

# NDIR-Photometer zum Nachweis von Ethylen während der Reifung klimakterischer Früchte

André Eberhardt<sup>1</sup>, Sven Rademacher<sup>2</sup>, Jochen Huber<sup>2</sup>, Katrin Schmitt<sup>2</sup>, Marie-Luise Bauersfeld<sup>2</sup>,  
Jürgen Wöllenstein<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Lehrstuhl für Gassensoren, Universität Freiburg,  
Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg, Deutschland;  
andre.eberhardt@imtek.uni-freiburg.de, Telefon: 0761/8857-580*

<sup>2</sup>*Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Heidenhofstr. 8, 79110 Freiburg, Deutschland*

## Zusammenfassung

Die Versorgung der Welt mit Lebensmitteln wird mit steigenden Bevölkerungszahlen immer schwieriger. Gleichzeitig verderben bis zu 40 % der frischen Lebensmittel bevor Sie den Konsumenten erreichen. Eine bessere Überwachung während der Lagerung und des Transports kann diese Verluste erheblich reduzieren. Besonders betroffen sind sogenannte klimakterische Früchte, die nach der Ernte unter Freisetzung von Ethylen nachreifen. Ethylen kann als Indikator für den Reifegrad und bei Beaufschlagung zur gezielten Reifung von Früchten genutzt werden. In dieser Arbeit wird ein photometrischer Ansatz ohne Referenzkanal vorgestellt, der die Anforderungen an Messsysteme für Lagerung und Transport – Langzeitstabilität, Robustheit, Auflösung im ppb-Bereich – erreichen kann. Dazu wird ein Einkanalphotometer mit einem rotierenden Interferenzfilter ausgestattet, was die Abstimmung über eine Absorptionslinie bzw. Absorptionsbande ermöglicht. Es wird ein Simulationsmodell für dieses System vorgestellt und mit Messdaten des zugehörigen Versuchsaufbau validiert. Bei einem optischen Weg von 10 cm wurde eine Nachweisgrenze 101 ppm erreicht.

**Keywords:** Gassensorik, optische Messverfahren, Infrarotsensorik, NDIR, Ethylensensor

## 1. Einleitung

Die Überwachung der Ethylenkonzentration während des Transports bzw. der Lagerung von Früchten ist für deren Qualität von großer Bedeutung [1]. Ethylen ( $C_2H_4$ ) ist ein gasförmiges Pflanzenhormon und neben Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ) das wichtigste Gas für den Reifeprozess klimakterischer Früchte. Die Reifung unterteilt sich in drei Phasen mit unterschiedlichen Ethylenemissionen vom ppb-Bereich in der präklimakterischen Phase (unreife Früchte) bis hin zu 1000 ppm in der klimakterischen Phase (reife Früchte) [2, 3]. Überreife Früchte in der postklimakterischen Phase setzen wieder abnehmende Ethylen-mengen frei. Der Verlauf der Ethylen-konzentration liefert somit Informationen über den Reifegrad der Früchte. Darüber hinaus kann die Reifung durch die gezielte Zuführung von Ethylen gesteuert werden [4].

Bisher werden für den Nachweis kleiner Konzentrationen im Wesentlichen zwei Sensortechnologien eingesetzt. Dazu zählen die Gaschromatographie sowie Systeme auf Basis elektrochemischer Zellen. Beide Technologien ermöglichen den Nachweis im ppb-Bereich,

sind jedoch wartungsintensiv und vergleichsweise teuer.

Im Gegensatz zu diesen chemischen Technologien stellen optische Verfahren eine robuste und vielseitige Alternative dar. Diese Gruppe wird wiederum in aufwendige disperse, z. B. Laser-Spektrometer, und einfache nichtdispersive (NDIR) Sensoren unterteilt. Laserspektroskopische Ansätze haben den Vorteil, dass sie einzelne Linien sehr genau vermessen können und somit äußerst robust sind und Empfindlichkeiten im unteren ppb-Bereich erreichen [5, 6]. Der Nachteil dieser Verfahren sind der komplexe Aufbau und die hohen Kosten für Laser, die im IR-Wellenlängenbereich emittieren. Im Vergleich dazu stellen NDIR-Sensoren eine einfache Alternative dar. Durch den Einsatz breitbandiger thermischer Quellen lässt sich in Verbindung mit einem wellenlängenselektiven Element, z. B. einem Interferenzfilter, die Intensität von breiten Absorptionsbanden bestimmen. Hildenbrand et al. berichten von einem System mit einer Auflösung von ca. 5 ppm basierend auf einer Langwegzelle mit einem thermischen Emitter und einem Vierkanal-detektor [7]. Detektorarrays haben mehrere Nachteile. Zum einen wird bei N

