

Evaluatie MacView[®] Ethyleen Analyser

Voor gebruik in tuinbouw-settings

Ir. J.A. Verschoor

Maart 2009

Rapport nr. 1025

Colofon

Inhoudsopgave

1 Inleiding	3
2 Methoden	4
3 Resultaten en discussie	6
4 Conclusies	12

Titel	Evaluatie MacView® Ethyleen Analyser
Auteur	Ir. J.A.Verschoor
AFSG nummer	1025
ISBN-nummer	
Publicatiedatum	Maart 2009
Vertrouwelijk	Ja
OPD-code	
Goedgekeurd door	Dr. Ir. H.P.Peppelenbos

Agrotechnology and Food Sciences Group
P.O. Box 17
NL-6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 475 024
E-mail: info.afsg@wur.nl
Internet: www.afsg.wur.nl

© Agrotechnology and Food Sciences Group

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system of any nature, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publisher. The publisher does not accept any liability for inaccuracies in this report.



Het kwaliteitsmanagementsysteem van Agrotechnology and Food Sciences Group is gecertificeerd door SGS International Certification Services EESV op basis van ISO 9001:2000.

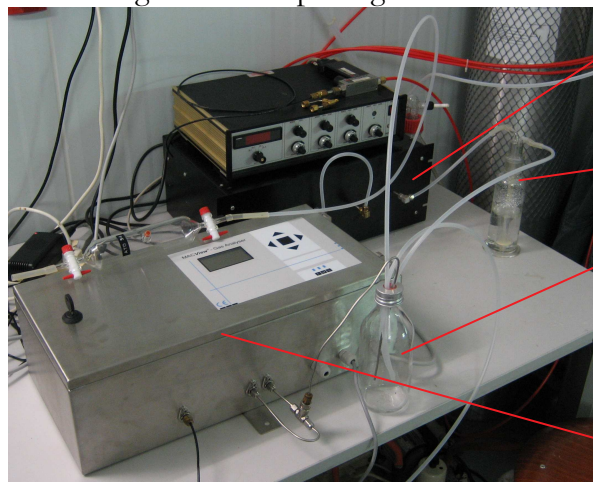
1 Inleiding

De MacView[®] Ethyleen Analyser is een meetapparaat ter bepaling van ethyleenconcentraties in lucht. Om te kunnen oordelen of deze analyser geschikt is om betrouwbaar ingezet te kunnen worden in tuinbouwsettings zoals koelcellen of Controlled Atmosphere bewaarcellen (CA, ULO), is bij AFSG, onderdeel van Wageningen UR, een onafhankelijke screening gedaan van de nauwkeurigheid en stabiliteit van het apparaat onder een range van omstandigheden zoals die in de tuinbouwpraktijk kunnen voorkomen. De evaluatie is uitgevoerd in 2007 - 2009. In de laatste fase zijn door producent Environmental Monitoring Systems BV (EMS) enige technische ontwikkelingen doorgevoerd gericht op optimalisatie voor gebruik in tuinbouwsettings. Zo is naast de oorspronkelijke analyser (zoals momenteel in gebruik in de bollenbewaring) met range 0-2000 ppb een model ontwikkeld met een range van 0-100 ppm speciaal voor toepassing in de fruitbewaring.

2 Methoden

Om na te gaan of de sensor voldoende gevoelig is voor het meten van ethyleen en of het onderscheidend vermogen voldoende is voor detectie van ethyleen onder de in bewaarcellen voorkomende condities (verschillen in relatieve luchtvochtigheid, Controlled Atmosphere condities, kruisgevoeligheid etc.) zijn een aantal tests uitgevoerd in de periode 2007 - 2009.

De analyzers zijn steeds onder strikt gecontroleerde omstandigheden getest. De signalen van de analysers zijn regelmatig vergeleken met ethyleenmetingen op een geijkte gaschromatograaf (GC) en werd met gecertificeerde ijkgasen gewerkt. Door een softwarematig aangestuurd regelsysteem waarbij m.b.v. mass-flow controllers zuurstof, koolzuurgas, stikstof en ethyleen in gecontroleerde hoeveelheden gemend kunnen worden, is via een gaswasfles (om de mengsels al dan niet te bevochtigen) het testgas aangevoerd in een fles van ca 1,5 l via een septum. Door dit septum is ook de monsteraanvoer voor de MacView[®] Ethyleen Analyser verzorgd. Daarnaast is ook een afvoerslang door het septum gevoerd om overdruk te voorkomen.



gasmengsysteem levert mengsels van ethyleen/zuurstof/CO₂/stikstof, programmeerbaar, regeling met mass-flow controllers

gaswasfles ter bevochtiging van het droge gas uit gasflessen

monsterfles het te meten gas stroomt in een fles met septum (>200 ml/min) met daarin de aanzuigleiding van de MacView + slang voor uitloop overdruk. Dit beperkt overdruk en zo kunnen tevens eenvoudig monsters tbv GC-metingen genomen worden

