



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Charakterisierung von CAST Ruß bezüglich seiner
optischen und hygroskopischen Eigenschaften“

verfasst von / submitted by

Lorenz Witek BSc.

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Science (MSc)

Wien, 2017 / Vienna 2017

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 876

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Physik

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzemberger

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Rußpartikel mit einem Combustion Aerosol Standard (CAST, Modell MiniCAST 5201c, Jing Ltd.) Generator, über einen weiten Bereich an Verbrennungseinstellungen erzeugt und anschließend charakterisiert. Als charakterisierender Parameter für die Verbrennungseinstellungen wird das C/O – Verhältnis während der Verbrennung verwendet.

Die Ergebnisse zeigen bei den EC-OC (elementarer-organischer Kohlenstoff) und den BC-BrC (schwarzer-brauner Kohlenstoff) Analysen, mit einem EC-OC Analyser von Sunset Lab., bzw. einem Ulbrichtkugel - Photometer, sowie den, mit einem DMPS System, gemessenen Anzahl – Größenverteilungen, der erzeugten Verbrennungsaerosole eine deutliche Veränderung zwischen den C/O – Verhältnissen 0,301 und 0,353. Demnach wird bis zu einem C/O – Verhältnis von 0,301 stets „magerer“ Ruß mit einem hohen EC (50 % bis 95 %) bzw. BC (54 % bis 89 %) Anteil und großen (bis zu 262 nm) mittleren Durchmessern erzeugt. Ab einem C/O – Verhältnis von 0,353 wird „fetter“ Ruß mit hohem OC (> 89 %) und BrC (> 66 %) Anteil und deutlich kleineren (höchstens 147 nm) mittleren Durchmessern produziert. Nochmals deutlich kleinere mittlere Durchmesser (99 nm bzw. 67 nm) werden bei den, an den Randeinstellungen produzierten Partikeln (C/O = 0,230 und C/O > 0,602) beobachtet. Was die Zusammensetzung angeht verhält sich der Ruß der Randeinstellungen im Wesentlichen wie jener der anderen Einstellungen im jeweiligen „fetten“ bzw. „mageren“ Bereich.

Der auf diese Weise produzierte Ruß wird außerdem verdünnt und mit einem Particle Into Liquid Sampler (PILS, Modell 4001, Brechtel Inc.) gesammelt. Ziel dieses Vorgehens ist es einerseits das Abscheideverhalten des PILS für frisch produzierten Ruß zu untersuchen, andererseits allgemeine Aussagen über die hygroskopischen Eigenschaften des frisch produzierten Rußes treffen zu können. Diese Ziele konnten für den BC Anteil erfüllt werden.

Es zeigt sich, dass der PILS etwa 11 % des frisch produzierten BC in den flüssigen Proben sammelt. Weiters lässt sich ableiten, dass die frisch produzierten BC Partikel einen minimalen Kontaktwinkel zwischen 25° und 50°, gemäß der Fletcher Theorie, aufweisen und damit nicht als Wolkenkondensationskeime geeignet sind.

Abstract

In this work a Combustion Aerosol STandard (CAST, model 5201c, Jing Ltd.) generator was used to produce soot particles over a wide range of combustion settings. Afterwards the EC-OC (elemental-organic carbon, measured with a Sunset Lab. ECOC Analyser) and BC-BrC (black-brown carbon, measured with an Integrating Sphere Photometer) fraction, as well as the size distributions (measured with a DMPS System) for the soot produced at every setting was investigated. As a parameter to characterise the combustion settings the C/O - ratio during combustion was used.

All the used analysing methods showed a sudden change of properties between the soot produced at C/O – ratios 0,301 and 0,353. For C/O – ratios smaller or equal to 0,301 soot with high EC (50 % to 95 %) and BC (54 % to 89 %) fractions and large median diameters (up to 262 nm) was produced. For C/O – ratios higher or equal to 0,353 soot with high OC (> 89 %) and BrC (> 66 %) fractions and considerably smaller median diameters (up to 147 nm) was observed. Even smaller median diameters (99 nm and 67 nm respectively) were measured for soot produced at the boundary combustion settings (C/O = 0,230 and C/O > 0,601). According to composition the soot of the boundary conditions behaves essentially like the soot of the other settings in the corresponding C/O – range.

The freshly produced soot aerosols for every setting also were diluted and sampled with a Particle Into Liquid Sampler (PILS, model 4001, Brechtel Inc.). This was done to investigate the sampling efficiency of the PILS and to make some general statements about the hygroscopic properties of freshly produced soot. This could be accomplished for the freshly produced BC fractions.

The PILS was found to sample about 11 % of the freshly produced BC into liquid samples. It was further derived, that the freshly produced BC particles had a maximum contact angle, according to Fletcher theory, of 25° to 50° and therefore is not likely to act as cloud condensation nuclei.

Danksagung

Vielen Dank an den FWF im Rahmen dessen Projektes „Eisnukleationsaktivität kohlenstoffhaltiger Partikel“ (Projektnummer: P 26040) diese Arbeit entstanden ist. Herzlichen Dank auch an Ao.Univ.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Hinrich Grothe und Dipl. Ing. Thomas Häusler für die angenehme und wie ich finde, fruchtbare Zusammenarbeit.

Großer Dank gilt auch der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien die durch das Projekt H-85/92 die Entwicklung des Ulbrichtkugel Photometers ermöglicht hat.

Ein ganz besonderer Dank geht an all die Leute, ohne deren Hilfe ich im Labor völlig aufgeschmissen und im Büro zu Tode gelangweilt gewesen wäre. In alphabetischer Reihenfolge: Carmen Dameto de Espana MSc., Mag. Theresa Haller, Ing. Harald Schuh, Dr. Gerhard Steiner und Anna Wonaschütz PhD.

Für ihre moralische Unterstützung möchte ich Martin Vojta MSc., Martin Achleitner BSc. und Mag. Wolfgang Ludwig danken. Danke für eure aufbauenden Worte.

Danke auch an Steffi, dafür dass du mich sogar in dieser schwierigen Zeit meistens ausgehalten und immer geliebt hast.

Last but not least: meine Betreuerin Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzenberger. Danke für deine Zeit, deine Geduld und deine Unterstützung. Ohne dich wäre diese Arbeit nie zustande gekommen und ich hätte mein Studium schon vor langer Zeit abgebrochen.

Ach Ja und: Danke Mama!

Inhalt

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	1
1. EINLEITUNG	5
2. GRUNDLAGEN	6
2.1 Ruß	6
2.1.1 Nomenklatur.....	6
2.1.2 BC.....	8
2.1.3 BrC-C.....	9
2.1.4 EC.....	10
2.1.5 OC.....	11
2.2 Größenverteilungen	12
2.2.1 Anzahl – Größenverteilungen.....	12
2.2.2 Massen – Größenverteilungen.....	14
2.2.3 Kumulative Verteilungen.....	15
2.3 Kondensationsvorgänge	16
2.3.1 Die Kelvin Gleichung.....	16
2.3.2 Die Fletcher Theorie.....	17
3. MATERIAL UND METHODEN	19
3.1 Messaufbau	19
3.2 Sammelablauf	22
3.3 MiniCAST5201	23
3.3.1 Funktionsprinzip des CAST Generator.....	23
3.3.2 Variation der Rußeigenschaften: das C/O-Verhältnis.....	24
3.4 PILS	26
3.4.1 Funktionsprinzip des PILS.....	26
3.4.2 Reinigungsprotokoll.....	28
3.5 Ulbrichtkugel-Photometer	29
3.5.1 Aufbau und Funktion des Ulbrichtkugel-Photometers.....	29
3.5.2 Probenerstellung.....	32
3.5.3 Benutzung des Ulbrichtkugel-Photometers.....	33
3.6 Sunset Analyzer	34
3.6.1 Funktionsprinzip.....	34
3.6.2 Das EUSAAR2 Protokoll.....	37
3.7 DMPS	37
3.8 Filter	41

4.	CHARAKTERISIERUNG DES CAST-RUß.....	43
4.1	Größenverteilungen.....	43
4.1.1	Anzahl - Größenverteilungen	43
4.1.2	Massen – Größenverteilungen	50
4.2	EC-OC	57
4.3	BC – BrC-C	66
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	76
5.	UNTERSUCHUNG DER HYGROSKOPISCHEN EIGENSCHAFTEN	82
5.1	Abscheideeffizienz des PILS	82
5.2	Hygroskopische Eigenschaften des frischen BC	86
6.	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	91
	LITERATURVERZEICHNIS.....	93
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	97
	TABELLENVERZEICHNIS	101

Abkürzungen und Symbole

\bar{D}	Arithmetisch mittlerer Durchmesser
D^*	Gleichgewichtsdurchmesser eines Tröpfchens nach Kelvin Gleichung
BC	„Black Carbon“ schwarzer Kohlenstoff (optisch gemessen)
BrC	„Brown Carbon“ Huminsäure Natriumsalz Äquivalent aus optischer Messung
$BrC-C$	$BrC \times 0,47$ tatsächlicher Brauner Kohlenstoff
c_a	Rußkonzentration vor Verdünnung, auch Anfangskonzentration
$CAST$	Combustion Aerosol STandard
C_c	Cunningham Schlupfkorrektur
CEN	Eurpäisches Komitee für Standardisierung
c_h	Hilfskonzentration
CPC	Condensation Particle Counter
D_c	Kritischer Radius zur Aktivierung eines Partikels
D_g	Geometrischer mittlerer Durchmesser
D_i	Charakteristischer Durchmesser des Größtintervalls i
DMA	Differential Mobility Analyser
$DMPS$	Differential Mobility Particle Spectrometer
dN	Anzahlkonzentration in Durchmesserintervall $[D_p; D_p + dD_p]$
D_p	Partikeldurchmesser
E	Abscheideeffizienz, ein Index gibt an welches Gerät gemeint ist
e	Elementarladung
EC	„Elemental Carbon“ Elementarer Kohlenstoff (thermo optisch gemessen)
$EUSAAR$	European Supersites for Atmospheric Aerosol Research
FID	Flammen Ionisations Detektor
$HEPA$	High-efficiency particulate arrestance

h_i	Auf Kanalbreite normierte Anzahlkonzentration in Intervall i
<i>HULIS</i>	„HUmic LIke Substances“ Huminsäurerartige Substanzen
I	Gesamtanzahl Kanäle bei Größenverteilungsmessungen
i	Nummerierungsindex
<i>ISO</i>	Internationale Organisation für Standardisierung
L	Abscheidelänge eines DMA
<i>LAC</i>	„Light Absorbing Carbon“ Lichtabsorbierender Kohlenstoff (optisch gemessen)
m	Gemessene Rußmasse
m_i	Charakteristische Masse eines in Größenintervall i gemessenen Partikels
M_i	Massenkonzentration der in Größenintervall i gemessenen Partikel
M_{mol}	Molare Masse
N	Gesamtanzahlkonzentration
n	Anzahl an Elementarladungen an einem Partikel
n_i	Gemessene Anzahlkonzentration in Intervall i
<i>NILU</i>	Norwegisches Institut für Luftforschung
<i>NIOSH</i>	National Institute for Occupational Safety and Health (Amerikanische Organisation)
<i>OC</i>	„Organic Carbon“ Organischer Kohlenstoff (thermo optisch gemessen)
<i>OPC</i>	Optical Particle Counter
<i>PAH</i>	PolyAromatische Kohlenwasserstoffe
<i>PC</i>	Pyrolisierter Kohlenstoff
<i>PEEK</i>	PolyEtherEtherKeton
<i>PILS</i>	Particle Into Liquid Sampler
<i>PM</i>	Particulate Matter
p_s	Sättigungsdampfdruck über flacher Oberfläche
p_v	Dampfdruck

Q_a	Volumsfluss durch Ventil a
Q_{aer}	Aerosol Volumsfluss in einem DMA
Q_{Air20}	Volumsfluss der Verdünnungsluft im CAST Generator
Q_{Air3}	Volumsfluss der Oxidationsluft während Verbrennung
Q_{C3H8}	Volumsfluss von Propan während Verbrennung
Q_{ges}	Gesamter in Sammelapparat eingehender Volumsfluss
Q_L	Volumsfluss der Verdünnungsluft
Q_s	Sheath Air Volumsfluss in einem DMA
R	Universelle Gaskonstante
R_a	Innenradius der Außenelektrode eines DMA
R_i	Außenradius der Innenelektrode eines DMA
R_p	Radius eines Partikels
S	Sättigungsverhältnis
S_0	Referenzsignal am Ulbrichtkugel - Photometer
S_i	Signal am Ulbrichtkugel - Photometer
$SMPS$	Scanning Mobility Particle Spectrometer
T	Temperatur
t	Sammelzeit
TC	„Total Carbon“ gesamter Kohlenstoff (thermo optisch gemessen)
U	Spannung
V	Aktuelle Füllmenge in Probenphiole
V_i	Charakteristisches Volumen, berechnet aus D_i
v_{TE}	Gleichgewichtsgeschwindigkeit eines Partikels in einem E - Feld
WG	Working Group
Z	Elektrische Mobilität
Z_p	Einem Partikel zugeordnete elektrische Mobilität
ΔD_i	Breite des Intervalls i bei Größenverteilungsmessungen

η	Zähigkeit
θ	Kontaktwinkel nach Fletcher Theorie
ρ	Dichte einer Flüssigkeit
ρ_p	Dichte eines Partikels
σ	Oberflächenspannung
σ_a	Arithmetische Standardabweichung
σ_g	Geometrische Standardabweichung
σ_{sv}	Grenzflächenenergie zwischen den Phasen s und v

1. Einleitung

Aerosole in der Atmosphäre haben Einfluss auf das Klima auf der Erde. Sie können die Strahlungsbilanz direkt, durch Streuung oder Absorption, oder indirekt, z.B. durch Wolkenbildung, beeinflussen (Martin et al. 2013). Ein wichtiges atmosphärisches Aerosol stellt Ruß dar. Dieser hat direkt einen erwärmenden Effekt, seine Auswirkung auf Wolken ist jedoch heiß diskutiert und stets mit großen Unsicherheiten behaftet (Bond et al. 2013).

Ruß entsteht bei verschiedenen Verbrennungsprozessen und wird überall in der Atmosphäre gefunden (Bond et al. 2013). Anthropogene Quellen stellen dabei etwa Dieselmotoren, Flugzeugturbinen, industrielle Verbrennungsprozesse oder Verbrennung von Biomasse dar. Zusammensetzung und Eigenschaften des entstehenden Rußes können dabei je nach Quelle stark variieren (Moore et al. 2014).

Eine einfache Möglichkeit Rußpartikel mit einem breiten Spektrum an Eigenschaften zu erzeugen und damit verschiedene Rußquellen, für Labormessungen, zu simulieren stellt die kompakte Version des Combustion Aerosol Standard Generators (MiniCAST) von Jing Ltd. dar (Schnaiter et al. 2006, Moore et al. 2014, Kim et al. 2015).

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, das Spektrum an Eigenschaften von Rußpartikeln zu untersuchen, die mit dem MiniCAST Modell 5201c erzeugt werden können. Ein weiteres Ziel ist es, das Sammelverhalten eines Particle Into Liquid Samplers (PILS, Modell 4001, Brechtel Inc.) für den auf diese Weise frisch produzierten Ruß zu untersuchen. PILS werden üblicherweise verwendet, um Aerosolpartikel in flüssige Proben zu transferieren und anschließend chemische Analyseverfahren wie z.B. Ionenchromatographie zu betreiben (Sorooshian et al. 2006).

Dieses Vorgehen wird von zwei Fragen getrieben: (1) Üblicherweise wird angenommen, dass von einem PILS keine wasserunlöslichen Partikel gesammelt werden (Sorooshian et al. 2006). Wie groß ist die Abscheideeffizienz eines PILS für wasserunlösliche Partikel tatsächlich? (2) Welche Informationen können über die Hygroskopizität des frisch produzierten Rußes daraus gewonnen werden?

Die folgende Arbeit präsentiert einen Versuchsaufbau zum Verdünnen und Sammeln des MiniCAST Aerosols. Außerdem werden zehn Verbrennungseinstellungen des MiniCAST definiert. Dabei wird der gesamte Bereich des Gerätes zur Produktion von Ruß mit

unterschiedlichen Eigenschaften ausgenützt. Die Charakterisierung dieser verschiedenen Rußtypen wird präsentiert. Außerdem zeigt die Arbeit die Ergebnisse der PILS-Sammelversuche für den frisch produzierten Ruß. Aus diesen Ergebnissen wird versucht mit einfachen Modellen Aussagen über die hygroskopischen Eigenschaften des frisch produzierten Rußes zu treffen.

2. Grundlagen

2.1 Ruß

In den folgenden Abschnitten finden sich einige wichtige Konzepte zur Beschreibung von Verbrennungsaerosolen. Gute Überblicke zum Thema Ruß bieten dabei die Review-Artikel von Bond und Bergstrom (2006), Andreae und Gelencsér (2006), sowie Petzold et al. (2013). Sehr ausführliche Informationen liefert der Review-Artikel von Bond et al. (2013). Dieser wird zum Verfassen dieser Arbeit wie ein Nachschlagewerk behandelt.

2.1.1 Nomenklatur

Die Benennung von Verbrennungsaerosolen und ihren Bestandteilen ist komplex und alles andere als eindeutig. Vor allem die Entdeckung bzw. Charakterisierung einzelner Bestandteile haben etwa die lange Zeit angewandte Praxis, die Begriffe „schwarzer Kohlenstoff“, „elementarer Kohlenstoff“ und „Ruß“ mehr oder weniger synonym zu verwenden, schwer haltbar gemacht (Bond and Bergstrom 2006, Andreae and Gelencsér 2006, Petzold et al. 2013). Auch seitdem sind die Begrifflichkeiten nicht eindeutig geklärt. Petzold et al. (2013) geben eine Empfehlung ab, wie die vergangenen „schwarzen Kohlenstoff“-betreffende Begriffe genutzt werden können. Sie berücksichtigen dabei neben diversen physikalischen und chemischen Eigenschaften vor allem auch die verwendeten Detektionsmethoden.

Zur Nomenklatur der einzelnen Bestandteile des Verbrennungsaerosols hält sich diese Arbeit, nach Möglichkeit, an die Empfehlungen aus Petzold et al. (2013). Dieser Abschnitt dient einzig und allein der Erklärung der Begriffe. Physikalische und chemische Eigenschaften, sowie Funktionsprinzipien der verwendeten Geräte folgen weiter unten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Aerosole entstehen ausnahmslos durch unvollständige Verbrennung von Propangas mit Luft (siehe Abschnitt 3.3). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sie hauptsächlich aus Kohlenstoff, bzw. Kohlenstoffverbindungen bestehen. Alle festen oder flüssigen, kohlenstoffhaltigen Produkte der Verbrennung werden **Ruß** genannt. Dies entspricht im Wesentlichen der gängigen Definition des Wortes (u.a. Bond and Bergstrom 2006, Andreae and Gelencsér 2006, Petzold et al. 2013).

Die weiteren Bezeichnungen ergeben sich aus den physikalischen Grundlagen der verwendeten Detektionsmethoden. So wird der gesamte thermo – optisch gemessene Kohlenstoff **Total Carbon (TC)** genannt. Insbesondere werden thermo – optische Methoden (z.B. im Sunset Analyzer, siehe Abschnitt 3.6) verwendet um den gesamten einer Probe enthaltenen Kohlenstoff in **Elementaren Kohlenstoff (EC)** und **Organischen Kohlenstoff (OC)** zu unterteilen.

Zusätzlich zur thermo – optischen Untersuchung kommt eine optische Messmethode zum Einsatz (Ulbrichtkugel – Photometer, siehe Abschnitt 3.5). Der gesamte hiermit detektierte Kohlenstoff einer Probe wird **Licht absorbierender Kohlenstoff (Light Absorbing Carbon, LAC)** genannt. Der LAC kann durch die Methode wiederum in **schwarzen Kohlenstoff (Black Carbon, BC)**¹ und **braunen Kohlenstoff (Brown Carbon, BrC)** unterteilt werden. LAC sowie BrC finden bei Petzold et al. (2013) keine Erwähnung. Die Verwendung des Begriffes erfolgt gemäß Bond und Bergstrom (2006) sowie Andreae und Gelencsér (2006)

Der erwähnte BrC entspricht dabei dem direkt aus den Ulbrichtkugel – Photometer Messungen ermittelten, nicht schwarzen Anteil am LAC. Da es sich beim Ulbrichtkugel – Photometer um eine kalibrationsbasierte Messmethode handelt (siehe Abschnitt 3.5) entsprechen die angegebenen Massen der, dem gemessenen Signal entsprechenden, Masse des zur Kalibration verwendeten Huminsäure - Natriumsalzes. Diese besteht jedoch nur zu etwa 47 % aus Kohlenstoff. Wird also der gemessene BrC Wert mit 0,47 multipliziert erhält man den **tatsächlichen braunen Kohlenstoff (BrC-C)**.

¹ Da es sich hierbei um eine Messmethode handelt die auf Kalibration mit Referenzmaterialien basiert, sollte dieser nach Petzold et al. (2013) eigentlich „Equivalent Black Carbon“ genannt werden.

Aus der Unterscheidung der Kohlenstoffarten nach Detektionsmethoden folgt, dass manche der genannten Spezies nicht eindeutig unterscheidbar sind. So kann etwa der thermo – optisch detektierte OC von optischen Messmethoden entweder als BrC-C oder gar nicht detektiert werden. Im Allgemeinen werden die Werte für den gesamten gemessenen Kohlenstoff der unterschiedlichen Messmethoden also nicht übereinstimmen.

2.1.2 BC

Petzold et al. (2013) geben, beziehend auf Bond et al. (2013), einen Katalog an Eigenschaften an, die BC definieren. Sie empfehlen Kohlenstoff nur dann BC zu nennen, wenn zumindest ein paar dieser Eigenschaften (nachweislich) zutreffen. Die Informationen in diesem Abschnitt stammen, falls nicht anders angegeben aus Petzold et al. (2013).

Morphologisch zeichnen sich BC Partikel demnach durch die Bildung von Kettenagglomeraten aus Primärkugeln mit Durchmessern von unter 10 nm bis 50 nm aus. Die Primärkugeln entstehen bei der Verbrennung und koagulieren sehr schnell zu den erwähnten Ketten (Haynes and Wagner 1981 zitiert nach Bond et al. 2013, Wentzel et al. 2003). Die Anzahl an Kugeln in einer Kette reicht von neun (Wentzel et al. 2003) bis zu einigen hunderttausend (Bond et al. 2013). Es sei außerdem erwähnt, dass die Ketten in der Atmosphäre mit der Zeit durch Befeuchtung oder Alterung zu kompakteren Strukturen zusammenfallen (z.B. Bond and Bergstrom 2006).

Die Mikrostruktur der Primärpartikel ist dabei graphitähnlich und weist einen großen Anteil an sp^2 – gebundenen Kohlenstoffatomen auf. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Ordnung der Kohlenstoffatome dabei sehr unterschiedlich sein kann (Wentzel et al. 2003). Sie reicht von amorphen Strukturen mit kurzreichweitiger Ordnung, über Fullerene (üblicherweise nur in sehr geringen Mengen) bis hin zu „zwiebelartigen“ Schalenbauten. Welche Ordnungen vorliegen hängt dabei von den Temperaturen während der Verbrennung und der Verweildauer der Partikel in der Flamme ab (Andreae and Gelencsér 2006).

Die starken, aus der sp^2 – Hybridisierung der Kohlenstoffatome resultierenden, σ – Bindungen in der Ebene führen unter anderem zu hoher thermischer Stabilität, also einer hohen Verdampfungstemperatur (Details dazu befinden sich in Abschnitt 2.1.4). BC

zeichnet sich außerdem dadurch aus, dass er unlöslich in allen Lösungsmitteln, inklusive Wasser ist.

Aus der Mikrostruktur der Primärpartikel folgt auch die finale und namensgebende Eigenschaft von BC. An den erwähnten starken σ – Bindungen in den Graphen – Ebenen sind lediglich drei der vier Valenzelektronen der Kohlenstoffe beteiligt. Die vierten Valenzelektronen bleiben unhybridisiert und stehen in Form eines p – Orbitals aus der Ebene heraus. Diese Elektronen führen zu den (schwachen) π – Bindungen zwischen den Ebenen und sind delokalisiert. Für diese große Anzahl delokalisierter Elektronen ergeben sich viele erlaubte Energieniveaus (Bond and Bergstrom 2006, Andreae and Gelencsér 2006). Die Folge ist das typische hohe Absorptionsvermögen für elektromagnetische Wellen in einem breiten Frequenzspektrum. Insbesondere betrifft das den Frequenzbereich von sichtbarem Licht. Mit anderen Worten: BC erscheint schwarz.

BC entsteht (zumindest anteilig) bei allen Verbrennungsprozessen. Eine typische Quelle für Ruß mit sehr hohen BC Anteilen sind Dieselmotoren (Wentzel et al. 2003).

2.1.3 BrC-C

Andreae und Gelencsér (2006) formulieren in ihrem Review, dass nicht, wie bis dahin weitgehend angenommen, aller Licht absorbierender Kohlenstoff aus Verbrennungsaerosolen gleich schwarz ist. Stattdessen gibt es ein kontinuierliches Spektrum an Kohlenstoffverbindungen, an dessen einen Ende schwarzer, thermisch stabiler BC, am anderen Ende thermisch reaktiver, farbloser, organischer Kohlenstoff steht. Sie regen an, dass zur besseren Beschreibung dieses Spektrums die Notwendigkeit besteht, den wellenlängenabhängig Licht absorbierenden Kohlenstoff zu berücksichtigen. Sie nennen diesen braunen Kohlenstoff. Die Informationen in diesem Abschnitt stammen, falls nicht anders angegeben, aus dieser Arbeit.

BrC-C besteht aus Licht absorbierenden, organischen Substanzen, sogenannten „humintartigen Substanzen“ (HUMic – Like Substances, HULIS). Die namensgebende braune, bis gelbliche Färbung, ergibt sich aus der zunehmenden Absorption für kleiner werdende Wellenlängen, die diese Substanzen aufweisen (Kirchstetter et al. 2004, Hoffer et al. 2006 zitiert nach Andreae and Gelencsér 2006).

Die Produktion von BrC-C wird in der Atmosphäre vornehmlich bei Schwelbränden (Patterson and McMahon 1984 zitiert nach Andreae and Gelencsér 2006) und häuslicher Verbrennung von Holz (Bond 2001 zitiert nach Andreae and Gelencsér 2006) beobachtet. Es wird vermutet, dass BrC-C hauptsächlich bei kühleren Verbrennungsprozessen entsteht, indem Pyrolyseprodukte des Brennstoffes ohne in der Flamme zu verbrennen, entkommen und beim Abkühlen kondensieren. Diese Produkte sind teilweise aromatisiert. Der Grad der Aromatisierung bestimmt die Anzahl der anregbaren Elektronen, sowie die Lage ihrer erlaubten Energieniveaus und somit das Absorptionsverhalten. Vollständig aromatisierte Kohlenstoffe (Graphit) wären demnach schwarz und das BC Ende des Spektrums erreicht. Wonaschütz et al. (2009) haben eine, auf Huminsäure - Natriumsalz basierende, Referenzmethode zur Detektion von BrC entwickelt, welche die Zusammensetzung von BrC-C aus HULIS ausnützt. Diese Methode wird im Folgenden verwendet. Der angegebene BrC-C entspricht also eigentlich einem Huminsäure - Natriumsalz Äquivalent.

2.1.4 EC

In der Literatur (siehe z.B. Bond et al. 2013, Petzold et al. 2013) wird EC über die Detektionsmethode definiert. Es wird empfohlen, die thermisch stabilere Fraktion des Kohlenstoffes, der mit thermischen Detektionsmethoden ermittelt wird, EC zu nennen.

Die Grundidee ist dabei folgende: Kohlenstoff kann entweder elementar, also als Graphit oder Diamant (dieser entsteht allerdings nicht bei Verbrennungsprozessen) oder in Kohlenwasserstoffen, also organischen Verbindungen vorkommen. Die starken σ – Bindungen, die für den Zusammenhalt der elementaren Kohlenstoffarten verantwortlich sind, haben zur Folge, dass diese Stoffe sehr hohe Verdampfungstemperaturen (> 4000 K) in inerten Atmosphären aufweisen. Um diese Stoffe bei niedrigeren Temperaturen in den gasförmigen Zustand zu bringen muss Oxidation stattfinden (Petzold et al. 2013).

Diese Eigenschaft wird von thermischen, bzw. thermo – optischen Methoden ausgenutzt um EC von OC zu unterscheiden. Dabei werden die Rußproben kontrolliert erhitzt. Zunächst geschieht dies in einer inerten Atmosphäre (z.B. Helium), wodurch zunächst die organischen Komponenten, mit deutlich niedrigeren Verdampfungstemperaturen, verdampfen und der enthaltene Kohlenstoff detektiert werden kann. In weiteren Schritten

wird der Atmosphäre Sauerstoff hinzugefügt, damit auch der EC verbrannt und das entstehende CO₂ detektiert werden kann (für Details siehe Abschnitt 3.6).

Probleme bei der Detektion von EC bestehen einerseits darin, dass OC Komponenten in der inerten Atmosphäre beim Erhitzen verkohlen können, also EC entsteht, welcher anschließend fälschlicher Weise als EC der Probe detektiert wird. Die Messprotokolle der thermo – optischen Methoden berücksichtigen dieses Problem und versuchen es zu korrigieren (siehe Abschnitt 3.6). Andererseits können Unreinheiten im EC Anteil das Verdampfungsverhalten verändern (Andreae and Gelencsér 2006).

Tatsächlich vermeiden Autoren wie Bond und Bergstrom (2006) den Begriff EC, da er irreführender Weise den Eindruck erweckt, dass hiermit ausschließlich elementarer Kohlenstoff, wie etwa Graphit, gemeint ist, was entsprechend der Messmethode nicht der Fall ist. Der Begriff wird dennoch verwendet, da er sich für die erwähnten Messmethoden etabliert hat und auch von offiziellen Stellen wie CEN, ISO oder NIOSH verwendet wird (Petzold et al. 2013).

Es fällt auf, dass EC und BC in etwa die gleichen Anteile des Rußes beschreiben. Es sei deshalb noch einmal erwähnt, dass es sich bei beiden um operative, sich auf die Messmethode beziehende Begriffe handelt (Andreae and Gelencsér 2006).

2.1.5 OC

OC ist ebenfalls über die Detektionsmethode definiert. Dabei versteht man den gesamten Kohlenstoffanteil, der in einer inerten Atmosphäre unterhalb einer gewissen Temperatur vaporisiert (Details siehe Abschnitt 3.6).

Es folgt daraus, dass OC den Teil des in Abschnitt 2.1.3 erwähnten Kohlenstoffspektrums (Andreae and Gelencsér 2006) unterhalb einer gewissen thermischen Instabilität beschreibt. Dieses beinhaltet (zumindest teilweise) den BrC-C und insbesondere den farblosen, thermisch sehr instabilen Anteil an organischem Kohlenstoff in Ruß (Andreae and Gelencsér 2006).

2.2 Größenverteilungen

Die Beschreibung von, in der Aerosolphysik gebräuchlichen, Größenverteilungen zählt zu Lehrbuchwissen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Informationen stammen, falls nicht anders angegeben aus Kapitel 4 („Particle Size Statistics“) von Hinds (1999). Es sei erwähnt, dass im Folgenden immer unimodale Verteilungen beschrieben werden. Multimodale Verteilungen können als Überlagerungen von unimodalen betrachtet werden.

2.2.1 Anzahl – Größenverteilungen

Der erste Schritt zur Erstellung einer Anzahl – Größenverteilung ist die Unterteilung des untersuchten Größenbereiches in I Intervalle. Für jedes Intervall i wird die darin befindliche Partikelkonzentration, n_i gemessen, man erhält also die Anzahl an Partikeln in bestimmten Größenbereichen (das angewendete Messverfahren ist in Abschnitt 3.7 beschrieben). Das Problem hierbei ist, dass n_i von der Breite des jeweiligen Intervalls ΔD_i abhängt.

Um verschiedene Messmethoden (oder Geräte) miteinander vergleichbar zu machen wird also die Anzahlkonzentration pro Intervall zunächst für die Intervallbreite normiert. Dazu wird die Anzahl durch die Intervallbreite dividiert². Man erhält also eine neue Entität h_i mit Einheit (Anzahlkonzentration/Länge):

$$h_i = \frac{n_i}{\Delta D_i} \quad (2.1)$$

Kennt man also die h_i , so kann man umgekehrt durch Multiplikation mit einem Größenintervall ΔD_i die Anzahlkonzentration an Partikeln in diesem Intervall n_i berechnen. Würde man die h_i über die Partikeldurchmesser D_p auftragen, würde man ein Histogramm aus Rechtecken erhalten, deren Höhen genau h_i betragen und deren Breite durch ΔD_i vorgegeben sind.

Verkleinert man nun die Breite der Intervalle bis man in die Infinitesimalrechnung übergeht, lässt sich der Sachverhalt wie folgt darstellen:

² Für mathematische Behandlung, wie etwa das Finden der Dichtefunktion, müsste noch einmal durch die Gesamtteilchenanzahlkonzentration N dividiert werden um in Fraktionen und nicht mehr in absoluten Konzentrationen zu rechnen.

$$h = \frac{dN}{dD_p} \quad (2.2)$$

Umformen macht deutlich, dass h die Funktion ist, die benötigt wird um die Konzentration dN , in einem Durchmesserbereich von D_p bis $D_p + dD_p$ zu berechnen:

$$dN = h \cdot dD_p \quad (2.3)$$

Bei mathematischer Betrachtung hat sich empirisch gezeigt, dass die meisten Aerosole gut durch rechtsschiefe Normalverteilungen beschrieben werden. Dabei handelt es sich sozusagen um asymmetrische Normalverteilungen. Insbesondere fallen diese links vom Maximum sehr schnell ab, rechts davon deutlich langsamer, sodass sich zum Ende der größeren Partikel hin ein flach abfallendes „Schwänzchen“ ergibt.

