

Filterrotationspektrometer für den Nachweis von Ethen im ppb- Bereich

André Eberhardt¹, Marie-Luise Bauersfeld¹, Katrin Schmitt^{1,2}, Jürgen Wöllenstein^{1,2}

¹ *Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Heidenhofstr. 8, 79110 Freiburg*

² *Professur für Gassensoren, Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Technische Fakultät der Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg*

Zusammenfassung

Ethen ist eines der wichtigsten Phytohormone im Reifungsprozess klimakterischer Früchte. Die Menge des emittierten Ethens liefert Informationen über den aktuellen Reifezustand dieser Früchte. Deshalb kann es in der Lieferkette für die Umsetzung fortschrittlicher Prozesse, wie dem First-Expired-First-Out-Prozess (FEFO), eingesetzt werden. Diese Arbeit beschreibt den aktuellen Stand der Entwicklung eines kostengünstigen Filterrotationspektrometers für den Nachweis von Ethen in der klimakterischen Reifephase von Früchten. Das Spektrometer basiert im Wesentlichen auf Komponenten, die auch in nichtdispersiven Infrarotsensoren (NDIR) zum Einsatz kommen. Durch eine modellbasierte Auswertung der Spektren konnte die Stabilität eines ersten Laborprototyps gegenüber klassischen NDIR-Sensoren deutlich verbessert werden. In Verbindung mit einer optimierten Langwegzelle konnte die Nachweisgrenze bis auf 150 ppb reduziert werden.

Keywords: Ethen, Gassensorik, Optik, Spektrometer, NDIR, Fruchtlager

Einleitung

Die anhaltend hohe Verschwendung von leicht verderblichen Lebensmitteln, wie Obst und Gemüse, ist aktuell ein großes ökologisches und ökonomisches Problem. Im Jahr 2011 gingen bis zu 50% der Ernte auf dem Weg zum Konsumenten verloren [1]. Durch die Einführung moderner Transport-, Lager- und Verteilungsprozesse können diese Verluste reduziert werden [2]. Für klimakterische Früchte sind Ethenemissionen ein guter Indikator für den aktuellen Reifezustand. Je nach Fruchtart und Reifephase können die nachzuweisenden Konzentrationen bis in den unteren ppb-Bereich reichen [3]. Deshalb werden für die Überwachung der Ethenkonzentration auf dem Transport oder in Fruchtlagern hochempfindliche, langzeitstabile und kostengünstige Messsysteme benötigt. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Sensoren, wie Gaschromatografen, Laserspektrometer, Metalloxidgassensoren oder elektrochemische Zellen, die sich grundsätzlich für den Nachweis von Ethen im ppb-Bereich eignen [4-7]. Jedoch sind diese Sensoren entweder nicht selektiv und langzeitstabil genug oder sie sind für den flächendeckenden, kommerziellen Einsatz zu kostenintensiv.

Als Ausgangspunkt für diese Arbeit wurden nichtdispersive optische infrarot Sensoren (NDIR) ausgewählt. Sie zeichnen sich durch einen einfachen und kostengünstigen Aufbau aus. Die erreichbare Nachweisgrenze dieser

Sensoren liegt im niedrigen zweistelligen ppm-Bereich; zu wenig für diese Anwendung [8, 9]. Die meisten NDIR-Sensoren verwenden mehrere Spektralkanäle für die Bestimmung der Gaskonzentration. Dabei befindet sich der Referenzkanal in einem Spektralbereich in dem möglichst kein anderes relevantes Gas absorbiert. Die restlichen Kanäle decken Teile oder ganze Absorptionsbanden der nachzuweisenden Gase und eventueller Querempfindlichkeitsgase ab. Der Referenzkanal befindet sich in den meisten Fällen im Bereich um 3,9 μm , weil hier ein atmosphärisches Fenster vorliegt. Für den Nachweis von Ethen wird der Wellenlängenbereich um 10,5 μm verwendet, weil sich hier die stärksten Absorptionslinien befinden und nur wenige Querempfindlichkeitsgase wie Ammoniak (NH_3), Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Wasser (H_2O) vorkommen. Der große Spektrale Abstand zwischen dem Referenz- und Messkanal stellt sehr große Anforderungen an den NDIR-Sensor. Die Ursache ist die thermische Strahlungsquelle, die üblicherweise in diesen Systemen eingesetzt wird. Das Spektrum dieser Quellen zeichnet sich durch eine starke Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit aus. Somit führen geringe Temperaturschwankungen zu großen Abweichungen der bestimmten Gaskonzentration.