MacView ethyleen analyser

Meetopstelling met MacView[®] ethyleen analyser gekoppeld aan gasmengsysteem

De gebruikte flowrate was 1000-2500 ml per minuut, tenminste ruim 3 x de aanzuigsnelheid van de analyser om het aanzuigen van “valse lucht” uit te sluiten. De gehele opstelling is geplaatst in een temperatuurgeregelde koelcel, die bij de meeste experimenten ingesteld was op 20°C. Regelmatig is de ethyleenconcentratie in de monsterfles met septum bepaald door met een injectiespuit van 2,5 ml een monster te nemen en dit vervolgens met de GC te analyseren.

Gevoeligheid, responstijd

De minimale detectiegrens voor ethyleen is bepaald in schone lucht met verschillende concentraties ethyleen tot ca. 2 ppm. Door toedienen van oplopende en teruglopende concentraties zijn geheugeneffecten bepaald. Door middel van puls toedieningen is de responstijd en regeneratietijd bepaald.

Interferentie met omgevingsfactoren

Het effect van veranderingen van overige omgevingsfactoren (T, RV, CO₂, O₂) op de respons en selectiviteit van de sensor is bepaald in een omgeving met ca. 1000 ppb ethyleen (20 ppm bij de tests met de 0-100 ppm range analyzer). Ook hier is door middel van puls toedieningen de responstijd en regeneratie tijd bepaald. Na de experimenten is de ethyleengevoeligheid van de sensor in schone lucht opnieuw bepaald.

Variabelen:

- O₂: reeks van 0 - 21%
- CO₂: reeks van 0 - 10%
- T: temperatuurprofielen tussen 0 en 40°C
- RV: bij lage (droog gas, < 10%) en hoge (via gaswasfles, >95%) RV

Kruisgevoeligheden

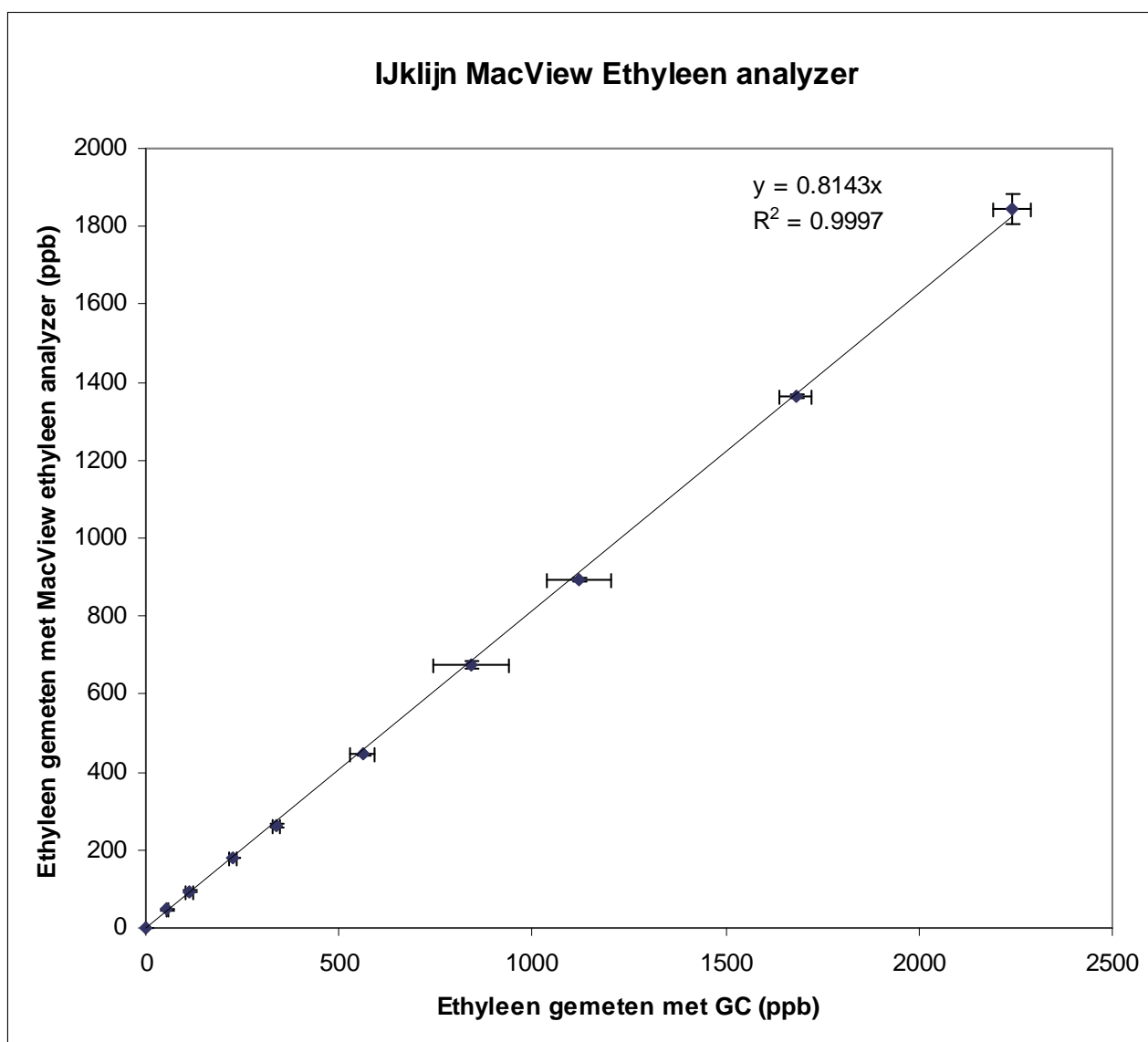
Daarnaast zijn nog enkele tests uitgevoerd om een indruk te krijgen van de kruisgevoeligheid met andere stoffen die in fruitbewaarcellen kunnen voorkomen. Hierbij is specifiek gekeken naar alcohol (ethanol), wat bij zowel bij rottingsprocessen maar ook o.i.v. laag zuurstof door fermentatie al dan niet gewenst in een bewaaromgeving kan voorkomen. Door een reeks lage concentraties ethanol toe te voegen aan de gaswasfles zijn verschillende concentraties ethanol aan de gasstroom toegevoegd. Door de ethanolconcentratie in de monsterfles te bepalen met een daartoe bestemde gaschromatograaf en dit te vergelijken met de uitlezing van de analyser is bepaald in hoeverre ethanol de ethyleenmeting verstoort.