Diese Verteilungen werden auch Lognormal – Verteilungen genannt, da sie durch logarithmisches Auftragen der x – Achse (hier der Partikeldurchmesser) wie eine symmetrische Normalverteilung erscheinen. Aufgrund dieses Verhaltens hat es sich in der Aerosolphysik (mit Ausnahmen) etabliert, anstelle von h aus Formel (2.2), die Funktion

$$\frac{dN}{d \log D_p} \quad (2.4)$$

über $\log D_p$ zur graphischen Darstellung der Anzahl – Größenverteilungen aufzutragen. Ob dabei der natürliche oder der dekadische Logarithmus verwendet wird ist dabei unerheblich.

Eine Normalverteilung ist eindeutig durch ihren (arithmetischen) Mittelwert und ihre (arithmetische) Standardabweichung gegeben. Bei der Lognormalverteilung werden diese Rollen vom geometrischen Mittelwert D_g und der geometrischen Standardabweichung σ_g eingenommen. D_g wird wie folgt berechnet:

$$D_g = (D_1^{n_1} \cdot D_2^{n_2} \cdot D_3^{n_3} \cdot \dots \cdot D_l^{n_l})^{1/N} \quad (2.5)$$

Bzw. durch Bildung des Logarithmus:

$$\log D_g = \frac{\sum n_i \log D_i}{N} \quad (2.6)$$

Dabei stellen die D_i für die einzelnen Intervalle charakteristische Durchmesser (z.B. mittlerer Durchmesser), n_i die im entsprechenden Intervall gemessene Partikelanzahlkonzentration und N die Gesamtanzahlkonzentration ($N = \sum n_i$) dar. Für lognormale Verteilungen fällt der geometrische Durchmesser mit dem Mediandurchmesser

zusammen. Dieser ist dadurch definiert, dass die Hälfte der gemessenen Partikel größer und die andere Hälfte kleiner als dieser Durchmesser ist.

Zur Berechnung der geometrischen Standardabweichung wird folgende Formel verwendet:

$$\log \sigma_g = \left(\frac{\sum n_i (\log D_i - \log D_g)^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Die Bedeutung der geometrischen Standardabweichung ist ähnlich wie die der arithmetischen. Doch während für Normalverteilungen mit (arithmetischem) Mittelwert \bar{D} und (arithmetischer) Standardabweichung σ_a gilt, dass 95 % der Werte im Bereich $\bar{D} \pm 2\sigma_a$ liegen, gilt für Lognormalverteilungen, dass 95 % der Werte im Intervall $[\frac{\bar{D}}{\sigma_g^2}; \bar{D} \cdot \sigma_g^2]$ liegen. Aus dieser faktoriellen Bedeutung der geometrischen Standardabweichung folgt sofort, dass $\sigma_g > 1$ gelten muss.

2.2.2 Massen – Größenverteilungen

Massen – Größenverteilungen können entweder direkt gemessen werden, oder aus Anzahl – Größenverteilungen berechnet werden. Im ersten Fall wird wie im vorigen Abschnitt vorgegangen, mit dem Unterschied, dass statt der Partikelzahl die Masse des Aerosols gemessen wird. Ein Gerät, das solche Messungen erlaubt stellt z.B. ein Impaktor dar.

Für den Fall der Berechnung aus einer bestehenden Anzahl – Größenverteilung wird hier ausschließlich auf die praktische Umsetzung und nicht auf eine mathematische Betrachtung eingegangen.

Aus der Anzahl – Größenverteilung sind für jedes der I Intervalle die Anzahlkonzentration der gemessenen Partikel n_i , sowie ein für das Intervall charakteristischer Partikeldurchmesser D_i bekannt. Aus den charakteristischen Durchmessern lässt sich für jedes Intervall, unter der Annahme kugelförmiger Partikel, ein charakteristisches Volumen V_i berechnen:

$$V_i = \frac{\pi}{6} \cdot D_i^3 \quad (2.8)$$

Bei bekannter Dichte der betrachteten Partikel ρ_p lässt sich daraus wiederum die charakteristische Masse m_i eines im Intervall i gemessenen Partikels berechnen:

$$m_i = \rho_p \cdot V_i \quad (2.9)$$

Multipliziert man m_i wiederum mit n_i erhält man die Konzentration der Gesamtmasse aller in diesem Intervall gemessenen Partikel M_i . Wie im vorigen Abschnitt beschrieben wird auch hier auf die Intervallbreiten normiert und diese sukzessive verkleinert. Man bezeichnet die aufgetragenen y – Werte als $\frac{dM}{d\log D_p}$.

Die Anzahl – Größenverteilung und die Massen – Größenverteilung ein und desselben Aerosols wird im Allgemeinen sehr unterschiedlich aussehen. Der Grund dafür liegt in der Volumsabhängigkeit ($\propto D_p^3$) der Partikelmassen. Dadurch ergibt sich eine starke Gewichtung für größere Partikel. Ein zehnmal größeres Partikel hat ein tausendmal größeres Volumen und damit bei gleicher Dichte eine tausendmal größere Masse. Infolgedessen liegt das Maximum der Massen – Größenverteilung immer bei größeren Teilchen, als das der Anzahl – Größenverteilung desselben Aerosols. Besonders anschaulich wird dieser Umstand durch folgendes Zitat aus Hinds (1999):

„Eine Schüssel mit neun Weintrauben und einem Apfel enthält 90 % Trauben nach Anzahl, aber 90 % Apfel nach Masse.“

2.2.3 Kumulative Verteilungen

Aus jeder Form der oben beschriebenen Verteilungen lässt sich eine kumulative Verteilung erstellen. Die Auftragung der charakteristischen Durchmesser auf der x – Achse bleibt dabei gleich. Als y – Wert wird allerdings jedem Durchmesser die Summe aller Partikelkonzentrationen (bzw. Partikelmassenkonzentrationen) aller Größenkanäle bis zum dargestellten zugewiesen.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verteilungen beschreiben kumulative Verteilungen also nicht welche Partikelkonzentration (bzw. Partikelmassekonzentration) für jeden Durchmesser gemessen wird, sondern wie viele Partikel (bzw. Partikelmasse) kleiner sind als der entsprechende Durchmesser.

Die in dieser Arbeit vorkommenden kumulativen Verteilungen sind außerdem stets normiert. Das heißt, dass vor der Summierung die Partikelmassenkonzentration jedes Kanals durch die Gesamtmassekonzentration aller Kanäle dividiert wird, also für jede Partikelgröße in der Verteilung der relative Anteil der kleineren und gleich großen Partikel angegeben wird. Dadurch muss jeweils bei der größten gemessenen Partikelgröße der Wert

1 aufgetragen sein (alle gemessenen Partikel sind kleiner oder gleich groß wie das größte messbare Partikel).

2.3 Kondensationsvorgänge

In den folgenden Abschnitten werden physikalische Modelle zur Beschreibung von Kondensationsvorgängen beschrieben. Eine übersichtliche Darstellung der wichtigsten Sachverhalte zu diesem Thema findet sich in Kapitel 13 von Hinds (1999), eine detailliertere, thermodynamische Betrachtung in Kapitel 11 von Seinfeld and Pandis (2006).

2.3.1 Die Kelvin Gleichung

Der Dampfdruck über einer flachen Flüssigkeitsoberfläche im Gleichgewicht, in dem Sinne, dass in jeder Zeiteinheit die gleiche Anzahl an Molekülen von der flüssigen in die Gasphase übergeht wie umgekehrt, hängt nur von der herrschenden Temperatur T ab und wird Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ genannt. Ist die Oberfläche nicht flach sondern stark gekrümmt, wie zum Beispiel im Falle sehr kleiner Tröpfchen, wirkt sich das auf die Bindungskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen aus. Es wird ein höherer Dampfdruck p_v als p_s benötigt um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten. Dieser Sachverhalt wird Kelvin Effekt genannt und wird über das Sättigungsverhältnis $S = \frac{p_v}{p_s(T)}$ beschrieben. Die Kelvin Gleichung

$$\ln S = \frac{4\sigma M_{mol}}{\rho R T D^*} \quad (2.10)$$

beschreibt welchen Durchmesser D^* ein Tröpfchen aus einer reinen Flüssigkeit mit Oberflächenspannung σ , molarer Masse M_{mol} und Dichte ρ bei Temperatur T und Sättigungsverhältnis S im Gleichgewicht hat. R ist dabei die universelle Gaskonstante (Hinds 1999).

Bilden sich Tröpfchen ausschließlich aus übersättigtem Dampf spricht man von homogener Nukleation.

2.3.2 Die Fletcher Theorie

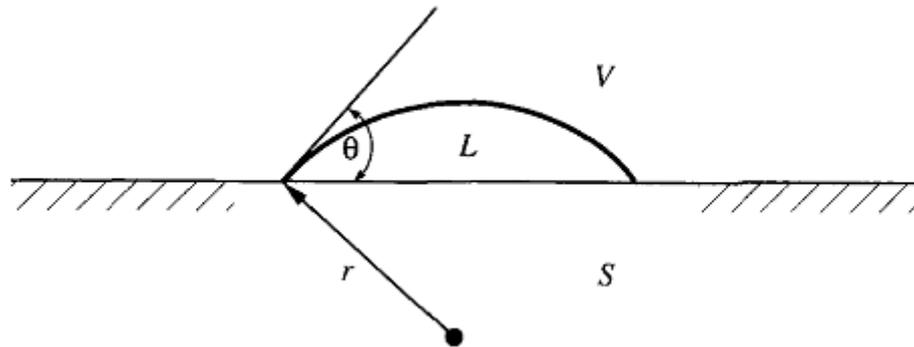


Abbildung 1 Zur Illustration des Kontaktwinkels θ . Beteiligt sind eine feste Phase S (in weiterer Folge der Nukleationskeim), eine flüssige L (die kondensierte Flüssigkeit) und eine gasförmige V (Seinfeld and Pandis 2006).

Bilden sich Tröpfchen an bereits vorhandenen Oberflächen einer anderen Substanz als der kondensierenden Flüssigkeit spricht man von heterogener Nukleation. Zur Beschreibung heterogener Nukleation an Aerosolpartikeln hat Fletcher (1958) (zitiert nach Seinfeld and Pandis (2006)) das nach ihm benannte Modell, die Fletcher Theorie, entwickelt. Er hat dabei festgestellt, dass die Anwesenheit eines Partikels zwar die zu überschreitende Energiebarriere senkt, jedoch nichts am Radius des stabilen Tröpfchens D^* (r in Abbildung 1) im Vergleich zur homogenen Nukleation ändert. Die Kelvin Gleichung gilt also auch im Falle heterogener Nukleation. Aus Abbildung 1 wird jedoch ersichtlich, dass eine kleinere Anzahl an Flüssigkeitsmolekülen benötigt wird um ein Tröpfchen mit dem gleichen Radius wie ein homogen entstandenes Tröpfchen zu bilden (Seinfeld and Pandis 2006).

Im Allgemeinen begünstigt die Anwesenheit eines Aerosolpartikels (Nukleationskeim) also die Entstehung von Tröpfchen in einer übersättigten Umgebung. Als Maß der Begünstigung wird in der Fletcher Theorie der Kontaktwinkel θ verwendet. Eine Illustration des Kontaktwinkels findet sich in Abbildung 1. θ ergibt sich aus den Grenzflächenenergien zwischen den beteiligten Phasen wie folgt (Seinfeld and Pandis 2006):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.11)$$

dabei steht der Index S für fest („solid“), V für gasförmig („vapor“) und L für flüssig („liquid“). Maximal ist ein Kontaktwinkel von 180° möglich. Dies wäre für eine völlig

unbenetzbare Substanz der Fall und würde zu keiner Reduktion der Energiebarriere, also im Wesentlichen zu homogener Nukleation, führen.

In Seinfeld and Pandis (2006) findet sich folgende Näherungsformel (nach McDonald (1964)) für kleine kritische Übersättigungen (nahe an 1) S und kleine θ :

$$\cos\theta = 1 - \left(\frac{x-1}{x}\right) \left(0,662 + 0,022 \cdot \ln R_p\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \ln S \quad (2.12)$$

R_p beschreibt dabei den Durchmesser des Nukleationskeimes und $x = \frac{R_p}{D^*}$, wobei D^* aus der Kelvin Gleichung berechnet werden kann. Als kritische Übersättigung wird hier das Sättigungsverhältnis verstanden, bei dem pro Sekunde ein Tröpfchen an einem Partikel entsteht.

3. Material und Methoden

3.1 Messaufbau

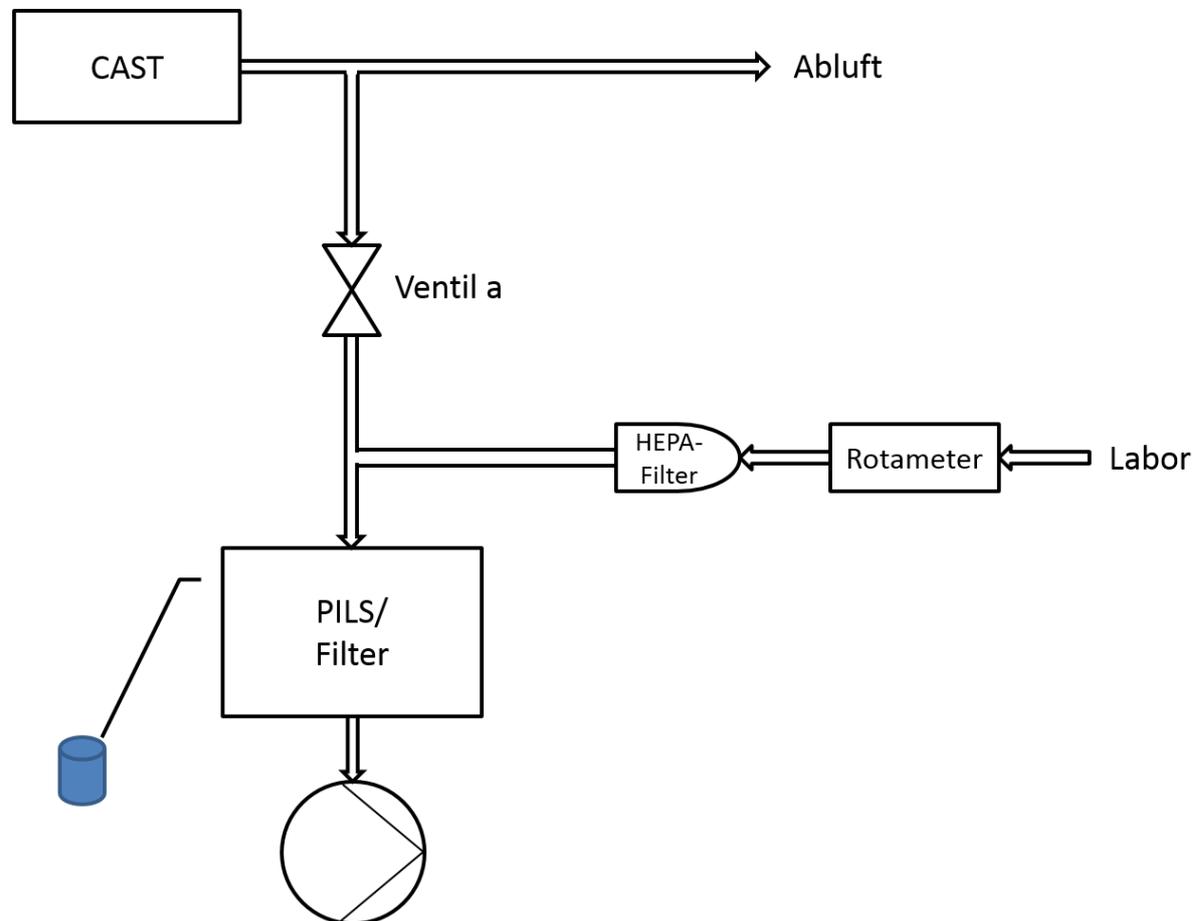


Abbildung 2 Aufbau einer Verdünnungsstrecke zum Sammeln von CAST Partikeln mit einem PILS

Zum Sammeln von CAST-Ruß-Partikeln mit einem Particle Into Liquid Sampler (PILS) muss eine Verdünnungsstrecke zwischen CAST und PILS montiert werden. Eine simple Realisierung einer solchen ist in Abbildung 2 dargestellt.

Dabei wird ein T-Stück (Kleinflansch) in den CAST-Ausstoß-Schlauch eingebracht. Ein Ausgang des T-Stückes ist also mit dem CAST Ausstoß verbunden, ein weiterer führt zum Abluftsystem (Abzug) des Labors, der dritte Ausgang führt, über die Verdünnungsstrecke, in Richtung PILS. Die ersten beiden erwähnten T-Stück Ausgänge sind direkt mit CAST bzw. Abluft verbunden. Außer der CAST-seitigen Verwendung eines Hitzebeständigen

Schlauches ist hier nichts weiter zu beachten. Die Strecke vom CAST Ausgang bis zur Abzweigung des T – Stückes beträgt 36 cm.

Folgt man dem Aerosolstrom durch den dritten Ausgang liegt hier direkt ein Ventil (Ventil a). Dabei handelt es sich um ein Regulierventil der Marke SERTO AG, welches stufenlos regelbar ist. Das Ventil ist über Steckverbindungen in den Aufbau eingebracht und kann so leicht ausgetauscht und gegebenenfalls gereinigt werden.

Auf das Ventil folgt ein Y-Stück (8 mm Steckverbindung). An einem weiteren Eingang dieses Y-Stückes wird der Aufbau über einen HEPA-Filter (HEPA-Capsule, Pall Corporation) und ein Rotameter (Influx Measurements Ltd.), mit der Umgebungsluft verbunden. Über diesen Zugang wird dem Aerosol saubere Verdünnungsluft hinzugefügt.

Am dritten Ausgang des Y-Stückes wird der gewünschte Sammelapparat (für diese Arbeit verwendet: Filterhalter, PILS, DMPS-System) angesteckt. Durch die praktische Steckverbindung kann hier relativ schnell und unkompliziert gewechselt werden, sofern das Gerät über einen 8 mm Anschluss verfügt oder ein passender Adapter zur Verfügung steht. Hinter dem jeweiligen Sammelapparat befindet sich eine Pumpe. Für den Filterhalter wird dabei eine Drehschieberpumpe von Rietschle (Gardner Denver Inc., Typ: VCA 40 (01)), für den PILS eine Membran - Vakuumpumpe (Gardner Denver Thomas GmbH, Typ: 688CGHI44 H) verwendet.

Es ist wünschenswert für PILS und Filter Sammlung ähnliche Flussraten zu verwenden. Die Durchflussrate des PILS ist nicht verstellbar und durch eine kritische Düse (15 lpm) vorgegeben, liegt jedoch immer unter diesem Wert, da ein Teil dieses Flusses durch den Debubbler gesogen wird (siehe Abschnitt 3.4). Der tatsächliche Eingangsfluss des PILS wird gemessen und beträgt (vor Beginn der ersten Experimente) 12,5 lpm. Aus diesem Grund wird eine 12,5 lpm-kritische Düse, getragen von einem Kleinflansch-Dichtungsring, angefertigt. Diese kann einfach in den Kleinflansch-Anschluss der, für die Filtersammlung verwendete, Drehschieberpumpe eingebracht werden.

Bei laufender Pumpe und geschlossenem Ventil a verläuft der gesamte Volumsfluss nur durch den Ast des Aufbaus, der saubere Luft zu dem Aerosol beiträgt, während der CAST Ausstoß zur Gänze in die Abluft gesogen wird. Es fließt in dieser Situation also nur saubere Luft durch den Aufbau, deren Volumsfluss durch die kritische Düse vorgegeben ist und am Rotameter abgelesen werden kann. Wird nun Ventil a geöffnet, trägt der CAST Ausstoß

teilweise zu dem Gesamtfluss bei. Dabei nimmt die Anzeige am Rotameter entsprechend dieses Beitrags ab.

Mit diesem Aufbau können alle Werte gemessen werden, um aus einer, abhängig vom Sammelmechanismus, bestimmten Masse m (oder auch Teilchenzahl) die Konzentration vor der Verdünnung c_a zu berechnen. Dazu muss bei laufender Pumpe und geschlossenem Ventil a der gesamte, von der Sammelapparatur verursachte, Fluss Q_{ges} abgelesen werden. Während eines Sammelvorgangs kann am selben Rotameter der Beitrag der (gefilterten) Verdünnungsluft Q_L abgelesen werden. Weiters muss die Sammelzeit t gemessen werden. Die Konzentration des Aerosols vor der Verdünnung kann, durch die bestimmten Größen, aus Gleichung (3.1) berechnet werden:

$$c_a = \frac{m}{E \cdot t \cdot (Q_{ges} - Q_L)} \quad (3.1)$$

Hierbei muss auch die Abscheideeffizienz E des verwendeten Gerätes berücksichtigt werden. Sofern diese für das entsprechende Gerät nicht bekannt ist, wie etwa im vorliegenden Fall für den PILS, kann sie mit dieser Formel und Referenzmessungen mit bekannter Abscheideeffizienz (hier Filtermessungen mit $E = 1$) ermittelt werden.

Dazu wird die Hilfsgröße c_h eingeführt:

$$c_h = \frac{m}{t \cdot (Q_{ges} - Q_L)} \quad (3.2)$$

Offensichtlich gilt:

$$c_a = \frac{1}{E} \cdot c_h. \quad (3.3)$$

Während c_a , die Konzentration des Aerosols vor der Verdünnung, eine Eigenschaft des Aerosols ist, ist c_h abhängig vom verwendeten Sammelapparat (bzw. der Messmethode zur Bestimmung der Masse). Sammelt man also dasselbe Aerosol, also den Ausstoß des CAST-Generators bei gleichbleibender Verbrennungseinstellung, auf zwei unterschiedliche Arten, so erhält man für jeden Sammelmechanismus einen Wert für c_h , während c_a gleich bleibt.

Zur Ermittlung der Abscheideeffizienz des PILS E_P für BC bzw. BrC wird also der CAST-Generator auf eine Verbrennungseinstellung eingestellt und nacheinander eine Probe mit dem PILS und danach eine mit einem Filter gesammelt. Um Einflüsse durch die Messmethode auszuschließen wird die Masse für beide Proben mit derselben Messmethode

(Ulbrichtkugel Photometer) bestimmt. Mit Formel (3.2) erhält man dadurch eine Hilfskonzentration für die im PILS gesammelte Probe $c_{h,P}$ mit $c_a = \frac{1}{E_P} c_{h,P}$, sowie eine für die am Filter gesammelte Probe $c_{h,F}$. Unter der Annahme, dass die verwendeten Quarzfaserfilter die gesamte Aerosolmasse aufnehmen, also eine Abscheideeffizienz von 100 % aufweisen (also $E_F = 1$), gilt dafür: $c_a = c_{h,F}$.

Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für c_a ergibt:

$$\frac{1}{E_P} c_{h,P} = c_{h,F} \quad (3.4)$$

Beziehungsweise:

$$c_{h,P} = E_P \cdot c_{h,F} \quad (3.5)$$

Durch Bestimmung der Hilfskonzentrationen für verschiedene Aerosolkonzentrationen lässt sich die Abscheideeffizienz also als Steigung der Gerade berechnen, die durch Auftragen der aus den, mit dem PILS gesammelten Proben, bestimmten Werten für c_h über die mit den aus den Filter – gesammelten Proben gewonnenen c_h - Werten entsteht.

3.2 Sammelablauf

Zum Sammeln von frischem CAST-Ruß mit einem PILS wird folgendes Protokoll verwendet:

1. Die Liquid Flows des PILS, dessen Luftpumpe, sowie der CAST Generator – in der gewünschten Einstellung – werden etwa 15 Minuten vor Beginn des Vorganges eingeschaltet. Dabei ist darauf zu achten, dass Ventil a geschlossen ist. Dabei wird der Sample-Flow Schlauch des PILS in ein beliebiges Abwassergefäß geführt. In diesem Zeitraum wird Q_{ges} abgelesen.
2. Um den Sammelvorgang zu beginnen wird Ventil a vorsichtig geöffnet. Während des Öffnens des Ventils wird der Rotameterpegel beobachtet. Das Ventil wird so weit geöffnet, bis die gewünschte Verdünnung erreicht ist.
3. Es dauert etwa eine Minute, bis nach dem Öffnen des Ventils Ruß im Liquid Sample Flow des PILS ankommt. Danach kann der Sample – Flow - Schlauch in die zum Sammeln verwendete Phiole umgeleitet werden. Mit diesem Moment beginnt die zu messende Sammelzeit.

4. Während des Sammelns wird Q_a abgelesen.
5. Die Füllmenge V (in ml) abhängig von der Sammelzeit t (in min) ergibt sich, aus der Liquid – Sample – Flussrate von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, zu:

$$V(t) = 0,5 \cdot t \quad (3.6)$$

Ist die gewünschte Füllmenge der Probe erreicht, wird das Sammeln beendet. Durch Umleiten des Probenflusses in ein beliebiges Abwassergefäß kann das Sammeln als beendet angesehen werden. Danach wird Ventil a geschlossen und Q_{ges} wird erneut abgelesen.

6. Zwischen zwei Sammelvorgängen wird der Sauberkeitszustand der Impaktorkammer des PILS überprüft. Im Falle starker Verschmutzung ist das Reinigungsprotokoll (s.u.) anzuwenden um einer Verstopfung vorzubeugen. Im Falle leichter Verunreinigungen reicht ein Spülvorgang mit gefilterter Laborluft (PILS läuft, Ventil a geschlossen) von 45 Minuten um die Verunreinigung nachfolgender Proben zu verhindern.

3.3 MiniCAST5201

3.3.1 Funktionsprinzip des CAST Generator

Ein Combustion Aerosol STandard (CAST) Generator erzeugt Rußpartikel in einer Diffusionsflamme (siehe Abbildung 3). Die Verbrennungsgase werden also erst am Ort der Verbrennung gemischt. Beim MiniCAST5201 wird dazu Propangas (C_3H_8), als Verbrennungsgas (Fuel Gas), mit Druckluft (aus dem Kompressor), als Oxidationsluft, gemischt. Als Löschgase (Quench Gas) dient Stickstoff (N_2).

In der Diffusionsflamme entstehen durch Pyrolyse und unvollständige Verbrennung Rußpartikel. Nach Entstehung gelangen die Partikel in einen Strom aus Löschgase. Dieses dient einerseits dazu eine Ausbreitung der Flamme zu verhindern, andererseits dazu chemische Reaktionen an den Partikeln zu unterbrechen. Dadurch werden die Partikel stabilisiert, also weitere chemische Veränderung und Wachstum unterbunden. Es sei erwähnt, dass die Partikel durch Koagulation selbstverständlich weiter anwachsen.

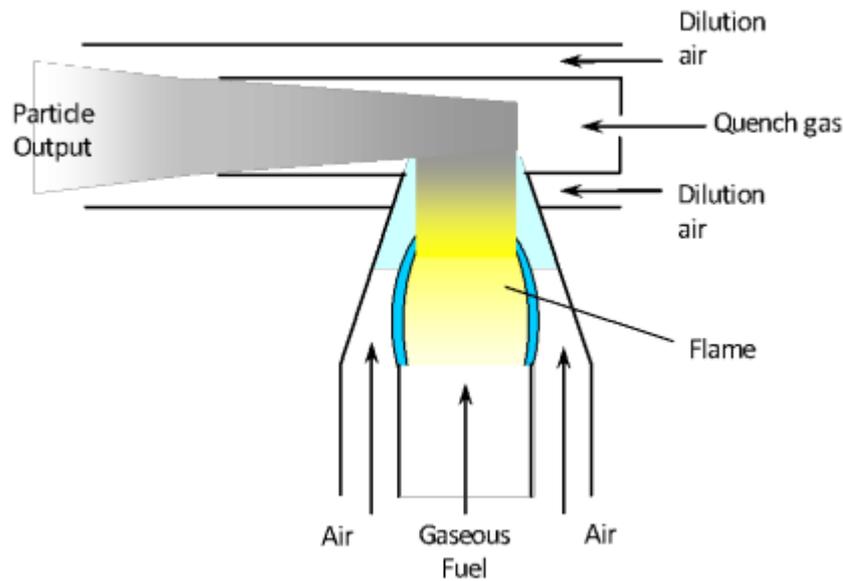


Abbildung 3 Funktionsprinzip des MiniCAST, eine Diffusionsflamme (Quelle: Anleitung des MiniCAST5201)

3.3.2 Variation der Rußeigenschaften: das C/O-Verhältnis

Am CAST Generator können die Flussraten von Verbrennungsgas, Oxidationsluft und Verdünnungsluft eingestellt werden. Durch Variation dieser Durchflussraten kann Ruß mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden.

Durch Variation des Verhältnisses zwischen Verbrennungsgas und Oxidationsluft wird das Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis (C/O) während der Verbrennung geändert. Der Zusammenhang der CAST-Durchflussraten von Verbrennungsgas $Q_{C_3H_8}$ ($l\ min^{-1}$) und Oxidationsluft Q_{Air_3} ($l\ min^{-1}$) zu dem C/O-Verhältnis ergibt sich, unter Annahme idealer Gase, durch einfache stöchiometrische Überlegungen aus Gleichung (3.7):

$$\frac{C}{O} = \frac{3 \cdot Q_{C_3H_8}}{0,42 \cdot Q_{Air_3}} \quad (3.7)$$

Wie die Ergebnisse zeigen werden, hat das C/O-Verhältnis während der Verbrennung großen Einfluss auf die Eigenschaften der produzierten Rußpartikel. Siehe dazu auch Kim et al. (2015).

Im Zuge dieser Arbeit werden zehn Durchfluss Einstellungen für den CAST-Generator mit verschiedenen C/O-Verhältnissen ausgewählt. Diese sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die $Q_{Air_{20}}$ -Werte stellen dabei eine Möglichkeit dar, die Konzentration des CAST-Generator

Ausstoßes zu reduzieren. Sie leisten keinen Beitrag zum C/O-Verhältnis und tragen ansonsten nicht zu den Eigenschaften der Rußpartikel bei.

Tabelle 1 Am CAST-Generator einstellbare Durchflussraten und die resultierenden C/O-Verhältnisse für die zehn gewählten Einstellungen.

#	C/O	Q _{C₃H₈} (ml min ⁻¹)	Q _{Air3} (l min ⁻¹)	Q _{Air20} (l min ⁻¹)
1	0,230	50	1,55	10
2	0,240	50	1,49	10
3	0,255	50	1,40	20
4	0,275	40	1,04	20
5	0,301	40	0,95	20
6	0,353	40	0,81	10
7	0,397	50	0,90	10
8	0,500	70	1,0	10
9	0,602	80	0,95	10
10	0,649	80	0,88	10

3.4 PILS

3.4.1 Funktionsprinzip des PILS

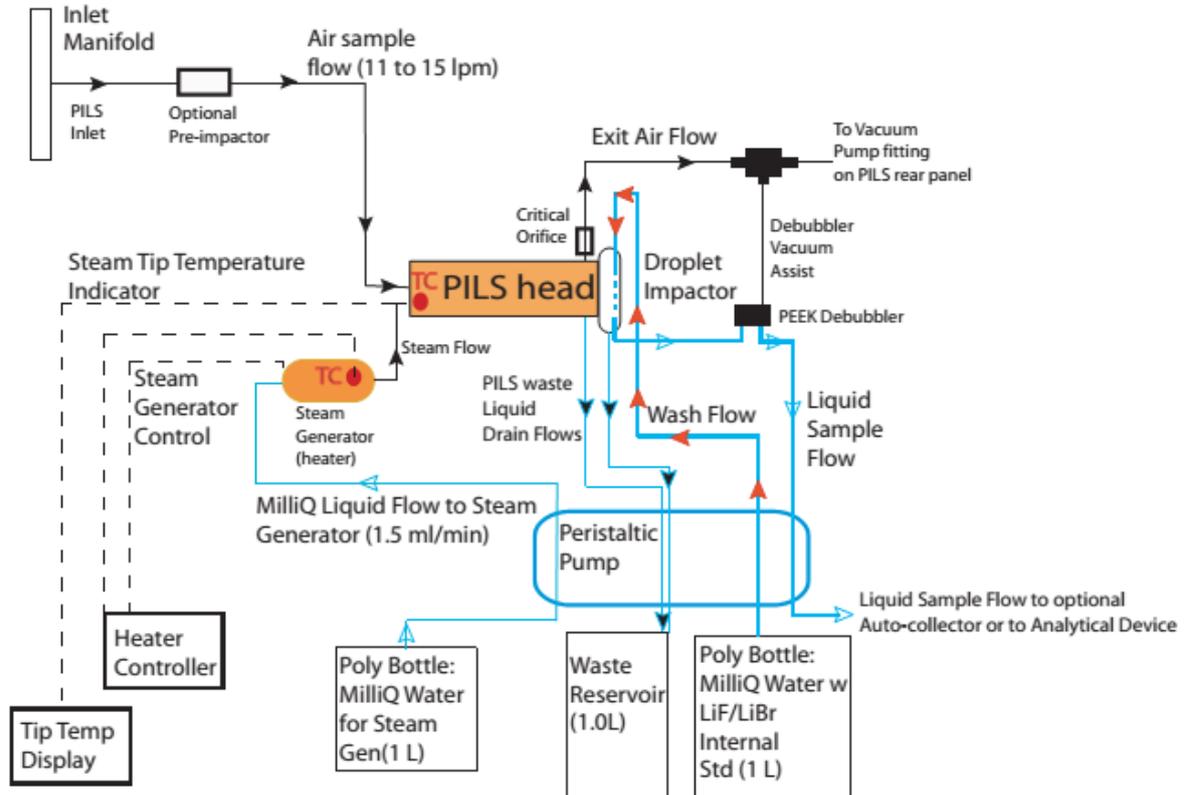


Abbildung 4 Funktionsskizze des PILS. Durchgezogene schwarze Linien symbolisieren Aerosolflüsse, strichliert schwarz sind elektronische Verbindungen, blaue Linien zeigen den Verlauf von Flüssigkeiten im PILS an. Quelle: PILS 4001 Handbuch

Zum besseren Verständnis des Funktionsprinzips des PILS befindet sich in Abbildung 4 eine Skizze des Gerätes. Vor dem eigentlichen Aerosol-Einlass des PILS befindet sich ein Vorimpaktor (links oben in der Skizze). Dabei stehen zwei Modelle, mit Abscheidegrenze $2,5 \mu\text{m}$ bzw. $1 \mu\text{m}$, zur Verfügung. Der Vorimpaktor kann auch weggelassen werden, zur Schonung des Gerätes, vor allem bei „Verdreckung“ mit Ruß empfiehlt es sich aber einen zu verwenden, um die Verschmutzung zu reduzieren. Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wird stets der Vorimpaktor mit einer Abscheidegrenze von $2,5 \mu\text{m}$ verwendet. Kurz nach dem Einlass gelangt das Aerosol in die Mischkammer („PILS Head“). Hier wird das relativ kühle Aerosol (Labortemperatur $\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$) mit heißem Wasserdampf aus dem

Dampfgenerator („Steam Generator/Heater“, Temperatur 97,5 °C – 100 °C, s.u.) vermischt, es kommt zur Kondensation von Wasser an den Aerosolpartikeln. Am Ende der Mischkammer, dieser Bereich wird im Folgenden Impaktorkammer genannt, „macht der Aerosolstrom einen scharfen Knick“, die durch Kondensation angewachsenen Partikel können, durch ihre erhöhte Relaxationszeit, dem Strom nicht folgen und impaktieren an einer Quarzglas-Impaktorplatte („Droplet-Impaktor“). Impaktierte Partikel werden von Wasser („Liquid Sample Flow“) abtransportiert und in die flüssige Probe befördert (Weber et al. 2001, Sorooshian et al. 2006). Besondere Erwähnung verdient hier der Mesh Wick, ein etwa 5 mm breites Drahtnetz, welches, an der Impaktorplatte anliegend, an die Wand der Kammer geschmiegt wird.