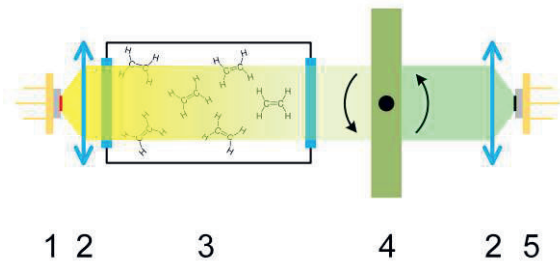


Abb. 1: Schematischer Aufbau des entwickelten Filterrotationspektrometers: (1) Strahlungsquelle, (2) optische Komponenten, (3) Messzelle, (4) rotierender Interferenzfilter, (5) Strahlungsdetektor.

Um mehrere Spektralkanäle realisieren zu können, wird die Strahlung auf mehrere Detektorelemente mit unterschiedlichen Interferenzfiltern aufgeteilt. Dabei reduziert sich die verfügbare Energie pro Spektralkanal sehr stark.

Durch den Einsatz eines dispersiven Elements in Verbindung mit einem einzelnen Detektor können diese Nachteile überwunden werden. Diese Arbeit stellt eine Möglichkeit für ein solches Element vor, ohne den einfachen Aufbau der NDIR-Sensoren grundlegend zu ändern. Das Drehen eines Interferenzfilters im Strahlengang verschiebt dessen Zentralwellenlänge zu kleineren Werten, wodurch der Filter über Teile der Ethenabsorptionsbande bei $10,5 \mu\text{m}$ abgestimmt werden kann. Das auf diese Weise aufgenommene Spektrum erlaubt den Einsatz modellbasierter Auswertungsverfahren, wodurch die Robustheit gegenüber Systemdrift und Querempfindlichkeitsgasen zunimmt. In Verbindung mit einer für thermische Quellen optimierten optischen Langwegzelle können somit Nachweisgrenzen im ppb-Bereich erreicht werden. Diese Arbeit beschreibt einen ersten Prototyp, der die Bewertung der Leistungsfähigkeit dieses Konzepts erlaubt.

Messprinzip

Das Schema eines Filterrotationspektrometers ist in Abb. 1 dargestellt. Es orientiert sich an klassischen NDIR-Sensoren und besteht aus einer breitbandigen thermischen Strahlungsquelle E_{BB} (1), optischen Komponenten im Strahlengang mit einem zusammengefassten Transmissionsspektrum T_{Opt} (2), einer Gasmesszelle mit definiertem optischen Weg T_{Gas} (3), einem rotierenden Interferenzfilter T_F (4) und einem Strahlungsdetektor mit einer spektralen Empfindlichkeit R_D (5).

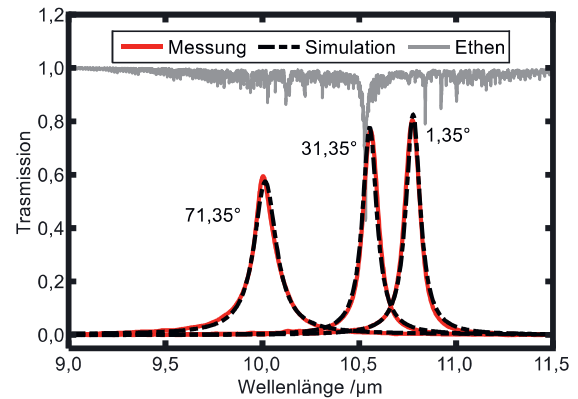


Abb. 2: Vergleich der simulierten und gemessenen Transmissionsspektren des eingesetzten Interferenzfilters im Vergleich zum Spektrum von Ethen (400 cm , 50 ppm).