Ook is een korte test gedaan met aromatische appels waarbij gekeken is naar de kruisgevoeligheid van de analyser in een dergelijk complex mengsel. Hiervoor zijn ca. 15 kg appels in een 70 l container gedaan die vervolgens met 1 l/min doorstroomd werd vanuit het gasmengstelsel. De uitstromende lucht is vervolgens weer via een monsterfles naar de analyser geleid.

3 Resultaten en discussie

Gevoeligheid en nauwkeurigheid

In de geteste range tot ca. 2500 ppb (=2,5 ppm) ethyleen geeft de MacView Ethyleen Analyser een uitstekende lineaire respons (zie grafiek). De detectiegrens van de gebruikte gaschromatograaf is ca. 15 ppb. De analyser bleek ook lagere concentraties te kunnen meten, de betrouwbaarheid hiervan kon dus helaas met onze apparatuur niet bepaald worden. Dit betekent dat de analyser een detectiegrens heeft die lager ligt dan 15 ppb, hetgeen zonder meer uitstekend



is te noemen.

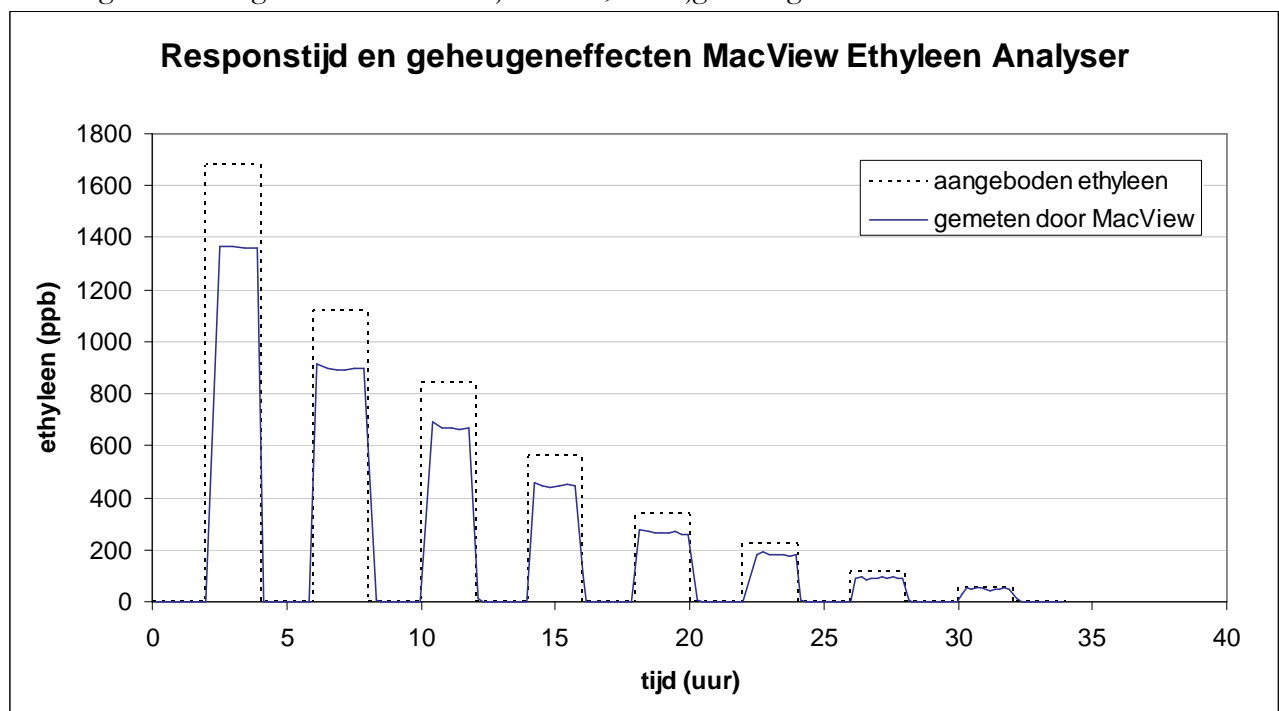
De afwijking in de door de analyser aangegeven waarden en de door de ethyleengaschromatograaf bepaalde waarden zijn het gevolg van de kalibratie-instellingen van de analyser. Gezien het lineaire verloop van de respons is dit geen probleem maar een kwestie van

