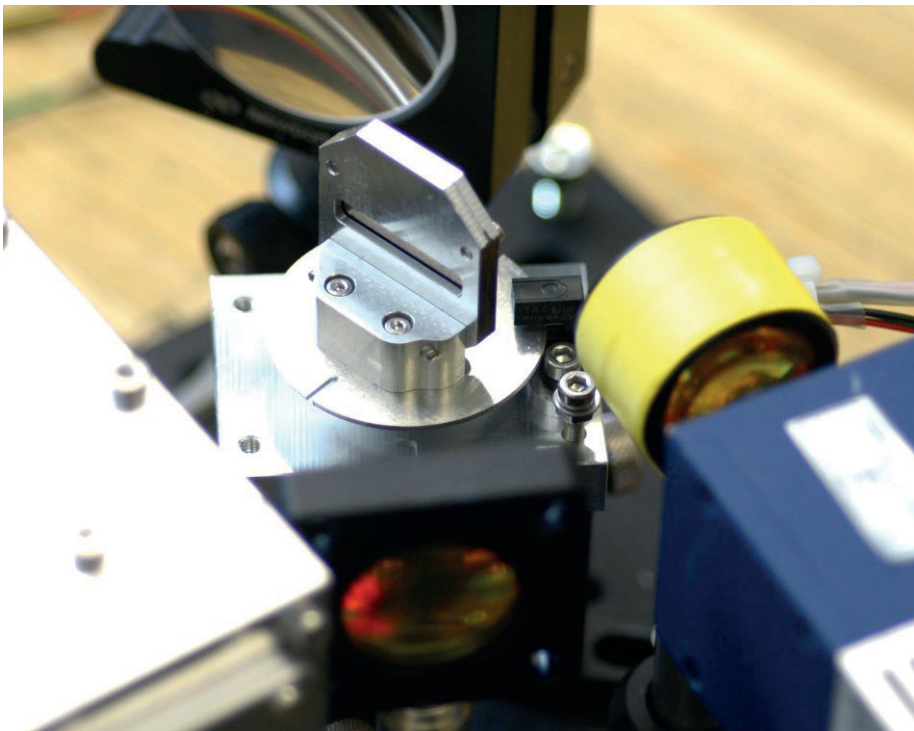


**André Eberhardt**

## **Filterrotationsspektrometer für die Detektion von Ethen**



**IMTEK, Universität Freiburg**

**Gas Sensors**

**Vol. 5**

# **Filterrotationsspektrometer für die Detektion von Ethen**

vorgelegt von

**André Eberhardt**

Genehmigte Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der  
Technischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
im Breisgau

**Adresse**

Professur für Gassensoren  
Institut für Mikrosystemtechnik  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Georges-Köhler-Allee 102  
79110 Freiburg

**Dekan**

Prof. Dr. Oliver Paul

**Referenten**

Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein  
Prof. Dr. Gerald Urban

**Datum der Disputation**

30.07.2018

**Titelseite**

Fotografie des entwickelten Spektrometers

Gas Sensors  
herausgegeben von Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein

Volume 5

**André Eberhardt**

**Filterrotationsspektrometer  
für die Detektion von Ethen**

Shaker Verlag  
Aachen 2018

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6394-3

ISSN 2566-8552

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Kurzzusammenfassung

Die Verschwendung von Lebensmitteln ist seit vielen Jahren auf einem zu hohen Niveau. Für leicht verderbliches Obst und Gemüse gehen bis zu 50 % der Ernte verloren. Durch die Überwachung des Zustands der Früchte in der Lieferkette oder in Fruchtlagern können diese Verluste deutlich reduziert werden. Für klimakterische Früchte wie Äpfel oder Bananen sind Ethenemissionen ein wichtiger Indikator für den Reifezustand. Durch die Erfassung des Reifezustands können neuartige Lagerhaltungs- oder Transportverfahren entwickelt werden. Die Nachweisgrenze des Stands der Technik für kostengünstige optische NDIR-Sensoren reicht für Ethen bis in den niedrigen zweistelligen ppm-Bereich, zu wenig für die meisten Fruchtsorten.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine Methode für die Verbesserung der Nachweisgrenze und Stabilität von optischen Ethensensoren ohne den einfachen und kostengünstigen Aufbau der NDIR-Sensoren grundsätzlich zu ändern. Durch einen rotierenden Interferenzfilter, können Absorptionsbanden von IR-aktiven Gasen spektral untersucht und ausgewertet werden. Dafür wurde ein Simulationsmodell aufgestellt und die Auswirkungen ausgewählter Parameter auf das Spektrum untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde eine effiziente Langwegzelle mit einem optischen Weg von 4 m, einer Eingangsfeldblendengröße von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , einer numerischer Apertur von 0,126 sowie einem Zellvolumen von 350 ml entwickelt.