Das Messsignal S hängt von der Gaskonzentration c und dem Rotationswinkel θ des Interferenzfilters ab. Es wird durch die Überlagerung der Teilspektren der Komponenten des Systems charakterisiert:

$$S(c, \theta) \propto \int_0^{\infty} E_{BB}(\lambda, T) \cdot T_{Gas}(\lambda, c) \cdot T_F(\lambda, \theta) \cdot T_{Opt}(\lambda) \cdot R_D(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Die Schlüsselkomponente ist der Interferenzfilter. Da der Gangunterschied der im Filter interferierenden Teilwellen mit zunehmenden Rotationswinkeln kleiner wird, kann die Zentralwellenlänge λ_c des Filters stets nur zu kleineren Wellenlängen verschoben werden. Für dieses Ethenspektrometer wurde ein Filter mit einem Lorentz-Profil ausgewählt:

$$T_F(\lambda, \theta) = T_{max}(\theta) \cdot \frac{w(\theta)}{4(\lambda - \lambda_c(\theta))^2 + w(\theta)^2} \quad (2)$$

Aufgrund des komplexen Aufbaus von Interferenzfiltern sind die Peaktransmission T_{max} und die Halbwertsbreite w auch vom Rotationswinkel abhängig. Abb. 2 zeigt die Rotationswinkelabhängigkeit des verwendeten Filters mit einer Zentralwellenlänge von $10,78 \mu\text{m}$ und einer Halbwertsbreite von 90 nm für drei ausgewählte Winkel ($1,35^\circ$, $31,35^\circ$ und $71,35^\circ$) im Vergleich zu einem simulierten Spektrum der ν_7 -Bande von Ethen für einen optischen Weg von 4 m und eine Konzentration von 50 ppm unter Normalbedingungen im Bereich zwischen $9,0 \mu\text{m}$ und $11,5 \mu\text{m}$. Es wird deutlich, dass sich der Filter über die Hauptabsorptionslinien bei $10,53 \mu\text{m}$ abstimmen lässt. Die Rotationswinkelabhängigkeit der drei Parameter des Lorentz-Profils aus Gl. 2 wurde mithilfe von Spektralmessungen im Bereich zwischen -80° und $+80^\circ$ bestimmt. Die Ergebnisse sind als

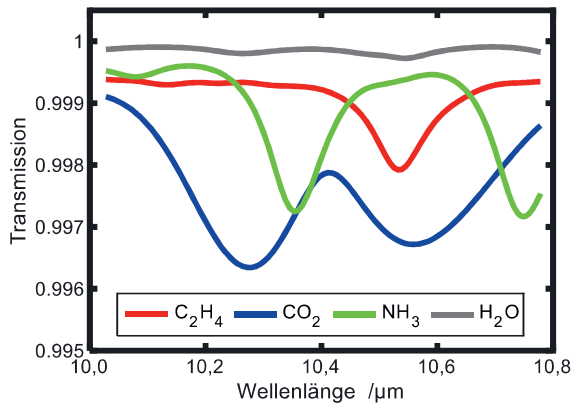


Abb. 3: Simulierte Transmissionsspektren für Ethen (1 ppm) und Ammoniak (1 ppm) in einer Lageratmosphäre für Bananen (14 °C, 90%-r.F., 3% CO₂) [10].