een kleine aanpassing van de instellingen van de analyser, zie ook punt 13 van de conclusies over de uitstekende stabiliteit van de kalibratie. Aangezien de kalibratie-instellingen van de MacView Ethyleen Analyser in de loop van de testperiode grotendeels niet gewijzigd zijn, is de afwijking tussen aangeboden en gemeten concentraties soms ook in volgende grafieken zichtbaar. Bij een laatste test was de kalibratie-instelling correct, waarna de overeenstemming tussen meetwaarden van gaschromatograaf en analyser vrijwel volledig 1 op 1 was.

De spreiding tussen metingen van een zelfde concentratie is vergelijkbaar aan de hier gebruikte GC-apparatuur ter evaluatie van de analyser (%standaarddeviatie < 1%).

Responstijd en geheugeneffecten

De MacView Ethyleen Analyser geeft geen continue meetsignaal. Het apparaat zuigt continu aan en analyseert eens in de 10-15 minuten een monster. Dit lijkt de belangrijkste beperking in de responstijd. Na een sterke wisseling in ethyleenconcentratie reageert de sensor direct bij de eerstvolgende meting en is dan behoorlijk stabiel, zie bijgaande grafiek.

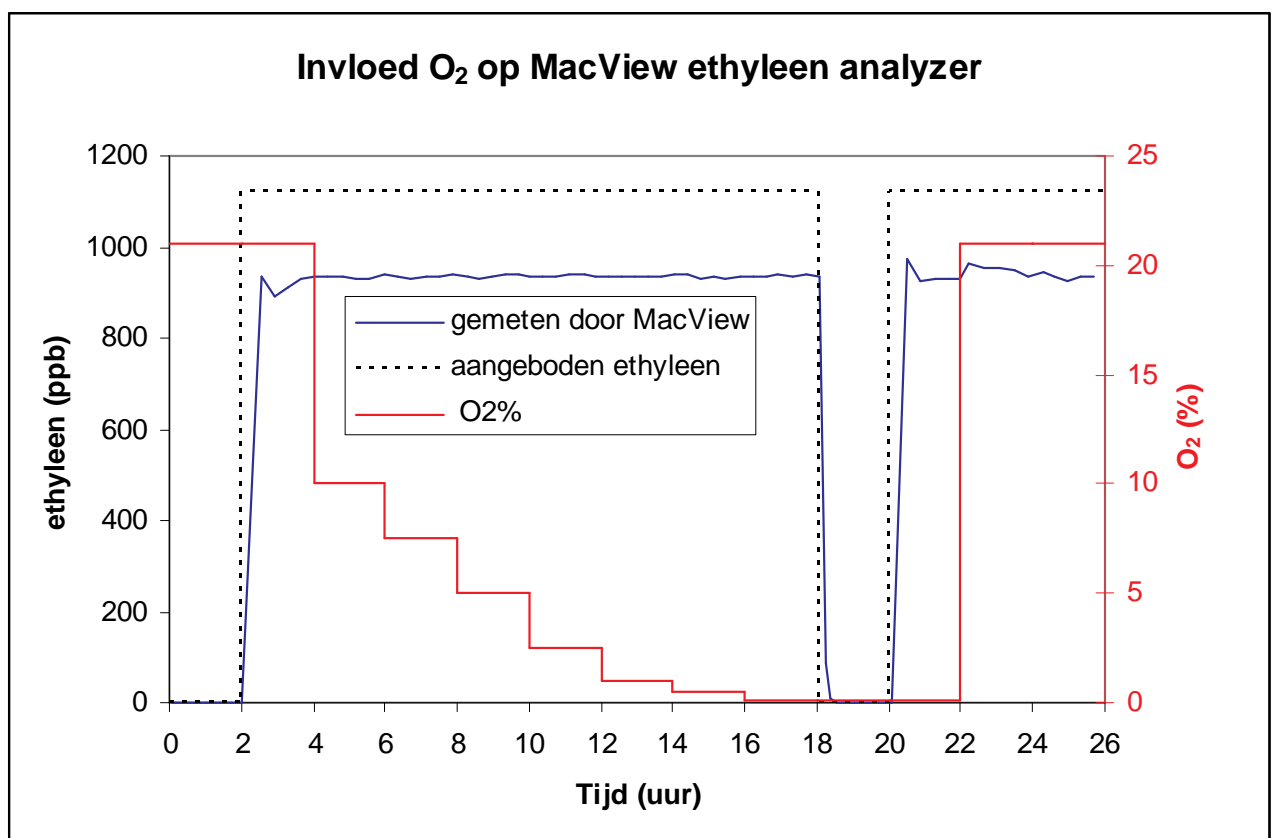