Kanälen die Strahlung pro Messkanal auf  $\frac{1}{N}$  reduziert, zum anderen besteht die Gefahr einer unterschiedlichen Drift zwischen den einzelnen Kanälen, womit der Referenzkanal wirkungslos wird.

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz vorgestellt, der durch Rotation eines Interferenzfilters eine zuverlässige, referenzkanalfreie Erfassung der Ethylenkonzentration mit nur einem Messkanal ermöglicht.

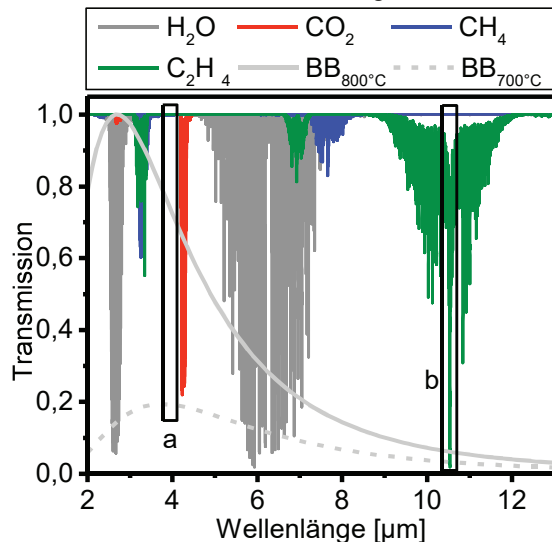


Abb. 1: Darstellung der Transmissionspektren von Wasser (50 %-r. F.), Kohlendioxid (400 ppm) sowie Methan (0.1 %) im Vergleich zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1 %) unter Normalbedingungen für einen optischen Weg von 10 cm. Die beiden markierten Bereiche heben das atmosphärische Fenster (a) und den üblicherweise für Ethylenphotometer genutzten Spektralbereich (b) hervor.

## 2. NDIR-Filterphotometer

Nichtdispersive IR-Sensoren, auch Photometer genannt, zeichnen sich durch ihren äußerst einfachen Aufbau aus. Im Wesentlichen bestehen sie aus einer breitbandigen Strahlungsquelle, z. B. einem thermischen Emitter, einem wellenlängenselektiven Element, einem Bandpassfilter, einer Gasmesszelle mit einer an die Anforderungen angepassten Weglänge und einem Detektor, der über den gesamten Spektralbereich empfindlich ist. Das Messsignal:

$$S_{Det} = \int_{-\infty}^{+\infty} E_Q(\lambda) \cdot T_F(\lambda) \cdot T_G(c, d, p, T) \cdot R_D(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

