

Entwicklung einer neuartigen photoakustischen Bodensonde für Kohlenstoffdioxid

Johannes Kapp^{1,3}, Christian Weber^{1,3}, Julian Brozon², Helmer Schack-Kirchner², Jürgen Wöllenstein^{1,3}

¹Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, 79110 Freiburg

²Universität Freiburg, Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen – UNR, 79104 Freiburg

³Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Georges-Köhler-Allee 301, 79110 Freiburg

Zusammenfassung

Zur Erfassung quantitativer Daten über die CO₂-Konzentrationen im Waldboden wurden photoakustische CO₂-Sensoren entwickelt. Diese Sensoren wurden unter besonderem Focus auf schnelle Ansprechzeit, kompakte Bauweise und Robustheit konzipiert und nutzen die Zweikammer-Photoakustik-Technologie. Dazu wurden FEM-Simulationen in den Bereichen Raytracing, Akustik und Diffusion durchgeführt. Das Sensormodul ist in einer Sonde mit einem Durchmesser von 19 mm integriert, um minimalinvasive Messungen in verschiedenen Bodentiefen durchführen zu können. Die Sonde ist robust, gegen Flüssigkeiten und Partikel abgedichtet und bietet eine Auflösung von 1 ppm im Messbereich von 0 bis 50 000 ppm.

Keywords: Indirekte Zweikammer-Photoakustik, Kohlenstoffdioxid CO₂, Bodensonde, Messlanze, Waldboden, Bodenatmung

Motivation

Zersetzungsprozesse und Wurzelatmung verursachen Kohlenstoffdioxid-(CO₂)-Flüsse zwischen dem Waldboden und der Atmosphäre. Quantitative Daten zu unterirdischen CO₂-Konzentrationen und zur Diffusivität des Bodens ermöglichen die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Bodenatmung und dem oberirdischen Stressniveau der Pflanzen. Die Bodenatmung R_{soil} ist der CO₂-Fluss zwischen Boden und Atmosphäre. Diese setzt sich zusammen aus der autotrophen Atmung R_{SA}, welche aus dem Pflanzenstoffwechsel von Blättern und Wurzeln herrührt. Und der heterotrophen Atmung R_{SH} aus der Zersetzung akkumulierter Biomasse (siehe Abb. 1). Die neuen Messdaten werden dazu beitragen, skalierbare empirische oder mechanistische Funktionen der unterirdischen CO₂-Produktion und Emission (durch Atmung) zu liefern, die deren Rolle im Kohlenstoffhaushalt des Ökosystems beschreiben [1]. Dazu soll die natürliche unterirdische CO₂-Konzentration über die Jahreszeiten hinweg gemessen werden. Zur Ermittlung der Diffusivität des Bodens erfolgt eine Injektion eines definierten Volumens von 100 % CO₂ in einem definierten Abstand zur Sonde. Die Diffusivität ergibt sich rechnerisch aus der Zeit, die vergeht, bis das Gas von der Sonde gemessen wird. Dafür

bedarf es einer hinreichend kurzen Ansprechzeit des Sensors.

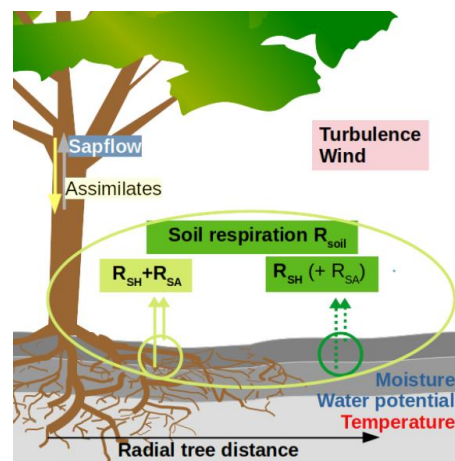


Abb. 1: Bodenatmung ist der CO_2 -Austausch zwischen Boden und Atmosphäre. Sie besteht aus autotropher und heterotropher Atmung [1].

