

Technische Universität München
Department Chemie
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Laserspektroskopische Spurenanalytik von Ölbestandteilen in Abgasen von Verbrennungsmotoren

Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Online-Messung des
Motorölverbauchs

Stefan Sellmeier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. U. Boesl-von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Die Dissertation wurde am 19.07.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 01.09.2011 angenommen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn apl. Prof. Dr. U. Boesl-von Grafenstein im Bereich Physikalische und Theoretische Chemie am Chemiedepartment der Technischen Universität München, Garching, im Zeitraum von Februar 2007 bis Juli 2011 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. U. Heiz danke ich für die freundliche Aufnahme an seinen Lehrstuhl für Physikalische Chemie.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn apl. Prof. Dr. U. Boesl-von Grafenstein für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung sowie die gute Betreuung. Seine langjährige Erfahrung und seine zahlreichen Ratschläge hatten einen großen Einfluss auf diese Arbeit.

Bei Herrn Dr. J. Höffner, Herrn Dr. M. Hartmann und allen beteiligten Mitarbeitern der BMW Group bedanke ich mich sehr herzlich für die hilfreichen Diskussionen und die großzügige Unterstützung, insbesondere während der Messungen bei der BMW Group.

Herrn R. Kelnberger danke ich stellvertretend für alle Mitarbeiter der Innolas Laser GmbH für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung im Bezug auf die verwendeten Laser.

Für die Bereitstellung des Motorprüfstandes und die freundliche Aufnahme an der FH Landshut danke ich insbesondere Herrn Prof. Dr. L. Barthelmä, durch dessen sofortige und vorbehaltlose Unterstützung die ausführlichen Prüfstandsmessungen erst ermöglicht wurden.

Ebenso möchte ich allen anderen Mitarbeitern der FH Landshut, insbesondere Herrn F. Breuher, für die hervorragende Betreuung der Messungen danken. Seine schnellen und unkomplizierten Lösungen zahlreicher kleinerer und größerer Probleme sowie seine Geduld haben entscheidend zum Gelingen der Prüfstandsmessungen beigetragen.

Ganz besonders danken möchte ich den derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der „Boesl-Gruppe“, Herrn Dr. A. Bornschlegl, Herrn Dr. M. Tschurl, Herrn R. Vintan, Frau Dr.

M. Entfellner, Frau K. Titze und besonders Herrn Dr. Ch. Logé, für die lockere und entspannte Atmosphäre ebenso wie für die vielen produktiven Diskussionen und fachlichen Tipps. Das tolle Arbeitsklima in der Gruppe war mir insbesondere in schwierigeren Zeiten eine große Hilfe.

Weiterhin danke ich stellvertretend für die mechanische und elektronische Werkstatt Herrn O. Strasser und Herrn M. Wiedemann für die geleistete Unterstützung und die schnelle und hochqualitative Umsetzung meiner Aufträge.

Schließlich danke ich meinen Praktikanten und allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein innigster Dank gilt meiner Familie, die mich in der gesamten Zeit immer bedingungslos unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
1 Einleitung	1
2 Der Ölverbrauch.....	3
2.1 Entstehung des Motorölverbrauchs.....	3
2.2 Methoden zur Messung des Ölverbrauchs	7
2.2.1 Konventionelle Methoden.....	8
2.2.2 Radioaktive Methoden	11
2.2.3 Messverfahren mit nichtradioaktiven künstlichen Tracern.....	13
2.2.4 Messverfahren mit natürlichen Tracern	15
2.2.5 Fazit.....	18
3 Ausgangspunkt der Arbeit und Aufgabenstellung	20
4 Quantitative Oxidation schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe zu Schwefeldioxid	26
4.1 Plasma	27
4.2 Gasentladungen	28
4.2.1 Die Glimmentladung.....	30
4.3 Aufbau und Charakterisierung der Glimmentladungszelle zur Oxidation von Schwefelkohlenwasserstoffen zu SO ₂	33
4.3.1 1. Generation.....	34
4.3.2 2. Generation.....	36
4.3.3 3. Generation.....	38
4.3.4 Untersuchungen zur Charakterisierung der Entladung	39
4.4 Nachweis der Totaloxidation verschiedener Schwefelkohlenwasserstoffe	42
4.4.1 Messung von Schwefelwasserstoff.....	43
4.4.2 Messung von Carbonylsulfid	52
4.4.3 Oxidation von DMSO	55

4.4.4	Oxidation von Thiophen	58
4.4.5	Oxidation von Dibenzothiophen	60
4.4.6	Oxidation von Diethylsulfid.....	63
4.4.7	Oxidation von Diethyldisulfid	65
5	Aufbau eines Massenspektrometers zur hochsensitiven Detektion von SO ₂	68
5.1	Auslegung des Flugzeitmassenspektrometer	69
5.2	Aufbau und Inbetriebnahme.....	79
5.2.1	Verwendete Komponenten.....	79
5.2.2	Suche einer geeigneten Anregungswellenlänge für SO ₂	81
5.2.3	Sensitivitätssteigerung durch Verwendung eines Massenfilters.....	89
5.2.4	Bestimmung der tatsächlichen Sensitivität	91
5.3	Probleme durch Ozonbildung	94
6	SO ₂ -Nachweis mittels selektiver Laserfluoreszenz.....	103
6.1	Grundlagen der selektiven Laserfluoreszenz zum Nachweis von Schwefeldioxid .	104
6.2	Auslegung und Aufbau einer Versuchsanordnung	107
6.3	Erste Messungen und Abschätzung der Sensitivität	109
6.3.1	Suche nach geeigneten Anregungswellenlängen	109
6.3.2	Überprüfung der Nachweisempfindlichkeit.....	112
6.3.3	Überprüfung der Oxidation von H ₂ S zu SO ₂ im ppb-Bereich und dessen anschließende Detektion mittels SLIF	116
6.3.4	Maßnahmen zur Verbesserung der zeitlichen Auflösung.....	119
6.4	Untersuchung möglicher Querempfindlichkeiten.....	130
6.5	Charakterisierung und Beseitigung der Querempfindlichkeit zu Stickoxiden.....	136
6.6	Messung möglichst realitätsnaher Gasgemische.....	147
6.7	Fazit.....	149
7	Aufbau des Prototyps eines mobilen Gerätes.....	151
8	Messungen am Motorprüfstand.....	160
8.1	Versuchsaufbau.....	160

8.2	Wellenlängenscan des Abgases.....	163
8.3	Wiederfindungsmessungen	166
8.4	Messung eines Kennfeldes.....	170
8.4.1	Kalibrationsmessung.....	170
8.4.2	Messung der Motorparameter, verschiedener Abgaskomponenten und der SO ₂ -Fluoreszenzintensität.....	171
8.4.3	Berechnung des Motorölverbrauchs	178
8.4.4	Der Ölverbrauch.....	180
8.4.5	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	183
8.4.6	Fazit.....	187
9	Vergleich mit bestehenden SO ₂ -basierten Methoden der Ölverbrauchsmessung.....	188
10	Zusammenfassung.....	195
11	Ausblick	199
12	Abkürzungsverzeichnis	202
13	Literaturverzeichnis.....	204
14	Anhang	207

1 Einleitung

Über die Jahrtausende der Erdgeschichte hinweg hatte das Handeln der Menschen einen zu vernachlässigenden Effekt auf das Gesamtökosystem der Erde. Erst durch die zunehmende Industrialisierung und die stark steigende Weltbevölkerung der letzten 150 Jahre beeinflusste es zunehmend die Ökosysteme. Standen am Anfang der industriellen Entwicklung noch die neuen technologischen Errungenschaften und die damit verbundene Steigerung der Lebensqualität im Vordergrund, so erkannte man spätestens in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts auch die Schattenseiten dieser Entwicklung. Großflächige Umweltverschmutzung, hohe Schadstoffbelastungen der Luft in Ballungszentren wie dem Ruhrgebiet und nicht zuletzt Katastrophen mit einem großen Schadstoffeintrag in die Umwelt und teilweise jahrzehntelanger Beeinträchtigung der ansässigen Bevölkerung, z. B. die Chemieunfälle von Seveso und Bhopal,⁽¹⁾ ließen die Menschen auch die negativen Auswirkungen der Industrialisierung wahrnehmen. Mit der Umweltschutzbewegung der siebziger und achtziger Jahre entwickelte sich in Deutschland bereits früh die Einsicht, dass neben fortschrittlichen Technologien eine intakte Umwelt eine große Rolle für den Wohlstand und die Lebensqualität der Bevölkerung spielt. Da die Ziele des Umweltschutzes oft den ökonomischen Interessen zuwiderzulaufen scheinen, messen noch heute viele Länder dem Umweltschutz eine untergeordnete Rolle bei. Deutschland hingegen hat in diesem Punkt und bei der Entwicklung umweltfreundlicher Technologien eine weltweite Führungsrolle übernommen.

Die mit dem steigenden Straßenverkehr verbundenen Emissionen spielen, vor allem in den Ballungsräumen, eine entscheidende Rolle bei der Luftverschmutzung. So ließen sich vor der Einführung von Emissionsgrenzwerten ca. die Hälfte der Kohlenstoffmonoxid- und Stickstoffmonoxidemissionen auf den Straßenverkehr zurückführen.⁽²⁾ Mit Einführung der EURO-Abgasnormen wurden die Emissionsgrenzwerte für Pkws sukzessive verschärft. In der aktuellen, 5. Fassung sind die Grenzwerte bereits so stark gesenkt worden, dass sie nur noch mit aufwändigen Abgasreinigungsverfahren in geregelten Katalysatoren zu erreichen sind.

Das Verbrennungsverhalten des Kraftstoffes und die katalytische Nachbehandlung seiner Verbrennungsprodukte sind bereits gut untersucht, so dass eine ausreichende Schadstoffreduzierung mittels Katalysatoren möglich ist. Mit den sinkenden Grenzwerten gewinnen jedoch andere Schadstoffquellen zunehmend an Bedeutung. Die Hauptquelle für Emissionen, die nicht vom Kraftstoff verursacht werden, stellen hierbei das Motoröl und dessen Verbrennungsprodukte dar. Da hier sowohl die Zusammensetzung als auch das Zustandekommen der Emissionen weit weniger gut untersucht sind, ist auch eine entsprechende Schadstoffreduzierung im Katalysator deutlich schwieriger. Daher kommt der Kontrolle und dem Verständnis der Ölemissionen bei der Einhaltung aktueller und zukünftiger Abgasgrenzwerte eine entscheidende Bedeutung zu.

Ein Gerät zum Spurennachweis von Ölbestandteilen in Abgasen von Verbrennungsmotoren wurde bereits von Püffel im Rahmen seiner Dissertation⁽³⁾ entwickelt. Mit dieser Apparatur war es möglich, den Motorölverbrauch schnell und zuverlässig zu messen, jedoch traten bei bestimmten Betriebspunkten mit hohen Abgastemperaturen teils erhebliche Messfehler auf.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit⁽⁴⁾ habe ich die Mechanismen, welche zu den fehlerhaften Messungen führten, untersucht und aufgeklärt. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde nun ein neues Nachweisverfahren zur schnellen Ölverbrauchsmessung entwickelt, welches auch bei hohen Motortemperaturen zuverlässig arbeitet. Neben der Entwicklung dieses Verfahrens und der umfangreichen Validierung unter Laborbedingungen wurde ein Prototypengerät gebaut, welches mobil ist und somit am Motorenprüfstand eingesetzt werden kann.

2 Der Ölverbrauch

Im Folgenden soll ein Überblick über die Entstehung des Ölverbrauchs und die diesem zugrunde liegenden Mechanismen gegeben werden. Der zweite Abschnitt zeigt eine Übersicht über verschiedene gängige Methoden zur Messung des Ölverbrauchs und deren Vor- und Nachteile.

2.1 Entstehung des Motorölverbrauchs

Wie bereits erwähnt, kommt dem Verständnis der Mechanismen, die zum Verlust und zur Emission von Motoröl führen, eine entscheidende Bedeutung bei der Entwicklung moderner Verbrennungsmotoren zu. Die exakte Beschreibung aller Einflussgrößen und Vorgänge, die zur Emission von Motoröl führen, würde den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem sprengen. Dennoch soll aber in diesem Kapitel ein grundlegender Überblick über die Ölverbrauchsmechanismen gegeben werden.

Bevor nun diese Prozesse dargestellt werden, soll zunächst der Begriff „Ölverbrauch“ definiert werden. Im Alltag versteht man unter dem Ölverbrauch den Volumenverlust an Flüssigkeit im Ölkreislauf, also die Menge an Öl, die von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden muss, um das Volumen im Ölkreislauf konstant zu halten und einen normalen Betrieb des Kfz zu gewährleisten. In der Tat ist auch ein Großteil der Flüssigkeitsabnahme auf den Verbrauch von Motoröl zurückzuführen. Trotzdem darf diese Volumenabnahme nicht dem tatsächlichen Verbrauch an Motoröl gleichgesetzt werden. Sie ist vielmehr im Allgemeinen geringer als der tatsächliche Ölverbrauch und entspricht der so genannten Schmiermittelbilanz. Dieser Effekt liegt darin begründet, dass nicht nur Öl aus dem Ölkreislauf in den Brennraum gelangt und von da emittiert wird, sondern umgekehrt auch Kraftstoffanteile aus dem Brennraum in den Ölkreislauf gelangen. Dies führt zu einer Erhöhung des Volumens, zugleich aber auch zu einer Abnahme der Ölqualität führen. Dieser Effekt wird „blow-by“ genannt und kommt vor allem beim Kaltstart des Motors zum Tragen.⁽⁵⁾

Das Öl kann nun auf verschiedenen Wegen verbraucht werden. Allen Wegen ist gemein, dass das Öl zunächst aus dem Ölkreislauf in den Brennraum gelangt und von dort aus über das Auslassventil, den Krümmer und letztendlich den Auspuff emittiert wird. Im Allgemeinen sind drei Wege denkbar, auf denen das Öl aus dem Kurbelgehäuse in die Brennkammer gelangen kann. Diese sind in Abb. 2.1 verdeutlicht.⁽⁶⁾

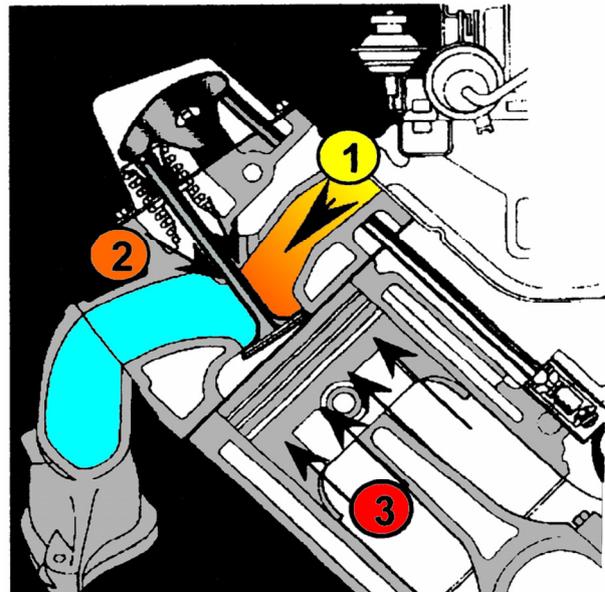


Abb. 2.1: Verschiedene Wege des Öls aus dem Kurbelgehäuse in die Brennkammer

Da beim „blow-by“ in jedem Arbeitszyklus des Motors Luft und Kraftstoffanteile aus dem Brennraum in das Kurbelgehäuse gelangen, verfügt jedes Kurbelgehäuse über eine Entlüftung. Diese Kurbelgehäuseentlüftung mündet meist in den Ansaugtrakt oder den Luftfilterkasten. Über diesen Weg, der in Abb. 2.1 als Weg 1 gekennzeichnet ist, können nun die mit Motoröl vermischten Kraftstoffdämpfe wieder in die Brennkammer gelangen und von dort aus emittiert werden. Da jedoch alle modernen Motoren über einen Ölabscheider in der Kurbelgehäuseentlüftung verfügen, spielt dieser Weg für den Ölverbrauch der Motoren keine entscheidende Rolle mehr.

Die zweite Möglichkeit für einen Öleintrag in den Brennraum liegt in den Ventilschaftdichtungen. Insbesondere bei Motoren mit obenliegenden Nockenwellen befindet sich eine nicht unerhebliche Menge Öl im Zylinderkopf. So ist denkbar, dass Öl aus dem Zylinderkopf über die Ventilschaftdichtung in den Ansaugtrakt (beim Einlassventil) oder direkt in den Krümmer (beim Auslassventil) gelangt und so zum Ölverbrauch beiträgt. Genauere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass auch diesem Weg nur eine zu vernachlässigende Bedeutung für den Motorölverbrauch zukommt.⁽⁶⁾ Von entscheidender Bedeutung für den Ölverbrauch moderner Motoren ist somit nur der mit 3 gekennzeichnete Weg: Das Öl gelangt aus dem Kurbelgehäuse nach oben, am Pleuellring vorbei in den Brennraum und wird von dort aus emittiert. Die Prozesse, die hierfür verantwortlich sind, sollen nun im Folgenden noch genauer dargestellt werden. Für den Öltransport auf diesem Wege sind verschiedene Mechanismen denkbar. In jedem Fall muss das Öl jedoch den Pleuellring passieren. Heutzutage verfügt ein Pleuellring in einem Pkw-Motor typischerweise über drei Pleuellringe:

Auf der dem Brennraum zugewandten Seite folgen aufeinander zwei Verdichterringe, deren Aufgabe darin besteht, den Brennraum möglichst gas- und druckfest gegen das Kurbelgehäuse abzudichten. Auf diese beiden Ringe folgt dann am unteren Ende des Kolbens der Ölabstreifring, welcher einen Großteil des an der Zylinderwand anhaftenden Öls von dieser entfernt und so eine starke Ölbeaufschlagung der Verdichterringe verhindert. Die Effizienz der Ölentfernung von der Zylinderwand hängt dabei stark von der Kolbenringspannung ab, da über diese die Ölbeaufschlagung der Zylinderwand gesteuert werden kann. Der Ölabstreifring wird daher auch Ölkontrollring genannt, denn eine vollständige Entfernung des Öls von der Zylinderwand ist nicht gewollt und würde – da ein gewisser Schmierfilm auf der Zylinderwand für die Funktion des Motors unabdingbar ist – zu unverzüglichen und gravierenden Motorschäden führen.

Einen möglichen Weg, auf dem das Öl nun in den Brennraum gelangt und emittiert wird, stellt der so genannte „reverse blow-by“ dar.⁽⁷⁾ Hierunter versteht man einen Öltransport in die Brennkammer, der seine Ursache in einem Druckgefälle zwischen der Brennkammer und den Räumen zwischen den Kolbenringen hat. Bei der Verdichtung und der anschließenden Zündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Motor kommt es kurzzeitig zu einem hohen Druckanstieg in der Brennkammer. Obwohl die Verdichterringe im Verbund eine weitgehende Druckfestigkeit gewährleisten, steigt der Druck im Bereich zwischen dem ersten und dem zweiten Verdichterring mit kurzer zeitlicher Verzögerung ebenfalls an. Auf diesem Wege entsteht der Effekt des „blow-by“. Man kann dieses System somit treffend als eine zweistufige Druckreduzierung zwischen dem hohen Druck in der Brennkammer und dem geringen Druck im Kurbelgehäuse beschreiben. Aufgrund der auf die Zündung folgenden Kolbenbewegung nach unten kommt es in der Brennkammer zu einer sehr schnellen Reduzierung des Druckes. Dieser raschen Druckschwankung kann der Druck im Zwischenraum der Verdichterringe nicht folgen, wodurch kurzzeitig eine Situation entsteht, in der der Druck im Raum zwischen den Verdichterringen höher ist als der Druck in der Brennkammer. Hierdurch wird Gas, welches auch Kraftstoff- und Ölanteile enthält, am ersten Verdichterring vorbei in die Brennkammer gedrückt, von wo aus dann Öl verbraucht wird. Da dieser Weg exakt in umgekehrter Richtung zum Effekt des „blow-by“ verläuft, spricht man hierbei vom so genannten „reverse blow-by“. Genauere Untersuchungen deuten auf eine große Bedeutung dieses Effektes für den Motorölverbrauch hin.⁽⁷⁾

Der zweite denkbare Weg, auf dem das Öl aus dem Kurbelgehäuse am Kolben vorbei in die Brennkammer gelangen kann, beruht nicht primär auf den Druckdifferenzen, sondern auf Prozessen, die an Kolben und Zylinderwand ablaufen. Wie bereits beschrieben, haftet an der Zylinderwand immer ein dünner Ölfilm, welcher auch gewollt und für die einwandfreie Funktion des Motors essenziell ist. Somit befindet sich immer eine gewisse Menge Öl, in Form dieses Wandfilms, in der Brennkammer, welche zum Ölverbrauch des Motors beitragen kann. Allein eine Anwesenheit von Öl in der Brennkammer muss jedoch nicht zwangsläufig den Verlust dieses Öls bedeuten und damit einen Ölverbrauch induzieren. Ein tatsächlicher Beitrag zum Ölverbrauch durch den Wandfilm ist aber auf folgendem Wege erklärbar:

Während der Arbeitstakte der Kompression und der Zündung herrschen in der Brennkammer ein hoher Druck und eine hohe Temperatur. Gleichzeitig befindet sich hier in diesem Stadium relativ viel Kraftstoff. Dadurch kommt es zur Absorption von vergleichsweise leichtflüchtigen Kraftstoffanteilen in den Ölfilm, was mehrere Folgen hat: Zum einen nimmt dadurch das Volumen des Ölfilms zu. Zum anderen sinkt die Viskosität, und es steigt der Dampfdruck dieses Öl-Kraftstoff-Gemisches. Dieser höhere Dampfdruck in Verbindung mit dem beim Arbeitstakt der Expansion stark sinkenden Druck in der Brennkammer führt dazu, dass ein Teil des Films von der Zylinderwand abdampft und sich im Gasvolumen der Brennkammer befindet. Bewegt sich der Kolben im Ausstoßtakt nun wieder nach oben, drückt er diesen Teil des Öls mit dem Abgas aus der Brennkammer in den Krümmer und das Öl verlässt so das System und wird verbraucht. Zusätzlich führt der durch die Kraftstoffabsorption etwas dickere Ölfilm nun dazu, dass ein Teil davon durch die Verdichterringe gewissermaßen abgeschabt wird. Dieser Teil des Films befindet sich nun ebenfalls nicht mehr auf der Zylinderwand und gelangt zum großen Teil durch Verwirbelungsprozesse als Dampf oder Aerosol in die Gasphase, von wo aus er ebenfalls das System verlässt.

All diese Prozesse tragen zum Ölverbrauch bei. Welcher davon nun tatsächlich welchen Anteil am Gesamtölverbrauch hat und wie man diesen weiter minimieren kann, um Umweltschutzziele und Abgasnormen zu erfüllen und gleichzeitig eine einwandfreie und dauerhafte Funktion des Motors zu gewährleisten, ist nach wie vor Thema zahlreicher ingenieurstechnischer Forschungen und nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es soll hier lediglich ein grundlegender Überblick über die Prozesse im Motor gegeben werden. Um jedoch alle diese Zusammenhänge gezielt untersuchen und optimieren zu können, ist eine schnelle und genaue Messung des Motorölverbrauchs bei verschiedensten Motorbetriebsbedingungen, wie

Drehzahl, Last, Motortemperatur, Art und Menge der Kraftstoffeinspritzung etc., von entscheidender Bedeutung.^(8, 9)

2.2 Methoden zur Messung des Ölverbrauchs

Aufgrund der Wichtigkeit der Kenntnis des Ölverbrauchs für die Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedenste Methoden entwickelt, diesen zu messen. Im Folgenden wird ein Überblick über die verschiedenen etablierten Methoden gegeben und kurz deren Vor- und Nachteile andiskutiert.

Zunächst kann man grundlegend zwischen zwei Herangehensweisen unterscheiden: Zum einen kann der Ölverbrauch mittels konventioneller Verfahren gemessen werden. Hierbei wird die Änderung der Flüssigkeitsmenge im Kurbelgehäuse entweder über eine Volumen- oder eine Gewichtsänderung gemessen. Beide Methoden sind mit sehr geringem instrumentellem Aufwand zu realisieren und einfach durchzuführen. Daher gehören die konventionellen Messverfahren auch zu den ersten und damit ältesten Arten, den Motorölverbrauch oder genauer gesagt die Schmiermittelbilanz zu messen. Trotzdem wurden diese Ansätze ständig weiterentwickelt, und es gelang, einige entscheidende Nachteile, z. B. den diskontinuierlichen Betrieb, durch den Einsatz innovativer Lösungen zu kompensieren. So finden auch die konventionellen Messverfahren noch heute – wenn auch in stark weiterentwickelter Form – Verwendung in der Prüfstandstechnik.

Auf der anderen Seite haben sich parallel zur Weiterentwicklung der konventionellen Verfahren zahlreiche neue Ansätze hervorgetan. All diesen Ideen ist gemein, dass sie auf der Verwendung von Tracern, das heißt Spurenstoffen im Öl, beruhen. Mit den Fortschritten der Ultraspurenanalytik wurde es möglich, in zunehmendem Maße bestimmte Spurenstoffe aus dem Öl in sehr kleinen Konzentrationen im Abgas nachzuweisen und so den aktuellen Ölverbrauch zu berechnen. Das hat den Vorteil einer kontinuierlichen und hoch zeitaufgelösten Messung. Es wurde nun eine Vielzahl dieser tracerbasierten Methoden entwickelt, wobei man grundsätzlich zwischen radioaktiven und nicht radioaktiven sowie zwischen natürlichen und künstlichen Tracern unterscheiden kann. Bei künstlichen Tracern wird dem Öl ein Stoff beigemischt, der zwar ideal nachzuweisen ist, so im „normalen“ Öl

aber nicht vorkommt. Dies erlaubt eine große Messgenauigkeit, führt aber zu der Kritik, dass der Tracer möglicherweise die Öleigenschaften und damit den Ölverbrauch als Messgröße selbst verändert. Natürliche Tracer hingegen sind Stoffe, die zwar charakteristisch für das Motoröl sind, jedoch schon im unbehandelten natürlichen Motoröl vorkommen. Während diese Methode Veränderungen am Ölverbrauch durch den Tracer ausschließt, stellt sie den Anwender vor ungleich höhere messtechnische Herausforderungen, da natürliche Tracer meist eine geringere Sensitivität und Selektivität im Nachweis mit sich bringen und so z. B. zum Teil erst chemisch aufbereitet werden müssen, was wiederum Spielraum für Fehler und Verfälschungen der Messergebnisse mit sich bringt. Abb. 2.2 gibt einen schematischen Überblick über die verschiedenen im Einsatz befindlichen Methoden der Ölverbrauchsmessung:

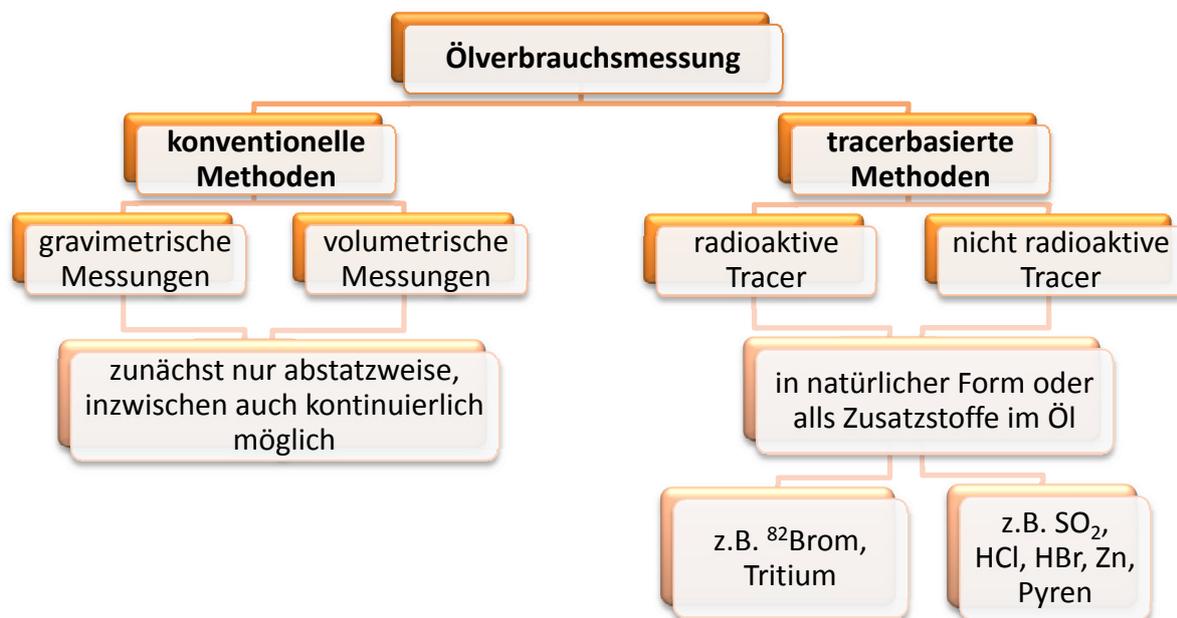


Abb. 2.2: Übersicht über die verschiedenen Methoden der Ölverbrauchsmessung

2.2.1 Konventionelle Methoden

Allen konventionellen Methoden des Ölverbrauchs ist gemein, dass sie als Messgröße die im Motor befindliche Ölmenge verwenden. Die Änderung dieser Ölmenge wird entweder als Gewichts- oder Volumenänderung gemessen. Dies stellt den wesentlichen Unterschied zwischen der gravimetrischen und der volumetrischen Messung dar.

Die ursprünglichste Art, den Ölverbrauch zu messen, stellt die diskontinuierliche gravimetrische Messung dar. Im dabei angewandten Abtropfverfahren wird wie folgt vorgegangen:

Zunächst wird eine genau abgewogene Menge Öl in den Motor eingefüllt. Anschließend wird der Motor so lange in einem bestimmten Kennpunkt (spezifische Last und Drehzahl) betrieben, bis ein messbarer Ölverbrauch zu erwarten ist. Anschließend wird das gesamte im Motor befindliche Öl entnommen und gewogen. Aus der Gewichtsänderung zwischen dem eingewogenen und dem aufgefangenen Öl wird dann mit Kenntnis der Laufzeit des Motors der spezifische Ölverbrauch (typischerweise in der Einheit g/h) erfasst. Das diskontinuierliche volumetrische Verfahren arbeitet analog; es wird lediglich nicht die Gewichts-, sondern die Volumenänderung nach einer bestimmten Zeit gemessen und so der spezifische Ölverbrauch berechnet. Daher können die Vor- und Nachteile dieser Methoden gemeinsam behandelt werden. Einige Punkte wurden bereits angesprochen. So wird bei allen konventionellen Methoden nicht der tatsächliche Ölverbrauch, sondern lediglich die Schmiermittelbilanz gemessen, welche erwartungsgemäß geringer ausfällt (siehe Seite 3). Einen weiteren entscheidenden Nachteil dieser Methoden stellt der hohe Zeitaufwand für die Messungen dar. Da die Minimierung des Ölverbrauchs bereits seit Langem ein Ziel von Ingenieuren ist, weisen moderne Motoren weitestgehend nur noch einen sehr geringen Ölverbrauch auf. Aufgrund dessen ist die Dauer, die ein Motor betrieben werden muss, bis ein messbarer Ölverbrauch detektiert werden kann, stetig gestiegen. Auch wenn es inzwischen möglich ist, bereits sehr kleine Gewichts- oder Volumenänderungen zu messen, beträgt die Messzeit dennoch viele Stunden. Rechnet man nun hierzu noch die Zeit für die möglichst vollständige Entnahme des Motoröls durch Abtropfenlassen hinzu und bedenkt weiterhin, dass ein typisches Drehzahl-Last-Kennfeld, wie es zur Motorenentwicklung verwendet wird, mehrere Dutzend Betriebspunkte umfasst, so wird schnell klar, dass derartige Messungen einen enormen zeitlichen Aufwand bedeuten. Neben dem zeitlichen Aufwand weisen diese Methoden zudem noch einige andere Probleme auf. So ist die vollständige Entnahme des Motoröls durch Abtropfen durchaus problematisch. Auch bei noch so langer Wartezeit kann nicht verhindert werden, dass eine gewisse Restmenge an Öl im Motor und insbesondere im Ölfilter verbleibt. Diesen Problemen kann man in begrenztem Maße durch ein Auswiegen des gesamten Ölfilters vor und nach der Messung (erfasst so die Menge an Öl im Filter) sowie die Annahme begegnen, dass die nicht entleerbare Restmenge an Öl im Motor annähernd konstant ist und somit auch vor dem Befüllen schon vorhanden war. Dies führt zwar zu einer Verringerung der Messunsicherheit, die Methoden bleiben aber dennoch mit vergleichsweise großen Fehlern behaftet.

Neben dem bereits beschriebenen diskontinuierlichen Messverfahren wurden im Laufe der Zeit auch Ansätze entwickelt, mit deren Hilfe der Ölverbrauch zeitaufgelöst gemessen werden kann. Von Cook et al. etwa wurde in den neunziger Jahren ein Verfahren vorgestellt, das nach dem Prinzip der kontinuierlichen gravimetrischen Messung arbeitet.⁽¹⁰⁾ Hierbei wird die Ölwanne mit einem weiteren Reservoir verbunden, dessen Gewicht kontinuierlich gemessen wird. Über ein Pumpensystem wird nun der Füllstand in der Ölwanne konstant gehalten. Wird also Öl verbraucht, wird dieses aus dem Reservoir nachgefüllt, und der Ölverbrauch wird in Form einer Gewichtsabnahme des Reservoirs gemessen. Mit dieser Methode war es nun möglich, den Ölverbrauch erstmals zeitaufgelöst zu betrachten. Durch den starken Ölfluss im Motor während des Betriebs kann es jedoch zu größeren Schwankungen des Füllstandes der Ölwanne kommen, ohne dass dies auf einen tatsächlichen Ölverbrauch zurückzuführen wäre. Dadurch ist diese Messung mit relativ großen statistischen Abweichungen behaftet. Hinzu kommt, dass hier, wie bei allen gravimetrischen und volumetrischen Verfahren, lediglich die Schmiermittelbilanz gemessen wird.

Des Weiteren wurden Ansätze entwickelt, um den Ölverbrauch kontinuierlich über volumetrische Messungen zu überwachen. Da eine volumetrische Messung im Kurbelgehäuse selbst nur bei stehendem Motor möglich ist, wurde hier versucht, dieses Problem über einen mit dem Kurbelgehäuse verbundenen Ausgleichsbehälter zu lösen. Der Pegel im Ausgleichsbehälter kann nun beispielsweise kapazitiv⁽¹¹⁾ oder mittels Ultraschall⁽¹²⁾ gemessen werden. Diese Methoden bieten ebenfalls die Möglichkeit einer zeitaufgelösten, kontinuierlichen Messung, und es sind kommerzielle Geräte verfügbar, die auf diesen Methoden beruhen. Im Gegensatz zur gravimetrischen Messung ist die volumetrische weit weniger anfällig für Erschütterungen, welche die Feinwaage bei der gravimetrischen Messung stören können, und somit besser für die vergleichsweise rauen Bedingungen am Motorenprüfstand geeignet. Ein Nachteil gegenüber der gravimetrischen Methode besteht aber in der Temperaturabhängigkeit. Da sich bei der Erwärmung des Öls auch dessen Dichte ändert, muss bei der volumetrischen Messung kontinuierlich die Öltemperatur überwacht und die Dichteänderung mathematisch kompensiert werden. Dies ist zwar mit einer guten Genauigkeit möglich, verkompliziert die Auswertung der Messungen aber, da eine exakte Kenntnis der temperaturabhängigen Dichteänderung des Motoröls vorausgesetzt wird.

2.2.2 Radioaktive Methoden

Die beschriebenen klassischen Verfahren existieren bereits sehr lange, wurden aber kontinuierlich weiterentwickelt und finden teilweise noch heute Anwendung. Um die Probleme bei der Gewinnung der Messgrößen aus dem Ölsumpf zu umgehen, wurde ein grundlegend anderer Ansatz entwickelt. Einen entscheidenden Einfluss bei der Entwicklung der tracerbasierten Messmethoden hatte die zunehmende Verfügbarkeit von Methoden zum Spuren- und Ultraspurennachweis. All diesen Methoden ist gemein, dass sie ihre Messgrößen nicht aus dem Ölsumpf, sondern aus dem Abgas des Motors gewinnen. Hierbei konzentriert man sich auf bestimmte Stoffe, so genannte Tracer, die nur im Öl, nicht aber im Treibstoff vorkommen und deren Konzentration im Abgas repräsentativ für den aktuellen Ölverbrauch ist. Dabei kann es sich entweder um Stoffe handeln, die generell im Öl vorkommen (natürliche Tracer), oder um Verbindungen, die dem Öl vor der Messung extra zugemischt werden (künstliche Tracer). Bei dem Einsatz künstlicher Tracer besteht jedoch immer die Gefahr, dass deren Einsatz die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Öls und damit auch den Ölverbrauch selbst beeinflusst.

Als weiteres Unterscheidungsmerkmal kann man die Differenzierung zwischen radioaktiven und nichtradioaktiven Tracern heranziehen. Während im einen Fall nicht der Tracer selbst, sondern die emittierte Radioaktivität gemessen wird, um so den Ölverbrauch zu bestimmen, werden bei nichtradioaktiven Tracern der Tracer bzw. seine Folgeprodukte spurenanalytisch nachgewiesen.

Eine mögliche Methode für den Einsatz von radioaktiven Tracern stellt das $^{82}\text{Brom}$ -Isotop dar. Dieses hat zum einen den Vorteil, dass die Substitution einzelner Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffen durch Halogene eine gut untersuchte und zu realisierende Reaktion darstellt. Zum anderen weist $^{82}\text{Brom}$ mit 35,5 Stunden eine günstige Halbwertszeit für Ölverbrauchsmessungen auf und zerfällt direkt in das stabile und ungiftige $^{82}\text{Krypton}$. Einerseits ist die Halbwertszeit lange genug, um Verfälschungen der Messergebnisse durch eine zerfallsbedingte Aktivitätsreduktion auszuschließen; andererseits ist sie aber so kurz, dass keine langfristige Entsorgungsproblematik entsteht, da die Radioaktivität innerhalb einiger Tage fast vollständig abgeklungen ist. Aufgrund dieser Vorteile wurde der Einsatz dieses Isotops zur Ölverbrauchsmessung bereits 1970 vorgeschlagen.⁽¹³⁾ Die bromierten Verbindungen im Öl dissoziieren bei den hohen Abgastemperaturen, so dass das radioaktive Brom fast ausschließlich als Bromwasserstoff im Abgas vorliegt. Die Radioaktivität des

Bromwasserstoffs wird jedoch nicht direkt gemessen, sondern dieser wird zunächst in eine Salpetersäure-Silbernitratlösung in Silberbromid überführt und so gebunden. Dies bewirkt zum einen einen Anreicherungseffekt im Absorber, wodurch auch geringe Mengen an Radioaktivität besser detektiert werden können; zum andern wird so sichergestellt, dass sich keine radioaktiven Isotope mehr im Abgas befinden und somit eine luftgetragene radioaktive Kontamination der Umgebung sicher verhindert wird. Diese Methode arbeitet sehr sensitiv und bietet zudem den Vorteil, dass der tatsächliche Ölverbrauch und nicht die Schmiermittelbilanz gemessen wird. Weiterhin sind in modernen Anwendungen zeitliche Auflösungen von ca. 20 Minuten möglich, was eine enorme Zeitersparnis im Vergleich zu den konventionellen Messverfahren darstellt. Daher findet diese Methode auch heute noch Anwendung.⁽¹⁴⁾ Jedoch stehen diesen Vorteilen auch einige gravierende Nachteile gegenüber, die sich hauptsächlich aus dem Umgang mit offenen radioaktiven Stoffen ergeben. Zum einen muss eine Kontamination und somit eine Gefährdung der Umwelt sicher ausgeschlossen werden, was einen sehr hohen apparativen Aufwand erfordert, insbesondere, da die radioaktiven Stoffe als Aerosole luftgetragen im Abgas vorliegen. Darüber hinaus ist für den Umgang mit diesen Stoffen ein umfangreiches und aufwändiges Genehmigungsverfahren notwendig.

Eine zweite Methode, den Ölverbrauch mittels radioaktiver Tracer zu messen, beruht auf dem Einsatz von Tritium und wurde ebenfalls Anfang der siebziger Jahre erstmals vorgestellt.⁽¹⁵⁾ Aus der Verwendung von Tritium ergeben sich einige signifikante Unterschiede zur Brom-Methode. Zunächst ist als großer Vorteil zu nennen, dass es sich bei Tritium um ein Wasserstoffisotop handelt. Eine Substitution von Wasserstoff durch Tritium hat also vernachlässigbar kleine Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften des markierten Moleküls zur Folge. Daher sind, im Gegensatz zur Markierung mit Brom, keine Beeinflussungen des Ölverhaltens und damit des Ölverbrauchs zu befürchten. Auch benötigt man zum Nachweis des Tritiums keine Absorber. Bei einer vollständigen Verbrennung (evtl. einer katalytischen Nachverbrennung des Abgases) liegt der gesamte Wasserstoff und somit auch das gesamte Tritium als Wasserdampf (HTO und T₂O) im Abgas vor. Durch einfaches Abkühlen sind somit eine Kondensation des radioaktiven Wassers und eine vergleichsweise einfache und hochpräzise Messung der Aktivität möglich. Diesen Vorteilen stehen jedoch auch hier einige Nachteile gegenüber: Zum einen besitzt Tritium mit 12 Jahren eine vergleichsweise lange Halbwertszeit, was ein Entsorgungskonzept für radioaktive Abfälle erfordert und insbesondere eine Weiterverwendung der vermessenen Motoren ausschließt.

Dies macht das Verfahren wiederum sehr aufwändig und kostspielig. Trotz dieser Nachteile findet die Verwendung von Tritium zur Ölverbrauchsmessung heute Anwendung in der Industrie, z. B. bei Mercedes Benz und Ford, welche hierfür mit großem finanziellen Aufwand spezielle Motorprüfstände unterhalten.

2.2.3 Messverfahren mit nichtradioaktiven künstlichen Tracern

Aufgrund des großen apparativen Aufwandes, der Umweltproblematik und der damit verbundenen hohen Kosten wurden neben der Verwendung von radioaktiven Tracern weitere, vielfältige Methoden entwickelt. Diese basieren zwar ebenfalls auf dem Einsatz von Tracern, jedoch erfolgt der Nachweis über chemische Eigenschaften der Moleküle und nicht über deren Radioaktivität. Einige bekannte Ansätze werden im Folgenden beschrieben:

Eine Methode, die dem Einsatz des radioaktiven ^{82}Br nicht unähnlich ist, basiert auf dem Einsatz nichtradioaktiver Halogene, meist Chlor.⁽¹⁶⁾ Diese werden auch gegen Wasserstoff substituiert und im Abgas zu den entsprechenden Halogenwasserstoffverbindungen (HCl oder HBr) konvertiert. Die Detektion erfolgt über Lichtabsorption eines Diodenlasers bei einer für den Tracer spezifischen Wellenlänge. Zunächst wird hierfür der Druck des Abgases auf einige Millibar reduziert, um die Überlagerungen von Absorptionsbanden unterschiedlicher Moleküle durch Stoßverbreiterung auszuschließen und so die Sensitivität zu gewährleisten. Das Gas gelangt dann in eine Multirefleksionszelle. Hier passiert der Laserstrahl das Gas vielfach, was zu einer sehr langen Wegstrecke und damit nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz zu einer hohen Extinktion und somit einer erhöhten Sensitivität führt. Als Vorteile dieses Verfahrens sind zum einen der Verzicht auf radioaktive Stoffe zu nennen; zum anderen besitzt das Verfahren durch die beschriebene Detektionsmethode eine hohe Nachweisempfindlichkeit und eine ausreichend gute zeitliche Auflösung von einigen Minuten. Einige bis heute nicht vollständig beherrschbare Nachteile haben jedoch den weitverbreiteten Einsatz dieses Verfahrens bisher verhindert. Durch die im Laufe des Nachweises gebildeten stark ätzenden Halogenwasserstoffverbindungen ergeben sich teils massive Korrosionsprobleme am Motor und im Abgassystem. Dies beschränkt die Anwendung der Methode auf reine Versuchsmotoren und verhindert einen Routineeinsatz ebenso wie den Einsatz an solchen Versuchsmotoren, deren evtl. Zerstörung durch Korrosion nicht in Kauf genommen werden kann. Neben diesem gravierenden Nachteil tritt noch ein weiteres Problem auf: Zwar ist im Abgas die Konversion der Halogenkohlenwasserstoffe zu

den entsprechenden Halogenwasserstoffverbindungen gewünscht, ja sogar essenziell für die Messung, jedoch kann diese Umwandlung schon im Ölsumpf des Motors stattfinden. Bei hohen Temperaturen zersetzt sich so ein Teil des Tracers bereits im Motoröl, was die Messgenauigkeit auf zwei Arten stark reduziert: Zum einen ist durch diese Zersetzungsreaktionen die Tracerkonzentration im Öl nicht mehr konstant, zum anderen verändern gerade diese stark sauren Verbindungen die Eigenschaften des Öls erheblich, womit ein anderes Schmier- und Abdampfverhalten verbunden ist, was einen veränderten Ölverbrauch zur Folge hat.

Eine weitere Methode, welche auf dem Einsatz von nichtradioaktiven, künstlichen Tracern beruht, stützt sich auf den Kohlenwasserstoff Pyren.⁽³⁾ Bei diesem Verfahren wird dem Öl eine genau definierte Menge Pyren beigemischt und vorausgesetzt, dass fast alle Ölbestandteile nach der Zündung und Verbrennung des Kraftstoffs in die Brennkammer gelangen und so unverbrannt emittiert werden.^(17, 18) Aufgrund dessen wird das Pyren unverändert im Abgas mittels resonanter Multiphotonenionisation massenspektrometrisch detektiert. Diese Art des Nachweises bietet die großen Vorteile sehr hoher Sensitivität und Selektivität sowie einer Messung mit hoher Zeitauflösung im Subsekundenbereich. In späteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich die Methode sogar dazu eignet, die Emission von Pyren (Ölverbrauch) und anderen Schadstoffen, wie NO_x, CO etc., in Abhängigkeit des Kurbelwellenwinkels zu messen.⁽¹⁹⁾ Ein möglicher Nachteil dieses Ansatzes liegt in der Verwendung künstlicher Tracer und damit einer möglichen Beeinflussung der Öleigenschaften. Da es sich bei Pyren jedoch um einen reinen Kohlenwasserstoff handelt, fallen die zu erwartenden Veränderungen deutlich geringer aus als beispielsweise bei der Entstehung von Halogenwasserstoffen. Weiterhin konnte jedoch gezeigt werden, dass insbesondere die Annahme, dass alle Motorölbestandteile unverbrannt emittiert werden, der entscheidende Schwachpunkt dieser sonst sehr vielversprechenden Methode ist.⁽⁴⁾ Ebenso stellte sich heraus, dass bei Motorbetriebspunkten mit sehr hoher Abgastemperatur ein Teil des Pyrens verbrennt und somit eine zuverlässige Messung des Ölverbrauchs nicht mehr möglich ist. Abgesehen von diesen Betriebspunkten sind aber mit diesem Verfahren sehr gute Ergebnisse zu erzielen, weshalb es auch heute noch Anwendung bei BMW findet.

2.2.4 Messverfahren mit natürlichen Tracern

Aufgrund der Tatsache, dass der Einsatz künstlicher Tracer immer die Möglichkeit einer Beeinflussung der Öleigenschaften selbst mit sich bringt, wurden Messverfahren auf Basis bestimmter natürlicher Tracer entwickelt. Diese kommen zum einen nur im Öl und nicht im Kraftstoff vor und sind zum anderen bereits im Öl vorhanden, so dass keine weiteren Stoffe zugesetzt werden müssen.

Eine der einfachsten Herangehensweisen macht sich dabei zunutze, dass sich die Kohlenwasserstofffraktionen im Öl und im Kraftstoff grundsätzlich in ihrer mittleren Molekülmasse unterscheiden und im Öl tendenziell schwerere Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.^(20, 21) Matz et al. entwickelten ein auf dieser Idee basierendes Messgerät, das mittels Elektronenstoßionisation generierte Ionen in zwei hintereinandergeschalteten Quadrupol-Analysatoren trennt. Dieses System, mit dem sehr hohe zeitliche Auflösungen im Sub-Sekundenbereich möglich sind, wurde primär zum zeitlichen, hochaufgelösten Nachweis kleiner Moleküle (CO, CO₂, H₂O, NO_x) im Abgas entwickelt. Für die Anwendung zur Ölverbrauchsmessung wurde daher folgendes Vorgehen postuliert: Es wird angenommen, dass alle Kraftstoffanteile im Abgas höchstens eine Masse von 170 amu haben. Das bedeutet, dass alle Signale, deren Masse größer ist, zwangsläufig vom Öl stammen müssen. Kalibriert man diese Methode durch die Messung des reinen Motoröls, könnte so der Ölverbrauch gemessen werden. Dieses Postulat ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da hierbei ebenfalls davon ausgegangen wird, dass das Öl vollständig unverbrannt emittiert wird. Dies ist jedoch, wie bereits bei der Pyren-Methode gezeigt wurde, nicht immer der Fall. Verbrennt das Öl oder treten auch nur Crackingprozesse auf, so verändert sich die Massenzusammensetzung der Ölbestandteile im Abgas, was einen entscheidenden Einfluss auf die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Methode hat.

Ein weiteres Verfahren, welches natürliche Ölbestandteile als Tracer verwendet, stützt sich auf den Nachweis von Zink.⁽²²⁾ Zink kommt im Motoröl in zahlreichen Additiven, beispielsweise als Zinkdithiophosphat, vor. Diese wirken zum Beispiel als Korrosionsschutz, verhindern die Alterung des Öls durch Oxidationsprozesse oder mindern den Verschleiß der Motorkomponenten. Im Abgas wird dann das Zink, gleich in welcher Verbindung, mittels Atomabsorptionsspektroskopie nachgewiesen. Diese Methode ist sehr sensitiv und vergleichsweise schnell. Jedoch muss der Zinkgehalt des Motoröls vor der Messung exakt bekannt sein und vermessen werden, da er je nach Öl starken Schwankungen unterworfen ist.

Ein Problem der Methode besteht in der Tendenz verschiedener Zinkverbindungen, an Oberflächen stark zu adsorbieren. Zwar ist dies im Motor z. B. als Korrosionsschutz durchaus gewünscht, jedoch verfälscht es die Ölverbrauchsmessungen und generiert sehr schnell Artefakte, welche die Messgenauigkeit und auch die zeitliche Auflösung stark einschränken können und einen hohen Aufwand bei der Probenahme bedingen.

Als letztes Verfahren dieser sicherlich nicht allumfassenden Aufzählung sei die Ölverbrauchsmessung mit Schwefel als natürlichem Tracer erwähnt. Schwefel kommt, ähnlich dem Zink, im Öl unter anderem in Form der Zinkdithiophosphate vor, deren Anwendungsgebiete bereits erläutert wurden. In modernen Kraftstoffen ist der Schwefelgehalt dagegen sehr gering. Benutzt man nun zum Betrieb eines Motors schwefelfreien Kraftstoff oder kennt man den Schwefelgehalt des Kraftstoffes sowie den aktuellen Kraftstoffverbrauch sehr genau, kann man anhand der gemessenen Schwefelmenge im Abgas auf den aktuellen Ölverbrauch schließen. Diese an sich vielversprechende Messmethode stellt den Anwender vor zwei Herausforderungen. Zum einen gelangt der Schwefel als Bestandteil verschiedenster Verbindungen ins Abgas, zum anderen sind die Schwefelkonzentration moderner Öle sowie der Ölverbrauch aktueller Motoren gering. Daher muss eine quantitative Überführung sämtlicher denkbarer Verbindungen in ein einheitliches Molekül gewährleistet sein. Dies geschieht meist in Form einer Nachverbrennung des Abgases, so dass alle Schwefelkomponenten zu SO_2 oxidiert werden.

Die nachzuweisende Schwefelkonzentration ist aus den beschriebenen Gründen ebenfalls sehr gering, was eine sichere Detektion von SO_2 im ppb-Bereich notwendig macht.

Während sich bei der Frage der Nachverbrennung fast ausschließlich die Anwendung eines Hochtemperaturofens etabliert hat, wurden zum hochsensitiven und zeitaufgelösten Spurennachweis von SO_2 vielfältige Ansätze entwickelt. Viele dieser Methoden erfüllen jedoch nicht die Anforderungen an eine hohe Sensitivität bei gleichzeitiger Schnelligkeit des Nachweises.