ergibt sich aus der integrierten Überlagerung der spektralen Verläufe der Emission der Quelle  $E_Q$ , der Empfindlichkeit des Detektors  $R_D$  und den zusammengefassten Verlusten  $V$ , sowie den Transmissionsspektren des Interferenzfilters  $T_F$  und des Gases  $T_G$ , welches wiederum von der Gaskonzentration  $c$ , dem optischen Weg  $d$ , dem Umgebungsdruck  $p$  und der Temperatur  $T$  abhängt. Im Betrieb lässt sich durch die integrale Charakteristik nur mit großem Aufwand ermitteln, ob eine Signaländerung tatsächlich durch eine Gaskonzentrationsänderung oder durch eine Drift einer Komponente hervorgerufen wird. In anderen Aufbauten wird ein zusätzlicher Messkanal außerhalb der Absorptionsbanden beteiligter Gase zur Kompensation von Störungen eingesetzt [8]. Für besonders genaue Messungen ist diese Lösung nicht ausreichend, da Drieffekte in der Transmissionscharakteristik der Filter oder der Empfindlichkeit der Detektorelemente nicht erfasst werden können. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 1 die Transmissionspektren der relevanten Umweltgase H<sub>2</sub>O (50 %-r. F.) und CO<sub>2</sub> (400 ppm), des Zielgases C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1 %) sowie von Methan (CH<sub>4</sub> 0,1 %), ein wichtiges Querempfindlichkeitsgas, aufgetragen. Vergleichend dazu sind die Emissionsspektren eines idealen schwarzen Strahlers für die Temperaturen von 800 °C und 700 °C im Bereich zwischen 2 µm und 13 µm dargestellt. Die Transmissionsbereiche der Gase überlappen im Bereich < 9,0 µm stark. In einem schmalen Bereich um 3,9 µm hat keines der relevanten Gase Absorptionslinien (Bereich a). Deshalb wird dieses sogenannte atmosphärische Fenster häufig für den Referenzkanal genutzt. Für die Detektion von Ethylen bietet sich der Bereich b um 10,5 µm an, da hier kein anderes relevantes Gas Absorptionslinien besitzt. Dieser große spektrale Abstand zwischen beiden Kanälen bedeutet eine zusätzliche Herausforderung, da die meisten Materialien und Komponenten keine konstanten optischen Eigenschaften über einen solch großen Bereich besitzen. Dies betrifft insbesondere die thermische Quelle, die aufgrund des Schwarzkörperspektrums stark abweichende Signalstärken und eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen mit sich bringt.

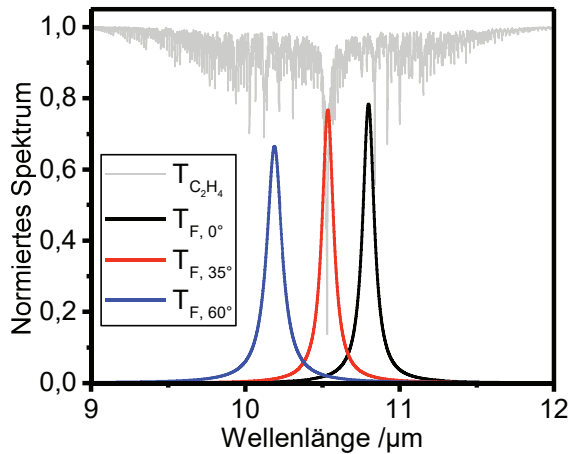


Abb. 2: Darstellung der Transmissionspektren für einen simulierten Filter unter drei Winkeln ( $0^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $60^\circ$ ) im Vergleich zum Transmissionspektrum von Ethylen (0,5%, 10 cm, Normalbedingungen).

### 3. Filterrotation

Der in diesem Beitrag vorgestellte Ansatz ermöglicht die Eliminierung der Probleme des Zweikanalaufbaus durch die spektrale Fokussierung auf den Bereich b. Für dieses Verfahren wird die Winkelabhängigkeit des Transmissionsbereiches von Interferenzfiltern ausgenutzt:

$$\lambda_c(\theta) = \frac{\lambda_{c,0}}{n_{eff}} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta}. \quad (2)$$

Dabei verschiebt sich die Zentralwellenlänge  $\lambda_c$  in Abhängigkeit von der Zentralwellenlänge unter normalem Strahlungseinfall  $\lambda_{c,0}$ , dem effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  und dem Winkel zwischen IR-Strahlung und Filter  $\theta$  mit steigenden Rotationswinkeln zu geringeren Zentralwellenlängen [9]. Gleichzeitig nimmt jedoch die Peaktransmission ab und die Halbwertsbreite zu [10, 11]. In Abbildung 2 wird dieses Verhalten am Beispiel simulierter Transmissionsspektren eines Interferenzfilters mit einer Zentralwellenlänge  $\lambda_{c,0} = 10,8 \mu m$ , einem effektiven Brechungsindex von  $n_{eff} = 2,61$  und einer Halbwertsbreite von  $0,09 \mu m$  für drei Rotationswinkel ( $0^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $60^\circ$ ) dargestellt. Im Vergleich dazu ist das Transmissionsspektrum von Ethylen (0,5%, 10 cm, Normalbedingungen) abgebildet. Es zeigt sich, dass durch die Rotation von  $0^\circ$  auf  $60^\circ$  über den stärksten Absorptionspeak von Ethylen abgestimmt werden kann. Somit sollte sich dieses Verfahren für die referenzkanalfreie Detektion von Ethylen eignen, da die oberen und unteren Winkelbereiche, ähnlich wie bei der TDLS-Spektroskopie, als Referenz genutzt