Die CO₂-Bodensonde Vaisala GMP343 gilt als Stand der Technik für Anwendungen im Boden. Sie ist für den Zweck zertifiziert und im Rahmen von ECOSENSE bereits im Einsatz – weist jedoch aufgrund ihrer langen Ansprechzeit und ihrer Größe Nachteile und Einschränkungen

auf. Für die Diffusivitätsabschätzung reagiert sie zu langsam und ihre Installation im Boden erfordert Aushubarbeiten, wodurch das zu untersuchende System zerstört wird. Deshalb werden schnelle, kleine und robuste CO₂-Sensoren auf Basis der Zweikammer-Photoakustik entwickelt (Abb. 2). Die Photoakustik ist ein weit verbreitetes, selektives infrarotspektroskopisches Messverfahren, das zur Messung von IR-aktiven Gasen in geringen Konzentrationen eingesetzt wird. Dies stellt einen neuen Ansatz in der Bodenmesstechnik dar und bietet potenziell hohe Empfindlichkeiten bei relativ geringem Energiebedarf und kompakten Abmessungen für minimalinvasive Installation [2, 3]. Photoakustische Sensoren sind zudem unempfindlich gegenüber Feuchtigkeitsschwankungen, und mögliche Störungen durch Temperaturänderungen lassen sich leicht mithilfe eines integrierten Temperatursensor als Referenz kompensieren.

Messprinzip

Der photoakustische (PA) Effekt wurde 1880 von Alexander Graham Bell entdeckt. Er beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlungsenergie durch das untersuchte Medium und deren Umwandlung in kinetische Energie der Moleküle. Diese führt zu einem Druckanstieg im absorbierenden Medium. Wird die anregende Strahlungsquelle nun moduliert, breitet sich im Medium eine thermische Druckwelle aus, die man als Schall mit einem Mikrofon messen kann. Die Schallfrequenz entspricht der Modulationsfrequenz der anregenden Strahlungsquelle. Die Amplitude des akustischen Signals ist direkt proportional zur Anzahl der absorbierenden Moleküle. Dadurch werden präzise Messungen von Gaskonzentrationen möglich [3]. Die durch ein Medium transmittierte Lichtintensität I wird durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben. Sie nimmt entlang des Weges z exponentiell ab gemäß

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot n \cdot z), \quad (1)$$

wobei I_0 die einfallende Strahlung, n die Teilchenanzahl des Zielgases und σ der Wirkungsquerschnitt des absorbierenden Moleküls ist [5]. Beim Zwei-Kammer-Prinzip, auch indirektes Prinzip genannt, bildet die erste Kammer den optischen-/ Absorptionspfad. Die erste Kammer ist nach außen hin geöffnet und durch eine Membran stellt sich diffusiv die Umgebungskonzentration ein. Je höher die CO₂-Konzentration ist, desto stärker wird gemäß Gl. (1) die Intensität der Strahlung abgeschwächt. Die zweite Kammer dient als photoakustischer Detektor. Sie ist durch ein aufgelötetes entspiegeltes Siliziumfenster (Si) hermetisch verschlossen und

zu 100 % mit dem Zielgas CO₂ gefüllt. Durch ein integriertes Mikrofon wird der PA-Effekt technisch nutzbar gemacht. Das Messprinzip ist somit invers und ähnelt dem eines Nichtdispersiven Infrarotsensors (NDIR), jedoch mit einer höheren Empfindlichkeit und intrinsischen Selektivität ohne zusätzlichen optischen Filter durch den photoakustischen Detektor.

Zur optischen Anregung von CO₂ bei 4,3 µm Wellenlänge wird die *nanoplus Mid-Infrared LED 4300* verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2 dargestellt.