Simulation in Abb. 2 im Vergleich zu den Messwerten dargestellt. Die integrale geometrische Abweichung zwischen Messung und Simulation beträgt maximal 1,3%. Mithilfe des rotationswinkelabhängigen Interferenzfilterspektrums wurden Transmissionsspektren:

$$T_{Gas} = \frac{S_{Gas}(c, \theta)}{S_{Gas}(c = 0, \theta)} \quad (3)$$

für 1 ppm Ethen (rot) im Vergleich zum wichtigsten Querempfindlichkeitsgas Ammoniak (1 ppm, grün) in einer Lageratmosphäre für Bananen (14 °C, 90%-r.F., 3%-CO₂) berechnet und in Abb. 3 dargestellt. Als Grundlage für die Simulationen wurde ein idealer schwarzer Strahler mit einer Temperatur von 800 °C und ein optischer Weg von 4 m unter Normaldruck verwendet. Diese Werte orientieren sich an den Parametern des vorgestellten Spektrometers. Für Ethen zeigt sich der charakteristische Absorptionspeak bei 10,53 µm und der Einfluss der schwächeren Absorptionslinien der ν₇-Bande, die eine Signalabnahme über den gesamten Abstimmbereich bewirken. Aufgrund der großen spektralen Breite des Interferenzfilters im Vergleich zur Breite der Absorptionslinien sinkt die Stärke des Hauptabsorptionspeaks von ca. 1,5% auf ca. 0,25%. Für das Querempfindlichkeitsgas NH₃ ist ein ähnlich starker Doppelpeak bei 10,34 µm und 10,75 µm erkennbar. Aufgrund der vergleichsweise großen CO₂-Konzentration in der Lageratmosphäre ist der markante Doppelpeak bei 10,26 µm und 10,57 µm stärker als der Ethenpeak. Aus diesem Grund muss CO₂ bei der Spektrenauswertung berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu CO₂ sind die Absorptionslinien von H₂O so schwach, dass es

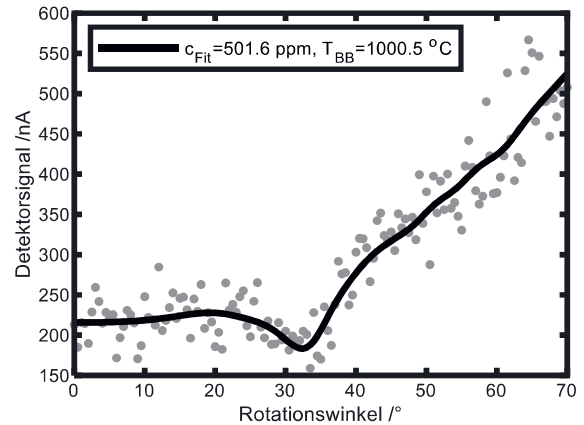


Abb. 4: Typisches Approximationsergebnis für das entwickelte Modell.

je nach untersuchter Fruchtart vernachlässigt werden kann.

Für die Bestimmung des Hintergrundspektrums $S_{Gas}(c = 0, \theta)$ muss eine reine Stickstoffatmosphäre vorliegen. Im Feldeinsatz ist das häufige Spülen mit Stickstoff zu aufwendig, weshalb eine Lösung entwickelt wurde, die mit den Rohdaten $S_{Gas}(c, \theta)$ auskommt.

Wir entschieden uns für einen modellbasierten Ansatz, welcher ein möglichst genaues Modell des Spektrometers verwendet, um die Messdaten mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus zu approximieren. Als Fitvariablen wurden im ersten Schritt die Emittertemperatur und die Ethenkonzentration eingesetzt. Um die Performance dieses Ansatzes zu überprüfen, wurde ein simuliertes Spektrum für Ethen (500 ppm, 400 cm) bei einer Emittertemperatur von 1000 °C simuliert und mit einem gaußförmigen Rauschen mit einer Amplitude von 10% überlagert. Abb. 4 zeigt ein typisches Ergebnis des Lösungsalgorithmus. Über 100 Iterationen wurde für die Temperatur ein Wert von $999,8 \pm 4,3$ °C und für die Konzentration ein Wert von $499,8 \pm 9,8$ ppm erreicht. Somit beträgt die Unsicherheit für die Konzentration trotz des großen Rauschens nur ca. 2%.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Modell um die beiden Querempfindlichkeitsgase NH₃ und CO₂ erweitert. Der Einfluss dieser Gase auf die Ethenkonzentrationsbestimmung wurde in unterschiedlichen Gaszusammensetzungen für eine relative Rauschamplitude von 0,1% über jeweils 1000 Iterationen im Ethenkonzentrationsbereich bis 10 ppm ermittelt. Der Wert der Rauschamplitude ist charakteristisch für das vorgestellte Spektrometer. Der Einfluss auf die bestimmte Ethenkonzentration fällt vernachlässigbar gering aus. Die Abweichung einer Gasatmosphäre ohne Querempfindlichkeitsgase zu einer Atmosphäre mit 10% CO₂ und 50 ppm NH₃ beträgt 35 ppb und