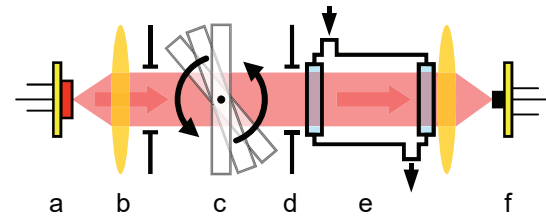


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Sensorprinzips - a: Strahlungsquelle, b: Linse, c: rotierender Filter, d: Blende, e: Flusszelle, f: Detektor.

werden können. Der Aufbau eines Messsystems, das auf diesem Prinzip beruht, ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Strahlung wird zunächst mithilfe einer Linse kollimiert. Dies ist für ausgedehnte Quellen, wie thermische Emitter, nur unter großen Verlusten möglich. Aus diesem Grund muss ein Optimum zwischen Strahlqualität und Strahlungsausbeute gefunden werden, jedoch liegt der Fokus aufgrund der äußerst geringen Intensität im Bereich um  $10,6 \mu m$  zunächst auf der Strahlungsausbeute. Der kollimierte Strahl wird im weiteren Verlauf durch den rotierenden Interferenzfilter und eine Messzelle mit einer zweiten Linse auf dem Detektor abgebildet. Die Messcharakteristik dieses Aufbaus wurde mithilfe der Gleichungen (1) und (2) für den Filter aus Abbildung 2 für Rotationswinkel zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$  für Ethylenkonzentrationen zwischen 0 % und 1 % simuliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Hauptabsorptionslinie bei  $10,53 \mu m$  sehr gut abgebildet werden kann. Die großen Unterschiede zwischen dem Transmissionsspektrum des Gases (grau) und dem zugehörigen simulierten Signal (rot) ergeben sich aus den Unterschieden zwischen der spektralen Breite der Absorptionslinie und des Filters. Das heißt, je schmalbandiger der Filter, desto besser wird die Absorptionslinie bei steigender Empfindlichkeit abgebildet. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Signalstärke mit geringen Filterbandbreiten sehr stark abnimmt. Es muss also analog zur Kollimation ebenso ein Optimum zwischen Signalstärke und Empfindlichkeit ermittelt werden. Zusätzlich ist erkennbar, dass die Signalstärke an den Rändern der Hauptabsorptionslinie nicht das Niveau des reinen Luftsignals erreicht. Grund dafür ist die große Breite der gesamten Absorptionsbande zwischen  $8,5 \mu m$  und  $12,5 \mu m$  (vgl. Abbildung 1). Für die Signalgewinnung bedeutet das eine geringe Verminderung der Empfindlichkeit, da für die spätere Konzentrationsberechnung lediglich das.

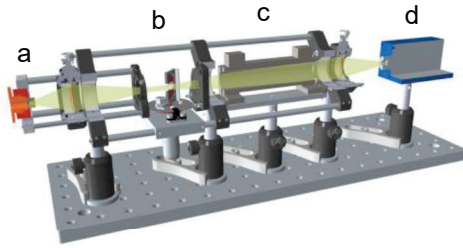


Abb. 4: Optischer Teil des Messaufbaus - a: thermische Quelle, b: Filterrotations-einheit, c: Flusszelle, d: Detektor.