So wurde zum Beispiel ein Nachweis mittels nichtdispersiver Infrarotfotometrie (NDIR) entwickelt. Hierbei werden dem Abgas zwei Volumenströme entnommen, von denen einer über einen SO_2 -Absorber geleitet wird. Anschließend wird der Intensitätsunterschied der beiden Teilströme mittels NDIR gemessen.⁽²³⁾ Probleme bereitet diese Methode aufgrund der geringen SO_2 -Konzentration bei gleichzeitiger Anwesenheit großer Mengen an H_2O , CO und

CO₂, welche allesamt im Volumenprozentbereich vorliegen und eine sehr starke Absorption im IR aufweisen. Selbst durch eine aufwändige Trocknung des Abgases lässt sich die erforderliche Selektivität nicht zwangsläufig erreichen. Ein Nachweis weniger ppb SO₂ gestaltet sich so insbesondere in Anwesenheit der genannten Verbindungen schwierig.

Eine weitere Methode, SO₂ selektiv nachzuweisen, basiert auf einem ganz ähnlichen Verfahren wie der Nachweis der Halogenwasserstoffverbindungen beim Einsatz von Halogenen als Tracer. Beim so genannten TDLAS (Tunable diode laser absorption spectroscopy)-Verfahren wird eine Rotationsbande des Schwingungsspektrums von SO₂ bei 1350 cm⁻¹ angeregt.⁽²⁴⁾ Der Einsatz schmalbandiger Laser als Lichtquelle eliminiert einen Teil der Selektivitätsprobleme der NDIR-Methode. Trotzdem entstehen auch hier teilweise Überlagerungen mit Spektrallinien anderer Substanzen. Insbesondere aufgrund der Tatsache, dass SO₂ in Gegenwart von 10⁶-fachen Konzentrationen anderer Verbrennungsprodukte nachgewiesen werden muss, verursachen selbst sehr kleine Absorptionseffekte anderer Stoffe starke Messfehler. Außerdem muss zusätzlich eine Multi-Reflektionszelle verwendet werden, um optische Weglängen von bis zu 150 m zu erzeugen und so die notwendige Sensitivität zu erreichen. Dies verkompliziert den apparativen Aufbau und macht insbesondere die exakte Strahlführung des Lasers durch die Apparatur sehr anfällig für Erschütterungen oder Vibrationen. Da außerdem die Messzelle aufgrund ihrer Größe zur Vermeidung von Rückvermischungseffekten nur diskontinuierlich betrieben werden kann und somit zwischen zwei Messungen eine komplette Entleerung und Neubefüllung der Zelle notwendig wird, beträgt die zeitliche Auflösung dieses Messverfahrens mindestens 30 Sekunden, was eine Untersuchung dynamischer Prozesse weitgehend unmöglich macht.

Eine andere Herangehensweise bedient sich der Elektrochemie. Hier wird versucht, SO₂ coulometrisch in einem nasschemischen Verfahren nachzuweisen.⁽²⁵⁾ Dabei wird das Schwefeldioxid zunächst in eine Jodlösung geleitet, wo es zu Sulfat oxidiert wird. Der so entstehende Elektrolyt aus Schwefelsäure und Iodid wird elektrochemisch zersetzt, wobei die Ladungsmenge, die für die vollständige Zersetzung benötigt wird, proportional zur Menge des gebildeten Elektrolyten ist. Mit dieser Methode ist eine sehr genaue Messung möglich. Voraussetzung ist aber, dass die SO₂-Jod Reaktion quantitativ abläuft und so das gesamte Schwefeldioxid zunächst umgesetzt und dann nachgewiesen wird. Wenngleich man über die genaue Wahl der Zersetzungsspannung eine gewisse Selektivität erreichen kann, bleibt die

Methode nichtsdestotrotz immer anfällig für Querempfindlichkeiten durch konkurrierende Elektrolytbildungsreaktionen anderer Abgasbestandteile.

Eine weitere Nachweismethode basiert auf der Detektion der Fluoreszenz des Schwefeldioxids nach Anregung mit ultraviolettem Licht.⁽²⁶⁾ Diese Nachweismethode wird von einem kommerziellen Gerät der Firma Horiba genutzt. Zur Anregung wird eine UV-Lampe verwendet, deren Emissionsbereich durch mehrere Kantenfilter eingeschränkt wird, um eine gewisse Sensitivität zu erhalten. Ein kompakter Aufbau und hohe zeitliche Auflösungen gehören zu den Vorteilen dieser Methode. Ein großes Problem stellen jedoch die geringe Selektivität und damit die Anfälligkeit für Querempfindlichkeiten dar. Durch die relativ breitbandige Lampe werden auch andere Stoffe, wie NO, zur Fluoreszenz angeregt, weshalb eine aufwändige Probenvorbereitung (z. B. Entfernung von NO) erforderlich ist. Außerdem eignet sich dieses Gerät eher für andere Aufgabenstellungen, da es einen minimalen Konzentrationsbereich 0–5 ppm* abdeckt und damit für den Schwefelnachweis im ppb-Bereich zu unempfindlich ist.

2.2.5 Fazit

Neben den hier vorgestellten Methoden der Ölverbrauchsmessung gibt es noch zahlreiche Ansätze und Thesen, zur sensitiven und zeitaufgelösten Messung des Ölverbrauchs. Eine weitere Aufzählung würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass trotz zahlreicher teils vielversprechender Methoden das Messproblem der schnellen, sensitiven und selektiven Ölverbrauchsmessung im Abgas bis heute nicht zufriedenstellend gelöst ist und sich bisher kein Standardverfahren etablieren konnte. Daher ist die Ölverbrauchsmessung nach wie vor ein aktuelles und hochinteressantes Forschungsgebiet. In Tab. 2.1 sind nochmals alle vorgestellten Messmethoden und deren Vor- und Nachteile übersichtlich zusammengestellt:

* Soweit nicht anders bezeichnet, sind alle mit ppm und ppb angegebenen Konzentrationen als deren Volumenverhältnisse (ppmv und ppbv) zu verstehen.

Tab. 2.1: Überblick über die verschiedenen Messverfahren des Ölverbrauchs sowie deren Vor- und Nachteile

<u>Methode</u>	<u>Vorteile</u>	<u>Nachteile</u>
Gravimetrie und Volumetrie	+ geringer Apparativer Aufwand bei diskontinuierlichen Messungen + viel Erfahrung in der Anwendung + bekannte Fehlergrößen	- nur Schmiermittelbilanz messbar - relativ geringe Genauigkeit - hoher Zeitaufwand der Messungen
⁸²Brom-Methode	+ genaue Messung der Radioaktivität + kontinuierliche Messung + geringe Halbwertszeit	- radioaktiver Tracer - Veränderung der Öleigenschaften durch die Halogene - hoher apparativer Aufwand
Tritium-Methode	+ keine Beeinflussung der Öleigenschaften + genaue Messung	- radioaktiv - lange Halbwertszeit - Entsorgungsproblem - hoher Aufwand
Halogen-Methode	+ hohe zeitliche Auflösung + einfache Kalibration	- Korrosionsprobleme - Beeinflussung der Messung durch Zersetzung des Tracers im Ölsumpf
Pyren-Methode	+ hohe Empfindlichkeit + hohe zeitliche Auflösung + keine toxikologischen Probleme	- unter bestimmten Bedingungen sehr ungenau - aufwändige Kalibration - empfindlicher Messaufbau
EI Quadrupol MS-Methode	+ einfacher Ansatz + kein Tracerzusatz notwendig + hohe zeitliche Auflösung	- sehr ungenau
Zink-Methode	+ kein künstlicher Tracerzusatz + gute Genauigkeit	- Aufwendige Voruntersuchungen des Öls - starke Adsorptionsprobleme -Memory Effekte
SO₂-Methode	+ hohe Sensitivität je nach Detektor + gute zeitliche Auflösung je nach Detektor + kein Tracerzusatz	- Abgasaufbereitung notwendig - Schwefel im Kraftstoff kann problematisch sein - Art und Umfang der Probleme hängen stark von der Nachweismethode ab

3 Ausgangspunkt der Arbeit und Aufgabenstellung

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde die Messung des Ölverbrauchs mit der Pyren-Methode näher untersucht.⁽⁴⁾ In Messserien am Motorprüfstand stellte sich heraus, dass bei bestimmten Betriebspunkten, bei denen besonders hohe Motortemperaturen erreicht werden, mit der Pyren-Methode ein unnatürlich geringer Ölverbrauch gemessen wurde. Eine genauere Verifizierung mit einer konventionellen Methode ergab darüber hinaus, wie Abb. 3.1 veranschaulicht, starke Abweichungen der Pyren-Methode nach unten.

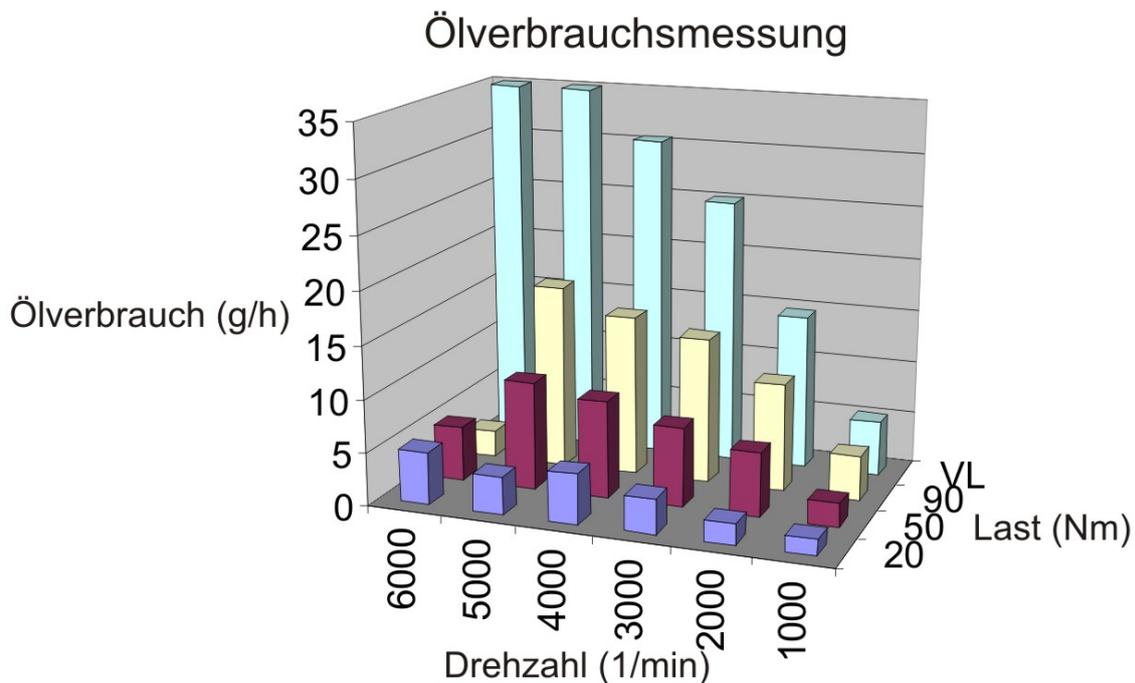


Abb. 3.1: Exemplarisches Ölverbrauchskennfeld mit auffallend geringem Ölverbrauch bei hohen Drehzahlen

Die Abbildung zeigt den Ölverbrauch in Abhängigkeit der Motordrehzahl und Last und stellt ein typisches so genanntes Kennfeld dar, wie es bei der Motorenentwicklung gemessen wird. In weiten Bereichen sieht man rein qualitativ das zu erwartende Verhalten: Der Ölverbrauch nimmt mit steigender Drehzahl und Last, also mit höherer Motorbelastung, zu. Auffällig sind nun die Werte bei 6000 U/min und 50 bzw. 90 Nm Last. Hier scheint der Ölverbrauch plötzlich wieder stark zu sinken, was aus ingenieurstechnischer Sicht sehr unwahrscheinlich erscheint. Bei Kontrolluntersuchungen mittels konventioneller Messverfahren wurde hier zudem eine starke Diskrepanz der Messergebnisse festgestellt. Der tatsächliche Ölverbrauch liegt also deutlich über dem durch die Pyren-Methode gemessenen. Damit erweist sich die

Pyren-Methode als ungeeignet für den Einsatz unter diesen Betriebsbedingungen. Zunächst erscheint es seltsam, dass der beschriebene unnatürlich geringe Ölverbrauch nur bei 50 und 90 Nm und nicht bei Volllast gemessen wird. Dies ist damit zu erklären, dass bei Volllast eine starke Gemischanfettung auftritt, um die Motorbauteile vor Beschädigung durch zu hohe Temperaturen zu schützen. Durch die Anfettung des Kraftstoffgemisches sinkt zum einen die Temperatur des Abgases wieder gegenüber den Betriebspunkten mit geringerer Last, zum anderen ist im Abgas kein Sauerstoff mehr vorhanden, so dass eine postulierte Verbrennung des Pyrens unwahrscheinlicher wird.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde versucht, die Temperaturbedingungen in Motor und Krümmer unter Laborbedingungen zu simulieren und so den Verlust an Pyren besser zu verstehen. Dabei stellte sich heraus, dass Pyren in Gegenwart von Sauerstoff ab einer gewissen Temperatur von ca. 400 °C in signifikanten Mengen verbrennt und somit nicht mehr zur Detektion zur Verfügung steht. Eine typische Messung ist im Folgenden dargestellt:

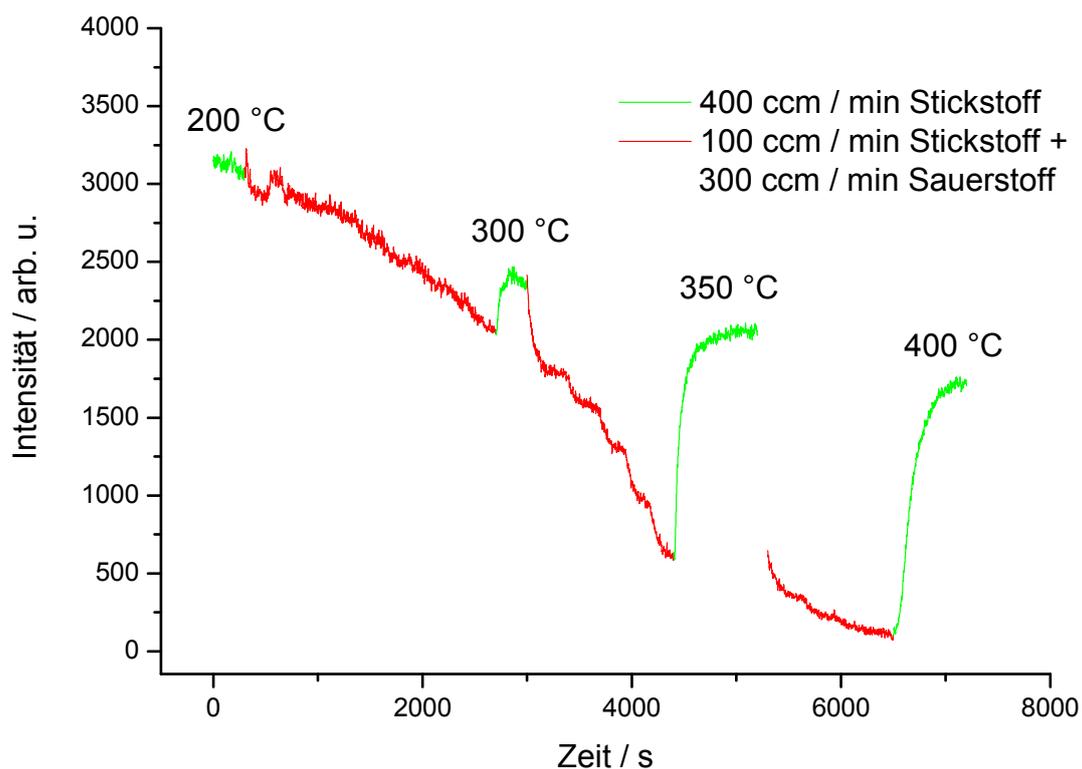


Abb. 3.2: Verlauf der Pyrenkonzentration im Gasstrom bei steigender Temperatur

In dieser Messung ist die detektierte Pyrenmenge gegen die Messzeit dargestellt, wobei während der Messung die Temperatur im Rohrsystem schrittweise gesteigert wurde. Die

grünen Bereiche markieren Gasströme ohne Sauerstoffanteil, die roten Bereiche stehen für einen Gasstrom mit Sauerstoffanteil.

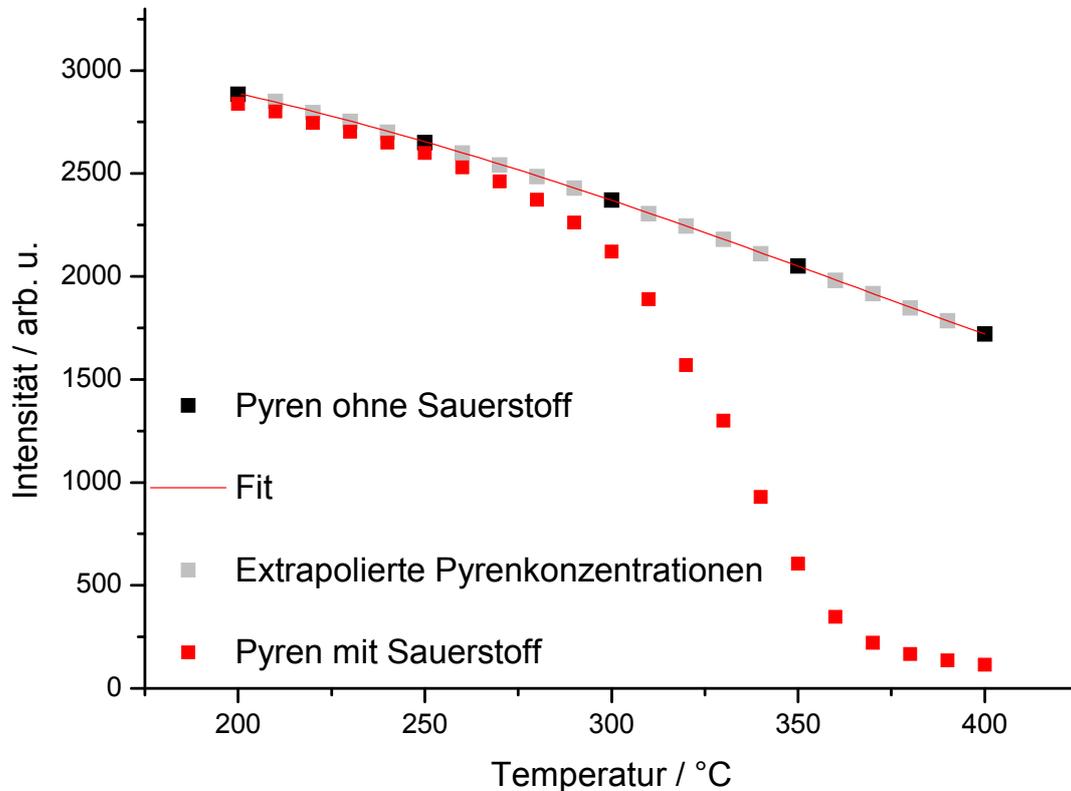


Abb. 3.3: Vergleich der Pyrenkonzentrationen mit und ohne Sauerstoff bei steigender Temperatur

In Abb. 3.3 ist der Konzentrationsverlauf von Pyren bei steigender Temperatur aufgetragen. Die roten Punkte markieren dabei die Konzentrationen in Anwesenheit von Sauerstoff, die schwarzen bzw. grauen Punkte repräsentieren die Pyrenkonzentration ohne Sauerstoff im Gasstrom bei entsprechenden Temperaturen. Man erkennt deutlich, dass die Pyrenkonzentration bereits ab 300 °C sichtbar absinkt, sobald Sauerstoff im Gasstrom vorhanden ist und somit für die Oxidation von Pyren zur Verfügung steht. Die Verbrennung von Pyren schreitet mit steigender Temperatur zunehmend fort, und bei einer Temperatur von 400 °C ist bei Anwesenheit von Sauerstoff fast kein Pyren mehr im Gasstrom enthalten. Somit kann die Verbrennung von Pyren im Motor sehr gut unter Laborbedingungen nachvollzogen werden. Ebenfalls wird in dieser Messung klar, warum der Pyrenverlust im Motor bei Vollast und Gemischanfettung deutlich geringer ist als bei Motorbetriebspunkten mit hoher Temperatur und Sauerstoff im Abgas. Im Rahmen der ebenso erfolgten Untersuchung der Kinetik der Pyrenoxidation konnte gezeigt werden, dass die Verbrennung fast ausschließlich an Oberflächen stattfindet und die Beschaffenheit bzw. das Material der

Oberflächen einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik hat. Prinzipiell wäre es nun denkbar, bei bekannter Kinetik der Pyrenverbrennung diese in der realen Messung rechnerisch zu kompensieren. Versuche dazu schlugen allerdings fehl, zum einen mit der Vielzahl und ständigen Schwankung der eingehenden Parameter (Temperaturverteilung im Auspuff, unterschiedlicher Sauerstoffgehalt etc.) zusammenhängt und zum anderen daran liegt, dass sich auch die Oberflächenbeschaffenheit im Auspuff (welche, wie gezeigt, entscheidend für die Verbrennung ist) durch Rußanlagerungen und -verbrennungen permanent verändert.

Somit scheint es mit keinem Verfahren möglich zu sein, den Pyrenverlust zu verhindern oder mit ausreichender Genauigkeit rechnerisch zu kompensieren. Damit bleibt der entscheidende Nachteil der Pyren-Methode, die auf niedrige Motortemperaturen beschränkte Anwendbarkeit, bestehen. Einen Ausweg aus dem Dilemma könnte ein oxidationsbeständigerer Tracer bieten. Diesen zu finden, ist jedoch schwierig, da der Tracer eine Vielzahl von Anforderungen gleichzeitig erfüllen muss. So muss er gut im Öl löslich sein, darf die Öleigenschaften nicht maßgeblich verändern, muss sowohl oxidationsbeständig bei hohen Temperaturen als auch langzeitstabil im Öl sein, muss mit hoher Empfindlichkeit detektierbar und darf nicht toxisch sein. Trotz zahlreicher Versuche und intensiver Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, einen entsprechenden Tracer zu finden.

Daraus leitet sich die Aufgabenstellung dieser Arbeit ab:

Es soll eine Möglichkeit gefunden werden, den Ölverbrauch von Verbrennungsmotoren im gesamten Kennfeldbereich möglichst genau und mit hoher Zeitauflösung zu messen und ein mobiles Prototypengerät zu entwickeln, welches am Prüfstand eingesetzt werden kann.

In Absprache mit den Ingenieuren der BMW Group und nach einem intensiven Vergleich der bekannten Ansätze sowie deren Vor- und Nachteile und Überlegungen zum Verbesserungspotenzial dieser Ansätze wurde entschieden, ein Verfahren zu entwickeln, welches im Grunde auf den bekannten Ansätzen der SO₂-Methode basiert. Neben dem Vorteil, ohne künstliche Tracer auskommen zu können, bietet diese die Sicherheit, dass unterschiedliche Motorbetriebsbedingungen keine Probleme verursachen werden, da das Abgas in jedem Fall in Form einer Totaloxidation nachbehandelt werden muss. Des Weiteren kann dieses Verfahren problemlos in ein mobiles prüfstandstaugliches Gerät implementiert

werden, da der apparative Aufwand für die Abgasaufbereitung und die SO₂-Detektion im Vergleich mit anderen Messverfahren gering ist und durch den Einsatz innovativer Lösungen zudem so ein kompaktes Gerät gebaut werden kann. Zudem existiert bisher kein auf diesem Verfahren basierendes Messgerät, das die Forderungen der Ingenieure nach hoher Sensitivität und Selektivität bei zugleich einfacher Bedienung und robustem Aufbau erfüllen könnte. Entweder sind die Nachweismethoden zu komplex (z. B. nasschemischer Nachweis), haben Probleme mit Querempfindlichkeiten (z. B. NDIR) oder sind für die genaue Schwefeldetektion zum Ölnachweis schlicht zu unempfindlich (Fluoreszenznachweis von Horiba). Da also noch keine zufriedenstellende Methode für den Schwefelnachweis gefunden wurde, bietet dieser Ansatz noch viel Potential für weitere Verbesserungen bis hin zur Etablierung eines Verfahrens, welches den Anforderungen der Ingenieure gerecht wird.

Wie bereits bei der Beschreibung der Methode auf Seite 16 aufgeführt, steht der Entwickler bei der Anwendung vor allem vor zwei Herausforderungen: Zum einen muss unter allen Betriebsbedingungen eine vollständige Oxidation aller emittierten Schwefelverbindungen zu Schwefeldioxid sichergestellt werden. Zum anderen ist eine Nachweismethode zu entwickeln, welche das gebildete Schwefeldioxid in Gegenwart zahlreicher anderer im Abgas vorliegender Verbindungen selektiv sowie hochsensitiv detektieren kann.

Eine Oxidation der Schwefelverbindungen wurde bisher konventionell meist in einem Hochtemperaturofen durchgeführt; dies bringt bei dem aktuellen Vorhaben allerdings Probleme bei der kompakten Realisierung mit sich. Zum einen benötigt man eine voluminöse Temperaturabschirmung, um andere Geräte nicht zu beeinträchtigen, und eine leistungsfähige Stromversorgung; zum anderen verursacht diese Lösung aufgrund der großen Abwärme Probleme, da eine ausreichende Kühlung der Gesamtapparatur bei einer kompakten Bauweise nicht sichergestellt werden kann. Hier sollte also eine innovative Lösung gefunden werden, die diese Probleme umgehen kann. Anschließend muss sichergestellt werden, dass mit der gefundenen Methode verschiedenste schwefelhaltige Komponenten immer vollständig zu SO₂ umgesetzt werden.

Das zweite Problem ist der selektive und hochsensitive Nachweis des SO₂. Ein Motorabgas stellt eine hochkomplexe Mischung unterschiedlichster Verbindungen dar. Auch nach einer Gesamtoxidation des Abgases sind noch viele Substanzen im Gasgemisch zu erwarten, darunter neben SO₂ unter anderem große Mengen an NO_x, CO₂, H₂O im ppm- und

Volumenprozentbereich. Bei der Entwicklung der Nachweismethode müssen also Querempfindlichkeiten zu diesen Stoffen im erwarteten Konzentrationsbereich vollständig ausgeschlossen werden. Neben diesen Anforderungen an die Selektivität der Methode muss auch die Nachweisempfindlichkeit groß genug sein. Aufgrund der Tatsache, dass moderne Motoröle zunehmend weniger Schwefel enthalten und im Abgas ein sehr großer Verdünnungseffekt auftritt, wurde in enger Absprache mit den Ingenieuren der BMW Group ein Detektionslimit von 50 ppb als Ziel festgelegt, um sicherzustellen, dass auch Motorbetriebspunkte mit sehr geringem Ölverbrauch noch zuverlässig gemessen werden können. Zudem muss das Detektionsverfahren eine relativ hohe zeitliche Auflösung bieten, um eine zügige Messung vieler Betriebspunkte zu gewährleisten.

In einer ausführlichen Validierung soll dann gezeigt werden, dass die gefundene Methode alle Anforderungen bezüglich Selektivität und Sensitivität erfüllt. Hierzu sollen definierte Problemstellungen, wie Querempfindlichkeiten, verschiedene Schwefelkomponenten, Abgastemperaturen, Sauerstoffkonzentrationen etc., gezielt simuliert und die mögliche Reaktion des Messergebnisses darauf untersucht werden. Ist einwandfreie Funktion sichergestellt, soll im letzten Schritt der Arbeit eine mobile Apparatur entwickelt werden, welche als Prototyp am realen Motor eingesetzt werden kann. Hier soll dann unter realen Bedingungen der Ölverbrauch gemessen und noch einmal mit einem konventionellen Verfahren verglichen werden, um die Funktion auch in realer Umgebung zu demonstrieren und eine einwandfreie Funktion sicherzustellen.

4 Quantitative Oxidation schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe zu Schwefeldioxid

Wie bereits in Kapitel 3 aufgezeigt wurde, muss für einen Einsatz von SO_2 als Tracer zur Ölverbrauchsmessung zunächst sichergestellt werden, dass die verschiedensten schwefelhaltigen Verbindungen alle quantitativ zu Schwefeldioxid umgesetzt werden. Aufgrund der verschiedenen chemischen Eigenschaften der vielfältigen Verbindungen, in denen Schwefel enthalten sein kann, ist dies kein triviales Problem. In bekannten Anwendungen⁽²⁷⁾ wird es meist durch den Einsatz eines Hochtemperaturofens und unter Zuhilfenahme eines Oxidationsmittels gelöst. Da im Abgas bei einigen Motorbetriebspunkten, insbesondere wenn fette Gemischzusammensetzungen verwendet werden, jedoch nur sehr wenig Restsauerstoff zur weiteren Oxidation der unverbrannten Abgasbestandteile zur Verfügung steht, ist der Zusatz eines Oxidationsmittels hier unumgänglich. Bei diesem Verfahren wird im Abgastrakt kontinuierlich Probengas entnommen und nach Zugabe eines Oxidationsmittels durch den Hochtemperaturofen geleitet. Hier erfolgt bei typischerweise 800–900 °C die Nachverbrennung und Oxidation allen Schwefels zu SO_2 . Wie bereits beschrieben sind mit dem Verfahren einige Probleme bezüglich Isolation und Wärmeentwicklung, insbesondere in kompakt gebauten Geräten, verbunden.

Es wurde daher nach einer Methode gesucht, die einerseits die quantitative Oxidation verschiedenster schwefelhaltiger Verbindungen zu SO_2 erlaubt und andererseits die Möglichkeit zur Integration in eine kompakte Apparatur mit wenigen Möglichkeiten zur Wärmeabfuhr bietet.

In zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Jahre wurde das Potenzial nichtthermischer Plasmen, verschiedene organische Verbindungen zu oxidieren, diskutiert.^(28, 29, 30) Unter anderem wurde hier die Oxidation schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe zum Zwecke der Verringerung der Geruchsbelästigung durch Abgase beschrieben. Dabei wurde beispielsweise H_2S erfolgreich zu SO_2 oxidiert. Diese Ergebnisse ermutigten dazu, sich näher mit der potenziellen Verwendung eines nichtthermischen Plasmas statt eines Hochtemperaturofens zu befassen.

4.1 Plasma

Ein Plasma – manchmal auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet – ist ein Gas, welches teilweise oder vollständig aus Ladungsträgern (Elektronen und Ionen) besteht. Im Extremfall bewegen sich also die Atomkerne und die Elektronen unabhängig voneinander. Es gibt nun verschiedene Arten von Plasmen, welche man nach unterschiedlichsten Eigenschaften klassifizieren kann, z. B. nach dem Druck (Niederdruck-, Normaldruck- und Hochdruckplasmen). In diesem Fall wird eine Klassifizierung in thermische und nichtthermische Plasmen verwendet, wobei diese hinsichtlich des Vorliegens eines thermischen Gleichgewichts im Plasma getroffen wird. Bei thermischen Plasmen befinden sich alle Teilchen im Plasma im thermischen Gleichgewicht. Das Gas ist also sehr heiß und die Temperatur überschreitet die Beständigkeit fast aller Materialien, weshalb thermische Plasmen nur innerhalb von Magnetfeldern berührungslos gehalten werden können. Zahlreiche natürlich vorkommende thermische Plasmen findet man im Weltraum in Form von Sternen. In thermischen Plasmen sind bei ausreichender Temperatur also auch Reaktionen mit sehr hoher Aktivierungsbarriere, beispielsweise Kernfusionen, möglich. Da solche Reaktionen aber sicherlich für die gestellte Aufgabe nicht zielführend wären und die Erzeugung und Stabilisierung eines thermischen Plasmas im Aufwand in keinem Vergleich zu einem Hochtemperaturofen steht, ist der Einsatz sicher nicht sinnvoll. Bei den nichtthermischen Plasmen hingegen befinden sich die einzelnen Teilchen im Gas nicht im thermischen Gleichgewicht. Während die Elektronen, je nach Anregungsart, Energien von einigen Elektronenvolt erreichen können, was Temperaturen von mehreren 10.000 °C entspräche, sind die Ionen nur sehr schwach bis gar nicht angeregt und weisen somit fast Raumtemperatur auf. Diese nichtthermischen Plasmen bieten nun zahlreiche Vorteile: Zum einen kann man die energiereichen Ladungsträger für vielfältige Anwendungen nutzen, z. B. in Leuchtstoffröhren, Plasmabildschirmen, zur Oberflächenbehandlung von Werkstücken oder eben, wie in der vorliegenden Aufgabenstellung gewünscht, zur Initiierung chemischer Reaktionen. Andererseits weisen die schweren Ionen, die fast die gesamte Masse ausmachen – und damit praktisch das Plasma selbst –, fast Raumtemperatur auf. Dadurch wird die Handhabung nichtthermischer Plasmen vergleichsweise einfach, d. h. sie können ohne Weiteres, z. B. bei Leuchtstoffröhren, in normalen Glasrohren verwendet werden. Daher liegt im Folgenden der Fokus auf nichtthermischen Plasmen.

Nichtthermische Plasmen können auf mehrere Weisen entstehen: Im einfachsten Fall kann das Plasma nur sehr kurz angeregt werden, so dass sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Andererseits kann es durch zeitlich stark variierende Plasmaparameter erzeugt werden, wodurch sich starke thermische Ungleichgewichte bilden. Als Beispiel seien hier dielektrisch behinderte Entladungen genannt.

Der meistgenutzte Weg der Plasmaerzeugung besteht aber in der Verwendung von Niederdruckplasmen. Hier wird das Plasma bei einem Druck von einigen Millibar erzeugt. Dadurch ist die freie Weglänge der Teilchen so groß, dass eine signifikante Energieübertragung zwischen den Teilchen nicht möglich ist und so der große Unterschied in der Energie der Elektronen und der Ionen erhalten bleibt. So erzeugte Plasmen finden zahlreich Anwendung in der Industrie, z. B. für Beschichtungsaufgaben oder beim Plasmaätzen in der Herstellung mikroelektronischer Bauteile.

Niederdruckplasmen können wiederum auf vielfältige Weisen erzeugt werden, welche zu erklären hier zu weit führen würde. Beispiele stellen die induktive Anregung mittels eines hochfrequenten magnetischen Feldes, die Anregung durch Mikrowellenstrahlung oder die kapazitive Anregung durch Wechsel- oder Gleichstrom dar.

Im Fall der vorliegenden Arbeit wurde das nichtthermische Plasma durch die kapazitive Anregung des Probengases mit Gleichstrom erzeugt, weshalb man im Folgenden auch allgemein von einer Gasentladung oder im Speziellen einer Glimmentladung sprechen kann.

4.2 Gasentladungen

Im Folgenden soll nun noch ein Überblick über Gasentladungen und die diesbezügliche Einordnung der verwendeten Entladungszelle gegeben werden. Für die Initiierung eines Entladungsvorgangs müssen wie bei jedem anderen Stromfluss eine Spannung an der Entladungsstrecke anliegen und freie Ladungsträger im Entladungsraum existieren. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, muss die Entladungszelle aus mindestens zwei Elektroden und dem Entladungsraum selbst bestehen. Zwischen den Elektroden, die mit der Spannungsquelle verbunden sind, baut sich ein elektrisches Feld auf, welches die Ladungsträger beschleunigt

und dem Gas so die benötigte Energie zuführt. Die Strom-Spannungs-Charakteristik von Gasentladungen unterscheidet sich erheblich von der anderer elektrischer Leiter. Charakteristisch für Gasentladungen sind die in weiten Bereichen fallenden beziehungsweise konstanten Strom-Spannungs-Verläufe (Abb. 4.1), wohingegen beim Stromfluss in metallischen Leitern eine Erhöhung der Spannung meist auch einen Stromanstieg nach sich zieht. Die elektrische Leitfähigkeit eines Gases ist daher nicht konstant, sondern hängt von mehreren Parametern, wie Druck oder Stromstärke, ab. Dies ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

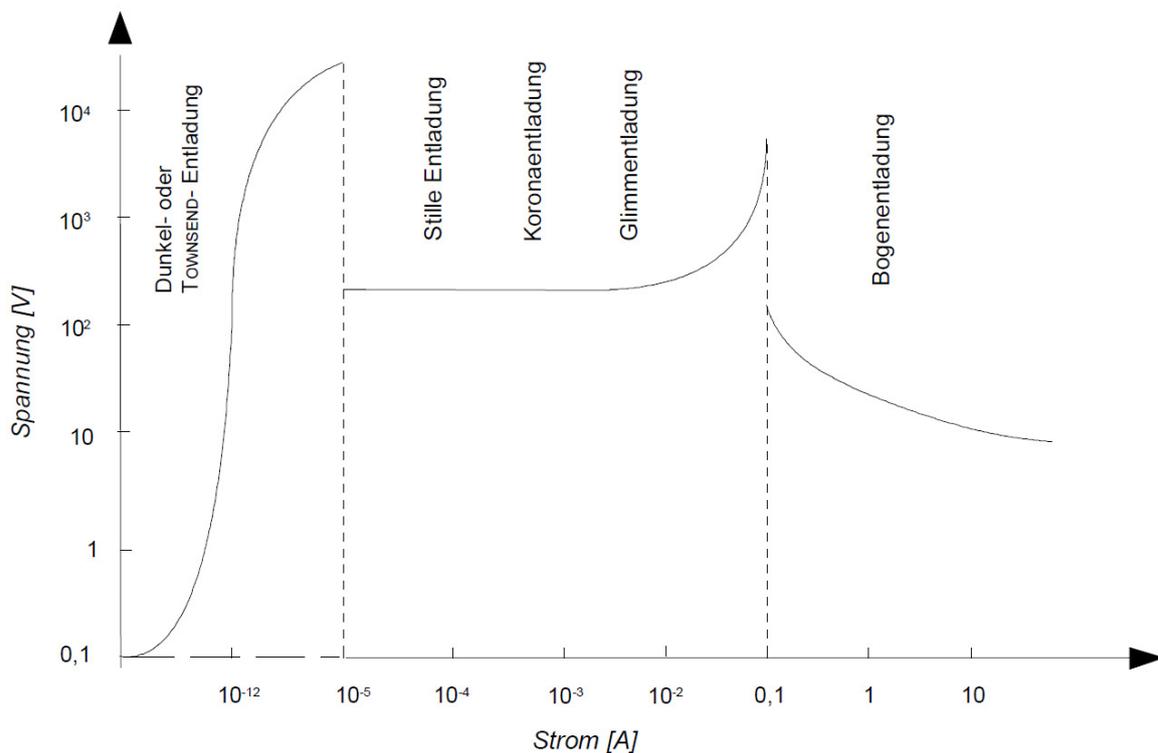


Abb. 4.1: Verschiedene Formen der Gasentladung in Abhängigkeit des Stromflusses⁽³¹⁾

Eine Gasentladung mit einem Stromfluss von 10^{-19} bis 10^{-14} A wird auch als unselbstständige Dunkel- oder Townsend-Entladung bezeichnet – unselbstständig deshalb, weil sie nur durch äußere Faktoren aufrechterhalten wird. Diese äußeren Faktoren sind z. B. die natürliche Hintergrundstrahlung, welche durch Ionisation eine sehr kleine Menge an Ladungsträgern in jedem Gas erzeugt. Diese Ladungsträger werden dann bei Anliegen eines elektrischen Feldes abgezogen. Die Energie der Ladungsträger reicht jedoch nicht aus, um durch Stoßionisation weitere Ladungsträger zu erzeugen. Dies kann durch die Townsend'sche Theorie erläutert werden, welche die Neubildung von N Elektronen auf dem Weg eines Elektrons innerhalb eines elektrischen Feldes beschreibt:

$$N = N_0 \cdot e^{\int_0^x \alpha \cdot dr} \quad (4-1)$$

Hierbei bezeichnet N_0 die Elektronen, welche aus der Kathode austreten und α den 1. Townsend'schen Koeffizienten, welcher einen Bezug zu den äußeren Einflussgrößen Druck (p) und Feldstärke (E) herstellt und wie folgendermaßen definiert ist:

$$\alpha = p \cdot A \cdot e^{-B \frac{p}{E}} \quad (4-2)$$

A und B stellen hierbei gasspezifische Konstanten dar. Wie zu erkennen ist, nimmt α für kleine Drücke und große Feldstärken große Werte an, also bilden sich viele Elektronen durch inelastische Stöße mit Neutralteilchen neu. Es kommt somit zu einer exponentiellen Vermehrung der Ladungsträger, man spricht auch von einer Elektronen- oder Townsendlawine. Werden nun so viele Ladungsträger neu gebildet, dass der kontinuierliche Verlust an Ladungsträgern ausgeglichen werden kann, so geht die unselbstständige in eine selbstständige Entladung über. Im Bereich von 10^{-14} - 10^{-5} A spricht man von der selbständigen Dunkel- oder Townsend-Entladung. Diese erzeugt jedoch noch kein Plasma und weist auch keine Leuchterscheinungen auf. Erhöht man den Stromfluss weiter, gelangt man in einen Bereich, in dem der Stromfluss keine Steigerung der Spannung bedingt. In diesem Bereich zwischen 10^{-5} und 0,1 A spricht man von stiller, Korona- und schließlich Glimmentladung. Der Bereich der Glimmentladung erstreckt sich dabei auf den Bereich von ca. 1-100 mA, und es zeigt sich die Bildung des charakteristischen nichtthermischen Niederdruckplasmas. Während bei kleinen Strömen ab ca. 10 mA noch eine konstante Spannung zu beobachten ist (normale Glimmentladung), ist bei zunehmendem Stromfluss ein Spannungsanstieg zu beobachten (anormale Glimmentladung) – dieser Bereich markiert den Übergang in eine weitere Entladungsform. Bei hohen Strömen (ab ca. 100–1000 mA) kommt es zu einem erneuten Spannungsabfall und zum Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung. Hierbei findet die Entladung nicht mehr in einem ausgedehnten Plasma statt, sondern in einem eng begrenzten Lichtbogen. Diese Entladungsform tritt auch bei hohem Druck auf, bei dem die Ladungsträger nur noch eine kleine freie Weglänge besitzen.

4.2.1 Die Glimmentladung

Im vorhergehenden Kapitel wurden verschiedene Entladungsformen in Abhängigkeit der Stromstärke charakterisiert. Da in dieser Arbeit mit einer Glimmentladung gearbeitet wird, soll nun noch einmal speziell auf diese und die dabei auftretenden Prozesse im Entladungsraum eingegangen werden.

Das auffälligste Erscheinungsmerkmal und Namensgeber der Glimmentladung ist sicherlich das von der Entladung emittierte Glimmlicht. Dieses entsteht durch Relaxationsprozesse von Atomen, welche durch inelastische Stöße mit Elektronen angeregt wurden. Betrachtet man eine Glimmentladung genauer, so stellt man fest, dass die Leuchterscheinung nicht über die gesamte Entladungsstrecke homogen verteilt ist. Vielmehr gibt es hellere und dunklere Bereiche. Diese lassen sich charakterisieren und sind exemplarisch in Abb. 4.2 dargestellt:

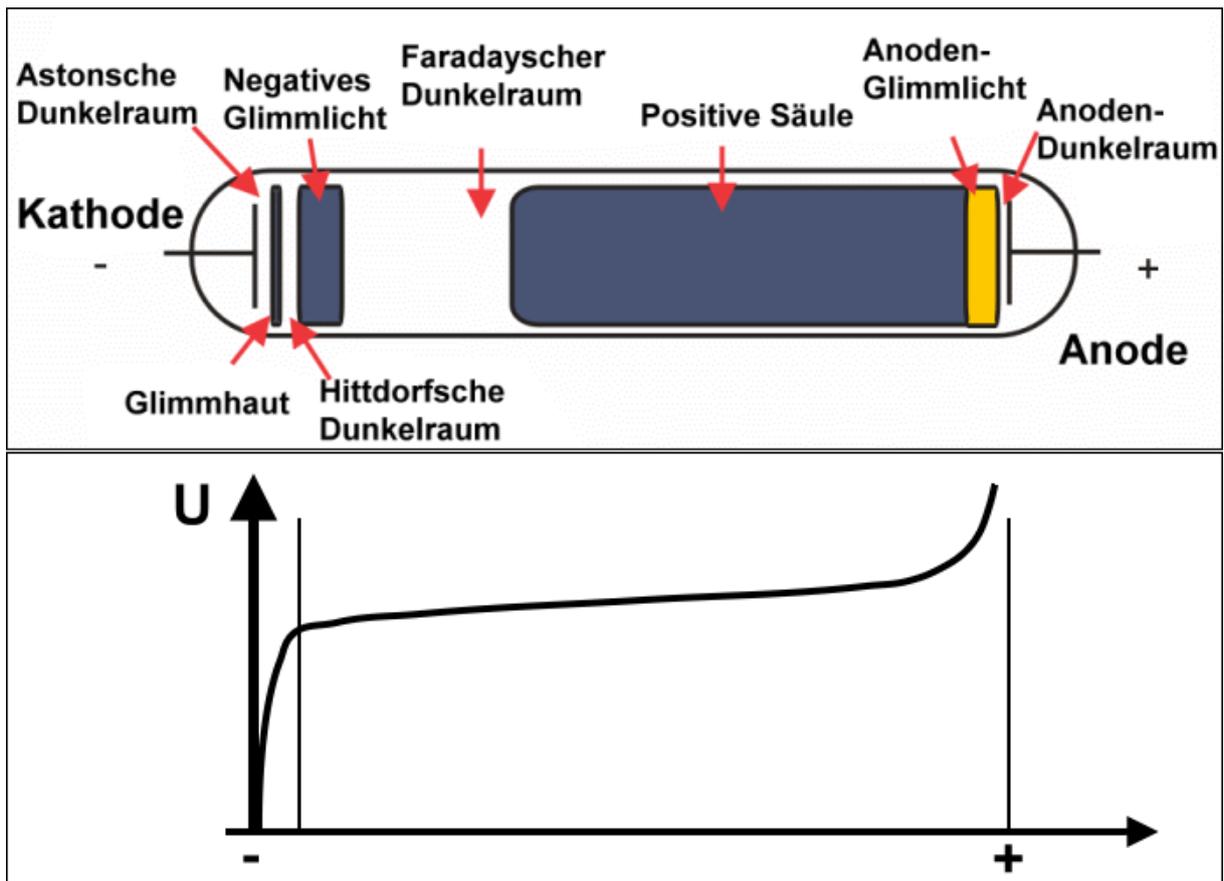


Abb. 4.2: Bezeichnung der verschiedenen Abschnitte einer Glimmentladung (oben) und schematischer Potentialverlauf entlang der Entladungsstrecke (unten)

- Aston'scher Dunkelraum

Die unmittelbare Umgebung der Kathode wird als Aston'scher Dunkelraum bezeichnet. In diesem Bereich werden die Elektronen, welche aus der Kathode austreten, beschleunigt und weisen noch eine so geringe Energie auf, dass sie andere Gasteilchen nicht anregen können. Daher sind auch keine Leuchterscheinungen beobachtbar.

- Kathodenglimmlicht

In diesem hell leuchtenden Bereich haben die emittierten Elektronen nun durch die Beschleunigung im elektrischen Feld genug Energie, um mit den Gasteilchen im Entladungsraum in Wechselwirkung zu treten und diese durch inelastische Stöße anzuregen. Die folgende Fluoreszenz der Gasteilchen erzeugt das intensive Licht dieser Schicht.

- Hittford'scher- oder Crook'scher Dunkelraum

Die Elektronen werden weiter entlang des elektrischen Feldes beschleunigt. Mit steigender Elektronenenergie sinkt nun aber der Wirkungsquerschnitt und die Stoßanregung wird unwahrscheinlicher, dadurch erfolgt auch keine Fluoreszenz mehr und es entsteht dieser dunkle Abschnitt. Da die Elektronen bisher noch nicht genug Energie besessen haben, um andere Gasteilchen zu ionisieren, ist die Ladungsträgerdichte bis in diesen Bereich hinein eher klein.

- Negatives Glimmlicht

Die Elektronen erreichen nun eine Energie, die mindestens der Ionisierungsenergie der Neutralteilchen entspricht. Durch einsetzende Ionisierungsprozesse kommt es dabei zum einen zu einer starken Vermehrung der Ladungsträger, zum anderen entstehen abermals langsame Elektronen, welche ähnlich dem Kathodenglimmlicht zu Fluoreszenzerscheinungen führen, die wiederum dafür verantwortlich sind, dass dieser Bereich durch intensive Leuchterscheinungen gekennzeichnet ist. Man kann also auch sagen, dass die Strecke zwischen der Kathode und dem Beginn des negativen Glimmlichtes derjenigen entspricht, über welche die Elektronen beschleunigt werden müssen, um eine mindestens der Ionisationsenergie entsprechende Energie zu erhalten.

- Faraday'scher Dunkelraum

Der Faraday'sche Dunkelraum trennt die Zone des negativen Glimmlichts von der positiven Säule. Da hier die Energie der Elektronen sehr gering ist und auch im Vergleich zu den bisher genannten Zonen keine Raumladungseffekte auftreten, ist dieser Bereich sehr dunkel.

- Positive Säule

In der positiven Säule befindet sich das Gas in einem nahezu idealen Plasmazustand. Die Zahl der positiven und negativen Ladungsträger ist quasi identisch und die Feldstärke sehr gering. Die positive Säule hat für die Entladung selbst und die Ausbildung von Ladungsträgern etc. fast keine Bedeutung – sehr wohl aber für die Plasmachemie, das heißt für die (hier erwünschten) Reaktionen der Ladungsträger im Plasma.

- Anodischer Dunkelraum

Im anodischen Dunkelraum gelten quasi dieselben Bedingungen wie im Hittfor'schen Dunkelraum. Da in diesem Bereich das elektrische Feld in unmittelbarer Nähe zur Anode nochmals ansteigt, sinkt der Wirkungsquerschnitt der gebildeten Elektronen wiederum, was zu einem Dunkelraum führt.

4.3 Aufbau und Charakterisierung der Glimmentladungszelle zur Oxidation von Schwefelkohlenwasserstoffen zu SO₂

Nach den theoretischen Überlegungen zum Einsatz einer Glimmentladung zur Oxidation der Schwefelkohlenwasserstoffe zu Schwefeldioxid musste nun eine praxisgerechte Lösung entwickelt werden. An die Entladungszelle, in der die Glimmentladung ablaufen soll, werden dabei verschiedene Anforderungen gestellt:

- Kostengünstige Realisierung
- Kompaktheit
- Einfache Anbindung an ein Gaseinlasssystem (z. B. Swagelok™)
- Robustheit und Langlebigkeit unter den Betriebsbedingungen

Eine solche Entladungszelle wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und in mehreren Evolutionsschritten sukzessive verbessert, bis alle oben genannten Anforderungen erfüllt waren. Dieser Prozess ist nachfolgend anhand wichtiger Entwicklungsschritte zur Übersicht dargestellt.

4.3.1 1. Generation

Zunächst wurde ein erster Prototyp entworfen, um die generelle Funktionsweise zu untersuchen. Dieser bestand aus einem Teflonrohr mit einem Durchmesser von 6 mm und zwei Stahlelektroden, welche in dieses eingestochen und mit Gummischellen abgedichtet wurden. Der Aufbau ist in Abb. 4.3 skizziert bzw. fotografiert:

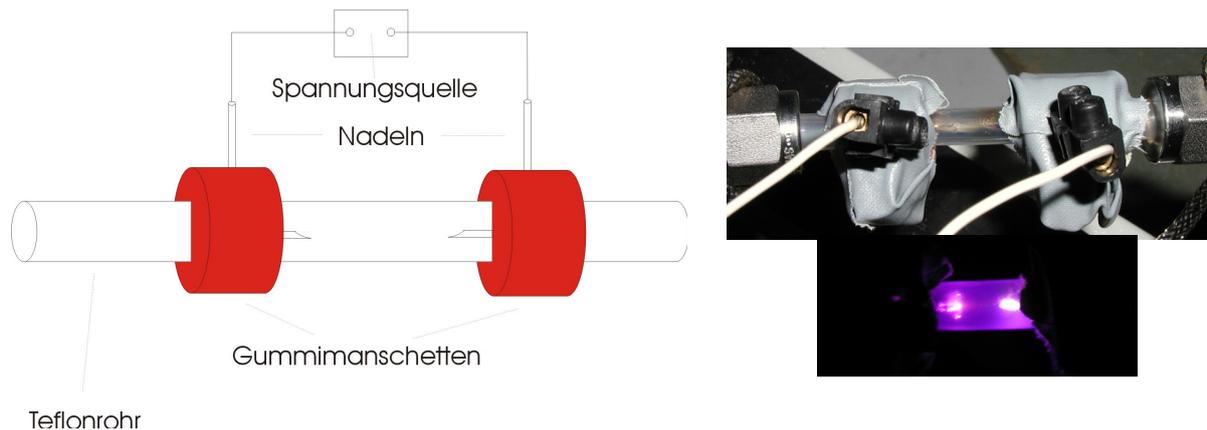


Abb. 4.3: Links: Skizze des Prototypen einer Entladungszelle, rechts: Fotografie der Entladungszelle, rechts unten: Fotografie der Entladungszelle bei Betrieb der Entladung im Dunkeln

Mit Hilfe dieser Entladungszelle konnten nun mit geringem finanziellem Aufwand die Funktionsfähigkeit untersucht und erste Erkenntnisse zur fundierten Konstruktion einer solchen Zelle gewonnen werden.