Der Aerosolfluss durch den PILS wird von einer Vakuumpumpe betrieben. Am Ausgang des PILS befindet sich eine kritische Düse, die den Ausgangs – Aerosolfluss auf 15 lpm hält. Der gemessene Eingangsaerosolfluss sollte zwischen 11 lpm und 15 lpm liegen. Er kann vom (fixen) Ausgangsstrom abweichen, da ein gewisser Anteil des Ausgangsstromes durch die Debubblersfolie geleitet wird (siehe unten).

Zum Betrieb der Flüssigkeitsflüsse ist im PILS eine peristaltische Pumpe integriert. Diese betreibt den „Steam Flow“, welcher den Dampfgenerator mit Flüssigkeit versorgt und 1,5 ml min⁻¹ betragen muss. Außerdem wird der „Liquid Sample Flow“ betrieben. Dieser muss 0,5 ml min⁻¹ aufweisen. Weiters werden „Wash Flow“ (fließt zum Droplet Impactor), sowie „Waste Flow“ (transportiert etwaige Überschussflüssigkeiten aus der Impaktorkammer in einen Abwasserbehälter) von der peristaltischen Pumpe angetrieben. Diese müssen keine bestimmten Werte aufweisen. Diese Flussraten sind einerseits durch die Drehgeschwindigkeit der Pumpe, andererseits durch Elastizität und Durchmesser der verwendeten Schläuche gegeben.

In die Impaktorkammer wird der Wash Flow eingeleitet. Dort wird er, bedingt durch den Mesh Wick, über die Wand der Kammer, am Rand der Impaktorplatte vorbei, geleitet. Die impaktierten Tropfen werden durch den Aufprall nach außen gedrängt und dort vom Wash Flow mittransportiert. Dieser Fluss wird über den Mesh Wick nach unten transportiert, wo er durch eine schmale Öffnung in der Kammer in den Liquid Sample Flow übergeht.

Im Verlauf des Liquid Sample Flows (zwischen Droplet Impactor und peristaltischer Pumpe) befindet sich außerdem der sogenannte „Debubblers“. In diesem wird die flüssige

Probe entlang einer Folie geleitet, die Gase durchlässt, Flüssigkeiten jedoch nicht. An der Rückseite der Folie verläuft der Aerosolstrom (nach dem Droplet Impactor). Auf diese Weise sollen Luftblasen aus der Probe „gesaugt“ werden. Dies ist zwingend notwendig um die Funktionsfähigkeit der peristaltischen Pumpe für den Sample Flow nicht zu beeinträchtigen.

Am PILS ist stets darauf zu achten, dass die Temperatur am Ausgang des Dampfgenerators in einem Bereich zwischen 97,5 °C und 100 °C liegt. Der ist-Wert dieser Temperatur ist am „Tip-Temperature-Display“ abzulesen. Sollte dieser Wert nicht im erwähnten Soll-Bereich liegen, kann am „Steam-Heat-Controller“ korrigiert werden. Dazu sei erwähnt, dass die Tip Temperature Anzeige die Temperatur des Dampfes beim Verlassen des Dampfgenerators anzeigt, während der Steam Heat Controller die Temperatur in den Heizstäben des Dampfgenerators steuert. Die Steam Tip Anzeige wird also träge auf die eingestellte Temperatur reagieren, da diese nicht direkt miteinander zusammenhängen.

3.4.2 Reinigungsprotokoll

Im Falle verwertbarer³ Sammelabläufe von CAST – Ruß mit dem PILS werden Vorversuche zur Reinigung des PILS durchgeführt. Dazu wird nach einem Sammelvorgang etwa zwei Stunden lang alle 20 Minuten eine Spülprobe des Liquid Sample Flow genommen, während Ventil a geschlossen bleibt. Zusammen mit der gesammelten Probe werden die Spülproben mit dem Ulbrichtkugel – Photometer ausgewertet. Dieser Vorgang wird für jede der zehn CAST Einstellungen durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass spätestens in der vierten Spülprobe (also nach 80 Minuten) weder schwarzer noch brauner Kohlenstoff detektiert wird.

Im Falle einer akuten Verstopfung, oder sichtlich starker Verschmutzung (also drohender Verstopfung) ist der PILS händisch zu reinigen. Das entwickelte Protokoll einer solchen Reinigung lautet wie folgt:

³ Verstopft der PILS etwa, so ist der Sammelablauf nicht verwertbar.

- (1) Entfernen und Reinigen des Quarzzylinders (Impaktorplatte) mit Isopropanol und Labortuch.
- (2) Entfernen und Reinigen des Mesh Wicks im Ultraschallbad (10 Minuten in 1:1 Mischung Isopropanol:Wasser). Vor dem Wiedereinbau muss dieser wieder in Form gebogen werden.
- (3) Entfernen und Reinigen des Debubblerkopfes im Ultraschallbad (10 Minuten in 1:1 Mischung Isopropanol:Wasser)
- (4) Entfernen und Reinigen der Debubblerfolie mit einem Labortuch (ohne Lösungsmittel).
- (5) Reinigung der PEEK (Polyetheretherketon) - Schlauchabschnitte im Ultraschallbad (10 Minuten in 1:1 Mischung Isopropanol:Wasser).
- (6) Reinigung der Impaktorkammer, je nach Verschmutzungsgrad mit Isopropanol und Labortuch oder im Ultraschallbad.

3.5 Ulbrichtkugel-Photometer

3.5.1 Aufbau und Funktion des Ulbrichtkugel-Photometers

Die Ulbrichtkugel kann zur Detektion und Unterscheidung von Schwarzem Kohlenstoff (BC) und Braunem Kohlenstoff (BrC) verwendet werden (Wonaschütz et al. 2009). Der Aufbau eines Ulbrichtkugel-Photometers ist in Abbildung 5 dargestellt.

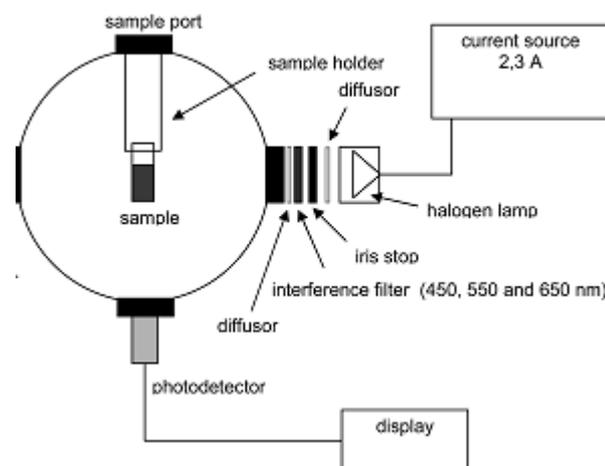


Abbildung 5 Aufbau eines Ulbrichtkugel-Photometers (Quelle: Wonaschütz et al. 2009)

Beim vorliegenden Modell handelt es sich um eine 6 Zoll integrierende Kugel der Firma Labsphere Inc.. Die Innenseite der Kugel ist mit Spectrafect, einem Material, das mehr als 99,9% des einkommenden Lichtes diffus reflektiert, beschichtet.

Als Lichtquelle dient eine 75 W Halogenlampe, mit stabilisierter Stromquelle, deren Licht durch einen Diffusor, eine Irisblende, einen Interferenzfilter und einen weiteren Diffusor schließlich durch einen 1 Zoll Seiteneingang in die Kugel gelangt. Das Photometer ist mit Interferenzfiltern mit nominellen Wellenlängen 450 nm, 550 nm und 650 nm und Halbwertsbreiten von 20 nm ausgestattet.

Als Fotodetektor, an der Unterseite der Kugel, dient eine Silizium-Fotodiode, deren elektrisches Signal verschieden stark verstärkt werden kann (Einstellung A bis E am Detektordisplay). Der Fotodetektor wird durch eine, ebenfalls mit Spectralect beschichtete, Blende vor direkt eintreffendem Licht geschützt.

Proben, die in dem Ulbrichtkugel-Photometer untersucht werden sollen, werden in transparenten Plastikphiolen vorbereitet. Diese können, in entsprechenden Probenhalterungen, über den Probeneingang an der Oberseite in die Kugel hineingehängt werden. Es stehen Phiolen mit unterschiedlichen Füllmengen (50 ml, 12 ml, 5 ml) zur Verfügung. Für jede Phiolenart liegt eine Probenhalterung vor. Diese sind weiß angestrichene, an einem Deckel der Kugel befestigte Metallgestänge, in welche die entsprechende Phiolenart eingehängt wird.

Die Proben für das Ulbrichtkugel-Photometer liegen in flüssiger Suspension vor. Bei der Flüssigkeit handelt es sich um eine 20 % Isopropanol, 80 % Wasser Mischung, welche wiederum im Verhältnis 1:1 mit Aceton gemischt wird. Die Flüssigkeit weist einige praktische Eigenschaften auf. So trägt sie etwa dazu bei, dass sich eher eine homogene Suspension bildet. Die größte Bedeutung zeigt sich jedoch bei Partikeln mit einem BC Kern und durchsichtiger Hülle (z.B. aus OC): Selbst wenn sich diese Hüllen nicht in dem Lösungsmittel auflösen, haben sie einen deutlich niedrigeren relativen Brechungsindex zur Flüssigkeit als zu Luft. An Luft würden die Hüllen also einen gewissen Linseneffekt verursachen, der zu verstärkter Absorption am schwarzen BC Kern und damit zu einer Überschätzung der tatsächlichen BC Masse führen würde (Hitzenberger and Tohno 2001).

Zur Bestimmung von LAC in einer Probe wird nun die Probe in die Kugel eingebracht und die Signalstärke S_i am Detektorbildschirm abgelesen. Zusätzlich zu den Proben werden

außerdem Blanks, also wie die Proben präparierte, aber keinen LAC enthaltende Phiole vermessen und geben die Signalstärke S_0 . S_0 ist also ein Maß für die am Detektor ankommende Lichtintensität in Anwesenheit einer Phiole und einer (der Füllmenge entsprechenden) Menge an Probenflüssigkeit. Befindet sich LAC in der Probe so wird S_i kleiner sein als S_0 . Die Abnahme der Signalstärke muss von Licht absorbierenden Substanzen (im vorliegenden Fall auf jeden Fall LAC) in der Probe verursacht werden.

Bei anderen Methoden, die Lichttransmission zur Bestimmung von Partikeln verwenden, liegt ein großer Nachteil darin, dass Absorption und Streuung nicht vollständig unterschieden werden können. Bei der Ulbrichtkugel Methode wird, aufgrund der diffusen Reflexion in der Kugel, jedoch auch sämtliches gestreutes Licht detektiert. Die Abnahme des detektierten Lichtes kann also gänzlich auf Absorption in der Probe zurückgeführt werden und ist daher besonders gut zur Messung von stark absorbierendem Material, wie Ruß, geeignet.

Das Absorptionsvermögen der Probe kann jedoch nicht direkt gemessen werden. Dies liegt an Mehrfachabsorption durch die Lichtreflexion im Inneren der Kugel. Aus diesem Grund müssen Kalibrationsgeraden verwendet werden. Um diese zu erstellen werden Proben mit bekannten Mengen an schwarzem Kohlenstoff (Elftex 124, Cabot Corporation) erzeugt und im Ulbrichtkugel-Photometer, bei den verwendeten Lichtwellenlängen, gemessen. Wird Licht durch eine absorbierende Probe geschickt, so ist der Zusammenhang zwischen Licht und der Menge an Probe exponentiell abfallend. Zum Erstellen einer Geraden werden also die negativen Logarithmen der Probensignale S_i relativ zu den Blanksignalen S_0 ($-\ln \frac{S_i}{S_0}$) über die bekannten BC-Massen geplottet. Man erhält für jede Wellenlänge eine Kalibrationsgerade aus den Regressionsgeraden dieser Graphen.

Auf analoge Weise lassen sich Kalibrationsgeraden für braunen Kohlenstoff ermitteln. Als repräsentative Substanz für braunen Kohlenstoff wird dabei ein Huminsäure-Natriumsalz (Acros Organics, no. 68131-04-04) verwendet.

Während BC bei jeder Wellenlänge etwa gleich stark absorbiert, ergibt sich für BrC eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit (sehr schwache Absorption im roten Bereich, stärker werdend für niedrigere Wellenlängen). Daraus ergibt sich eine iterative Methode zur Unterscheidung von BC und BrC in einer Probe:

- In erster Näherung wird sämtliche gemessene Absorption im roten Bereich BC zugeschrieben und eine BC-Masse aus der BC-Kalibrationsgerade für rot berechnet.
- Das für diese (berechnete) BC Masse erwartete Signal für die BC-Kalibrationsgerade für blaues Licht wird berechnet und vom tatsächlichen Signal subtrahiert.
- Die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Signal (für blaues Licht) wird Huminsäure zugeschrieben und die entsprechende Masse aus der Huminsäure-Kalibrationsgerade für blau berechnet.
- Das dieser berechneten Huminsäure Masse entsprechende Signal für die Huminsäure Kalibrationskurve für rotes Licht wird berechnet und vom tatsächlichen Signal abgezogen.
- Usw.

Die Iteration konvergiert üblicherweise innerhalb von vier Schritten. Die verwendeten Kalibrationsgeraden, sowie die Beschreibung der Methode in diesem Abschnitt stammen von Wonaschütz et al. (2009).

3.5.2 Probenerstellung

Eine geeignete Zusammensetzung der Probenflüssigkeit ist eine 1:1 Mischung aus Aceton und einer Isopropanol-Wasser Mischung. Letztere ist wiederum zusammengesetzt aus 80% Wasser und 20% Isopropanol (Wonaschütz et al. 2009).

Für Filterproben empfiehlt es sich diese Mischung vorher in entsprechender Menge anzusetzen (z.B. 80 ml Wasser + 20 ml Isopropanol + 100 ml Aceton). Zur Erstellung einer Filterprobe wird aus dem beladenen Filter ein Stück ausgestanzt und in eine Phiole gewünschter Größe gelegt. Anschließend wird entsprechend der Füllmenge der Phiole Probenflüssigkeit dazu pipettiert. Dies entspricht der üblichen Vorgangsweise zur Präparation von Filterproben für diese Methode.

Für PILS-Proben wird der Wasserbeitrag der Probe vom PILS geliefert. Das Volumen an Wasser wird durch die Sammelzeit gesteuert. Anschließend müssen die entsprechenden

Mengen an Isopropanol und Aceton dazu pipettiert werden. **Für 5 ml-Phiolen** bedeutet das: **4 Minuten Sammelzeit (entspricht 2 ml) + 0,5 ml Isopropanol + 2,5 ml Aceton.**

Für 12 ml-Phiolen: 9:36 Minuten Sammelzeit (4,8 ml) + 1,2 ml Isopropanol + 6 ml Aceton

3.5.3 Benutzung des Ulbrichtkugel-Photometers

Die Halogenlampe muss mindestens 45 Minuten vor Benutzung des Ulbrichtkugel-Photometers eingeschaltet werden, um eine stabile Helligkeit der Lampe zu gewährleisten. Dazu wird am Netzteil der Hauptschalter eingeschaltet und der Lampenstrom auf 2,2 A eingestellt.

Vor Benutzung empfiehlt es sich eine Tabelle der Form:

	Blau		Grün		Rot	
	Ref	Signal	Ref	Signal	Ref	Signal
Probe1						
Probe2						

zu erstellen (z.B. im Laborbuch des Durchführenden), um eine übersichtliche Dokumentation der Messwerte zu gewährleisten. Zur Auswertung der Messwerte steht eine Excel-Datei zur Verfügung, deren Oberfläche ähnlich aussieht.

Sobald die Lampe aufgewärmt ist und der Detektor eingeschaltet (zunächst auf Messbereich A), beginnt der Messvorgang. Zunächst wird ein leeres Referenzfläschchen, über die entsprechende Probenhalterung, in die Ulbrichtkugel eingebracht. Um den gewünschten Farbbereich einzustellen wird zunächst der Interferenzfilter solange verschoben, bis die, der Farbe entsprechenden, Markierung am Griff des Filters gerade noch nicht in der Halterung verschwunden ist. Anschließend wird der Detektor auf B gestellt und ein Maximum der Anzeige gesucht, indem der Interferenzfilter um die Markierung herum verschoben wird.

Sobald eine Farbe eingestellt ist werden nacheinander die Proben der Messreihe gemessen. Dabei wird der Sensor bei den Farben Rot und Grün in Einstellung C, bei Blau in Messbereich D betrieben. Bevor die Kugel geöffnet wird um Phiolen zu wechseln ist der Sensor unbedingt auf Einstellung A zu stellen. Zu jedem Probensignal sollte eine

Referenzmessung mit einer leeren Phiole durchgeführt werden um einen etwaigen Drift des Gerätes sofort zu bemerken.

3.6 Sunset Analyzer

3.6.1 Funktionsprinzip

Der Lab OC-EC Analyzer von Sunset Laboratories Inc. (kurz: Sunset Analyzer) ist ein Gerät, das mit thermo - optischer Methode die Unterscheidung von organischem und elementarem Kohlenstoff ermöglicht. Die zu untersuchenden Proben müssen dazu auf Quarzfaserfiltern abgeschieden werden (Birch and Cary 1996, Panteliadis et al. 2015).

Generell detektiert das Gerät Kohlenstoff in der Probe mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Um mit dieser Detektionsmethode arbeiten zu können muss die Probe zunächst in die Gasphase überführt werden (durch kontrolliertes Erhitzen, siehe unten). Danach wird das entstandene Gas zu CO_2 oxidiert und anschließend katalytisch wieder in Methan (CH_4) reduziert. Dieses Methangas wird im FID detektiert und quantifiziert. Da ausschließlich die Probe als Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht, kann davon ausgegangen werden, dass sämtlicher auf diese Weise gemessener Kohlenstoff von der Probe stammt (Birch and Cary 1996).

Die Unterscheidung zwischen EC und OC erfolgt im oben beschriebenen Prozess während der Verdampfung der Probe. Der Ofen kann dabei mit zwei verschiedenen Gasmischungen durchströmt werden, mit der inerten (hochreines Helium, He) und der oxidativen (Helium mit 5% Sauerstoffanteil). Sobald die Probe in Position gebracht wird, können unterschiedliche Temperatur Protokolle durchlaufen werden (siehe z.B. Cavalli et al. 2010). Dabei wird im Allgemeinen die hohe thermische Stabilität elementaren Kohlenstoffes ausgenutzt. In der inerten Atmosphäre verdampft dieser erst ab Temperaturen von etwa 4000 K, wohingegen er in Anwesenheit von Sauerstoff bereits bei Temperaturen von etwa 340 °C in die Gasphase übergehen, bzw. verbrennen, kann (Petzold et al. 2013).

Es wird also zunächst in der inerten Atmosphäre ein bestimmtes Temperaturprofil durchlaufen. Dabei verdampft der organische Kohlenstoff der Probe und wird im FID detektiert, ein Teil wird jedoch zu elementarem Kohlenstoff pyrolysiert. Anschließend wird

ein weiteres Temperaturprofil in der oxidativen Atmosphäre durchlaufen. Dabei wird der verbliebene elementare Kohlenstoff, zu welchem auch der pyrolysierte Kohlenstoff (PC) gehört, verbrannt (Birch and Cary 1996).

Um PC vom ursprünglichen EC der Probe zu unterscheiden wird im Sunset Analyzer ein Laserstrahl auf die Probe gerichtet. Während der Analyse der Probe wird ständig dessen Transmissionslicht durch die Probe, sowie das von der Probe reflektierte Licht gemessen. Das Verhalten dieser Signale dient dazu den aus dem organischen Kohlenstoff pyrolysierten Kohlenstoff vom ursprünglichen elementaren Kohlenstoff zu unterscheiden. Dazu wird ein sogenannter Split-Point im zeitlichen Verlauf der oxidativen Phase gewählt, ab welchem davon ausgegangen wird, dass der PC bereits verdampft ist, nach dem also nur noch ursprünglicher EC der Probe detektiert wird (Birch and Cary 1996, Cavalli et al. 2010). Abschließend wird der FID mit Methan in bekannter Konzentration kalibriert.

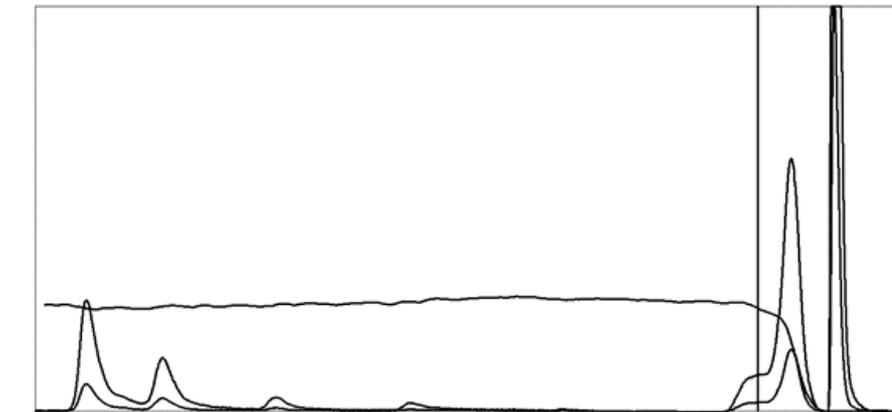
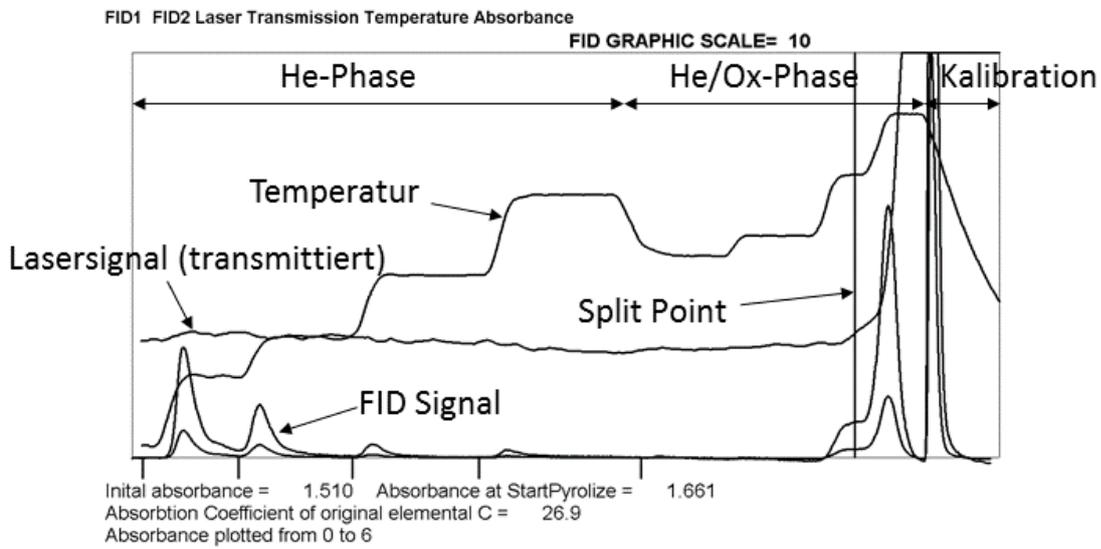
Als Resultat erhält man also den zeitlichen Ablauf des FID Signals, der Temperatur im Ofen sowie des Lasersignals (ob transmittiert oder reflektiert ist wählbar und hängt vom verwendeten Protokoll ab). Ein Auswertungsprogramm errechnet aus diesen Verläufen und dem Split Point die Konzentration an Gesamtkohlenstoff (Total Carbon, TC), OC und EC (in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) auf der Filterprobe. Als Beispiel (EUSAAR2 Protokoll) für eine solche Auswertung kann Abbildung 6 betrachtet werden.

Außerdem muss der Sunset Analyzer vor jeder Messreihe mit einer bekannten OC Menge (Zuckerlösung in bekannter Konzentration und Menge) kalibriert werden. Aus einer Sammlung an Kalibrationen liegt einer Kalibrationsgerade vor, welche verwendet wird um aus den gemessenen die tatsächlichen OC (und EC) Werte zu berechnen.

Von den vielen verfügbaren Messprotokollen wird in dieser Arbeit nur EUSAAR2 verwendet. Eine genauere Beschreibung von EUSAAR 2 (Cavalli et al. 2010) folgt im nächsten Abschnitt.

Sample ID: 16_006_01

Analysis Date/Time 7/26/2016 1:51:50 PM
Instrument: Inst.#223-34 Univ. of Wien Mode: Transmittance
Organic C = 5.36 +/-0.37 ug/sq cm
Carbonate C = 0.00 +/- ug/sq cm
Elemental C = 5.62 +/-0.38 ug/sq cm
Total C = 10.98 +/-0.75 ug/sq cm
EC/TC ratio = 0.512
FID: FID1: OK FID2: OK
Punch Area, sq cm = 1.5
Calibration Constant = 20.12
Calibration area Used = 201360.0
Laser correction factor = 0.98
Split time Used = 984 seconds Split time Calculated = 984 seconds
Pk1 = 2.57 Pk2 = 1.48 Pk3 = 0.44 PK4 = 0.36
EC1 = 0.01 EC2 = -0.12 EC3 = 1.13 PyC = 0.51



OC/EC Analysis Program (c) Sunset Laboratory, Inc. Analyst - Lorenz Witek

Abbildung 6 Beispiel für das Ergebnis einer Sunset Analyse. Die Beschriftungen im FID/Temperatur/Laser-Verlauf (oben) wurden eingefügt und finden sich normalerweise nicht auf einem Ergebnisblatt.

3.6.2 Das EUSAAR2 Protokoll

Zur OC/EC-Analyse mit einem Sunset Analyzer gibt es eine Vielzahl an Protokollen die Dauer und Höhe der Temperaturschritte in den unterschiedlichen Atmosphären sowie die Wahl des Split Points festlegen. Obwohl sich bei Vergleichsmessungen eine große Übereinstimmung für die Gesamtkohlenstoffmessungen zeigt (Petzold et al. 2013), kann der EC Anteil davon je nach Protokoll um bis zu einem Faktor 5 variieren (Cavalli et al. 2010). Das zuständige europäische Komitee (**CEN/TC 264/WG 35** - EC/OC in PM) der DIN hat das von Cavalli et al. (2010), im Rahmen des EU – Projektes EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research), entwickelte Protokoll EUSAAR2 mit Transmissionskorrektur als europäischen Standard für staatliche Monitoring - Netzwerke festgelegt.

EUSAAR2 sieht folgende 8 Schritte vor (Cavalli et al. 2010):

1. In He: 200°C für 120s
2. In He: 300°C für 150s
3. In He: 450°C für 180s
4. In He: 650°C für 180s
5. In He/O₂: 500°C für 120s
6. In He/O₂: 550°C für 120s
7. In He/O₂: 700°C für 70s
8. In He/O₂: 850°C für 80s

Der Split Point liegt dort, wo das transmittierte Laser Signal wieder seine Ausgangshöhe erreicht.

3.7 DMPS

Ein Differential Mobility Particle Spectrometer (DMPS) stellt eine Möglichkeit dar die Anzahl - Größenverteilung eines Aerosols zu messen. Ein DMPS besteht üblicherweise aus einem Diffusionsneutralisator, einem Differential Mobility Analyzer (DMA) und einem

Condensation Particle Counter (CPC), sowie einer geeigneten Steuerungs- und Auswertungssoftware (z.B. Winklmayr et al. 1991, Flagan 1998).

Ein DMA besteht im Wesentlichen aus einem Zylinderkondensator (siehe Abbildung 7). Dabei liegt die äußere Elektrode auf Erde, an die innere kann eine Spannung U (1 V – 10 000 V) beliebiger Polarität angelegt werden. Ein (grundsätzlich polydisperses) Aerosol wird über den Aerosolstrom Q_{aer} (Q_a in Abbildung 7) in das Messvolumen des DMA eingeleitet und dort mit einem Strom aus sauberer, trockener Luft (Sheath Air) Q_s laminar überschichtet. Die beiden Luftströme vermischen sich also nicht und Q_s liegt näher an der Innenelektrode als Q_{aer} (Intra and Tippayawong 2008).

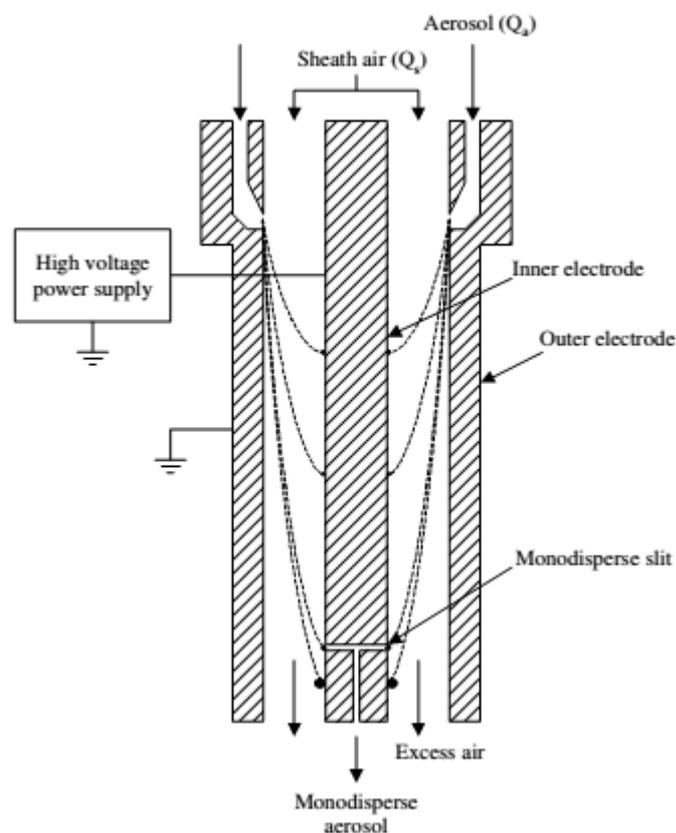


Abbildung 7 Grundprinzip eines Differential Mobility Analyzer (DMA) (Quelle: Intra and Tippayawong 2008)

Um das Verhalten elektrisch geladener Partikel in einem E-Feld zu beschreiben wird die elektrische Mobilität Z eingeführt. Diese wird durch die Gleichgewichtsgeschwindigkeit⁴ v_{TE} eines Aerosolpartikels in einem elektrischen Feld E und durch E selbst wie folgt beschrieben (Hinds 1999):

$$Z = \frac{v_{TE}}{E} = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} \quad (3.8)$$

Einem n Elementarladungen e tragenden Aerosolpartikel mit Durchmesser D_p in einem Medium mit Zähigkeit η wird also, unter Berücksichtigung der Cunningham Schlupfkorrektur C_c , eine elektrische Beweglichkeit Z zugeordnet (Hinds 1999).

Wird an die Innenelektrode nun zum Beispiel eine positive Spannung angelegt, so entsteht im Messvolumen zwischen den beiden Elektroden ein E – Feld. Die negativ geladenen Partikel bewegen sich in Richtung der Innenelektrode, während positiv geladene Partikel nach außen wandern (bei Anlegen einer negativen Spannung wäre es genau umgekehrt). Die nach innen bewegten Partikel scheiden je nach ihrer elektrischen Mobilität an einer gewissen Stelle der Innenelektrode ab. Partikel mit höherer Mobilität scheiden dabei näher am Einlass ab, als jene mit kleinerer Mobilität. Nach einer gewissen Abscheidelänge L nach dem Aerosoleinlass befindet sich ein schmaler Schlitz an der Innenelektrode. Durch diesen Schlitz gelangen also Partikel mit einer ganz bestimmten elektrischen Mobilität Z_p (Intra and Tippayawong 2008):

$$Z_p = \frac{(Q_s + Q_{aer}) \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}{2\pi LU} \quad (3.9)$$

diese können weitertransportiert werden und bilden ein monomobiles Aerosol. Z_p hängt dabei von der Bauweise des DMA, genauer vom Innenradius der Außenelektrode R_a , dem Außenradius der Innenelektrode R_i , sowie der Abscheidelänge L und einigen Betriebsparametern, den beiden bereits erwähnten Strömen Q_{aer} und Q_s sowie der angelegten Spannung U ab.

Wird also die Spannung geändert, so ändert sich auch die Mobilität der durchgelassenen Aerosolpartikel. Misst man also die Konzentration der durchgelassenen Partikel und

⁴ Damit ist das Gleichgewicht zwischen einer äußeren Kraft (hier die elektrische Kraft durch das E – Feld) und der Stokes'schen Widerstandskraft gemeint.

variiert dabei die Spannung, lassen sich den jeweiligen Mobilitäten Konzentrationen zuordnen. Wird die Spannung dabei sprunghaft geändert spricht man dabei von einem Differential Mobility Particle Spectrometer (DMPS), wird die Spannung kontinuierlich variiert von einem Scanning Mobility Particle Spectrometer (SMPS) (Flagan 1998). Für diese Arbeit wird ein DMPS System, mit einem Reischl 600 DMA aus Aluminium, verwendet.