Zoals ook in deze grafiek te zien is, is hier ethyleen aangeboden aan de sensor in pulsen van 2 uur afgewisseld met steeds 2 uur schone lucht. De aangeboden concentraties in dit voorbeeld daalden van ca. 1700 naar 50 ppb. De analyser volgt dit patroon vrijwel exact. Ook bij langere perioden blootstelling aan dezelfde concentratie (dagen) geeft de analyser een zeer stabiel signaal. Bij eerder geteste andere ethyleensensoren bleek dat vaak lange herstelperioden vereist waren om na een sterke concentratiewisseling weer tot een stabiel signaal te komen (lastige zg. geheugeneffecten), of van “driften” ofwel langzaam verlopen van het signaal. Bij deze analyser is daar echter geen sprake van. Zelfs na maanden gebruik blijkt de respons reproduceerbaar.

Invloed zuurstof (O₂), koolzuurgas (CO₂), relatieve vochtigheid (RV) en temperatuur

Omdat in bewaarcellen de omstandigheden qua zuurstof, koolzuurgas, RV en temperatuur nogal uiteen kunnen lopen, is het van belang om te weten of deze variabelen een betrouwbare ethyleenmeting door de analyser kunnen beïnvloeden of verstoren. Met name in Controlled Atmosphere cellen zoals bijvoorbeeld in gebruik in de fruitbewaring is vaak sprake van een sterk verlaagd zuurstofgehalte en een verhoogd koolzuurgasgehalte.

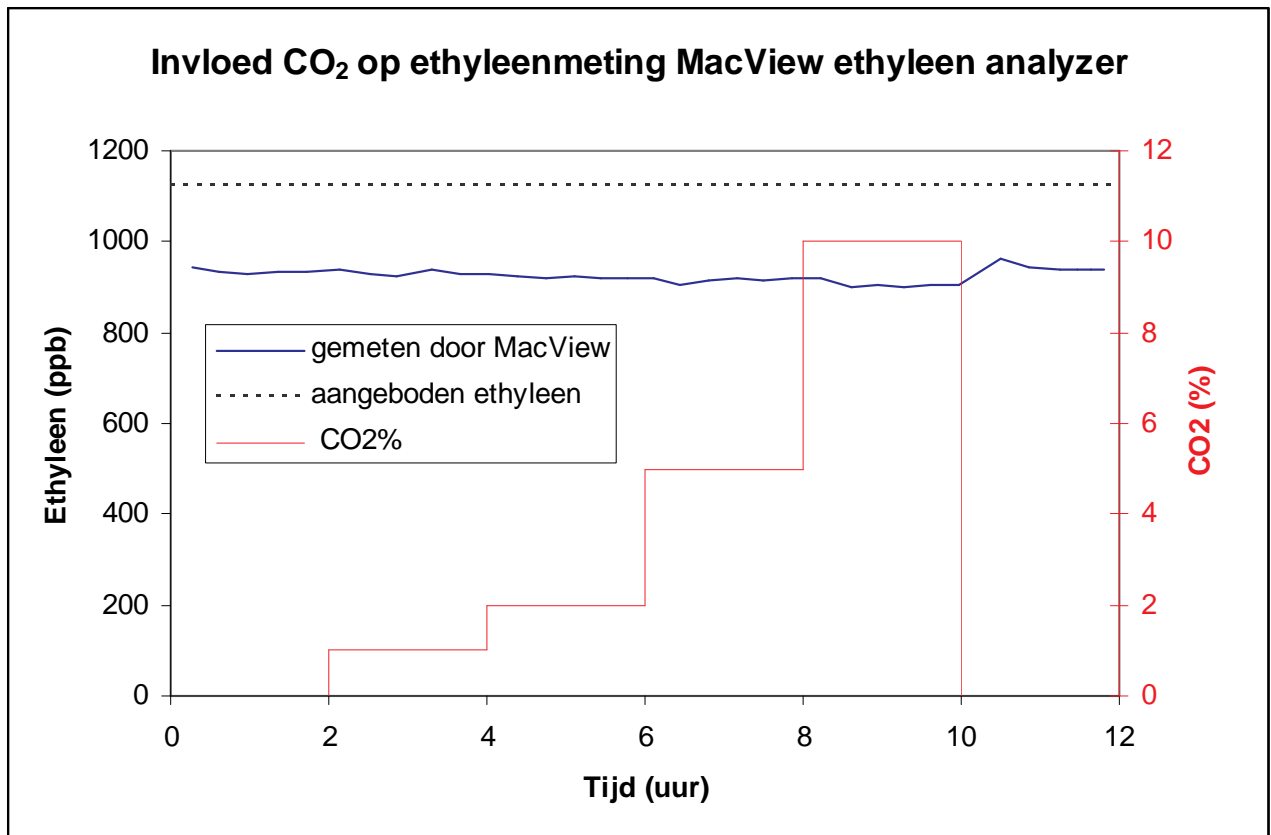
In bijgaande grafiek is te zien dat het aanbieden van ethyleen aan de analyser niet merkbaar beïnvloed wordt door zuurstofconcentraties in de range van 21 en lager: het signaal blijft stabiel.