Die Zelle wurde für die ersten Untersuchungen an ein Quadrupolmassenspektrometer der Firma Pfeiffer Vakuum (Prisma 200) gekoppelt. Dieses kompakte Quadrupolmassenspektrometer erreicht zwar nicht die nötige Empfindlichkeit, um Spurenstoffe im für die Ölverbrauchsmessung erforderlichen Konzentrationsbereich nachweisen zu können, eignet sich aber aufgrund der unselektiven Elektronenstoßionisation sehr gut zur simultanen Detektion von Edukten und verschiedenen Produkten der Entladungsoxidation.

Bei den ersten Versuchen, die Entladungszelle in Betrieb zu nehmen, wurden zunächst grob die entsprechenden Strom- und Spannungsparameter für den Betrieb ermittelt. Es stellte sich heraus, dass bei einem typischen Elektrodenabstand von ca. 1 cm eine Betriebsspannung zwischen 600 und 900 V nötig ist. Die minimale Stromstärke kann je nach Druck in der Zelle zwischen 0,5 und 1,5 mA liegen. Bei einer niedrigeren Stromstärke ist eine diskontinuierliche Entladung (Flackern) zu beobachten. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass diese

Werte lediglich erste grobe Ergebnisse darstellen, die mit dieser ersten Zelle gemessen wurde. Im Rahmen dieser Messungen wurde auch erstmals die tatsächliche Funktion der Entladungszelle nachgewiesen. Dazu wurde Benzol mit einer Konzentration von 50 ppm in Luft durch die Entladungszelle geleitet und das Gas anschließend massenspektrometrisch untersucht. Die Messung ist im Folgenden dargestellt:

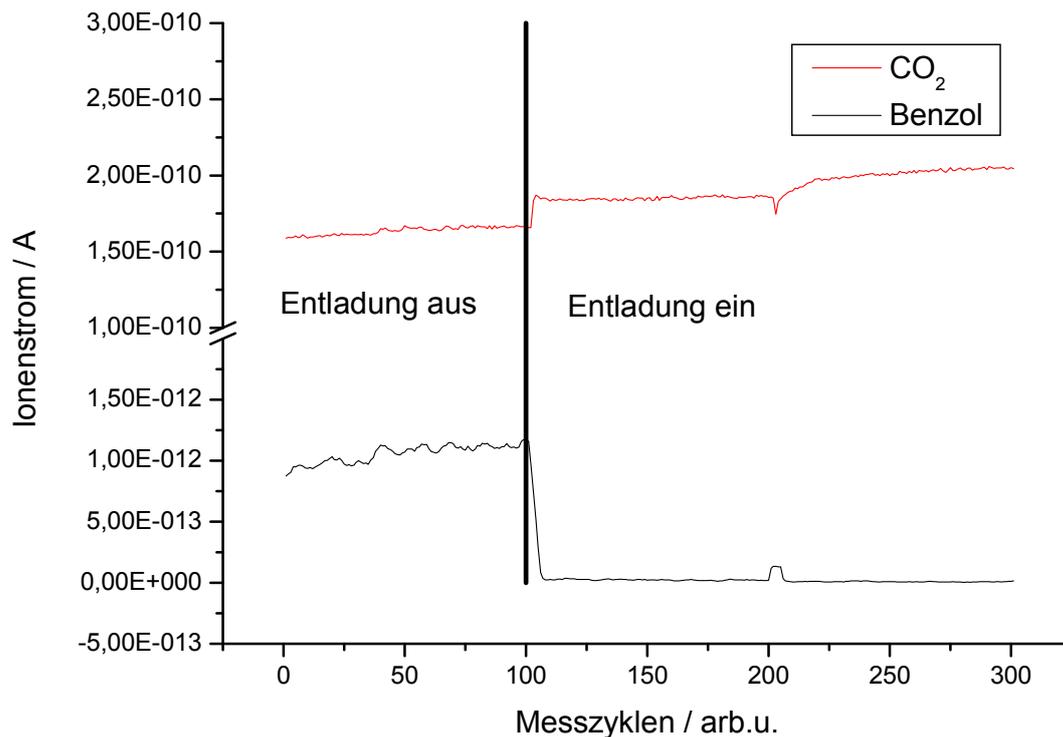


Abb. 4.4: Messung von 50 ppm Benzol in Luft mit und ohne Glimmentladung

Mit dem Massenspektrum wurden die Massen 44 (CO₂) und 78 (Benzol) kontinuierlich überwacht. Nach 100 Messzyklen wurde die Entladungszelle eingeschaltet. Es zeigte sich, dass das Benzolsignal sofort nach dem Einschalten der Glimmentladung auf null abfällt, wohingegen das CO₂-Signal parallel hierzu ansteigt. Es konnte somit erstmals der – zunächst qualitative – Nachweis der Funktionsfähigkeit der Entladungszelle erbracht werden (Proof of principle).

4.3.2 2. Generation

Im Rahmen der ersten Messungen stellte sich heraus, dass der Prototyp einige bedeutende konstruktive Mängel aufwies, die bereits nach kurzer Messzeit innerhalb weniger Stunden zur Zerstörung der Zelle führten. Die Mängel bestanden hauptsächlich in:

- der Zerstörung des Teflonrohrs durch die vergleichsweise hohe Temperatur der Glimmentladung sowie
- der ungenügenden Vakuumdichtigkeit der Elektrodendurchführung.

Um diesen Nachteilen Rechnung zu tragen, wurde ein weiterer Prototyp gebaut, welcher die erkannten Schwächen verbessern sollte. Folgende Änderungen wurden hierbei vorgenommen:

- Herstellung des Grundkörpers aus Quarzglas für maximale Temperaturstabilität
- Elektroden wurden eingeklebt statt mit Schellen befestigt

Durch die Verwendung von Quarzglas als Grundmaterial wurde die Temperaturbeständigkeit der Entladungszelle entscheidend erhöht, so dass die Zelle selbst eine optimale Temperaturstabilität gewährleistete. Weiterhin wurden die Elektroden eingeklebt. Dieses Verfahren wurde ebenfalls in mehreren Schritten optimiert, um eine hohe Temperaturstabilität bei gleichzeitiger Vakuumdichtigkeit der Klebestelle zu erreichen. Dabei kamen zwei verschiedene Kleber nacheinander zum Einsatz. Zunächst wurde ein keramischer Kleber verwendet, welcher sich durch hervorragende Temperaturstabilität auszeichnet, jedoch keine ausreichende Vakuumfestigkeit aufweist. Nach dem Aushärten wurden diese Klebestellen auf der Außenseite nochmals mit einem Zweikomponentenkleber auf Epoxidharz-Basis überklebt, welcher für sich alleine zu temperaturempfindlich gewesen wäre, jedoch eine gute Luftdichtigkeit und damit Vakuumbeständigkeit aufweist und den keramischen Kleber somit optimal ergänzte.

Mit dieser verbesserten Zelle wurden hauptsächlich Versuche zur Langlebigkeit und Belastbarkeit durchgeführt. Der Einsatz von Quarzglas erwies sich dabei wie erwartet als großer Fortschritt, welcher die Lebensdauer der Zelle deutlich verlängerte. Die Versuche offenbarten aber dennoch einige Nachteile dieser Konstruktion. Während das Wandmaterial ideal funktionierte, traten nun mit längerer Laufzeit Probleme mit den verwendeten Elektroden in den Vordergrund. Diese lassen sich in drei Hauptpunkten zusammenfassen:

- Lange Einlaufphase
- Ungenügende Haltbarkeit der Elektroden
- Unzureichende Fixierung

Zunächst zeigte sich, dass die Zelle unmittelbar nach der Fertigstellung ein relativ schlechtes Entladungsverhalten aufwies: Die Entladung brach immer wieder spontan zusammen. Das bedeutet, dass neben einer hohen Spannung auch relativ hohe Stromflüsse von mehreren Milliampere nötig sind, um eine kontinuierliche Entladung zu erzeugen. Eine Besserung wurde erst nach einigen Tagen des Betriebs festgestellt. Dann zeigte sich allerdings, dass die Zelle nur noch mit einer Polarität des Stroms sauber betrieben werden konnte: wechselte man die Polarität der Hochspannung, war eine kontinuierliche Entladung kaum mehr zu erreichen. Nach dem Zerlegen der Zelle und Begutachtung der Elektroden konnte festgestellt werden, dass dieses Verhalten offensichtlich auf ein „Einbrennen“ der Elektroden zurückzuführen ist. Durch die beim Betrieb entstehende Hitze verformen sich die Elektroden spitzen langsam. Dieser Prozess ist für Kathode und Anode jeweils unterschiedlich und führt zu den oben beschriebenen Effekten. Ein weiteres Problem stellte der hohe Verschleiß der Stahlelektroden dar. Nach erfolgter Einlaufphase der Zelle zeigte sich, dass, insbesondere bei Stromstärken von mehreren Milliampere, die Elektroden hoher thermischer Belastung ausgesetzt sind. Während auf der Glasoberfläche lediglich Temperaturen von bis zu 250 °C gemessen werden konnten, war ein gelb-weißes Glühen der Elektroden zu erkennen, was auf Temperaturen von mehreren hundert Grad schließen lässt. Bei diesen Temperaturen fand im Betrieb ein erheblicher Materialabtrag bzw. eine Verdampfung und Oxidation des Elektrodenmaterials statt, wodurch die Einsatzdauer dieser Zellen der 2. Generation stark begrenzt wurde. Ein weiteres Problem bestand darin, dass das bereits erwähnte zweistufige Klebverfahren zwar eine ausreichende Vakuum- und Temperaturbeständigkeit gewährleistete, die Klebestellen mechanisch aber hochempfindlich waren. Bereits bei der Wirkung geringer Drehmomente auf die Elektroden (z. B. beim Anbringen der Stromversorgung mittels Schraubklemmen) lösten sich diese sehr leicht vom Kleber, so dass eine freie Rotation der Elektroden möglich wurde und eine Dichtigkeit nicht mehr gewährleistet war. Als Grund hierfür kann neben der verhältnismäßig glatten Oberfläche des Stahls vor allem die geringe Fläche zwischen Kleber und Elektrode angenommen werden.

Eine mögliche Abhilfe würde hier das gasdichte Einschmelzen der Elektroden in die Zelle schaffen. Da die nötigen Temperaturen zum Schmelzen von Quarzglas zur Zerstörung der Elektroden führten, wurden diese Versuche jedoch wieder verworfen.

4.3.3 3. Generation

Um die beschriebenen Probleme zu lösen, waren Veränderungen sowohl an den Elektroden wie auch am Material der Zelle erforderlich. Nach Fachberatung durch einen Glasbläser und genauer Messung der Temperaturen am Glas der Zelle wurde eine Zelle aus Borsilikatglas hergestellt. Dieses hat zwar eine geringere, aber dennoch ausreichende Temperaturstabilität und bietet hinsichtlich der Bearbeitbarkeit entscheidende Vorteile gegenüber Quarzglas. Um die Beständigkeit der Elektroden gegenüber den Bedingungen bei der Entladung zu erhöhen, wurde statt Stahl nun Wolfram als Elektrodenmaterial verwendet. Dieses weist zwei große Vorteile gegenüber Stahl auf. Zum einen ist Wolfram stabil gegenüber den Temperaturen, die im Inneren der Zelle während der Entladung auftreten, zum anderen können die Wolframelektroden in das Glas eingeschmolzen werden. Damit wird eine bestmögliche mechanische Stabilität bei gleichzeitiger Vakuumdichtigkeit ermöglicht.

Es zeigte sich, dass diese Zellen der 3. Generation keine Einbrennzeit benötigen, da die bereits vor dem Einbau angespitzten Elektroden ihre Form behalten. Die Stabilität der Elektroden wurde über viele Stunden kontinuierlichen Betriebs bei sehr hohen Stromstärken sichergestellt. Hierbei wurde das 5- bis 1.000-Fache der für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen notwendigen Stromstärke verwendet. Eine Entladungszelle der 3. Generation ist im Folgenden dargestellt:

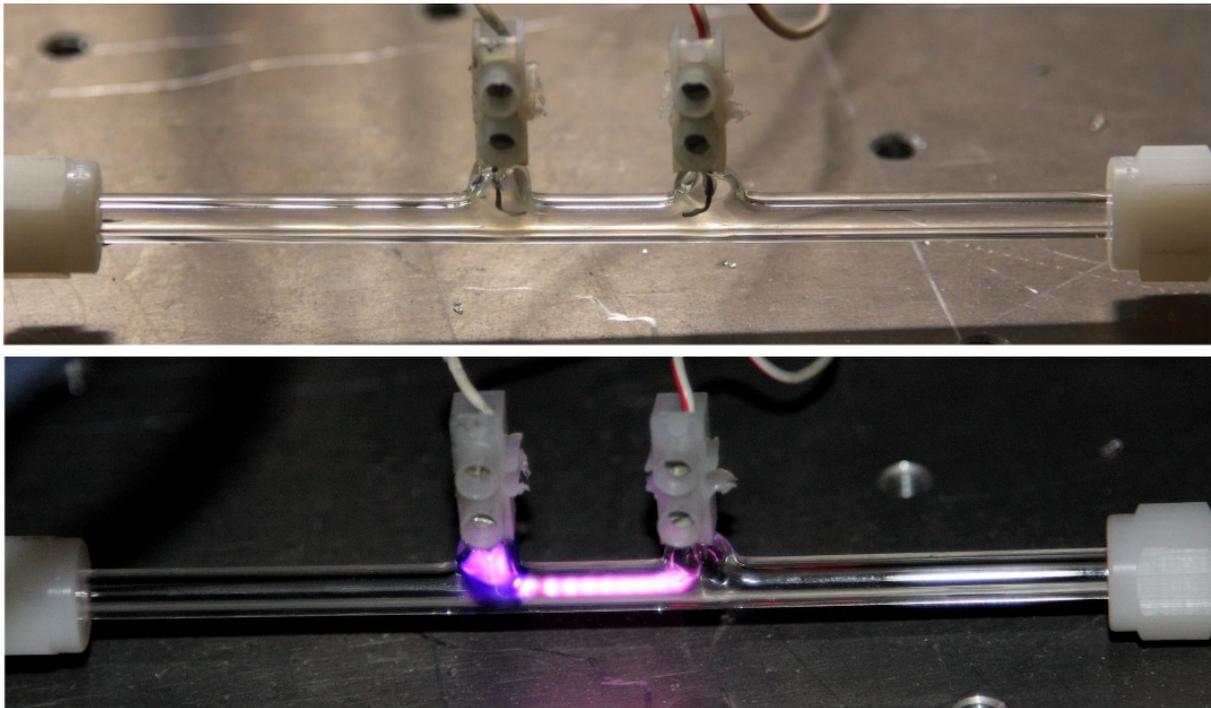


Abb. 4.5: Entladungszelle der 3. Generation mit eingeschmolzenen Wolfram-Elektroden (oben ohne und unten mit Entladung)

Mit dieser speziellen Bauform wurde nun eine Entladungszelle konstruiert, die sowohl thermisch als auch mechanisch belastbar ist und außerdem aufgrund der Wolframelektroden über die notwendige Langlebigkeit verfügt.

4.3.4 Untersuchungen zur Charakterisierung der Entladung

Für einen optimalen Betrieb der Zelle ist es nötig, verschiedene Parameter wie Stromfluss oder Druck in der Zelle zu optimieren. Ziel ist es hierbei, eine kontinuierliche Entladung zu erzeugen, die sicher zu einer quantitativen Oxidation der Kohlenwasserstoffe führt. Zugleich sollte der für diese Bedingungen notwendige Stromfluss minimiert werden, um sowohl die Energieeffizienz zu erhöhen als auch die thermische Belastung der Zelle und der Elektroden so gering wie möglich zu halten. Daher wurden weitere Messungen durchgeführt, die in diesem Abschnitt erläutert werden.

Wie sich dabei zeigte, ist es für die Effizienz der Entladungszelle von entscheidender Bedeutung, dass die Entladung kontinuierlich stattfindet. Kommt es zu einer diskontinuierlichen (flackernden) Entladung, ist weder eine vollständige noch eine gleichbleibende Oxidation der Edukte möglich. Dies wird im folgenden Ausschnitt einer Messung deutlich:

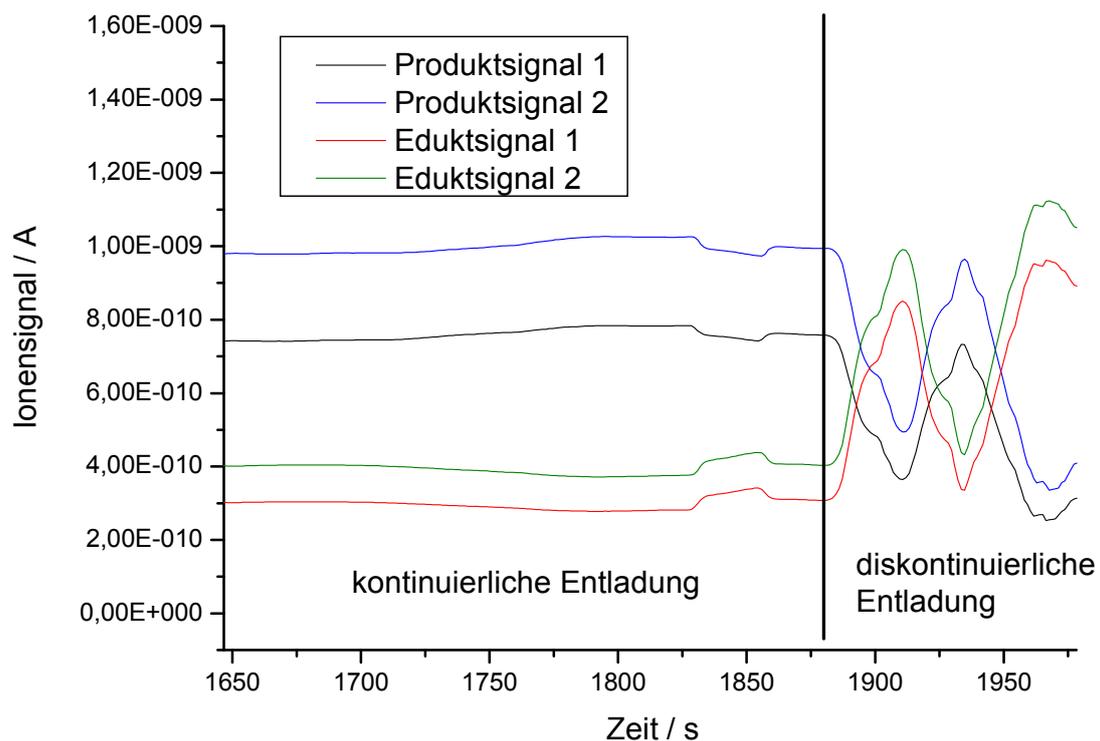


Abb. 4.6: Ausschnitt einer Messung mit kontinuierlicher Glimmentladung bis 1.880 Sekunden, anschließend läuft die Entladung diskontinuierlich ab

Wie in dem oben gezeigten Ausschnitt einer Messung zu sehen ist, stehen die Edukt- und Produktkonzentrationen bis 1.880 Sekunden in einem konstanten Verhältnis. Bei 1.880 Sekunden wurde der Stromfluss durch die Zelle so weit abgesenkt, dass die Entladung nur mehr flackernd verlief. Im Spektrum ist daraufhin eine deutliche Reaktion der Konzentrationsverhältnisse erkennbar. Aufgrund der starken Schwankungen der Signale ist mit der diskontinuierlichen Glimmentladung keine Konzentrationsbestimmung einer Spezies mehr möglich. Ein quantitativer Umsatz der Schwefelkohlenwasserstoffe zu SO_2 kann somit unter diesen Bedingungen keinesfalls mehr erfolgen.

Im nächsten Schritt wurden daher Messungen durchgeführt, um bei verschiedenen Drücken den minimalen Entladungsstrom zu finden, der für eine kontinuierliche Entladung prinzipiell notwendig ist. Dazu wurde der Druck in kleinen Schritten erhöht. Bei jedem Druck wurde der Stromfluss durch die Zelle so weit erhöht, bis eine kontinuierliche Entladung gerade zustande kam. Das daraus resultierende Druck-Strom-Diagramm ist im Folgenden dargestellt:

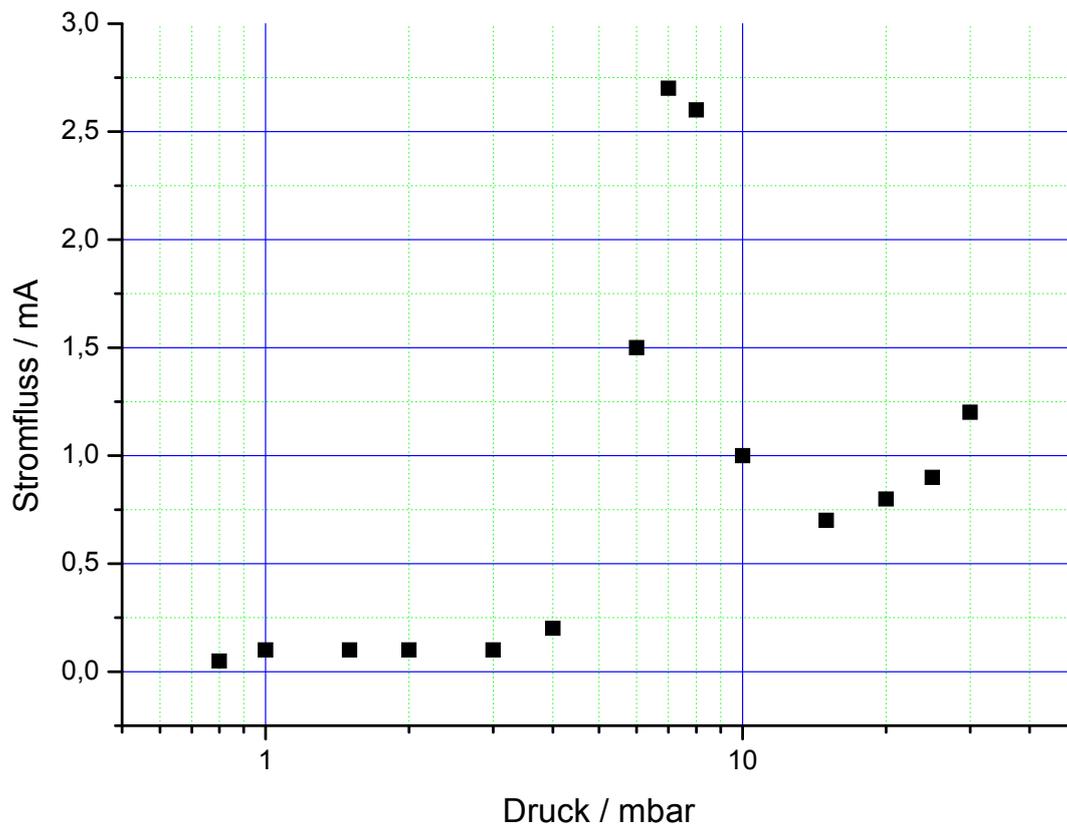


Abb. 4.7: Zusammenhang von Druck und minimalem Entladungsstrom für eine kontinuierliche Entladung in der Zelle.

Die obenstehende Messung wurde für einen Druckbereich zwischen 0,8 und 30 mbar aufgenommen. Unterhalb dieses Drucks ist eine Glimmentladung aufgrund der geringen Teilchendichte nicht mehr möglich und oberhalb des dargestellten Bereichs findet wegen der geringen freien Weglänge der Moleküle keine Glimmentladung, sondern lediglich eine diskontinuierliche Bogenentladung statt.

In der dargestellten Grafik erkennt man deutlich zwei Bereiche der Glimmentladung. Zwischen 0,8 und 3 mbar findet eine kontinuierliche Entladung bereits bei sehr geringen Stromstärken von weniger als 0,2 mA statt. Zwischen 3 und 10 mbar steigt die für eine kontinuierliche Entladung notwendige minimale Stromstärke stark auf über 2,5 mA an. Im Bereich zwischen 10 und 30 mbar schließlich sinkt diese wieder und pendelt sich auf Werte um 1 mA ein. Man kann also klar erkennen, dass der Betrieb der Zelle mit möglichst geringer thermischer und energetischer Belastung am besten im Druckbereich zwischen 0,8 und 3 mbar funktioniert. Der Gaseinlass eines Messgerätes ist entsprechend zu gestalten.

4.4 Nachweis der Totaloxidation verschiedener Schwefelkohlenwasserstoffe

In Kapitel 4.3 wurde zunächst die schrittweise Entwicklung der Entladungszelle erläutert. Danach wurde die Entladungszelle nach ihren plasmaphysikalischen Parametern charakterisiert, wobei sich die Messungen in Kapitel 4.3.4 dabei nur auf eine kontinuierliche Funktion der Zelle beziehen. Ein Nachweis ihrer Fähigkeit, verschiedenste schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe selektiv und quantitativ zu Schwefeldioxid zu oxidieren, steht freilich noch aus. Dieser soll im folgenden Kapitel erbracht werden.

Hierzu wurde die Oxidation mittels Entladungszelle mit der etablierten Methode der Oxidation im Hochtemperaturofen verglichen. Dafür wurden zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet, welche im Folgenden skizziert sind. Abb. 4.8 zeigt den Aufbau für die Versuche zur thermischen Oxidation im Ofen:

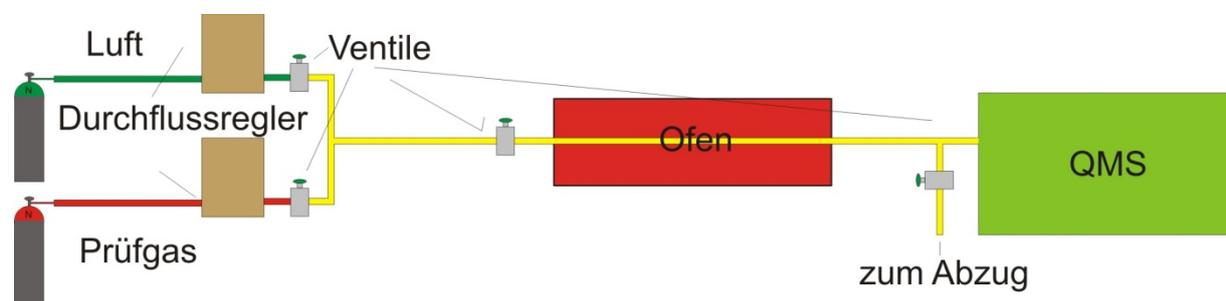


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau der Messanordnung zur Oxidation mittels Hochtemperaturofen

Die zu testende Substanz wird in Form eines Prüfgases in einer bestimmten Konzentration der Gasflasche entnommen und mit Luft verdünnt. Durch den Einsatz zweier Durchflussregler ist es dabei möglich, die Konzentration der Testsubstanz im Gasstrom exakt einzustellen. Das so definierte Gasgemisch wird dann durch einen Hochtemperaturofen geleitet, welcher bis zu 900 °C beheizt werden kann. Anschließend wird das Gasgemisch zum Massenspektrometer geleitet und überschüssiges Gas im Abzug entsorgt. Bei dem Spektrometer handelt es sich um das QMS 200 „Prisma“ der Firma Pfeiffer Vakuum, ein Quadrupolmassenspektrometer mit einem Massenbereich bis 100 amu. Für die Vergleichsmessungen mit der Entladungszelle wurde dann der Messaufbau leicht abgewandelt:

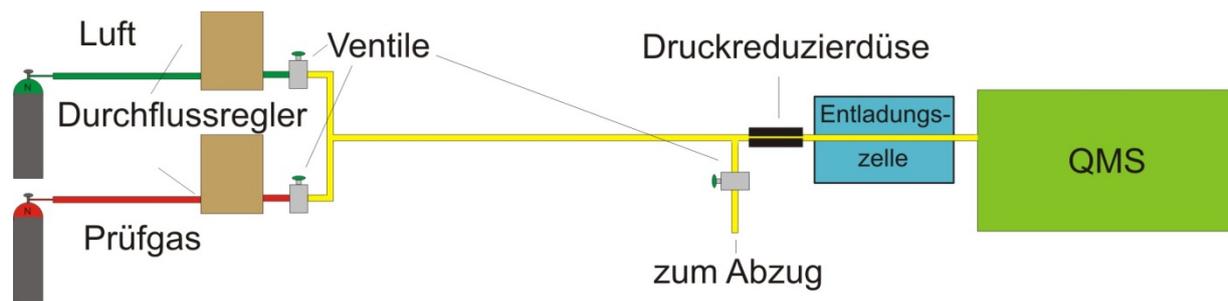


Abb. 4.9: Skizze des Messaufbaus zur Messung der Oxidation mit Hilfe der Entladungszelle

Bei dieser Anordnung wird das Gasgemisch auf dieselbe Weise erzeugt wie bei der Messung mit dem Hochtemperaturofen, anschließend wird jedoch ein Teil des Gasgemisches durch die Druckreduzierdüse geleitet, wodurch der Druck auf ca. 1 mbar gesenkt wird. Bei diesem Druck wird das Gas durch die Entladungszelle und anschließend in das Massenspektrometer geleitet. Hier werden wiederum die Edukt- und Produktkonzentrationen bei verschiedenen Betriebszuständen überwacht.

4.4.1 Messung von Schwefelwasserstoff

Als erste Testsubstanz wurde Schwefelwasserstoff vermessen. Dieser hat den Vorteil, dass er bei Raumtemperatur gasförmig vorliegt und leicht als Prüfgas in einer definierten Konzentration verfügbar ist. In diesem Fall wurde ein Prüfgas mit 1000 ppm H_2S in Stickstoff verwendet.

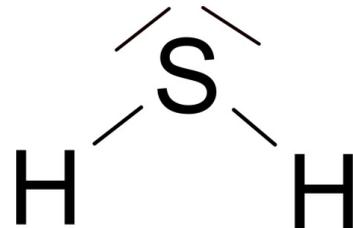


Abb. 4.10: Struktur von Schwefelwasserstoff

Zunächst wurden Massenspektren des Eduktgases (Schwefelwasserstoff) und des zu erwartenden Produktes (Schwefeldioxid) gemessen, um geeignete Massen für die Überwachung der Edukt- und Produktkonzentrationen zu finden. Hierbei kamen jeweils fertige Prüfgase aus der Flasche mit 1000 ppm SO_2 und 1000 ppm H_2S zum Einsatz. Das Massenspektrum von Schwefeldioxid ist nachfolgend dargestellt:

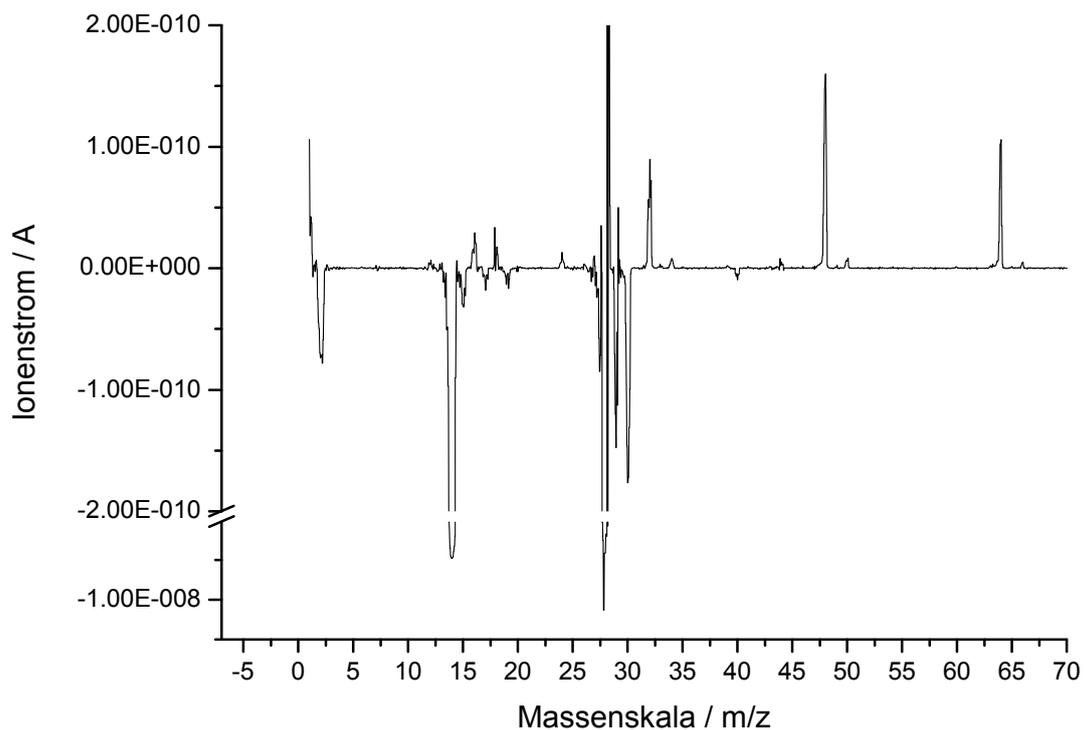


Abb. 4.11: Differenzmassenspektrum von 1000 ppm SO_2 in Stickstoff

Das Spektrum wurde zur besseren Übersichtlichkeit als Differenzspektrum aufgenommen. Das heißt, von dem aufgenommenen Spektrum von 1000 ppm SO_2 in Stickstoff wurde ein Massenspektrum von reinem Stickstoff abgezogen, weshalb die Massensignale bei 14 und 28 auch negativ sind. Dies ermöglicht einen besseren Überblick über die gesuchten Massen, da alle Hintergrundsignale und gerätespezifische Artefakte so durch die Differenzbildung entfallen. Im vorliegenden Spektrum sind deutlich die zu erwartenden Signale bei den Massen 32, 48 und 64 zu erkennen, welche den Ionen S^+ , SO^+ sowie SO_2^+ entsprechen. Außerdem sind die Isotopensignale bei den Massen 34, 50 und 66 zu erkennen, welche durch die Isotopen ^{34}S und ^{18}O hervorgerufen werden. Da Sauerstoff, welcher im späteren Gasgemisch in Konzentrationen von einigen Prozent zu erwarten ist, massengleich mit dem Schwefelatom ist, eignet sich das Signal der Masse 32 nicht zur Bestimmung der SO_2 -Konzentration. Die Signale bei Masse 48 bzw. 64 scheinen hingegen sehr gut geeignet und werden in den folgenden Messungen als Massensignale für das Verbrennungsprodukt Schwefeldioxid eingesetzt.

Nun gilt es, auch für die Konzentrationsüberwachung des Eduktes Schwefelwasserstoff geeignete Massen zu finden. Hierzu wurde nach derselben Vorgehensweise ein Differenzmassenspektrum aufgenommen:

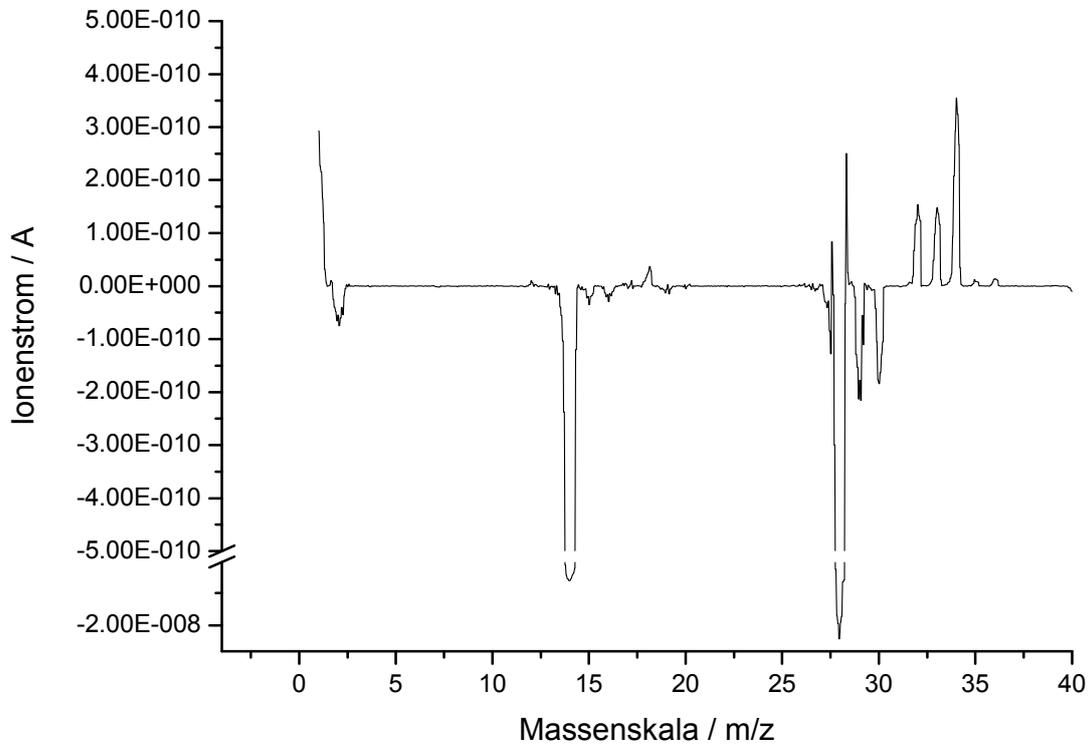


Abb. 4.12: Differenzmassenspektrum von 1000 ppm H_2S in Stickstoff

Im abgebildeten Spektrum sieht man deutlich die Signale bei den Massen 32, 33 und 34, welche den Ionen S^+ , HS^+ und H_2S^+ zuzuordnen sind. Wie schon beschrieben, eignet sich die Masse 32 nicht zur Überwachung der Schwefelverbindungen. Neben einer Störung durch das Massensignal des Sauerstoffs bei Masse 32 ist evtl. mit Störungen durch die Isotopensignale des Sauerstoffs zu rechnen. Das Isotop ^{17}O kommt in einer natürlichen Häufigkeit von 0,038 %, das Isotop ^{18}O mit 0,2 % vor. Bei einem typischen Sauerstoffgehalt von z. B. 10 Vol.-% entspricht dies immerhin ungefähren Konzentrationen von 38 ppm für $^{16}O^{17}O$ mit Masse 33 und 200 ppm bei Masse 34 durch $^{16}O^{18}O$. Während eine Störung von 38 ppm bei mehreren hundert ppm H_2S noch zu relativ kleinen Messfehlern führen würde, entspricht das Ionensignal von 200 ppm $^{16}O^{18}O$ bereits einer massiven Störung, insbesondere da die Sauerstoffkonzentration während der Messungen stark schwankt. Um diese theoretischen Überlegungen in der Praxis zu untersuchen, wurde ein Verlaufsspektrum der Massen 33 und 34 aufgenommen. Dabei wurde wie auch bei den späteren Versuchen eine unterschiedliche

H₂S-Konzentration durch eine unterschiedlich starke Verdünnung mit Luft (und damit einer unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration im Probegas) erreicht.

Die Messung ist im Folgenden dargestellt:

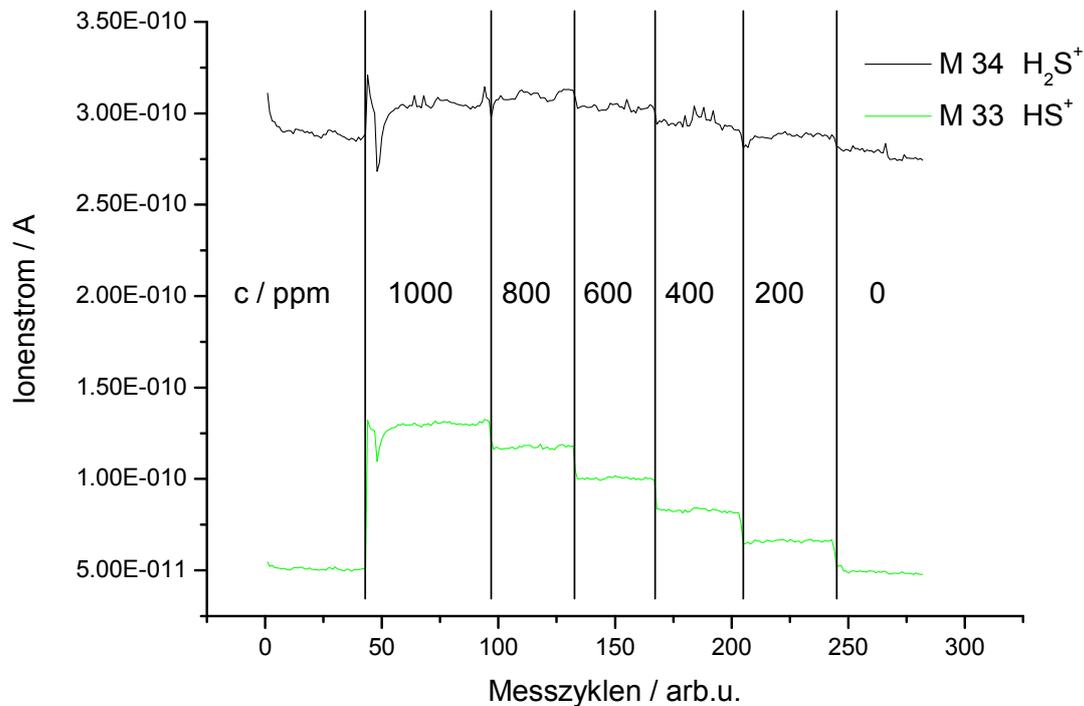


Abb. 4.13: Signalverlauf der Massen 33 und 34 bei unterschiedlichen Konzentrationen von Luft und H₂S

In dieser Messung wurden die Integrale der Massensignale 33 und 34 gegen die Messzyklen, d. h. gegen die Zeit, aufgetragen. Ein Messzyklus kann dabei folgendermaßen beschrieben werden: Da das Quadrupolspektrometer bauartbedingt immer nur eine Masse selektiv detektieren kann, werden die zu messenden Massen nacheinander für einen Zeitraum von 0,5 Sekunden detektiert und der Mittelwert des Ionenstroms für diesen berechnet. Nach Detektion aller eingestellten Massen ist ein Messzyklus abgeschlossen und die Werte werden in der Messung aufgetragen. Die Konzentration von H₂S wurde bei diesem Vorgehen schrittweise von 1000 ppm auf 0 ppm verringert, wobei die Verringerung der Konzentration durch eine Verdünnung des Prüfgases mit Luft erreicht wurde. Während also bei 1000 ppm keine Luft zur Verdünnung eingesetzt wurde und damit die Sauerstoffkonzentration im Gasgemisch vernachlässigbar gering war, steigerte sich diese schrittweise bis auf 20,5 Vol.-%, was der reinen synthetischen Luft entspricht, welche im letzten Messpunkt eingesetzt wurde. Betrachtet man nun die beiden Messkurven, fällt ein deutlicher Unterschied

auf. Das Signal der Masse 34 zeigt zwar eine gewisse Reaktion auf die Änderung der Schwefelwasserstoffkonzentration, diese fällt jedoch relativ gering aus. Zudem sind die statistischen Schwankungen sehr stark ausgeprägt, was auf eine massive Störung durch das Massensignal des Sauerstoffisotops schließen lässt. Die Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration wird dabei zum großen Teil durch den Anstieg der Sauerstoffkonzentration und damit des Sauerstoffisotopensignals mit Masse 34 ausgeglichen. Das Signal der Masse 33 weist dagegen ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf. Aufgrund der viel kleineren Störung durch den Sauerstoffanteil im Gasgemisch kann man hier einen sehr deutlichen Zusammenhang zwischen der Signalhöhe und der Konzentration von Schwefelwasserstoff im Gasgemisch erkennen. Die Messung bestätigt also die zuvor getroffenen Vermutungen und zeigt, dass sich die Masse 33 am besten zur Überwachung der Schwefelwasserstoffkonzentration eignet. Daher wird diese im Folgenden auch zu den entsprechenden Messungen herangezogen.

Da die optimalen Massen zur Überwachung von H_2S und SO_2 nun gefunden sind, wird im ersten Schritt eine Messung zur Oxidation von H_2S im Hochtemperaturofen durchgeführt. Hierzu wird ein je zur Hälfte aus synthetischer Luft und Prüfgas (1000 ppm H_2S in Stickstoff) bestehendes Gemisch verwendet und die Temperatur im Ofen schrittweise erhöht. Diese Messung ist in Abb. 4.14 dargestellt:

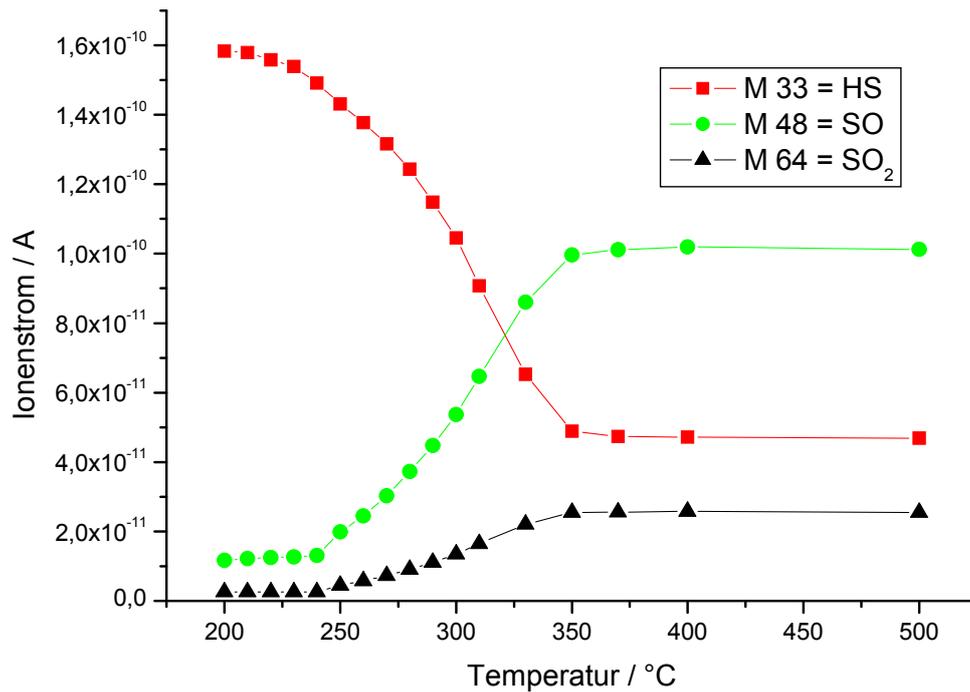


Abb. 4.14: Messung der Totaloxidation von Schwefelwasserstoff im Hochtemperaturofen

Zunächst beträgt die Temperatur im Ofen 200 °C. Dies entspricht der Temperatur des gesamten Gaseinlasses, da dieser zur Vermeidung von Adsorptionseffekten beheizt ist. Die Temperatur wird nun schrittweise um je 10 °C erhöht. Bei einer Temperatur von ca. 250 °C erkennt man zum ersten Mal eine Zunahme der SO₂-Konzentration und eine korrespondierende Abnahme der Konzentration von H₂S. Von nun an steigt mit jeder Temperaturerhöhung der Umsatz der Oxidationsreaktion bis zu einer Temperatur von 350 °C, ab der sich die Edukt- und Produktkonzentrationen mit steigender Temperatur nicht mehr ändern. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Reaktion ab dieser Temperatur vollständig abläuft. In Abb. 4.15 ist zur Verdeutlichung nochmals der Umsatzgrad gegen die Temperatur aufgetragen:

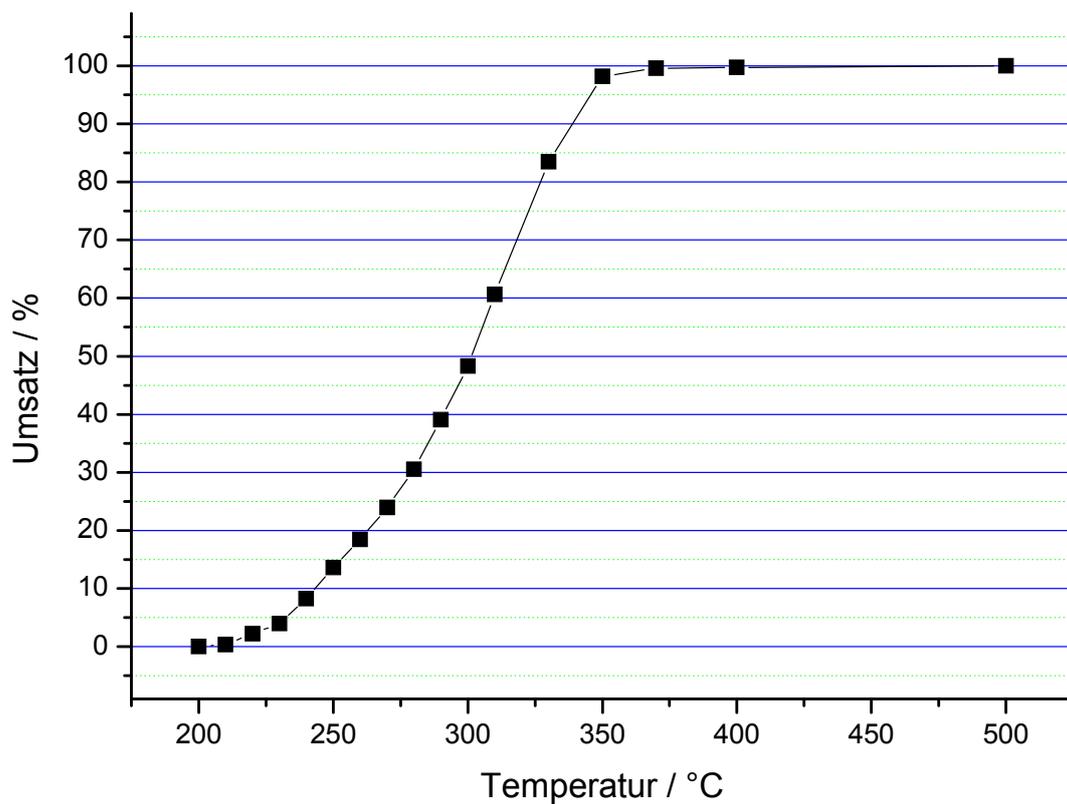


Abb. 4.15: Messung des Umsatzes der Oxidation von Schwefelwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen

In obenstehender Abbildung wird nochmals deutlich, dass der Umsatz zunächst ab ca. 200 °C exponentiell mit der Temperatur steigt, bis er bei ca. 350 °C fast 100 % erreicht. Dieses Verhalten deckt sich mit den Erwartungen, welche sich aus der Arrhenius-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion ergeben. Die Möglichkeit der Oxidation im Ofen ist aber bereits bekannt.⁽²⁷⁾ Stattdessen soll die Möglichkeit der Oxidation in der Entladungszelle untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde der Versuchsaufbau entsprechend abgeändert und statt der Temperatur schrittweise der Stromfluss durch die Entladungszelle gesteigert.