Durch Dateninversion werden die zu den jeweiligen Spannungen gehörigen Mobilitäten in Partikeldurchmesser⁵ umgewandelt, sodass schlussendlich Größenverteilungen vorliegen (Flagan 1998). Dazu muss offensichtlich der Ladungszustand der gemessenen Partikel bekannt sein. Um die untersuchten Teilchen in einen bekannten Ladungszustand zu bekommen werden sie vor dem DMA durch einen bipolaren Diffusionsneutralisator geleitet (Winklmayr et al. 1991).

In einem Diffusionsneutralisator werden Luftmoleküle durch radioaktive Strahlung oder weiche Röntgenstrahlung ionisiert⁶. Dabei entstehen gleichviele positive wie negative Ionen. Werden Aerosolpartikel in diese Atmosphäre eingebracht stoßen sie diffusionsbedingt mit den Luftionen zusammen und diese bleiben haften. Anzahl und Polaritäten der anhaftenden Ionen ergeben am Ende einen Netto-Ladungszustand für jedes Aerosolpartikel. Für den Ladungszustand aller Partikel im Aerosol stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ein (Hinds 1999). Der Gleichgewichtsladungszustand ist größenabhängig und kann mit verschiedenen Modellen berechnet werden (Reischl et al. 1996).

Moderne Inversionsroutinen berücksichtigen neben dem Gleichgewichtsladungszustand auch die Transferfunktion des verwendeten DMA, sowie die Detektionseffizienz des Konzentrationsmessgerätes (Wiedensohler et al. 2012).

Zur Messung der Partikelkonzentrationen wird ein Kondensationspartikelzähler (CPC) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Gerät, das die Anzahl an Partikeln in einem Aerosol zählt. Dazu wird das Aerosol in eine Umgebung mit kontrollierter Dampfübersättigung gebracht. Die Übersättigung ist dabei so groß, dass der Dampf an den

⁵ Die auf diese Weise erhaltenen Durchmesser nennt man auch Mobilitätsdurchmesser.

⁶ Eine weitere Möglichkeit zur Ionisation von Luftmolekülen stellt die Corona Entladung dar. Dabei werden allerdings nur Ionen einer Polarität erzeugt.

Partikeln des Aerosols kondensiert. Dadurch wachsen die Partikel bis in den Mikrometerbereich an, sodass sie von einem optischen Partikelzähler (OPC) detektiert werden können (Willeke and Baron 1993).

Beim in dieser Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um das Modell UCPC 3776 von TSI, Inc.. Als kondensierender Dampf wird n – Butanol verwendet und die Übersättigung wird durch Conductive – Cooling erreicht. Dazu wird das Aerosol zunächst mit einem Butanol - haltigen Sheath – Fluss aus dem geheizten „Saturator“ (39 °C) laminar überschichtet. Anschließend gelangt dieses Gemisch in den gekühlten „Condenser“ (10 °C). Diese rasche Abkühlung führt zu einem Anstieg des Sättigungsverhältnisses, bis zur Übersättigung, und schließlich zur Kondensation des Butanols an den Aerosolpartikeln (Willeke and Baron 1993). Die auf diese Weise angewachsenen Partikel werden mit einer Laseroptik bis zu einer Konzentration von $300\,000\text{ cm}^{-3}$ detektiert.

3.8 Filter

Die am meisten in der Aerosolforschung genutzten Filter sind Faserfilter (Hinds 1999). Diese bestehen zu einem Großteil (> 70 %) des zu durchquerenden Filtervolumens aus Luft, der Rest sind sozusagen Hindernisse aus dem jeweiligen Filtermaterial (z.B. Quarzfasern) (Hinds 1999). Stößt ein Aerosolpartikel gegen ein solches Hindernis bleibt es (mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nahe 1) haften (Hinds 1999).

Weiters entscheidend für die Funktionalität des Filters ist die Wahrscheinlichkeit mit der ein solches Hindernis bei Durchquerung des Filters von einem Aerosolpartikel getroffen wird. Dabei treffen jene Partikel auf eine Faser, welche einer Stromlinie folgen, die näher als der Partikelradius an der Faser vorbei führen („Interception“). Weiters sind Partikel betroffen, die trägheitsbedingt einer Stromlinie nicht folgen können und dadurch an den Hindernissen impaktieren („Inertial Impaction“). Offensichtlich begünstigen diese beiden Mechanismen das Abscheiden großer⁷ Partikel. Dass kleine Partikel trotzdem auf Filterfasern treffen kann durch Brown'sche Bewegung der Partikel erklärt werden

⁷ Die hier verwendeten Begriffe „groß“ und „klein“ sind relativ zu verstehen. Absolute Werte dafür können berechnet werden, hängen jedoch von Faserdichte des Filters, Anströmgeschwindigkeit und, je nach Abscheidemechanismus, weiteren Eigenschaften ab.

(„Diffusion“) (Hinds 1999). Weitere Abscheidemechanismen sind Abscheidung durch gravitatives Absetzen („Gravitational Settling“, betrifft hauptsächlich sehr große Partikel) und elektrostatische Anziehung („Electrostatic Attraction“, keine besondere Größenabhängigkeit) (Hinds 1999).

Aus der Wahrscheinlichkeit für das Haftenbleiben eines Partikels bei Berührung mit einer Filterfaser und der Wahrscheinlichkeit für eine Berührung bei Durchfluss des Aerosols durch den Filter, lässt sich die sogenannte Filtereffizienz bestimmen. Diese beschreibt welcher relative Anteil eines Aerosols von einem Filter aufgenommen wird. Bei einer Filtereffizienz von 1 lässt der Filter also keine Partikel durch, bei einer von 0,5, 50 % und so weiter. Diese Effizienz hängt neben Parametern wie Faserdichte (bzw. Porosität) und Anströmgeschwindigkeit auch von der Größe der Partikel ab (Hinds 1999).

Durch den starken Einfluss der, oben beschriebenen, größenabhängigen Effekte weist ein typischer Filter ein gewisses Effizienzminimum im Übergang zwischen großen und kleinen Partikeln auf (Hinds 1999). Dennoch kann für moderne Filter, wie die verwendeten, angenommen werden, dass Partikel aller Größen mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,90% von ihnen aufgenommen werden (<http://www.pall.de/main/laboratory/product.page?lid=gri78max>, 07.11.2016).

Als Filter werden in dieser Arbeit Quarzfaserfilter (PALLFLEX Mambrane – Filters, Typ: TISSUEQTZ 2500 QAO - UP) mit einem Durchmesser von 47 mm verwendet. Diese können durch Montage in einen Filterhalter (NILU Filter Holder System One Stage Inline 9631) und Einbringung dieses in den Aerosolstrom, vor einer Pumpe (Rietschle Gardner Denver Inc., Typ: VCA 40 (01)), beladen werden. Der Filterhalter deckt dabei einen äußeren Ring der Filter ab, sodass effektiv eine Fläche mit einem Durchmesser von 40 mm in der Mitte des Filters beladen wird.

4. Charakterisierung des CAST-Ruß

4.1 Größenverteilungen

Größenverteilungen geben Aufschluss über einige Eigenschaften von Aerosolen im Allgemeinen. Dabei wird zwischen Anzahl – Größenverteilungen und Massen – Größenverteilungen unterschieden. Beide Arten von Verteilungen der Ausstoßaerosole des CAST – Generator für die gewählten Verbrennungseinstellungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und, wenn möglich, mit Forschungsergebnissen aus der Literatur verglichen.

4.1.1 Anzahl - Größenverteilungen

Zur Ermittlung der Anzahl – Größenverteilungen der bei den verschiedenen Einstellungen produzierten Ruß Partikel wird ein DMPS-System verwendet. Dieses besteht aus einem Soft X-Ray Charger (TSI, Inc.), einem Reischl 600 (Aluminium) DMA und verwendet einen CPC (Modell 3776 von TSI, Inc.) zur Detektion der Partikel.

Ein Messlauf des Systems deckt einen Größenbereich von etwa 10 nm (~ 6 V) bis etwa 926 nm ($\sim 10\ 000$ V) ab. Für den Ruß jeder CAST-Generator Einstellung werden mindestens fünf Messdurchläufe durchgeführt. Dabei wird mit dem Aufbau in Abbildung 2 konstant, sehr stark (1:32,5) und für alle Einstellungen gleich, verdünnt. Dies ist notwendig, um den Messbereich des CPC nicht zu überschreiten und wird für die hier angegebenen Ergebnisse wieder herausgerechnet.

Dadurch ergibt sich für jeden Größenkanal des DMPS und jede Einstellung des CAST ein Satz an Anzahlkonzentrationen. In Abbildung 8 sind die Mittelwerte davon als Anzahl-Größen-Verteilungen für die zehn Einstellungen, in einem Graphen gesammelt, dargestellt.

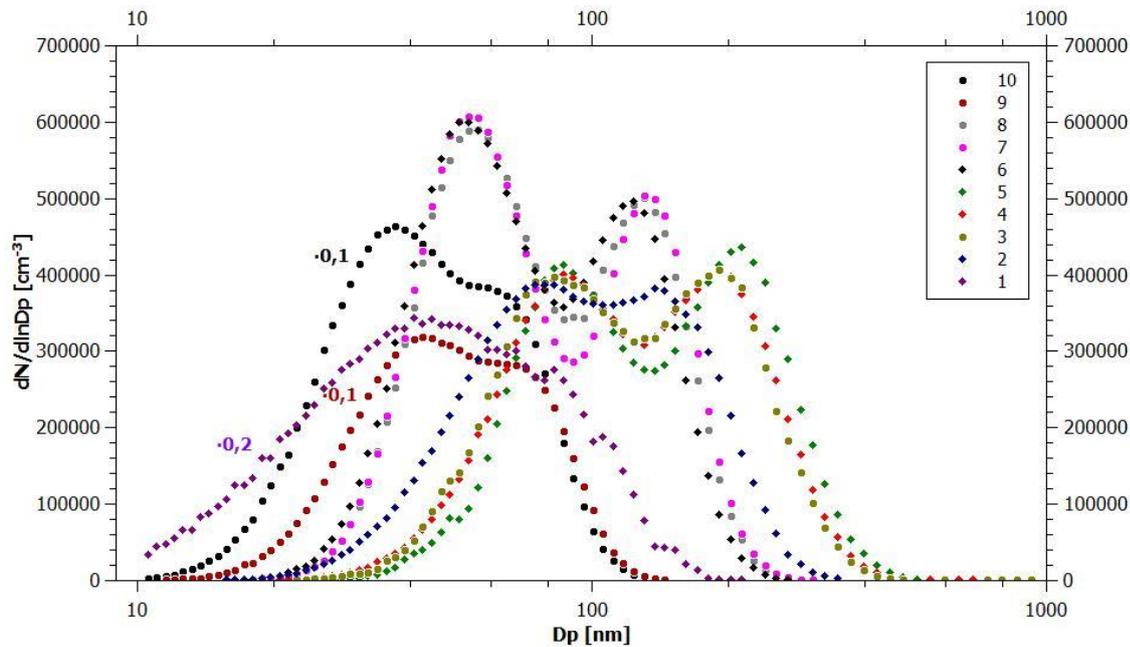


Abbildung 8 Sammeldarstellung der Anzahl-Größenverteilungen der zehn Einstellungen, aufgenommen mit einem DMPS System. Die Datenpunkte stellen die Mittelwerte der Mehrfachmessungen dar. Die Einstellungen 1 (um den Faktor 0,2), 9 und 10 (jeweils um den Faktor 0,1) werden hinunterskaliert, um alle Verteilungen in einem Plot zeigen zu können.

Dieselben Verteilungen sind in den Abbildungen 9 bis 11, jede für sich und mit den aus den Datensätzen errechneten Standardfehlern als Fehlerbalken, einsehbar.

Es zeigt sich, dass, bis auf bei Einstellung 1 (und auch hier, wenn auch weniger ausgeprägt), alle Verteilungen einen bimodalen Charakter aufweisen. Dieser kann durch den relativ langen Weg (78 cm von CAST Generator bis zum Neutralisator) erklärt werden, den die Partikel vom CAST – Generator bis zum SMPS System zurücklegen müssen. Die daraus resultierende lange Zeit (etwa 50 Sekunden), die das hochkonzentrierte Aerosol zur Verfügung hat bevor es vermessen wird, führt zu einer hohen Zahl an Koagulationsvorgängen.

Zur genaueren Untersuchung der Form der Verteilungen werden die Positionen der beiden Maxima in Tabelle 2 angegeben. Dabei werden mit dem Datenauslesewerkzeug des Auswertungsprogrammes (QTI – Plot) manuell die lokal höchsten Datenpunkte der Verteilungen ausgelesen und deren Durchmesser angegeben.

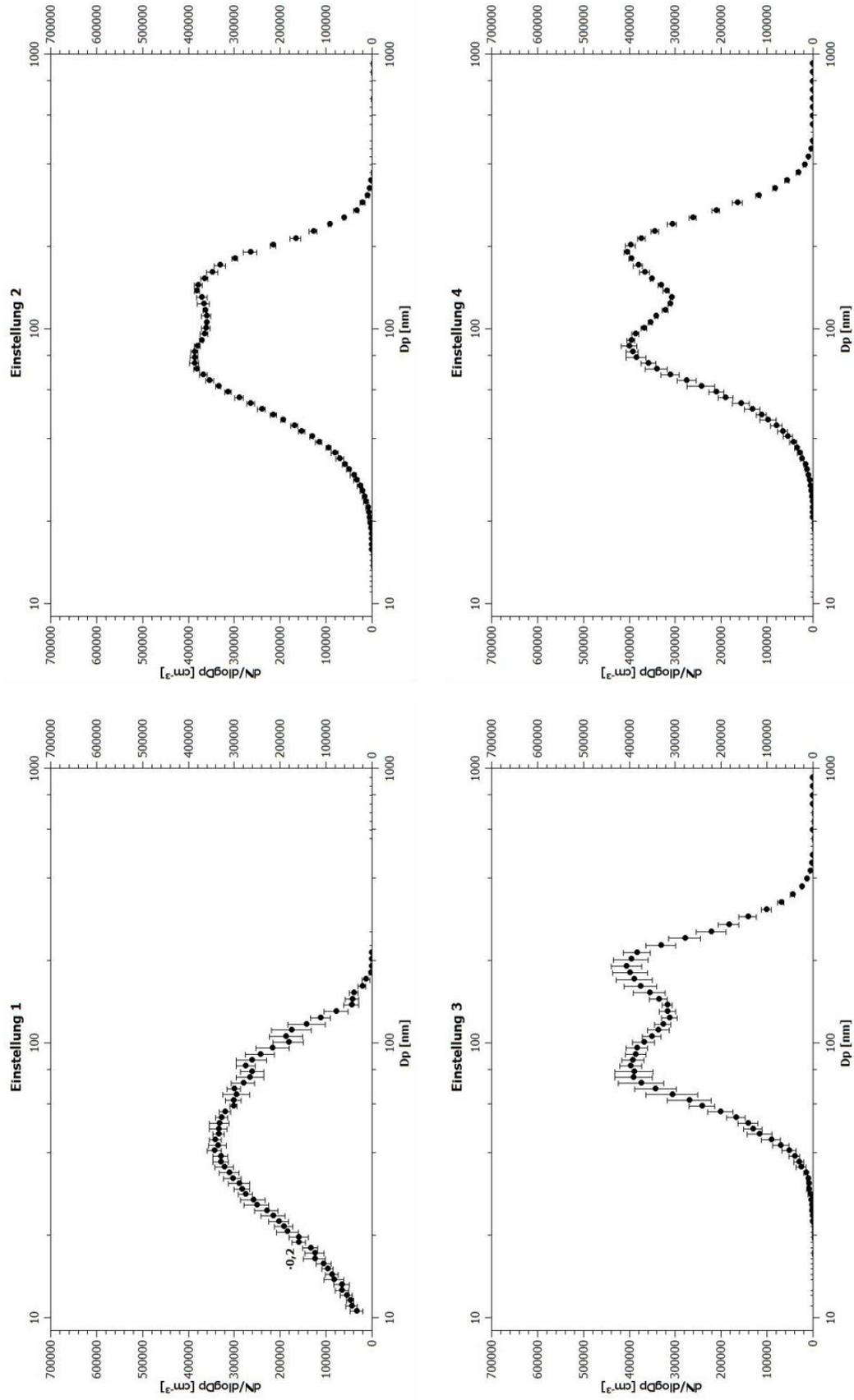


Abbildung 9 Anzahl-Größenverteilungen der DMPS Messungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 1 bis 4 in Einzeldarstellung. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Werte bei Einstellung 1 um den Faktor 0,2 hinunterskaliert.

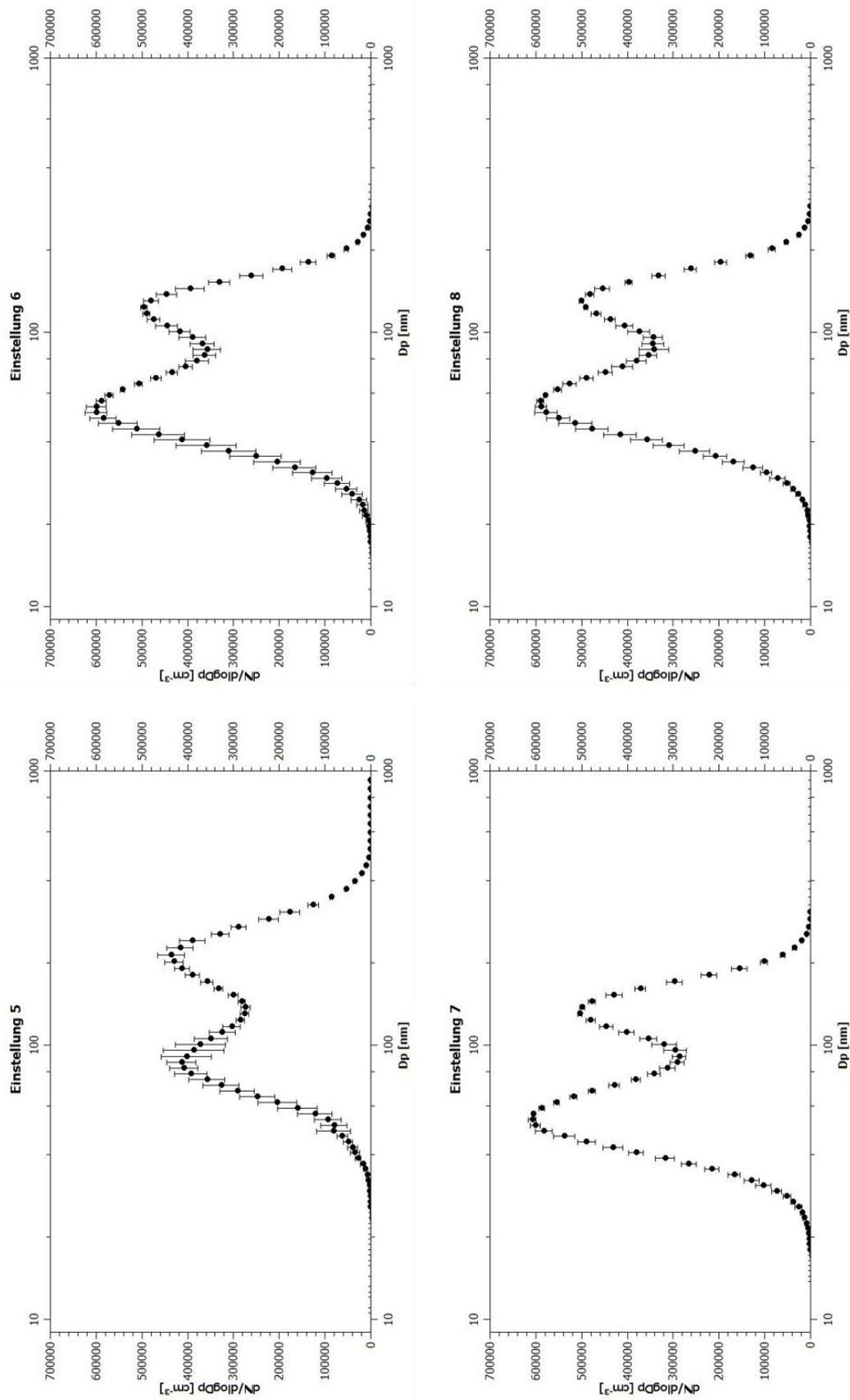


Abbildung 10 Anzahl-Größenverteilungen der DMPS Messungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 5 bis 8 in Einzeldarstellung. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.

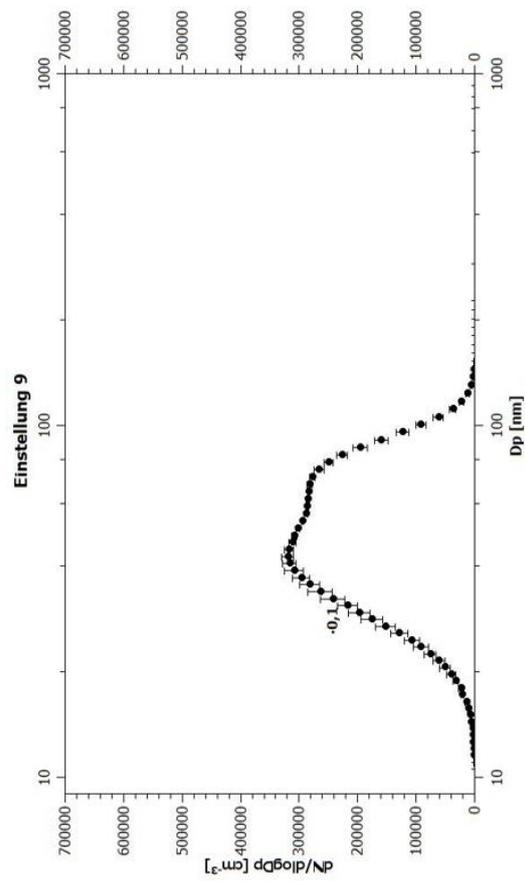
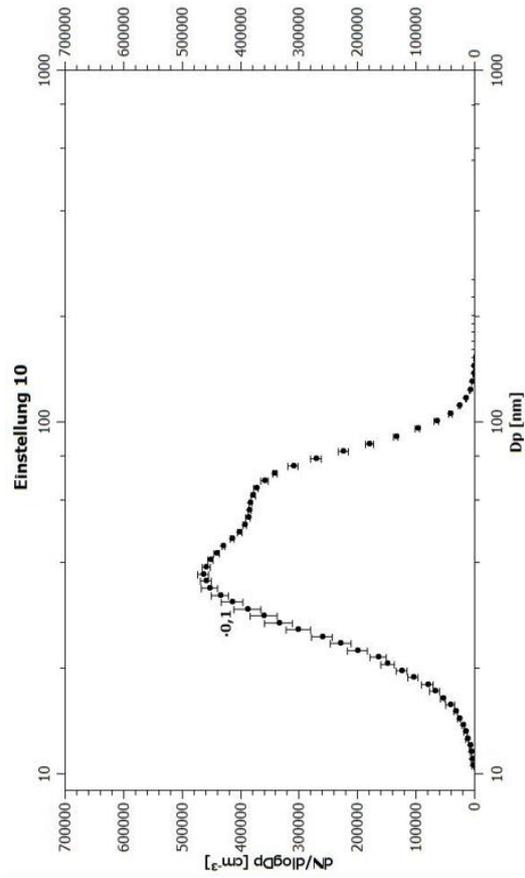


Abbildung 11 Anzahl-Größenverteilungen der DMPS Messungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 9 und 10 in Einzeldarstellung. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Werte um den Faktor 0,1 hinunterskaliert.

Als letzter in Tabelle 2 angegebener Parameter ist die Gesamtkonzentration an Rußpartikeln für jede Einstellung angegeben. Um diese zu ermitteln werden die gemessenen Konzentrationen aller DMPS Kanäle summiert. Dieser Wert soll die Unterschiede der Höhen der Verteilungen veranschaulichen.

Tabelle 2 Übersichtswerte der Anzahl – Größenverteilungen für die zehn CAST – Generator Einstellungen. Für die klar bimodalen Verteilungen werden die Durchmesser der beiden Maxima manuell ausgelesen und angegeben. Außerdem ist die Summe der gezählten Partikelkonzentrationen aller Größenkanäle, also die gesamte Partikelkonzentration angegeben.

#	C/O	Erstes Maximum (nm)	Zweites Maximum (nm)	Gesamtkonzentration (cm ⁻³)
1	0,230	44	-	6,058·10 ⁷
2	0,240	79	137	1,166·10 ⁷
3	0,255	83	191	1,183·10 ⁷
4	0,275	87	191	1,176·10 ⁷
5	0,301	87	214	1,155·10 ⁷
6	0,353	54	124	1,565·10 ⁷
7	0,397	54	130	1,536·10 ⁷
8	0,500	54	130	1,540·10 ⁷
9	0,602	42	65	8,154·10 ⁷
10	0,649	37	59	1,221·10 ⁸

Ein Vergleich der Verteilungen zeigt, dass bei den Einstellungen 1, 9 und 10 deutlich kleinere Partikel produziert werden, als bei allen anderen. Dies wird durch die Positionen der ausgelesenen Maxima in Tabelle 2 bestätigt. Es fällt auf, dass diese Verschiebung zu deutlich kleineren Teilchen genau die Randeinstellungen der gewählten C/O – Verhältnisse

betrifft, dass also nur bei sehr geringem relativen Kohlenstoffgehalt (0,230), als auch bei sehr hohem relativen Kohlenstoffgehalt ($> 0,6$), während der Verbrennung, die ersten Maxima unter 50 nm liegen. Auch die Partikelkonzentrationen liegen deutlich höher bei diesen Randeinstellungen.

Betrachtet man die Position des ersten Maximums durchlaufend von Einstellung 1 (niedriges C/O Verhältnis, „mager“) bis 10 (hohes C/O Verhältnis, „fett“), so startet diese, wie erwähnt, bei 1 mit sehr kleinen Partikeln. Für die folgenden Einstellungen scheinen plötzlich deutlich größere Partikel (Position des ersten Maximums bei 79 nm für Einstellung 2) und anschließend weniger deutlich größere Partikel (erstes Maximum bei 87 nm für Einstellung 5) produziert zu werden, bis für die Position des ersten Maximums zwischen den Einstellungen 5 und 6 (erstes Maximum bei 54 nm) ein Sprung zu deutlich kleineren Partikeln zu beobachten ist. Dieser Knick, zwischen den Einstellungen 5 und 6, zeichnet sich auch bei den Messungen der anderen Parameter ab (siehe unten). Für die nachfolgenden Einstellungen (7 und 8) scheinen die Verteilungen sehr ähnlich zu bleiben. Abschließend sinkt die Partikelgröße nochmals für die Einstellungen 9 (erstes Maximum bei 42 nm) und 10 (erstes Maximum bei 37 nm).

Ähnliche Messungen wurden von Kim et al. (2015), für Rußpartikel aus einem anderen CAST Modell (MiniCAST 6201 – C) bei C/O – Verhältnissen von 0,22; 0,31; 0,40; 0,60 und 0,89 durchgeführt. Die ersten vier dieser Verbrennungsbedingungen liegen also in vergleichbaren C/O Regionen wie die hier verwendeten Einstellungen 1, 5, 7 und 9.

Zunächst fällt auf, dass bei Kim et al. (2015) alle aufgenommenen Anzahl – Größenverteilungen monomodal sind, also nur ein Maximum aufweisen. Dieser Unterschied ergibt sich wohl aus den unterschiedlichen Versuchsaufbauten, da (vermutlich) bei Kim et al. (2015) die Aerosole direkt nach der Erzeugung verdünnt werden, also keine Zeit für Koagulationsvorgänge bleibt. Bei den hier präsentierten Ergebnissen deuten jedenfalls auch die Positionen der beiden Maxima auf koagulationsbedingte Erzeugung größerer Partikel hin, da das zweite Maximum stets ungefähr beim doppelten Durchmesser des ersten liegt.

Vergleicht man die Durchmesser der vermeintlichen Primärpartikel, also die Positionen der ersten Maxima, der Ergebnisse dieser Arbeit mit den von Kim et al. (2015) präsentierten Mediandurchmessern zeigen sich doch deutliche Unterschiede. So scheinen bei Kim et al.

(2015) die produzierten Partikel mit steigendem C/O Verhältnis stetig kleiner zu werden. Auch werden in der vorliegenden Arbeit nie Primärpartikel über 100 nm beobachtet, während bei Kim et al. (2015) die mit den für die vorliegenden Einstellungen 1 und 5 gemessenen Verteilungen, vergleichbaren Verteilungen einen Mediandurchmesser von 130 nm bzw. 125 nm aufweisen (in der vorliegenden Arbeit: 44 nm bzw. 87 nm). Generell scheinen die von Kim et al. (2015) gemessenen Durchmesser größer zu sein als die in der vorliegenden Arbeit beobachteten. Nimmt man dies als systematischen Unterschied an, so ist der größte tatsächliche Unterschied der Ergebnisse bestimmt, dass die hier vorliegende Einstellung 1 deutlich kleinere Partikel produziert. Dies wurde von Kim et al. (2015) nicht beobachtet.

4.1.2 Massen – Größenverteilungen

Aus den, im vorigen Abschnitt präsentierten, Anzahl – Größenverteilungen lassen sich Massen – Größenverteilungen approximieren. Dazu wird aus den, den Spannungskanälen zugeordneten Durchmessern, für jeden Spannungskanal ein Volumen V_i berechnet ($V_i = \frac{\pi}{6} D_i^3$). Unter Annahme einer Dichte der Rußpartikel ρ_P lässt sich daraus jedem Partikel, abhängig vom charakteristischen Durchmesser des Kanals in dem es gemessen wurde, eine Masse zuordnen ($m_i = \rho_P \cdot V_i$). Zur Berechnung der Massen wird eine Rußdichte von 1 g cm⁻³ angenommen. Jedem Größenkanal kann also eine Partikelmasse m_i zugeordnet werden. Zur Erstellung einer Massen – Größenverteilung wird diese nun mit der gemessenen Anzahlkonzentration der Partikel im entsprechenden Kanal multipliziert. Zur Darstellung der Verteilung werden die berechneten, den Spannungskanälen zugehörigen Gesamtmassenkonzentrationen über die Kanal spezifischen Mobilitätsdurchmesser aufgetragen.

Die Massen – Größenverteilungen für den Ruß der zehn CAST Einstellungen sind gesammelt in Abbildung 12 dargestellt. Die gezeigten Datenpunkte stellen die Mittelwerte der aus den Einzel - Anzahl - Messungen berechneten Gesamtmassenkonzentrationen für jeden Kanal dar.

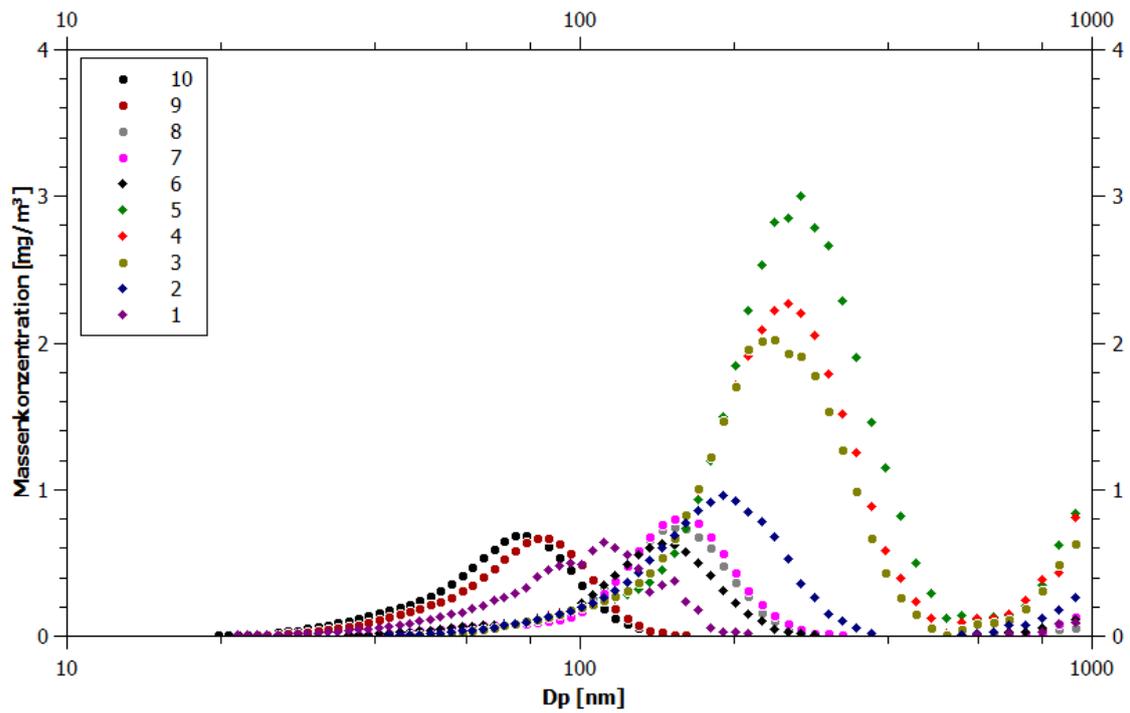


Abbildung 12 Massen-Größenverteilungen für die zehn Einstellungen in Sammeldarstellung. Die Werte werden unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm^3 für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte stellen die Mittelwerte der Mehrfachmessungen dar.

In den Abbildungen 13 bis 15 sind dieselben Mittelwerte, samt den dazugehörigen Standardfehlern als Fehlerbalken, in aufgeschlüsselter Form, als Einzelbilder dargestellt.