Integral bis zu den Rändern und nicht bis 100 % Transmission genutzt werden kann

#### 4. Messaufbau und Ergebnisse

Basierend auf dem vorgestellten Konzept wurde im Folgenden ein Versuchsaufbau realisiert, um die gewonnenen Simulationsergebnisse experimentell zu überprüfen. Ausblickend soll damit ein Messsystem mit einer Auflösungsgrenze im ppb-Bereich ausgelegt werden. Entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 3 wurde der Aufbau so einfach wie möglich gehalten. Abbildung 5 zeigt eine CAD-Zeichnung des resultierenden optischen Aufbaus. Als Strahlungsquelle kommt ein thermischer Emittor, Hawkeye Technologies IR-30, zum Einsatz. Dieser erlaubt auf einer Emissionsfläche von  $1,8 \times 1,8 \text{ mm}^2$  eine Temperatur von ca.  $925^\circ\text{C}$  mit einem NiCr-Filament (a). Direkt hinter der Strahlungsquelle befindet sich ein optischer Chopper, der die IR-Strahlung für den Einsatz hochempfindlicher Lock-In-Technik moduliert. Abweichend zu den Simulationen wird die Quelle mit einer ZnSe-Linse ( $f = 25 \text{ mm}$ ) auf den Filter (b) abgebildet, um einen größtmöglichen Anteil der Strahlung zu sammeln. Durch die divergente Einstrahlung kommt es zu einer leichten Vergrößerung der Halbwertsbreite, die aufgrund der schwachen Strahlungsintensität toleriert werden kann [11, 12]. Der verwendete Filter hat eine Zentralwellenlänge von  $\lambda_{c,0} = 10,54 \mu\text{m}$ . Er liegt somit fast direkt auf der Absorptionslinie, weshalb die Simulation aus Abbildung 4 nicht direkt nachgestellt werden kann. Die Rotation mit einer Drehzahl von  $1,7 \text{ 1/min}$  wird über einen Schrittmotor mit integriertem Getriebe erzeugt (Faulhaber 1524-V-6-35-15/8-900:1). Danach wird die Strahlung durch eine Messzelle (c) mit einem optischen Weg von  $10 \text{ cm}$  geführt und mittels einer zweiten ZnSe-Linse ( $f = 50 \text{ mm}$ ) auf einen gekühlten Photoleiter (PVM1-3TE, d) abgebildet. Das Detektorsignal wird anschließend verstärkt und

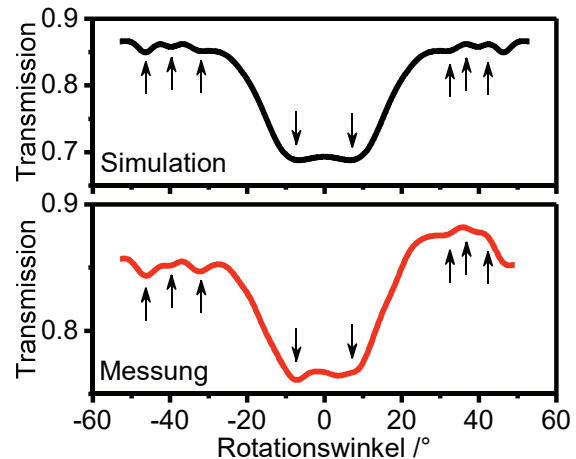


Abb. 5: Vergleich von Simulation und Messung für eine Ethylenkonzentration von 9500 ppm.

mit einem Lock-In-Verstärker (PE 7265) vermessen. Durch die kontinuierliche Rotation des Filters wird die Zentralwellenlänge zunächst von kleinen Wellenlängen, d. h. großen Rotationswinkeln, in Richtung der Maximalwellenlänge, bei  $0^\circ$  und wieder zu geringen Wellenlängen verschoben. Das Ergebnis einer solchen winkelabhängigen Transmissionsmessung ist in Abbildung 6 exemplarisch für eine Konzentration von 0,95 % Ethylen im Vergleich zur zugehörigen Simulation dargestellt. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Simulation sehr gut mit der Messung übereinstimmt. Alle markanten Punkte der Simulation, markiert durch Pfeile, können in der Messung wiedergefunden werden.

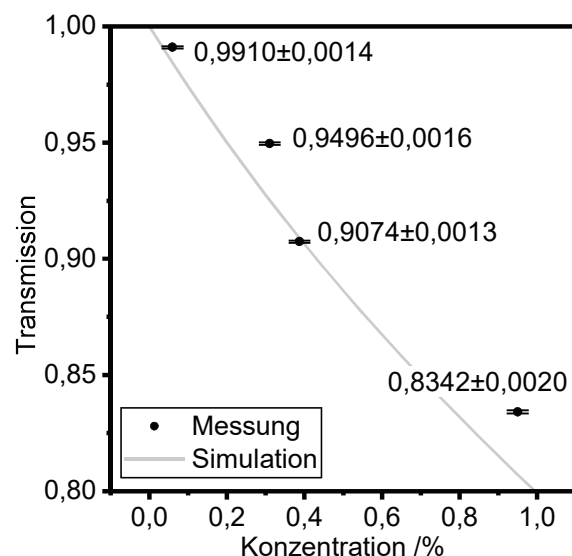


Abb. 6: Gemessene, integrale Transmission in Abhängigkeit der Ethylenkonzentration im Vergleich zur Simulation.