liegt weit unterhalb der avisierten Nachweisgrenze. Über alle untersuchten Gasatmosphären wurde eine Nachweisgrenze (3σ) von ca. 900 ppb für C_2H_4 , 1,17% für CO_2 und 630 ppb für NH_3 simuliert. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Gasen entsprechen den Erwartungen aufgrund der Stärke der Absorptionslinien im Abstimmbereich, vgl. Abb. 3.

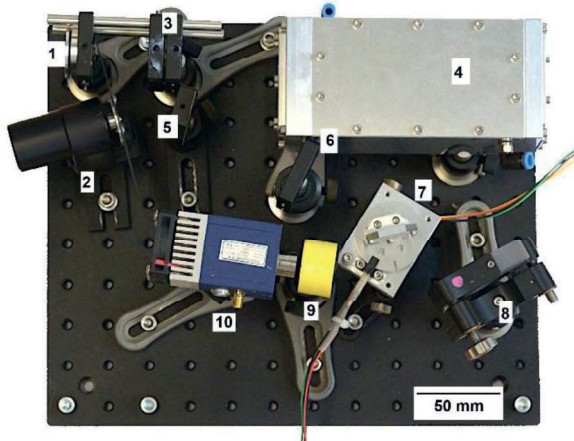


Abb. 5: Fotografie des optischen Teils des Spektrometers: (1) IR-Quelle, (2) opt. Chopper, (3) ZnSe-Linse, (4) optische Langwegzelle, (5) Umlenkspiegel, (6) ZnSe-Linse, (7) Filterrotationseinheit, (8) sphärischer Spiegel, (9) ZnSe-Linsen-Duplett und (10) Strahlungsdetektor (nach [12]).

Messsystem und Datenverarbeitung

Der optische Teil des Spektrometers ist in Abb. 5 dargestellt. Die IR-Strahlung einer thermischen Quelle (1), Hawkeye IR-30, wird mit einem optischen Chopper (2) direkt nach der Quelle mit einer Frequenz von 986 Hz moduliert um Störquellen aus dem Umfeld des Spektrometers auszuschließen. Danach wird die Strahlung mit einer ZnSe-Linse (3, $f = 22,2\text{ mm}$) in die Eingangsebene einer speziell für große thermische Quellen optimierten Langwegzelle (4) fokussiert. Die Zelle ermöglicht für eine Eingangsapertur von $5 \times 5\text{ mm}^2$ einen optischen Weg von 4 m bei einer numerischen Apertur von 0,126 [11]. Die Strahlung, die die Messzelle verlässt wird mithilfe eines Umlenkspiegels (5) und einer weiteren ZnSe-Linse (6) in die zentrale Filterebene der Filterrotationseinheit (7) fokussiert. Die Filterrotationseinheit ist mit einem $1''$ -Interferenzfilter ausgestattet. Die Apertur der Einheit hat eine Größe von $24 \times 4,5\text{ mm}^2$ und ermöglichte im Aufbau somit einen maximalen Rotationswinkel von ca. 70° bevor es zu Abschattungseffekten kommt. Die transmittierte Strahlung wird mithilfe eines

sphärischen Spiegels (8, $f = 100\text{ mm}$) über ein ZnSe-Linsen-Duplett (9, $f = 16,7\text{ mm}$) auf eine MCT-Fotodiode (10, PVM10.6-2TE) mit einer Kantenlänge von 1 mm abgebildet.