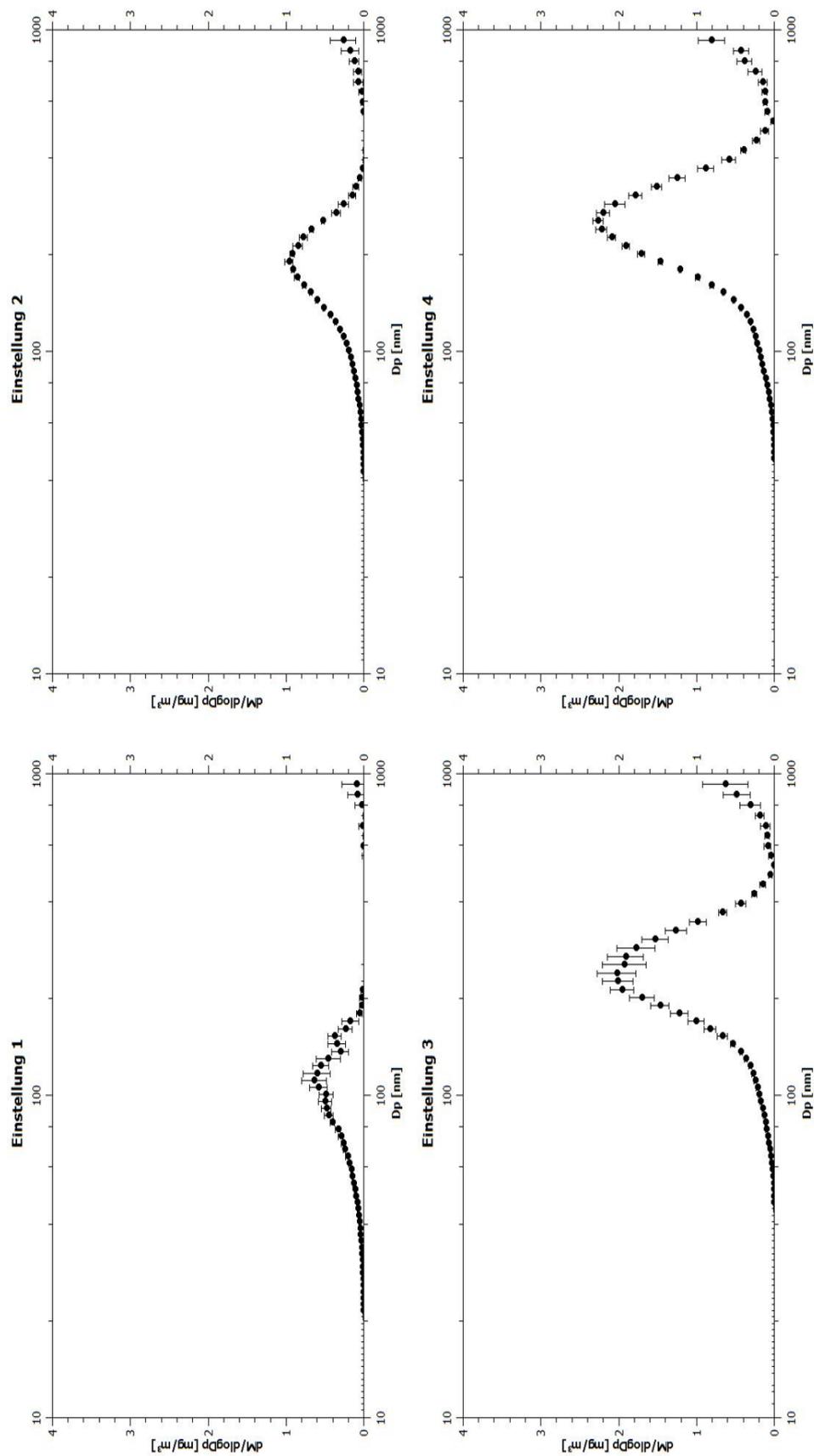


Abbildung 13 Masse-Größenverteilungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 1 bis 4 in Einzeldarstellung. Die Konzentrationen werden unter der Annahme einer Dichte von $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.

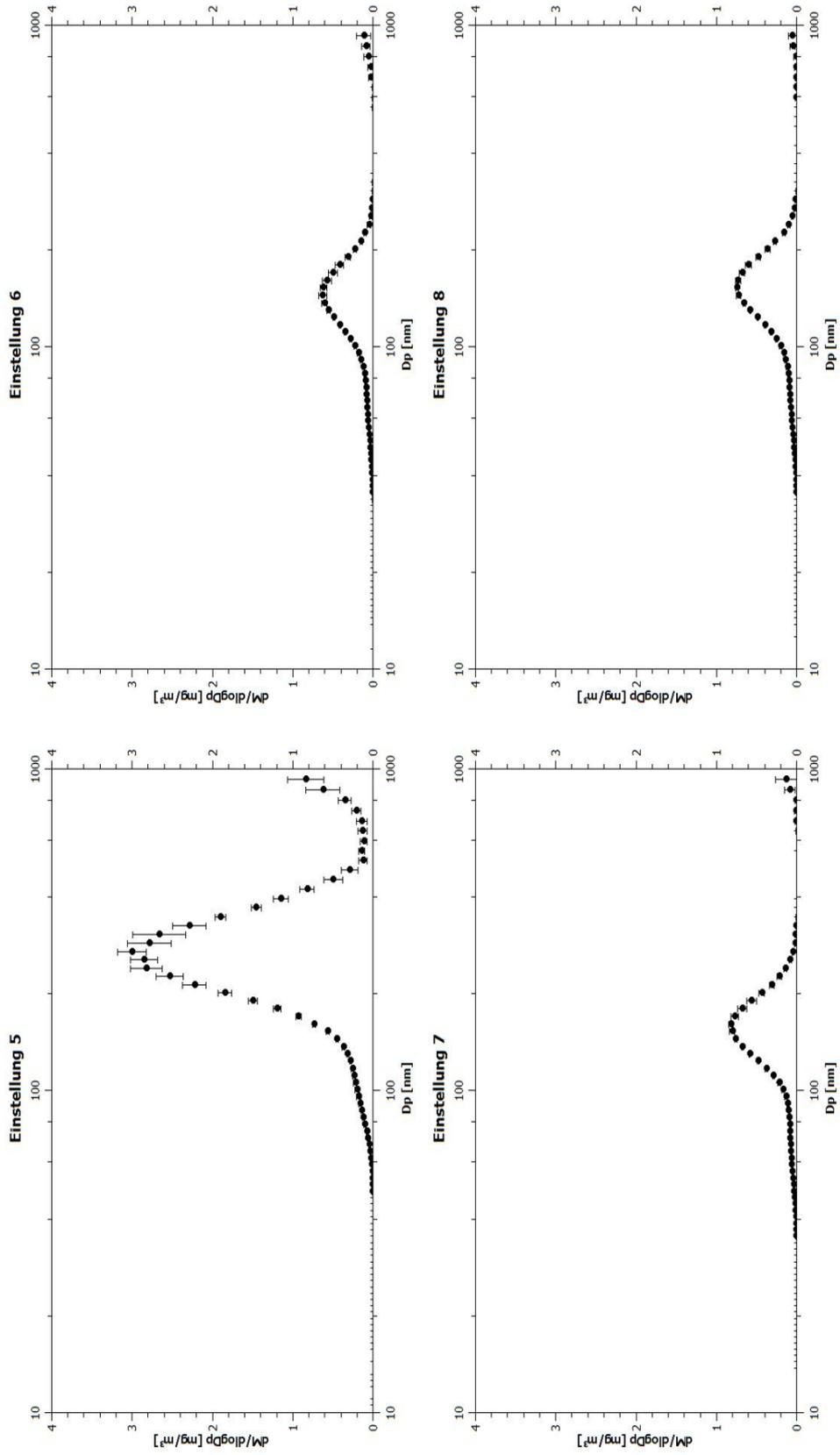


Abbildung 14 Masse-Größenverteilungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 5 bis 8 in Einzeldarstellung. Die Konzentrationen werden unter der Annahme einer Dichte von $1 \text{ g}/\text{cm}^3$, für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.

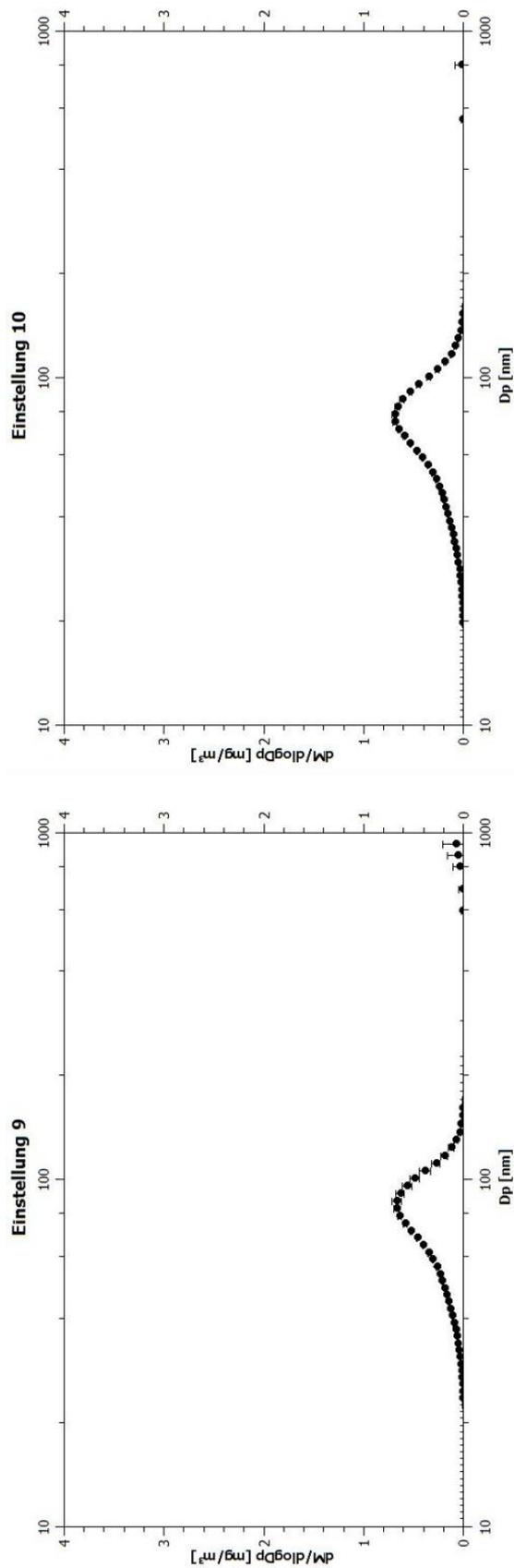


Abbildung 15 Masse-Größenverteilungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 9 und 10 in Einzeldarstellung. Die Konzentrationen werden unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm^3 für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.

Um eine übersichtliche Betrachtung der Verteilungen zu vereinfachen sind einige Parameter der Verteilungen in Tabelle 3 aufgelistet. Die Verteilungen zeigen, dass der in den Anzahl – Größenverteilungen stark ausgeprägt bimodale Charakter für die Massen – Größenverteilungen an Bedeutung verliert. Zwar lassen sich die ersten Maxima noch als Schultern links vom Hauptmaximum erkennen, generell machen die Massen – Größenverteilungen doch einen monomodalen Eindruck. Aus diesem Grund werden für diese Verteilungen die geometrischen mittleren Durchmesser (gemäß Gleichung 2.6) und als Streuparameter die dazugehörigen geometrischen Standardabweichungen (gemäß Gleichung 2.7) berechnet und in Tabelle 3 angegeben. Es zeigt sich, dass die geometrischen mittleren Durchmesser sehr gut mit der abgelesenen Position des Maximums im Graphen übereinstimmen. Außerdem werden alle den Größenkanälen zugeordneten Massenkonzentrationen summiert und als Gesamtmassenkonzentration (in mg m^{-3}) angegeben.

Da das Volumen der Partikel ($\propto D_p^3$) in die Berechnung der Massen eingeht findet eine höhere Gewichtung der größeren Partikel statt. Dies führt zu dem nahezu Verschwinden des ersten Maximums der Anzahl – Größenverteilungen, dem Erscheinen des Maximums der Massen – Größenverteilungen rechts vom zweiten Maximum der Anzahl – Größenverteilungen und zu einem deutlich stärkeren Beitrag einer sehr kleinen Anzahl an großen Partikeln.

Die bei den Randeinstellungen 1, 9 und 10 produzierten Aerosole weisen deutlich kleinere mittlere Durchmesser (geometrisch mittlere Durchmesser: 99 nm, 77 nm und 68 nm) auf, als die bei den angrenzenden Einstellungen produzierten. Auch der Ruß bei Einstellung 2 hat einen deutlich kleineren geometrisch mittleren Durchmesser, als der bei der folgenden Einstellung 3.

Tabelle 3 Übersichtswerte der Massen - Größenverteilungen für die zehn CAST - Generator Einstellungen. Angegeben sind die aus den Verteilungen berechneten geometrischen mittleren Durchmesser, sowie die dazugehörigen geometrischen Standardabweichungen.

#	C/O	D_g (nm)	σ_g	Gesamtmassenkonzentration ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
1	0,230	99	1,68	9,8
2	0,240	184	1,67	13,7
3	0,255	238	1,63	29,5
4	0,275	248	1,63	32,4
5	0,301	262	1,58	40,1
6	0,353	139	1,66	8,3
7	0,397	147	1,57	10,0
8	0,500	147	1,52	9,4
9	0,602	77	1,61	9,6
10	0,649	68	1,44	10,2

Betrachtet man die geometrisch mittleren Durchmesser der Aerosole durchlaufend von Einstellung 1 (niedriges C/O Verhältnis, „mager“) bis 10 (hohes C/O Verhältnis, „fett“) so zeichnet sich ein ähnliches Bild wie für die Anzahl – Größen Verteilungen. Für die Aerosole der Einstellungen 1 bis 3 steigt der mittlere geometrische Durchmesser zunächst stark (von 99 nm bis 238 nm), anschließend bis zum Aerosol von Einstellung 5 schwächer (von 238 nm bis 262 nm) an. Auch hier zeigt sich die sprunghafte Verkleinerung des geometrischen mittleren Durchmessers zu Einstellung 6 (von 262 nm auf 139 nm). Bis Einstellung 8 scheinen die mittleren Durchmesser der entsprechenden Aerosole in etwa gleich groß zu bleiben, oder leicht anzuwachsen (auf 147 nm, aber mit deutlich kleineren Streuparameter, als bei Einstellung 6). Anschließend sind die bereits erwähnten

Randeinstellungen erreicht, wo der geometrisch mittlere Durchmesser zunächst auf etwa die Hälfte abfällt (77 nm bei Einstellung 9) um bei Einstellung 10 sogar noch weiter zu sinken (68 nm).

Von Andorfer (2013) wurden mit demselben MiniCAST wie in dieser Arbeit Verbrennungseinstellungen mit C/O Verhältnissen von 0,226 bis 0,287 untersucht. Für C/O Verhältnisse von 0,246 bis 0,287 liegen Impaktormessungen, also Massen – Größenverteilungen vor. Diese können mit den entsprechenden Verteilungen für die Einstellungen 2 bis 4 in dieser Arbeit verglichen werden.

Die Ergebnisse von Andorfer (2013) weisen durchaus ähnliches Verhalten auf wie die in dieser Arbeit erhaltenen, in dem Sinne, dass, in diesem C/O Bereich, bei beiden Arbeiten die mittlere Größe der Partikel mit dem C/O Verhältnis zunimmt. Die tatsächlich gemessenen Durchmesser der häufigsten Partikel bei Andorfer (2013) (höchstens 90 nm) scheinen jedoch durchwegs kleiner zu sein. Diese Unterschiede lassen sich jedoch wahrscheinlich durch die verschiedenen Messmethoden (Andorfer (2013): Impaktor, hier: DMPS + Massenberechnung aus angenommener Dichte von 1 g cm^{-3}) erklären, da die Messgeräte unterschiedliche Äquivalentdurchmesser messen (Impaktor: aerodynamischer Äquivalentdurchmesser, DMPS: Mobilitätsdurchmesser). Da der Mobilitätsdurchmesser auch noch in dritter Potenz in die Berechnung der Massen-größenverteilung aus DMPS Daten eingeht könnte der Unterschied der unterschiedlichen Durchmesser nochmals verstärkt werden.

4.2 EC-OC

Die auf den Filtern abgeschiedenen EC und OC Massen, für die einzelnen Messreihen, werden mit dem Sunset Analyzer ermittelt. Während des Sammelns werden die Sammelzeit t und die durch Q_L und Q_{ges} bestimmte Verdünnung mitgemessen. Mit Formel (3.1) werden daraus die Anfangskonzentrationen c_a , also die Konzentration des CAST – Generator Ausstoßes an EC oder OC vor der Verdünnung berechnet. Dazu werden zunächst die vom Sunset Analyzer ausgegebenen Flächenkonzentrationen (in $\mu\text{g cm}^{-2}$) durch Multiplikation mit der, vom Filterhalter vorgegebenen, Abscheidefläche am Filter multipliziert um die gesamte abgeschiedene Masse m zu bestimmen.

Diese Prozedur wird drei Mal, für die Messreihen 16_005 bis 16_007 (bei den Messreihen 16_001 bis 16_003 handelt es sich um Vorversuche um den Messaufbau zu evaluieren, für 16_004 wurden noch keine EC-OC Messungen durchgeführt), angewendet. Die aus den EC Massen bestimmten Anfangskonzentrationen für jede Einstellung in jeder Messreihe sind in Abbildung 16 dargestellt. Mittelwert und Standardabweichung der EC Anfangskonzentrationen für jede Einstellung, berechnet aus den Ergebnissen der Messreihen sind in Abbildung 17, sowie in Tabelle 4 gegeben.

Die EC Anfangskonzentrationen steigen zunächst von Einstellung 1 bis 5 stetig an, bis bei Einstellung 5 das Maximum von $47,2 \text{ mg m}^{-3}$ (im Durchschnitt) erreicht wird. Zwischen den Einstellungen 5 ($C/O = 0,301$) und 6 ($C/O = 0,353$) fällt die EC Anfangskonzentration plötzlich auf etwa ein Zehntel, auf $4,5 \text{ mg m}^{-3}$, ab. Ab Einstellung 7 fällt die Konzentration immer weiter ab, bis sie ihr absolutes Minimum bei Einstellung 10 und einem Wert von $0,3 \text{ mg m}^{-3}$ erreicht.

Die Sunset Analyzer Messungen liefern außerdem die auf den Filtern abgelagerten OC Massen in $\mu\text{g cm}^{-2}$. Die OC Anfangskonzentrationen werden wie die EC Anfangskonzentrationen berechnet. Die Messwerte für jede Einstellung und jede Messreihe sind in Abbildung 18 dargestellt. Für jede Einstellung werden aus den Ergebnissen der Messreihen für jede Einstellung Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 19 sowie Tabelle 4 dargestellt.

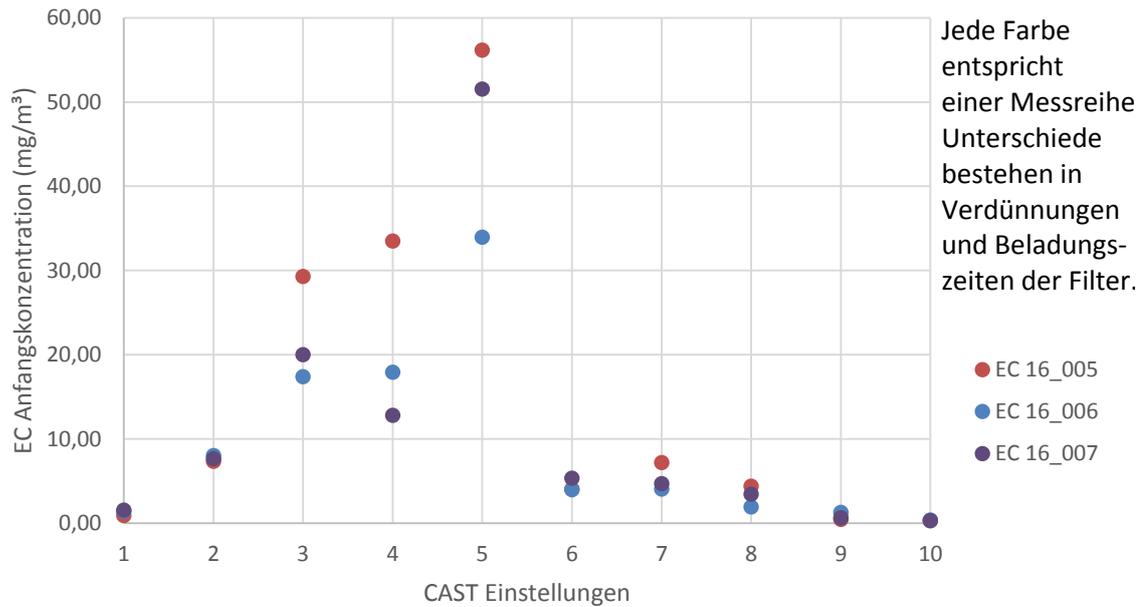


Abbildung 16 Einzeldarstellung der gemessenen Anfangskonzentrationen an EC für die Filterproben aus den drei Messreihen (16_005 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

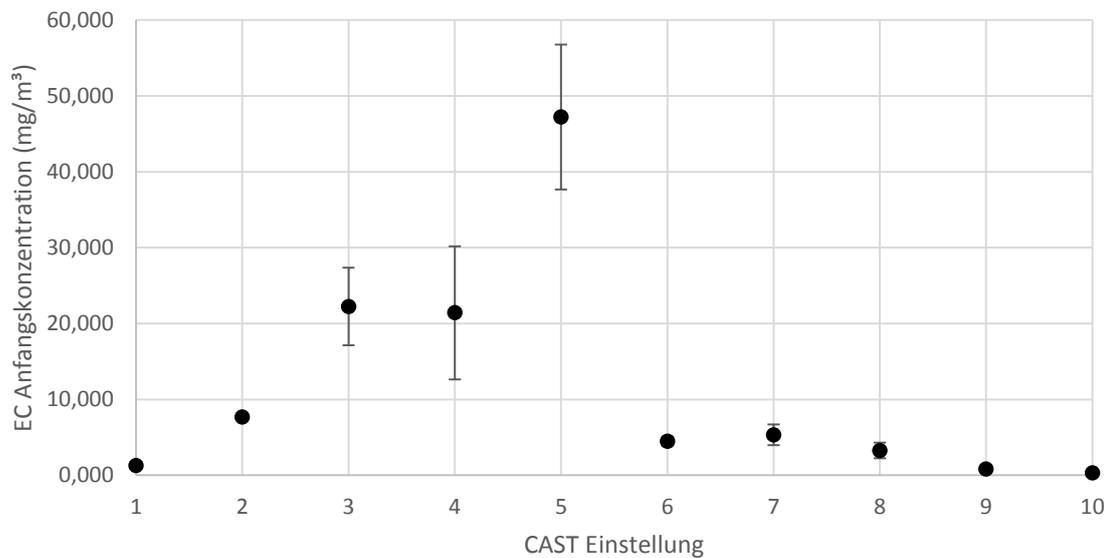


Abbildung 17 Mittelwerte und Standardabweichungen der EC Anfangskonzentrationen für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 16). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

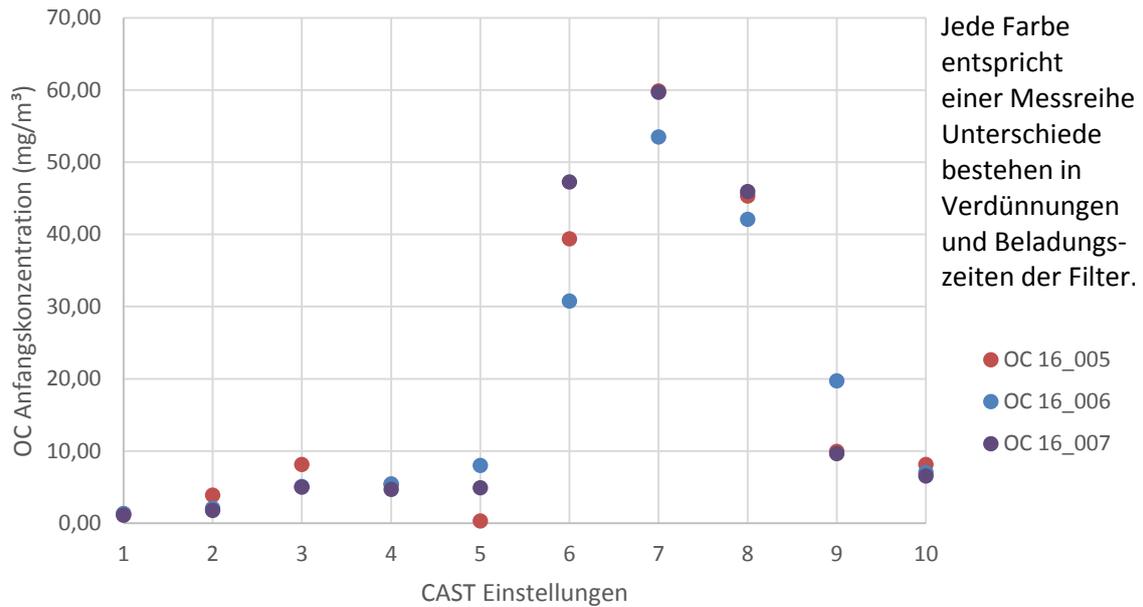


Abbildung 18 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an OC für die Filterproben aus den drei Messreihen (16_005 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

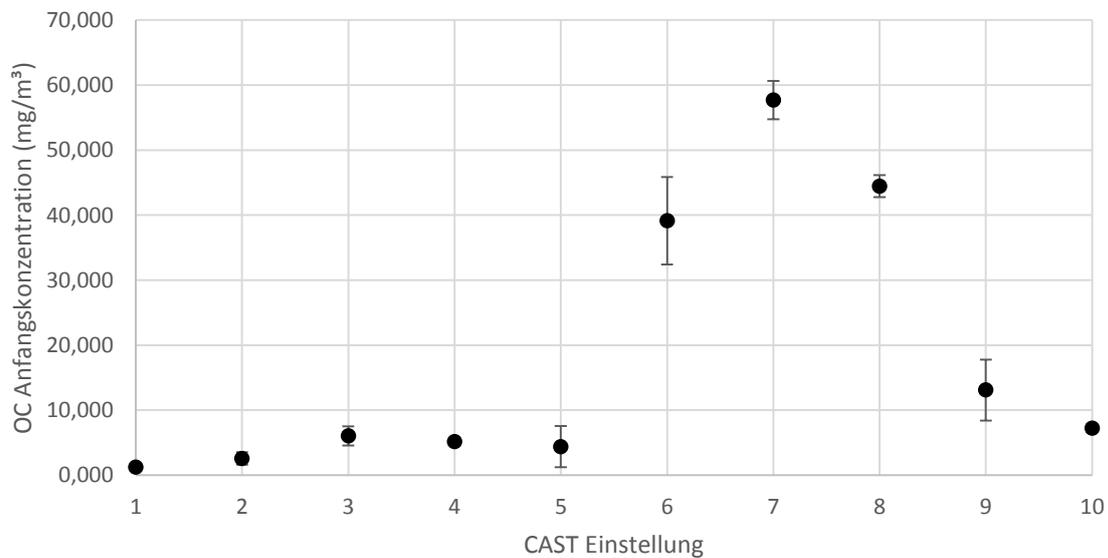


Abbildung 19 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den OC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 18). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

Bei den OC Anfangskonzentrationen zeigt sich ein den EC Konzentrationen konträres Bild. Die Einstellungen 1 bis 5 weisen dabei sehr niedrige OC Anfangskonzentrationen mit einem knapp höchsten Wert von $6,1 \text{ mg m}^{-3}$ bei Einstellung 3 auf. Von Einstellung 5 auf Einstellung 6 springt die OC Anfangskonzentration plötzlich um fast einen Faktor 10 von $3,9 \text{ mg m}^{-3}$ auf $39,1 \text{ mg m}^{-3}$ an. Der beobachtete Sprung von hohen EC Anfangskonzentrationen auf niedrige findet für die OC Anfangskonzentrationen also zwischen den gleichen Einstellungen, aber in die andere Richtung statt.

Wie bereits erwähnt hängen die bis hierhin besprochenen Anfangskonzentrationen auch von der Menge an Verbrennungsgasen ab. Aus diesem Grund wird hier außerdem das Verhältnis aus EC zu TC ($= \text{EC} + \text{OC}$), also ein beide Messwerte berücksichtigender Relativwert, betrachtet. Zunächst werden für jede Messreihe (16_005 bis 16_007) und jede Einstellung die EC/TC Verhältnisse gebildet. Diese Werte sind in Abbildung 20 dargestellt, wobei die Einstellungen auf der x – Achse von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649) aufgeschlüsselt sind. Die Zugehörigkeit zu den Messreihen ist farblich codiert.

Aus den Werten der drei Messreihen kann schließlich für jede Einstellung ein Mittelwert für das EC/TC Verhältnis gebildet werden. Diese Mittelwerte samt den zugehörigen Standardabweichungen sind graphisch in Abbildung 21 und als Übersicht in Tabelle 4 angegeben.

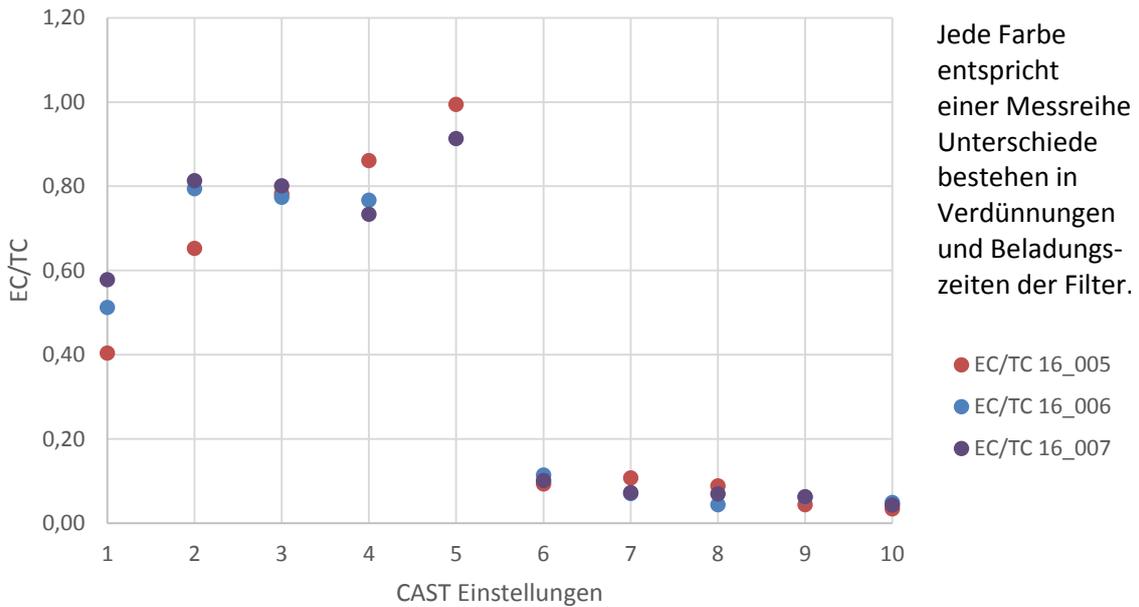


Abbildung 20 Verhältnisse aus EC zu TC Werten in Einzeldarstellung für die Filterproben der vier Messreihen. Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

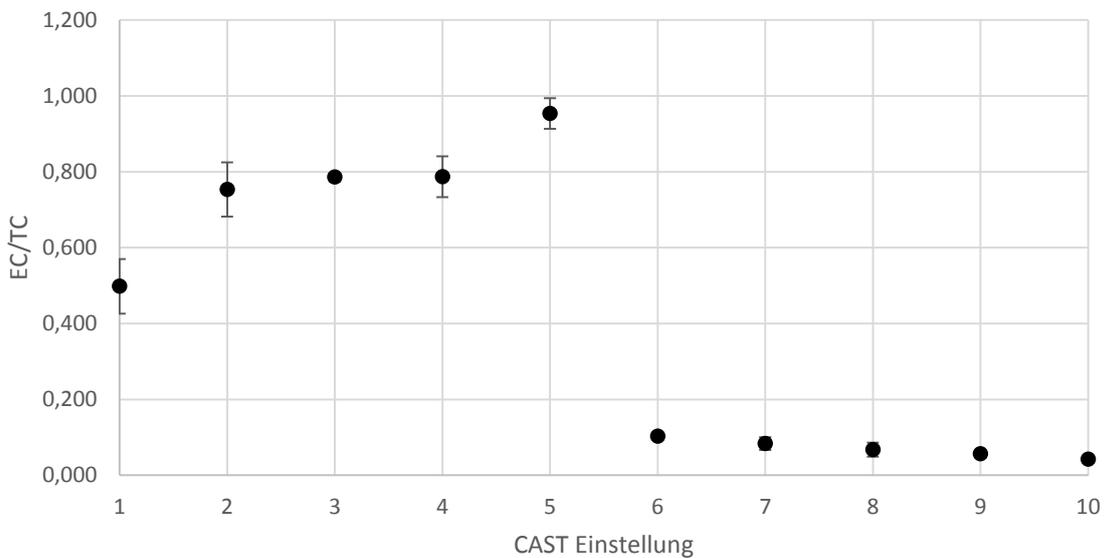


Abbildung 21 Mittelwerte und Standardabweichungen des relativen EC Anteils am TC für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Werten der Messreihen (siehe Abbildung 20). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

Abbildung 21 zeigt, dass der relative Anteil an EC für das niedrigste C/O Verhältnis während der Verbrennung, bei Einstellung 1 ($C/O = 0,230$), bei 49,8 % beginnt. Der EC Anteil wächst mit dem C/O Verhältnis zunächst sprunghaft an (75,3 % bei Einstellung 2, $C/O = 0,240$), bleibt dann bis zu Einstellung 4 ($C/O = 0,275$) nahezu gleich und erreicht bei Einstellung 5 ($C/O = 0,301$) sein Maximum von 95,4 %.

Anschließend zeigt sich auch hier der plötzliche Sprung zwischen Einstellung 5 und Einstellung 6 ($C/O = 0,353$). Vom relativen EC Anteil von 95,4 % bei Einstellung 5 fällt dieser bei Einstellung 6 auf 10,3 % ab. Für die folgenden Einstellungen sinkt der relative EC Anteil kontinuierlich ab, bis er bei Einstellung 10 ($C/O = 0,649$) seinen niedrigsten Wert bei 4,2 % erreicht.