Für die Bewertung der erreichbaren Auflösung, wurde für vier Konzentrationen (0,95 %, 0,39 %, 0,31 %, 0,06 %) jeweils die integrale Transmission ermittelt. Die Unsicherheit der Transmission ( $3\sigma$ ) wurde über die Fehlerfortpflanzung berechnet, wobei die Unsicherheit der beiden Signale in Luft- und Ethylenatmosphäre aus je 10 Einzelmessungen berechnet wurden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 7 zusammen mit den in der Simulation gewonnen Daten dargestellt. Aufgrund der geringen Messunsicherheit wird eine Auflösung von 100 ppm erreicht.

## 5. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Beitrag wurde ein selbstreferenzierendes NDIR-Messsystem, basierend auf rotierenden Interferenzfiltern vorgestellt. Dazu wurde zunächst ein Modell für die Simulation erstellt. Mittels der Simulationen konnte gezeigt werden, dass das konzipierte Verfahren, entsprechend seiner spektralen Charakteristik besonders gut für die Messung von Ethylen geeignet ist. Ein Interferenzfilter mit einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_{c,0} = 10,8 \mu\text{m}$  und einem effektiven Brechungsindex von  $n_{\text{eff}} = 2,61$  ist am besten für eine vollständige Abbildung der zentralen Absorptionslinie bei  $10,5 \mu\text{m}$  geeignet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Aufbau mit einem optischen Weg von 10 cm zur experimentellen Validierung der Simulationsergebnisse realisiert. Messungen mit dieser Versuchsanordnung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen. Aus der ermittelten Messunsicherheit ergibt sich eine Auflösungsgrenze von 100 ppm Ethylen in Luft. Ausblickend lässt sich mit einer Multireflektionszelle zur Verlängerung des optischen Weges [13] in Kombination mit einer integrierten Elektronik eine Auflösung im ppb-Bereich erreichen und somit der gesamte typische Konzentrationsbereich für die Reifung von klimakterischen Früchten abdecken.

## 6. Danksagung

Wir danken der Georg H. Endress Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

## 7. Quellenverzeichnis

- [1] J. Gustavsson, et al., *Global Food Losses and Food Waste* (2011); ISBN 978-92-5-107205-9
- [2] S. Janssen, et al., *Phil. Trans. R. Soc. A* 372 (2014); doi: 10.1098/rsta.2013.0311
- [3] R. Jedermann, et al., *Sensors and Actuators A* 132 (2006), 370-375; doi: 10.1016/j.sna.2006.02.008

- [4] M. E. Saltveit, *Postharvest Biology and Technology* 15 (1999), 279-292; doi:10.1016/S0925-5214(98)00091-X
- [5] E. H. Wahl, *Opt. Express* 14 (2006), 1673-1684; doi: 10.1364/OE.14.001673
- [6] S. Schilt, *Applied Physics B* 95 (2009), 813-824; doi 10.1007/s00340-008-3306-x
- [7] J. Hildenbrand, et al., *Microsystem Technology* 14 (2008), 637-644; doi: 10.1007/s00542-007-0475-1
- [8] S. Hartwig, et al., *Proc. SPIE* 5836 (2005), 452-460; doi: 10.1117/12.608615
- [9] X. Baillard, et al., *Optics communications* 266 (2006), 609-613; doi: 10.1016/j.optcom.2006.05.011
- [10] P. H. Lissberger, et al., *J. Opt. Soc. Am.* 49 (1959), 121-125; doi: 10.1364/JOSA.49.000121
- [11] P. H. Lissberger, et al., *J. Opt. Soc. Am.* 49 (1959), 126-130; doi: 10.1364/JOSA.49.000126
- [12] M. Petitdidier, *Appl. Opt.* 22 (1983), 1797-1799; doi: 10.1364/AO.22.001797
- [13] D.R. Glowacki, et al., *Applied Optics* 46 (2007), 7872-7883; doi: 10.1364/AO.46.007872