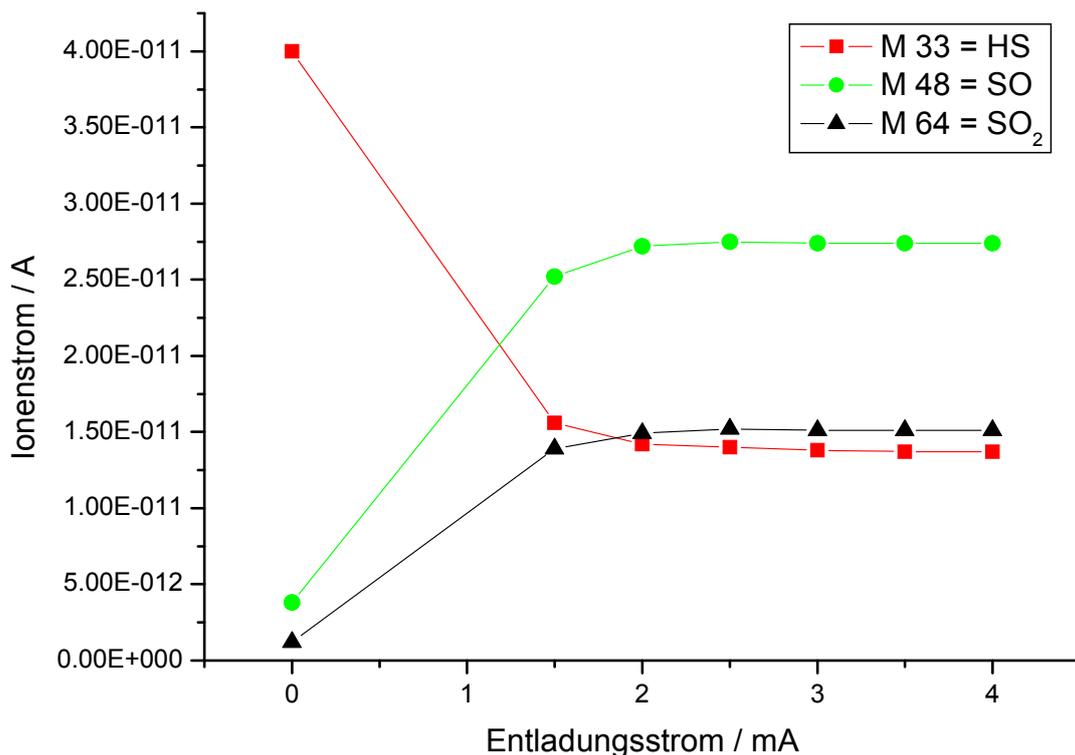


Abb. 4.16: Messung der Totaloxidation von Schwefelwasserstoff im nichtthermischen Plasma

In Abb. 4.16 sind die Integrale der Massen 33, 48 und 64 gegen den Entladungsstrom in der Zelle dargestellt. Beginnend bei 1,5 mA Stromfluss in der Entladungszelle wurde dieser alle 50 Messzyklen um weitere 0,5 mA bis zu einem maximalen Stromfluss von 4 mA gesteigert. Anschließend wurde die Entladungszelle deaktiviert und als Vergleich die Konzentrationen im unbehandelten Gas gemessen. Die Messung wurde mit einem Entladungsstrom von 1,5 mA gestartet, wobei bereits hier ein erheblicher Teil des vorhandenen H₂S zu SO₂ oxidiert wurde. Bei einer Steigerung des Entladungsstroms auf 2 mA sind ein korrespondierender Anstieg der Produktsignale und ein äquivalenter Abfall des Eduktsignals erkennbar. Ab 2 mA jedoch ändern sich die Konzentrationsverhältnisse im Gasgemisch mit zunehmendem Entladungsstrom nicht weiter – ein Zeichen dafür, dass die Oxidationsreaktion vollständig verläuft.

Um zu zeigen, dass die Oxidationsreaktion nicht nur vollständig, sondern auch selektiv zum Produkt SO₂ führt, wurde bei maximalem Entladungsstrom noch ein Massenspektrum aufgenommen. Entsprechend den in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 gezeigten Spektren wurde auch hier ein Differenzspektrum aufgenommen. Hierbei wurde das Massenspektrum bei

ausgeschalteter Entladungszelle von dem Spektrum mit Entladung abgezogen. Das Ergebnis ist nicht folgender Abbildung dargestellt:

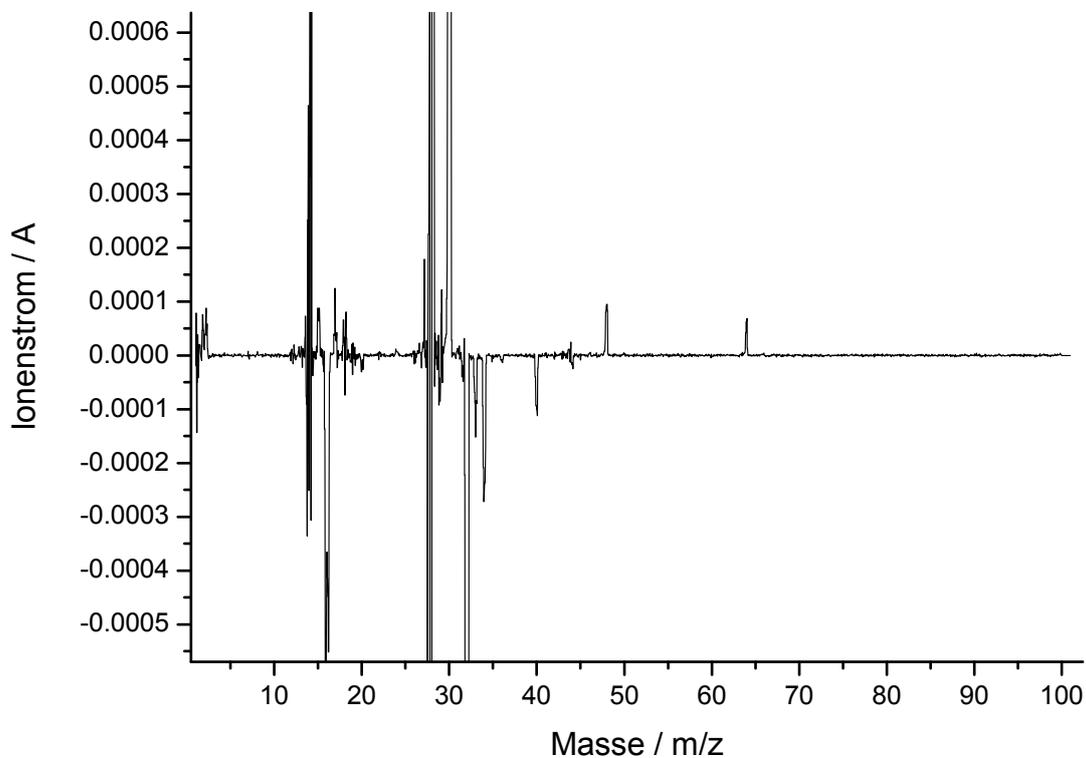


Abb. 4.17: Differenzmassenspektrum der Oxidationsreaktion von H_2S

Deutlich zu erkennen sind die positiven Massensignale bei den Massen 18, 30, 48 und 64, welche die Produkte der Entladung, Wasser, Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid repräsentieren. Im Gegensatz dazu sind die Massen 16, 32, 33 und 34, welche die Sauerstoff- bzw. Schwefelwasserstoffkonzentration widerspiegeln, allesamt negativ. Dies bedeutet, dass die Konzentration dieser Stoffe bei eingeschalteter Entladung geringer war als ohne Entladung, was exakt den Erwartungen entspricht. Der Schwefelwasserstoff wird folglich gemäß Gleichung 4-3 mit Sauerstoff selektiv zu Schwefeldioxid und Wasser oxidiert.



Anderenfalls wären im Massenspektrum weitere Signale der entstandenen Nebenprodukte zu erkennen.

4.4.2 Messung von Carbonylsulfid

Nach den sehr vielversprechenden Resultaten bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff mit der Entladungszelle wurden anschließend weitere schwefelhaltige Substanzen untersucht. Ziel war es hierbei, eine möglichst breite Palette an Stoffgruppen wie Carbonylen, aromatischen Schwefelkohlenwasserstoffen, aliphatischen Sulfiden und Disulfiden und Sulfoxiden zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde jeweils ein typischer Vertreter ausgewählt und untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse sind auf den folgenden Seiten dargestellt.



Abb. 4.18: Struktur von Carbonylsulfid

Zu Beginn wurde die Oxidation von Carbonylsulfid als Vertreter der Stoffgruppe der schwefelhaltigen Carbonyle untersucht. Da diese Substanz bei Raumtemperatur ebenfalls gasförmig ist, konnte der bereits beschriebene Versuchsaufbau verwendet werden. Lediglich das Prüfgas enthielt nun statt Schwefelwasserstoff Carbonylsulfid. Bei den darauffolgenden Messungen wurde als Maß der Eduktkonzentration die Masse 60 (COS^+) verwendet.

Zunächst wurde wieder die Oxidation im Ofen durchgeführt:

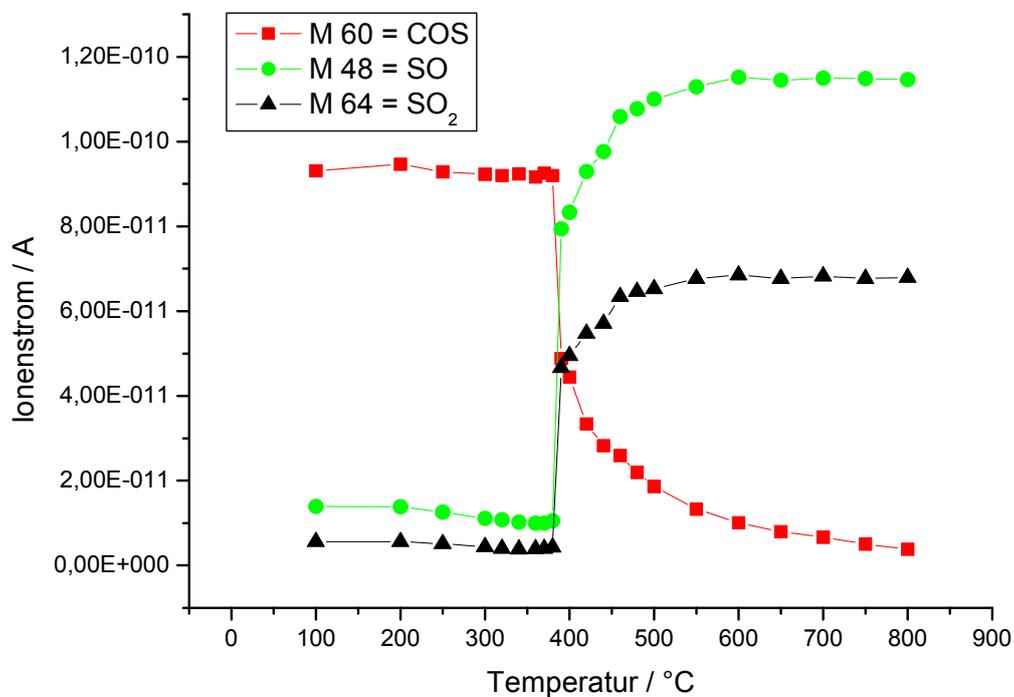


Abb. 4.19: Oxidation von COS im Hochtemperaturofen

Abb. 4.19 zeigt die Untersuchung der thermischen Oxidation von COS. Bis zu einer Temperatur von 400 °C erkennt man keine wesentlichen Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse. Bei höheren Temperaturen setzt dann jedoch schlagartig eine Oxidation mit Abnahme der COS- und gleichzeitiger Zunahme der SO₂-Konzentration ein. Mit der schrittweisen Erhöhung der Temperatur erfolgt auch eine schrittweise Steigerung des Umsatzes der Reaktion. Jedoch ist selbst bei der maximalen Temperatur von 800 °C noch immer kein vollständiger Umsatz zu erkennen, da auch hier noch eine Temperaturerhöhung zu einer korrespondierenden Abnahme der Konzentration an COS führt. Somit wurde gezeigt, dass eine vollständige Oxidation von COS im Ofen nicht möglich ist. Im Anschluss daran wurde die Oxidation mittels der Entladungszelle untersucht:

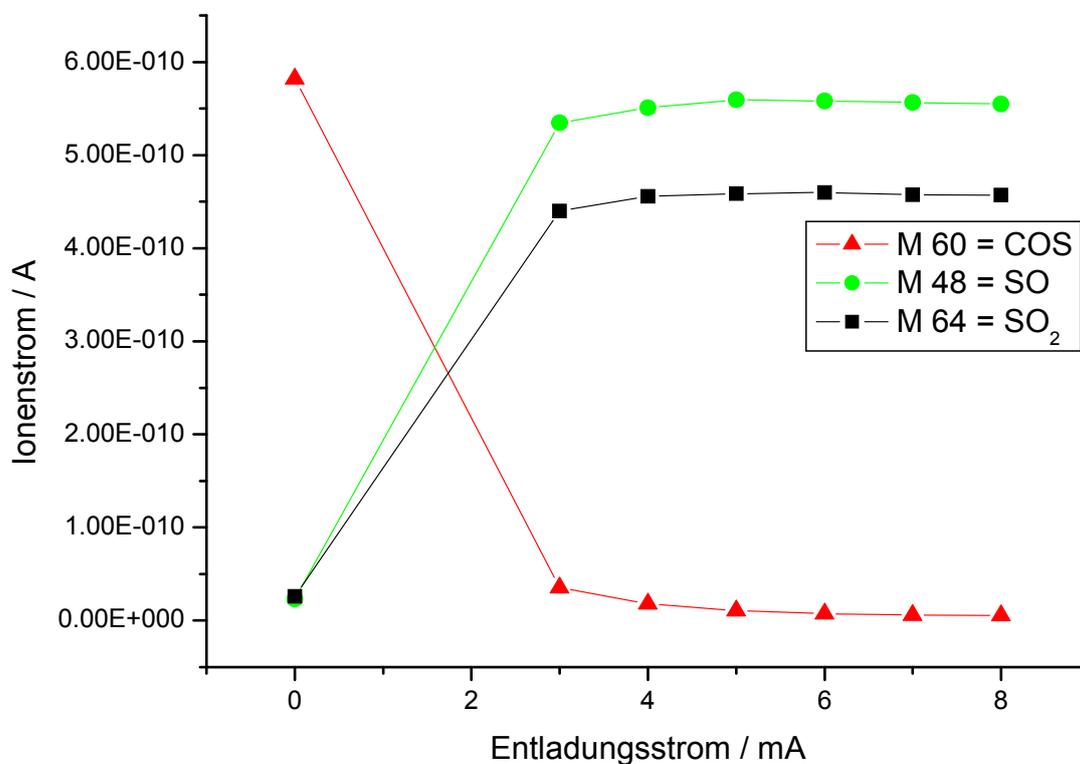


Abb. 4.20: Oxidation von COS im nichtthermischen Plasma

Bei der Oxidation von COS im nichtthermischen Plasma zeigt sich im Vergleich zur Oxidation im Ofen ein anderes Bild. In diesem Fall wurde der Stromfluss in der Entladungszelle schrittweise von 3 auf 8 mA erhöht. Die unregelmäßigen Konzentrationsverläufe zu Beginn der Entladung resultieren aus einem noch nicht konstanten Brennen. Obwohl der Umsatz bei 3 mA schon weit fortgeschritten ist, erkennt man doch

insbesondere bei Masse 60 eine Verringerung der gemessenen Konzentration bei einem korrespondierenden Anstieg des Entladungsstromes, was als sicheres Indiz für einen noch nicht quantitativen Umsatz gewertet werden kann. Ab 6 mA jedoch folgt aus einer weiteren Erhöhung des Entladungsstromes keine weitere Erhöhung des Umsatzes. Daher kann von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden. Um in diesem Fall neben dem Umsatz auch die Selektivität der Reaktion zu bestätigen, wurde wiederum ein Differenzmassenspektrum der Gaszusammensetzung mit und ohne Entladung aufgenommen:

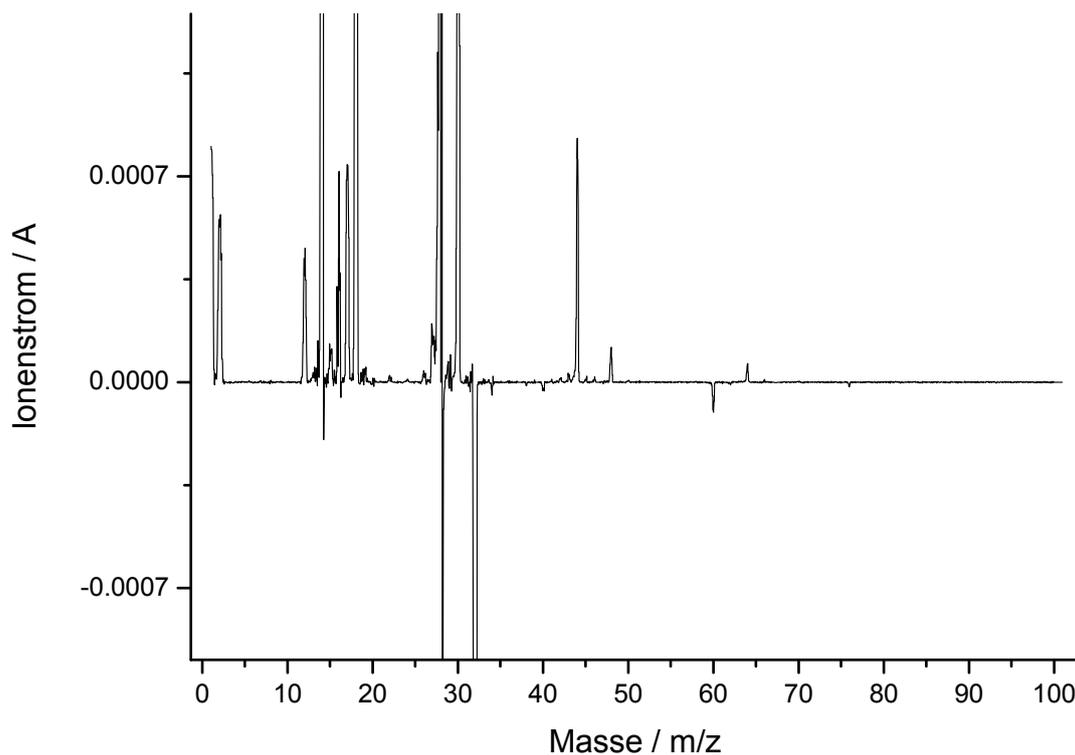


Abb. 4.21: Differenzmassenspektrum von COS

In dem Massenspektrum erkennt man die negativen Signale bei den Massen 16, 32 und 60. Es zeigt, wie erwartet, eine Abnahme der Sauerstoff- und COS-Konzentration bei Aktivierung der Entladung. Dagegen sind auch positive Signale bei den Massen 44, 48 und 64 zu erkennen. Dies weist auf erhöhte Konzentrationen von CO_2 und SO_2 hin. Beides ist bei einer idealen Oxidationsreaktion zu erwarten. Folglich gelingt die auf thermischem Wege nicht quantitativ durchführbare Oxidation von Carbonylsulfid durch den Einsatz des nichtthermischen Plasmas vollständig. Zudem konnte durch das Differenzmassenspektrum die Selektivität der Oxidation des Schwefels zu SO_2 nachgewiesen werden. Es zeigt sich jedoch auch, dass eine vollständige Oxidation von COS deutlich energieaufwändiger ist als

beispielsweise die Oxidation von H_2S . Da dieses Verhalten nicht vorhersagbar ist, erscheint es geboten, das Oxidationsverhalten einer möglichst breiten Palette an schwefelhaltigen Verbindungen mittels der Entladungszelle zu untersuchen.

4.4.3 Oxidation von DMSO

Im nächsten Schritt wurde die Oxidation von Dimethylsulfoxid als Vertreter der Stoffgruppe der Sulfoxiden untersucht. Auch hier wurde – in bereits bekannter Weise – die Oxidation im Ofen und im nichtthermischen Plasma vergleichend untersucht. Da DMSO wie auch die folgenden Substanzen bei Raumtemperatur nicht flüssig sind, musste der

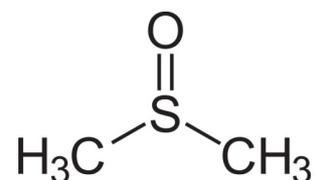


Abb. 4.22: Struktur von Dimethylsulfoxid

Versuchsaufbau leicht abgeändert werden. Der veränderte Aufbau ist im Folgenden skizziert:

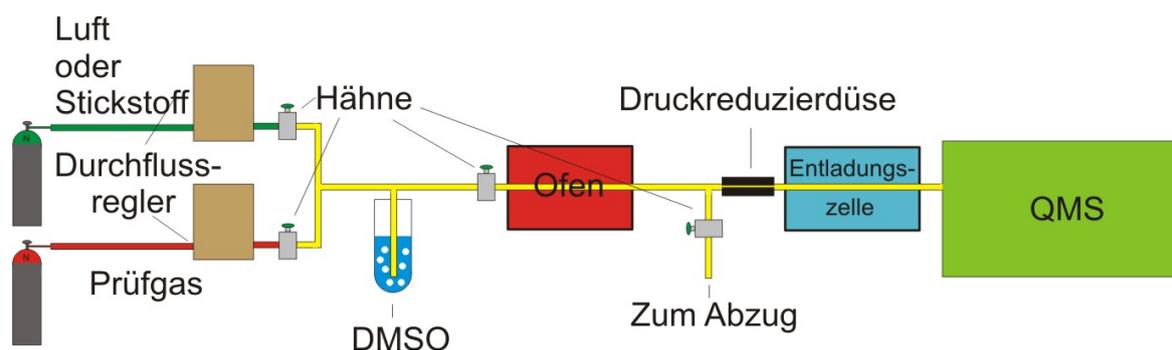


Abb. 4.23: Versuchsanordnung zur Messung von DMSO und anderen flüssigen Schwefelkohlenwasserstoffen

In dieser Anordnung wird das Trägergas, bei den folgenden Messungen also synthetische Luft, durch die Testsubstanz (DMSO) geleitet. Je nach Dampfdruck der Substanz wird diese nach Bedarf noch erwärmt, bis eine ausreichende Konzentration im Gasstrom zur Verfügung steht. Anschließend wird mit dem Gas in bekannter Weise verfahren und eine Oxidation entweder thermisch im Ofen oder mittels des nichtthermischen Plasmas in der Entladungszelle oxidiert und anschließend analysiert. Sämtliche Rohrleitungen sind hierbei zur Vermeidung von Rekondensationen auf 200 °C beheizt.

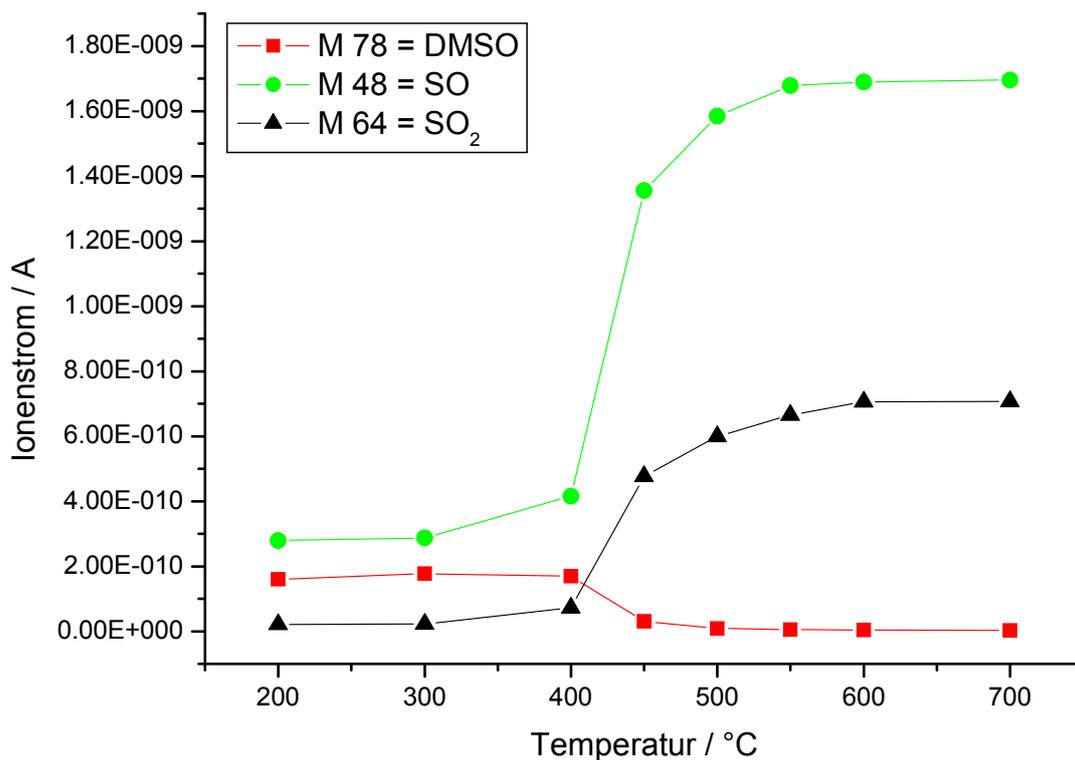


Abb. 4.24: Oxidation von DMSO im Hochtemperaturofen

In Abb. 4.24 ist die Oxidation von DMSO im Hochtemperaturofen dargestellt. Da die gesamte Apparatur bei diesem Experiment beheizt war, beginnt die Messung erst bei 200°C. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 300 °C ist jedoch noch kein nennenswerter Umsatz zu erkennen. Erst bei 400 °C tritt eine erste Veränderung der Konzentrationen auf, was auf eine beginnende Oxidationsreaktion hinweist. Bei den folgenden Temperaturerhöhungen ist jeweils eine korrespondierende Erhöhung der Signalintensität der Massen 48 bzw. 64, also eine Erhöhung der SO₂-Konzentration, bzw. eine entsprechende Abnahme der Signalintensität bei Masse 78 und damit eine Verringerung der DMSO-Konzentration zu beobachten.

Die Temperatur wurde schrittweise bis auf 700 °C erhöht. Hier scheint ein vollständiger Umsatz erreicht zu sein, da bei einer Temperaturerhöhung von 600 °C auf 700 °C keine wesentliche Änderung der Signalintensitäten zu beobachten war. Das gesamte DMSO ist damit oxidiert. Im Vergleich hierzu wurde nun auch die Oxidation mittels des nichtthermischen Plasmas untersucht:

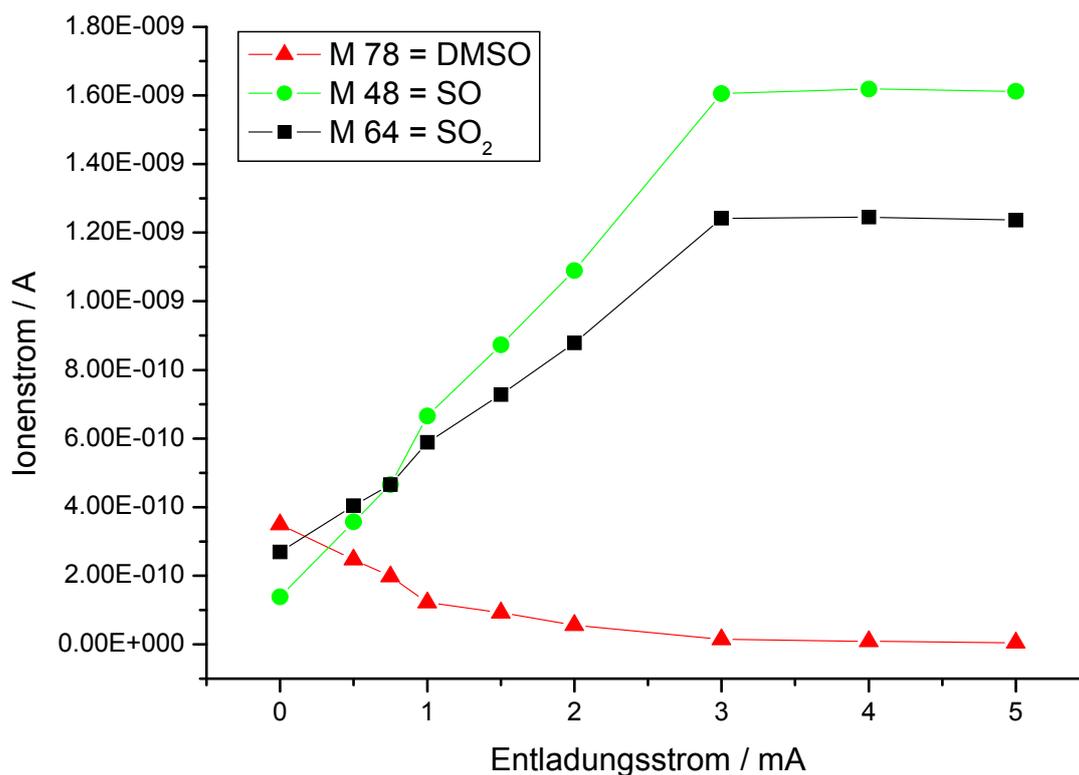


Abb. 4.25: Oxidation von DMSO mittels der Entladungszelle

Auch die Messung in der Entladungszelle verläuft nach dem bekannten Muster. Die Edukt- und Produktkonzentrationen werden bei steigendem Entladungsstrom untersucht. Man erkennt hier deutlich über einen weiten Bereich ein mit dem Entladungsstrom korrespondierendes Verhalten des Gasmisches. Die Konzentration an DMSO nimmt stufenweise ab, während gleichzeitig die SO₂-Konzentration zunimmt. Dieses Verhalten hält bis zu einem Strom von 3 mA an. Danach bleiben die Konzentrationen konstant, da die Oxidation vollständig ist. Es kann hiermit also gezeigt werden, dass auch Sulfoxide quantitativ mit der Entladungszelle oxidiert werden können. Auffällig ist jedoch, dass das Signal von Masse 48 stärker zu steigen scheint als das der Masse 64 und es so bei einem Entladungsstrom von ca. 0,5 mA zu einer Überschneidung der Signalverläufe kommt. Dieses Phänomen entsteht dadurch, dass auch Fragmentationen des DMSO die Masse 64 aufweisen und das Massensignal somit die Summe des Mutterions SO₂ und des DMSO-Fragments wiedergibt.

4.4.4 Oxidation von Thiophen

Im nächsten Schritt sollte die Oxidation von aromatischen Schwefelkohlenwasserstoffen untersucht werden. Hierzu wurde als Modellsubstanz zunächst Thiophen ausgewählt, da es verhältnismäßig ungiftig ist und eine Masse kleiner 100 amu besitzt, so dass auch das Mutterionensignal mit dem QMS noch detektierbar ist. Wie bei den vorangegangenen Messungen wurde auch hier zunächst die Oxidation im Ofen untersucht. Da Thiophen bei Raumtemperatur flüssig ist, erfolgte der Versuchsaufbau analog dem zur Messung von DMSO.

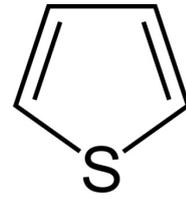


Abb. 4.26: Struktur von Thiophen

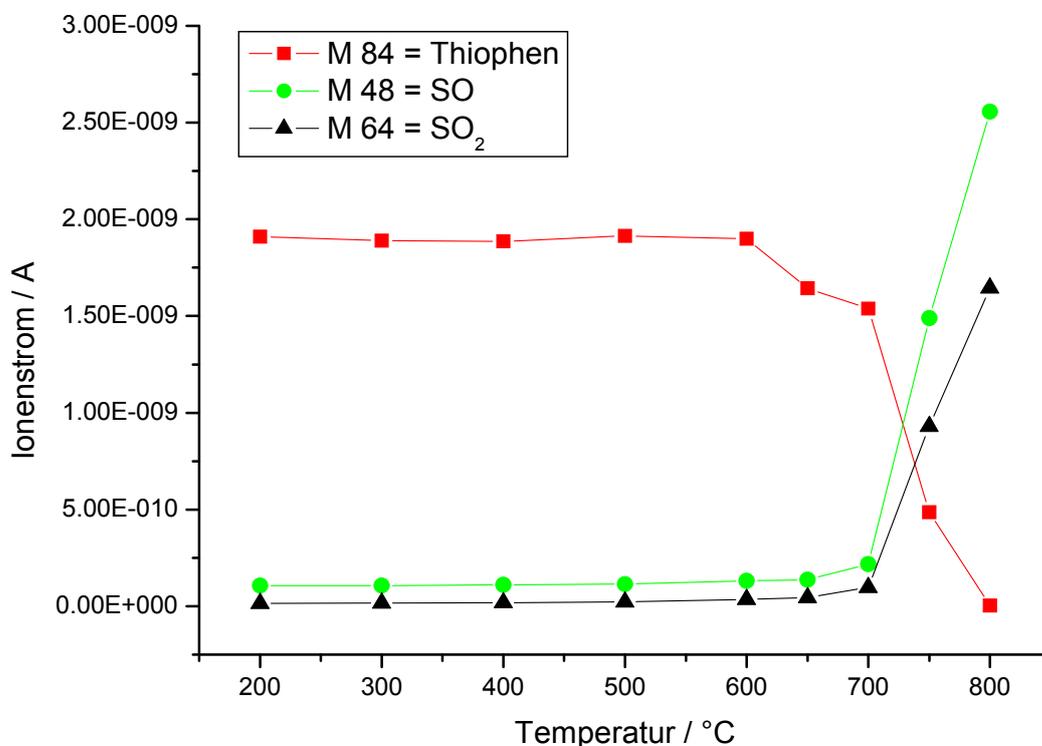


Abb. 4.27: Oxidation von Thiophen im Ofen

In dieser Messung wurden neben den bekannten Massen 48 und 64 als Maß für SO₂ noch die Masse 84 als Maß für die Thiophenkonzentration überwacht. Bis zu einer relativ hohen Temperatur von 600 °C zeigten sich keine nennenswerten Veränderungen der gemessenen Konzentrationen. Es findet also keine Oxidation statt, was vermutlich der relativ hohen chemischen und vor allem thermischen Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe geschuldet ist. Erst oberhalb von 600 °C zeigen sich erste Anstiege der SO₂-Konzentration und damit eine messbare Oxidation des Thiophens. Jedoch selbst bei der maximal möglichen

Temperatur von 900 °C scheint der Umsatz noch nicht vollständig zu sein, da bei einer Temperaturerhöhung von 750 °C auf 800 °C immer noch ein Anstieg der Produktkonzentrationen beobachtet wird. Eine quantitative thermische Totaloxidation des Thiophens scheint bei diesen Temperaturen also nicht möglich zu sein. Anschließend wurde nun die Oxidation mittels der Entladungszelle untersucht:

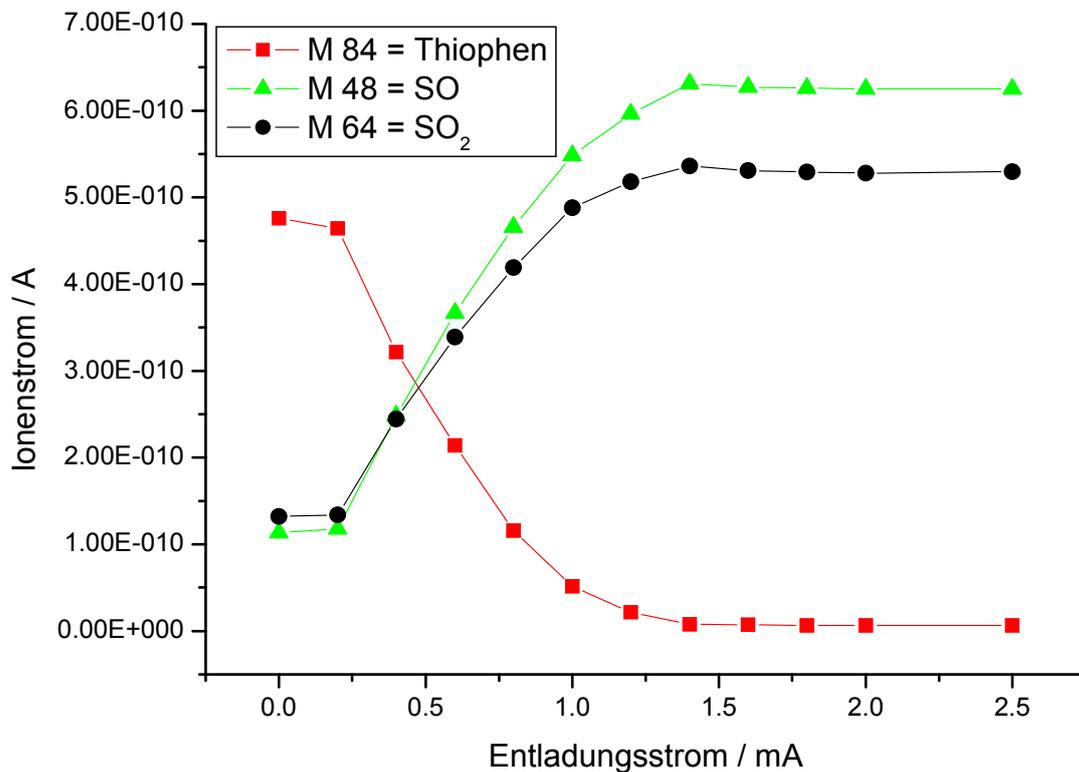


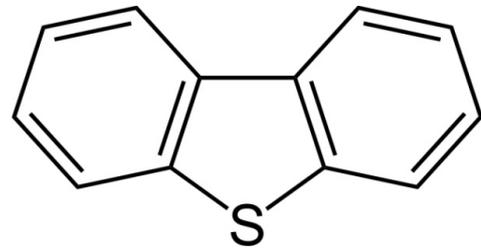
Abb. 4.28: Oxidation von Thiophen im nichtthermischen Plasma

Im Vergleich zur Messung mit dem Ofen ergab sich beim Einsatz der Entladungszelle ein gänzlich anderes Bild. Während das Thiophen eine sehr hohe Stabilität gegenüber thermischer Oxidation zeigte, reichten im Plasma bereits verhältnismäßig kleine Ströme, um eine Oxidation zu erreichen. Bereits bei 0,25 mA zeigen sich Anzeichen einer Oxidationsreaktion und schon ab 1,5 mA scheint die Oxidation quantitativ zu verlaufen, da ab hier keine Erhöhung der SO₂-Konzentration bei einer weiteren Steigerung des Entladungsstroms festgestellt werden kann. Hier wird besonders deutlich, dass die thermische Oxidation offensichtlich nach weitgehend anderen Prinzipien abläuft als die Oxidation im nichtthermischen Plasma. Auch wenn die Aufklärung dieser Reaktionswege nicht Ziel und Teil dieser Arbeit sein soll, bestätigt auch diese Messung die bei der Oxidation von COS

gemachte Beobachtung, dass die Oxidation mittels Entladungszelle der thermischen Oxidation überlegen zu sein scheint.

4.4.5 Oxidation von Dibenzothiophen

Nach den ermutigenden Ergebnissen der Untersuchung von Thiophen sollte im Folgenden Dibenzothiophen als ein Vertreter der schwefelhaltigen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Hierbei ergaben sich einige



Änderungen beim Ablauf der Messung. Aufgrund der Molekülmasse von 184 g/mol konnte Dibenzothiophen nicht mehr als Mutterion im Quadrupolspektrometer nachgewiesen werden. Stattdessen konnten lediglich Fragmentionen mit kleinerer Masse als Maß für die Konzentration an Dibenzothiophen herangezogen werden. Da das Fragmentationsverhalten im Massenspektrometer aber konzentrationsunabhängig ist, stellt dies kein Problem dar. Des Weiteren handelt es sich bei Dibenzothiophen um einen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 97 °C. Daher wurde die Substanz in eine beheizbare Zelle eingebracht, durch welche das Trägergas geleitet wurde. Die Zelle wurde vor den Messungen auf 250 °C erwärmt, was zum einen zum Schmelzen des Dibenzothiophens führte und zum anderen für einen ausreichenden Dampfdruck desselben sorgte, so dass eine genügend hohe Konzentration von Dibenzothiophen im Gasstrom für die Untersuchung der Oxidation gegeben war. Der Verlauf der thermischen Oxidation ist im Folgenden dargestellt:

Abb. 4.29: Struktur von Dibenzothiophen

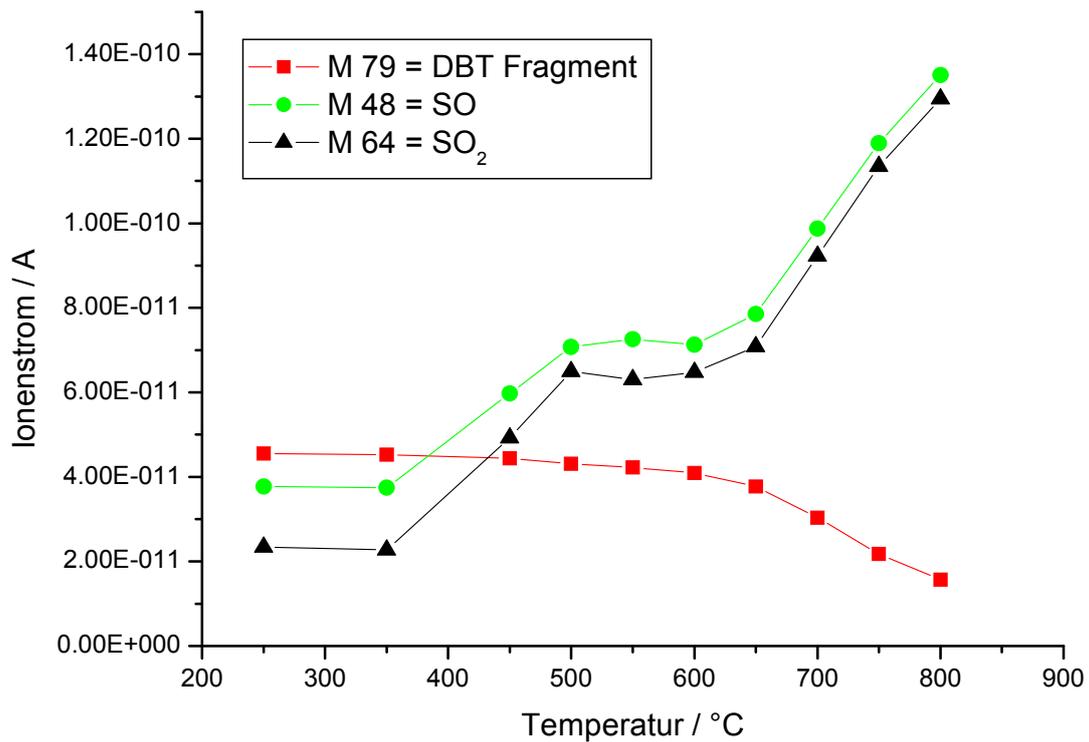


Abb. 4.30: Oxidation von Dibenzothiophen im Ofen

Bei der Messung mit Dibenzothiophen konnte aus bereits erläuterten Gründen das Signal der Muttermasse nicht mit dem QMS verfolgt werden. Stattdessen wurde das Fragmentation mit der Masse 79 verfolgt, um die Eduktkonzentration zu messen. Im Unterschied zu Thiophen setzt hier eine Oxidation bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 450 °C statt erst bei 600 °C ein. Anschließend kann man über den gesamten Temperaturbereich bis zu 800 °C einen nahezu konstanten Anstieg der SO₂-Konzentration bei korrespondierendem Abfall der Konzentration an Dibenzothiophen im Gasgemisch beobachten. Da sich die SO₂-Konzentration bis zum Ende der Messung konstant weiter erhöhte, kann davon ausgegangen werden, dass die Oxidation selbst bei der maximalen Temperatur von 800 °C noch nicht quantitativ abläuft. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Messung von Thiophen, welches auf thermischem Wege auch nicht vollständig zu oxidieren war. Die thermische Oxidation hat sich also auch für die Stoffgruppe der schwefelhaltigen Polyaromaten als unzureichend erwiesen. Im Anschluss an diese Messung wurde wiederum die Möglichkeit der Oxidation mittels der Glimmentladung untersucht:

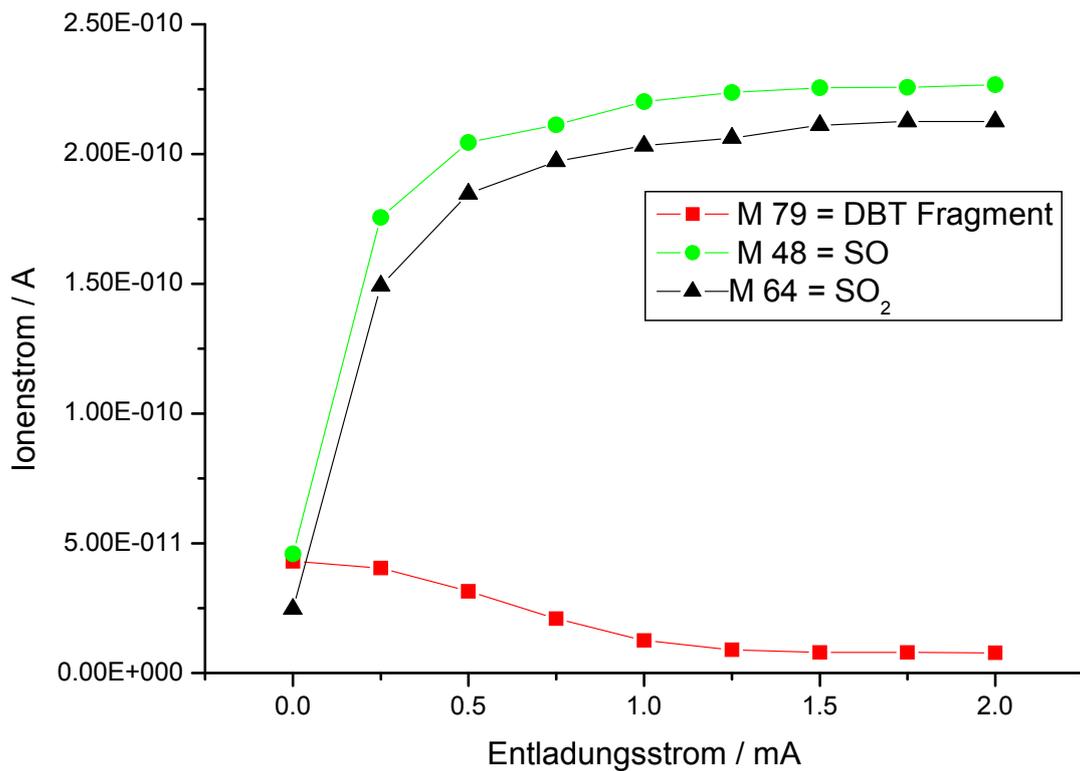


Abb. 4.31: Oxidation von Dibenzothiophen mittels der Entladungszelle

Auch hier scheinen sich die bei der Messung mit Thiophen gemachten Beobachtungen zu wiederholen. Es zeigt sich, dass die Oxidation im Plasma bereits bei vergleichsweise geringen Stromstärken von 2 mA vollständig abläuft, also im Gegensatz zur thermischen Oxidation sehr leicht möglich ist. Bei Steigerung des Entladungsstromes von 1,5 auf 1,75 mA fand fast keine Änderung der Konzentrationen mehr statt und bei einer weiteren Erhöhung auf 2 mA änderten sich die Konzentrationsverhältnisse gar nicht mehr, was wiederum eine quantitative Oxidation bedeutet. Auch schwerere aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich also sehr gut im nichtthermischen Plasma totaloxidieren.

4.4.6 Oxidation von Diethylsulfid

Nachdem die Funktionsfähigkeit der Entladungszelle auch für aromatische Schwefelkohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnte, sollten nun als letzte Stoffgruppen noch die Sulfide und Disulfide untersucht werden. Hierzu wurde zunächst Diethylsulfid als Beispiel für einen Thioether untersucht. Da Diethylsulfid bei Raumtemperatur flüssig ist, wurde wieder der von DMSO und Thiophen bekannte Versuchsaufbau verwendet. Zunächst wurde wieder die Möglichkeit der Oxidation auf thermischem Weg untersucht:

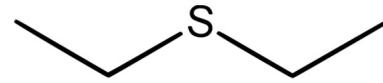


Abb. 4.32: Struktur von Diethylsulfid

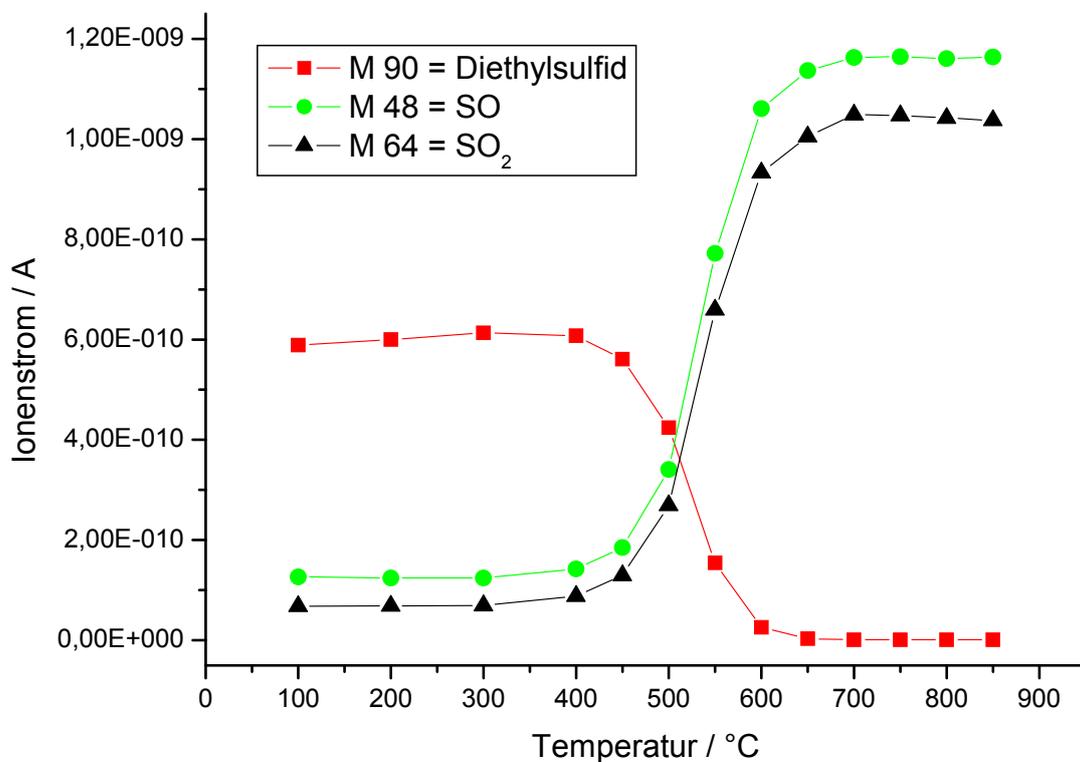


Abb. 4.33: Oxidation von Diethylsulfid im Ofen

Da Diethylsulfid eine molekulare Masse von 90 amu besitzt, konnte hier wieder die Muttermasse als Ionensignal während der Messung verfolgt werden. Daneben wurden wie gewohnt die Massen 48 und 64 als Maß für die SO₂-Konzentration überwacht. Ab 400 °C zeigte sich eine erste Oxidation des Diethylsulfid. In bekannter Weise setzte sich diese mit steigender Temperatur fort, bis bei ca. 750 °C kein weiterer Anstieg der SO₂ Konzentration mehr erfolgte. Diethylsulfid kann also bei ca. 700 °C thermisch quantitativ oxidiert werden. Vergleichend wurde nun die Oxidation in der Entladungszelle untersucht:

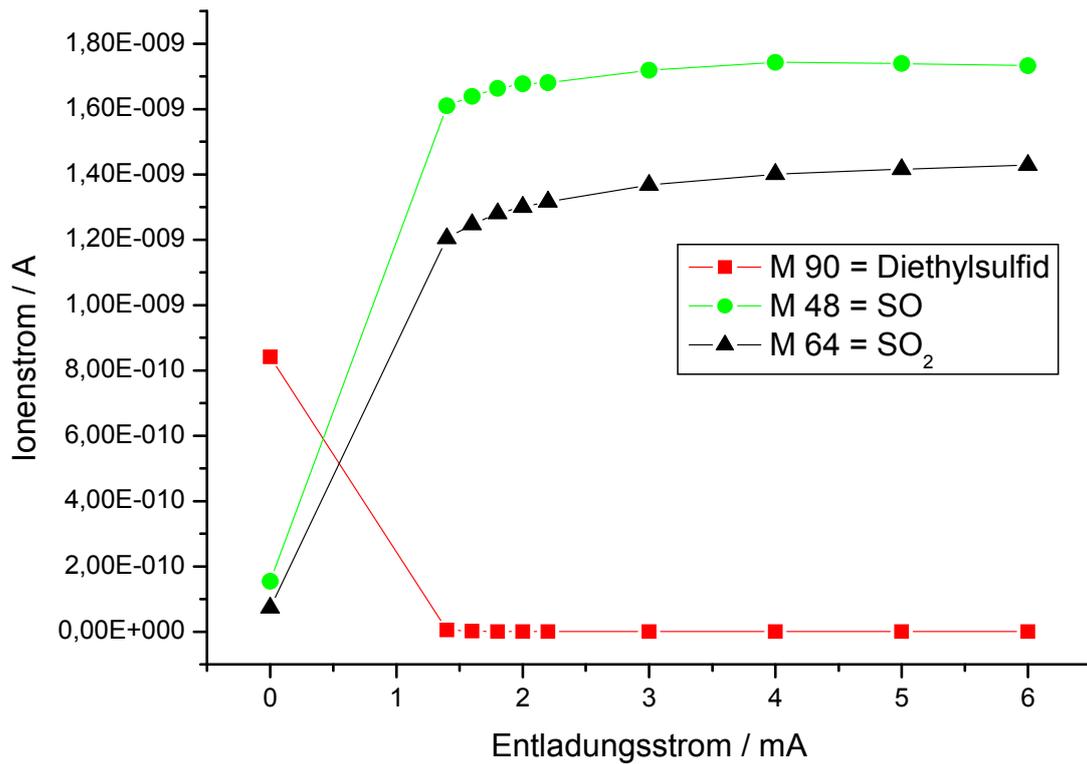


Abb. 4.34: Oxidation von Diethylsulfid mittels der Entladungszelle

Während bei der thermischen Oxidation annähernd 700 °C für die quantitative Oxidation notwendig waren, war bei der Anwendung des nichtthermischen Plasmas bereits bei der kleinsten verwendeten Stromstärke von 1,5 mA beinahe ein vollständiger Umsatz zu beobachten. Ab 4 mA veränderte sich dann die gemessene SO₂ Konzentration bei steigendem Entladungsstrom so gut wie nicht mehr. Das bedeutet, dass spätestens hier eine vollständige Oxidation von Diethylsulfid zu Schwefeldioxid erfolgt ist. Damit konnte gezeigt werden, dass auch Thioether mit der Entladungszelle sehr gut quantitativ oxidierbar sind.