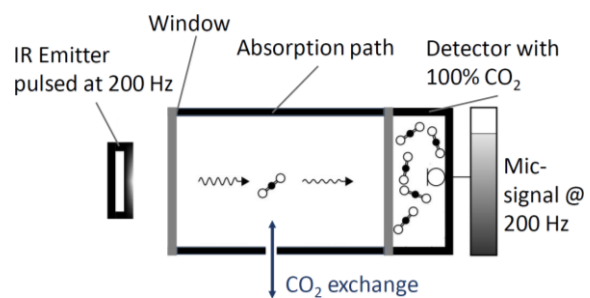


Abb. 2: Inverses Messprinzip bei der indirekten Zweikammer-Photoakustik. Die Messstrahlung des Emitters wird im Absorptionspfad proportional zur Umgebungskonzentration abgeschwächt. Die verbleibende Strahlungsintensität wird im Detektor photoakustisch gemessen. Das Signal ist invers-proportional zur CO₂-Konzentration.

Simulation

Die simulationsbasierte Kopplung von Raytracing, Strahlungsabsorption und Akustik in COMSOL Multiphysics bildet die gesamten photoakustischen Effekte ab. Ausgewertet wird die Höhe des akustischen Drucks (Schalldruck) im Detektor. Die *Thermoviscous Acoustic* Schnittstelle ist für diese Art von Anwendung gut geeignet,

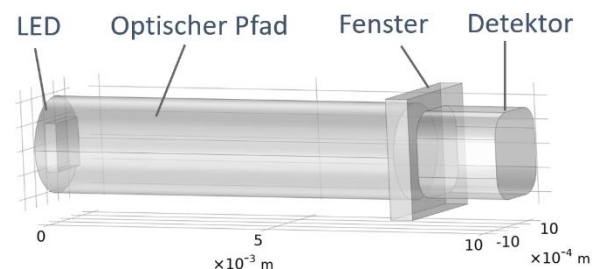


Abb. 3: Aufbau und Geometrie des COMSOL-Modells

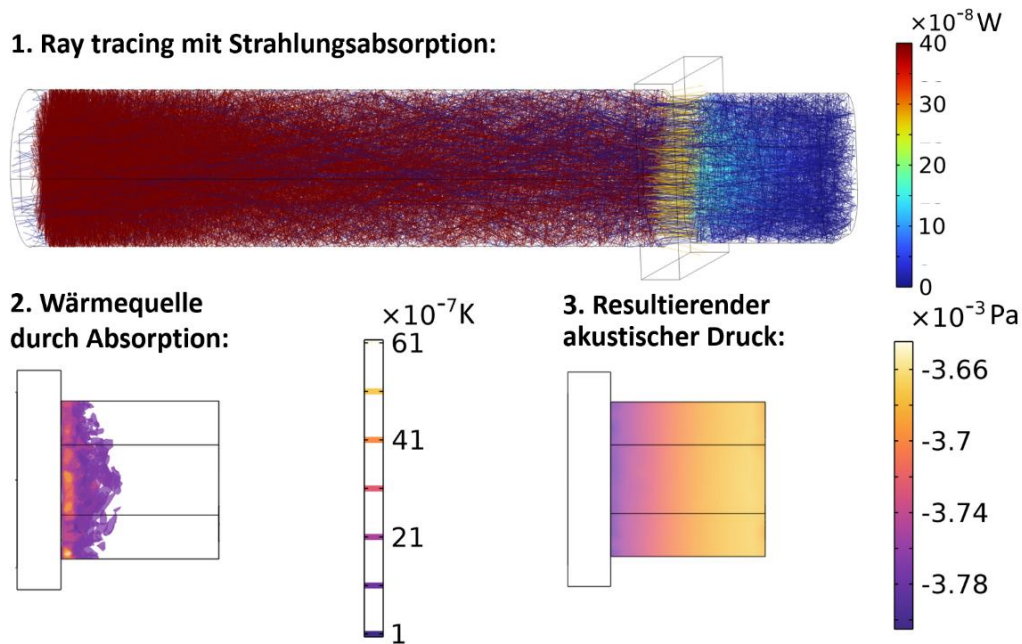


Abb. 4: Schritte der gekoppelten COMSOL-Simulation: (1) Ray Tracing mit Strahlungsabsorption und die daraus resultierende Wärmeverteilung (2) als Quelle für die akustische Anregung. (3) Der daraus resultierende akustische Druck bei 200 Hz als Maß für das Sensorsignal.