Weiters wird die TC Massenkonzentration für den Ruß bei jeder Einstellung dargestellt. Die TC Konzentrationen sind in Abbildung 22 in farblich kodierter Einzeldarstellung für die einzelnen Messreihen und in Abbildung 23 als Mittelwert (Datenpunkt) und Standardabweichung (Fehlerbalken) der Messreihen dargestellt.

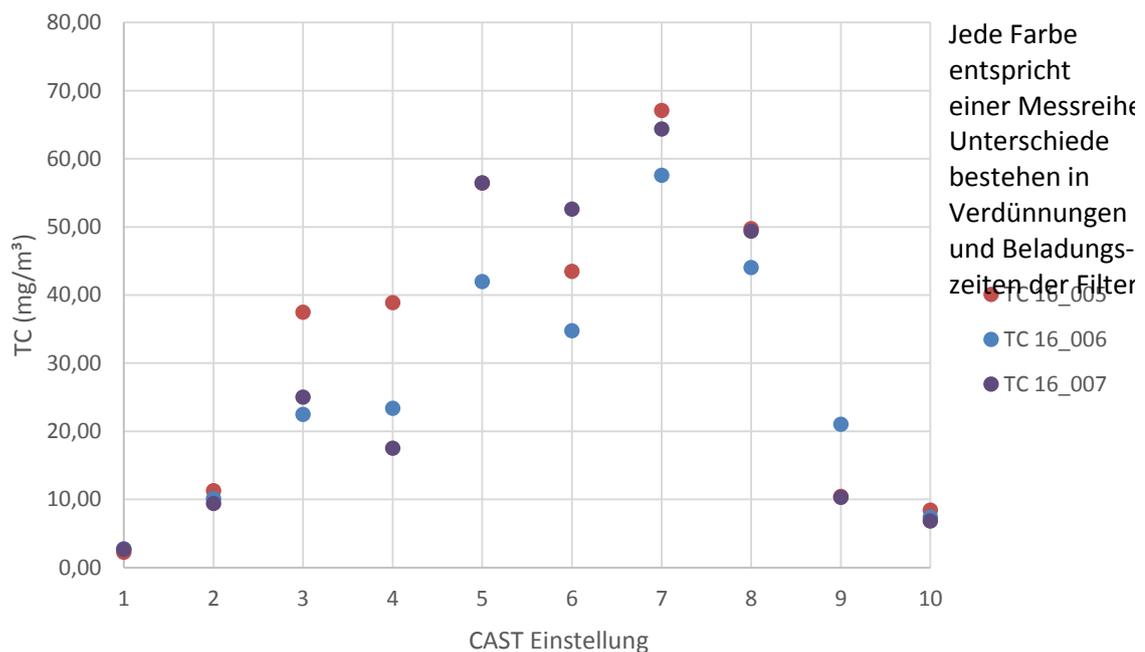


Abbildung 22 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an TC für die Filterproben aus den drei Messreihen (16_005 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, $C/O = 0,230$) bis „fett“ (Einstellung 10, $C/O = 0,649$).

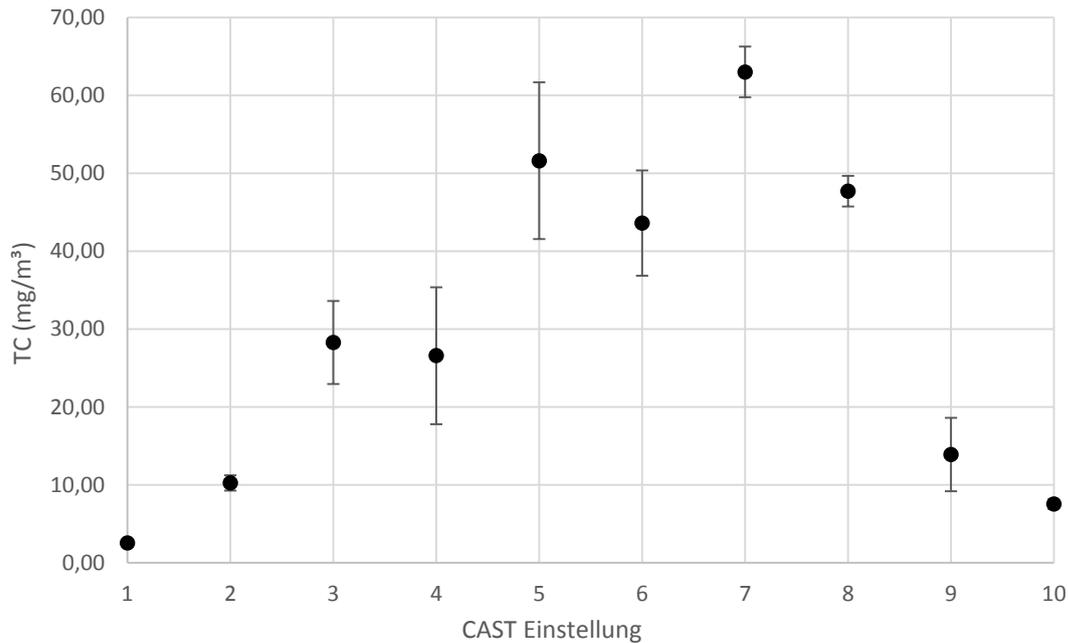


Abbildung 23 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den TC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 22). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

Die TC Messungen zeigen, dass das Aerosol der Verbrennungseinstellungen mit den C/O Verhältnissen im mittleren Bereich deutlich höhere Massenkonzentrationen enthält, als bei den Randeinstellungen. Die niedrigen TC Konzentrationen für die Aerosole der Randeinstellungen lassen sich im niedrigen C/O Bereich dabei durch die Vollständigkeit der Verbrennung erklären, für die hohen C/O Bereiche durch das nahezu Ersticken der Flamme. Der mittlere C/O Bereich ist demnach am besten für effektive Rußerzeugung geeignet. Das Maximum der TC Massenkonzentration des Rußes bei Einstellung 7 lässt sich durch die ab dieser Einstellung höher gewählten Gasdurchflüsse im CAST Generator (siehe Tabelle 1) erklären.

Wie bereits erwähnt sind die Ergebnisse dieses Abschnittes, in Form der Mittelwerte und Standardabweichungen aus den Messreihen, für jede Einstellung als Übersicht in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4 Übersichtstabelle über die Ergebnisse der Sunset Analyzer Messungen der Filterproben. Enthalten sind die Anfangskonzentrationen für EC, OC und deren Summe TC, sowie das Verhältnis aus EC und TC. Angegeben werden stets die aus den Messreihenergebnissen berechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen für jede Einstellung.

#	C/O	Anfangskonz.	Anfangskonz.	Anfangskonz.	EC/TC
		EC (mg m ⁻³)	OC (mg m ⁻³)	TC (mg m ⁻³)	
1	0,230	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,1	2,5 ± 0,3	0,498 ± 0,072
2	0,240	7,7 ± 0,3	2,6 ± 0,9	10,3 ± 1,0	0,753 ± 0,071
3	0,255	22,2 ± 5,1	6,1 ± 1,5	28,3 ± 5,3	0,786 ± 0,011
4	0,275	21,4 ± 8,8	5,2 ± 0,4	26,6 ± 8,8	0,787 ± 0,054
5	0,301	47,2 ± 9,6	4,4 ± 3,2	51,6 ± 10,1	0,954 ± 0,041
6	0,353	4,5 ± 0,6	39,1 ± 6,8	43,6 ± 6,8	0,103 ± 0,009
7	0,397	5,3 ± 1,4	57,7 ± 3,0	63,0 ± 3,3	0,084 ± 0,017
8	0,500	3,3 ± 1,0	44,5 ± 1,7	47,7 ± 2,0	0,067 ± 0,018
9	0,602	0,8 ± 0,4	13,1 ± 4,7	13,9 ± 4,7	0,056 ± 0,009
10	0,649	0,3 ± 0,1	7,2 ± 0,7	7,6 ± 0,7	0,042 ± 0,006

Kim et al. (2015) haben ebenfalls EC/TC Messungen mit einem Sunset Analyzer für CAST – Ruß (Modell 6201 – C) durchgeführt. Die von ihnen untersuchten Verbrennungsbedingungen sind, im Sinne der C/O Verhältnisse, mit den vorliegenden Einstellungen 1, 5, 7 und 9 vergleichbar. Während bei den hier präsentierten Werten zunächst ein Anstieg des relativen EC Anteils beobachtet wird, weisen die Ergebnisse von

Kim et al. (2015) dieses Verhalten nicht auf. Im Gegenteil sinkt bei Kim et al. (2015) das EC/TC Verhältnis stetig mit wachsendem C/O Verhältnis.

Bei Andorfer (2013) wurden für den selben CAST Generator, wie in der vorliegenden Arbeit, EC-OC Messungen, mit dem selben Sunset Analyser, in mit den von Einstellungen 1 bis 4/5 vergleichbaren C/O Regionen durchgeführt. Die Ergebnisse von Andorfer (2013) sind sehr gut mit den vorliegenden vergleichbar. Sowohl im Verhalten in diesem Bereich, also ein mit dem C/O Verhältnis steigendes EC/TC Verhältnis, als auch in den Absolutzahlen der EC/TC Verhältnisse. So liegen die von Andorfer (2013) gemessenen EC/TC Verhältnisse bei Einstellungen mit C/O Verhältnissen zwischen 0,226 und 0,239 stets im Bereich um 0,5 und weisen damit sehr gute Übereinstimmung mit dem vorliegenden Wert für Einstellung 1 (C/O = 0,230, EC/TC = 49,8) auf. Bei Andorfer (2013) steigt das EC/TC Verhältnis bis auf etwa 0,9 bei einem C/O Verhältnis von 0,287 an. Bei den vorliegenden Ergebnissen steigt das EC/TC Verhältnis bis zu 0,954 bei einem C/O Verhältnis von 0,301 an. Auch die Werte dazwischen liegen sehr nahe beieinander und sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

4.3 BC – BrC-C

Zur Bestimmung der Abscheideeffizienz des PILS werden vier Messreihen (16_004 bis 16_007, wie bereits erwähnt handelt es sich bei den Messreihen 16_001 bis 16_003 um Vorversuche zur Evaluation des Versuchsaufbaus) durchgeführt. Dazu werden für jede CAST – Generator Einstellung, mit dem Aufbau in Abbildung 2, sowohl eine Probe mit dem PILS, als auch mit einem Filter gesammelt und anschließend mit dem Ulbrichtkugel – Photometer analysiert. Beim Sammeln der Filterproben unterscheiden sich die Messreihen lediglich in den Verdünnungsparametern Q_{ges} und Q_L , sowie der Beladungszeit t , welche während des Sammelns gemessen werden.

Im Ulbrichtkugel – Photometer werden aus den beladenen Filtern gestanzte Proben vermessen und die auf diesen Filterstücken enthaltene Gesamtmasse an BC und BrC-C gemessen. Aus dem bekannten Durchmesser der runden Locheisen, sowie dem bekannten Durchmesser der beladenen Filterfläche können somit die gesamten am Filter abgelagerten Massen m , für BC und BrC-C, bestimmt werden:

$$m = \left(\frac{\text{Durchmesser Beladungsfläche}}{\text{Durchmesser Locheisen}} \right)^2 \cdot \text{gemessene Masse} \quad (4.1)$$

Aus Formel (3.1) können damit die Anfangskonzentrationen c_a des unverdünnten CAST – Ausstoßes für BC und BrC-C berechnet werden.

Die Anfangskonzentrationen an BC für die zehn Einstellungen sind in den Abbildungen 24 und 25 dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 24 die BC Anfangskonzentrationen für jede Messreihe separat (durch die Farbcodierung unterscheidbar), während Abbildung 25 die Werte für jede Einstellung aus den Messreihen zu einem Mittelwert zusammenfasst. Die dazugehörigen Standardabweichungen werden als Fehlerbalken angezeigt. Dazu sei erwähnt, dass der Messbereich des Ulbrichtkugel – Photometers für BC zwischen $1 \mu\text{g}$ und $10 \mu\text{g}$ (pro Filterstück) liegt. Für manche Messreihen liegt der Messwert, aufgrund zu starker oder nicht ausreichender Beladung des Filters, nicht in diesem Bereich und wird daher auch nicht in den Ergebnissen berücksichtigt.

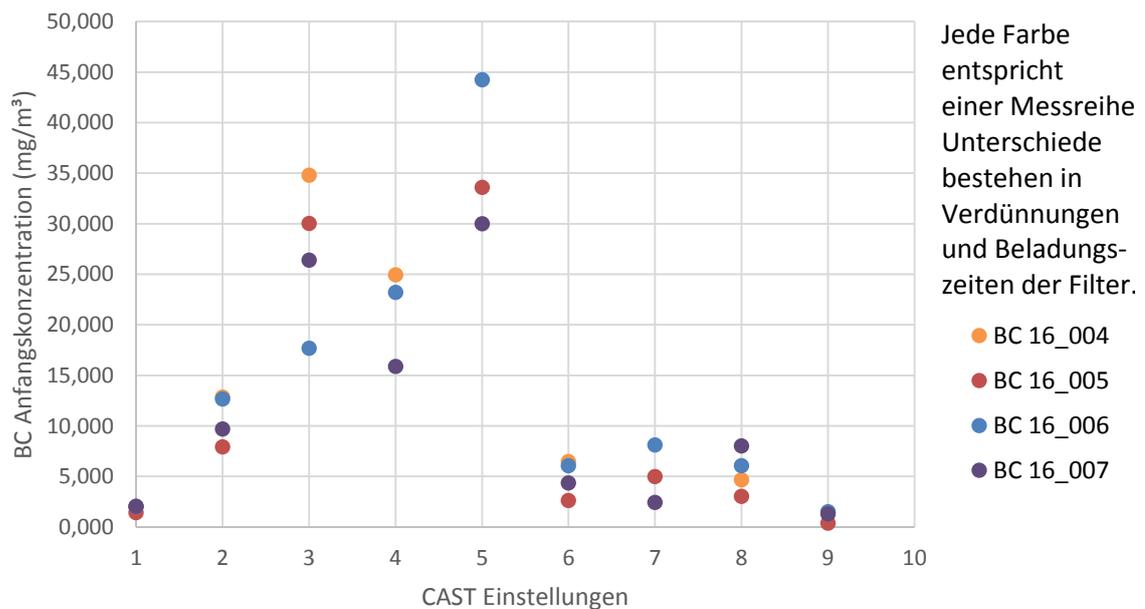


Abbildung 24 Einzeldarstellung der gemessenen Anfangskonzentrationen an BC für die Filterproben der vier betrachteten Messreihen (16_004 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Es ist zu beachten, dass für Einstellung 10 kein BC Wert über dem Detektionslimit des Ulbrichtkugel – Photometers gemessen wird.

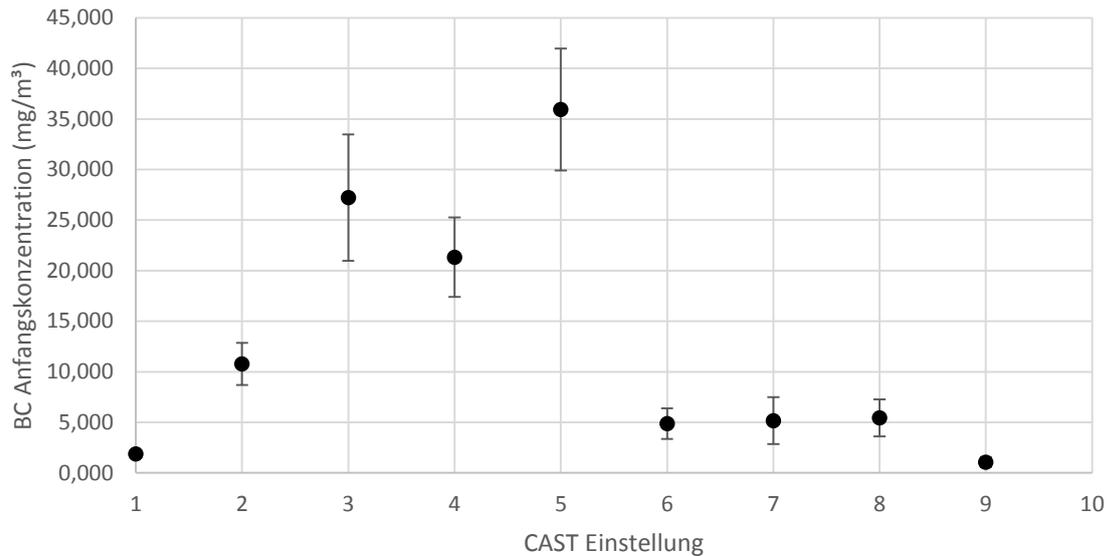


Abbildung 25 Mittelwerte und Standardabweichungen der BC Messungen der Filterproben für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 24). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

Betrachtet man die Ergebnisse der BC Anfangskonzentrationsmessungen (Abbildungen 24 und 25), so scheinen diese für die Einstellungen 1 bis 5 zunächst zu wachsen (mit Ausnahme von Einstellung 4). Zwischen den Einstellungen 5 (C/O = 0,301) und 6 (C/O = 0,353) fällt diese angewachsene BC Konzentration plötzlich zusammen (von 35,9 mg m⁻³ auf 4,9 mg m⁻³) um von Einstellung 6 bis 8 zunächst zu stagnieren und schließlich zu sinken, bis bei Einstellung 10 das Detektionslimit (1 µg pro Filterstück) des Ulbrichtkugel – Photometers, für jede untersuchte Beladungsdichte, unterschritten wird. Maximal wird, bei den untersuchten Einstellungen, eine durchschnittliche BC Konzentration von etwa 36 mg m⁻³, bei Einstellung 5 erreicht.

Als weiteres Ergebnis der Ulbrichtkugel – Photometer Messungen erhält man die Anfangskonzentrationen an BrC für die zehn Einstellungen. Analog zu den Abbildungen 24 und 25 werden in den Abbildungen 26 und 27 die Anfangskonzentrationen an BrC in Einzeldarstellung der Messreihen 16_004 bis 16_007, respektive deren Mittelwerte samt Standardabweichungen, dargestellt.

Der Vertrauensbereich der BrC Filterproben Messungen wird zwischen 5 µg und 60 µg pro Filterstück angenommen. Alle nicht in diesem Messbereich liegenden Messwerte werden nicht zur Auswertung herangezogen.

Das Ulbrichtkugel – Photometer wird zur Messung von BrC mit Huminsäure – Natriumsalz kalibriert (Wonaschütz et al. 2009). Ein Messwert ergibt also die Äquivalentmasse an Huminsäure - Natriumsalz. Da diese jedoch nur zu 47 % aus Kohlenstoff besteht (Petzold et al. 2013) werden sämtliche BrC Messwerte vor weiterer Bearbeitung mit dem Faktor 0,47 multipliziert um die entsprechenden BrC-C Werte zu erhalten.

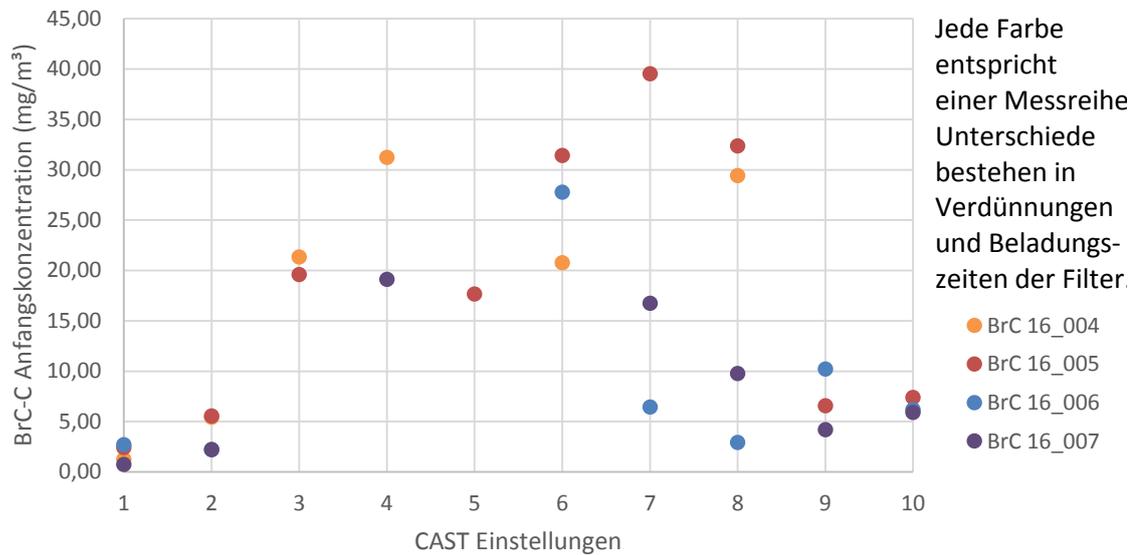


Abbildung 26 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an BrC-C für die Filterproben der vier betrachteten Messreihen (16_004 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Es ist dabei zu beachten, dass für Einstellung 5 nur bei einer Messung BrC innerhalb des Messbereiches beobachtet wurde.

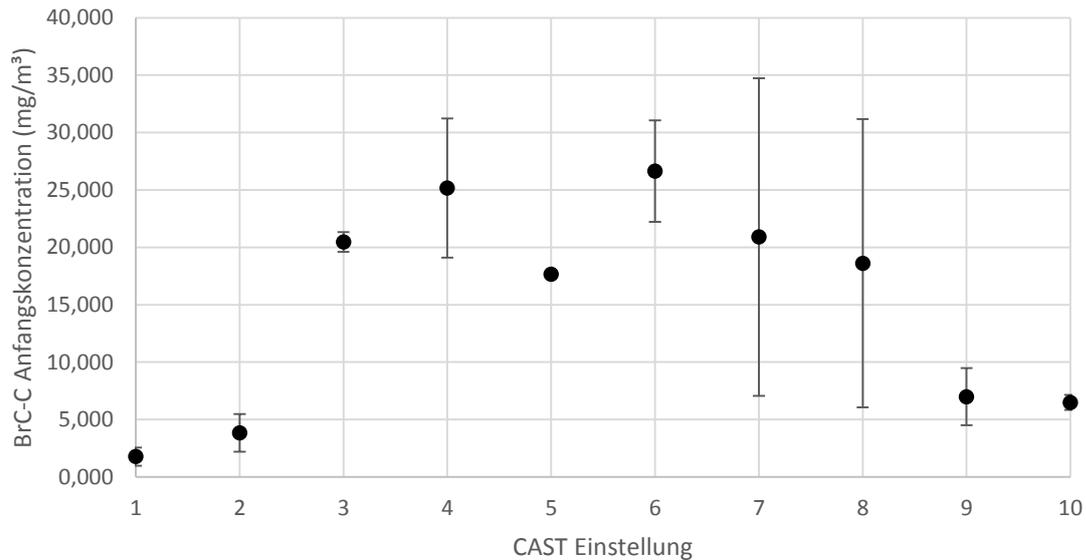


Abbildung 27 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den BrC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 26). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

Die BrC Messungen des Ulbrichtkugel - Photometers erweisen sich als unzuverlässig. Abgesehen von überraschend großer Streuung bei gleichen Verbrennungseinstellungen, wie etwa bei den Einstellungen 4, 7 und 8 wird bei nahezu jeder Einstellung mindestens einmal eine BrC Masse unterhalb der Detektionsgrenze auf den Filterstücken gemessen, obwohl diese Möglichkeit allein durch Ansehen der Proben (die Filter sind braun, siehe Abbildung 28) ausgeschlossen werden kann. Durch die kleine Menge an verwertbaren Messungen liegt etwa für Einstellung 5 nur ein Datenpunkt vor. Ansonsten zeigt sich auch hier, wie bei den BC Messungen, große Streuung für große gemessene Massen.



Abbildung 28 Foto von mit dem Ruß der zehn Einstellungen beladenen Filtern (Messreihe 16_007). Die Löcher in den Filtern stammen von Stanzungen für die Ulbrichtkugel – Photometer (runde Löcher), bzw. Sunset Analyzer (rechteckige Löcher) Messungen. Man beachte, dass die Einstellungen 3, 4, 9 und 10 entsprechenden Filter relativ schwach beladen sind, im Vergleich zu den restlichen Filtern.

Generell bestätigen alle durchgeführten Messungen, dass die Verbrennungseinstellungen 3 bis 8 deutlich mehr Rußmassenkonzentrationen produzieren, als die beiden jeweils an den Rändern der verwendeten C/O Verhältnisse gelegenen Einstellungen (1 und 2 am unteren Rand, 9 und 10 am oberen). Bei den Einstellungen 1 und 2, bei relativ niedrigen C/O Verhältnissen, liegt dies vermutlich an der Vollständigkeit der Verbrennung. Wird das C/O Verhältnis weiter reduziert, so wird, bei sehr heller Flamme, kein bzw. sehr wenig Ruß detektiert. Bei den Einstellungen 9 und 10, mit hohen C/O Verhältnissen (0,602 und 0,649), ist die Flamme, durch den niedrigen Sauerstoffgehalt bei der Verbrennung, nahe dem Erstickten, was den geringen Rußausstoß erklären könnte.

Es ist jedoch zu erwähnen, dass die ausgestoßene Rußmasse generell nicht nur vom C/O Verhältnis, sondern auch von der Höhe der Durchflussraten der Verbrennungsgase abhängt. Das gleiche C/O Verhältnis kann durch unterschiedliche Propangas und Oxidationsluft

Durchflussraten erreicht werden. Sind diese höher, wird, auch bei gleichem C/O Verhältnis, mehr Ruß produziert. Bei der Auswahl der Verbrennungseinstellungen wurde jedenfalls darauf geachtet, dass bei den Extrembedingungen auf beiden Seiten eher hohe Verbrennungsgasdurchflüsse zum Einsatz kommen und bei den massereichen mittleren Einstellungen eher niedrige (siehe Tabelle 1). Dennoch zeichnet sich das beschriebene Muster deutlich ab. Um das hier beschriebene Verhalten zu illustrieren werden die LAC (BC + BrC-C) Gesamtmassen des Aerosols aus jeder Einstellung graphisch dargestellt. Abbildung 29 zeigt die LAC Konzentrationen des Rußes aus den zehn Einstellungen in Einzeldarstellung der vier Messreihen. In Abbildung 30 sind die Mittelwerte (Datenpunkte) der LAC Konzentrationen berechnet aus den Messreihen zusammen mit den entsprechenden Standardabweichungen (Fehlerbalken) dargestellt.

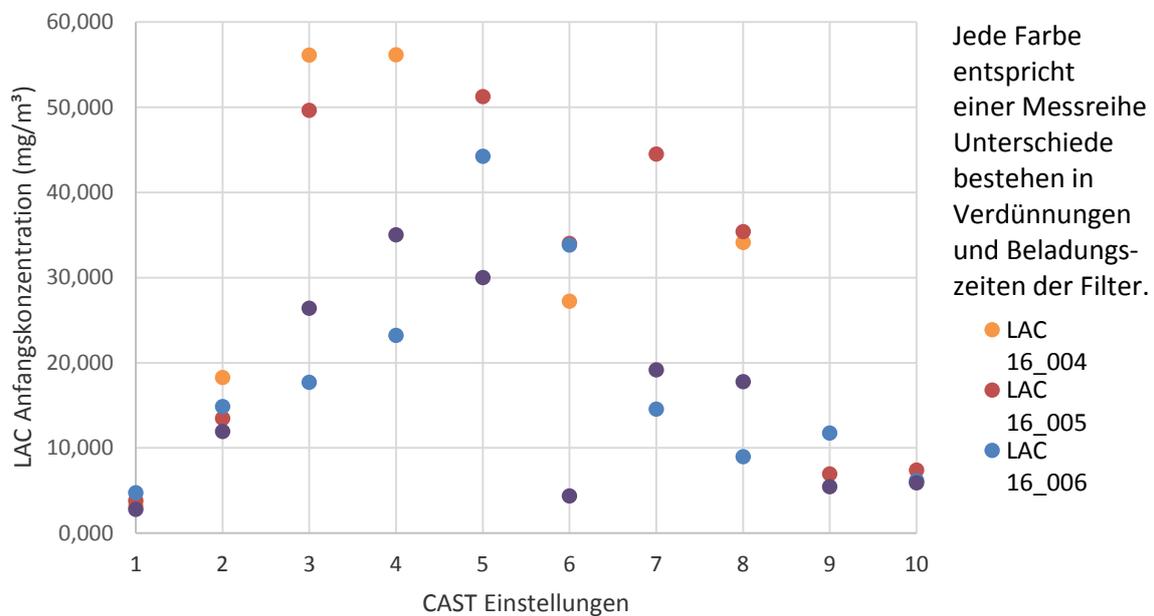


Abbildung 29 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an LAC für die Filterproben der vier betrachteten Messreihen (16_004 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

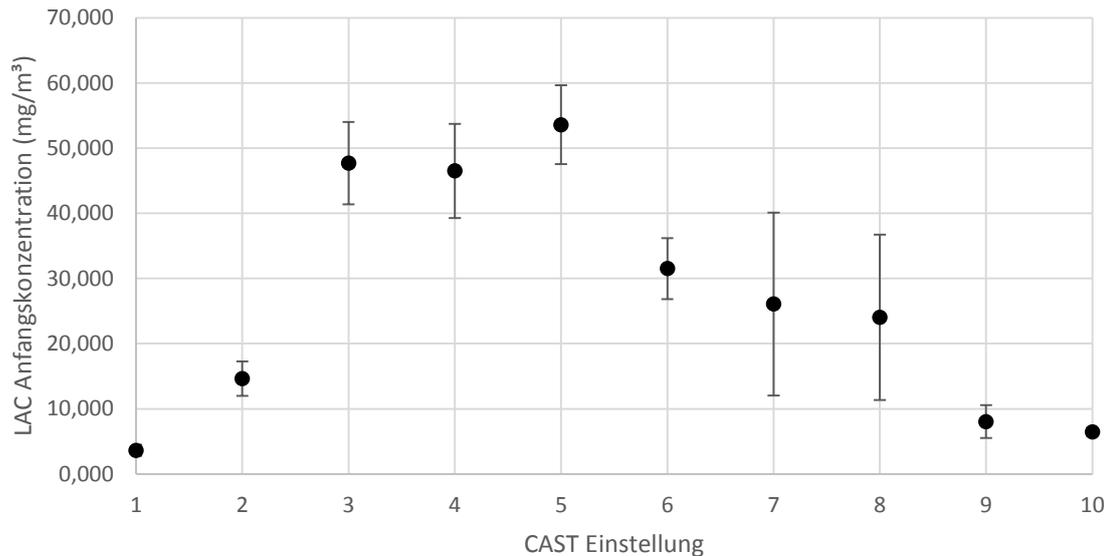


Abbildung 30 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den LAC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 29). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).

Unter anderem deshalb ist es sinnvoll Relativwerte der verschiedenen Kohlenstoffsorten zu betrachten. Für BC und BrC werden in der Literatur dafür viele unterschiedliche Varianten von Verhältnissen verwendet. Hier werden, zur besseren Vergleichbarkeit mit den EC/TC Werten aus Abschnitt 4.2, die BC/LAC Verhältnisse (also: $\frac{BC}{BC+BrCC}$) untersucht. Dazu werden die oben beschriebenen Anfangskonzentrationen an BC durch die Summe der Anfangskonzentrationen an BC und BrC-C dividiert. Dies wird für jede Verbrennungseinstellung in jeder Messreihe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

Anschließend werden aus den Ergebnissen der Messreihen, die Einstellung wird dabei festgehalten, Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 32 dargestellt.

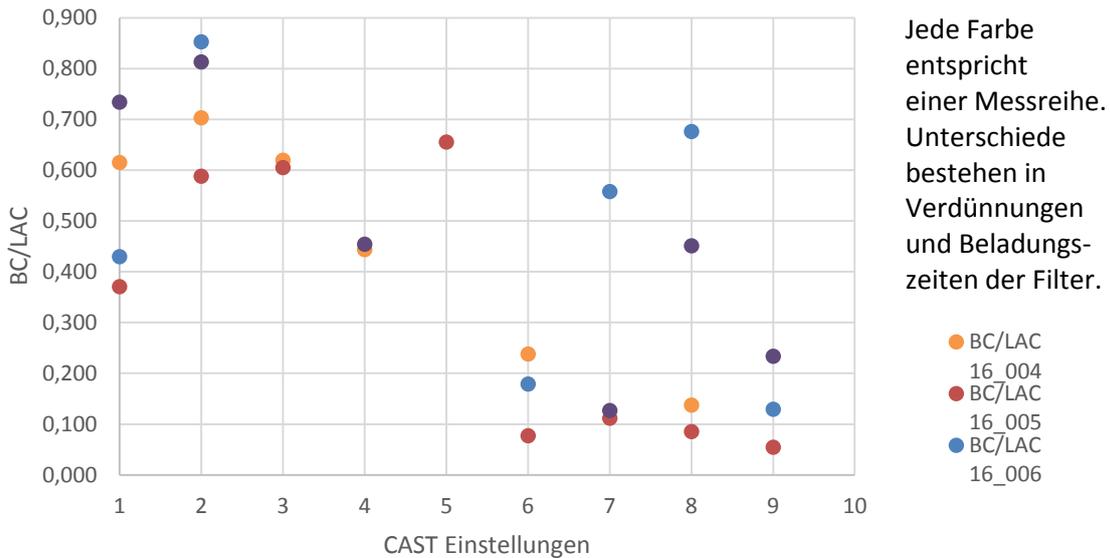


Abbildung 31 Verhältnisse aus BC zu LAC Werten in Einzeldarstellung für die Filterproben aus den vier Messreihen. Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Bei Einstellung 5 liegt nur ein Messwert für BrC über der Nachweisgrenze vor (Messreihe 16_005), für Einstellung 10 konnte mangels gültiger BC Messungen kein Wert ausgewertet werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Anteil an BC am LAC nahezu null ist.