4.4.7 Oxidation von Diethyldisulfid

Als letzte Substanzklasse sollen noch die Disulfide untersucht werden. Dazu wurde als Beispielsubstanz Diethyldisulfid vermessen. In bekannter Weise wurde zunächst das thermische Oxidationsverhalten untersucht:



Abb. 4.35: Struktur von Diethyldisulfid

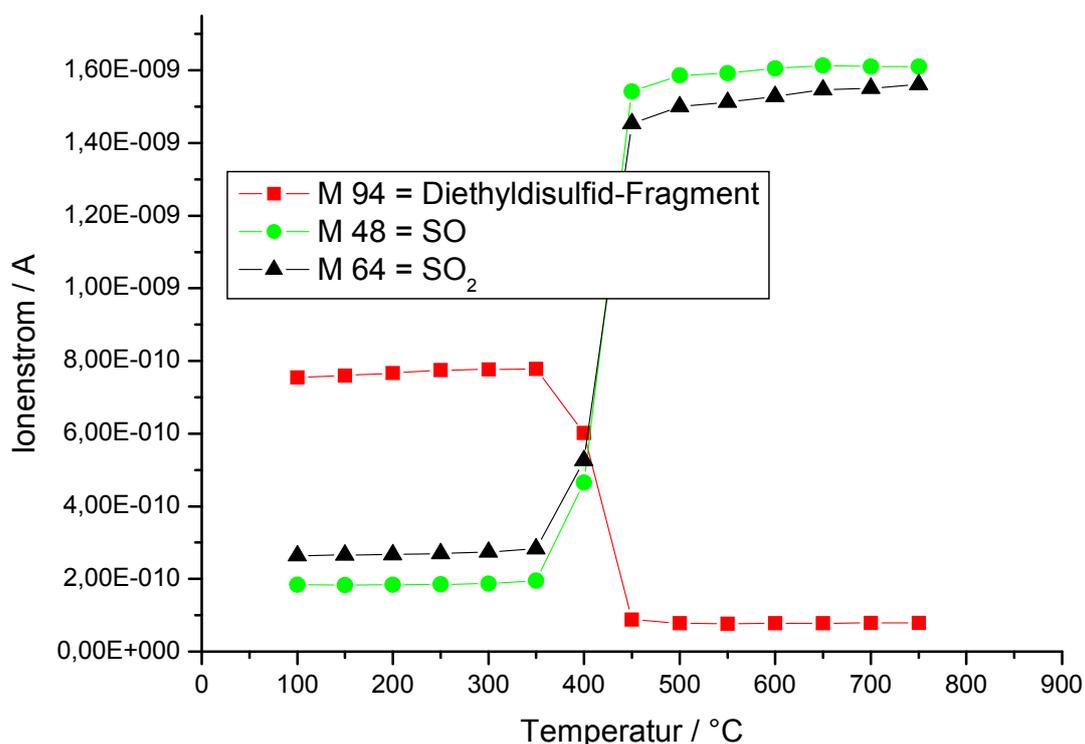


Abb. 4.36: Oxidation von Diethyldisulfid im Ofen

Da auch bei Diethyldisulfid mit einer Molmasse von 122 g/mol das Mutterion mit dem QMS nicht beobachtbar ist, wurde stattdessen das Fragment mit 94 g/mol als Eduktsignal überwacht. Ab einer Temperatur von 400 °C setzte eine merkliche Oxidation des Eduktes ein. Diese war bereits bei 500 °C vollständig, so dass bei einer Erhöhung der Temperatur auf bis zu 750 °C keine weitere Steigerung des Umsatzes mehr stattfand.

Nach der erfolgreichen Oxidation des Diethyldisulfides wurde nun wiederum vergleichsweise die Oxidation im nichtthermischen Plasma durchgeführt:

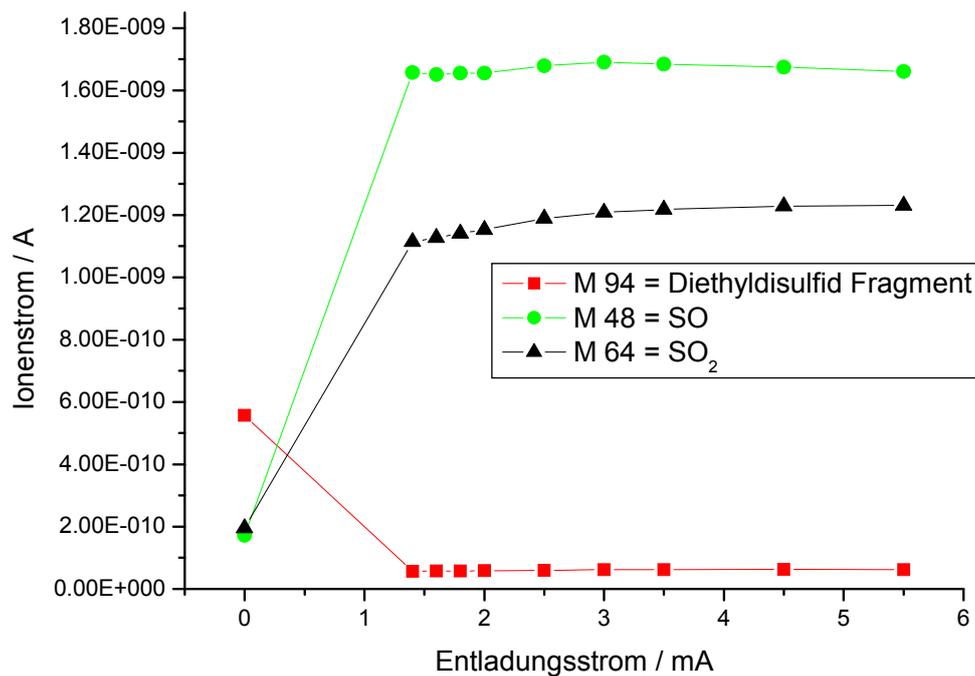


Abb. 4.37: Oxidation von Diethylidisulfid in der Entladungszelle

Auch in dieser Messreihe erkennt man, dass das Diethylidisulfid vollständig oxidiert wird. Bereits bei einem Entladungsstrom von 1,4 mA ist der Umsatz fast vollständig. Die Konzentration der zum SO₂ gehörenden Massensignale steigt zwar bis zu einem Stromfluss von 1,5 mA noch minimal an, jedoch ist spätestens von da an keine Änderung der Konzentrationsverhältnisse bei steigendem Entladungsstrom mehr erkennbar. Die quantitative Oxidation gelingt also auch in diesem Fall.

Auf den letzten Seiten wurden die Ergebnisse der Untersuchungen einer Vielzahl von Testsubstanzen unterschiedlicher Substanzklassen dargestellt. Für jede Substanz wurde die vollständige Oxidation selektiv zu Schwefeldioxid untersucht. Es wurde sowohl die bekannte thermische Oxidation nachvollzogen als auch die Oxidation im nichtthermischen Plasma der Entladungszelle gemessen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Verwendung des nichtthermischen Plasmas große Vorteile bietet. So ist die Entladungszelle nicht nur deutlich kompakter und bedarf einer geringeren Energiezufuhr und Wärmeisolation bzw. Wärmeableitung, sondern zeigt sich auch hinsichtlich der Oxidationsleistung der Oxidation im Ofen eindeutig überlegen, da einige Ausgangsstoffe im Ofen nicht quantitativ oxidierbar sind. Die nachfolgende Tabelle soll nochmals einen Überblick über die vorgestellten Experimente geben:

Tab. 4.1: Überblick über die Oxidationsversuche auf thermischem Wege und im nichtthermischen Plasma

Getestete Substanz	Substanzklasse	Vollständige thermische Oxidation	Vollständige Plasmaoxidation
Schwefelwasserstoff	Leichtflüchtige Schwefelverbindungen	Ab 350 °C	Ab 2 mA
Carbonylsulfid	Schwefelhaltige Carbonyle	Nicht möglich	Ab 6 mA
Dimethylsulfoxid	Sulfoxide	Ab 600 °C	Ab 3 mA
Thiophen	Thioaromaten	Nicht möglich	Ab 1,5 mA
Dibenzothiophen	Schwefelhaltige kondensierte Aromaten	Nicht möglich	Ab 1,5 mA
Diethylsulfid	Sulfide	Ab 750 °C	Ab 4 mA
Diethyldisulfid	Disulfide	Ab 500 °C	Ab 1,5 mA

Die Tabelle veranschaulicht die unterschiedlichen Bedingungen, die zur quantitativen Oxidation notwendig sind. Bei den meisten Substanzen ist eine gewisse Parallele zwischen den beiden Oxidationsmöglichkeiten erkennbar. Ist die Oxidation bereits bei relativ geringen Temperaturen abgeschlossen, benötigt man einen vergleichsweise geringen Stromfluss in der Entladungszelle für einen quantitativen Umsatz. So benötigt auch Carbonylsulfid, welches auf thermischem Wege nicht vollständig oxidierbar ist, auch im nichtthermischen Plasma die mit Abstand höchste Stromstärke zur vollständigen Oxidation.

Ferner fällt auch auf, dass insbesondere die aromatischen Kohlenwasserstoffe auf thermischem Wege nicht annähernd vollständig oxidierbar sind. Erstaunlicherweise ist gerade bei diesen Substanzen eine Oxidation in der Entladungszelle bereits bei geringen Stromstärken quantitativ. Darin zeigt sich der größte Vorteil der Entladungszelle gegenüber der bekannten thermischen Oxidation. Dieser gravierende Unterschied ist auch insofern bedeutend, als im Abgas eine Anlagerung von Schwefel an bzw. ein Vorkommen von Schwefel in Rußpartikeln (kondensierte Aromaten) sehr wahrscheinlich ist und somit den aromatischen und polyaromatischen schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen eine entscheidende Funktion als Schwefelquelle im Abgas zukommt. So offenbart sich gerade auf diesem wichtigen Feld ein entscheidender Vorteil beim Einsatz des nichtthermischen Plasmas gegenüber der bekannten und bisher verwendeten Oxidation auf thermischem Wege.

5 Aufbau eines Massenspektrometers zur hochsensitiven Detektion von SO₂

Mit der erfolgreichen Oxidation sämtlicher Testsubstanzen zu SO₂ konnte die erste große Herausforderung auf dem Weg zur Ölverbrauchsmessung auf Basis des SO₂-Nachweises erfolgreich bewältigt werden. Als einziger Unterschied dieser Messungen im Vergleich zur späteren Anwendung bleibt der verwendete Konzentrationsbereich. Bei den Untersuchungen zur Oxidation wurden die schwefelhaltigen Ausgangsstoffe noch in Konzentrationen von einigen hundert ppm eingesetzt. Dies war vor allem der vergleichsweise geringen Nachweisempfindlichkeit des verwendeten Quadrupolmassenspektrometers geschuldet. In der späteren Anwendung am Motor sollen jedoch Schwefelkonzentrationen von lediglich 50 ppb nachweisbar sein, also weniger als ein Tausendstel der bisher eingesetzten Konzentrationen. Um dies zu gewährleisten, musste auch eine komplett neue, viel sensitivere Nachweismethode für Schwefeldioxid gefunden werden. Aufgrund der langjährigen Erfahrung und der guten Ergebnisse bei Verwendung der Pyren-Methode wurde entschieden, ein Flugzeitmassenspektrometer mit Photoionisation zum Nachweis zu verwenden, was mehrere Vorteile bietet: Einerseits sind mit Hilfe der Flugzeitmassenspektrometrie mehrere Massen parallel mit hoher zeitlicher Auflösung erfassbar. Dies würde es erlauben, die SO₂-Analytik evtl. auch gekoppelt mit Pyren als Tracer einzusetzen. Andererseits können damit hohe Ionenzahlen generiert und nachgewiesen werden, was bei modernen Detektoren eine sehr hohe Sensitivität erwarten lässt. Ebenfalls sehr gut geeignet zur Photoionisation erscheint die Verwendung eines Lasers, da dieser durch hohe Photonendichten und kurze Pulsdauern eine zeitlich und räumlich exakt definierte Erzeugung der Ionen ermöglicht. Die Anwendung der resonanten Multiphotonenionisation (REMPI) erlaubt es zudem, einzelne Stoffe im Gasgemisch selektiv zu ionisieren und damit neben der Trennung nach der Masse im TOF auch noch eine Selektion nach molekülspezifischen spektroskopischen Eigenschaften vorzunehmen.⁽³²⁾

In diesem Kapitel soll zunächst kurz auf die physikalischen Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie eingegangen und es sollen Überlegungen zur Auslegung eines TOF angestellt

werden. Anschließend werden das verwendete Lasersystem näher beschrieben und die Hintergründe der REMPI sowie deren Anwendung zur Detektion von SO₂ aufgezeigt.

5.1 Auslegung des Flugzeitmassenspektrometers

Aus den bereits beschriebenen Gründen wurde entschieden, den SO₂-Nachweis mittels eines Flugzeitmassenspektrometers durchzuführen.

Ziel ist es, ein kompaktes und robustes Spektrometer mit dennoch ausreichender Auflösung aufzubauen. Hierzu müssen vorab einige grundlegende Überlegungen zum Aufbau eines solchen Spektrometers durchgeführt werden. In einem TOF-Massenspektrometer werden die Ionen, wie der Name schon sagt, über ihre Flugzeit getrennt. Dabei werden die gebildeten Ionen zunächst in einem elektrischen Feld beschleunigt. An diesen Bereich, die Ionenquelle, schließt sich ein feldfreier Raum an, in dem die Separierung erfolgt. Anschließend werden die Ionen detektiert und ihre Flugzeit wird bestimmt. Man macht sich dabei zunutze, dass die Ionen am Ende des Beschleunigungsfeldes alle die gleiche kinetische Energie besitzen, jedoch gemäß $E = \frac{1}{2}mv^2$ ihre Geschwindigkeit von der Wurzel ihrer Masse abhängt. Somit ist die Geschwindigkeit und damit die Zeit zum Durchqueren der Flugstrecke direkt abhängig von der Masse. Diese Darstellung ist selbstverständlich stark vereinfacht und idealisiert. In der Praxis existieren einige Effekte, die die Trennung der Ionen negativ beeinflussen und so die Auflösung des Spektrometers verschlechtern können. Die Wichtigsten werden im Folgenden kurz erläutert:

- Ortsfehler

Bei der Photoionisation entstehen die Ionen nicht alle an einem ideal kleinen Punkt im Raum, sondern im gesamten Bereich des Laserfokus. Je nach Fokussierungsgrad kann dieses Volumen mehrere Kubikmillimeter groß sein. Damit wirkt das Beschleunigungsfeld auf Ionen, die einen größeren Abstand zum Ende der Ionenquelle haben, länger als für Ionen, die näher am Ende der Ionenquelle entstehen. Diese Ionen gleicher Masse werden also über unterschiedliche Strecken beschleunigt und gelangen damit mit unterschiedlichen

Geschwindigkeiten in die feldfreie Driftstrecke. Infolgedessen ist die Flugzeit also nicht mehr exakt mit der Masse der Ionen korreliert.

- **Zeitfehler**

Da der Laserpuls nicht unendlich kurz ist, sondern typischerweise eine Dauer von 5–10 ns besitzt, entstehen die Ionen auch nicht alle genau gleichzeitig, sondern innerhalb dieses Zeitfensters. Die Flugzeitverteilung von Ionen gleicher Masse kann also höchstens auf die Dauer eines Laserpulses beschränkt werden, weshalb das Ensemble massengleicher Ionen mindestens eine Flugzeitdifferenz von 5–10 ns erfährt.

- **Energiefehler**

Durch die Ionisation erhalten die entstehenden Ionen eine bestimmte Überschussenergie. Zudem stehen die Teilchen nicht absolut still, sondern bewegen sich je nach Temperatur mit Translationsenergien entsprechend der Boltzmann-Verteilung statistisch im Raum orientiert. Beschleunigt man nun die entstandenen Ionen in Richtung Flugstrecke, so kommt es zu einem Flugzeitunterschied, da bei Ionen, deren Bewegungsrichtung gleich der Abzugsrichtung ist, die Gesamtenergie der Summe aus Abzugsenergie und Bewegungsenergie, bei Ionen, die sich ursprünglich entgegen der Abzugsrichtung bewegt haben, jedoch der Differenz der Energien entspricht. Letztgenannte Ionen haben beim Eintritt in die feldfreie Flugstrecke also eine niedrigere Geschwindigkeit als die erstgenannten, wodurch die Flugzeit nicht mehr exakt mit der Ionenmasse übereinstimmt. Neben der statistischen Bewegung der Teilchen im Raum können noch so genannte Raumladungseffekte einen Beitrag zum Energiefehler liefern und unter bestimmten Umständen den weitaus größten Anteil an diesem besitzen. Werden bei der Ionisation sehr viele Ionen an einem kleinen Ort erzeugt, stoßen sich diese durch elektrostatische Wechselwirkung gegenseitig stark ab und werden so mit steigender Geschwindigkeit auseinandergetrieben. Dies erzeugt einen zusätzlichen Beitrag zum Energiefehler.

Man kann nun verschiedene Techniken anwenden, um diesen Effekten zu begegnen und die Flugzeitfehler möglichst gering zu halten. Die Ionen, die aufgrund des Orts- oder des Energiefehlers einen weiteren Weg in der Ionenquelle zurückgelegt haben, verlassen diese zwar später, aufgrund der längeren Wirkung der Beschleunigung aber mit einer größeren Geschwindigkeit. So kann man sich leicht vorstellen, dass es einen gewissen Punkt in der feldfreien Driftstrecke gibt, an dem diese schnelleren Ionen die langsameren ein- bzw.

überholen. Positioniert man nun genau an dieser Stelle den Detektor, ist der Ortsfehler aufgehoben – man spricht in diesem Fall vom Ortsfokus. Verwendet man ein einziges elektrisches Feld zur Beschleunigung der Elektronen, so ist dieser Punkt unbeeinflussbar. Die freie Flugstrecke zum Ortsfokus ist dann immer genau doppelt so lang wie die Beschleunigungsstrecke in der Ionenquelle. Weil diese Beschleunigungsstrecken meist sehr kurz sind (1–2 cm), würde sich die Länge der feldfreien Flugstrecke auf 2–4 cm begrenzen. Da die Auflösung A , gegeben durch

$$A = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{2} \frac{t}{\Delta t} \quad (5-1),$$

und damit die Massentrennung in einem TOF aber mit der Flugzeit und damit mit der Länge der feldfreien Flugstrecke steigt, ist davon auszugehen, dass ein solch kurzes TOF trotz der Verwendung des Ortsfokus nur eine sehr geringe Auflösung erreichen würde.

Eine Methode, den Ortsfokus oder genauer den Ortsfokus 1. Ordnung unabhängig von der Geometrie der Ionenquelle wählen zu können, ist die Verwendung zweier unterschiedlicher Abzugsfelder in der Ionenquelle, der so genannten Wiley-McLaren-Anordnung.⁽³³⁾ Hierdurch kann der Ortsfokus nach folgender Formel berechnet werden:

$$c = 2R^{\frac{3}{2}} \left(a - b \frac{1}{R + \sqrt{R}} \right) \quad (5-2)$$

Dabei sind a die Beschleunigungsstrecke im ersten Feld, b die Beschleunigungsstrecke im zweiten Feld und c die Länge der feldfreien Flugstrecke bis zum Ortsfokuspunkt sind. R ist hierbei der Quotient der Spannungen an den Abzugsfeldern, gegeben durch

$$R = \frac{U}{U_a} \quad (5-3)$$

mit U der Gesamtspannung und U_a der Spannungsdifferenz im ersten Abzugsfeld. Betrachtet man Gleichung 5-2, so erkennt man, dass eine möglichst große Flugstrecke c erreicht wird, wenn a und R groß werden, wenn also auf eine möglichst lange Strecke a eine möglichst kleine Teilspannung U_a abfällt, also die Feldstärke in der ersten Beschleunigungsstufe sehr klein ist.

Hiermit gelangt man zu einem zentralen Problem bei der Auslegung eines linearen TOF. Wählt man eine geringe Feldstärke der ersten Beschleunigungsstufe, so erreicht man lange Flugzeiten und damit gute Massenauflösungen bei gleichzeitiger Korrektur des Ortsfehlers. Ein so schwaches Feld am Entstehungsort der Ionen führt jedoch dazu, dass sich anfängliche Energiefehler der Ionen sehr stark bemerkbar machen, da die Feldstärke relativ schwach ist, somit der Energiefehler, der ja aus dem Verhältnis der Anfangsenergie­differenz der Ionen und der Feldstärke im Abzugsfeld gebildet wird, extrem groß wird und die Auflösung aufgrund der Energieunschärfe sehr stark leidet. Diesem Problem kann man durch ein möglichst starkes Feld am Ort der Ionenentstehung begegnen, was jedoch aus genannten Gründen Einbußen bei der erreichbaren Flugstrecke c und damit bei der zu erreichenden Auflösung zur Folge hat.

Ziel der Auslegung des TOF muss es also sein, durch geschickte Wahl der Konstruktionsparameter eine ausreichende Auflösung zu erzielen und dabei das Feld am Ursprungsort der Ionen so stark wie möglich zu machen, um den Energiefehler möglichst gering zu halten. Nach Formel 5-2 kann man die benötigten Spannungen für das Erreichen des Ortsfokus 1. Ordnung zwar theoretisch errechnen, eine genaue Abstimmung ist aber insbesondere bei komplexeren Ionenquellengeometrien nur numerisch möglich. Daher wurde für die Berechnungen zur Auslegung des Massenspektrometers das Programm SimIon verwendet. Mit diesem ist es möglich, im ersten Schritt eine Ionenquelle bzw. das Massenspektrometer zu designen. Anschließend werden die elektrischen Felder anhand der Geometrie vom Programm berechnet. Mit diesen Feldern können dann die Flugwege verschiedener Ionen mit beliebig definierbaren Massen, Startkoordinaten, Anfangsenergien etc. untersucht werden.

Noch vor der Verwendung von SimIon stand nun aber die grundsätzliche Überlegung des Aufbaus der Ionenquelle. Wie schon gesagt, soll es sich um eine zweistufige Ionenquelle handeln. Dies bedeutet, dass die Ionenquelle aus drei Platten bestehen muss. Als Nächstes stellt sich die Frage der Auslegung des Gaseinlasses. Hier soll ein effusiver Gaseinlass verwendet werden, da die Vorteile eines Überschallgasstrahls (deutlich bessere spektroskopische Auflösung) in diesem Fall nicht benötigt werden und ein effusiver Gaseinlass erheblich einfacher und kompakter zu realisieren ist. Um die Abzugsfelder möglichst wenig zu stören, wird das Gas durch eine Düse koaxial zur Flugrichtung von hinten in das Spektrometer eingeleitet. Damit die Abzugsfelder am Ort der Ionisation nicht zu schwach gestaltet werden müssen, wurde für die Ionenquelle ein Plattenabstand von 2 cm für

das erste Feld und 1 cm für das folgende Abzugsfeld gewählt. Apparativ ergaben sich hierfür drei Konstruktionsmöglichkeiten mit feldfreien Flugstrecken von 30 cm, 47 cm und 57 cm. Diese Ionenquelle wurde in SimIon modelliert und ist hier dargestellt:

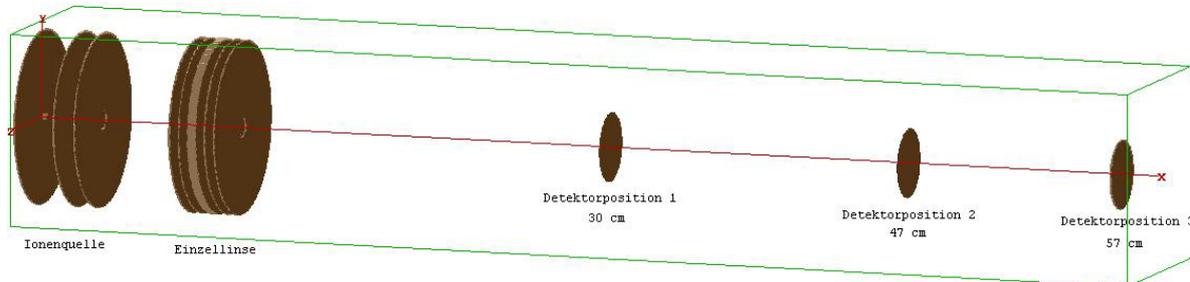


Abb. 5.1: Maßstabgerechte Zeichnung der Ionenquelle mit den drei verschiedenen Flugstrecken

Links im Bild erkennt man die drei Platten, welche die beiden elektrischen Felder der Ionenquelle erzeugen. Die fünf Platten danach gehören zu einer Einzellinse, welche den evtl. divergenten Ionenstrahl auf den Detektor bündeln soll. Anschließend sind die drei Detektorpositionen mit 30 cm, 47 cm und 57 cm Flugstrecke eingezeichnet. Im Bild nicht gut zu erkennen ist die Düse für den Gaseinlass. Sie durchdringt die Repellerelektrode (ganz links) um 2 Millimeter. Dies ist notwendig, um den zur Ionisation verwendeten Laserstrahl unmittelbar vor der Düse fokussieren zu können, ohne dass der Laser die Repellerelektrode streift. Um Störungen des elektrischen Feldes zu vermeiden, wird die Düse elektrisch von der Platte isoliert und auf eine minimal andere Spannung gelegt, so dass das Beschleunigungsfeld homogen bleibt.

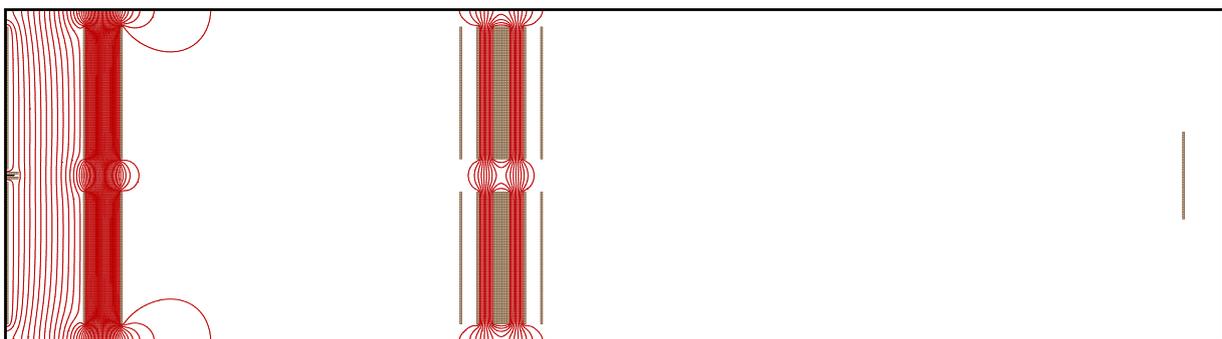


Abb. 5.2: Verlauf der Feldlinien im Massenspektrometer

In Abb. 5.2 ist der Verlauf der Feldlinien im Massenspektrometer dargestellt. Gut zu erkennen ist das vergleichsweise schwache Feld in der ersten Beschleunigungsstufe. Ebenfalls wird in dieser Simulation deutlich, dass die Gaseinlassdüse ganz links im Bild das Beschleunigungs-

feld nicht stört. In dieser Simulation wurden folgende Spannungen zugrunde gelegt: Repeller: 3000 V, Zwischenblende: 2200 V, Düse: 2917 V. Es sollte somit also prinzipiell möglich sein, diese Art des Gaseinlasses zu realisieren, ohne die Abzugsfelder zu stören.

Im nächsten Schritt wurden die Bedingungen für den Ortsfokus 1. Ordnung für die jeweiligen Flugstrecken untersucht. Dazu wurde als Ausgangspunkt die Berechnungsformel 5-2 verwendet und ausgehend von diesen Werten eine Optimierung mit SimIon durchgeführt. Im Rahmen der Simulation wurden 1000 Teilchen mit Masse 48 und Ladung +1 betrachtet, die gleichmäßig verteilt in steigender Entfernung von 3–8 mm von der Repellerelektrode nacheinander erzeugt und die Flugzeiten jeweils aufgezeichnet wurden. In den folgenden Graphen ist für jede Flugstrecke die Flugzeit der Ionen in Abhängigkeit vom Startpunkt aufgetragen (Ortsfehlerkorrektur):

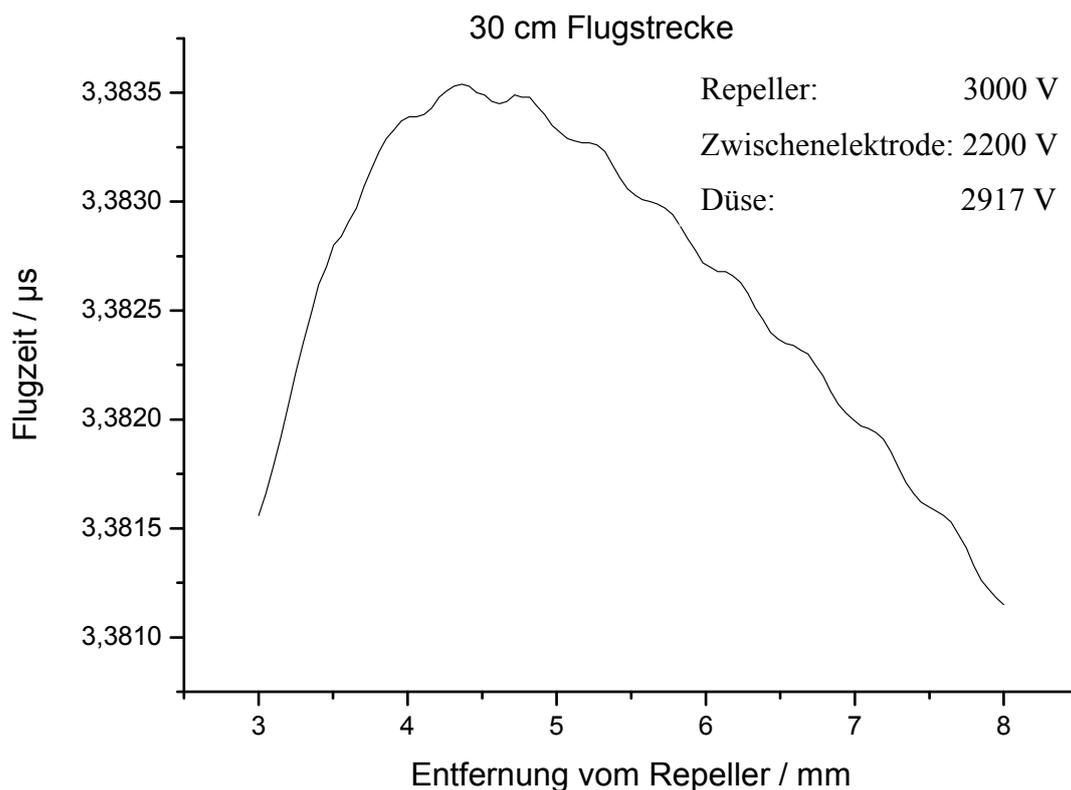


Abb. 5.3: Ortsfehlerkorrektur der Ionenquelle bei 30 cm feldfreier Flugstrecke

Bei einer feldfreien Flugstrecke von 30 cm variieren die Flugzeiten über einen Bereich von 2 ns. Dies ist eine sehr schmale Verteilung, wenn man bedenkt, dass die erste Beschleunigungsstufe 20 mm lang ist und somit der relative Ortsfehler 25 % beträgt. Zudem ist der berechnete Ortsfehler von 5 cm viel größer als der tatsächlich zu erwartende. Letzterer

ist maximal gleich dem Durchmesser des nicht fokussierten Laserstrahls, was wiederum 2 mm entspricht. Des Weiteren wurden auch die Ortsfehlerkorrekturen der beiden anderen feldfreien Flugstrecken berechnet:

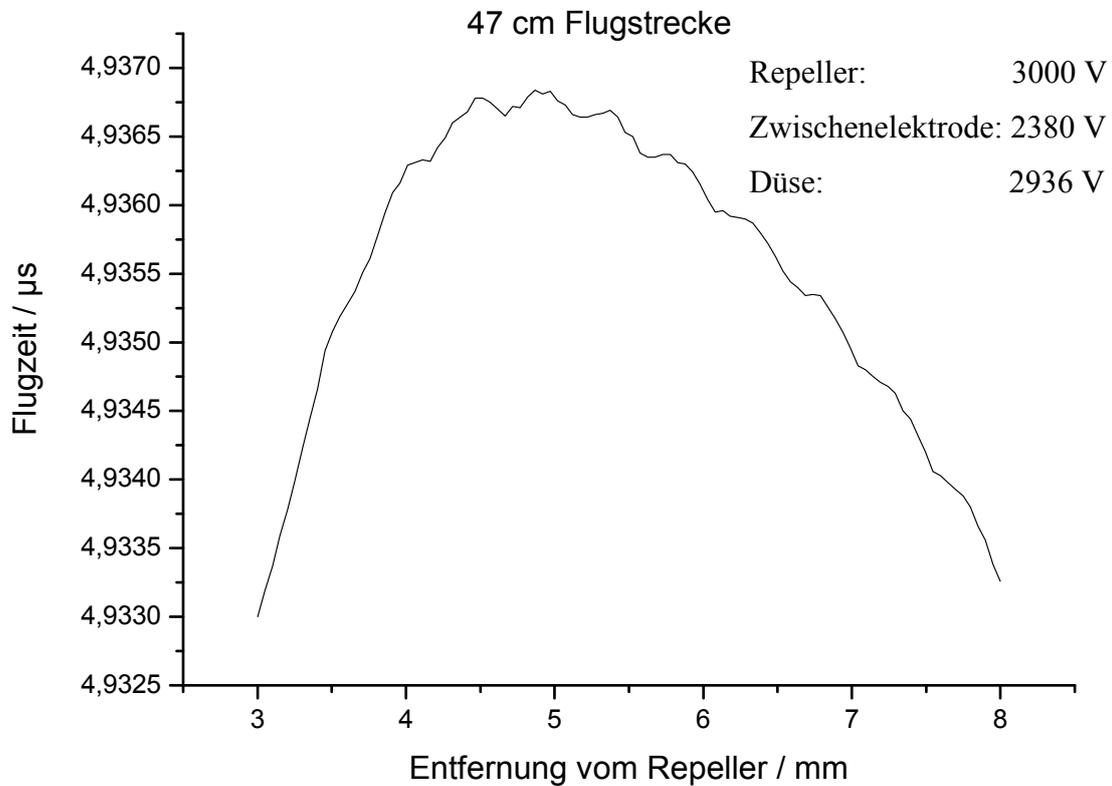


Abb. 5.4: Ortsfehlerkorrektur der Ionenquelle bei 47 cm feldfreier Flugstrecke

Betrachtet man Abb. 5.4, so erkennt man zum einen eine längere Gesamtflugzeit der Ionen, was angesichts der längeren Flugstrecke nicht verwundert. Zum anderen zeigt sich eine breitere Flugzeitverteilung der Ionen mit unterschiedlichem Startpunkt. Diese beträgt nun ca. 4 ns, also doppelt so viel wie bei 30 cm Flugstrecke. Um den Ortsfokus nach hinten zu verschieben, musste entsprechend auch das Abzugsfeld der ersten Beschleunigungsstufe schwächer gewählt werden. Beträgt die Feldstärke im ersten Fall noch 400 V/cm, so sind es hier nur noch 310 V/m.

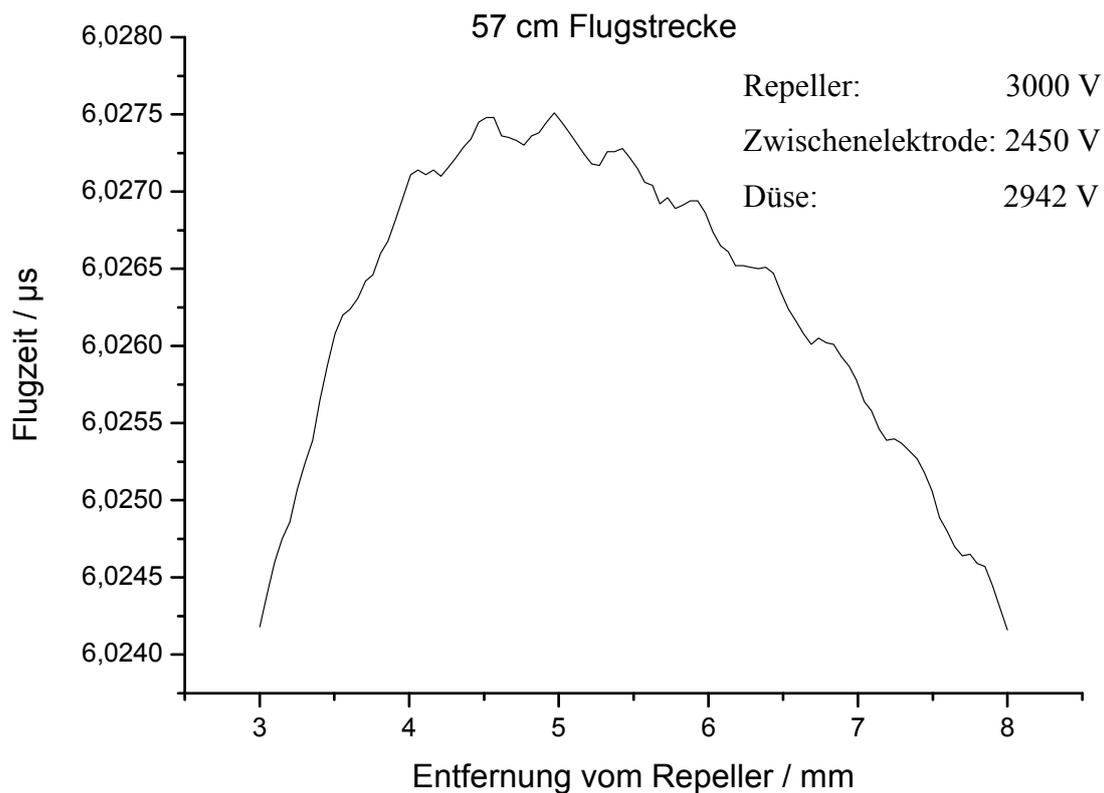


Abb. 5.5: Ortsfehlerkorrektur der Ionenquelle bei 57 cm feldfreier Flugstrecke

In dieser Abbildung ist die Ortsfehlerkorrektur für eine 57 cm lange feldfreie Flugstrecke berechnet worden. Die Gesamtflugzeiten sind daher nochmals länger, wobei die Flugzeitunterschiede mit 3,5 ns quasi identisch mit denen aus Abb. 5.4 sind. Aufgrund der nochmal gestiegenen Flugstrecke reduziert sich hier folglich die Feldstärke der ersten Beschleunigungsstufe noch weiter. In diesem Fall herrscht hier noch ein Feld von 225 V/m, womit es nur noch gut halb so groß wie bei 30 cm Flugstrecke ist.

Im nächsten Schritt musste untersucht werden, ob für das Spektrometer eine ausreichende Massenauflösung zu erwarten ist. Hierzu wurde folgendermaßen vorgegangen: Es wurden je 333 Teilchen der Masse 47, 48 und 49, statistisch verteilt innerhalb einer Kugel mit Durchmesser 2 mm (typische maximale Ortsunschärfe), in der Ionenquelle generiert. Anschließend wurden die Flugzeiten aufgezeichnet und in einem Histogramm gegen die Anzahl der Ionen aufgetragen. Für diese Berechnungen wurde eine Flugstrecke von 30 cm zugrunde gelegt.

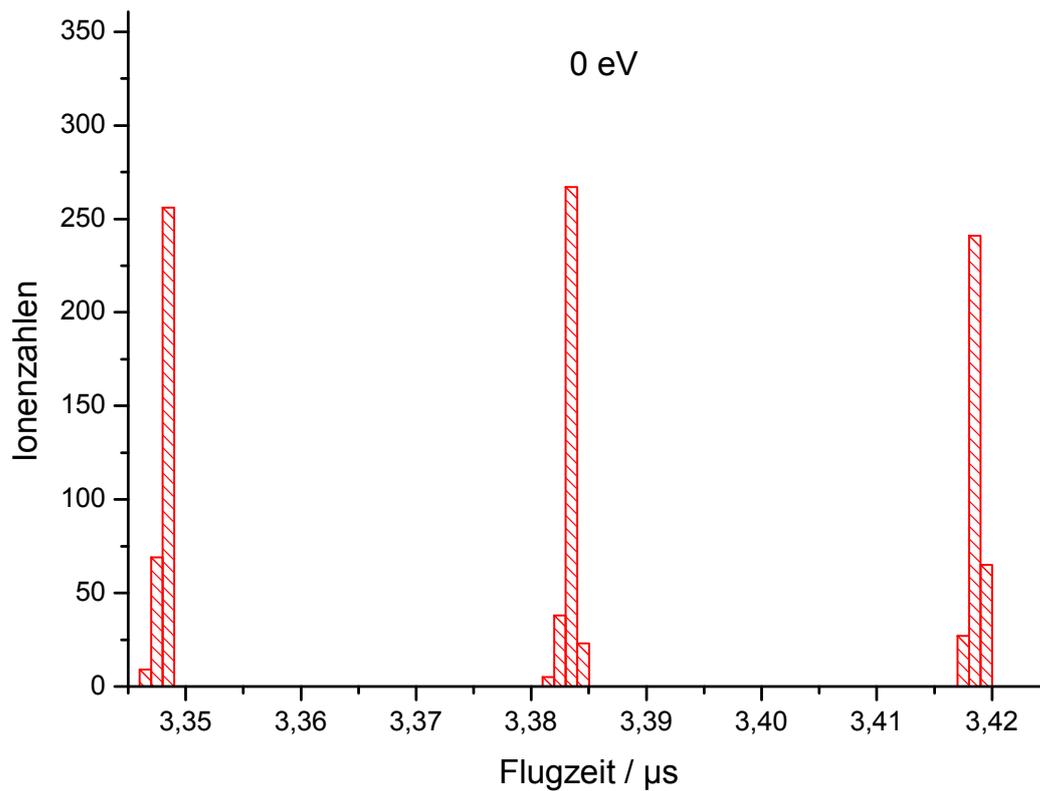


Abb. 5.6: Flugzeitberechnung für Teilchen der Massen 47, 48 und 49 ohne Anfangsenergie

Jede Säule in diesem Histogramm umfasst eine Flugzeitvarianz von einer Nanosekunde. Wie man erkennt, kommen über 75 % der Teilchen der jeweiligen Masse innerhalb einer Nanosekunde am Detektor an. Dies steht in gutem Einklang mit der Berechnung der in Abb. 5.3 dargestellten Flugzeitverteilung bei einer Varianz der Entfernung vom Repeller von 2 mm. Die Korrektur der Ortsunschärfe funktioniert also sehr gut. Die theoretisch mögliche Auflösung kann nun folgendermaßen berechnet werden.

$$A_{50\%} = \frac{1}{2} \cdot \frac{t}{\Delta t} \quad (5-4)$$

Daraus ergibt sich eine theoretisch mögliche Auflösung von $A_{50\%} = 1700$. Dies ist mehr als ausreichend. Jedoch gilt es zu beachten, dass diese Berechnung nur dem Ortsfehler, nicht aber möglichen Energiefehlern Rechnung trägt. Da unter Umständen jedoch mit sehr hohen Ionenzahlen in der Ionenquelle gerechnet werden muss, können diese Energiefehler nicht ohne Weiteres außer Acht gelassen werden. Es wurde daher eine weitere Simulation durchgeführt. Die Rahmenbedingungen waren identisch, jedoch wurden die Teilchen jetzt mit

einer translatorischen Anfangsenergie von 0,1 eV (statistisch im Raum orientiert) generiert. Dies entspricht ungefähr dem Vierfachen der mittleren Translationsenergie bei Raumtemperatur. Das Ergebnis ist im Folgenden dargestellt:

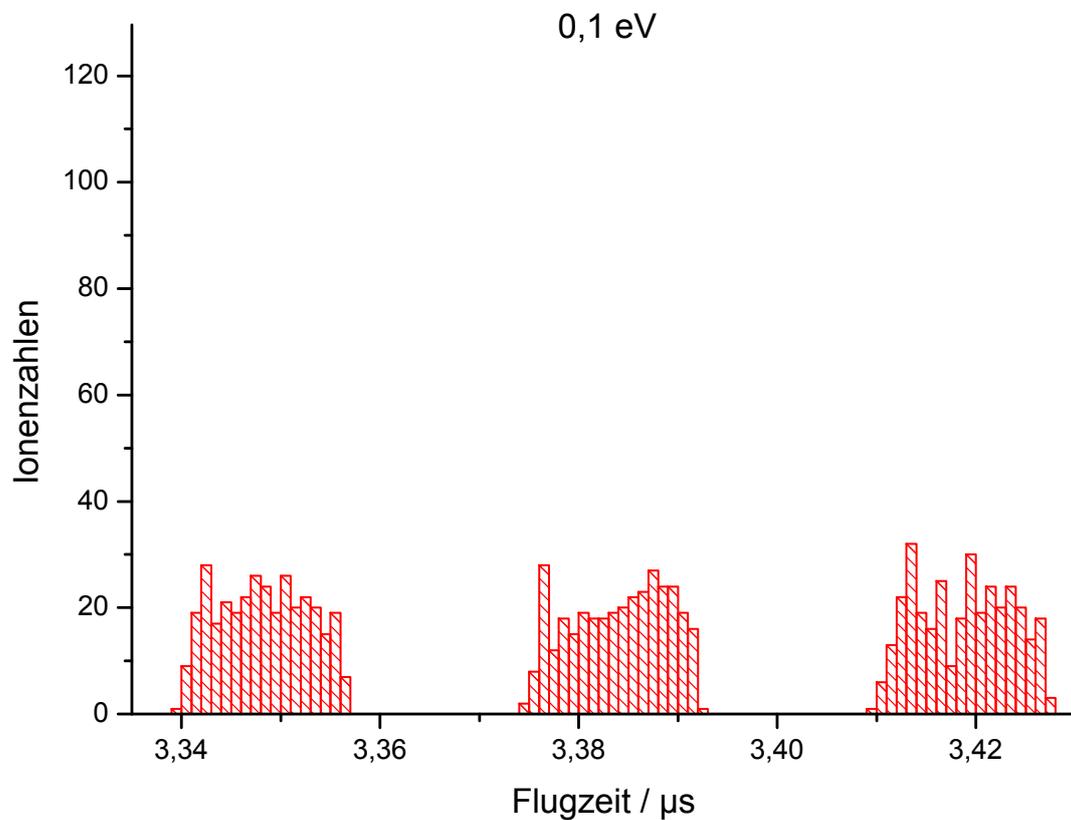


Abb. 5.7: Flugzeitberechnung für Teilchen der Masse 47, 48 und 49 mit 0,1eV translatorischer Anfangsenergie

In dieser Simulation zeigt sich ein vollkommen anderes Bild: Die Flugzeitvarianz für Teilchen einer Masse liegt nun bei ca. 15 Nanosekunden. Damit sinkt die theoretische Auflösung des Spektrometers auf nur noch $A_{50\%} = 113$. Dies wäre zwar noch ausreichend, trotzdem ist die Abnahme der Auflösung durch die Einführung dieses Energiefehlers um mehr als 90 % gravierend, und es zeigt sich, dass der Energieunschärfe ein viel größerer Einfluss auf die Gesamtauflösung des TOF zukommt als die Ortsunschärfe. An dieser Stelle muss jedoch auch auf die Grenzen des Simulationsprogrammes hingewiesen werden. So können zwar Anfangsenergien eingestellt werden, und diese schlagen sich, wie gezeigt, auch massiv im Spektrum nieder, können jedoch nicht ohne Weiteres mit möglichen Anfangsenergien realer Ionen aufgrund von Raumladungseffekten gleichgesetzt werden. Das Simulationsprogramm ist explizit nicht geeignet, um die Auswirkungen von Raumladungseffekten auf die Flugzeitverteilung akkurat zu simulieren. Daher muss diese

Berechnung eher halbquantitativ betrachtet werden. Nichtsdestotrotz kann man aber feststellen, dass einem möglichst hohen Feld am Entstehungsort der Ionen eine große Bedeutung zukommt. Die Simulation bestätigt daher die Entscheidung, ein kürzeres Flugrohr zu verwenden und auf die Konstruktion für einen Ortsfokus 2. Ordnung zu verzichten. Hierdurch werden zwar Abstriche in der maximal erreichbaren Auflösung in Kauf genommen, jedoch ermöglicht diese Auslegung maximal hohe Feldstärken am Entstehungsort der Ionen, so dass der dominierenden Energieunschärfe möglichst effektiv begegnet werden kann.

5.2 Aufbau und Inbetriebnahme

Nachdem die optimalen geometrischen Parameter des Massenspektrometers durch Simulationen gefunden worden waren und gezeigt werden konnte, dass ein solches Spektrometer auch die gestellten Anforderungen hinsichtlich möglichst großer Kompaktheit bei gleichzeitig ausreichender Auflösung vermutlich erfüllen wird, wurde mit dem apparativen Aufbau begonnen.

5.2.1 Verwendete Komponenten

Für das Vakuumsystem wurde eine Turbopumpe vom Typ HiPace 700 mit einer Hubkolbenpumpe XtraDry 150-2, beide von der Firma Pfeiffer Vakuum, verwendet. Die Turbopumpe mit 685 l/s Saugvermögen ist sicherlich großzügig dimensioniert, jedoch erlaubt diese Auslegung einen hohen Gasfluss in das Spektrometer, ohne den Hintergrunddruck zu sehr ansteigen zu lassen. Die auf diese Weise erreichbare, hohe Teilchendichte am Ort der Ionisation gestattet die Erzeugung einer großen Ionenzahl und ermöglicht damit – in Verbindung mit einem geeigneten Detektor – eine hohe Sensitivität der Apparatur. Die Hubkolbenpumpe wurde als Vorpumpe gewählt, weil sie im Gegensatz zu Drehschieberpumpen ein ölfreies Vakuum garantiert. Dies ist entscheidend, da eine Überlagerung der Signale im Spektrum durch Signale des Pumpenöls bei der angestrebten Nachweisempfindlichkeit des SO₂ von 50 ppb eine Messung unmöglich machen würde.