da sie die vollständigen linearisierten Navier-Stokes-Gleichungen für ein kompressibles Fluid einschließlich der Energiegleichung löst.

Abb. 3 zeigt, wie der Aufbau des Sensors in die Geometrie eines COMSOL-Modells überführt wurde. Modelliert wurden ausschließlich jene Komponenten, welche eine optische und / oder akustische Relevanz haben. Angefangen beim LED-Chip (1×1) mm, welcher in den verspiegelten optischen Pfad mit einer Länge von 8 mm hineinragt. Das 0,5 mm dicke Si-Fenster trennt die erste Kammer vom Detektorvolumen ($1,8 \times 1,8 \times 1,8$) mm. In letzterem wird ein Absorptionskoeffizient von 10^3 m^{-1} eingestellt, der dem von reinem CO_2 bei 1 bar und 20°C im Linienzentrum der $4,3 \mu\text{m}$ -Bande nachempfunden ist. Mithilfe der gekoppelten Simulation lassen sich verschiedenste optische oder geometrische Parameter variieren und der damit einhergehende Einfluss auf den akustischen Druck im Detektor, der als Maß für das Signal des realen Sensors steht, auswerten. Abb. 4 visualisiert die einzelnen Simulationsschritte. Angefangen mit Ray Tracing (1). Dabei treten 500 einzelne Strahlen mit einer optischen Gesamtleistung von 1 mW in zufälliger Richtung aus der Oberfläche des nachgebildeten LED-Chips aus. Die Farbe der einzelnen Strahlen ist ein Maß für die Intensität. Sie wandelt sich von initial rot zu blau, wenn Strahlungsenergie aufgrund von Absorption verloren geht. Beim Durchgang der Strahlen durch das Si-Fenster geht bereits ein Teil der Intensität verloren, was sich in einem Farbwechsel zu orange

wiederspielt. Im Detektorvolumen zeigt sich, dass die Intensität bereits nach Submillimeter- bis Millimeter-Weglängen stark zusammenbricht, also praktisch „sofort“ absorbiert wird und sich die Strahlen blau färben. Einige Strahlen werden in die erste Kammer rückreflektiert. Das daraus resultierende Wärmebild (2) bestätigt, dass die Energie direkt hinter dem Fenster dissipiert wird. Der resultierende akustische Druck (3) kann als Maß für Optimierung der Optik bzw. Geometrie herangezogen werden.

Detektor

Die Erkenntnisse aus den Simulationen haben zu einem Detektordesign beigetragen, bei dem die Tiefe der Kavität gemäß der „raschen“ Absorption bei Weglängen im Submillimeterbereich auf 0,7 mm festgelegt wurde.



Abb. 5: Aufgebauter photoakustischer Detektor, hier mit Kupferröhrchen zur Befüllung mit dem Zielgas CO_2

