen in functie van de emissiegrenswaarden en in functie van de maximum te verwachten concentraties.
- De bibliotheek is geconfigureerd om te kunnen worden gebruikt in zo veel mogelijk toepassingen (afvalverbrandingsinstallaties, slibverbrandingsinstallaties, gascentrales,…)
- QAL1 certificatie volgens EN15267-4 garandeert correcte metingen en voldoende stabiliteit bij vibraties en temperatuurfluctuaties.

GAS-HOT-PAMS ⁝ Certified application for GT6000 Mobilis 9.12.2024

#	Compound name	Formula	CAS number	Minimum range	Maximum range	Unit
1	Water	H_2O	7732-18-5	0 - 5	0 - 40	vol-%
2	Carbon dioxide	CO_2	124-38-9	0 - 15	0 - 30	vol-%
3	Carbon monoxide	CO	630-08-0	0 - 75	0 - 5000	mg/m^3
4	Methane	CH_4	74-82-8	0 - 15	0 - 500	mg/m^3
5	Nitrous oxide	N_2O	10024-97-2	0 - 30	0 - 1000	mg/m^3
6	Ammonia	NH_3	7664-41-7	0 - 9	0 - 500	mg/m^3
7	Nitrogen monoxide	NO	10102-43-9	0 - 75	0 - 2000	mg/m^3
8	Nitrogen dioxide	NO_2	10102-44-0	0 - 100	0 - 1000	mg/m^3
9	Sulfur dioxide	SO_2	7446-09-5	0 - 75	0 - 5000	mg/m^3
10	Hydrogen chloride	HCl	7647-01-0	0 - 9	0 - 900	mg/m^3
11	Hydrogen fluoride	HF	7664-39-3	0 - 3	0 - 10	mg/m^3
12	Formaldehyde	HCOH	50-00-0	0 - 20	0 - 90	mg/m^3
13	Ethane	C_2H_6	74-84-0	*	0 - 200	mg/m^3
14	Ethylene	C_2H_4	74-85-1	*	0 - 200	mg/m^3
15	Propane	C_3H_8	74-98-6	*	0 - 400	mg/m^3
16	Hexane	C_6H_{14}	110-54-3	*	0 - 600	mg/m^3
17	Methanol	CH_3OH	67-56-1	*	0 - 150	mg/m^3

* These ranges depend on the application.

Note: EN15267-4 certified components are: H_2O, CO_2, CO, CH_4, N_2O, NH_3, NO, NO_2, HCl, HCOH.

Note: GAS-HOT-PAMS application package includes both minimum and maximum ranges.

Higher ranges and additional compounds are available upon request from Gasmet Technologies Oy.

ANDERE TOEPASSINGEN

> Voor andere toepassingen kan een bibliotheek worden geconfigureerd in functie van de te verwachten toepassing.

> Enkele voorbeelden:

- Procesoptimalisatie.
- Plywood (multiplex), bijkomende meting van terpenen, alcoholen, aldehyden, organische zuren,…
- Meting van extra gefluoreerde componenten in toepassingen van aluminiumproductie.
- Meting van extra organische componenten en HCN, isocyaanzuur, formamide,… bij de productie van glaswol.
- Controle van motoremissies.
- Carbon capture toepassingen.
- …

GAS-HOT-PLYWOOD ⋮ Plywood application add-on 9.12.2024

#	Compound name	Formula	CAS number	Range	Unit
	Standard GAS-APP-003 / GAS-HOT-PAMS components (not included in GAS-HOT-PLYWOOD)				
1	Water	H_2O	7732-18-5		
2	Carbon dioxide	CO_2	124-38-9		
3	Carbon monoxide	CO	630-08-0		
4	Nitrous oxide	N_2O	10024-97-2		
5	Nitrogen monoxide	NO	10102-43-9		
6	Nitrogen dioxide	NO_2	10102-44-0		
7	Sulfur dioxide	SO_2	7446-09-5		
8	Ammonia	NH_3	7664-41-7		
9	Hydrogen chloride	HCl	7647-01-0		
10	Hydrogen fluoride	HF	7664-39-3		
11	Methane	CH_4	74-82-8		
12	Ethane	C_2H_6	74-84-0		
13	Ethylene	C_2H_4	74-85-1		
14	Propane	C_3H_8	74-98-6		
15	Hexane	C_6H_{14}	110-54-3		
16	Formaldehyde	HCOH	50-00-0		
	GAS-HOT-PLYWOOD components				
17	Acetaldehyde	C_2H_4O	75-07-0	50	ppm
18	Propionaldehyde	C_3H_6O	123-38-6	50	ppm
19	Methanol	CH_4O	67-56-1	200	ppm
20	Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	8000-41-7	50	ppm
21	Formic acid	CH_2O_2	64-18-6	50	ppm
22	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	64-19-7	50	ppm
23	Methyl ether	C_2H_6O	115-10-6	50	ppm
24	alpha-Pinene	$C_{10}H_{16}$	80-56-8	50	ppm
25	beta-Pinene	$C_{10}H_{16}$	127-91-3	50	ppm
26	Delta-3-Carene	$C_{10}H_{16}$	13466-78-9	50	ppm

Combinations

1001	NOx as NO_2	ppm
1002	TOC	mgC/Nm^3

GAS-HOT-PLYWOOD is an add-on package and requires a base application of GAS-APP-003 or GAS-HOT-PAMS.

WAAROM FTIR?

- Met 1 analyser kunnen tientallen gassen tegelijk worden gemeten.
- Alternatief voor manuele natchemische methoden = tijdwinst en minder risico op manipulatiefouten.
- De resultaten verschijnen meteen op het scherm.
- De FTIR analyser meet continu waardoor ook fluctuaties in de meetwaarden zichtbaar worden.
- Door de linearisatiefunctie zijn nauwkeurige metingen mogelijk op zowel hoge als lage concentraties.
- De gemeten spectra worden met tijdstempel weggeschreven op de harde schijf, een heranalyse is steeds mogelijk. Dit vereist geen nieuwe meetcampagne.
- Mits de juiste software kunnen onbekenden worden geïdentificeerd en gekwantificeerd.
- Bijkomende gassen kunnen worden toegevoegd zonder de hardware te moeten wijzigen.
- Remote support (bijvoorbeeld via TeamViewer) is mogelijk.

VRAGEN?