Die Ionenquelle wurde entsprechend der durch die Simulation vorgegebenen Geometrie aufgebaut. Hierbei wurde auch der koaxiale effusive Gaseinlass verwirklicht, wobei speziell darauf geachtet wurde, dass zu einem späteren Zeitpunkt der gesamte Gaseinlass beheizt werden kann. Um dies zu gewährleisten, wurden bereits die elektrischen Durchführungen im Flansch angelegt. Die Ionenquelle mit dem Gaseinlass ist in Abb. 5.8 dargestellt:

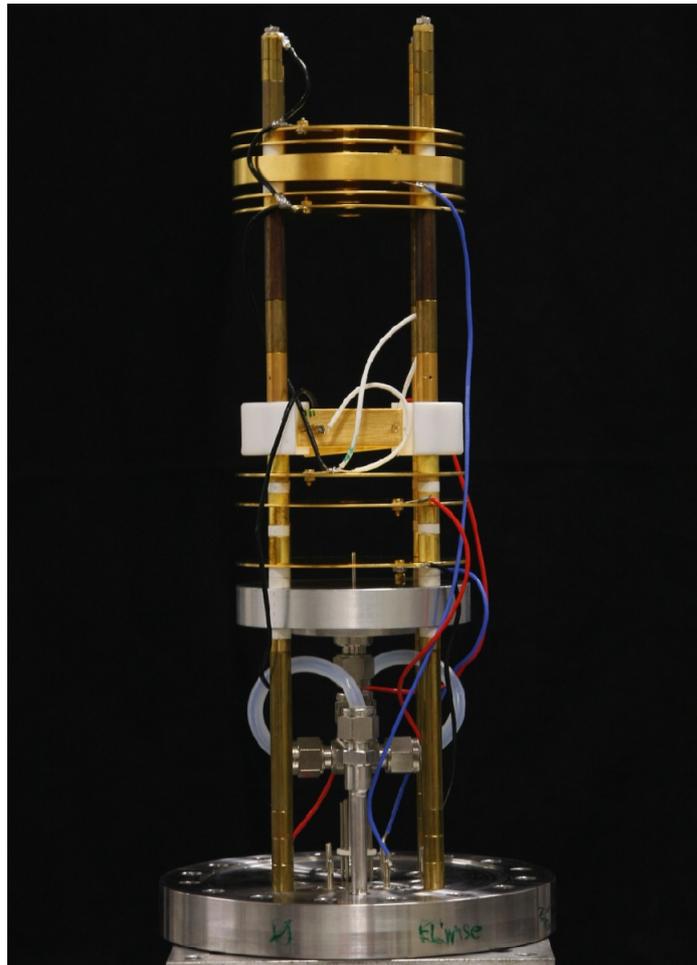


Abb. 5.8: Zweistufige Ionenquelle mit koaxialem Gaseinlass, Einzellinse und Ablenkplatten

Hier sieht man die einzelnen Komponenten der Ionenquelle. Beginnend am Flansch ist hier zunächst die Gaszuführung zu erkennen. Die Teflonschläuche werden verwendet, um die Düse der Gaszuführung elektrisch zu isolieren und so eine Spannungsanpassung in der Ionenquelle vornehmen zu können. Unmittelbar über der 1 cm breiten Halterung der Düse erkennt man die drei Platten der zweistufigen Ionenquelle. Die Düse ragt dabei gut sichtbar ca. 2 mm in das erste Beschleunigungsfeld hinein. Den Abschluss der Ionenquelle bilden zwei orthogonal angeordnete Plattenpaare, mit denen es möglich ist, durch Erzeugung eines Feldes senkrecht zur Flugrichtung der Ionen die Flugbahn der Ionen in x- und y-Richtung abzulenken. Eine solche Anordnung ermöglicht auch den Einsatz als Massenfilter, so dass

bestimmte Ionen gezielt vom Detektor weg gelenkt werden können. Hinter der Ionenquelle und einer kleinen feldfreien Driftstrecke sind die fünf Platten der Einzellinse angebracht. Die beiden dünnen Plattenpaare liegen hierbei auf Masse und verhindern starke Felddurchgriffe in den feldfreien Raum. Die mittlere dicke Platte wird unter Spannung gesetzt, so dass die Ionenwolken beim Durchfliegen dieses Feldes einen konvergierenden Effekt erfahren und auf den Detektor fokussiert werden.

Als Detektor wird der Multichannelplate-Detektor „AP-TOF 25“ von Scientific Instruments mit einer aktiven Fläche von 4,9 cm² verwendet. Dieser verfügt neben einer hohen Verstärkung von ca. $1 \cdot 10^8$ vor allem über einen hohen dynamischen Bereich. Das ist entscheidend, da neben den Ionen des SO₂ ein großer Überschuss von sonstigen Ionen zu erwarten ist. Um eine genaue Messung des SO₂ zu garantieren, darf der Detektor jedoch dadurch nicht gesättigt werden oder den linearen Verstärkungsbereich verlassen,.

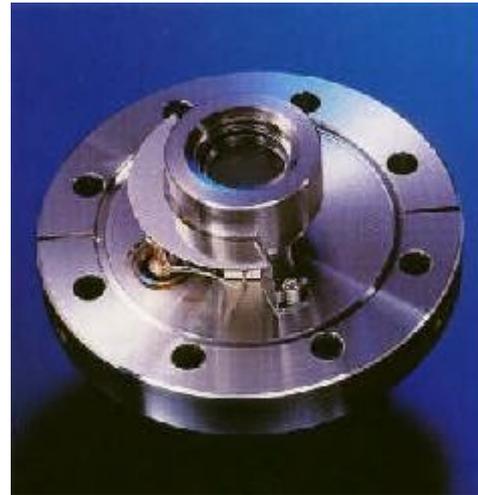


Abb. 5.9: MCP-Detektor AP-TOF 25 der Firma Scientific Instruments ⁽⁵³⁾

5.2.2 Suche einer geeigneten Anregungswellenlänge für SO₂

Nachdem das Spektrometer fertiggestellt worden war, musste als Nächstes eine geeignete Anregungswellenlänge gefunden werden. Da geplant war, SO₂ mittels REMPI zu ionisieren, wurde zunächst ein UV-Spektrum von SO₂ aufgenommen, um geeignete Spektralbereiche für die Anregung zu identifizieren:

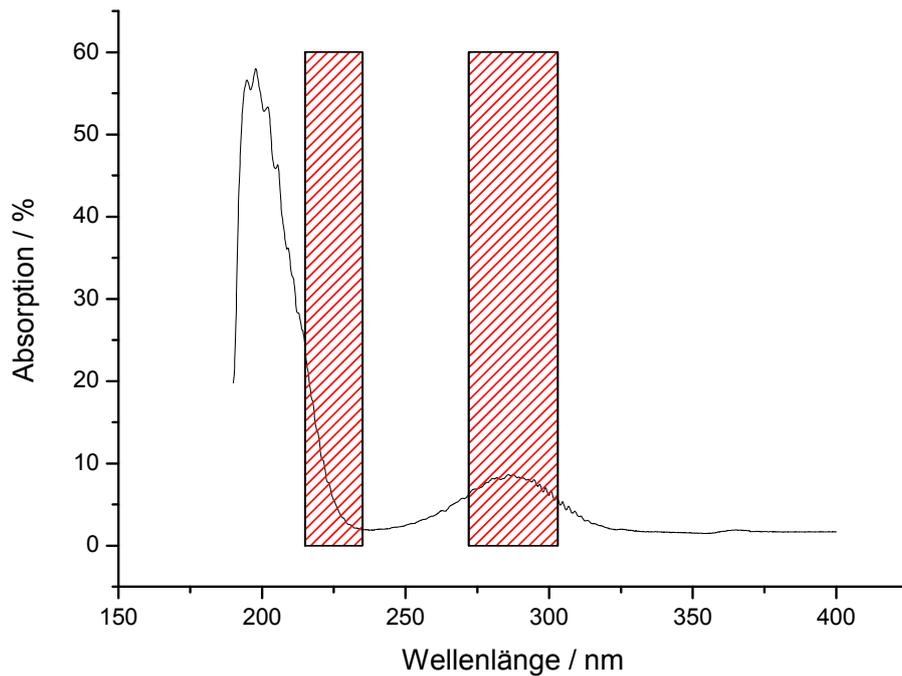
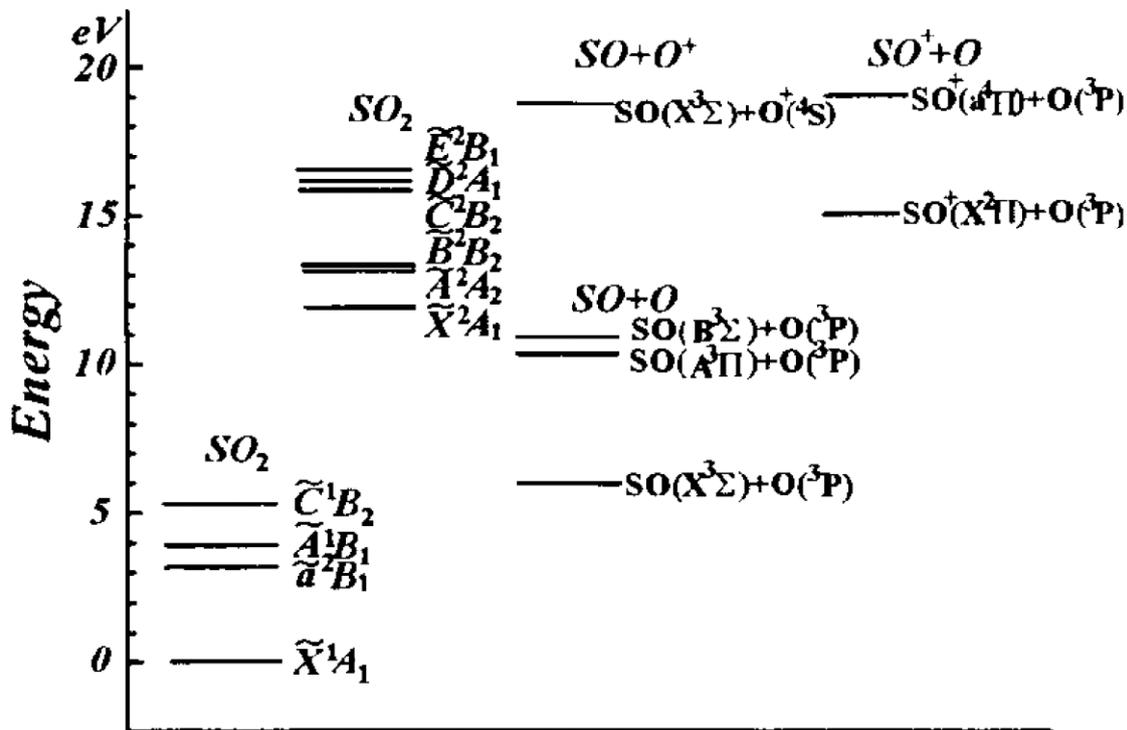


Abb. 5.10: UV-Spektrum von Schwefeldioxid im Spektralbereich von 190 bis 400 nm, die genauer untersuchten Spektralbereiche sind rot gekennzeichnet.

Das UV-Spektrum zeigt im Überblick zwei Absorptionsbanden bei ca. 200 und 280 nm, welche sich möglicherweise als Ausgangspunkte für eine Multiphotonenionisation eignen. Diese wurden im Spektrum rot schraffiert dargestellt.

Um das gemessene Spektrum zu verstehen, muss das Termschema des Schwefeldioxids betrachtet werden:


 Abb. 5.11: Termschema von SO₂ und seinen Fragmenten⁽³⁴⁾

Die Absorptionsbande bei < 240 nm, welche zugleich die stärkste Bande im Spektrum darstellt, entspringt dabei dem elektronischen Übergang vom Grundzustand \tilde{X} in den zweiten elektronisch angeregten Singulettzustand mit B₂-Symmetrie (\tilde{C}^1B_2). Dies entspricht einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Molekül. Mit diesem Übergang ändert sich auch der Bindungswinkel des Moleküls. Für den Grundzustand wurde ein Winkel von $119,5^\circ$ gemessen, wohingegen der Winkel im angeregten Zustand lediglich $104,3^\circ$ betrug.⁽³⁵⁾ Es wurde außerdem berichtet, dass es bei Anregungswellenlängen von < 219 nm zu einer Dissoziation des SO₂ kommt.⁽³⁶⁾ Demnach ist eine Ionisation des SO₂ über diese Absorptionsbande mit einer 1+1+1-Multiphotonenionisation, resultierend im SO⁺-Ion denkbar. Diese würde folgendermaßen ablaufen: Die Absorption des ersten Photons führt zur Anregung $\tilde{C}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ des SO₂ mit anschließender Dissoziation in den Grundzustand $X^3\Sigma_g$ des SO-Fragments. Nach diesem Übergang würde die Absorption eines weiteren Photons zum $B^3\Sigma_g \leftarrow X^3\Sigma_g$ -Übergang des SO-Fragmentes führen. Dieser hat die gleiche Konfiguration wie der Grundzustand. Von hier aus würde das dritte Photon zur Ionisation des SO-Fragmentes in den Grundzustand $X^2\Pi_g$ des Ions führen. Bei diesem Ionisationsweg kommt es durch die Dissoziation des Neutralteilchens zu einem Wechsel der „Leiter“ der elektronischen Zustände des SO₂ zu denen des SO-Fragments. Dieses so genannte „ladder switching“, welches normalerweise bei der Fragmentation in ionischen Zuständen auftritt, wurde ausführlich von Boesl

beschrieben.⁽³²⁾ Entscheidend hierbei ist, dass durch die Dissoziation nur Fragmentionen entstehen und das Molekülion SO₂⁺ nicht beobachtbar sein sollte. Letzteres wäre allenfalls über eine 1+2 MPI erreichbar, wobei die Zweiphotonenabsorption noch innerhalb der kurzen Lebensdauer des dissoziativen Zwischenzustandes erfolgen müsste. Dies erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich.

Die zweite sichtbare Absorptionsbande ist zwischen 240 und 340 nm zu beobachten. Entsprechend Abb. 5.11 kann man diese dem Übergang $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ in den angeregten Zustand zuordnen. Dieser $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang stellt damit zugleich den ersten erlaubten Übergang dar. Weitere Studien von Hamada et al. ergeben jedoch ein komplexeres Bild.⁽³⁷⁾ Im selben energetischen Bereich liegt demnach neben dem beschriebenen noch der elektronische Übergang $\tilde{B}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$, ein verbotener $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Durch Kopplung mit der antisymmetrischen Streckenschwingung ν_3 mit b_2 -Symmetrie entsteht die Gesamtsymmetrie B_1 ($A_2 \times B_2 = B_1$), welche identisch zum bereits beschriebenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist und so dazu führt, dass dieser schwach erlaubt wird. Durch die entsprechenden Symmetrien findet somit eine Herzberg-Teller-Kopplung statt, es kommt zum „intensity borrowing“, wodurch der schwach erlaubte Übergang nochmals an Intensität gewinnt. Der Ionisationsweg über diese Zustände gleicht dem oben beschriebenen, allerdings mit dem Unterschied, dass hier aufgrund der geringeren Photonenenergie mehr Anregungsschritte notwendig sind. Es ist also auch hier das Schwefeldioxid vermutlich hauptsächlich über das SO-Fragmention nachweisbar.

Nach diesen theoretischen Vorüberlegungen wurde konkret nach einer passenden Anregungswellenlänge gesucht, indem für die beiden beschriebenen Bereiche ein Wellenlängenscan durchgeführt wurde. Dazu wurde ein Gasgemisch, bestehend aus 1 ppm Schwefeldioxid in Stickstoff, in das Massenspektrometer geleitet. Die Massensignale 48 amu und 32 amu (SO⁺ und S⁺) konnten beobachtet werden, wohingegen ein Signal bei der Muttermasse von 64 amu (SO₂⁺), wie erwartet, nicht feststellbar war. Zur Photoionisation wurde ein frequenzverdoppelter Farbstofflaser der Firma Lambda Physics vom Typ „Scanmate 2C“ verwendet. Die Anregungswellenlänge wurde nun in 0,001-nm-Schritten verändert und bei jeder Wellenlänge wurden 64 Spektren aufgenommen. Diese wurden gemittelt, im gemittelten Spektrum über die Massensignale bei 32 bzw. 48 amu integriert und schließlich wurde der Integralwert jeweils gegen die entsprechende Wellenlänge aufgetragen.

Die folgende Abbildung zeigt den Wellenlängenscan im Bereich von 215 bis 235 nm:

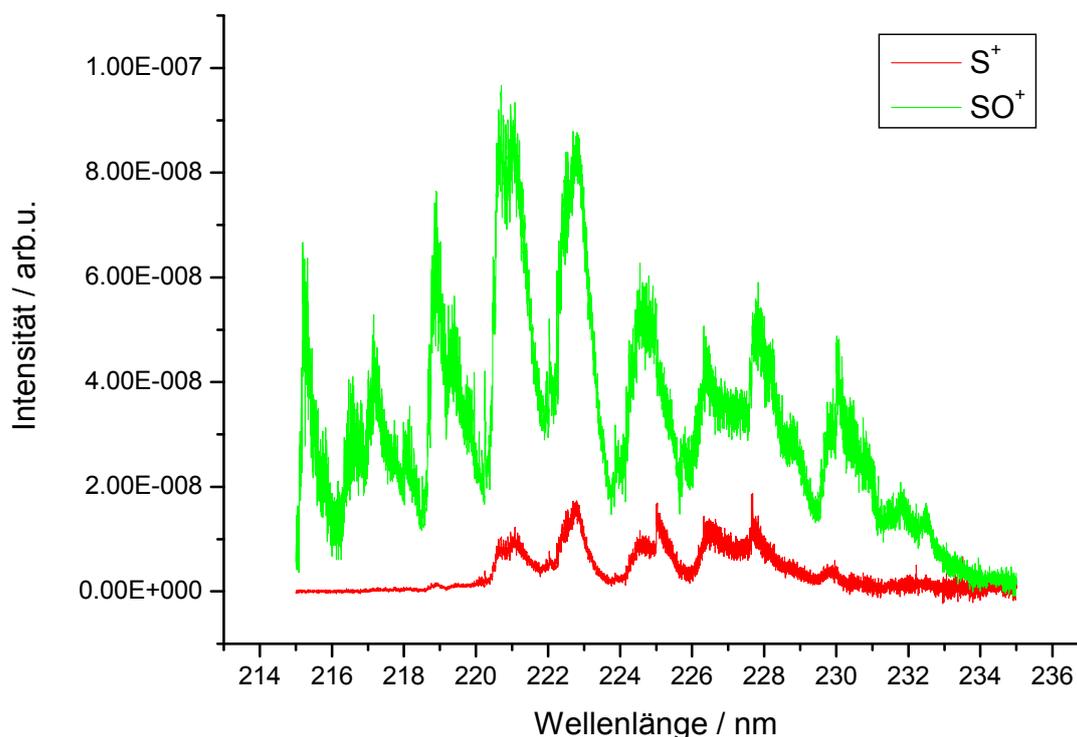


Abb. 5.12: Wellenlängenscan von Schwefeldioxid im Bereich von 215 bis 235 nm

Auf den ersten Blick wird deutlich, dass sowohl das SO-Fragmention als auch das Schwefelion in diesem Wellenlängenbereich erzeugt werden. Letzteres wird über das bereits diskutierte „ladder-switching“ durch eine weitere Photoanregung des SO⁺-Fragmentions gebildet. Die Intensität des Schwefelions ist jedoch über den gesamten Wellenlängenbereich geringer als die des SO⁺-Ions und daher sowie aufgrund der Massengleichheit mit Sauerstoff für die möglichst empfindliche Detektion von SO₂ ungeeignet. Die Laserleistung bei diesem Scan betrug im Mittel ~100 μJ.

Das sichtbare Bandenmuster konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Es entspringt einer Überlagerung der Schwingungsstrukturen des angeregten ¹B₂-Zustandes des SO₂, des ³Σ_g-Grundzustandes des SO-Fragmentes und des angeregten ³Σ_u-Zustandes desselben und weist daher eine zu hohe Komplexität auf.

Um die alternative Möglichkeit einer Multiphotonionisation im Spektralbereich von 271,5 bis 303,5 nm zu untersuchen, wurde hier ebenfalls ein Wellenlängenscan aufgenommen, welcher im Folgenden dargestellt ist:

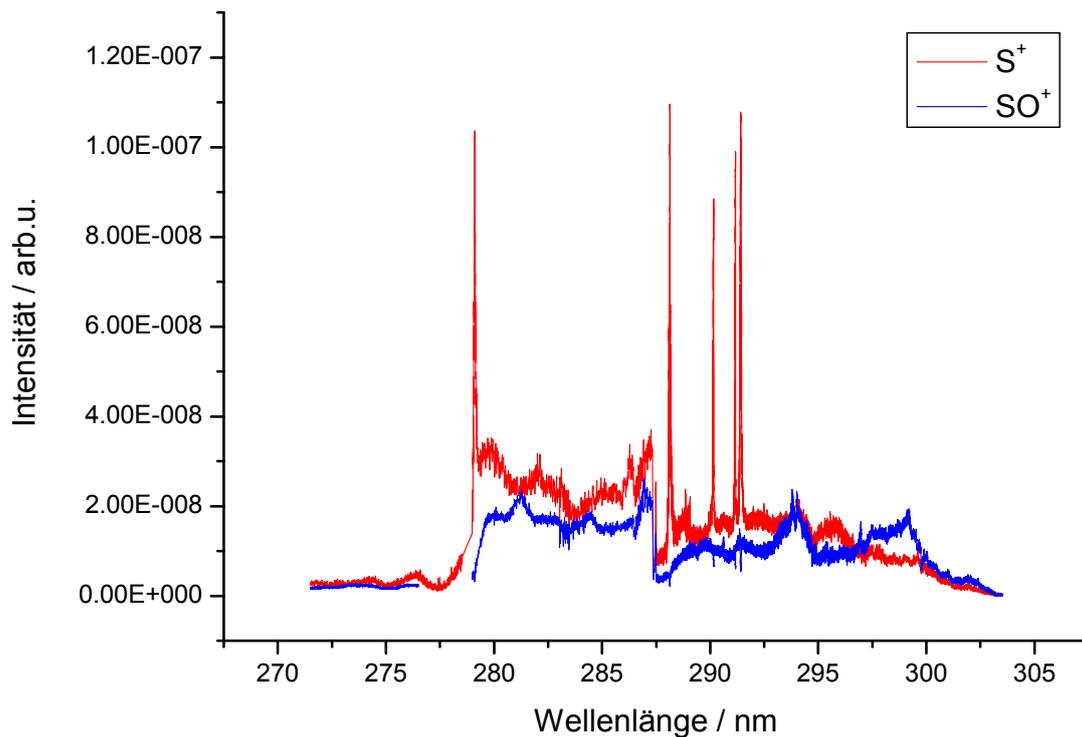


Abb. 5.13: Wellenlängenscan von Schwefeldioxid im Bereich von 271,5 bis 303,5 nm

Obwohl in diesem Bereich die Laserleistung mit $\sim 900\mu\text{J}$ im Mittel neunmal so hoch war wie beim vorherigen Scan, liegt die durchschnittliche Signalintensität bei ca. einem Fünftel. Dies ist sicherlich das Resultat der komplexeren Anregungswege, die die Absorption einer noch größeren Photonenzahl erfordern. Auffällig ist auch das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden beobachteten Ionen. Ist die Signalhöhe des Schwefelions in Abb. 5.12 noch deutlich geringer, so sind hier beide Ionensignale annähernd gleich hoch, was wiederum mit dem Modell des „ladder switching“ erklärt werden kann. Durch die höhere Laserleistung und die damit verbundene viel größere Photonendichte am Ionisationsort wird die Absorption weiterer Photonen durch das gebildete SO-Fragment im neutralen wie ionischen Zustand stark begünstigt, was neben der Ionisation auch zur Dissoziation desselben führt. Während der Nachweis des SO⁺ bei diesen Wellenlängen gegenüber dem vorigen Scan deutlich unattraktiver erscheint, fallen die scharfen und intensiven Peaks im Spektrum des Schwefelions auf. Bei diesen Linien handelt es sich um Atomabsorptionslinien des neutralen Schwefels. Ihr Entstehen beweist auch, dass es bereits im neutralen SO-Fragment zu einer Dissoziation in die Schwefel- und Sauerstoffatome kommen muss. Anderenfalls könnten im Spektrum nicht die spektroskopischen Eigenschaften des Schwefels beobachtet werden. Da diese Absorptionslinien eine ähnliche Intensität erreichen wie das in Abb. 5.12 dargestellte

SO⁺-Fragmentation, wäre auch ein Nachweis des Schwefeldioxids bei diesen Wellenlängen über das Schwefelion denkbar. Für einen solchen Nachweis muss jedoch die Anwesenheit des massengleichen Sauerstoff-Moleküls ausgeschlossen werden können. Um dies sicherzustellen, wurde in einer weiteren Messung statt Schwefeldioxid Luft in das Spektrometer geleitet und im gleichen Wellenlängenbereich untersucht. Neben der Masse 32 für Sauerstoff wurde noch die Masse 28 für Stickstoff untersucht.

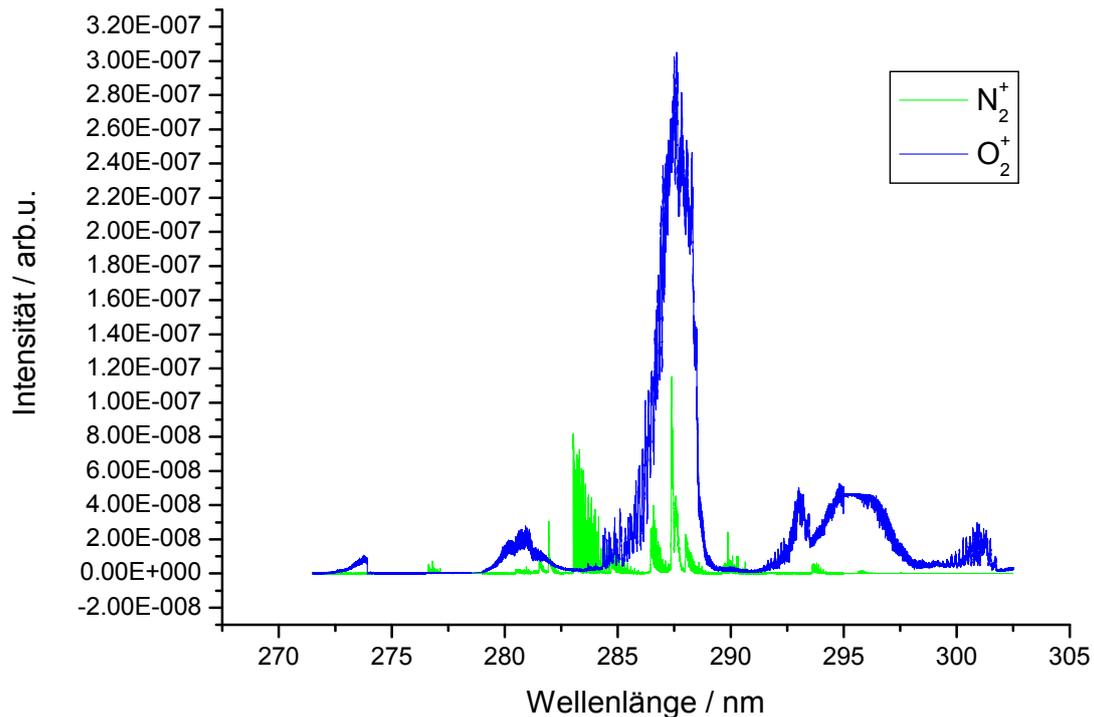


Abb. 5.14: Wellenlängenscan von Luft im Bereich von 271,5 bis 303,5 nm

Wie man in diesem Spektrum sofort erkennen kann, zeigen sich sowohl für Stickstoff als auch für Sauerstoff sehr intensive Signale. Im Fall des Stickstoffs erhält man sogar ein rotationsaufgelöstes Spektrum. Entscheidend ist jedoch, dass es im gesamten Spektrum keine Wellenlänge gibt, bei der das Signal des Sauerstoffs komplett verschwindet. Die Möglichkeit des Nachweises des Schwefeldioxids über das Schwefelion scheidet also aus, da hierbei eine zu starke Störung der Messungen durch die Querempfindlichkeit zu Sauerstoff zu erwarten wäre.

Die Messungen haben gezeigt, dass ein hochsensitiver Nachweis des Schwefeldioxids nur über die Absorptionsbande ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ im Wellenlängenbereich < 234 nm möglich ist. Des Weiteren scheint aus spektroskopischer Sicht eine Anregungswellenlänge von 221 nm ideal.

Leider war es mit dem Farbstofflaser aufgrund zu geringer Leistung nicht mehr möglich, die Bereiche < 215 nm zu scannen. Es könnte daher evtl. auch eine Multiphotonenionisation mit 213 nm in Betracht kommen. Diese hätte den entscheidenden Vorteil, dass anstelle eines komplexen Farbstofflasers auf einen festfrequenten Nd-YAG-Laser zurückgegriffen werden könnte. Dieser liefert eine fundamentale Wellenlänge von 1064 nm, deren Frequenz man auf 213 nm verfünffachen könnte. Selbst wenn bei dieser Wellenlänge die Ionenausbeute aus spektroskopischer Sicht nicht ideal verlaufen sollte, könnte dies durch die Laserleistung mehr als ausgeglichen werden, da hier ohne Weiteres Leistungen von mehreren Millijoule zu erreichen sind. Die Stabilität und einfache Bedienung des festfrequenten Lasersystems sind weitere Argumente, die für die Verwendung der Wellenlänge 213 nm sprechen.

Aufgrund dessen wurden erste Tests mit dieser Wellenlänge durchgeführt. Dazu wurde ein bereits vorhandener Laser der Firma Spectron verwendet, welcher Laserlicht der Wellenlänge 213 nm mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Leistung von bis zu 3,5 mJ erzeugen kann. Für dieses Experiment wurde ein Gasgemisch von 3 ppm SO₂ in Stickstoff verwendet und im Massenspektrometer untersucht. Die Laserleistung wurde dabei von 1 bis 3,5 mJ in Schritten von 0,5 mJ gesteigert. Ein Vergleich der aufgenommenen Massenspektren (Mittelung über 64 Laserpulse) ist im Folgenden dargestellt:

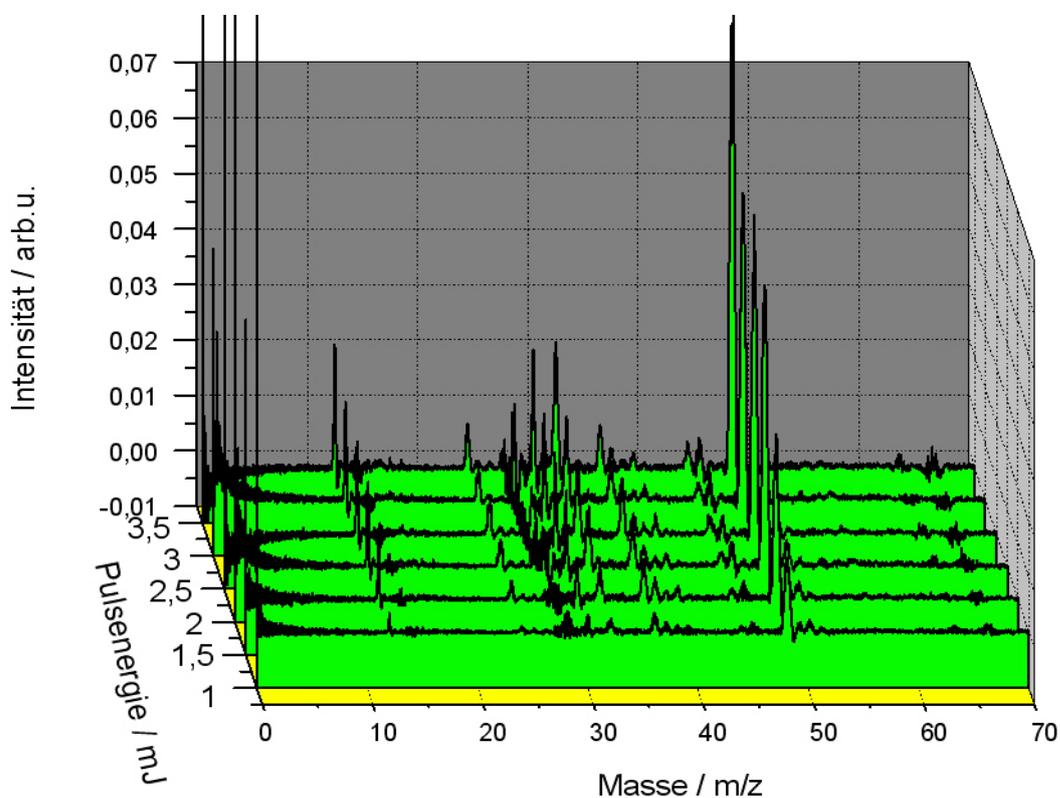


Abb. 5.15: Vergleich der Massenspektren bei verschiedenen Laserleistungen

Man erkennt deutlich Signale bei den Massen 16, 32 und 48. Diese entsprechen den Fragmenten O, S und SO des Schwefeldioxids, wobei Letzteres mit Abstand die intensivsten Signale erzeugt. Ein Nachweis mit der Anregungswellenlänge von 213 nm ist also durchaus möglich. Darüber hinaus ist eine deutliche Veränderung der Signalhöhen bei Steigerung der Laserleistung erkennbar. Das Molekülion mit der Masse 64 tritt, wie nach den theoretischen Überlegungen erwartet, so gut wie gar nicht in Erscheinung. Überdies zeigt diese Messung, dass eine weitere Steigerung der Laserleistung über 3,5 mJ hinaus höchstwahrscheinlich auch eine korrespondierende Steigerung der Signalintensität der Masse 48 und damit der Sensitivität der Messung von Schwefeldioxid bewirken würde. Dissoziationsprozesse des SO-Fragments spielen hingegen eine untergeordnete Rolle und führen nicht zu einer Stagnation oder gar Abnahme der SO-Signalintensität bei steigender Laserleistung.

5.2.3 Sensitivitätssteigerung durch Verwendung eines Massenfilters

Auf diesen Ergebnissen basierend erfolgte die Umstellung auf ein moderneres Lasersystem zum Aufbau der weiteren Apparatur. Der nun verwendete Laser vom Typ „Spitlite-Hybride“ der Firma Innolas liefert bei einer Repetitionsrate von 30 Hz und einer Wellenlänge von 213 nm Pulsleistungen von bis zu 12 mJ. Durch die hohen Pulsleistungen bei dieser Wellenlänge wird zwar eine hohe Nachweisempfindlichkeit für Schwefeldioxid erreicht, es ergeben sich aber daraus auch mehrere Probleme. Eines davon besteht in Raumladungseffekten durch die hohen Ionenzahlen. Diese kommen zustande, da bei 213 nm auch Stickstoff und Sauerstoff ionisiert werden und diese im Gasgemisch in Konzentrationen von vielen Volumenprozenten vorkommen. Diesem Problem wurde bei der Auslegung des Spektrometers bereits begegnet. Die großen Ionenzahlen, insbesondere von Stickstoff und Sauerstoff, bringen aber noch weitere Probleme mit sich. Da beide Moleküle leichter als das hier interessierende SO-Ion sind, erreichen sie den Detektor vor diesem. Der Multichannel-plate-Detektor verfügt jedoch nur über eine endliche Anzahl von Verstärkerkanälen. Jeder dieser Kanäle kann aber pro Flugzeitspektrum nur einmal verwendet werden und ist danach für mehrere Millisekunden „blind“, bis sich die Ladung des Kanals regeneriert hat. Wenn also beim Auftreffen der SO-Ionen bereits sehr viele Kanäle durch die großen Mengen an anderen Ionen aufgebraucht sind, arbeitet der Detektor nicht mehr im linearen Bereich der Signalverstärkung und die Signalhöhe steht nicht mehr direkt im Verhältnis zur Ionenzahl. Um zu verhindern, dass diese leichteren Ionen den Detektor erreichen, wurde in die Ionenquelle ein Massenfilter eingebaut, welcher ein elektrisches Feld orthogonal zur Flugrichtung erzeugt und die Ionen so ablenkt, dass sie den Detektor nicht erreichen. Schaltet

man dieses Feld nun zu einer exakt definierten Zeit ab, so kann man die leichteren, störenden Ionen ablenken und die SO-Fragmentionen, die den Massenfilter erst später erreichen, unbeeinflusst passieren lassen. Auf diese Weise kann sowohl die Empfindlichkeit des Detektors erhalten bleiben als auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert werden. Um dies zu zeigen, wurden zwei identische Massenspektren, einmal mit (rechts) und einmal ohne (links) Massenfilter, aufgenommen:

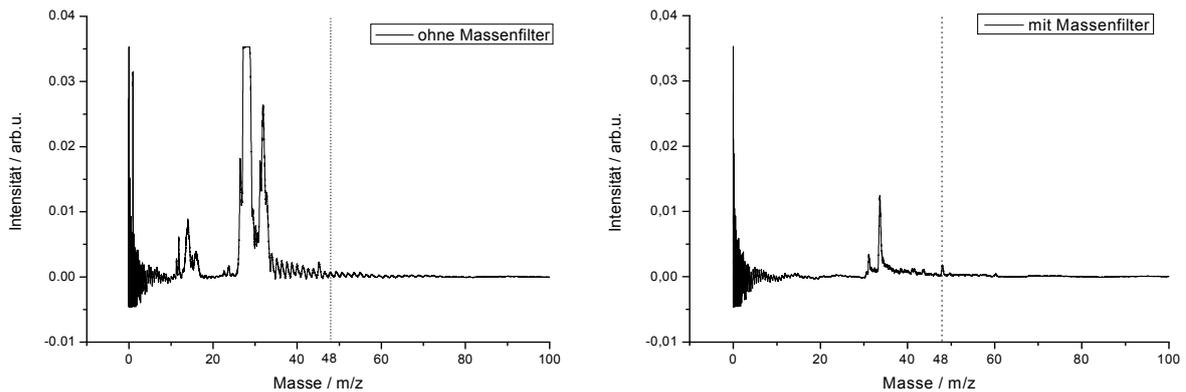


Abb. 5.16: Massenspektren mit (rechts) und ohne (links) die Verwendung eines Massenfilters

Das linke Massenspektrum wird von den Signalen des Stickstoffs (oben abgeschnitten) und des Sauerstoffs dominiert. Durch die hohen Ionenzahlen ist der Detektor fast gesättigt, und man kann bei Masse 48 ausschließlich relativ hohes Rauschen erkennen. Ganz anders stellt sich dagegen das Spektrum dar, wenn der Massenfilter verwendet wird. Durch den Massenfilter werden die leichteren Ionen beinahe vollständig vom Detektor ferngehalten, so dass bei Auftreffen der SO-Ionen noch fast die gesamte Detektorfläche zur Verfügung steht. Bei genauer Betrachtung ist sogar zu erkennen, dass im rechten Spektrum ein kleines Signal bei Masse 48 sichtbar wird, welches im linken Spektrum vollständig im Rauschen verschwindet. Um den Einfluss des Massenfilters auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis genau zu untersuchen, wurde in einer weiteren Messung das Massensignal der Masse 48 integriert und das Integral gegen die Messzyklen aufgetragen. Die Messung wurde zunächst ohne Massenfilter begonnen, und nach der Hälfte der Zeit wurde der Massenfilter aktiviert:

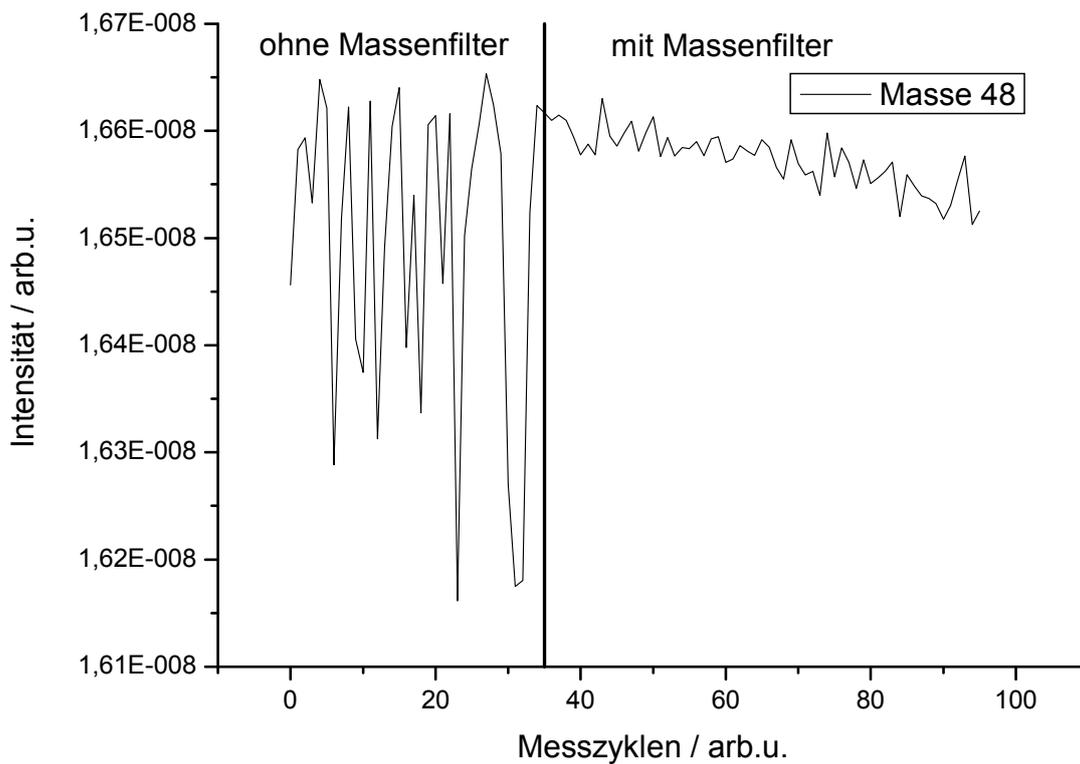


Abb. 5.17: Signalverlauf der Masse 48 vor und nach Aktivierung des Massenfilters

In dieser Messung wird die Auswirkung des Massenfilters auf den Signalverlauf nochmals überaus deutlich: Durch die Aktivierung des Massenfilters konnte das Signalrauschen um mehr als 90 % gesenkt werden. Auch der vorher im Rauschen nicht erkennbare leichte Abfall des Massensignals während der Messung wird erst durch die Verwendung des Massenfilters sichtbar.

5.2.4 Bestimmung der tatsächlichen Sensitivität

Da nun alle Voraussetzungen für eine hochsensitive Detektion von Schwefeldioxid geschaffen wurden, bestand der nächste Schritt darin, die effektive Nachweisgrenze zu ermitteln und so zu überprüfen, ob die von BMW geforderte Sensitivität von 50 ppb erreicht werden kann. Dazu wurde ein Prüfgas mit einer SO₂-Konzentration von 1 ppm verwendet, welches über Massenflussregler weiter mit Stickstoff verdünnt werden konnte. Bei dieser Messung wurde eine Laserpulsenergie von 10 mJ verwendet und die SO₂-Konzentration, beginnend bei 1 ppm, schrittweise bis auf null verringert. Während der Messung wurde

wieder das Signal der Masse 48 integriert und das Integral jeweils gegen die Zahl der Messzyklen aufgetragen (ein Messzyklus entspricht der Mittelung über 64 Laserpulse).

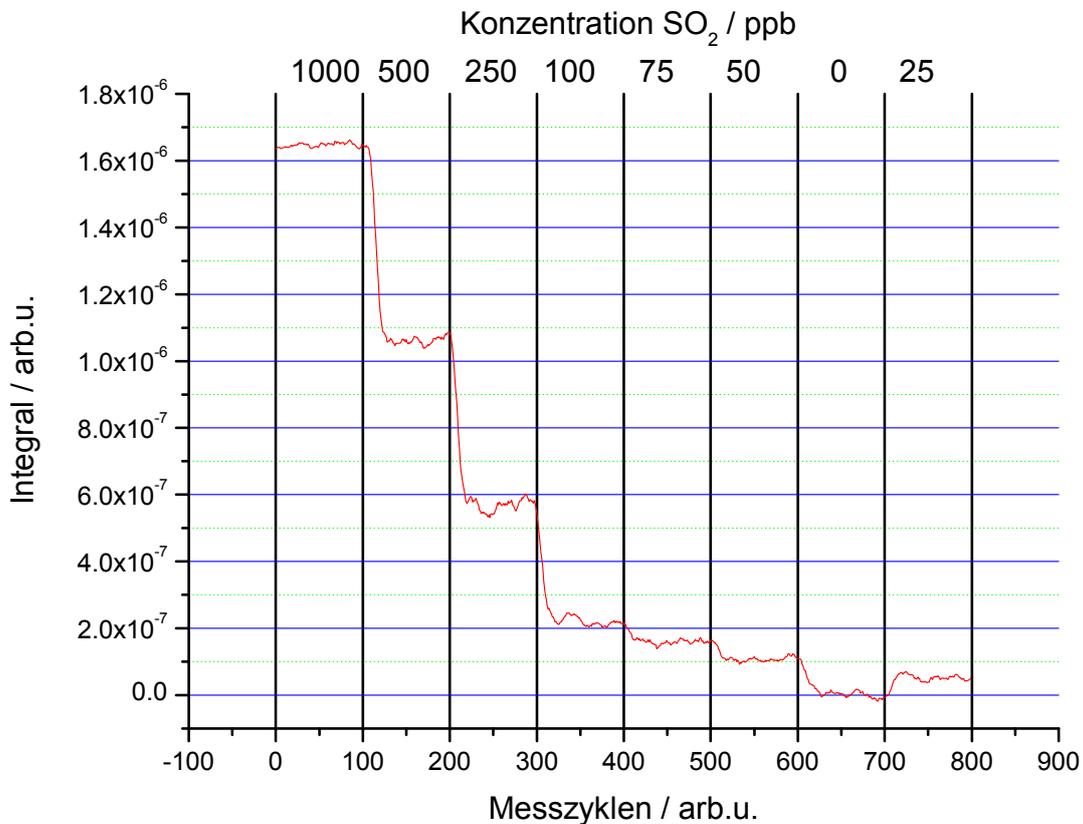


Abb. 5.18: Hochsensitive Detektion verschiedener Konzentrationen von Schwefeldioxid im ppb-Bereich

Die oben abgebildete Messung zeigt die integrierten Signalhöhen des SO-Fragmentions bei Konzentrationen zwischen 1000 und 0 ppb. Deutlich zu erkennen ist die direkte Korrelation der Signalhöhe mit der zugeführten Konzentration von SO₂. Diese bleibt selbst im Bereich niedriger Konzentrationen bestehen. So ist selbst die Differenz zwischen 0 und 25 ppb SO₂ bereits mit dem Auge sehr klar zu erkennen. Durch das, aufgrund des Einsatzes des Massenfilters, geringe Signalrauschen wird eine Nachweisgrenze ($S/N = 2$) von 10 ppb erreicht. Diese liegt somit um den Faktor 5 unter der von BMW geforderten Nachweisgrenze von 50 ppb. Weiterhin erkennt man, dass der Signalverlauf sehr schnell einer Änderung der Konzentration folgt. Dieses zügige Erreichen eines konstanten Messwertes erleichtert die Aufnahme vieler Messpunkte in beschränkter Zeit. Unverzichtbar ist überdies natürlich auch ein linearer Zusammenhang zwischen der SO₂ Konzentration und der Signalintensität. Um dessen Vorhandensein zu überprüfen, wurden die Signalhöhen aus Abb. 5.18 gegen die

korrespondierenden Konzentrationen aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Dies ist im Folgenden dargestellt:

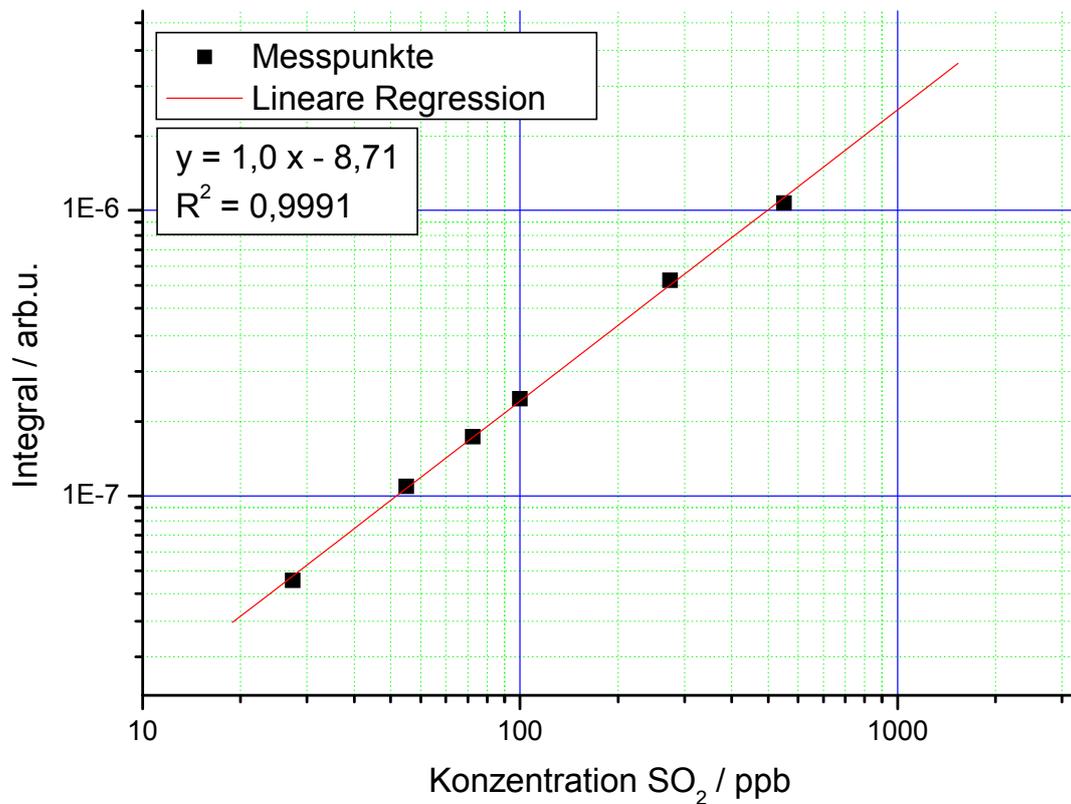


Abb. 5.19: Lineare Regression der Integralintensitäten bei den gemessenen SO₂-Konzentrationen

Die lineare Regression über sechs Messwerte ergibt eine Gerade mit der idealen Steigung von eins. Zudem zeigt das Bestimmtheitsmaß von 0,9991, dass die Messwerte in sehr guter Näherung in linearem Zusammenhang zu der Konzentration von Schwefeldioxid stehen. Dieser Nachweis ist entscheidend, um später anhand einer einfachen Kalibration in einem weiten Konzentrationsbereich genaue Messwerte zu erhalten.

Somit konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Flugzeitmassenspektrometrie in Verbindung mit einer Multiphotonenanregung gut geeignet ist, Schwefeldioxid sowohl hochsensitiv bis zu einer Konzentration von 10 ppb als auch über einen Bereich von zwei Größenordnungen linear und ohne Sättigungseffekte o. Ä. nachzuweisen. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass diese Messmethode nicht nur empfindlich, sondern auch schnell ist, so dass viele Messungen in einer kurzen Zeitspanne möglich sind.

5.3 Probleme durch Ozonbildung

Nachdem die Funktionsweise des Massenspektrometers nachgewiesen werden konnte, folgte als nächster Schritt die Kopplung des Spektrometers mit der Entladungszelle, deren Funktion ja bereits in Kapitel 4.4 ausführlich erörtert wurde. Hierzu wurde in einem ersten Schritt die Entladungszelle in den Gaseinlass des Massenspektrometers integriert und anschließend ein Spektrum der normalen Raumluft mit und ohne die Entladung gemessen:

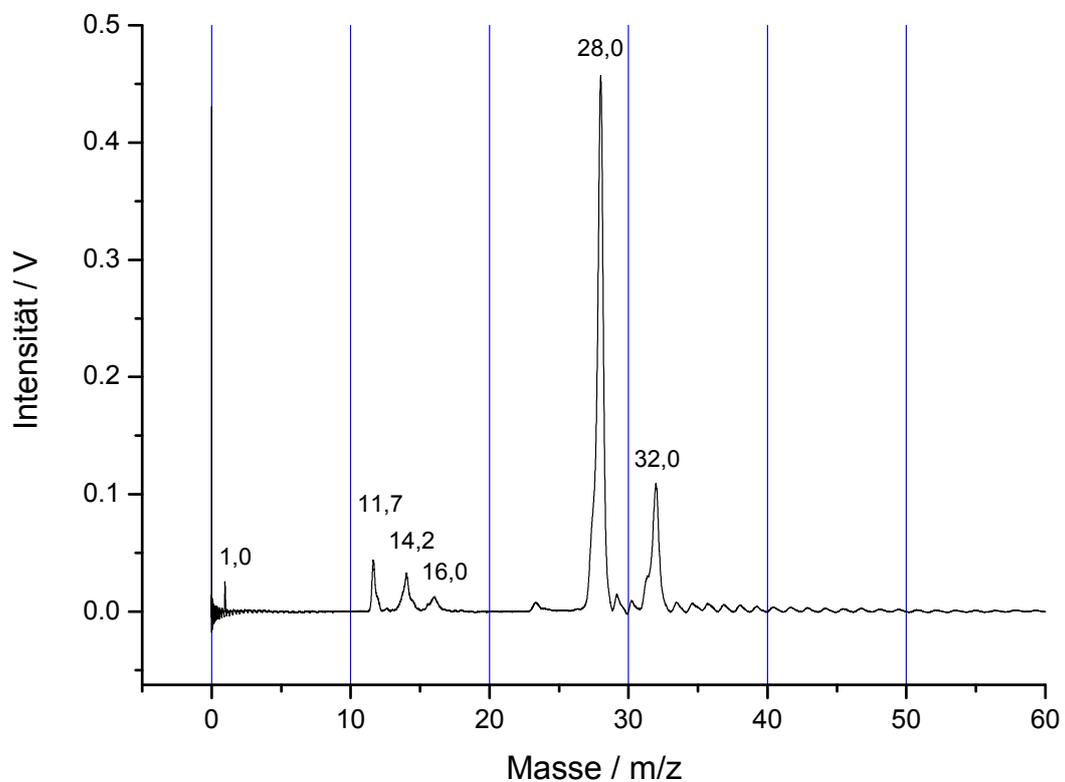


Abb. 5.20: Massenspektrum von Raumluft ohne Entladungszelle; Ionisation mit 213 nm

In dieser Abbildung erkennt man lediglich die zu erwartenden Massensignale der Hauptbestandteile der Luft: Stickstoff und Sauerstoff (Massen 14, 16, 28 und 32).