Abb. 5 zeigt den aufgebauten photoakustischen Detektor, bestehend aus einem vergoldeten Gehäuse mit Glasdurchführungen für die elektrische Kontaktierung des integrierten MEMS-Mikrofons *SPV1840LR5H* von *Knowles*. Oben ist ein am Rand metallisiertes Si-Fenster aufgelötet. Das Gehäuse ist mit angelöteten Kupferröhrchen ausgestattet. Über diese kann das Zielgas CO_2 eingefüllt werden. Das relativ weiche Kupfer kann mit einer Rundzange gequetscht und zusätzlich durch Verlöten der Enden hermetisch verschlossen werden. Alternativ ist zur Befüllung das Auflöten des Fensters direkt unter CO_2 -Atmosphäre möglich. Nach der Befüllung mit CO_2 wurde der Detektor spektral charakterisiert. Dazu wurde er in ein FTIR *Brüker Vertex V80* eingebaut. Abb. 6 zeigt das Fourier-transformierte Signal des Detektors in Abhängigkeit der Wellenlänge. Dabei zeigt sich die für CO_2 charakteristische Absorptionsbande um $4,3\ \mu\text{m}$ Wellenlänge und somit die intrinsische Selektivität des Detektors auf das Zielgas.

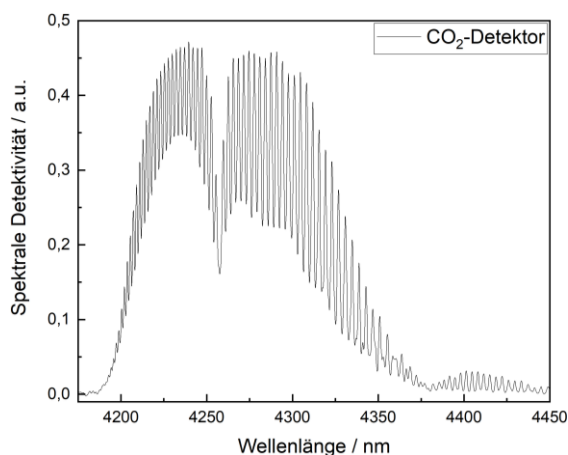


Abb. 6: Die spektrale Detektivität des photoakustischen Detektors gemessen mit FTIR-Spektrometrie. Die Schmalbandigkeit der Detektivität verspricht eine hohe Selektivität auf das Zielgas CO_2 .

Sensoraufbau

Abb. 7 zeigt den Aufbau des Sensormoduls, welches um weitere Module oder Rohre mit M17 Innen- bzw. Außengewinden zu einer lanzenförmigen Sonde erweitert werden kann. Besonderes Augenmerk bei der Entwicklung lag auf einer kurzen Ansprechzeit. Für eine schnelle diffusive Befüllung wurde das innere Gasvolumen klein gehalten. Gleichzeitig sollte die „aktive“ Membranfläche außen groß sein und das Gas über Drainagekanäle effektiv nach innen zur Messstrecke geleitet werden. Eine

Membran kann außen über den Drainagen aufgebracht werden. Abb. 8 veranschaulicht die innenliegende Geometrie, mit den sechs Entlüftungsöffnungen, die die Drainagen und den 8 mm langen optischen Pfad miteinander verbinden.

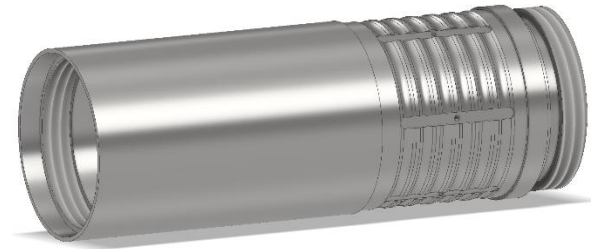


Abb. 7: Einzelnes Sensormodul. Radiale Drainagekanäle führen das Gas zu sechs Entlüftungsöffnungen, die mit der Messstrecke im Inneren verbunden sind.

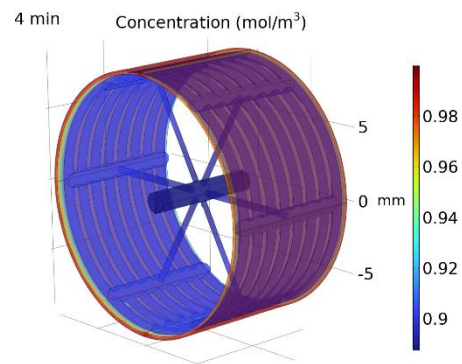


Abb. 8: Veranschaulichung der innenliegenden Geometrie. Die Diffusionssimulation zeigt die Konzentration in den Drainagen und Entlüftungsöffnungen zum optischen Pfad.