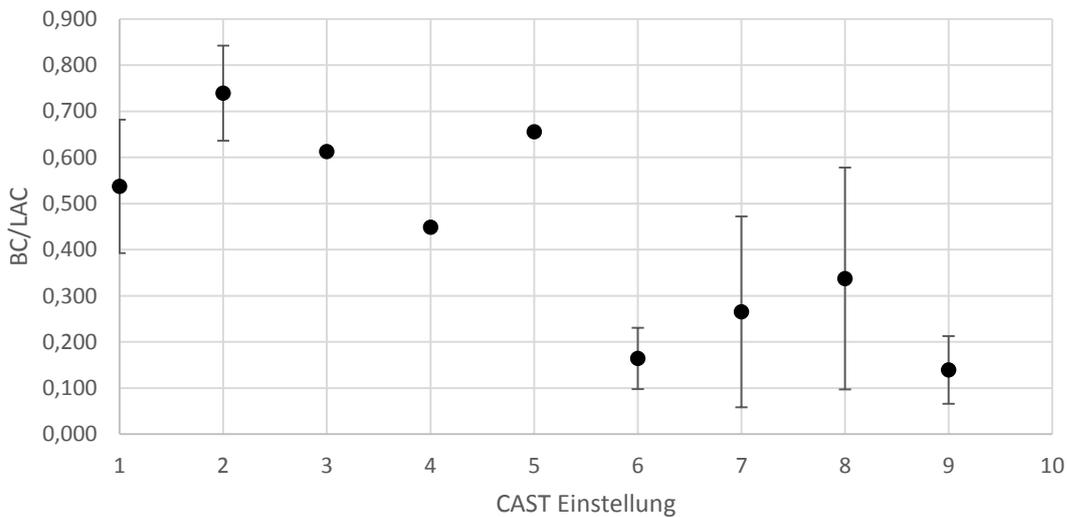


Abbildung 32 Mittelwerte und Standardabweichungen des relativen BC Anteils am LAC für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Werten der Messreihen (siehe Abbildung 31). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Für Einstellung 10 kann mangels gültiger BC Messwerte kein Ergebnis angegeben werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Wert nahezu Null betragen muss. Für Einstellung 5 liegt nur eine gültige BrC Messung vor, daher kann nur ein gültiger BC/LAC Wert angegeben werden und keine Standardabweichung der Messwerte.

Was sofort an den Ergebnissen auffällt, ist der Verlust an verwertbaren Daten für die mittleren Einstellungen (3 bis 7), da nur Werte berücksichtigt werden konnten, bei denen in einer Messreihe sowohl BC als auch BrC innerhalb des Messbereiches liegen. Für die Einstellungen, für die alle vier Werte berechenbar sind herrscht große Streuung vor. Auch wenn Abbildung 32 eine sehr hohe Genauigkeit bei den BC/LAC Werten der Einstellungen 3, 4 und 5 suggeriert liegt dies eher an der geringen Datenmenge (bei 5 nur ein Datenpunkt!), als an der hohen Übereinstimmung der Messreihen.

Bei den BC/LAC Werten zeichnet sich ein ähnliches Bild wie bei den BC Werten, in dem Sinne, dass bis Einstellung 5 relativ hohe Werte vorherrschen, bis ein plötzlicher Einbruch der Werte stattfindet. Aufgrund des oben beschriebenen Mangels an Datenpunkten, bzw. der schlechten Übereinstimmung der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Messreihen ist es schwierig die wirklichen BC/LAC Werte für den Ruß der jeweiligen Einstellungen festzulegen.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse dieses Abschnittes in einer Übersicht dargestellt. Dazu sind die, wie oben beschriebenen, Mittelwerte und Standardabweichungen angegeben, sofern berechenbar. Für die BrC-C und BC/LAC Ergebnisse von Einstellung 5 sind der einzige gültige Messwert (aus Messreihe 16_005) sowie die durch Fehlerfortpflanzung aus den Messungenauigkeiten der verwendeten Geräte, berechnete Unsicherheit des jeweiligen Wertes angegeben.

Tabelle 5 Übersichtstabelle über die Ergebnisse der Ulbrichtkugel – Photometer Messungen an den Filterproben. Enthalten sind die Anfangskonzentrationen für BC, BrC-C und deren Summe LAC, sowie das Verhältnis aus BC und LAC. Angegeben werden stets die aus den Messreihenergebnissen berechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen.

#	C/O	Anfangskonz. BC (mg m ⁻³)	Anfangskonz. BrC-C (mg m ⁻³)	Anfangskonz. LAC (mg m ⁻³)	BC/LAC
1	0,230	1,9 ± 0,3	1,8 ± 0,8	3,6 ± 0,8	0,537 ± 0,145
2	0,240	10,8 ± 2,1	3,8 ± 1,6	14,6 ± 2,6	0,739 ± 0,103
3	0,255	27,2 ± 6,3	20,5 ± 0,9	47,7 ± 6,3	0,806 ± 0,194
4	0,275	21,3 ± 3,9	25,2 ± 6,1	46,5 ± 7,2	0,633 ± 0,260
5	0,301	35,9 ± 6,0	17,7 ± 2,4	53,6 ± 5,6	0,885 ± 0,124
6	0,353	4,9 ± 1,5	26,6 ± 4,4	31,5 ± 4,7	0,165 ± 0,067
7	0,397	5,2 ± 2,3	20,9 ± 13,8	26,1 ± 14,0	0,265 ± 0,207
8	0,500	5,4 ± 1,8	18,6 ± 12,6	24,1 ± 12,7	0,337 ± 0,240
9	0,602	1,1 ± 0,5	7,0 ± 2,5	8,0 ± 2,5	0,139 ± 0,073
10	0,649	-	6,5 ± 0,7	6,5 ± 0,7	-

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der vorigen Abschnitte miteinander verglichen. Die Unterschiede des bei den verschiedenen Einstellungen entstehenden Rußes zeigen sich bereits durch Ansehen der entsprechenden Filterproben (siehe Abbildung 28).

Zunächst wird die grundsätzliche Vergleichbarkeit der Methoden betrachtet. Dazu sind in Tabelle 6 die mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten Gesamtmassen angegeben. Dabei handelt es sich um die, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, berechneten Gesamtmassen der Massen – Größen Verteilungen, die vom Sunset Analyzer gemessenen TC Konzentrationen, sowie die mit dem Ulbrichtkugel – Photometer gemessenen LAC Konzentrationen.

Tabelle 6 Durch die drei verwendeten Methoden ermittelte Gesamtmassen jeder Einstellung, zur Überprüfung der Vergleichbarkeit.

#	Anfangskonz. aus Massen - Größenverteilungen (mg m⁻³)	Anfangskonz. TC, Sunset Analyzer (mg m⁻³)	Anfangskonz. LAC, Ulbrichtkugel – Photometer (mg m⁻³)
1	9,8	2,5	3,6
2	13,7	10,3	14,6
3	29,5	28,3	47,7
4	32,4	26,6	46,5
5	40,1	51,6	53,6
6	8,3	43,6	31,5
7	10,0	63,0	26,1
8	9,4	47,7	24,1
9	9,6	13,9	8,0
10	10,2	7,6	6,5

Auch die in Tabelle 6 angegebenen Daten legen eine Unterscheidung der „mageren“ Einstellungen 1 bis 5 und der „fetten“ Einstellungen 6 bis 10 nahe.

Bei den Einstellungen 1 bis 5 scheint die Übereinstimmung der drei Methoden relativ gut zu sein. Für Einstellung 1 gibt die DMPS Messung jedoch eine deutlich höhere Gesamtmassenkonzentration aus, als die beiden anderen Methoden LAC bzw. TC Massenkonzentrationen. Für die Einstellungen 2 bis 4 liegen die aus den DMPS (Gesamtmassenkonzentration) sowie den Ulbrichtkugel – Photometer Messungen bestimmten LAC-konzentrationen über den TC Konzentrationen aus den Sunset Analyzer Messungen. Während die DMPS Gesamtkonzentrationen dabei jedoch relativ nahe an den Sunset Analyzer TC Konzentrationen liegen, sind vor allem bei Einstellung 3 und 4 die LAC Konzentrationen aus den Ulbrichtkugel – Photometer Messungen sehr deutlich höher. Der Ruß aus diesen Einstellungen besteht zu großen Anteilen aus BC bzw. EC, welche wiederum ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen. Es ist also zu erwarten, dass BC und EC Messungen korrelieren. Um dies zu untersuchen wird in Abbildung 33 für jeden Filter die berechnete BC Anfangskonzentration über die für denselben Filter berechnete EC Anfangskonzentration aufgetragen.

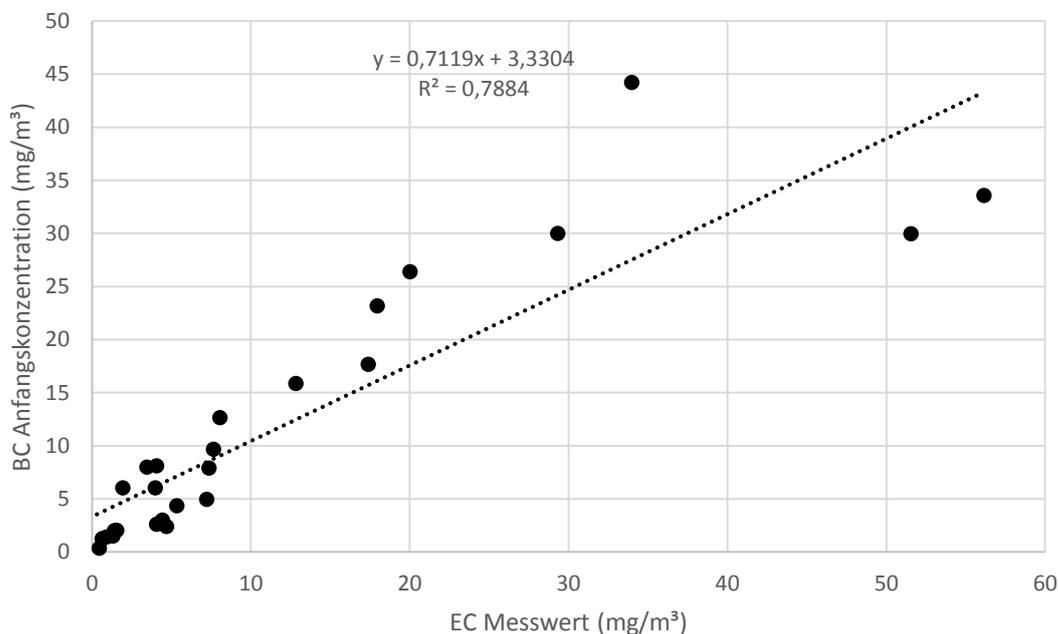


Abbildung 33 Berechnete BC Anfangskonzentration über berechnete EC Anfangskonzentration für jeden Filter. Der Fit in diesem Plot dient der Untersuchung der Korrelation zwischen EC und BC Werten.

Der lineare Fit in Abbildung 33 zeigt, dass die Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,7884$ eher mäßig ist. Nichtsdestotrotz lässt sich ein linearer Zusammenhang erkennen. Mit einer Steigung von 0,7119 scheint der EC Wert tendenziell höher zu sein als der BC Wert.

Die gute Übereinstimmung der aus den optischen und thermooptischen Methoden bestimmten Gesamtkonzentrationen (TC bzw. LAC) mit den aus den DMPS Daten berechneten Gesamtmassenkonzentrationen, für die Einstellungen 1 bis 5, lässt darauf schließen, dass für den „mageren“, hoch BC bzw. EC haltigen Ruß dieser Einstellungen die angenommene Dichte von 1 g cm^{-3} ein guter Richtwert ist.

Ab Einstellung 6 ändern sich die Verhältnisse deutlich. Hier gibt der Sunset Analyzer, mit Ausnahme der DMPS Messungen bei Einstellung 10, immer die höchste Gesamtkonzentration aus. Vor allem die DMPS Gesamtkonzentrationen scheinen hier völlig aus dem Rahmen zu fallen. Möglicherweise ist die angenommene Dichte von 1 g cm^{-3} hier nicht mehr anwendbar. Vergleicht man die aus den DMPS Messungen gewonnenen Gesamtmassenkonzentrationen für die der, besonders von den anderen Methoden abweichenden, Einstellungen 6 bis 8 mit den aus den Sunset Analyzer Messungen gewonnenen TC Konzentrationen liegen die ersteren um einen Faktor von 5,1 bis 6,3 unter den zweiteren. Diese Werte deuten auf eine Dichte von etwa 5 g cm^{-3} bis 6 g cm^{-3} hin. Andererseits zeigt der gleiche Vergleich für die Einstellungen 9 und 10 wieder gute Übereinstimmung bei einer Dichte von 1 g cm^{-3} .

Es fällt auf, dass sich auch für die Gesamtmassenkonzentrationen die Ergebnisse der Randeinstellungen 1, 9 und 10 anders verhalten, als die der anderen in ihrem jeweiligen Regime („mager“ oder „fett“) betriebenen Einstellungen.

Auch das Ulbrichtkugel – Photometer scheint für die „fetten“ Einstellungen nicht den gesamten Ruß zu messen. Der Grund hierfür liegt bei den hohen OC Anteilen des Rußes bei diesen Einstellungen. Während das Ulbrichtkugel – Photometer von diesem lediglich den lichtabsorbierenden, braunen Anteil messen kann, erkennt der Sunset Analyzer auch die durchsichtigen organischen Verbindungen. Es ist also zu erwarten, dass die TC Konzentrationen stets höher sind, als die LAC Konzentrationen und das ist im „fetten“ Regime durchwegs erfüllt.

Es sei außerdem noch einmal darauf hingewiesen, dass es einen deutlichen Mangel an Messwerten für einige Einstellungen bei den Ulbrichtkugel – Photometer Messungen gibt. Alles in Allem scheint keine der Methoden eklatant von den anderen abzuweichen. Die Größenordnungen scheinen vergleichbar zu sein.

Aufgrund der besprochenen Unterschiede der Absolutmassenkonzentrationen werden im Folgenden die Relativwerte, EC/TC und BC/LAC, verglichen. In Abbildung 34, sowie in Tabelle 7 sind die Mittelwerte dieser beiden Werte angegeben. Abbildung 34 enthält außerdem die Standardabweichungen in Form von Fehlerbalken, sofern verfügbar.

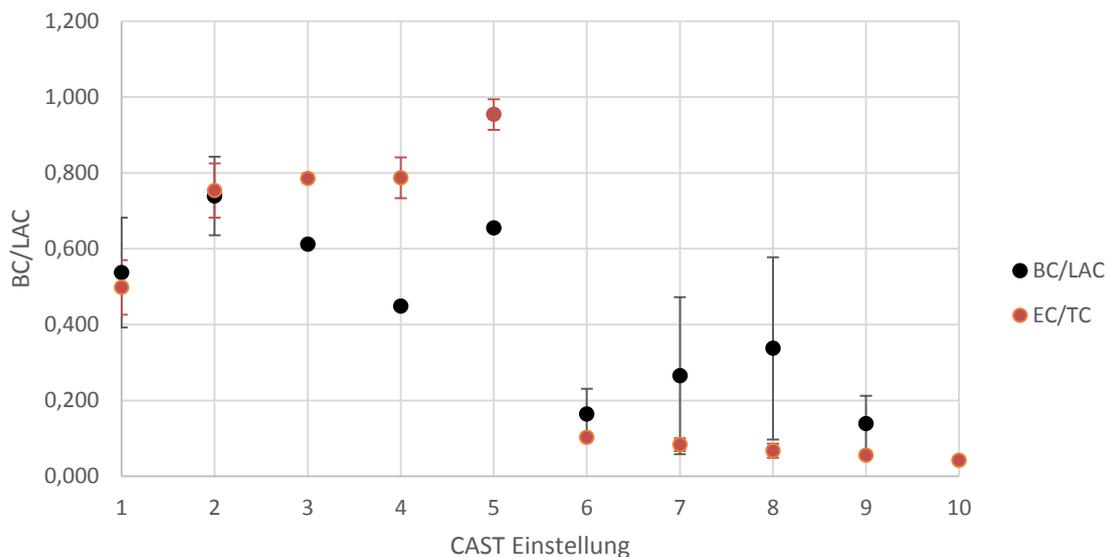


Abbildung 34 Vergleich der EC/TC - mit den BC/LAC–Werten. Werte wie bei den Abbildungen 21 und 32.

Beide Relativwerte weisen den plötzlichen Abfall an EC bzw. BC zwischen den Einstellungen 5 und 6 auf. Diese plötzliche Änderung des CAST Ausstoßes zeigt sich in sämtlichen durchgeführten Messungen, wie zum Beispiel auch die plötzliche starke Verkleinerung des mittleren Durchmessers (siehe z.B. Tabelle 7) zeigt.

Aufgrund der Daten lassen sich die zehn untersuchten Einstellungen also auf jeden Fall in eher „magere“ Einstellungen mit hohem EC bzw. BC Gehalt (Einstellungen 1 bis 5) und in eher „fette“ Einstellungen mit hohem OC bzw. BrC-C Gehalt (Einstellungen 6 bis 10) einteilen. Der Übergang scheint sehr plötzlich bei einem C/O Verhältnis bei der Verbrennung zwischen 0,301 und 0,353 stattzufinden.

Als Übersicht zum Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden zur Charakterisierung der zehn untersuchten Verbrennungseinstellungen am MiniCAST sind die beiden Relativwerte (EC/TC und BC/LAC) sowie die mittleren geometrischen Durchmesser der Masse – Größen Verteilungen in Tabelle 7 festgehalten.

Tabelle 7 Zusammenfassung der Ergebnisse. Repräsentativ für die SMPS Messungen ist der geometrische mittlere Durchmesser der Masse – Größen Verteilungen, für die Sunset Analyzer Messungen das EC/TC Verhältnis und für die Ulbrichtkugel – Photometer Messungen das BC/LAC Verhältnis angegeben.

#	C/O	Geom. – mittlerer Durchmesser (nm)	EC/TC	BC/LAC
1	0,230	99	0,498	0,537
2	0,240	184	0,753	0,739
3	0,255	238	0,786	0,612
4	0,275	248	0,787	0,449
5	0,301	262	0,954	0,655
6	0,353	139	0,103	0,165
7	0,397	147	0,084	0,265
8	0,500	147	0,067	0,337
9	0,602	77	0,056	0,139
10	0,649	68	0,042	-

5. Untersuchung der hygroskopischen Eigenschaften

5.1 Abscheideeffizienz des PILS

Zur Bestimmung der Abscheideeffizienz des PILS werden in vier Messreihen (16_004 bis 16_007, die Nummern 16_001 bis 16_003 wurden für Vorversuche zur Evaluation des Messaufbaus vergeben) die in Tabelle 1 beschriebenen Verbrennungseinstellungen nacheinander eingestellt. Für jede Verbrennungseinstellung werden dabei mit dem, in Abbildung 2 dargestellten, Versuchsaufbau jeweils eine PILS und eine Filterprobe gesammelt. Während des Sammelns jeder Probe werden die Durchflussraten Q_L und Q_{ges} sowie die Sammelzeit t gemessen. Alle Proben werden mit dem Ulbrichtkugel Photometer auf die dabei gesammelten BC und BrC Massen untersucht (Details siehe Abschnitt 3.5). Aus diesen Messwerten kann für jede Probe eine Anfangskonzentration (ohne Berücksichtigung der Abscheideeffizienz) gemäß Formel (3.2) berechnet werden.

Dadurch entstehen für jede Verbrennungseinstellung bei jeder Messreihe ein Paar an Konzentrationen (eine aus der mit einem Filter gesammelten Probe, eine aus der mit dem PILS gesammelten). Durch das Auftragen der aus der PILS Probe gewonnenen Konzentration über ihr Gegenstück, der Filterprobe, entsteht ein Datenpunkt in einem Diagramm. Die Steigung der Gerade (Fitfunktion von der Form: $y = kx + d$) stellt dabei die Abscheideeffizienz des PILS dar (siehe Abschnitt 3.1).

Die Messmethode des Ulbrichtkugel Photometers wird gewählt, da sie einerseits eine etablierte Methode zur Bestimmung der auf Filtern abgelagerten BC und BrC Massen darstellt, andererseits eignet sich die Probenpräparation in flüssiger Form ausgezeichnet zur Untersuchung der mit dem PILS gesammelten Proben.

Es sei angemerkt, dass die verwendete Methode die Untersuchung der Abscheideeffizienz für BC und BrC-C erlauben würde. Die Abscheideeffizienz für BrC-C konnte jedoch nicht ermittelt werden, da die BrC Messungen in den mit dem PILS gesammelten Proben nur in seltenen Fällen innerhalb des Messbereichs des Ulbrichtkugel Photometers liegen und die wenigen verwertbaren Datenpunkte (auch aufgrund der relativ großen Unsicherheiten für die BrC Messungen) keinen linearen Zusammenhang darstellen.

In Abbildung 35 sind die aus den Konzentrationspaaren gewonnenen Datenpunkte für jede Messreihe, mit der zur Bestimmung der Abscheideeffizienz benötigten Fitgerade, einzeln dargestellt. Im Graphen jeder Messreihe sind, in dieser Abbildung, ebenfalls die Verbrennungseinstellung bei der das Datenpaar gewonnen wird, als Zahl über dem jeweiligen Datenpunkt, angegeben.

Die Fitgeraden der Messreihen 16_004 und 16_005 zeigen dabei bei relativ hohen Bestimmtheitsmaßen ($R^2 = 0,9883$ bzw. $R^2 = 0,9913$) eine sehr gute Übereinstimmung untereinander. Die Gerade der Messreihe 16_004 gibt eine Abscheideeffizienz von 11,44 % aus, die von Messreihe 16_005 eine von 11,14 %.

Auch Messreihe 16_006 liefert eine ähnliche Abscheideeffizienz von 10,42 %, wenn auch bei einem deutlich geringerem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,5299$. Das geringe Bestimmtheitsmaß lässt sich durch den ungewöhnlich hohen Konzentrationswert bei Verbrennungseinstellung 3 erklären. Ohne diesen Wert läge die Abscheideeffizienz mit 11,15 % sehr nahe bei der aus Messreihe 16_004, bei einem deutlich besseren Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9268$. Da jedoch kein experimenteller Grund festgestellt werden kann, aus dem dieser Wert eliminiert werden sollte, wird er weiterhin berücksichtigt und als Zeichen dafür gesehen, dass in einzelnen, nicht vorhersagbaren Fällen, für hohe Eingangskonzentrationen auch eine höhere Abscheideeffizienz vorliegen kann.

Die Datenpunkte aus den Einstellungen 3 und 5 bei Messreihe 16_007 scheinen dies zu bestätigen. Die Auswertung gibt eine Abscheideeffizienz von 25,15 % bei einem akzeptablen Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9172$ aus. Der Graph deutet jedoch eine deutlich flachere Gerade ohne die erwähnten Einstellungen 3 und 5 an. Tatsächlich sinkt, ohne Berücksichtigung der beiden Datenpunkte, die Abscheideeffizienz auf 11,06 % bei einem unwesentlich besseren Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9545$. Diese Messreihe zeichnet sich also durch erhöhte Abscheideeffizienz für hohe BC Konzentrationen, bei geringerer Abscheideeffizienz bei niedrigen BC Konzentrationen aus.

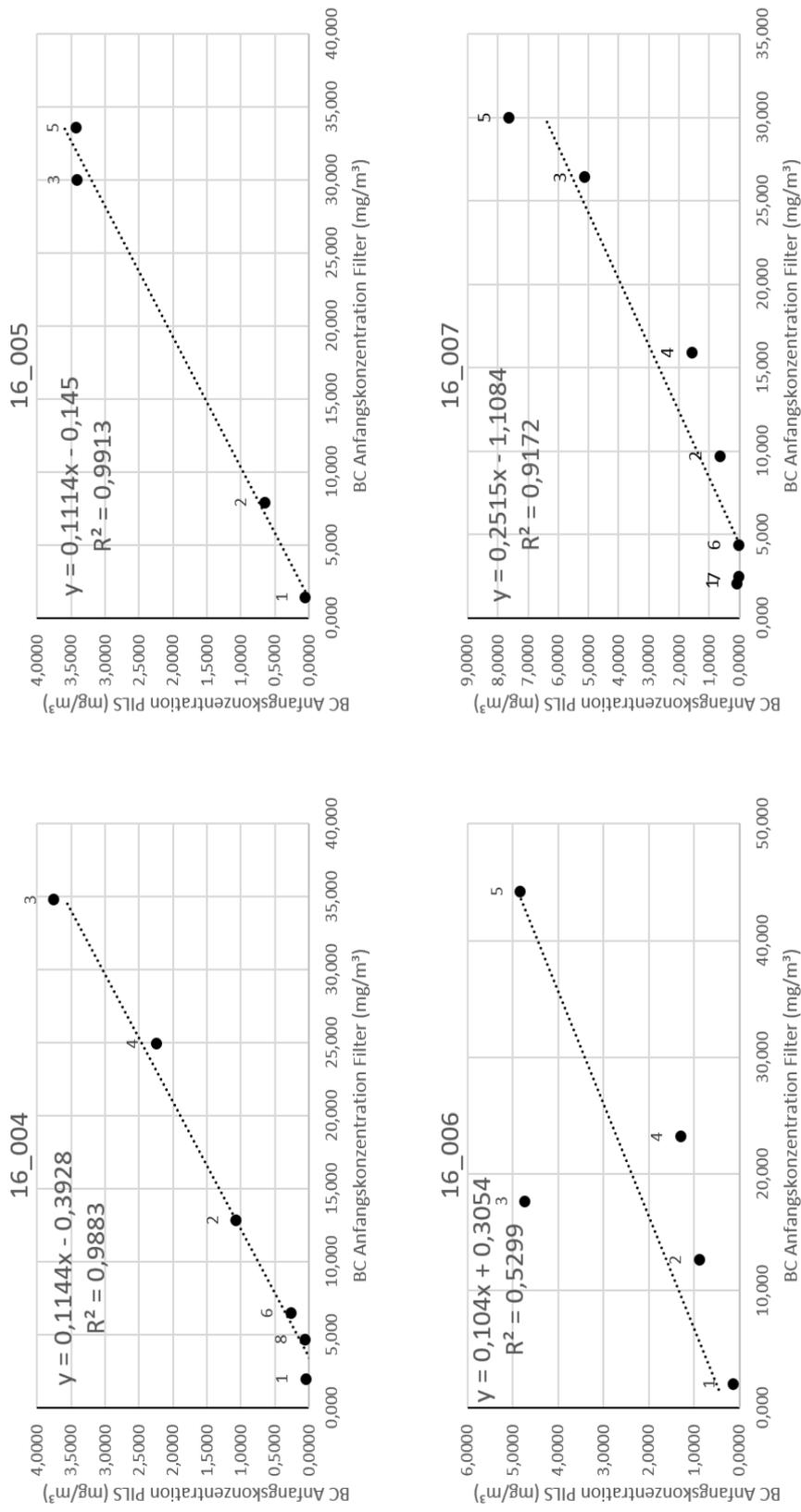


Abbildung 35 Zur Bestimmung der Abscheideeffizienz des PILS werden die gemäß Formel (3.2) berechneten Konzentrationen der mit dem PILS gesammelten Proben über die der Filterproben aufgetragen. Dabei stellt ein PILS – Filter – Messpaar für jede Verbrennungseinstellung in jeder Messreihe einen Datenpunkt dar. Die Steigung der entstehenden Gerade entspricht der Abscheideeffizienz des PILS. Dargestellt sind die Bestimmungen der Abscheideeffizienz für jede Messreihe in Einzeldarstellung. Die Beschriftungen über den Datenpunkten geben an aus welcher Verbrennungseinstellung in dieser Messreihe der Datenpunkt gewonnen wird. Im Diagrammbereich sind die Funktion der Fitgerade, sowie deren Bestimmtheitsmaß (R²) angegeben.

Experimentell liegt eine nachweisliche Veränderung bei Messreihe 16_007 vor, da zwischen Messreihe 16_006 und 16_007 die Debublerfolie des PILS gewechselt wurde. Dies scheint einen gewissen Effekt auf das Sammelverhalten des PILS zu haben. Ohne weitere Messungen ist dieser jedoch schwierig zu quantifizieren.

Aufgrund dieser Änderung zu den vorherigen Messreihen in Messreihe 16_007 werden diese Datenpunkte nicht in Abbildung 36 berücksichtigt. In Abbildung 36 sind sämtliche gültigen BC Konzentrationspaare der Messreihen 16_004 bis 16_006 in einem Graphen zusammengefasst. Durch diese Datenpunkte wird erneut eine Fitgerade gelegt und die Steigung bestimmt.

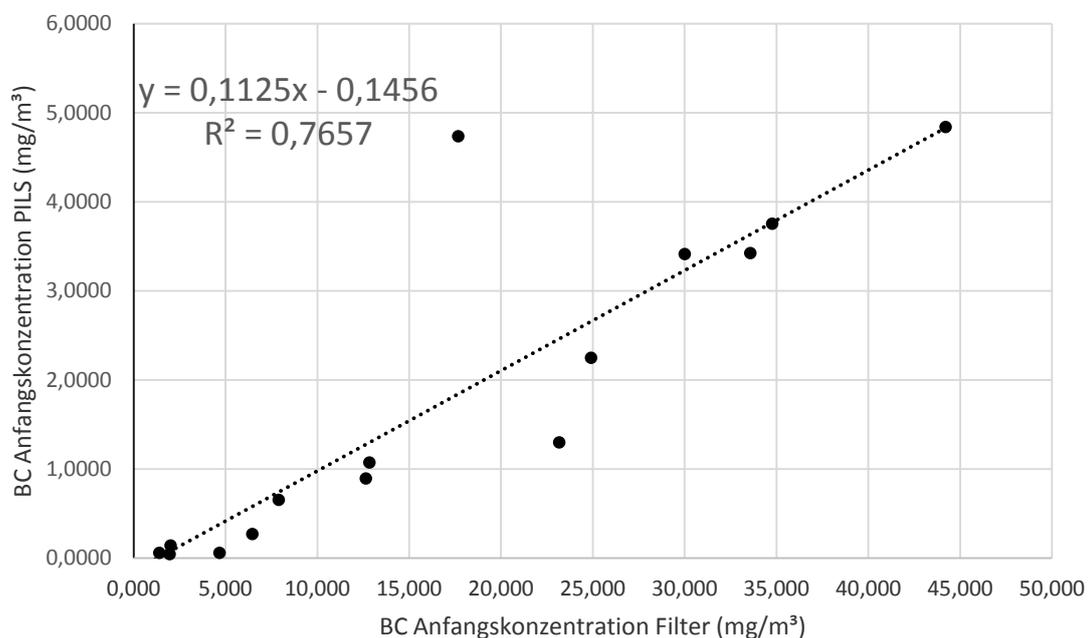


Abbildung 36 Darstellung aller gültigen Messwerte zur Bestimmung der Abscheideeffizienz des PILS, ausgenommen Messreihe 16_007 (Begründung siehe Text). Die Abscheideeffizienz entspricht der Steigung der Fitgerade. Die Abscheideeffizienz liegt bei etwa 11 %. Im Diagrammbereich sind die Funktion der Fitgerade, sowie deren Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben.

Die aus Abbildung 36 gewonnene Abscheideeffizienz des PILS wird, bei einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,7657$, als 11,25 % bestimmt.

5.2 Hygroskopische Eigenschaften des frischen BC

Um Aufschluss über die hygroskopischen Eigenschaften des frisch produzierten BC zu erhalten wird die Abscheideeffizienz des PILS zunächst für den Ruß aus jeder Verbrennungseinstellung, für die genügend Daten vorliegen, einzeln betrachtet.

Dazu wird ausgenutzt, dass angenommen werden kann, dass bei Sammlung des Rußes mit Filtern der gesamte Ruß gesammelt wird, die Abscheideeffizienz der Filter E_F also gleich 1 ist. Somit nimmt Gleichung (3.3) für mit dem Filter gesammelte Proben folgende Form an:

$$c_a = c_{h,F} \quad (5.1)$$

Wobei c_a die, vom Sammelmechanismus unabhängige, Anfangskonzentration des CAST – Ausstoßes beschreibt (Formel 3.1), während $c_{h,F}$ die ohne Berücksichtigung der Abscheideeffizienz, aus den mit den Filtern gesammelten Proben berechnete Hilfskonzentration darstellt (Formel 3.2).

Für mit dem PILS gesammelte Proben ist die Abscheideeffizienz E_P jedoch zunächst unbekannt. Es gilt:

$$c_a = \frac{1}{E_P} \cdot c_{h,P} \quad (5.2)$$

mit der aus Formel (3.2) berechneten Hilfskonzentration $c_{h,P}$ für mit dem PILS gesammelte Proben.

Offensichtlich hängt c_a nur von den am CAST gewählten Verbrennungseinstellungen ab. Für die oben beschriebenen zeitnah gesammelten Probenpaare für jede Verbrennungseinstellung können die beiden Ausdrücke für c_a , (5.1) und (5.2), also gleichgesetzt werden. Durch Umformen nach E_P erhält man folgenden Ausdruck:

$$E_P = \frac{c_{h,P}}{c_{h,F}} \quad (5.3)$$

Auf diese Weise kann für jede Verbrennungseinstellung und jede Messreihe eine PILS – Abscheideeffizienz berechnet werden. Wie bereits erwähnt liegen nur für BC und nur für die Einstellungen 1 bis 5 genügend Daten vor. Die Mittelwerte und Standardabweichungen über die vier Messreihen (16_004 bis 16_007) der Abscheideeffizienzen für die einzelnen Einstellungen sind in Tabelle 8 festgehalten.

Ungeachtet anderer Verlustquellen im PILS gibt die Abscheideeffizienz den Anteil an im PILS zu Tröpfchen angewachsenen (aktivierten) Partikeln an. Es kann angenommen werden, dass stets die größten Partikel aktiviert werden. Es lässt sich also für jede Einstellung ein kritischer Partikeldurchmesser D_c ermitteln, ab dem die Partikel aktiviert werden.

Dazu werden aus den Massen – Größenverteilungen in Abschnitt 4.1.2 kumulative Verteilungen erstellt. Für jede Verbrennungseinstellung wird der Wert der ermittelten Abscheideeffizienz von 1 (hundert Prozent der Partikel in der Verteilung) abgezogen und eine waagrechte Linie in den Graphen der kumulativen Verteilung gezogen. Der x – Wert des Schnittpunktes dieser waagrechten Linie mit der jeweiligen Verteilung gibt den kritischen Durchmesser D_c an. Das Verfahren ist in Abbildung 37 skizziert. Die ausgelesenen D_c Werte sind außerdem in Tabelle 8 angegeben. Um den Unsicherheiten der Abscheideeffizienzen Rechnung zu tragen wird diese graphische Auswertung zusätzlich für jede Einstellung einmal für die Abscheideeffizienz plus Standardabweichung und einmal minus der Standardabweichung durchgeführt. Dadurch ergibt sich ein, asymmetrisch um den aus dem Mittelwert berechneten D_c Wert verteilter, Konfidenzbereich. Dieser ist ebenfalls in Tabelle 8 angegeben.