Als na 18 uur de ethyleenconcentratie plots verlaagd wordt naar 0 is dat ook direct te zien in de respons van de analyser, terwijl wijzigingen in het zuurstofgehalte niet of nauwelijks leiden tot een verandering van de analyser-meting.

Voor CO₂ is een dergelijke test uitgevoerd met concentraties van 0 tot 10%. Hier is wel sprake van een lichte gevoeligheid: bij 10% CO₂ ligt de respons van de analyser ca. 3,5% lager dan bij 0% CO₂. Omdat het echter maar een lichte gevoeligheid betreft en in de praktijk de koolzuurgasgehalten gedurende bijvoorbeeld bewaring in de meeste gevallen niet hoger zijn dan 4% en bovendien vrij stabiel, hoeft deze geringe gevoeligheid geen enkel beletsel te zijn voor

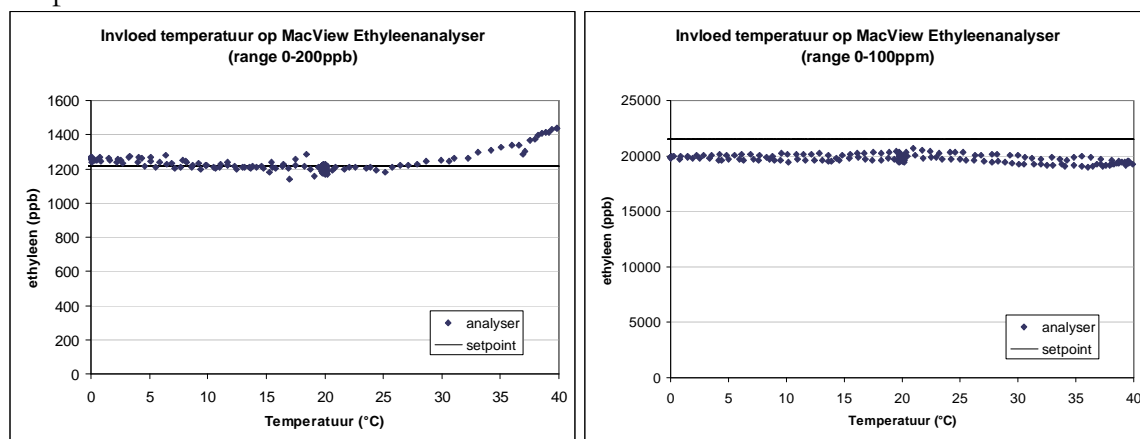
toepassing van de analyser in dergelijke tuinbouwsettings. Bijgaande grafiek illustreert hoe beperkt de invloed van CO₂ is, het is niet erg duidelijk te zien.



Temperatuur

Variatie in omgevingstemperatuur van de sensor heeft nauwelijks invloed op de werking van de MacView® Ethyleen Analyser. In vergelijking met metingen bij constante temperatuur neemt de spreiding van de meetwaarden wel toe van < 1% naar >2%.

Bij hogere omgevingstemperaturen dan 28 °C loopt de temperatuur van het interne sensorblok op waardoor de meting van de lage range analyzer (0-2000 ppb) wel sterk kan toenemen (+ 13% bij 40°C). Bij de analyzer met range 0-100ppm bleek dit niet van invloed. Aandacht voor correcte plaatsing van de analyzer qua omgevingstemperatuur en/of verhoging van de temperatuur van het sensorblok zijn mogelijkheden om in de praktijk probleemloos te kunnen meten bij hogere temperaturen dan 28°C.