Zur Abschätzung der Ansprechzeit des Sensors wurde mittels COMSOL Multiphysics eine Simulation der Diffusion durchgeführt. An der Außenfläche der Sonde wurde eine initiale Konzentration von $1\ \text{mol/m}^3$ festgelegt und im inneren Volumen eine Konzentration von null angenommen. Bei der Materialauswahl für einen Filter bzw. eine Membran sollte nach Möglichkeit auf PTFE – weit verbreitetes Filtermaterial – verzichtet werden, da es sich um eine schwer abbaubare Chemikalie handelt. Deshalb wird zunächst Silikon (PDMS) evaluiert, da es im Vergleich zu anderen Polymeren eine relativ hohe selektive Durchlässigkeit für CO_2 aufweist. Abb. 9 zeigt das simulierte zeitliche Verhalten der relativen Konzentration auf der Messstrecke ohne Filter sowie mit einem 0,25 mm dicken Silikonfilter mit einer Diffusionskonstante von $D = 6,88 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}$ (Literaturwert

[6]). Ohne Filter wird eine T_{90} -Ansprechzeit von einer halben Minute beobachtet. Mit dem Silikonfilter erhöht sich die Ansprechzeit auf ca. 4 Minuten. Dies wäre für eine langfristige Konzentrationsmessung über die Jahreszeiten hinweg ausreichend. Allerdings würde es zu lange dauern, die Diffusionsrate des Bodens anhand der Reaktionszeit nach einer externen Injektion von reinem CO_2 in den Boden zu schätzen, weshalb derzeit weitere Membranen untersucht werden.

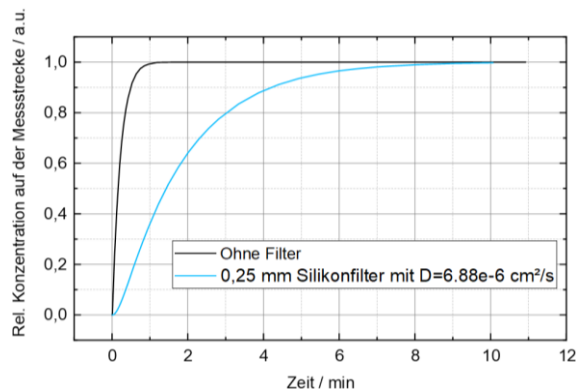


Abb. 9: Simulation der diffusiven Befüllung der ersten Kammer (optischer Pfad / Messstrecke) als Maß für die Ansprechzeit des Sensors.

Für eine Labormessung wurden LED und Detektor in ein Sensormodul aus Aluminium (wie in Abb. 7) integriert.

Messergebnis

Über Massenflussregler wurden unterschiedliche CO_2 -Konzentrationsstufen eingestellt, um den Sensor zu beaufschlagen. Reines CO_2 wurde entsprechend mit Stickstoff N verdünnt.

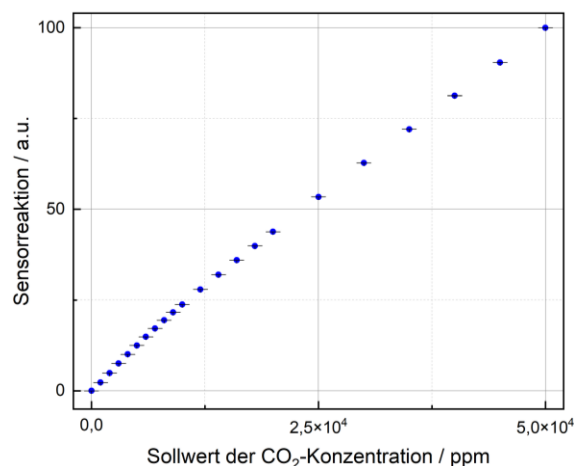


Abb. 10: Sensorreaktion auf unterschiedliche CO_2 -Konzentrationen von null bis 50 000 ppm.