Diese Messzelle wurde zusammen mit der entwickelten Filterrotationseinheit in einen Spektrometeraufbau integriert und im Labor charakterisiert. Die gemessenen Spektren konnten durch das aufgestellte Simulationsmodell mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus approximiert werden, wodurch sich die Nachweisgrenze auf 308 ppb um den Faktor 9,3 im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte. Gleichzeitig konnte die mittlere Systemdrift auf ca.  $-0,2 \text{ ppb/h}$  um den Faktor 26 für eine Messung mit einer Dauer von 263 h reduziert werden. Die untersuchte Methode ist somit grundsätzlich für die Optimierung der Lagerhaltung und des Transports geeignet.



# Abstract

Food losses are a great challenge for mankind. For perishable foods such as fruit and vegetables, up to 50 % of the harvest is wasted. By monitoring the condition of fruit in fruit warehouses or in the supply chain, these losses can be reduced significantly. For climacteric fruits such as apples or bananas ethylene emissions are an important indicator of ripeness. New storage or transport methods can be developed by recording the state of ripeness. The state of the art for the detection limit of low-cost optical NDIR sensors is in the low two-digit ppm range, not enough for most fruit species.

This work describes a method for improving the detection limit and stability of optical ethylene sensors without changing the simple and cost-effective design of NDIR-sensors fundamentally. A rotating interference filter, which is also used in NDIR sensors, allows absorption bands of IR-active gases to be spectrally investigated and evaluated. A simulation model for a rotating filter spectrometer was developed and the effects of selected parameters on the resulting spectrum were investigated. Based on these results, an efficient long path cell with an optical path of 4 m, an input field aperture size of  $5 \times 5 \text{ m}^2$ , a numerical aperture of 0.126 and a cell volume of 350 ml was developed. This cell is particularly suitable for thermal light sources because a comparatively large part of the radiation can be transmitted through the cell.

The measuring cell was integrated into a spectrometer setup together with the developed filter rotation unit and was characterized in the laboratory. The measured spectra could be approximated by a Levenberg-Marquardt algorithm using the simulation model, which improved the detection limit to 308 ppb by a factor of 9.3 in comparison to the state of the art. At the same time the mean concentration drift was reduced to -0.2 ppb/h by a factor of 26 for a 263 h measurement. The studied method is therefore suitable for the improvement of the processes in fruit storages or in the supply chain.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Bedeutung von Ethen</b>	<b>5</b>
2.1	Bildung von Ethen im Yang-Zyklus . . . . .	7
2.2	Ablauf der Fruchtreifung . . . . .	9
2.3	Wirtschaftliche Nutzung . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Stand der Wissenschaft</b>	<b>13</b>
3.1	Chemische Sensoren . . . . .	13
3.2	Optische Sensoren . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>21</b>
4.1	Wellenoptik . . . . .	21
4.2	Optische Langwegzellen . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Klassische NDIR-Filterfotometer</b>	<b>35</b>
5.1	Simulationsmodell . . . . .	35
5.2	Betrachtungen zu Störgrößen . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Filterrotationsspektrometer</b>	<b>51</b>
6.1	Eigenschaften von Interferenzfiltern . . . . .	52
6.2	Filterrotationsspektren . . . . .	60
6.3	Auswertung von Filterrotationsspektren . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Hocheffiziente optische Langwegzelle</b>	<b>81</b>
7.1	Anforderungen an die Messzelle . . . . .	81
7.2	Optimiertes White-Zellendesign . . . . .	86

<b>8 Filterrotationsspektrometer</b>	<b>97</b>
8.1 Filterrotationseinheit . . . . .	97
8.2 Strahlengang im optischen System . . . . .	99
8.3 Elektronik und Signalverarbeitung . . . . .	107
<b>9 Charakterisierung des Spektrometers</b>	<b>113</b>
9.1 Messaufbau . . . . .	113
9.2 Kalibrierung . . . . .	115
9.3 Bestimmung der Auflösungsgrenze . . . . .	119
9.4 Einfluss ausgewählter Störquellen . . . . .	125
9.5 Diskussion . . . . .	136
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
<b>Anhang</b>	<b>157</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>163</b>
<b>Publikationen</b>	<b>169</b>
<b>Danksagung</b>	<b>171</b>