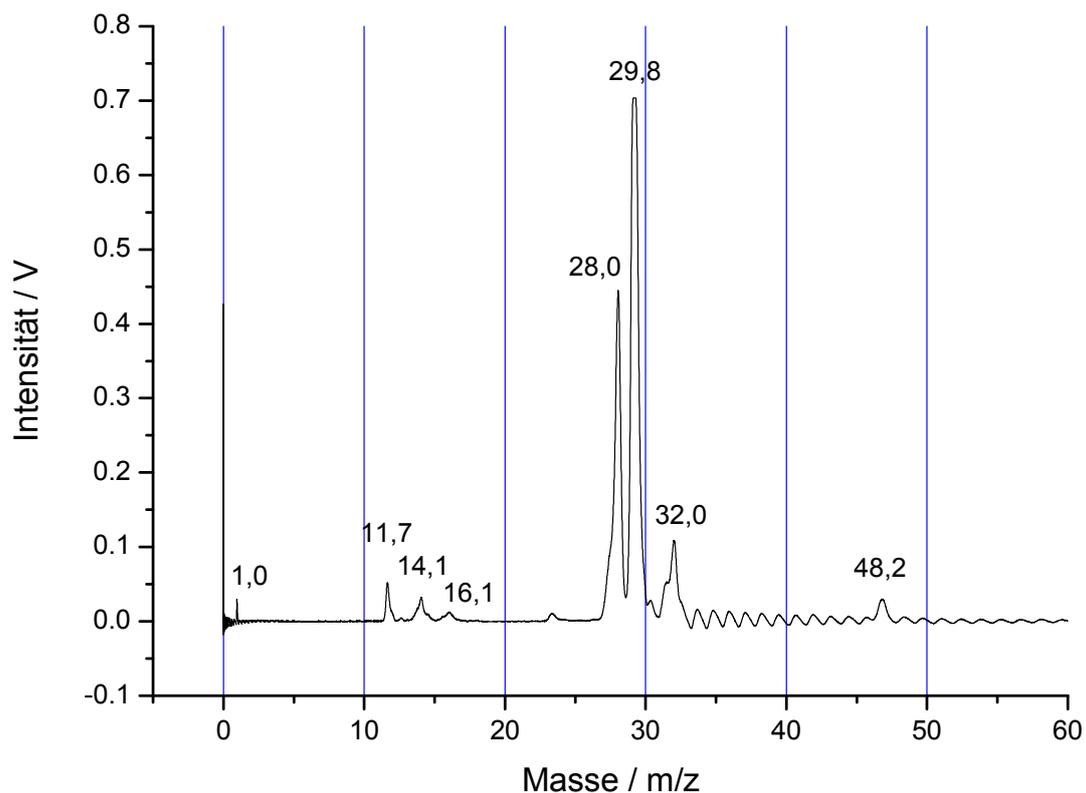


Abb. 5.21: Massenspektrum von Raumluft mit aktivierter Entladungszelle; Ionisation mit 213 nm

Abb. 5.21 zeigt das Spektrum derselben Raumluft, allerdings mit aktivierter Entladungszelle. Dabei fallen zwei zusätzliche Massensignale auf: Bei Masse 30 zeigt sich ein sehr intensives Signal, das von Stickstoffmonoxid herrührt, welches aus Stickstoff und Sauerstoff im nichtthermischen Plasma gebildet wird. Da Ionen der Masse 30 zuverlässig durch den Massenfilter ausgeblendet werden können, stellt dies jedoch kein Problem dar. Viel problematischer ist das bei Masse 48 zu beobachtende Signal. Dieses würde eine Messung von Schwefeldioxid empfindlich stören, da es exakt bei der Masse des SO-Fragmentions auftritt. Es kann als nahezu sicher angenommen werden, dass es sich bei diesem Signal um Ozon handelt, welches ebenfalls aus Luftsauerstoff in der Entladungszelle gebildet wird. Untermauert wird diese These dadurch, dass das Signal bei Masse 48 verschwindet, wenn reiner Stickstoff in das Spektrometer geleitet und die Entladungszelle aktiviert wird. Das Entstehen dieses Massensignals hängt also eindeutig vom Vorhandensein von Sauerstoff ab. Im Rahmen der Untersuchungen der Entladungszelle in Kapitel 4 war dieses Problem nicht zu beobachten, was an den verwendeten Konzentrationsverhältnissen lag. Aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit des verwendeten Quadrupolmassenspektrometers mussten für diese

Versuche Konzentrationen von einigen hundert ppm verwendet werden. In diesen Konzentrationsbereichen waren die Störungen durch einige ppm Ozon folglich so gering, dass sie nicht erkennbar waren. Die nun durchgeführten Messungen fanden allerdings bei einem Tausendstel dieser Konzentrationen, also im ppb-Bereich statt. Dadurch trat die Querempfindlichkeit zu Ozon erst jetzt, beim Einsatz hochsensitiver Messverfahren in Erscheinung. Um das Ausmaß der Störung durch Ozon zu untersuchen, wurde eine Messung analog der in Abb. 5.18 dargestellten durchgeführt. Im Unterschied dazu wurde diesmal jedoch statt SO_2 aus der Prüfgasflasche H_2S verwendet. Dieses wurde mit synthetischer Luft auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt und in die Apparatur geleitet. Dort sollte es zunächst vollständig von der Entladungszelle zu SO_2 oxidiert werden, bevor das SO_2 dann massenspektrometrisch nachgewiesen wird. Die entsprechende Messung ist im Folgenden dargestellt:

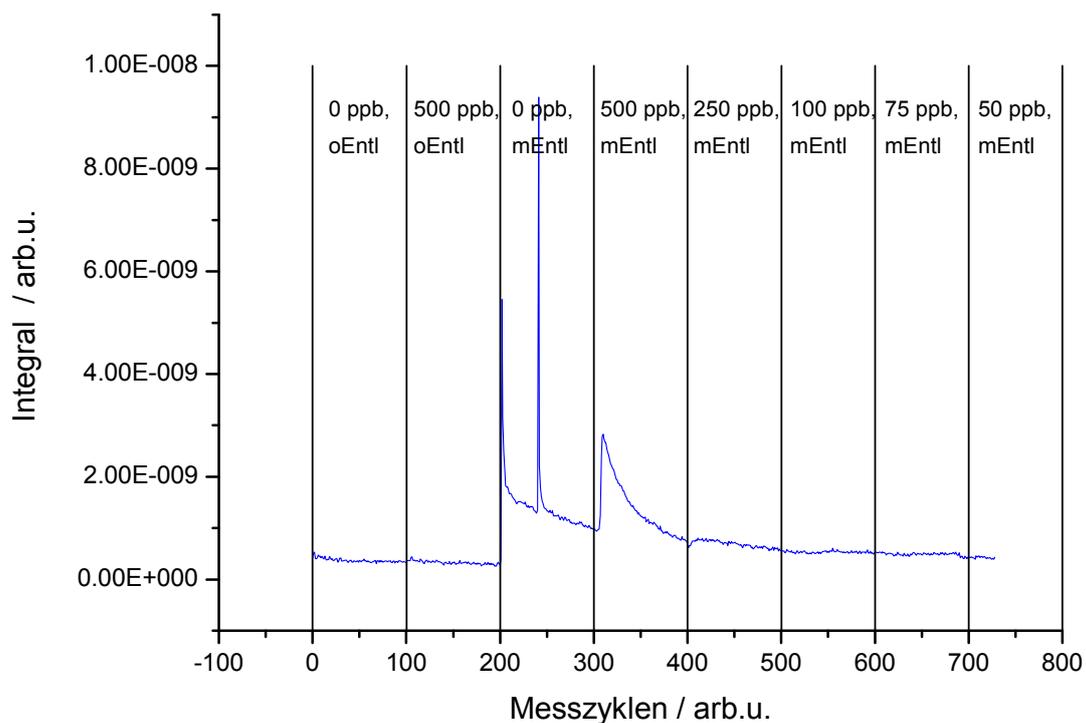


Abb. 5.22: Detektion verschiedener Konzentrationen von Schwefelwasserstoff im ppb-Bereich nach der Oxidation in der Entladungszelle

Diese Messung offenbart das ganze Ausmaß der Ozonproblematik. Während das in Abb. 5.18 gezeigte Massensignal streng mit der SO_2 -Konzentration korreliert war, ist hier so gut wie kein Zusammenhang zwischen der Konzentration von Schwefelwasserstoff und dem detektierten Signal der Masse 48 mehr erkennbar. Im Bereich zwischen 0 und 200

Messzyklen ist nach Zugabe von 500 ppb H₂S zunächst keine Signalveränderung zu beobachten. Während dieser Zeit war die Entladungszelle deaktiviert, und es wird deutlich, dass Schwefelwasserstoff alleine, wie zu erwarten war, keine Signalerhöhung der Masse 48 hervorruft. Eine Querempfindlichkeit der Detektion kann also ausgeschlossen werden.

Ab Messzyklus 200 dagegen wurde die Entladungszelle eingeschaltet. Obwohl zu diesem Zeitpunkt kein Schwefelwasserstoff im Probengas vorhanden war, stieg das detektierte Signal der Masse 48 sofort steil an und begann danach langsam abzufallen. Dieser Effekt kann alleine vom Ozon herrühren. Die Signalhöhe von ca. 1E-9 entspricht also zu diesem Zeitpunkt dem Untergrund durch das Ozon. Ab Messzyklus 300 wurden dem Probengas 500 ppb H₂S beigegeben. Obwohl man auch in diesem Fall zunächst einen korrespondierenden Signalanstieg beobachten kann, fällt das Signal dann sofort wieder exponentiell ab, bis es wieder den Wert vor der H₂S-Zugabe erreicht hat. Bei den nun folgenden Änderungen der H₂S-Konzentration ist keinerlei korrespondierende Veränderung im Signal der Masse 48 mehr zu beobachten.

Eine Messung des Schwefelgehalts im Gas durch die Oxidation von H₂S zu SO₂ mit anschließender Detektion desselben ist also durch das vorhandene Ozon in keiner Weise möglich. Ein hochsensitiver Schwefelnachweis im Abgas wäre somit mittels dieses Verfahrens nur noch denkbar, wenn es gelänge, nach der Entladungszelle das gesamte Ozon zu entfernen und gleichzeitig 100 % des gebildeten SO₂ beizubehalten. Hierzu wurden zahlreiche Versuche unternommen, von denen einige im Folgenden exemplarisch vorgestellt werden:

Es ist bekannt, dass Ozon durch Kontakt mit Kupfer unter Oxidation desselben in Sauerstoff überführt werden kann. Unter Ausnützung dieser Reaktion wurde versucht, das Probengas vom gebildeten Ozon zu befreien. Dazu wurde ein Versuch aufgebaut, in welchem das Gas nach Passieren der Entladungszelle auf zwei Wegen ins Spektrometer gelangen kann – zum einen auf dem bisher verwendeten Weg über ein kurzes Rohrstück, zum anderen über ein ca. 50 cm langes Kupferrohr. Beide Wege können über Hähne selektiv angesteuert werden.

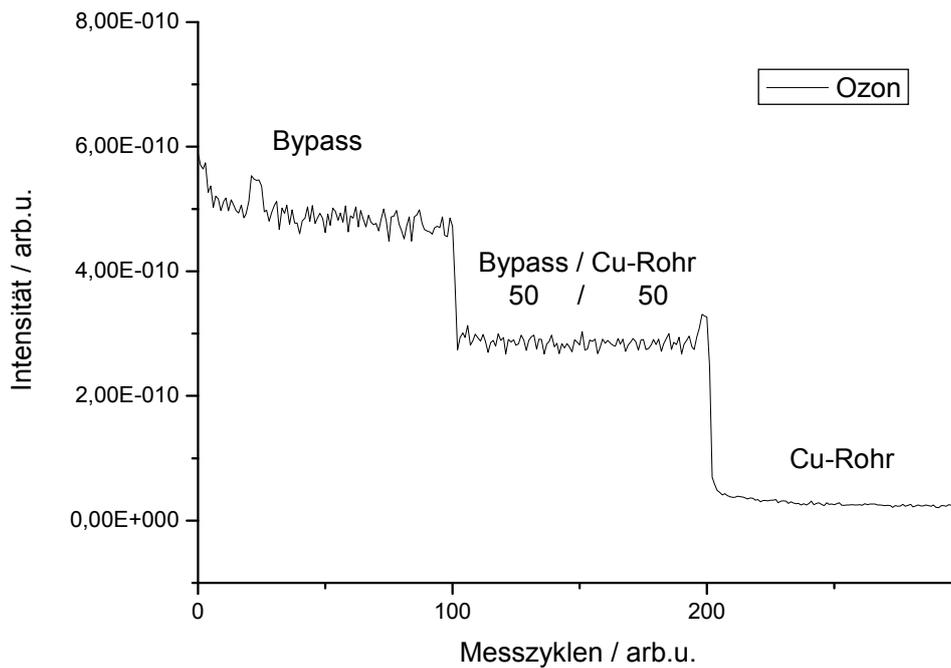


Abb. 5.23: Versuch der Reduktion von Ozon mittels eines Kupferrohrs

Wie in dieser Messung zu sehen ist, funktioniert der Ozonabbau mittels des Kupferrohrs sehr gut. Wird das Gas durch den bisher verwendeten Bypass geleitet, ist eine hohe Konzentration an Ozon im Spektrum zu beobachten. Werden nun beide Strömungswege freigegeben, so sinkt die gemessene Konzentration bereits deutlich. Wird das Gas aber nur noch durch das Kupferrohr geleitet, so wird das Ozon vollständig abgebaut. Durch den Einsatz des Kupferrohrs ist es also möglich, das gebildete Ozon wieder vollständig abzubauen. Nach diesem zunächst ermutigenden Ergebnis ist es aber genauso entscheidend, dass das verwendete Rohr keinerlei Einfluss auf das SO₂ hat und sich die gemessene SO₂-Konzentration bei Verwendung des Kupferrohrs nicht verändert. Dies wurde im Anschluss ebenfalls untersucht. Zu diesem Zweck wurde bei identischem Versuchsaufbau nun eine Mischung aus SO₂ und Luft ohne die Entladungszelle, also ohne Ozon, nach dem gleichen Muster durch die Rohrsysteme geleitet.

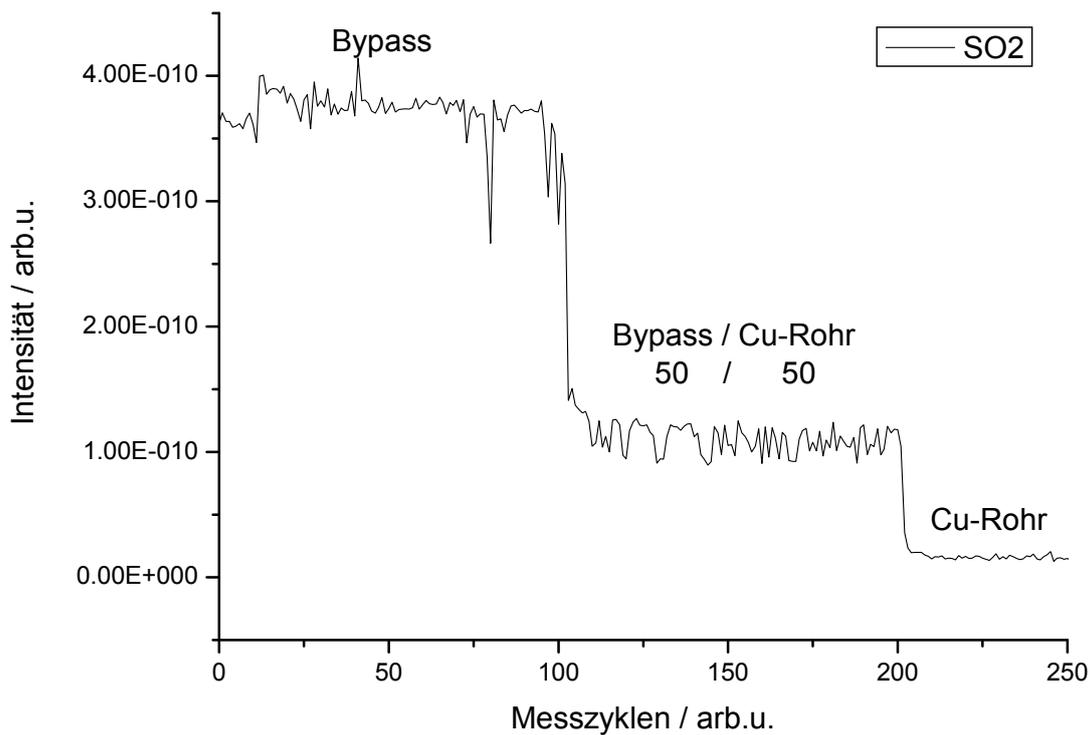


Abb. 5.24: Einfluss des Kupferrohrs auf die SO₂ Konzentration

Nach den zunächst ermutigenden Ergebnissen beim Einsatz des Kupferrohrs zeigt sich nun, dass dessen Verwendung auch einen erheblichen Einfluss auf die Schwefeldioxidkonzentration hat. Ist anfangs bei Verwendung des bisherigen Gaseinlasses die gesamte Menge an Schwefeldioxid detektierbar, so nimmt diese bereits beim Hinzuschalten des Kupferrohrs um fast 75 % ab. Leitet man anschließend das gesamte Gas durch das Kupferrohr, so ist überhaupt kein Schwefeldioxid mehr messbar. Es erfolgt also beim Einsatz des Kupferrohrs neben dem vollständigen Abbau von Ozon leider auch ein vollständiger Verlust des SO₂. Daher ist die Verwendung von Kupfer zum Ozonabbau nicht möglich und es muss nach Alternativen gesucht werden.

Eine weitere Möglichkeit, das Ozonproblem zu lösen, wäre eine Dissoziation des Ozons vor dem Einlass in das Massenspektrometer. Bei einer Bestrahlung mit Photonen einer Wellenlänge von $< 266,9$ nm wird Ozon in einen dissoziativen Zustand angeregt und zerfällt.⁽³⁸⁾ Da im Rahmen der Frequenzverfünffachung des Nd-YAG-Lasers immer auch die vervierfachte Frequenz von 266 nm mit hoher Leistung anfällt, könnte sich diese evtl. dazu eignen, das Ozon zur Dissoziation anzuregen. Gleichzeitig wird diese Wellenlänge von SO₂ fast gar nicht absorbiert, so dass eine Zerstörung des Schwefeldioxids unwahrscheinlich erscheint. Um dies

zu prüfen, wurde ein Versuchsaufbau, ähnlich dem des Kupferrohrs gewählt, wobei statt diesem ein ca. 50 cm langes Stahlrohr verwendet wurde. Über zwei Fenster konnte der Laserstrahl mit 266 nm so in das Stahlrohr eingekoppelt werden, dass dieses komplett durchschienen wurde. Bei einer Repititionsrate des Lasers von 30 Hz wurde durch die Auswahl einer geeigneten Länge des Stahlrohres sichergestellt, dass das Gas beim Durchströmen immer mindestens von zwei Laserpulsen getroffen wurde. Ein Laserpuls von 266 nm hatte dabei eine mittlere Energie von 25 mJ. Zunächst wurde wieder das Verhalten von Ozon im Versuch ermittelt:

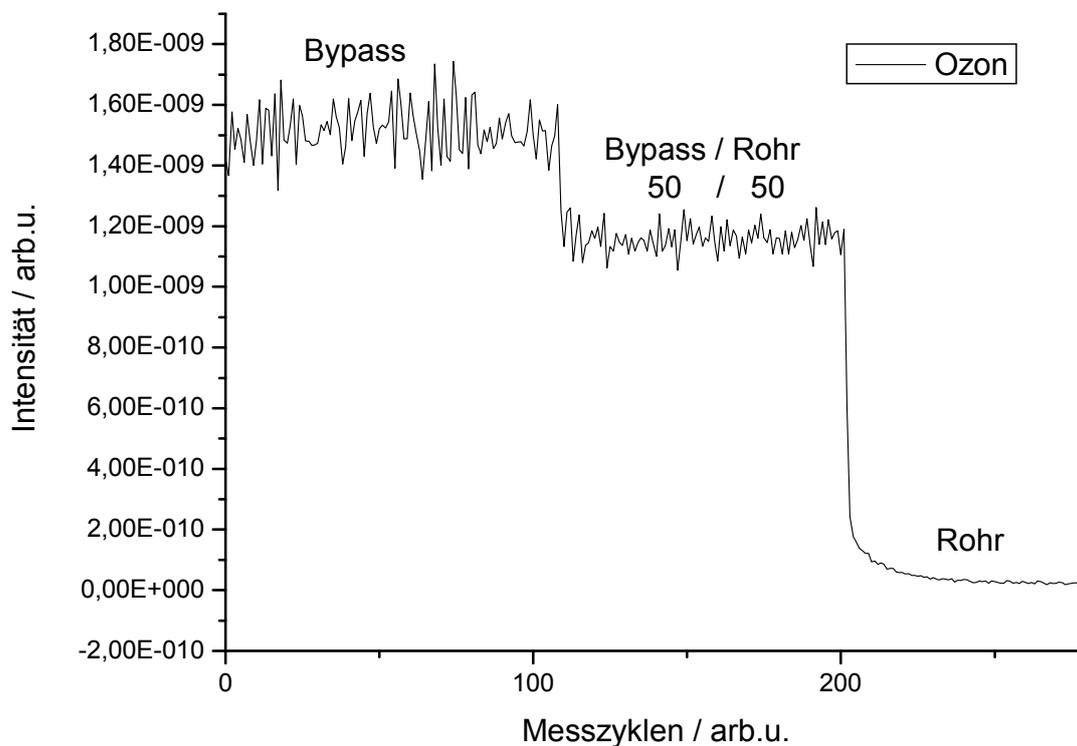


Abb. 5.25: Auswirkung der Bestrahlung des Gases mit 266 nm auf die Konzentration von Ozon

Man erkennt in der Abbildung ein ähnliches Verhalten wie bei Verwendung des Kupferrohrs. Bei Verwendung des Bypasses wird eine kontinuierliche Konzentration von Ozon detektiert. Schaltet man anschließend auch das Stahlrohr zu, welches vom Laser mit 266 nm durchstrahlt wird, so ist unmittelbar eine Reduzierung der gemessenen Ozonkonzentration erkennbar. Lenkt man zuletzt den Gasstrom vollständig durch das Stahlrohr, wird das Ozon durch die Bestrahlung mit 266 nm vollständig abgebaut, so dass kein Ozon mehr im Massenspektrometer nachgewiesen werden konnte. Dieses, zunächst positive Ergebnis könnte auch die Frage aufwerfen, warum Ozon im Massenspektrometer als Molekülon

nachgewiesen werden kann, wenn dort die Ionisation mit 213 nm erfolgt und Ozon offensichtlich bereits bei 266 nm zur Dissoziation angeregt werden kann. Der Grund hierfür liegt in der hohen Photonendichte am Ionisationsort durch die Fokussierung des Ionisationslasers, wodurch das Ozonmolekül während der Lebensdauer des angeregten, dissoziativen Zustands ein weiteres Photon absorbiert und so ionisiert wird, bevor es zur Dissoziation kommen kann.

Nach der effektiven Zerstörung des Ozons durch die Anregung mit 266 nm musste nun natürlich auch der Effekt dieser Maßnahme auf das Schwefeldioxid untersucht werden. Es wurde, wie beim Versuch mit dem Kupferrohr, eine Mischung aus Schwefeldioxid und synthetischer Luft über den Bypass bzw. das Stahlrohr mit Bestrahlung mit 266 nm in die Apparatur geleitet und die Konzentration des Schwefeldioxids überwacht.

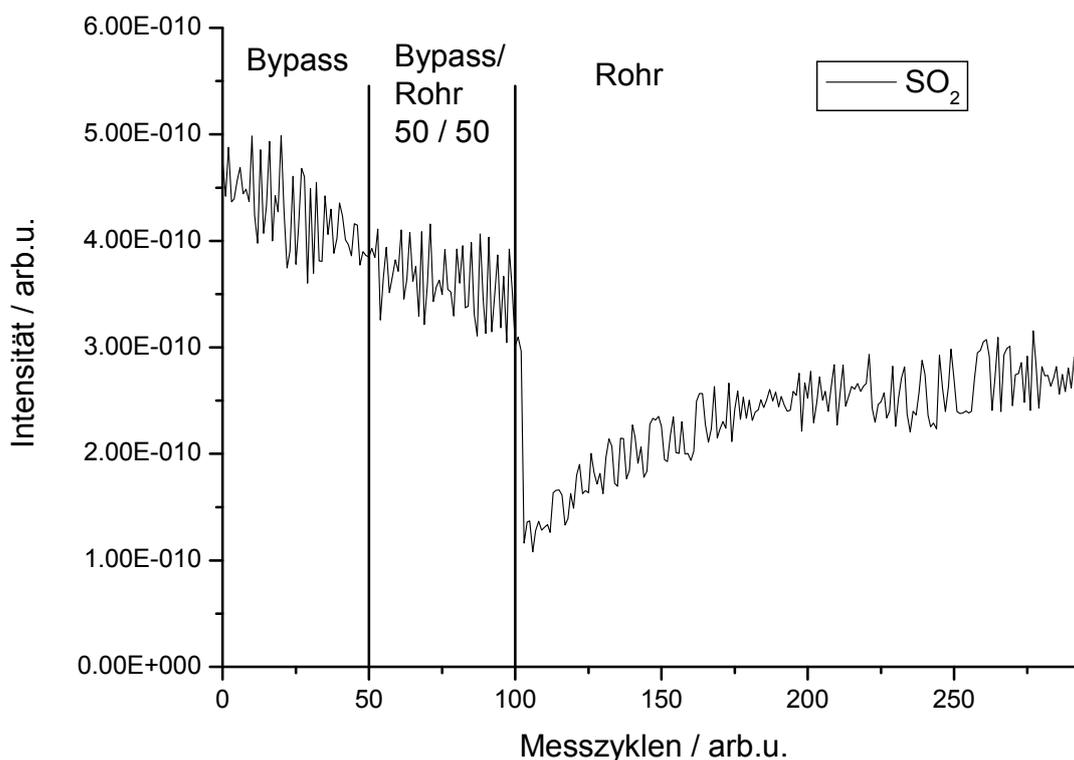


Abb. 5.26: Auswirkung der Bestrahlung mit 266 nm auf die Konzentration von Schwefeldioxid

Wie der Versuch zeigt, hat der Einsatz des Lasers mit 266 nm offensichtlich auch erhebliche Auswirkungen auf die Konzentration von Schwefeldioxid. Nach dem Umschalten des Gasstroms auf das vom Laser durchstrahlte Stahlrohr bricht die gemessene Konzentration zunächst fast bis auf null ein. Im Verlauf der Zeit kommt es zu einer teilweisen Erholung der

Konzentration, und es kann Schwefeldioxid gemessen werden. Die langsame Erholung nach dem Einbruch der Konzentration kann durch Wandprozesse erklärt werden. Da Schwefeldioxid sehr stark dazu neigt, an Oberflächen zu adsorbieren, kommt es bei erstmaligem Durchströmen des Rohres zu einer starken Adsorption an die Rohroberfläche, so dass fast kein SO₂ mehr das Massenspektrometer erreicht. Erst bei zunehmender Belegung der Oberflächen kann mehr und mehr SO₂ das Rohr passieren und im Spektrometer nachgewiesen werden. Dies stellt einen großen Fortschritt gegenüber dem Einsatz des Kupferrohrs dar, da bei vollständiger Zerstörung des Ozons immer noch ein Teil des Schwefeldioxids detektiert werden kann. Trotzdem stellt dies keine zufriedenstellende Lösung des Ozonproblems dar. Die starken Memoryeffekte, bedingt durch das verhältnismäßig lange Stahlrohr, machen eine einigermaßen schnelle Messung der Schwefeldioxidkonzentration unmöglich. Weiterhin wird auch nach längerer Wartezeit nicht die Ausgangskonzentration erreicht, das heißt, ein quantitativer Nachweis von Schwefeldioxid ist auf diesem Wege nicht möglich.

Neben den aufgezeigten Versuchen der Ozonbeseitigung mittels eines Kupferrohrs oder der Bestrahlung mit Laserlicht einer Wellenlänge von 266 nm wurden noch weitere Versuche unternommen, um das Problem zu lösen, sie blieben jedoch leider allesamt erfolglos. Dies liegt vor allem darin begründet, dass es sich um eine extrem schwierige Aufgabenstellung handelt, da viele ppm Ozon absolut vollständig abgebaut werden müssen, ohne dabei die Schwefeldioxidkonzentration, welche ja um Größenordnungen geringer ist, auch nur minimal zu verändern. Eine rein mathematische Kompensation des Ozonsignals durch Subtraktion des Untergrundes o. Ä. scheidet ebenfalls aus, da bei verschiedenen Motorbetriebspunkten der Sauerstoffgehalt im Abgas und damit auch der Ozongehalt im Probegas starken Schwankungen unterworfen sind.

6 SO₂-Nachweis mittels selektiver Laserfluoreszenz

Aufgrund der Entstehung des Ozons in der Entladungszelle und des Scheiterns aller Versuche zur selektiven Zerstörung desselben ist ein hochempfindlicher Nachweis von Schwefelverbindungen durch eine Kopplung der Entladungszelle mit einem Massenspektrometer nicht möglich. Es musste also nach Alternativen gesucht werden, welche ebenfalls eine hochempfindliche Detektion von Schwefeldioxid erlauben und gleichzeitig sicher eine Störung durch Ozon ausschließen können. Hier bietet sich die Laserfluoreszenz an. Bereits seit Langem ist bekannt, dass angeregtes Schwefeldioxid eine intensive Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 300–400 nm zeigt.⁽³⁹⁾ Mit Hilfe von Lasern wurde neben der Emission auch die Photoabsorption von Kumar et al. spektroskopisch genau untersucht.⁽⁴⁰⁾ Ebenso bekannt ist, dass SO₂ mittels Fluoreszenzdetektion sehr empfindlich nachgewiesen werden kann, so dass eine Konzentrationsüberwachung im geforderten Bereich von bis zu 50 ppb ohne Weiteres möglich erschien.⁽⁴¹⁾

Die Fluoreszenzspektroskopie bringt allerdings den Nachteil mit sich, dass sie entweder nur hochempfindlich oder nur hochselektiv betrieben werden kann. Verwendet man einen Photomultiplier und fängt das gesamte Fluoreszenzlicht ein, so erreicht man sehr hohe Empfindlichkeiten, jedoch um den Preis nicht vorhandener Selektivität, da alles Licht – gleich welchen Ursprungs – gemessen wird. Verwendet man hingegen ein wellenlängenselektives Element wie einen Monochromator vor dem Photomultiplier, um eine Selektion des Lichtes und damit einen selektiven Nachweis einzelner emittierender Spezies zu erreichen, erkauft man dies automatisch damit, dass der größte Teil des Lichtes im Monochromator verloren geht und die Sensitivität damit drastisch abnimmt. Da im Abgas von Verbrennungsmotoren jedoch neben Schwefeldioxid auch noch eine Vielzahl anderer Substanzen zu erwarten ist, ist hier ein Nachweis unumgänglich, der sowohl selektiv als auch sensitiv ist. Dieses Problem kann man lösen, indem man die Selektion nicht im Fluoreszenzlicht durchführt, sondern eine Komponente des Gases hochselektiv und schmalbandig anregt. Dies ist bei Verwendung eines durchstimmbaren Lasers gut möglich. Man würde auf diesem Wege eine Selektion über das Absorptionsspektrum der Moleküle erreichen. Da aber viele Stoffe, gerade bei Raumtemperatur und Drücken von einigen Millibar durch Bewegungsunschärfe und

Stoßverbreiterung sehr breite Absorptionsbanden besitzen, ist es fraglich, ob allein durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge die ausreichende Selektivität (ausschließliche Anregung von Schwefeldioxid) erreicht werden kann. Eine elegante Lösung stellt in diesem Zusammenhang die Verwendung von zwei verschiedenen Wellenlängen dar, welche sich die klar begrenzten Absorptionsbanden des Schwefeldioxids zunutze macht. Diese Methode wurde von Takahashi et al. vorgeschlagen und erstmals erprobt.⁽⁴²⁾ Es wurde ein hochempfindlicher Nachweis von Schwefeldioxid erreicht, wobei die Methode zugleich viel Potential für einen selektiven Nachweis von SO₂ bietet. Daher sollte versucht werden, ausgehend von diesem Ansatz einen Versuchsaufbau zur hochempfindlichen und selektiven Detektion von Schwefeldioxid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ozon und anderen möglichen Abgaskomponenten zu entwickeln.

6.1 Grundlagen der selektiven Laserfluoreszenz zum Nachweis von Schwefeldioxid

Der folgende Absatz soll einen detaillierten Einblick in die oben angesprochene Methode geben, insbesondere beziehungsweise auf die spezielle Auslegung zur Erreichung der geforderten Selektivität. Wie bereits beschrieben, gewinnt die im Folgenden „selektive laserinduzierte Fluoreszenz“ (SLIF) genannte Methode ihre Selektivität vor allem durch den Einsatz zweier Anregungswellenlängen. Zum Verständnis der Methode muss zunächst der Absorptionsquerschnitt von Schwefeldioxid betrachtet werden:

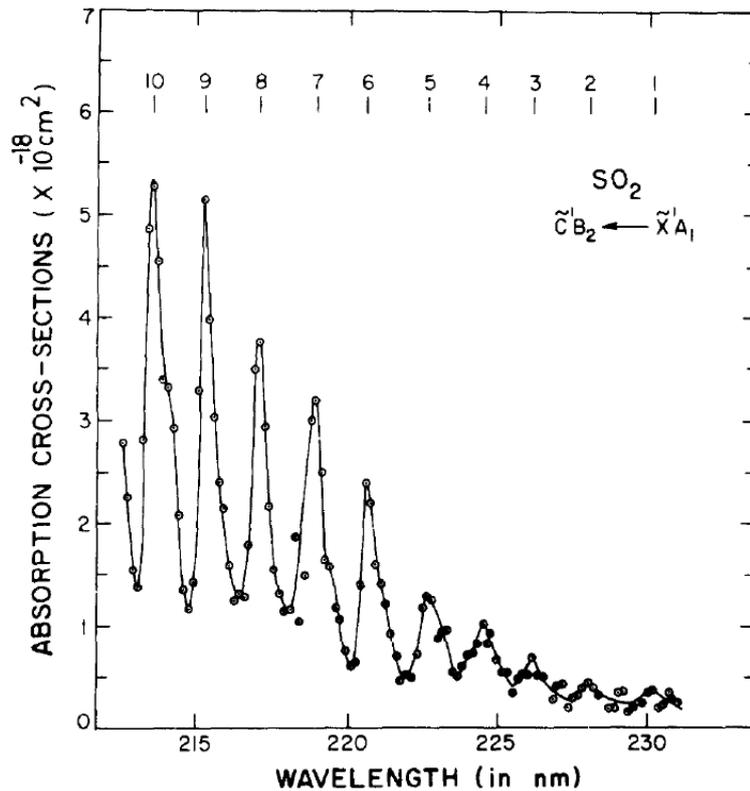


Abb. 6.1: Absorptionsquerschnitt von Schwefeldioxid im Wellenlängenbereich von 212,5–231 nm⁽⁴⁰⁾

Bei der Betrachtung des Spektrums fällt die sehr starke Oszillation des Absorptionsquerschnittes im betrachteten Wellenlängenbereich auf, die durch Anregung von Schwingungszuständen im elektronisch angeregten Zustand \tilde{C}^1B_2 zustande kommt. Durch diese ist es grundsätzlich möglich, die Fluoreszenz bei Verwendung zweier Wellenlängen zu messen, wobei eine Anregungswellenlänge so gewählt wird, dass der Absorptionsquerschnitt maximal wird, und die andere im nächstgelegenen Minimum liegt.

Dadurch erhält man einmal eine sehr intensive und einmal eine sehr schwache Fluoreszenz. Beide Messwerte werden anschließend voneinander subtrahiert. Da die zweite Fluoreszenz nur sehr schwach ist, hat diese Subtraktion einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die gemessene Fluoreszenzintensität im Punkt maximaler Absorption. Aufgrund der Tatsache, dass beide verwendeten Wellenlängen aber sehr eng beieinander liegen, werden sich die Absorptionsquerschnitte und Fluoreszenzquantenausbeuten anderer Moleküle bei diesen beiden Wellenlängen nicht gravierend voneinander unterscheiden. Durch die Subtraktion werden diese Anteile des Fluoreszenzlichts vollständig entfernt. Dies führt also zu einer sehr hohen Selektivität bei vollständiger Beibehaltung der hervorragenden Sensitivität der laserinduzierten Fluoreszenz. Es stellt sich nun die Frage, wie genau diese beiden

Wellenlängen gewählt werden sollten. Dazu ist eine Betrachtung des Fluoreszenzspektrums hilfreich:

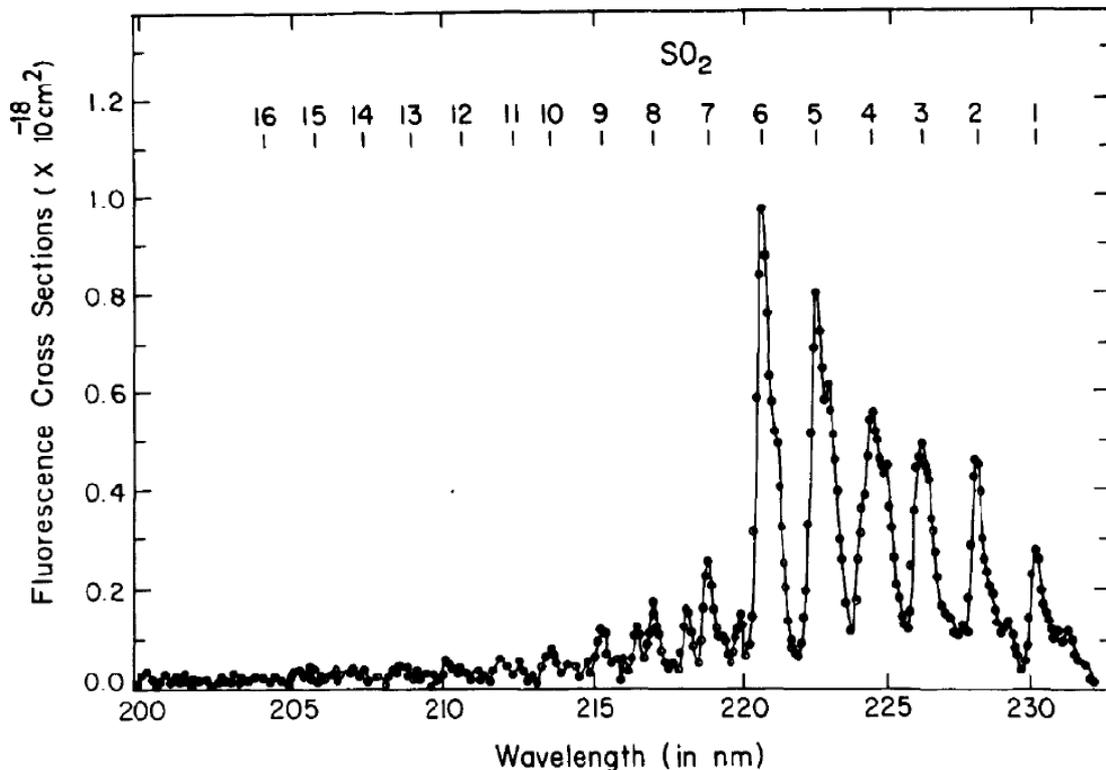


Abb. 6.2: Auftragung des Fluoreszenzquerschnittes gegen die Anregungswellenlänge von 200–232 nm

Diese Auftragung kann mit der Darstellung des Absorptionsquerschnittes im entsprechenden Wellenlängenbereich verglichen werden. Zunächst zeigt sich erwartungsgemäß eine starke Ähnlichkeit beider Auftragungen. Bereiche mit starker Absorption führen auch zu einer intensiven Fluoreszenz und umgekehrt. Ab 220 nm jedoch bricht die Fluoreszenzintensität stark ein, während die Absorptionsquerschnitte weiter steigen. Dieser plötzlichen Veränderung der Fluoreszenzquantenausbeute liegt der dissoziative Charakter des angeregten \tilde{C}^1B_2 -Zustandes zugrunde. Ab ca. 45600 cm^{-1} findet eine Dissoziation des Schwefeldioxids statt, welche in Konkurrenz zur Fluoreszenz tritt und so die Fluoreszenzquantenausbeute und damit die Fluoreszenzintensität stark abnehmen lässt. Um eine maximale Fluoreszenzintensität zu erreichen, bietet sich also die Verwendung der Bande Nummer sechs an, da diese gerade noch unterhalb der Dissoziationsschwelle liegt und so eine maximal intensive Fluoreszenz ermöglicht. Als zweite Wellenlänge mit minimaler Intensität eignet sich entsprechend der Bereich unmittelbar unterhalb dieses Maximums bei ca. 220 nm, da hier die Fluoreszenz minimal sein sollte. Durch den steilen Abfall des Fluoreszenzquerschnittes sollte es außerdem möglich sein, die beiden verwendeten Wellenlängen mit einem sehr kleinen Abstand zu wählen und so eine größtmögliche Selektivität zu erreichen.

6.2 Auslegung und Aufbau einer Versuchsapparatur

Ausgehend von den vielversprechenden, im vorigen Kapitel getroffenen Überlegungen wurde beschlossen, den Spurennachweis von Schwefeldioxid mittels SLIF zu untersuchen. Zu diesem Zweck musste eine neue Apparatur entworfen und gebaut werden. Der grundlegende Aufbau ist im Folgenden skizziert:

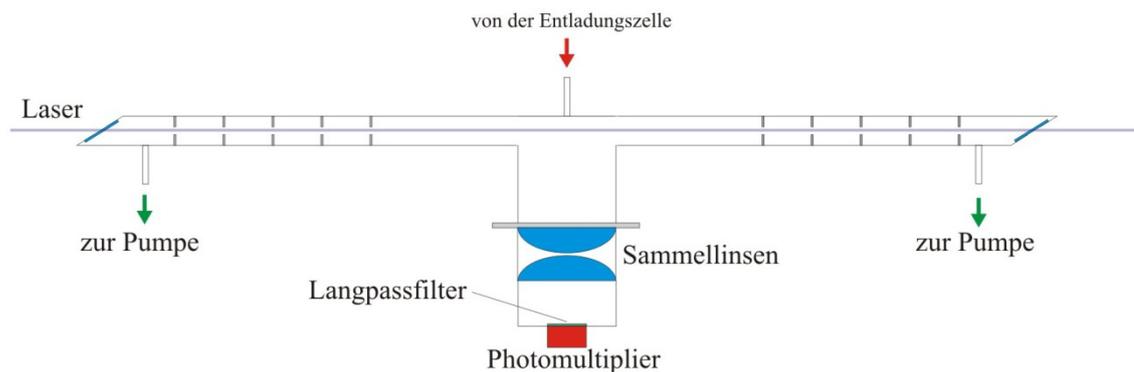


Abb. 6.3: Skizze der Apparatur zur Messung der SLIF von Schwefeldioxid

Die Apparatur besteht aus einem Rohr von einem Meter Länge, an dessen Enden jeweils ein Quarzfenster im Brewster-Winkel angebracht ist. Im Inneren des Rohres befinden sich zwei Gruppen von je 5 Lochblenden mit einem Innendurchmesser von 8 mm. Ziel dieser Anordnung ist es, einen Einfall von Umgebungslicht oder Streulicht des Anregungslasers auf den Detektor weitestgehend zu verhindern. Mittig in diesem Rohr befindet sich auf der Oberseite die Gaszuführung, das Gas strömt dann durch das Rohr, wo an beiden Enden Abgänge zur Vakuumpumpe führen. Mittig, direkt unter dem Gaseinlass, befindet sich die eigentliche Detektionseinheit für das Fluoreszenzlicht. Da die Fluoreszenz räumlich ungerichtet auftritt, ist es wichtig, einen möglichst großen Teil der emittierten Photonen auf den Detektor abzubilden. Hierzu wird ein Paar von Sammellinsen verwendet, welche aus Quarzglas bestehen und mit einem Durchmesser von 10 cm bei einer Fokusslänge von 10 cm ein Öffnungsverhältnis von eins somit ideale Voraussetzungen bieten. Auf diese Weise ist es möglich, 14,2 % der emittierten Photonen auf den Detektor zu fokussieren. Als solcher wird ein Photomultiplier der Firma Electron Tubes Limited vom Typ 9783B eingesetzt, welcher bei einer maximal zulässigen Versorgungsspannung von 743 Volt einen Photostrom von 500 Ampere pro Lumen Lichteinfall liefert. Dem Detektor vorgeschaltet ist ein Langpassfilter mit einer Kantenwellenlänge von 235 nm. Dieser ermöglicht nochmals eine effektive Unterdrückung des vom Anregungslaser stammenden Streulichtes. Bei dessen Wellenlänge

von 220 nm weist der Filter eine Transmission von $< 0,0001\%$ auf und absorbiert so fast das gesamte verbliebene Anregungslicht, während bei Wellenlängen von > 240 nm, bei welchen die Fluoreszenz erfolgt, die Transmission bei 99 % liegt.

Rechts ist die Apparatur fotografisch dargestellt. Oben ist der zentrale Gaseinlass zu erkennen, an welchem im Vordergrund eine Messröhre zur kontinuierlichen Überwachung des Druckes angeschlossen ist. Direkt unterhalb sieht man das von links nach rechts verlaufende Rohr mit den Lochblenden zur Reduzierung des Streulichts. Zentral mittig ist die Abgrenzung des Vakuumbereiches am Übergang vom schwarz eloxierten Aluminium zum silbernen Metallgehäuse zu erkennen. Letzteres beherbergt auch das Linsenpaar zur Fokussierung des Fluoreszenzlichtes auf den Detektor. Unterhalb des Tisches, welcher den Aufbau trägt, ist das Ende des Spektrometers zu sehen, an welchem sich nach unten hin der Photomultiplier anschließt. Der Langpassfilter befindet sich dabei im Gehäuse unmittelbar über dem Photomultiplier und ist so angeordnet, dass alles Licht, welches den Photomultiplier erreicht, den Filter passieren muss.

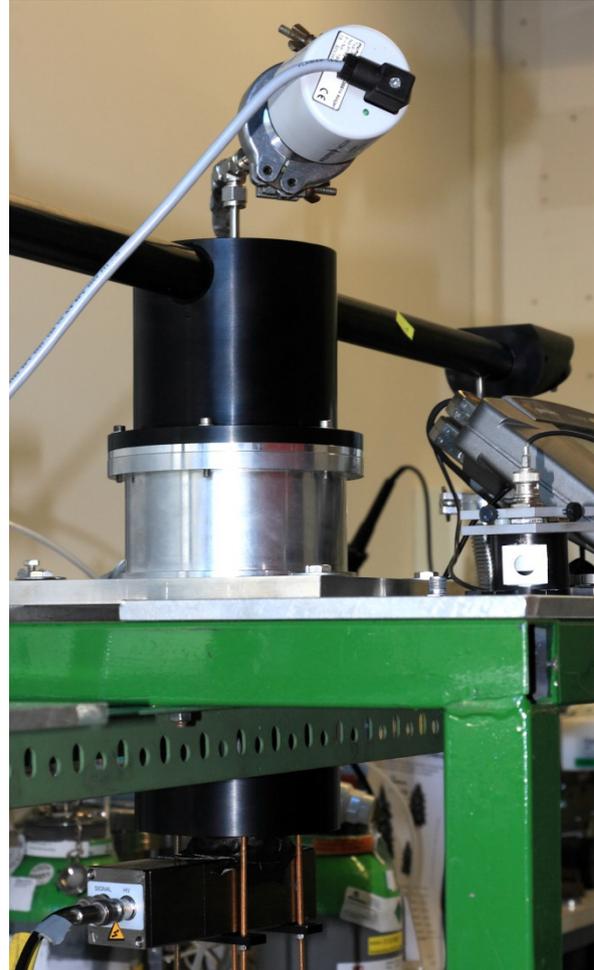


Abb. 6.4: Fotografie des Versuchsaufbaus zur Messung der laserinduzierten Fluoreszenz des Schwefeldioxids

Das Signal des Photomultipliers wird mit einem digitalen Speicheroszilloskop der Firma Le Cory vom Typ Wavejet 332 erfasst und aufgezeichnet. Von hier aus werden die Daten mittels einer Ethernet-Schnittstelle auf einen PC übertragen.

Als Lasersystem findet das bereits bekannte Farbstofflasersystem vom Typ „Scanmate 2 C“ der Firma Lambda Physics Verwendung, welches anfangs auch zur Ionisation des Schwefeldioxids im Massenspektrometer herangezogen worden war.

6.3 Erste Messungen und Abschätzung der Sensitivität

In diesem Kapitel sollen die ersten Messungen beschrieben werden. Sie dienen der Überprüfung, ob diese Messmethode grundsätzlich für den Spurennachweis von SO₂ im Motorabgas geeignet ist.

6.3.1 Suche nach geeigneten Anregungswellenlängen

Nach dem erfolgreichen Aufbau des Systems stellt die Suche nach geeigneten Wellenlängen zum Nachweis des Schwefeldioxids den nächsten Schritt dar. Aus der Literatur und den bereits beschriebenen theoretischen Überlegungen lässt sich ableiten, dass die Wellenlänge wohl im Bereich um 220 nm zu suchen ist. Da die genaue Kenntnis der erforderlichen Wellenlängen für den geplanten Nachweis obligatorisch ist, wurde im ersten Schritt ein hochaufgelöstes Fluoreszenzspektrum im Wellenlängenbereich von 217,5–225 nm aufgenommen.

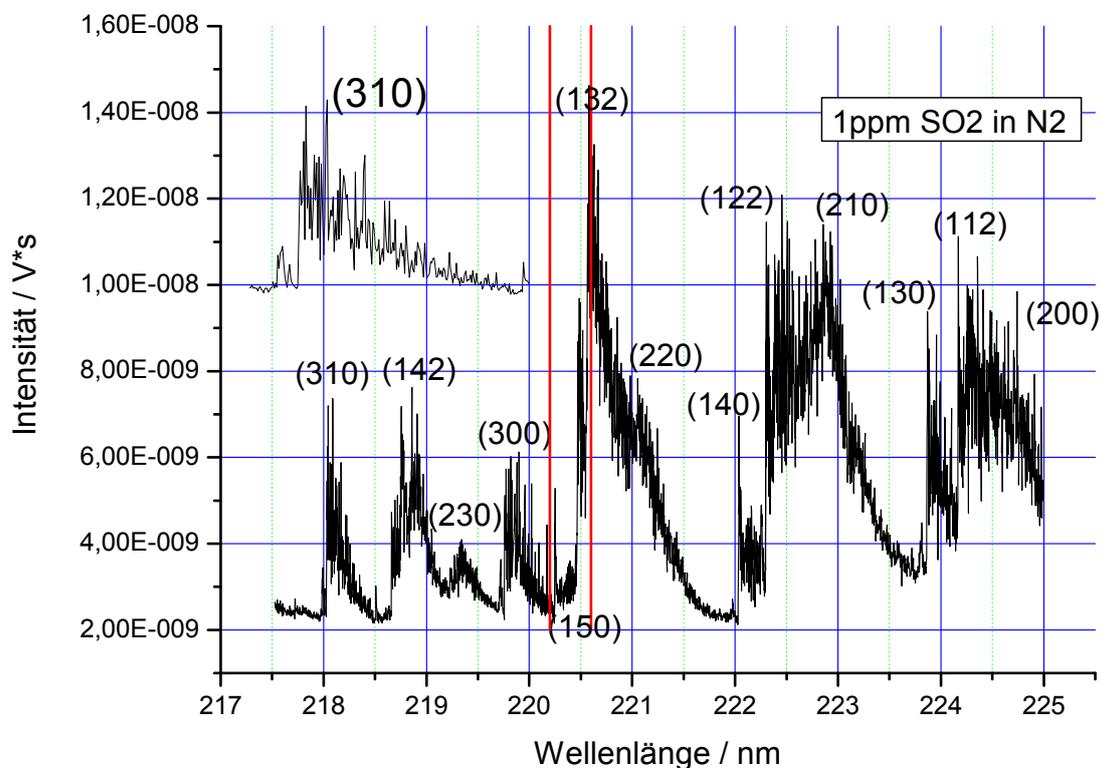


Abb. 6.5: Hochaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von 1 ppm SO₂ im Wellenlängenbereich von 217,5–225 nm mit Ausschnittsvergrößerung der 310-Bande

In Abb. 6.5 ist der relevante Bereich des Fluoreszenzspektrums von Schwefeldioxid mit einer Auflösung von 0,0025 nm dargestellt. Da im Gegensatz zum Wellenlängenscan im Massenspektrometer hier der Signalverlauf nur durch die Spektroskopie des angeregten \tilde{C}^1B_2 -Zustandes bestimmt wird, ist eine Zuordnung der Schwingungsprogressionen möglich. Diese sind in der Abbildung beschriftet, wobei es sich bei den meisten beobachtbaren Signalen um Kombinationsschwingungen handelt. Obwohl das Spektrum bei einem Druck von 3 mbar aufgenommen wurde, sind einige Signale, wie beispielsweise die 310-Bande, teilweise rotationsaufgelöst. Wie auch schon im Literaturspektrum in Abb. 6.2 zu erkennen, ist im langwelligen Ende des Spektrums ein Anstieg der Signalintensitäten bis hin zur 132-Bande zu erkennen. Ab hier wird die Dissoziationsschwelle überschritten, so dass die folgenden Signale im kurzwelligeren Bereich deutlich weniger intensiv auftreten. Dieser Unterschied wird auch deutlich, wenn man die jeweilige Fluoreszenzlebensdauer der Schwingungsbanden betrachtet. Diese beträgt für die 132-Bande noch vergleichsweise lange 32 ns, da hier so gut wie keine Konkurrenzprozesse auftreten. Die Fluoreszenz der darauffolgenden 300-Bande besitzt bereits nur noch eine Lebensdauer von 14 ns. Beim energiereichsten Übergang in diesem Spektrum (310) beträgt die Fluoreszenzlebensdauer nur mehr 5 ns und damit weniger als ein Sechstel der 132-Bande.⁽⁴³⁾ Dies verdeutlicht noch einmal den starken Einfluss der Dissoziation auf die Fluoreszenzspektroskopie.