Das um 40dB vorverstärkte Signal wird zusammen mit dem Referenzsignal des Choppers an einen Lock-In-Verstärker (Perkin Elmer DSP 7265) mit einer Zeitkonstante von 100 ms weitergeleitet. Anschließend wird das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers mit einer NI PXI-4461 Datenerfassungskarte digitalisiert. Mithilfe einer Lichtschranke, die in die Filterrotationseinheit integriert ist, wird die Datenaufnahme über einen Triggerimpuls für jede Filterseite bei $\theta = 0^\circ$ gestartet.

Abb. 6 zeigt den Vergleich eines gemessenen und simulierten Filterrotationspektrums für $\pm 70^\circ$ bei einer Ethenkonzentration von 17 ppm im Stickstoff. Im Bereich zwischen $\pm 50^\circ$ wird eine sehr gute Übereinstimmung erreicht. Die maximale Abweichung zwischen Messung und Simulation beträgt 0,15%.

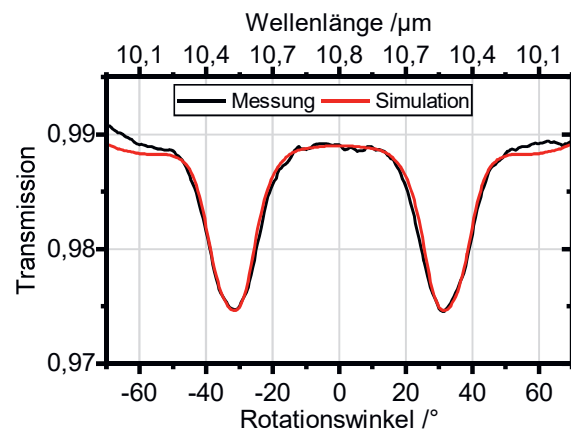


Abb. 6: Vergleich eines gemessenen und simulierten Filterrotations-Transmissionsspektrums für 17 ppm Ethen in Stickstoff.

Experimentelle Ergebnisse

Die Stabilität und Nachweisgrenze des Spektrometers wurden in Langzeitmessungen über einen Zeitraum von 550 h in einer Klimakammer bei einer Temperatur von 25°C untersucht. Innerhalb dieses Zeitraums wurden zwei Konzentrationszyklen zwischen 20 ppm und 200 ppb Ethen in N_2 vermessen und 350 h mit N_2 gespült.

Die jeweiligen Konzentrationsstufen der Zyklen wurden 45 min konstant gehalten. Anschließend wurde für den gleichen Zeitraum mit N_2 gespült, um mögliche Abweichungen in der Baseline erfassen zu können. Die einzelnen Konzentrationsstufen wurden mithilfe einer Gasmischanlage analog zum System von Kneer et al. [13] aus einer Gasflasche mit

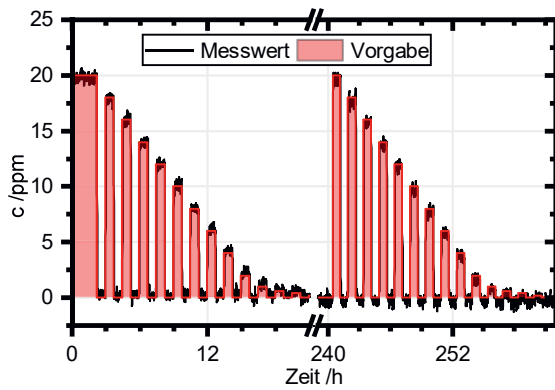


Abb. 7: Transienter Verlauf der bestimmten Ethenkonzentration für zwei Konzentrationszyklen zwischen 20 ppm und 200 ppb Ethen, die im Abstand von 240 h aufgenommen wurden. Die Abweichung zwischen beiden Zyklen beträgt ca. 500 ppb.