Betrachtet man die Abscheideeffizienz verhält sich diese im Wesentlichen wie erwartet. Für die Verteilungen der Einstellungen 1 und 2, deren mittlere Durchmesser deutlich unter denen der restlichen hier betrachteten Verteilungen liegen, liegen die Abscheideeffizienzen deutlich niedriger. Die E_P für den BC des Aerosols der Einstellungen 3 bis 5 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich, ebenso wie ihre mittleren Durchmesser. Als leichter Ausreißer präsentiert sich der Mittelwert der Abscheideeffizienz bei Einstellung 4, der deutlich unter denen der Einstellungen 3 und 5 liegt.

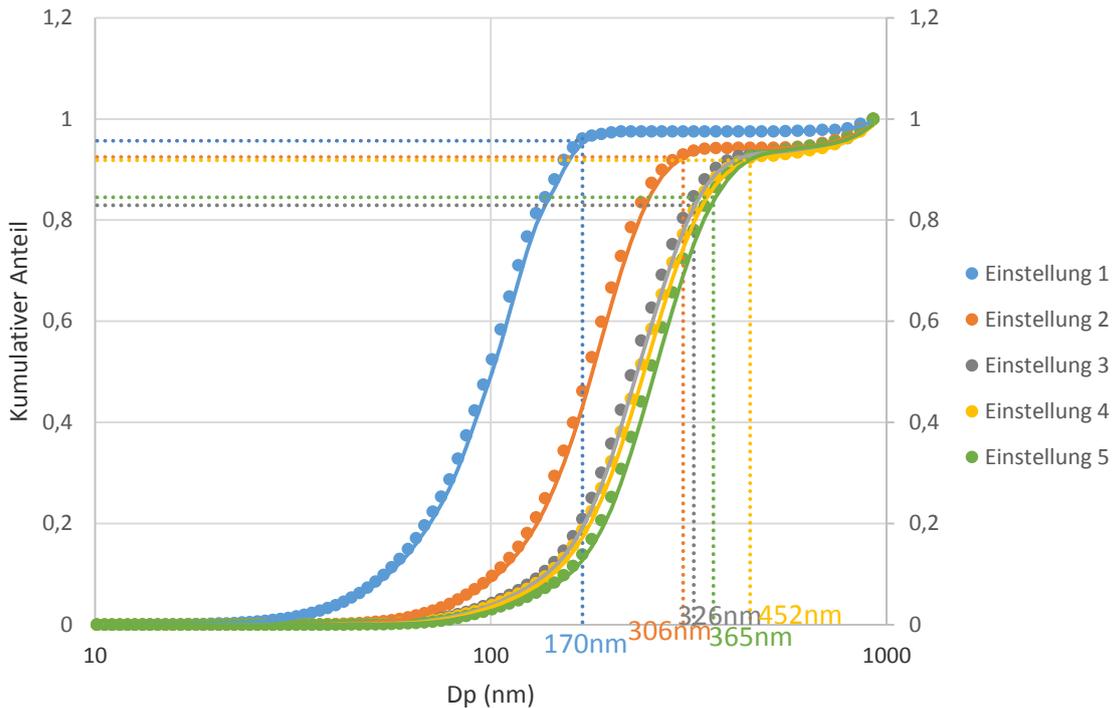


Abbildung 37 Kumulative Verteilungen zur Ermittlung des kritischen Durchmessers (färbige Zahlen im Diagramm) für jede Einstellung. Die Einstellungen sind farblich voneinander zu unterscheiden. Für jede Einstellung wird der $1 - E_P$ Wert als waagrechte Linie eingezeichnet. Zur Ermittlung des zugehörigen kritischen Durchmessers wird am Schnittpunkt der Verteilung eine senkrechte Linie eingezeichnet. Als Fit Funktion wird ein gleitender Durchschnitt gelegt, um gegebenenfalls zwischen Datenpunkten liegende Schnittpunkte ermitteln zu können.

Sofern BC bei allen Einstellungen die gleichen hygroskopischen Eigenschaften aufweist sollten die kritischen Durchmesser bei allen Einstellungen den gleichen Wert haben. Betrachtet man die Vertrauensbereiche aus der graphischen Auswertung (Tabelle 8) tun sie das, mit Ausnahme des D_c Wertes für Einstellung 4, auch. Die aus den Mittelwerten der Abscheideeffizienzen berechneten D_c Werte liegen an und für sich relativ nahe beieinander. Ausnahmen bilden dabei der D_c Wert für Einstellung 1, der deutlich unter den anderen liegt und der für Einstellung 4, der deutlich darüber liegt. Zu Einstellung 1 sei erwähnt, dass der E_P Wert einen sehr großen relativen Fehler aufweist. Außerdem liegt der D_c Wert für Einstellung 1 relativ nahe am fast waagrechten Bereich der kumulativen Verteilung. Dadurch könnte der D_c Wert für Einstellung 1 auch mehr als 300 % größer sein, als der aus dem Mittelwert der Abscheideeffizienz berechnete. Der erhöhte D_c Wert für Einstellung 4 lässt sich aus dem Konfidenzintervall nicht erklären.

Der einzige D_c Wert, der in allen Vertrauensbereichen, außer dem für Einstellung 4, liegt beträgt 316 nm. Und tatsächlich liegt der Mittelwert aller, aus den Mittelwerten der Abscheideeffizienzen berechneten, D_c Werte bei

$$\overline{D_c} = (324 \pm 103)nm$$

also sehr nahe an den 316 nm.

Tabelle 8 Auf den BC im Verbrennungsaerosol der Einstellungen 1 bis 5 bezogene Abscheideeffizienz des PILS E_P , sowie die daraus graphisch ermittelten kritischen Durchmesser D_c , samt dem ebenfalls graphisch ermittelten Konfidenzintervall für D_c .

Verbrennungseinstellung	E_P (Mittelwert \pm Standardabweichung)	D_c (nm)	Konfidenzintervall (nm)
1	0,043 \pm 0,020	170	[160;640]
2	0,075 \pm 0,009	306	[280;316]
3	0,171 \pm 0,076	326	[288;371]
4	0,082 \pm 0,023	452	[390;660]
5	0,155 \pm 0,086	365	[316;470]

Ist der Durchmesser bekannt, ab dem Partikel aktiviert werden, so lässt sich damit aus der Kelvin Gleichung (Gleichung 2.10), unter der Annahme, dass die Partikel benetzbar sind, das Sättigungsverhältnis S im PILS berechnen. So verwenden etwa Sullivan et al. (2004) das gleiche PILS Modell wie die vorliegende Arbeit und stellen fest, dass „der übersättigte Wasserdampf im PILS an allen atmosphärischen Partikeln kondensiert, die größer als 10 nm bis 30 nm sind“. Setzt man diese Werte in die Kelvin Gleichung ein, so erhält man ein Sättigungsverhältnis von 1,51, respektive 1,15.

Im Vergleich dazu müsste für die kleinsten, aus den präsentierten Ergebnissen, anzunehmenden kritischen Durchmesser (kleinster Wert des D_c Vertrauensbereiches für Einstellung 1, 160 nm) ein kritisches Sättigungsverhältnis von 1,03 ausreichen um die BC Partikel zu aktivieren. Dies kann als Hinweis darauf angesehen werden, dass der betrachtete frische BC nicht gut benetzbar ist.

Die Fletcher Theorie stellt ein relativ einfaches Modell dar um einen solchen Fall zu beschreiben. Die Benetzbarkeit eines Partikels geht dabei in Form des Kontaktwinkels θ in das Modell ein (siehe Abschnitt 2.3.2).

Formel (2.12) stellt eine Näherungsformel zur Berechnung des Kontaktwinkels bei bekanntem kritischem Durchmesser (gegeben durch die Ergebnisse in Tabelle 8) und kritischem Sättigungsverhältnis (angenommen aus den Ergebnissen aus Sullivan et al. (2004)) dar. Zur Abschätzung des Kontaktwinkels für den hier betrachteten frisch produzierten BC werden die Extremwerte für die beiden Parameter in Formel (2.12) eingesetzt.

Der kleinste mögliche Kontaktwinkel θ_{min} ergibt sich dabei falls das kleinere Sättigungsverhältnis von $S = 1,15$ im PILS vorherrscht und bereits die kleinsten angenommenen BC Partikel mit $D_c = 160 \text{ nm}$ aktiviert werden. In diesem Fall ergibt sich ein Kontaktwinkel von:

$$\theta_{min} = 25,5^\circ$$

Der größte mögliche Kontaktwinkel θ_{max} wird für den Fall ermittelt, dass im PILS das höhere Sättigungsverhältnis von $S = 1,51$ vorliegt und erst die größtmöglichen BC Partikel mit $D_c = 660 \text{ nm}$ aktiviert werden:

$$\theta_{max} = 50,4^\circ$$

Um die Bedeutung dieser Ergebnisse zu illustrieren sei erwähnt, dass Seinfeld and Pandis (2006) zu dem Schluss kommen, dass Partikel die als Wolkenkondensationskeime dienen können, entsprechend der verwendeten Formel einen maximalen Kontaktwinkel von 12° aufweisen.

Zu den präsentierten Ergebnissen sei erwähnt, dass das Sättigungsverhältnis sehr viel stärker in die Berechnung des Kontaktwinkels eingeht, als der kritische Durchmesser. Die exakte Berechnung des tatsächlichen Sättigungsprofils im PILS ist jedoch aufgrund der Erzeugung der Übersättigung (turbulente Durchmischung von heißem Wasserdampf mit kühlem Aerosol) nur durch komplexe Simulationen bestimmbar und sprengt den Rahmen dieser Arbeit. Die hier verwendete Abschätzung des Sättigungsverhältnisses kann als sehr vorsichtig betrachtet werden, da bereits die Angabe der kleinsten aktivierten Partikel bei Sullivan et al. (2004) sehr vorsichtig ist.

Literaturwerte für den Kontaktwinkel von BC laut Fletcher Theorie finden sich zum Beispiel bei Dusek et al. (2006), wo, in Wasser – Isopropanol Mischung suspendiertes, „Carbon Black“ (Elftex 125, Cabot Corp.) zerstäubt und anschließend getrocknet wurde um das Ruß Aerosol zu erzeugen. Dieses wurde anschließend gröbenselektiert in einem Wolkenkondensationskernzähler bei deutlich kleineren Übersättigungen (unter 1%) als bei der vorliegenden Arbeit, unter anderem auf ihren Kontaktwinkel untersucht. Dusek et al. (2006) kommen dabei auf einen Kontaktwinkel zwischen 4° und 6°.

Sehr gute Übereinstimmung zeigen die hier präsentierten Ergebnisse für den Kontaktwinkel mit Werten, die von Kotzick et al. (1997) für durch Funkenentladung generierten Ruß erhalten wurden, der gröbenselektiert bei variablen Sättigungsverhältnissen aktiviert wurde. Für Ruß (ohne anschließende Behandlung mit Ozon) kommen Kotzick et al. (1997) auf Kontaktwinkel zwischen 37° und 50°.

6. Schlussfolgerungen

Diese Arbeit besteht gewissermaßen aus zwei Teilen. Einerseits wird der Ruß, der bei zehn CAST – Generator Einstellungen mit C/O Verhältnissen zwischen 0,230 und 0,649 produziert wird, auf seine Eigenschaften (EC-OC, BC-BrC, Größenverteilungen) untersucht. Andererseits wird das Abscheideverhalten eines PILS für diese Rußpartikel untersucht.

Zur Untersuchung der produzierten Rußpartikel werden ein DMPS System zur Untersuchung ihrer Anzahl – Größenverteilungen, ein Sunset Analyzer zur Untersuchung der EC und OC Anteile des Aerosols und ein Ulbrichtkugel – Photometer zur Untersuchung des BC und BrC-C Gehaltes verwendet.

Sämtliche verwendete Methoden zeigen eine deutliche Veränderung des Aerosols zwischen den Einstellungen 5 und 6, also im C/O Bereich zwischen 0,301 und 0,353. Diese Veränderung betrifft einerseits eine deutliche Verschiebung der Größenverteilungen hin in den Bereich kleiner Partikel, andererseits einen sprunghaften Wechsel von sehr EC haltigem Ruß zu sehr OC haltigem, bzw. von sehr BC haltigem zu sehr BrC-C haltigem. Schnaiter et al. (2006) beobachten in einer ähnlichen Studie einen ähnlichen Wechsel bei einem C/O Verhältnis von 0,33. Sie erklären dieses Verhalten durch das Auftreten

nukleierender PAHs (Poly Aromatic Hydrocarbons) ab diesem C/O Verhältnis in Flammen. Die vorliegende Arbeit scheint dies zu bestätigen.

Durch diesen Übergangswert lassen sich die zehn untersuchten Verbrennungseinstellungen jedenfalls in die fünf „mageren“ (OC armen) Einstellungen 1 bis 5 und die fünf „fetten“ (OC reichen) Einstellungen 6 bis 10 unterteilen. Sollten die untersuchten Einstellungen zur Erzeugung charakteristischen Rußes verwendet werden lassen sich die zehn Einstellungen bestimmt auf weniger reduzieren. So unterscheidet sich vor allem der Ruß bei den Einstellungen 3 und 4 sowohl im EC Gehalt, als auch in der Partikelgröße kaum. Auch die Eigenschaften von Ruß bei Einstellungen 6, 7 und 8 liegen sehr nahe beieinander.

Für eine kleine Auswahl stark unterschiedlicher Rußarten sind die Einstellungen 1, 5 und 10 zu empfehlen. 1 liefert dabei sehr kleine Rußpartikel mit einem relativen EC Gehalt von etwa 50%, 5 sehr große Partikel mit über 95% EC Gehalt und 10 wiederum sehr kleine Partikel mit unter 5% EC Gehalt. Sollte die erhaltene Rußmasse der Einstellungen 1 und 10 nicht ausreichen kann auch auf 2 bzw. 9 ausgewichen werden.

Die Abscheideeffizienz des PILS für frisch produzierten Ruß kann in dieser Arbeit nur für BC bestimmt werden. Diese scheint etwa 10 % zu betragen. Sie lag aber in einzelnen Fällen für hohe BC Konzentrationen auch deutlich höher. In diesem Bereich ist jedoch die Gefahr einer Verstopfung des PILS sehr hoch.

Aus der Abscheideeffizienz des PILS, sowie den präsentierten Massen – Größenverteilungen lässt sich ein Kontaktwinkel, entsprechend der Fletcher Theorie, für den frisch produzierten BC abschätzen. Der Kontaktwinkel scheint im Bereich zwischen 25° und 50° zu liegen. Die Ergebnisse bestätigen damit, dass zumindest die frisch vom CAST – Generator produzierten BC Partikel keinesfalls als Wolkenkondensationskeime dienen können.

Literaturverzeichnis

- Andorfer L (2013) Charakterisierung von Ruß aus einem CAST-Generator. Dipl.-Arb., Universität Wien
- Andreae MO, Gelencsér A (2006) Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 6(10):3131–3148. doi: 10.5194/acp-6-3131-2006
- Birch ME, Cary RA (1996) Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology* 25(3):221–241. doi: 10.1080/02786829608965393
- Bond TC (2001) Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion. *Geophys. Res. Lett.* 28(21):4075–4078. doi: 10.1029/2001GL013652
- Bond TC, Bergstrom RW (2006) Light Absorption by Carbonaceous Particles. An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology* 40(1):27–67. doi: 10.1080/02786820500421521
- Bond TC, Doherty SJ, Fahey DW, Forster PM, Berntsen T, DeAngelo BJ, Flanner MG, Ghan S, Kärcher B, Koch D, Kinne S, Kondo Y, Quinn PK, Sarofim MC, Schultz MG, Schulz M, Venkataraman C, Zhang H, Zhang S, Bellouin N, Guttikunda SK, Hopke PK, Jacobson MZ, Kaiser JW, Klimont Z, Lohmann U, Schwarz JP, Shindell D, Storelvmo T, Warren SG, Zender CS (2013) Bounding the role of black carbon in the climate system. A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118(11):5380–5552. doi: 10.1002/jgrd.50171
- Cavalli F, Viana M, Yttri KE, Genberg J, Putaud J (2010) Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon. The EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3(1):79–89. doi: 10.5194/amt-3-79-2010
- Dusek U, Reischl GP, Hitzenberger R (2006) CCN Activation of Pure and Coated Carbon Black Particles. *Environ. Sci. Technol.* 40(4):1223–1230. doi: 10.1021/es0503478
- Flagan RC (1998) History of Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology* 28(4):301–380. doi: 10.1080/02786829808965530
- Fletcher NH (1958) Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics* 29(3):572–576. doi: 10.1063/1.1744540

- Haynes BS, Wagner H (1981) Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science* 7(4):229–273. doi: 10.1016/0360-1285(81)90001-0
- Hinds WC (1999) *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 1. Aufl. Wiley-Interscience, s.l.
- Hitzenberger R, Tohno S (2001) Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas – concentrations and size distributions. *Atmospheric Environment* 35(12):2153–2167. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00480-5
- Hoffer A, Gelencsér A, Guyon P, Kiss G, Schmid O, Frank GP, Artaxo P, Andreae MO (2006) Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 6(11):3563–3570. doi: 10.5194/acp-6-3563-2006
- Intra P, Tippayawong N (2008) An overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 30(2):243–256
- Kim J, Bauer H, Dobovičnik T, Hitzenberger R, Lottin D, Ferry D, Petzold A (2015) Assessing Optical Properties and Refractive Index of Combustion Aerosol Particles Through Combined Experimental and Modeling Studies. *Aerosol Science and Technology* 49(5):340–350. doi: 10.1080/02786826.2015.1020996
- Kirchstetter TW, Novakov T, Hobbs PV (2004) Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geophys. Res.* 109(D21):n/a-n/a. doi: 10.1029/2004JD004999
- Kotzick R, Panne U, Niessner R (1997) Changes in condensation properties of ultrafine carbon particles subjected to oxidation by ozone. *Journal of Aerosol Science* 28(5):725–735. doi: 10.1016/S0021-8502(96)00471-5
- Martin M, Tritscher T, Jurányi Z, Heringa MF, Sierau B, Weingartner E, Chirico R, Gysel M, Prévôt AS, Baltensperger U, Lohmann U (2013) Hygroscopic properties of fresh and aged wood burning particles. *Journal of Aerosol Science* 56:15–29. doi: 10.1016/j.jaerosci.2012.08.006
- McDonald JE (1964) Cloud Nucleation on Insoluble Particles. *Journal of the Atmospheric Sciences* 21(1):109–116. doi: 10.1175/1520-0469(1964)021<0109:CNOIP>2.0.CO;2
- Moore RH, Ziemba LD, Dutcher D, Beyersdorf AJ, Chan K, Crumeyrolle S, Raymond TM, Thornhill KL, Winstead EL, Anderson BE (2014) Mapping the Operation of the

- Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator. *Aerosol Science and Technology* 48(5):467–479. doi: 10.1080/02786826.2014.890694
- Panteliadis P, Hafkenscheid T, Cary B, Diapouli E, Fischer A, Favez O, Quincey P, Viana M, Hitenberger R, Vecchi R, Saraga D, Sciare J, Jaffrezo JL, John A, Schwarz J, Giannoni M, Novak J, Karanasiou A, Fermo P, Maenhaut W (2015) ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction – instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters. *Atmos. Meas. Tech.* 8(2):779–792. doi: 10.5194/amt-8-779-2015
- Patterson EM, McMahon CK (1984) Absorption characteristics of forest fire particulate matter. *Atmospheric Environment* (1967) 18(11):2541–2551. doi: 10.1016/0004-6981(84)90027-1
- Petzold A, Ogren JA, Fiebig M, Laj P, Li S, Baltensperger U, Holzer-Popp T, Kinne S, Pappalardo G, Sugimoto N, Wehrli C, Wiedensohler A, Zhang X (2013) Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 13(16):8365–8379. doi: 10.5194/acp-13-8365-2013
- Reischl GP, Mäkelä JM, Karch R, Necid J (1996) Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm. *Journal of Aerosol Science* 27(6):931–949. doi: 10.1016/0021-8502(96)00026-2
- Schnaiter M, Gimmler M, Llamas I, Linke C, Jäger C, Mutschke H (2006) Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion. *Atmos. Chem. Phys.* 6(10):2981–2990. doi: 10.5194/acp-6-2981-2006
- Seinfeld JH, Pandis SN (2006) *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, Second edition. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey
- Sorooshian A, Brechtel FJ, Ma Y, Weber RJ, Corless A, Flagan RC, Seinfeld JH (2006) Modeling and Characterization of a Particle-into-Liquid Sampler (PILS). *Aerosol Science and Technology* 40(6):396–409. doi: 10.1080/02786820600632282
- Sullivan AP, Weber RJ, Clements AL, Turner JR, Bae MS, Schauer JJ (2004) A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles. Results from an urban site. *Geophys. Res. Lett.* 31(13):n/a-n/a. doi: 10.1029/2004GL019681

- Weber RJ, Orsini D, Daun Y, Lee Y, Klotz PJ, Brechtel F (2001) A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition. *Aerosol Science and Technology* 35(3):718–727. doi: 10.1080/02786820152546761
- Wentzel M, Gorzawski H, Naumann K, Saathoff H, Weinbruch S (2003) Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science* 34(10):1347–1370. doi: 10.1016/S0021-8502(03)00360-4
- Wiedensohler A, Birmili W, Nowak A, Sonntag A, Weinhold K, Merkel M, Wehner B, Tuch T, Pfeifer S, Fiebig M, Fjåraa AM, Asmi E, Sellegri K, Depuy R, Venzac H, Villani P, Laj P, Aalto P, Ogren JA, Swietlicki E, Williams P, Roldin P, Quincey P, Hüglin C, Fierz-Schmidhauser R, Gysel M, Weingartner E, Riccobono F, Santos S, Gröning C, Faloon K, Beddows D, Harrison R, Monahan C, Jennings SG, O'Dowd CD, Marinoni A, Horn H, Keck L, Jiang J, Scheckman J, McMurry PH, Deng Z, Zhao CS, Moerman M, Henzing B, Leeuw G de, Löschau G, Bastian S (2012) Mobility particle size spectrometers. Harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech.* 5(3):657–685. doi: 10.5194/amt-5-657-2012
- Willeke K, Baron PA (eds) (1993) *Aerosol measurement. Principles, techniques, and applications.* Van Nostrand Reinhold, New York
- Winklmayr W, Reischl GP, Lindner AO, Berner A (1991) A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science* 22(3):289–296. doi: 10.1016/S0021-8502(05)80007-2
- Wonaschütz A, Hitzemberger R, Bauer H, Pouresmaeil P, Klatzer B, Caseiro A, Puxbaum H (2009) Application of the Integrating Sphere Method to Separate the Contributions of Brown and Black Carbon in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 43(4):1141–1146. doi: 10.1021/es8008503

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Zur Illustration des Kontaktwinkels ϑ . Beteiligt sind eine feste Phase S (in weiterer Folge der Nukleationskeim), eine flüssige L (die kondensierte Flüssigkeit) und eine gasförmige V (<i>Seinfeld and Pandis 2006</i>).	17
Abbildung 2 Aufbau einer Verdünnungsstrecke zum Sammeln von CAST Partikeln mit einem PILS	19
Abbildung 3 Funktionsprinzip des MiniCAST, eine Diffusionsflamme (Quelle: Anleitung des MiniCAST5201)	24
Abbildung 4 Funktionsskizze des PILS. Durchgezogene schwarze Linien symbolisieren Aerosolflüsse, strichliert schwarz sind elektronische Verbindungen, blaue Linien zeigen den Verlauf von Flüssigkeiten im PILS an. Quelle: PILS 4001 Handbuch	26
Abbildung 5 Aufbau eines Ulbrichtkugel-Photometers (Quelle: Wonaschütz et al. 2009)	29
Abbildung 6 Beispiel für das Ergebnis einer Sunset Analyse. Die Beschriftungen im FID/Temperatur/Laser-Verlauf (oben) wurden eingefügt und finden sich normalerweise nicht auf einem Ergebnisblatt.	36
Abbildung 7 Grundprinzip eines Differential Mobility Analyzer (DMA) (Quelle: Intra and Tippayawong 2008)	38
Abbildung 8 Sammeldarstellung der Anzahl-Größenverteilungen der zehn Einstellungen, aufgenommen mit einem DMPS System. Die Datenpunkte stellen die Mittelwerte der Mehrfachmessungen dar. Die Einstellungen 1 (um den Faktor 0,2), 9 und 10 (jeweils um den Faktor 0,1) werden hinunterskaliert, um alle Verteilungen in einem Plot zeigen zu können.....	44
Abbildung 9 Anzahl-Größenverteilungen der DMPS Messungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 1 bis 4 in Einzeldarstellung. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Werte bei Einstellung 1 um den Faktor 0,2 hinunterskaliert.	45
Abbildung 10 Anzahl-Größenverteilungen der DMPS Messungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 5 bis 8 in Einzeldarstellung. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.....	46
Abbildung 11 Anzahl-Größenverteilungen der DMPS Messungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 9 und 10 in Einzeldarstellung. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Werte um den Faktor 0,1 hinunterskaliert.	47
Abbildung 12 Massen-Größenverteilungen für die zehn Einstellungen in Sammeldarstellung. Die Werte werden unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm^3 für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte stellen die Mittelwerte der Mehrfachmessungen dar.	51

Abbildung 13 Masse-Größenverteilungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 1 bis 4 in Einzeldarstellung. Die Konzentrationen werden unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm^3 , für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.	52
Abbildung 14 Masse-Größenverteilungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 5 bis 8 in Einzeldarstellung. Die Konzentrationen werden unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm^3 , für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.	53
Abbildung 15 Masse-Größenverteilungen der Aerosole für die CAST Einstellungen 9 und 10 in Einzeldarstellung. Die Konzentrationen werden unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm^3 , für die Rußpartikel, aus den Anzahl-Größenverteilungen berechnet. Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten, die Fehlerbalken aus den Standardfehlern der Mehrfachmessungen.	54
Abbildung 16 Einzeldarstellung der gemessenen Anfangskonzentrationen an EC für die Filterproben aus den drei Messreihen (16_005 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	59
Abbildung 17 Mittelwerte und Standardabweichungen der EC Anfangskonzentrationen für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 16). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	59
Abbildung 18 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an OC für die Filterproben aus den drei Messreihen (16_005 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	60
Abbildung 19 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den OC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 18). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	60
Abbildung 20 Verhältnisse aus EC zu TC Werten in Einzeldarstellung für die Filterproben der vier Messreihen. Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	62
Abbildung 21 Mittelwerte und Standardabweichungen des relativen EC Anteils am TC für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Werten der Messreihen (siehe Abbildung 20). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	62
Abbildung 22 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an TC für die Filterproben aus den drei Messreihen (16_005 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	63

Abbildung 23 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den TC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 22). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	64
Abbildung 24 Einzeldarstellung der gemessenen Anfangskonzentrationen an BC für die Filterproben der vier betrachteten Messreihen (16_004 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Es ist zu beachten, dass für Einstellung 10 kein BC Wert über dem Detektionslimit des Ulbrichtkugel – Photometers gemessen wird.	67
Abbildung 25 Mittelwerte und Standardabweichungen der BC Messungen der Filterproben für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 24). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	68
Abbildung 26 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an BrC-C für die Filterproben der vier betrachteten Messreihen (16_004 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Es ist dabei zu beachten, dass für Einstellung 5 nur bei einer Messung BrC innerhalb des Messbereiches beobachtet wurde.	69
Abbildung 27 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den BrC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 26). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	70
Abbildung 28 Foto von mit dem Ruß der zehn Einstellungen beladenen Filtern (Messreihe 16_007). Die Löcher in den Filtern stammen von Stanzungen für die Ulbrichtkugel – Photometer (runde Löcher), bzw. Sunset Analyzer (rechteckige Löcher) Messungen. Man beachte, dass die Einstellungen 3, 4, 9 und 10 entsprechenden Filter relativ schwach beladen sind, im Vergleich zu den restlichen Filtern.	71
Abbildung 29 Einzeldarstellung der berechneten Anfangskonzentrationen an LAC für die Filterproben der vier betrachteten Messreihen (16_004 bis 16_007). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	72
Abbildung 30 Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den LAC Messungen der Filterproben erhaltenen Anfangskonzentrationen, für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Ergebnissen der Messreihen (siehe Abbildung 29). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649).	73
Abbildung 31 Verhältnisse aus BC zu LAC Werten in Einzeldarstellung für die Filterproben aus den vier Messreihen. Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“	

(Einstellung 10, C/O = 0,649). Bei Einstellung 5 liegt nur ein Messwert für BrC über der Nachweisgrenze vor (Messreihe 16_005), für Einstellung 10 konnte mangels gültiger BC Messungen kein Wert ausgewertet werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Anteil an BC am LAC nahezu null ist.	74
Abbildung 32 Mittelwerte und Standardabweichungen des relativen BC Anteils am LAC für die zehn Einstellungen, gewonnen aus den Werten der Messreihen (siehe Abbildung 31). Die Einstellungen gehen dabei von „mager“ (Einstellung 1, C/O = 0,230) bis „fett“ (Einstellung 10, C/O = 0,649). Für Einstellung 10 kann mangels gültiger BC Messwerte kein Ergebnis angegeben werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Wert nahezu Null betragen muss. Für Einstellung 5 liegt nur eine gültige BrC Messung vor, daher kann nur ein gültiger BC/LAC Wert angegeben werden und keine Standardabweichung der Messwerte.	74
Abbildung 33 Berechnete BC Anfangskonzentration über berechnete EC Anfangskonzentration für jeden Filter. Der Fit in diesem Plot dient der Untersuchung der Korrelation zwischen EC und BC Werten.	78
Abbildung 34 Vergleich der EC/TC - mit den BC/LAC–Werten. Werte wie bei den Abbildungen 21 und 32.	80
Abbildung 35 Zur Bestimmung der Abscheideeffizienz des PILS werden die gemäß Formel (3.2) berechneten Konzentrationen der mit dem PILS gesammelten Proben über die der Filterproben aufgetragen. Dabei stellt ein PILS – Filter – Messpaar für jede Verbrennungseinstellung in jeder Messreihe einen Datenpunkt dar. Die Steigung der entstehenden Gerade entspricht der Abscheideeffizienz des PILS. Dargestellt sind die Bestimmungen der Abscheideeffizienz für jede Messreihe in Einzeldarstellung. Die Beschriftungen über den Datenpunkten geben an aus welcher Verbrennungseinstellung in dieser Messreihe der Datenpunkt gewonnen wird. Im Diagrammbereich sind die Funktion der Fitgerade, sowie deren Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben.	84
Abbildung 36 Darstellung aller gültigen Messwerte zur Bestimmung der Abscheideeffizienz des PILS, ausgenommen Messreihe 16_007 (Begründung siehe Text). Die Abscheideeffizienz entspricht der Steigung der Fitgerade. Die Abscheideeffizienz liegt bei etwa 11 %. Im Diagrammbereich sind die Funktion der Fitgerade, sowie deren Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben.	85
Abbildung 37 Kumulative Verteilungen zur Ermittlung des kritischen Durchmessers (färbige Zahlen im Diagramm) für jede Einstellung. Die Einstellungen sind farblich voneinander zu unterscheiden. Für jede Einstellung wird der $1 - E_p$ Wert als waagrechte Linie eingezeichnet. Zur Ermittlung des zugehörigen kritischen Durchmessers wird am Schnittpunkt der Verteilung eine senkrechte Linie eingezeichnet. Als Fit Funktion wird ein gleitender Durchschnitt gelegt, um gegebenenfalls zwischen Datenpunkten liegende Schnittpunkte ermitteln zu können.	88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Am CAST-Generator einstellbare Durchflussraten und die resultierenden C/O-Verhältnisse für die zehn gewählten Einstellungen.....	25
Tabelle 2 Übersichtswerte der Anzahl – Größenverteilungen für die zehn CAST – Generator Einstellungen. Für die klar bimodalen Verteilungen werden die Durchmesser der beiden Maxima manuell ausgelesen und angegeben. Außerdem ist die Summe der gezählten Partikelkonzentrationen aller Größenkanäle, also die gesamte Partikelkonzentration angegeben.	48
Tabelle 3 Übersichtswerte der Massen - Größenverteilungen für die zehn CAST - Generator Einstellungen. Angegeben sind die aus den Verteilungen berechneten geometrischen mittleren Durchmesser, sowie die dazugehörigen geometrischen Standardabweichungen.	56
Tabelle 4 Übersichtstabelle über die Ergebnisse der Sunset Analyzer Messungen der Filterproben. Enthalten sind die Anfangskonzentrationen für EC, OC und deren Summe TC, sowie das Verhältnis aus EC und TC. Angegeben werden stets die aus den Messreihenergebnissen berechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen für jede Einstellung.	65
Tabelle 5 Übersichtstabelle über die Ergebnisse der Ulbrichtkugel – Photometer Messungen an den Filterproben. Enthalten sind die Anfangskonzentrationen für BC, BrC-C und deren Summe LAC, sowie das Verhältnis aus BC und LAC. Angegeben werden stets die aus den Messreihenergebnissen berechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen.	76
Tabelle 6 Durch die drei verwendeten Methoden ermittelte Gesamtmassen jeder Einstellung, zur Überprüfung der Vergleichbarkeit.	77
Tabelle 7 Zusammenfassung der Ergebnisse. Repräsentativ für die SMPS Messungen ist der geometrische mittlere Durchmesser der Masse – Größen Verteilungen, für die Sunset Analyzer Messungen das EC/TC Verhältnis und für die Ulbrichtkugel – Photometer Messungen das BC/LAC Verhältnis angegeben.....	81
Tabelle 8 Auf den BC im Verbrennungsaerosol der Einstellungen 1 bis 5 bezogene Abscheideeffizienz des PILS E_p , sowie die daraus graphisch ermittelten kritischen Durchmesser D_c , samt dem ebenfalls graphisch ermittelten Konfidenzintervall für D_c	89