In bijgaande grafieken zijn de effecten van verscheidene temperatuurprofielen tussen 0 en 40°C verzameld. De meeste metingen zijn bij 20°C uitgevoerd, zodat dit direct een beeld geeft van de spreiding in meetwaarden bij constante temperatuur.

Relatieve vochtigheid

Door tests te doen met zowel zeer droog gas (direct uit gasflessen) en dit al dan niet via een gaswasfles naar de analyser te leiden is geëvalueerd in hoeverre de RV het meetresultaat beïnvloedt.

De Relatieve vochtigheid van het te meten gas heeft geen meetbare invloed op de meetwaarden van de MacView® Ethyleen Analyser. Metingen bij RV > 95% en < 10% gaven identieke resultaten. In tuinbouwsettings, waar meestal (veel) kleinere schommelingen in RV plaatsvinden, zijn dus geen beperkingen voor het gebruik van de analysers te verwachten.

Kruisgevoeligheid Ethanol

Door een reeks lage concentraties ethanol toe te voegen aan de gaswasfles zijn verschillende concentraties ethanol aan de gasstroom toegevoegd. Door de ethanolconcentratie in de monsterfles te bepalen met een daartoe bestemde gaschromatograaf en dit te vergelijken met de uitlezing van de analyser is bepaald in hoeverre ethanol de ethyleenmeting verstoort.

De MacView[®] Ethyleen Analyser vertoont zeer beperkte kruisgevoeligheid voor ethanol. Tot 1 ppm ethanol is geen beïnvloeding meetbaar, bij 10 ppm ethanol geeft de 0-2000 ppb range versie een toename van 6% bij 1 ppm ethyleen. De versie met range 0-100 ppm laat geen beïnvloeding zien van meting van 20 ppm ethyleen als 10 ppm ethanol wordt bijgemengd. In de praktijk liggen de ethanolconcentraties vrijwel altijd veel lager dan 1 ppm, zodat van deze geringe kruisgevoeligheid geen problemen te verwachten zijn voor wat betreft het meten van ethyleen.

Kruisgevoeligheid Appels

Ook is een korte test gedaan met aromatische appels (cv Kanzi) waarbij gekeken is naar de kruisgevoeligheid van de analyser in een dergelijk complex mengsel. Hiervoor zijn ca. 15 kg appels in een 70 l container gedaan die vervolgens twee weken met 1 l/min doorstroomd werd vanuit het gasmengsysteem. De uitstromende lucht is vervolgens weer via een monsterfles naar de analyser geleid. Hoewel de uitstromende lucht een duidelijk ruikbaar appelaroma had, bleek dit geen enkele merkbare extra respons op de analyser te geven. Ook toevoeging van extra ethyleen werd correct gemeten. In deze situatie was dus geen sprake van meetbare kruisgevoeligheid en werd de ethyleenconcentratie steeds correct bepaald door de analyser.

Meten in tuinbouwsettings

De tests met verschillende relevante gehalten aan zuurstof, CO₂, verschillende relatieve vochtigheden, alcohol, aromatische appels en de eerste praktijkervaringen laten zien dat probleemloos meten in tuinbouwsettings zonder verstoring door deze complexe gasmatrix prima mogelijk is.

Het is echter niet geheel uit te sluiten dat in specifieke gevallen toch kruisgevoeligheid voor met name zeer hoge doseringen vluchtige verbindingen kan optreden. Denk dan met name aan verstoringen bij het gebruik van spuit- of bestrijdingsmiddelen, gebruik van overdoses aan reinigingsmiddelen etc. Bij normaal gebruik in de praktijk zullen deze kruisgevoeligheden geen rol van betekenis spelen, maar hoge doseringen agressieve stoffen kunnen de analyser ook beschadigen. De fabrikant adviseert daarom bij het gebruik van hogere (ruikbare) concentraties reinigings- of spuitmiddelen met de fabrikant vooraf contact op te nemen of de analyser tijdelijk uit te schakelen. Specifieke gassen kunnen al wel als afwijkend gedetecteerd worden (bv. Actellic, bestrijding bollenmijt, dit kan zelfs een spoelcyclus triggeren ter bescherming van de analyser). Bij nieuwe afwijkende toepassingsgebieden of onzekerheid over meetwaarden kan een verificatiemeting met GC uitsluitel geven of er ook in deze specifieke situaties zuiver gemeten kan worden.