Der Sensor wurde in einem geschlossenen Gehäuse vom Messgas bei einem Gesamtfluss von 1 L/min umströmt. Der Sensor wurde betrieben mit der Lock-in Zeitkonstante von 1 s, der LED-Modulationsfrequenz von 200 Hz und dem LED-Strom von 100 mA. Abb. 10 zeigt die Sensorreaktion für die beaufschlagten Konzentrationsstufen von null bis 50 000 ppm. Die Fehlerbalken zeigen die jeweilige Standardabweichung des Sensorsignals.

Fazit

Die Photoakustik verhilft zu einer robusten, kompakten und empfindlichen CO_2 -Boden-sonde. Mit einem Messbereich von null bis 50 000 ppm deckt der Sensor den relevanten Messbereich für die Anwendung ab. Die gesamte Prozesskette kann mit COMSOL Multiphysics simuliert und besser verstanden werden. Die Simulationen ermöglichen Optimierungen am Sensoraufbau und der Performance im Hinblick auf Empfindlichkeit und Ansprechzeit. Wir sind auf dem Weg zu einem Sensor, der zuverlässige Daten über die CO_2 -Konzentration im Erdboden liefert. Künftig können mit den Daten Zusammenhänge von oberirdischem Stress der Pflanzen und Bäume mit der Bodenatmung gezielter korreliert werden.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Sonderforschungsbereichs SFB 1537 „ECOSENSE“ (Projekt-ID: 459819582).

Literaturnachweis

- [1] Werner C, Wallrabe U, Christen A, Comella L, Dormann C, Göritz A, Grote R, Haberstroh S, Jouda M, Kiese R, Koch B, Korvink J, Kreuzwieser J, Lang F, Müller J, Prucker O, Reiterer A, Rühle J, Rupitsch S, Schack-Kirchner H, Schmitt K, Stobbe N, Weiler M, Woias P, Wöllenstein J (2024) ECOSENSE - Multi-scale quantification and modelling of spatio-temporal dynamics of ecosystem processes by smart autonomous sensor networks. Research Ideas and Outcomes 10: e129357. <https://doi.org/10.3897/rio.10.e129357>
- [2] Schjolberg-Henriksen, K., et al. „Sensitive and Selective Photoacoustic Gas Sensor Suitable for High-Volume Manufacturing“. *IEEE Sensors J.* 8 (9), pp. 1539–1545, 2008.
- [3] Bozóki, Z., et al. „Photoacoustic Instruments for Practical Applications: Present, Potentials, and Future Challenges“. *Applied Spectroscopy Reviews* 46 (1), pp. 1–37, 2011 [3] Reference 3
- [4] M. Wolff, B. Kost und B. Baumann, „Shape-Optimized Photoacoustic Cell: Numerical Consolidation and Experimental Confirmation“,

- International Journal of Thermophysics, Jg. 33, Nr. 10-11, S. 1953–1959, 2012, issn: 0195-928X. doi: 10.1007/s10765-012-1257-2
- [5] W. Demtröder, Laser Spectroscopy 1: Basic Principles, 5. 5th ed. 2014. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-642-53858-2. Adresse: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-e-pflicht-1488598>
- [6] Thomas M. DeSutter, Thomas J. Sauer, Timothy B. Parkin, Porous tubing for use in monitoring soil CO₂ concentrations, Soil Biology and Biochemistry, Volume 38, Issue 9, 2006, Pages 2676-2681, ISSN 0038-0717, <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.04.022>.