100 ppm Ethen bei einem Summenfluss von 0,5 l/min gemischt. Der Aufbau führte zu einer Unsicherheit der bereitgestellten Ethenkonzentration im Bereich zwischen 20 ppb bei 200 ppb Ethen und 400 ppb bei 20 ppm Ethen. Die transienten Signalverläufe der beiden Zyklen sind in Abb. 7 dargestellt. Die jeweils letzten 25 min jeder Konzentrationsstufe wurden gemittelt und in Abb. 8 dargestellt. Aufgrund einer Systemdrift von ca. -55 ppb/d wurden die Daten des zweiten Zyklus für die Darstellung um +550 ppb verschoben. Nach Ausgleich der Drift befindet sich die Abweichung zwischen den beiden Zyklen in der Regel innerhalb der Unsicherheit der Gasmischanlage. Für die Bestimmung der erreichbaren Nachweisgrenze wurde über den Zeitraum, in dem mit Stickstoff gespült wurde, die AllanStandardabweichung [14] berechnet und in Abb. 9 doppelt logarithmisch dargestellt.

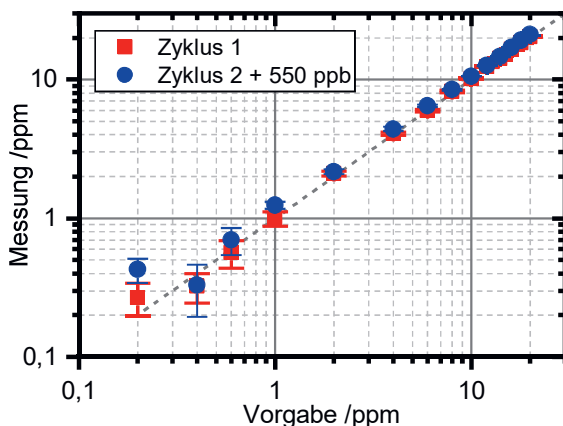


Abb. 8: Auswertung der Konzentrationsstufen des ersten und zweiten Zyklus der Messung aus Abb. 7.

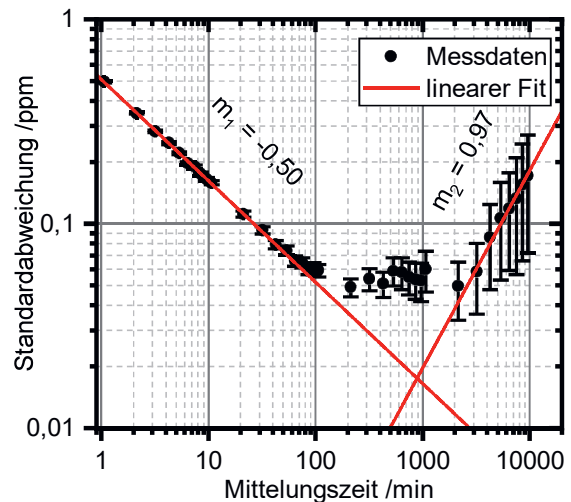


Abb. 9: Darstellung der Allan-Standardabweichung für eine Messzeit von 14,5 Tagen in Stickstoffatmosphäre im Mittelungsbereich zwischen 1 min und 10000 min. Die minimale Standardabweichung beträgt bei einer Mittelungszeit von 213,5 min 48,9 ppb Ethen.

Der Effekt der Signalmittelung ist am Anstieg von -0,5 sehr gut erkennbar. Für eine Mittelungszeit von 213 min wurde eine minimale Standardabweichung von 48,9 ppb Ethen erreicht. Ab einer Mittelungszeit von einem Tag zeigt sich der Effekt der Signaldrift, die zu einem Anstieg von +1 führt. Dies stimmt mit den Beobachtungen des transienten Signals überein. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine Nachweisgrenze von ca. 150 ppb bei einer Mittelungszeit von 213 min ableiten.

Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurde ein Ansatz vorgestellt, die Realisierung kostengünstiger Filterrotationspektrometer für den Nachweis von Ethen mit Komponenten, die auch in NDIR-Sensoren eingesetzt werden, ermöglicht. Die aufgenommenen Spektren wurden mit einem modellbasierten Ansatz ausgewertet. Simulationen zeigten, dass sich die wichtigsten Querempfindlichkeitsgase CO_2 und NH_3 qualitativ und quantitativ erfassen lassen. Dabei war der Einfluss dieser Gase auf die bestimmte Ethenkonzentration vernachlässigbar gering. Mithilfe eines ersten Prototyps, wurde für eine Mittelungszeit von 213 min eine Nachweisgrenze von 150 ppb erreicht. Im Vergleich zum Stand der Wissenschaft wurde die Nachweisgrenze somit um den Faktor 20 verbessert. Über den gesamten Messzeitraum wurde eine Systemdrift von ca. 50 ppb/d ermittelt, was im Vergleich zum Stand der

Wissenschaft eine theoretische Laufzeit von ca. 600 Tagen ermöglicht bevor die Drift die Nachweisgrenze dieser Sensoren erreichen würde. Durch einen optimierten optischen Aufbau in Verbindung mit einer integrierten Elektronik lassen sich die Stabilität des Systems sowie die Nachweisgrenze bei gleichzeitig geringeren Kosten weiter verbessern.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Georg H. Endress Stiftung im Rahmen des InnoSens-Projekts zur Erforschung einer nachhaltigen Lebensmittelproduktion gefördert.

Literaturnachweis

- [1] FAO, Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention, Rome, 2011
- [2] M.L.A.T.M. Hertog et al., "Shelf life modelling for first-expired-first-out warehouse management", *Phil. Trans. R. Soc. A* 372, 20130306 (2014); doi: 10.1098/rsta.2013.0306
- [3] S. Janssen et al., "Ethylene detection in fruit supply chains", *Phil. Trans. R. Soc. A* 372, 20130311 (2014); doi: 10.1098/rsta.2013.0311
- [4] A. Giberti et al., "Monitoring of ethylene for agro-alimentary applications and compensation of humidity effects", *Sensors and Actuators B*, 103, 272-276 (2004); doi: 10.1016/j.snb.2004.04.058
- [5] A. Sklorz et al., "Application of a miniaturised packaged gas chromatography column and a SNO₂ gas detector for analysis of low molecular weight hydrocarbons with focus on ethylene detection", *Sensors and Actuators B*, 180, 43-49 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2011.12.110
- [6] R. Shekarriz und W.L. Allen, "Nanoporous gold electrocatalysis for ethylene monitoring and control", *European Journal of Horticultural Science*, 73, 171-176 (2008)
- [7] E. H. Wahl et al., "Ultra-sensitive ethylene post-harvest monitor based on cavity ring-down spectroscopy", *Opt. Express*, vol. 14 (4), 1637-1684 (2005); doi: 10.1364/OE.14.001673
- [8] J. Fonollosa et al., "Ethylene optical spectrometer for apple ripening monitoring in controlled atmosphere store-houses", *Sens. Actuators B*, vol. 136, pp. 546-554, 2009; doi: 10.1016/j.snb.2008.12.015
- [9] Hildenbrand et al., "A compact optical multichannel system for ethylene monitoring", *Microsyst. Technol.*, vol. 14, 637-644 (2008); doi: 10.1007/s00542-007-0475-1
- [10] Fruit Control Equipments srl, "Storage Values for several horticultural products", www.fruitcontrol.it (2019)
- [11] A. Eberhardt et al., "Advanced White cell design for investigation of ethylene using a nondispersive infrared photometer", *Proceedings IRS²* (2017), 779-782; doi: 10.5162/irs2017/i2.4
- [12] A. Eberhardt, "Filterrotationspektrometer für die Detektion von Ethen", Shaker Verlag (2018); ISBN: 978-3-8440-6394-3
- [13] J. Kneer et al., "Apparatus to characterize gas sensor response under real-world conditions in the lab", *Review of Scientific Instruments* 5, vol. 85, 055006 (2014); doi: 10.1063/1.4878717
- [14] P. Werle et al., "The limits of signal averaging in atmospheric trace gas monitoring by tunable diode laser absorption spectroscopy", *Applied Physics B*, vol. 57 (1993), 131-139; doi: 10.1007/BF00425997