4 Conclusies

Uit deze evaluatie volgen bijgaande bevindingen:

1. In mengsels van zuivere stikstof, zuurstof en CO₂ heeft de MacView[®] Ethyleen Analyser een lineaire respons in de range van 0 tot 2500 ppb en een detectiegrens lager dan de GC (<15 ppb). Daarbij is de spreiding tussen metingen van een zelfde concentratie vergelijkbaar aan de hier gebruikte GC-apparatuur ter evaluatie van de analyser (< 1% standaarddeviatie).
2. De MacView Ethyleen Analyser geeft geen continue meetsignaal. Het apparaat zuigt continu aan en analyseert eens in de 10-15 minuten een monster. Dit is de belangrijkste beperking in de responstijd. Na een sterke wisseling in ethyleenconcentratie reageert de sensor direct bij de eerstvolgende meting en is dan snel stabiel. Er is geen sprake van “geheugeneffecten”.
3. De MacView[®] Ethyleen Analyser geeft ook bij langere perioden blootstelling aan dezelfde concentratie (weken, maanden) een zeer stabiel signaal. Er is niet of nauwelijks sprake van verloop van het signaal (drift). Zelfs na maanden gebruik blijkt de respons reproduceerbaar.
4. Zuurstof (O₂) in de range van 21 tot 0 % heeft geen merkbare invloed op de respons van de MacView[®] Ethyleen Analyser.
5. Koolzuurgas (CO₂) in de range van 0 tot 10 % heeft een zeer beperkte invloed op de respons van de MacView[®] Ethyleen Analyser. Tot 5% CO₂ wordt de ethyleenmeting niet meetbaar beïnvloed. Bij 10 % CO₂ is de respons op ca. 1 ppm ethyleen ongeveer 3,5% lager dan zonder CO₂. Omdat het echter maar een lichte gevoeligheid betreft en in de praktijk de koolzuurgasgehalten gedurende bijvoorbeeld CA-bewaring in de meeste gevallen niet hoger zijn dan 4% en bovendien vrij stabiel, hoeft deze geringe gevoeligheid geen enkel beletsel te zijn voor toepassing van de analyser in dergelijke tuinbouwsettings.
6. De Relatieve vochtigheid (<10 - >95%RV) van het te meten gas heeft geen invloed op de respons van de MacView[®] Ethyleen Analyser.
7. Er werd geen interactie tussen zuurstof, CO₂, RV en temperatuur onderling op de meetwaarden waargenomen.
8. De MacView[®] Ethyleen Analyser vertoont zeer beperkte kruisgevoeligheid voor ethanol. Bij 1 ppm ethanol is geen beïnvloeding meetbaar, bij 10 ppm ethanol geeft de 0-2000 ppb range versie een toename van 6% bij 1 ppm ethyleen. De versie met range 0-100 ppm laat geen beïnvloeding zien van meting van 20 ppm ethyleen als 10 ppm ethanol wordt bijgemengd. In de praktijk liggen de ethanolconcentraties vrijwel altijd veel lager dan 1 ppm, zodat van deze geringe kruisgevoeligheid geen problemen te verwachten zijn voor wat betreft het meten van ethyleen.

9. Uit de hier uitgevoerde test met appels is niet gebleken dat de duidelijk ruikbare aromastoffen afkomstig van de appels de ethyleenmeting door de MacView[®] Ethyleen Analyser beïnvloeden. De eerste meetervaringen in praktijk Controlled Atmosphere-cellen met Conference-peren laten een identiek beeld zien.
10. De tests met verschillende relevante temperaturen, zuurstofgehalten en CO₂-concentraties, relatieve vochtigheden, alcohol, aromatische appels en de eerste praktijkervaringen laten zien dat probleemloos meten in tuinbouwsettings zonder verstoring door de daar heersende omstandigheden prima mogelijk is.
11. De MacView[®] Ethyleen Analyser is voorzien van diagnostische software die in foutmeldingen genereert als er een meettechnisch probleem is (bv. obstructie van de monsterleiding, overrange, toepassing van Actellic, etc.) hetgeen de praktische betrouwbaarheid sterk vergroot.
12. De MacView[®] Ethyleen Analyser is eenvoudig in gebruik, kan direct op de meest gangbare regel-/besturingssystemen aangesloten worden en kan ook direct externe apparatuur schakelen. Meetgegevens worden ook in de MacView[®] Ethyleen Analyser zelf opgeslagen en kunnen met bijgeleverde software eenvoudig gevolgd of uitgelezen worden.
13. Regelmatige kalibratie door gebruikers is niet nodig vanwege de langdurige stabiliteit. De leveranciers van ethyleen-ijkgasmengsels leveren een analysecertificaat met een nauwkeurigheid van +/- 5%. In deze tests is ook gecertificeerd ijkgas van EMS en AFSG onderling vergeleken. Het onderlinge verschil was soms 8% en daarmee veelal de belangrijkste bron van afwijkingen tussen meetwaarden van de analyzers en GC. Indien hiervoor gecorrigeerd werd bleek het verschil tussen GC en analyzers steeds zeer beperkt (<2%).

Eindconclusie:

De MacView[®] Ethyleen Analyser is uitstekend geschikt om in tuinbouwsettings toegepast te worden voor meting van ethyleen