Aus dem gemessenen Spektrum lässt sich auch, wie nach dem Studium des Literaturspektrums vermutet, die 132-Bande als ideale Bande für die geplante SLIF-Anwendung ableiten. Die hervorragende Eignung dieses Übergangs ergibt sich zum einen aus der Intensität (stärkste Bande im Spektrum), zum anderen besitzt diese Bande einen scharfen Bandenkopf, welcher nicht durch andere Signale überlagert wird. Somit können die Wellenlängen minimaler und maximaler Fluoreszenz sehr eng beieinander gewählt werden, was die bereits beschriebenen Vorteile für Selektivität und Sensitivität mit sich bringt.

Für die Messung mit möglichst geringer Fluoreszenz des SO₂ wurde eine Wellenlänge von 220,2 nm gewählt, während für die Detektion der maximalen SO₂-Fluoreszenz mit 220,6 nm eine Wellenlänge im Abstand von lediglich 0,4 nm verwendet wurde. Um die Auswirkungen der verwendeten Wellenlängen besser einschätzen zu können, wurde eine Vergleichsmessung angestellt. Dabei wurde 1 ppm SO₂ in Stickstoff einmal mit 220,2 nm und einmal mit 220,6 nm angeregt und jeweils die Fluoreszenzintensität gegen die Zeit gemessen. Zum

Vergleich wurde zudem die Signalintensität in Abwesenheit von SO₂ gemessen, um den Anteil des Streulichtes am Signal zu erfassen:

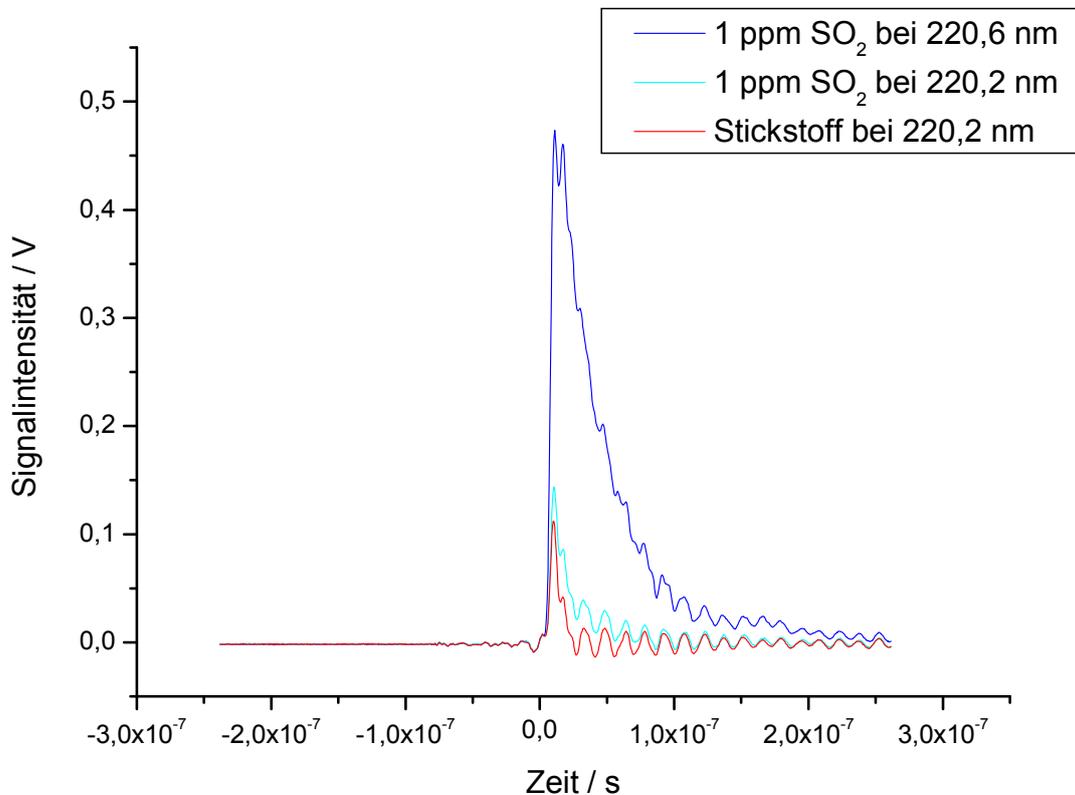


Abb. 6.6: Vergleich der Fluoreszenzsignale von Schwefeldioxid bei den Anregungswellenlängen von 220,4 nm und 220,6 nm sowie dem Untergrundsignal durch Streulicht

In Abb. 6.6 sind drei Signale des Photomultipliers überlagert dargestellt, so wie sie auch auf dem Oszilloskop als Rohdaten erscheinen. Für die folgenden Messungen oder auch den in Abb. 6.5 dargestellten Wellenlängenscan wird dieses Signal jeweils integriert und das Integral gegen die Zeit, die Wellenlänge oder andere Messgrößen aufgetragen. Auf der Zeitachse findet die Absorption des Laserlichtes jeweils bei null statt und dauert, entsprechend der Länge des Laserpulses, 6 ns. Rot dargestellt erkennt man das Signal, wie es in Abwesenheit von Schwefeldioxid zu beobachten ist. Es ist im Maximum 112 mV hoch, besitzt ein Integral von 8,79 E-10 Vs und entsteht fast ausschließlich durch Streulicht des Anregungslasers, welches trotz des Langpassfilters noch den extrem empfindlichen Photomultiplier erreicht. Dies wird auch dadurch deutlich, dass die Signalhöhe unabhängig von der Wellenlänge, jedoch linear abhängig von der Laserleistung ist und bei geblocktem Laserstrahl vollständig verschwindet. Streulicht, welches nicht vom Laser, sondern vom Tageslicht etc. herrührt, spielt in dieser Anordnung keine Rolle, da es zum einen durch die Lochblenden und das lange

Rohrstück zu beiden Seiten wirksam unterdrückt wird und zum anderen die Photonen, welche trotzdem den Photomultiplier erreichen, kontinuierlich auftreten, das beobachtete Signal jedoch in einem sehr engen zeitlichen Rahmen erscheint.

Der hellblau dargestellte Graph wurde mit einer Gaskonzentration von 1 ppm Schwefeldioxid in Stickstoff bei einer Wellenlänge von 220,2 nm aufgenommen. Dies entspricht der Wellenlänge, bei der nur eine minimale Fluoreszenz zu erwarten ist, was in der Messung auch bestätigt wird. Das Signal erreicht ein Maximum von 143 mV, und das Integral von $1,64 \text{ E-9 Vs}$ ist trotz der relativ hohen Schwefeldioxidkonzentration nur 1,86-mal größer als das des reinen Streulichtuntergrundes. Demgegenüber erreicht das Fluoreszenzsignal von Schwefeldioxid bei einer Anregungswellenlänge von 220,6 nm, dargestellt als dunkelblauer Graph, eine Signalthöhe von 473 mV und ein Integral von $2,07 \text{ E-8 Vs}$. Dies entspricht der 12,6-fachen Fläche unter dem Signal. Dieser dramatische Unterschied verdeutlicht bereits das Potential höchster Sensitivität dieser Messmethode. Dabei beträgt relative Fehler der Signalintensität bei 220,6 nm, der durch die Subtraktion des Fluoreszenzsignals bei 220,2 nm statt die Subtraktion des Signals des reinen Streulichtes entsteht, maximal 4 %. Er gilt für die Messung von 1 ppm SO₂ und nimmt parallel zur Konzentration ab. Da hierdurch im Gegenzug, wie bereits beschrieben, die Selektivität des Verfahrens enorm gesteigert werden kann, ist ein Fehler dieser Größenordnung ist ohne Weiteres in Kauf zu nehmen,.

6.3.2 Überprüfung der Nachweisempfindlichkeit

Nachdem die grundlegende Funktionsfähigkeit des Versuchsaufbaus bestätigt werden konnte, sollte im nächsten Schritt die tatsächliche Nachweisgrenze für die Detektion von Schwefeldioxid untersucht werden. Hierzu wurde eine Konzentrationsreihe von Schwefeldioxid analog dem in Abb. 5.18 dargestellten massenspektrometrischen Nachweis aufgenommen. Der Druck im Fluoreszenzrohr betrug dabei 3 mbar, die Laserleistung $300 \mu\text{J}$ und der Photomultiplier wurde mit 680 V betrieben. Die Messung wurde mit einer Konzentration von 1 ppm Schwefeldioxid in Stickstoff begonnen; anschließend wurden die Konzentrationen in den Schritten 500 ppb, 200 ppb, 100 ppb, 50 ppb, 20 ppb auf schließlich 0 ppb durch eine weitere Verdünnung des Prüfgases mit Stickstoff abgesenkt. Die Messung selbst wurde, wie auch alle späteren Messungen, nach folgendem Prinzip durchgeführt:

Der Anregungslaser wurde auf eine Wellenlänge von 220,2 nm eingestellt und das Fluoreszenzsignal im Oszilloskop über 64 Laserschüsse gemittelt. Das gemittelte Spektrum

wurde dann auf den PC übertragen, wo das Fluoreszenzsignal integriert und das Integral gegen die fortlaufende Nummer des Messzyklusses aufgetragen wurde. Anschließend wurde die Laserwellenlänge auf 220,6 nm eingestellt und der Vorgang analog wiederholt. Die folgende Abbildung zeigt diese Art der Auftragung für die Messung der Konzentrationsreihe:

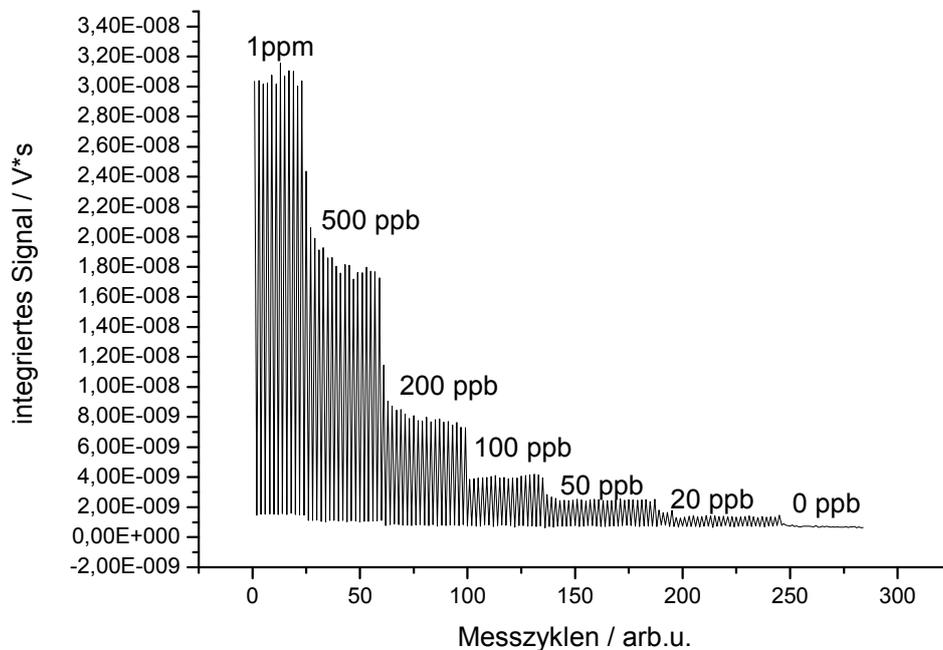


Abb. 6.7: Auftragung der einzelnen Messwerte für verschiedene Konzentrationen von Schwefeldioxid

Es fallen sofort die stark oszillierenden Signalhöhen auf, welche von den verschiedenen Anregungswellenlängen hervorgerufen werden. Auch wenn so die genauen Signalhöhen noch nicht erfassbar sind, da die Untergrundsignale noch nicht subtrahiert wurden, erlaubt sie doch eine erste halbquantitative Aussage über die Nachweisempfindlichkeit. So erkennt man auf den ersten Blick, dass die Signalhöhen streng mit der Schwefeldioxidkonzentration korrelieren. Selbst der Unterschied zwischen 20 ppb und 0 ppb ist noch deutlich wahrnehmbar, was auf eine Nachweisgrenze < 20 ppb schließen lässt. Dies belegt die Vermutung der hohen Empfindlichkeit dieser Nachweismethode. Weiterhin ist das rasche Ansprechverhalten auf Änderungen der Konzentration zu erkennen; die Zeitspanne zwischen zwei Messpunkten beträgt ca. 5 Sekunden. Daraus kann man schlussfolgern, dass sich bereits nach 2 bis 3 Messpunkten, entsprechend 10–15 Sekunden, wieder ein konstanter Messwert eingestellt hatte. Im Zuge der weiteren Auswertung wird nun jeweils die Differenz zwischen dem Integral bei 220,2 nm und dem darauffolgenden Integral bei einer Anregungswellenlänge von 220,6 nm gebildet und diese aufgetragen:

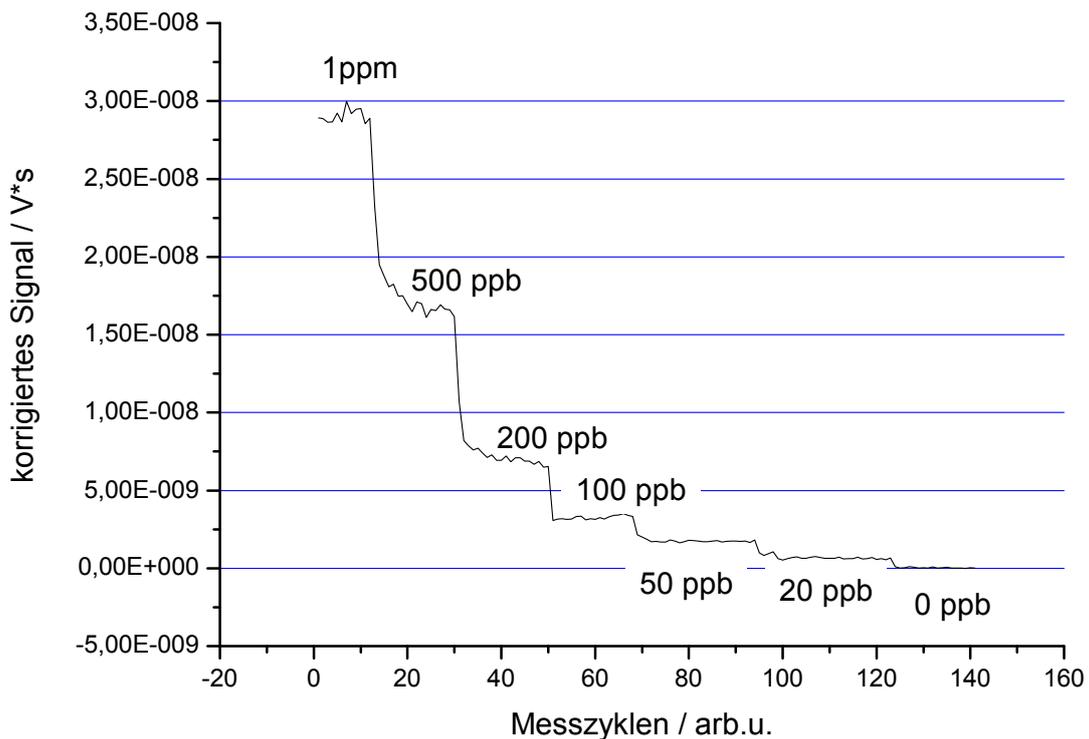


Abb. 6.8: Auftragung der Integraldifferenz für verschiedene Konzentrationen von Schwefeldioxid

In Abb. 6.8 sieht man den Verlauf der jeweiligen Integraldifferenzen. Da hier zwei Messwerte zu je einem Differenzwert zusammengefasst sind, halbiert sich die Anzahl der aufgetragenen Punkte gegenüber Abb. 6.7. Auch in dieser Grafik erkennt man die strenge Korrelation zwischen der Schwefeldioxidkonzentration und der Signalhöhe sowie die sofortige Änderung der Signalhöhe bei einer Konzentrationsänderung. Legt man für die Ermittlung der Nachweisgrenze ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $S/N = 2$ zugrunde, so ergibt sich für diese Messung eine Nachweisgrenze von 5 ppb. Bedenkt man weiterhin, dass die Möglichkeiten der Empfindlichkeitssteigerung durch höhere Leistung des Anregungslasers und höhere Versorgungsspannung des Photomultipliers bei Weitem noch nicht ausgeschöpft sind, so wird die extrem hohe Sensitivität dieser Messmethode deutlich. Die zugrunde liegende Forderung einer Nachweisgrenze von 50 ppb kann also in jedem Falle erreicht und unterboten werden. Neben der reinen Nachweisempfindlichkeit ist jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen Signalhöhe und Konzentration entscheidend. Hierzu wurde der Mittelwert der Signalhöhe für jede Konzentration gegen eben diese aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt.

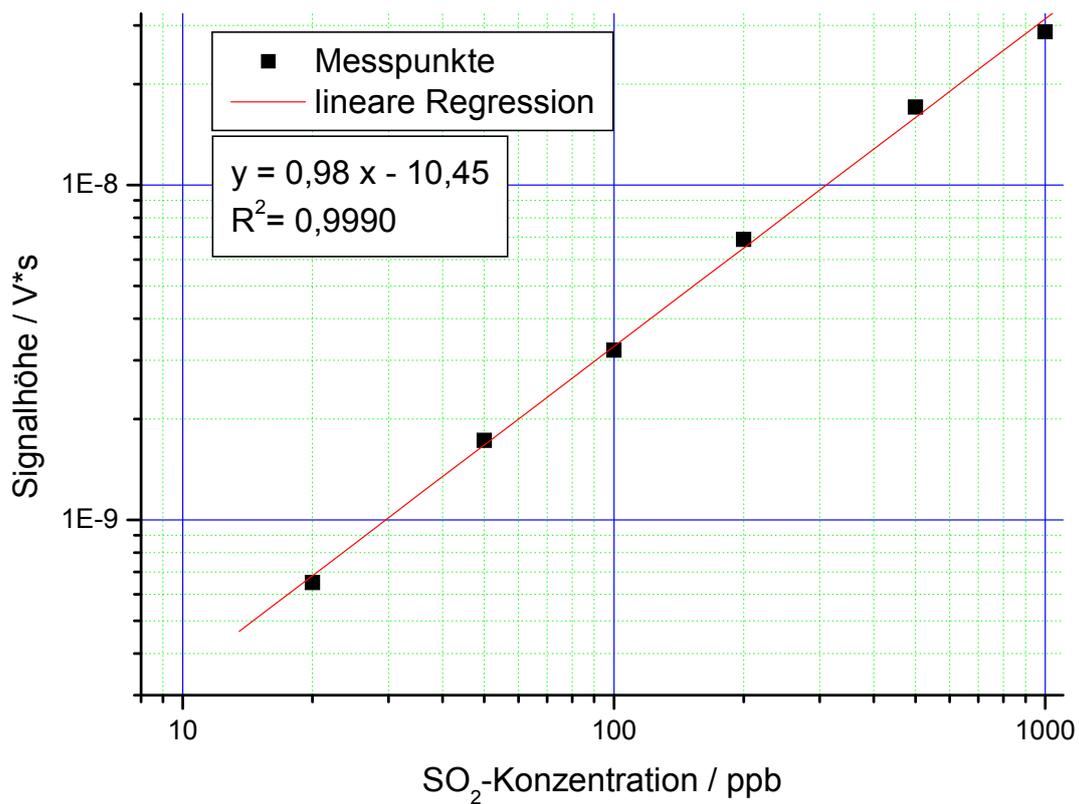


Abb. 6.9: Doppelt logarithmische Auftragung der Signalhöhen über die korrespondierenden Konzentrationen

Trägt man die Messwerte wie beschrieben auf, so zeigt sich in sehr guter Näherung ein lineares Verhalten der Messwerte bei Konzentrationsänderungen. Die lineare Regression mit einer Steigung von annähernd eins und einem sehr hohen Bestimmtheitsmaß von 0,9990 beweist, was bereits bei der bloßen Betrachtung auffällt. Der gelungene Nachweis dieses linearen Zusammenhangs zwischen Messwert und zugehöriger Konzentration ist vor allem bei der späteren Entwicklung einer Kalibrationsmethode für Messungen am Motor entscheidend, da dieses Verhalten eine Kalibration mit nur wenigen Punkten ermöglicht. Eventuell ist sogar eine Kalibration über zwei Punkte ausreichend, wobei einer diese Punkte der Untergrund bei der Messung von Raumluft sein könnte, so dass nur noch eine einzige definierte SO₂-Konzentration benötigt wird, um ein späteres autonomes Messgerät zu kalibrieren.

6.3.3 Überprüfung der Oxidation von H₂S zu SO₂ im ppb-Bereich und dessen anschließende Detektion mittels SLIF

Trotz der bisherigen, positiven Ergebnisse bei der Anwendung der SLIF ergibt sich bis zum jetzigen Zeitpunkt noch kein Vorteil gegenüber der Anwendung des Massenspektrometers, denn dieses konnte auch vorhandenes Schwefeldioxid auch hochsensitiv nachweisen. Entscheidend ist also die Kopplung der SLIF-Apparatur mit der Entladungszelle. Es wurde daher der Versuch unternommen, Schwefelwasserstoff in synthetischer Luft durch die Entladungszelle zu leiten, den Schwefel so zu Schwefeldioxid zu oxidieren und diesen anschließend mittels SLIF nachzuweisen. Bei der Verwendung des Massenspektrometers war es ja genau diese Versuchsanordnung, die die nicht löslichen Querempfindlichkeiten mit Ozon offenbarte und einen Einsatz des Massenspektrometers zur Schwefelbestimmung im Motorabgas endgültig verhinderte.

Für die Messung wurden Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 500, 200, 100, 50, 20 und 0 ppb verwendet. Die Prüfgasflasche enthielt eine Konzentration von 1 ppm H₂S in Stickstoff, und dieses Gas wurde stufenweise mit synthetischer Luft auf die angegebenen Konzentrationen verdünnt. Die Messung wurde analog der in Kapitel 6.3 dargestellten Vorgehensweise durchgeführt.

Die Abbildung zeigt bereits die jeweilige Differenz der Fluoreszenzsignale bei 220,2 nm bzw. 220,6 nm. Die zugehörigen Schwefelwasserstoffkonzentrationen sind in der Grafik ebenfalls angegeben, wobei die Grenze zwischen 20 ppb und 0 ppb zur besseren Sichtbarkeit durch eine rote Linie gekennzeichnet ist:

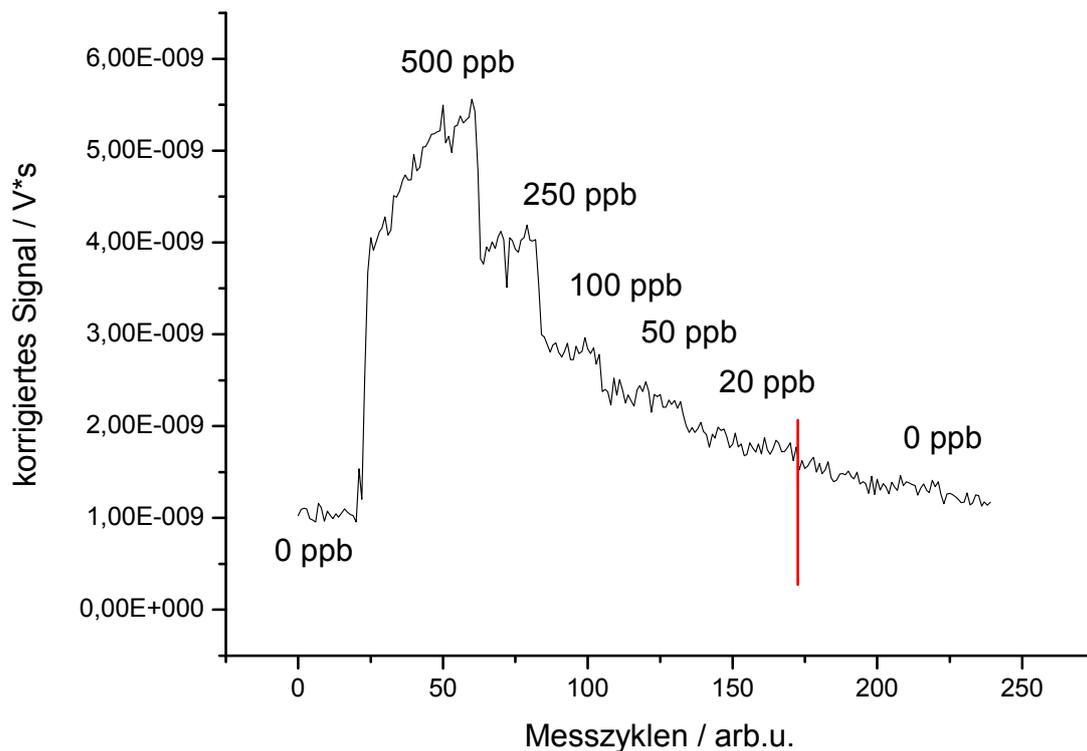


Abb. 6.10: Auftragung des Fluoreszenzsignals verschiedener Konzentrationen von Schwefelwasserstoff, welcher zuvor in der Entladungszelle zu Schwefeldioxid konvertiert und mit SLIF nachgewiesen wurde

Trotz einer offenkundigen Verschlechterung gegenüber der in Abb. 6.8 dargestellten Messung ist auf den ersten Blick der große Unterschied zur in Abb. 5.22 gezeigten Messung mit dem Flugzeitmassenspektrometer zu erkennen. Während dort aufgrund der Querempfindlichkeit zu Ozon fast keine Änderung der Signalhöhe bei einer Veränderung der H₂S-Konzentration feststellbar war, ist hier klar eine starke Korrelation zwischen dem gemessenen Signal und der Gaskonzentration zu sehen. Ebenso wenig ist auf den ersten Blick eine Querempfindlichkeit zu Ozon erkennbar. Dies stellt zweifellos ein sehr vielversprechendes Ergebnis dar. Dennoch fallen beim Vergleich mit der in Abb. 6.8 dargestellten Konzentrationsmessung zwei deutliche Unterschiede auf: Während die Konzentrationsschritte identisch sind, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Verwendung der Entladungszelle deutlich schlechter. Dadurch sinkt die Nachweisgrenze auf 20 ppb. Neben dem stärkeren Rauschen sticht vor allem eine viel schlechtere zeitliche Auflösung der Messung ins Auge. So ist z. B. bei der Konzentrationserhöhung von 0 auf 500 ppb selbst nach 50 Messzyklen, was ca. 10 Minuten entspricht, noch kein konstanter Messwert erreicht. Auf der anderen Seite ist das Signal ab einer Konzentration von 50 ppb konstant fallend, was eine Unterscheidung der

Konzentrationsstufen 50, 20 und 0 ppb stark erschwert und eine korrekte Messung dieser Konzentrationen nicht mehr erlaubt. Dies wird auch deutlich, wenn man die Signalhöhe gegen die korrespondierende H₂S-Konzentration aufträgt:

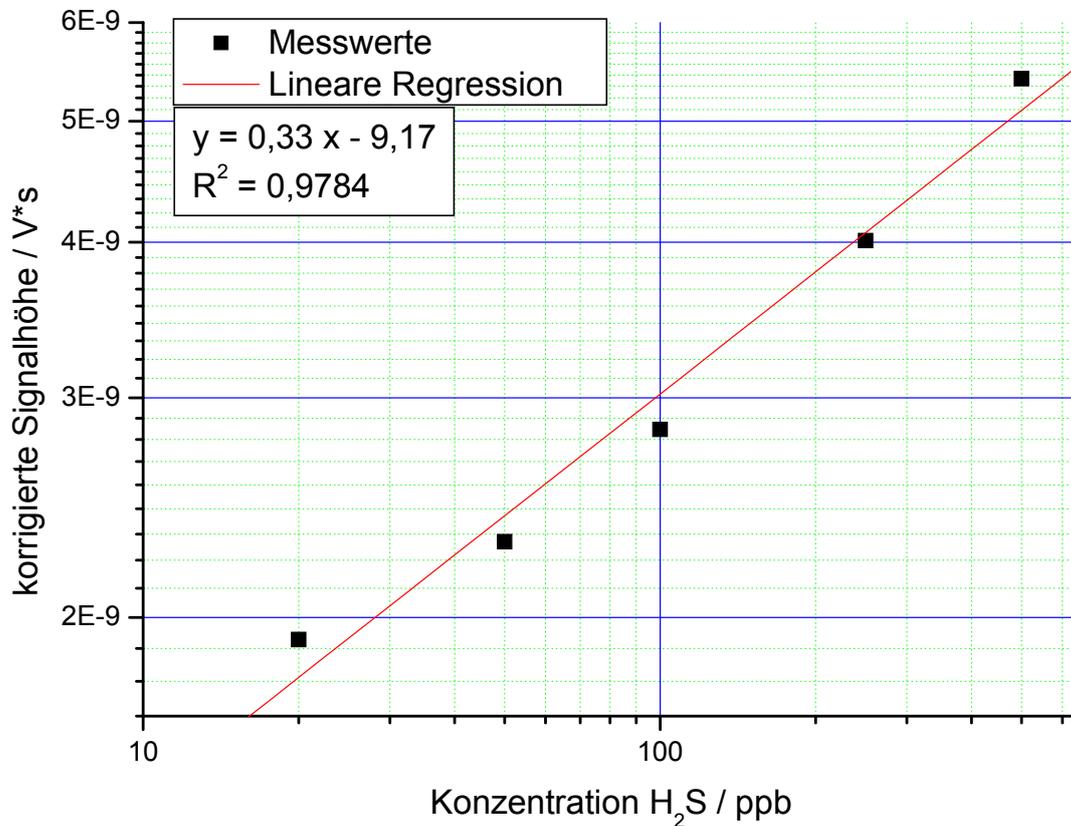


Abb. 6.11: Doppelt logarithmische Auftragung der Signalhöhen über die korrespondierenden Konzentrationen

Vergleicht man auch diese Auftragung mit der korrespondierenden Abb. 6.9 des Versuches mit SO₂ aus der Gasflasche, so fällt das deutlich geringere Bestimmtheitsmaß der linearen Regression auf. Neben den größeren statistischen Schwankungen durch das geringere Signal-zu-Rausch-Verhältnis werden auch Abweichungen durch die Verschleppungseffekte deutlich. Diese führen dazu, dass Messwerte nach einer Steigerung der Konzentration tendenziell zu niedrig wiedergegeben werden, während das Signal nach einer Abnahme der Konzentration zu hoch bleibt.

Wie die Ergebnisse zeigen, war es durch die Anwendung der selektiven laserinduzierten Fluoreszenz erstmals möglich, ein schwefelhaltiges Gas in einer Konzentration von einigen ppb zunächst mit der Entladungszelle zu Schwefeldioxid zu oxidieren und dieses dann nachzuweisen. Die beobachteten starken Verschleppungseffekte schränken die Anwendbar-

keit jedoch noch ein, so dass weitere Verbesserungen notwendig sind, bevor das Verfahren zum Nachweis des Motorölverbrauchs eingesetzt werden kann. Diese Verbesserungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

6.3.4 Maßnahmen zur Verbesserung der zeitlichen Auflösung

Im Folgenden muss, wie schon beschrieben, der Schwerpunkt auf die Steigerung der zeitlichen Auflösung gelegt werden, um dem Ziel der Entwicklung eines prüfstandtauglichen Messgerätes einen Schritt näher zu kommen. Die Messungen lassen den Schluss zu, dass die Ursache für die Verschleppungseffekte in bzw. nach der Entladungszelle zu suchen ist, da die Messung mit SO₂ aus der Prüfgasflasche und ausgeschalteter Entladungszelle eine zufriedenstellende zeitliche Auflösung zeigt. Weiterhin wurde eine Messung durchgeführt, bei der SO₂ durch die aktivierte Entladungszelle geleitet und dann die Konzentration gemessen wurde. Hier zeigten sich die gleichen Verschleppungserscheinungen wie bei der Oxidation von H₂S zu SO₂. Das beweist, dass die Ursache nicht in der Oxidationsreaktion zu suchen ist, sondern Memoryeffekte generell bei eingeschalteter Entladung auftreten.

Um die Verschleppungseffekte genauer zu erfassen, wurde die Entladungszelle unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Es wurde jeweils bei eingeschalteter Entladungszelle ein Wellenlängenscan zwischen 220 und 222,5 nm durchgeführt, um die für SO₂ charakteristische 132-Bande zu erfassen. Bei allen Messungen wurde als Gas reine Luft verwendet, so dass alle evtl. detektierten SO₂-Signale auf einer Freisetzung von Schwefeldioxid aus der Entladungszelle basieren müssen. Um auszuschließen, dass das evtl. detektierte SO₂ anderen Ursprungs ist, wurde zuvor ein Wellenlängenscan mit Luft und ausgeschalteter Entladungszelle durchgeführt. Dieser weist keinerlei erkennbare Fluoreszenzsignale auf, weshalb das Spektrum hier nicht extra gezeigt wird. Für die erste Messung wurde zunächst eine neue Zelle verwendet, welche noch niemals mit SO₂ oder H₂S beaufschlagt wurde, so dass sich also keine Schwefelablagerungen o. Ä. bilden konnten. Anschließend wurde mit dieser Zelle über einen Zeitraum von einer Stunde H₂S in einer Konzentration von 500 ppb zu SO₂ oxidiert. Hierauf wurde die weiterhin eingeschaltete Zelle 10 Minuten lang mit Frischluft gespült. Anschließend ein Wellenlängenscan gestartet; während dieser Messung wurde ebenfalls permanent Frischluft ohne Schwefelverbindungen zugeführt. Nach dieser zweiten Messung ruhte die Zelle für zwei Tage in ausgeschaltetem Zustand an der Luft, bevor sie

wieder in Betrieb genommen und unter Frischluftzufuhr der dritte und letzte Wellenlängenscan durchgeführt wurde.

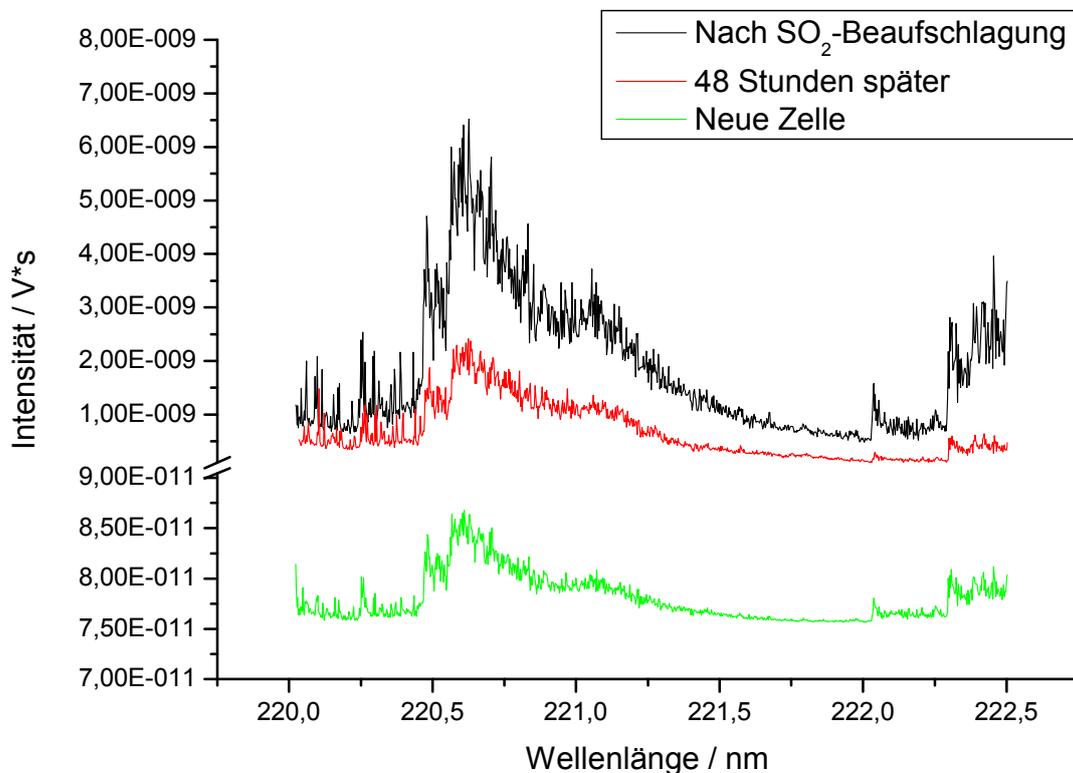


Abb. 6.12: Wellenlängenscan der 132-Bande des Schwefeldioxids unter verschiedenen Bedingungen der Entladungszelle

Bei Verwendung der neuen Zelle ohne vorherige Beaufschlagung mit schwefelhaltigem Gas ist so gut wie kein Schwefeldioxid detektierbar (man beachte die um den Faktor 100 kleinere Intensitätsskala). Das kleine, erkennbare Signal stammt vermutlich von letzten Resten in der Zuleitung oder der Apparatur selbst. Betrachtet man demgegenüber die gemessene SO₂-Intensität nach der Beaufschlagung der Zelle mit H₂S für eine Stunde, so erkennt man ein Signal, welches fast um zwei Größenordnungen höher ist. Es werden also noch 10 Minuten nach Beendigung der H₂S-Zufuhr signifikante Mengen an SO₂ von der Zelle abgegeben und im Spektrometer nachgewiesen. Bei der Messung zwei Tage später ist das Signal zwar auf ca. ein Drittel gefallen, es werden aber immer noch Mengen von SO₂ nachgewiesen, welche weit über dem Messwert der unbenutzten Zelle liegen. Dies beweist, dass die Entladungszelle selbst und nicht etwa die Zuleitung zum Spektrometer für die Verschleppungseffekte

verantwortlich ist. Deutlich wird dies auch bei der Betrachtung einer Zelle, welche einige Stunden im Einsatz war:

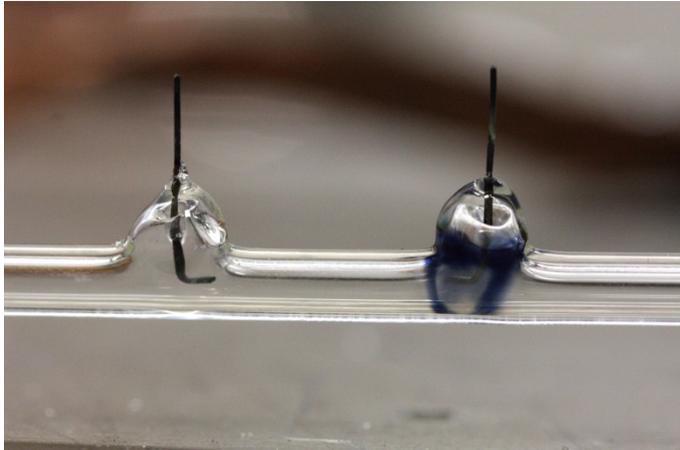


Abb. 6.13: Entladungszelle nach mehrstündigem Gebrauch

Diese Zelle der 3. Generation mit eingeschmolzenen Wolframelektroden zeigt deutliche Verfärbungen auf dem Glas im Umkreis der Elektrode, welche im Betrieb als Kathode genutzt wurde. Die blaugraue Farbe der Ablagerung weist darauf hin, dass es sich hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit um Wolframsulfid handelt.

Dieses entsteht durch Reaktion des im Gas enthaltenen Schwefels mit dem Elektrodenmaterial. Unter anderen Versuchsbedingungen mit höheren Sauerstoff- und geringeren Schwefelwasserstoffkonzentrationen konnten bei anderen Zellen gelbe Ablagerungen festgestellt werden, welche auf die Anwesenheit von Wolframoxid hinweisen.

Diese Reaktionen des Gases mit den sehr heißen Elektroden stellen ein großes Problem dar, da Schwefel gebunden wird und somit nicht mehr detektiert werden kann. Gleichzeitig entsteht ein Schwefeldepot, welches dafür verantwortlich ist, dass nach Beendigung der Schwefelzufuhr weiterhin Schwefel in den Gasstrom abgegeben und in der Fluoreszenzapparatur nachgewiesen wird. Die Lösung dieses Problems gelang durch die Konstruktion einer speziellen Entladungszelle, wobei besonderer Wert auf eine möglichst kleine Kontaktfläche des Gases mit den heißen Elektroden gelegt wurde.

Um dies zu erreichen, wurde eine Reihe von Modifikationen vorgenommen. Zunächst wurde eine Zelle mit nur einer eingeschmolzenen Wolframelektrode entwickelt. Für die gute Funktion der Glimmentladung ist ein hohes Feld an der Kathode wichtig, um einen leichten Austritt der Elektronen und eine schnelle Beschleunigung derselben zu erreichen. Die Feldstärke an der Anode ist dagegen von untergeordneter Bedeutung. Daher wurde als Anode nicht mehr eine Wolframelektrode, sondern das auf die Glaszelle folgende Edelstahlrohr verwendet. Aufgrund der großen Oberfläche und Masse des Edelstahlrohrs ist eine Wärmeabfuhr gegenüber den Wolframelektroden hier viel effizienter möglich, weshalb es zu

keiner signifikanten Erwärmung der Anode kommt. Zudem ist Edelstahl sehr reaktionsträge, so dass auf diesem Wege eine Reaktion des Gases bzw. Plasmas nur noch mit einer Elektrode möglich ist. Ein Ersatz der Kathode durch ein Edelstahlrohr ist nicht möglich, da durch die geringeren Feldstärken keine kontinuierliche Entladung mehr erfolgen kann. Es muss also ein anderer Weg gefunden werden, auch die Kathode vor der Reaktion mit dem Gas bzw. Plasma zu schützen. Erreicht werden konnte dies durch die Entwicklung einer „T“-förmigen Entladungszelle. Das Gas wird dabei am Fuß des T in die Zelle eingeleitet und tritt an einem der beiden oberen Schenkel wieder aus. Hierdurch entsteht im anderen Schenkel ein Totraum, welcher abseits des normalen Gasflusses liegt. In diesem Totraum befindet sich die Kathode. Die Anode stellt das Edelstahlrohr da, welches sich an den anderen Schenkel der Entladungszelle anschließt. Die Glimmentladung brennt also im oberen Querbalken des „T“.

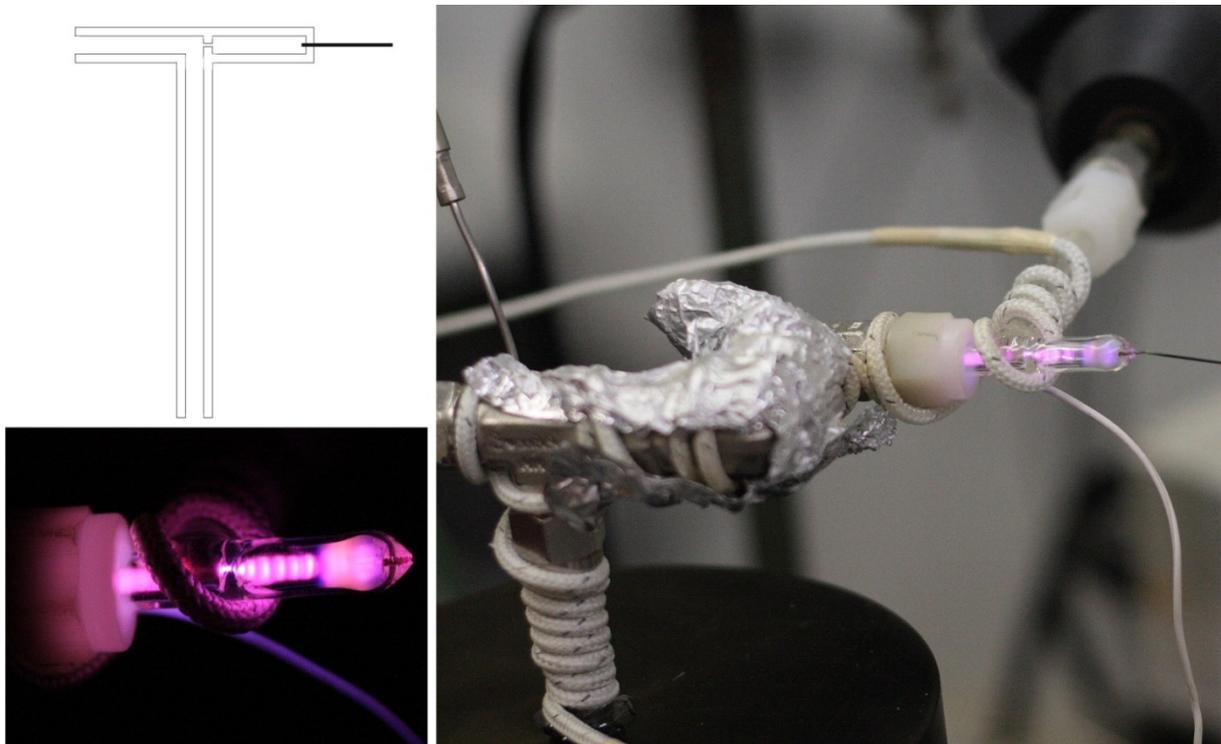


Abb. 6.14: Skizze der Entladungszelle (links oben); Detailaufnahme des Pinholes (links unten) und Fotografie der s Entladungszelle als Teil des Gaseinlasses (rechts)

In der Abbildung rechts ist die beschriebene Entladungszelle im eingebauten Zustand zu erkennen. Der Gasfluss erfolgt wie beschrieben von rechts oben im Bild durch den Fuß des „T“ und dann links seitlich über zwei weitere Winkel in die Fluoreszenzzelle. Die Kathode ist dabei ganz rechts zu erkennen und liegt gut sichtbar außerhalb des Gasstroms. Um den Kontakt und damit die mögliche Wechselwirkung zwischen dem Gas und der heißen Kathode weiter zu minimieren, wurde der Zugang zum Kathodenraum auf ein Pinhole mit 0,5 mm

Durchmesser beschränkt. Dies ist in der Skizze der Entladungszelle links oben ersichtlich. Besonders offensichtlich wird die Wirkung dieses Pinholes jedoch in der Fotografie links unten. Hier sieht man deutlich die Einschnürung des Plasmas an der Engstelle sowie die diffus beleuchteten Ablagerungen im Bereich der Kathode außerhalb des Gasstroms. Während dieses Pinhole keinen entscheidenden Einfluss auf die Entladung hat, bewirkt es, insbesondere bei der längeren freien Weglänge im Vakuum, eine deutliche Reduzierung des Gasaustausches an der Kathode. Zusätzlich wird die Kathode so eingeschmolzen, dass möglichst wenig Kathodenmaterial in den Innenraum hineinragt. Typischerweise waren hier Längen von ca. 1 mm erreichbar. Die Wechselwirkung mit dem Kathodenmaterial ist so zwar nicht unterbunden, Störungen durch eine Reaktion des Gases sind jedoch viel geringer, da der weitaus größte Teil des Gases die Entladungszelle passiert, ohne mit der Kathode in Kontakt zu treten. Um den Einfluss dieser Maßnahmen auf die zeitliche Auflösung der Messungen zu untersuchen, wurde die Messung aus Abb. 6.10 mit der neuen Entladungszelle wiederholt:

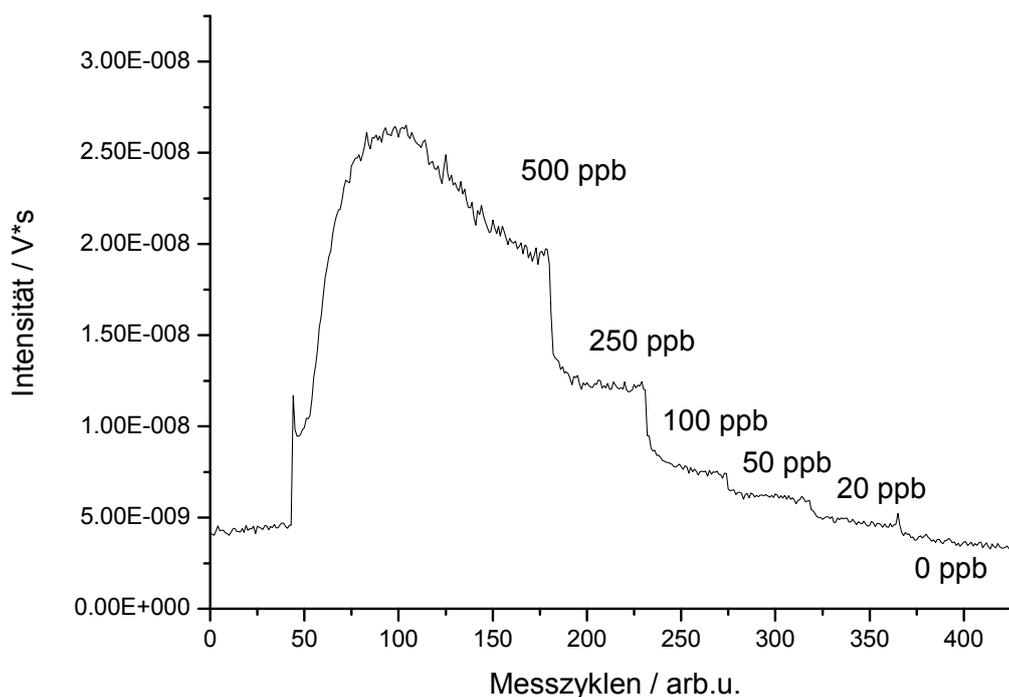


Abb. 6.15: Messung verschiedener Konzentrationen von H₂S, welche in der neuen Entladungszelle oxidiert wurden

Der Effekt der Verbesserungen wird in dieser Messung sehr deutlich. So korreliert die detektierte Signalhöhe nun stark mit der Schwefelwasserstoffkonzentration im Gasstrom und die Verschleppungseffekte sind viel geringer als bei der Verwendung der linearen Entladungszelle. Auch der Unterschied zwischen der Konzentration von 20 ppb und reiner

Luft ist jetzt deutlich erkennbar, da bereits nach kurzer Zeit stabile Messwerte erreicht werden und die Signalhöhe nicht mehr kontinuierlich abnimmt. Die These, dass die Verschleppungseffekte zum Großteil durch die Reaktion des Elektrodenmaterials mit den Schwefelverbindungen in der Gasphase zustande kommen, konnte somit bestätigt werden. Dies zeigt auch, welche große Bedeutung der speziellen Konstruktion der Entladungszelle für den späteren, erfolgreichen Einsatz dieses Messverfahrens zukommt.

Wie sich herausgestellt hat, spielt neben der detaillierten Konstruktion der Entladungszelle auch die möglichst gleichmäßige Beheizung des gesamten Gaseinlasses eine entscheidende Rolle. Nachdem die Reaktionszeit des Systems zufriedenstellend war, wurde die Auswirkung der Entladungszelle auf eine bereits vorhandene Schwefeldioxidkonzentration untersucht. Dieser Versuch ist notwendig, da zu erwarten ist, dass im Motor bei höheren Abgastemperaturen bereits ein Teil der Schwefelkohlenwasserstoffe auf thermischem Wege zu SO₂ oxidiert wurde und so in die Entladungszelle gelangt. Dort muss das Schwefeldioxid die Zelle ungehindert und vollständig passieren können. Bei dieser Untersuchung wurde zunächst eine Konzentration von 500 ppb SO₂ in Luft in das Spektrometer geleitet, dann wurde bei identischem Gasfluss die Entladungszelle aktiviert und eine mögliche Veränderung der SO₂-Konzentration beobachtet.

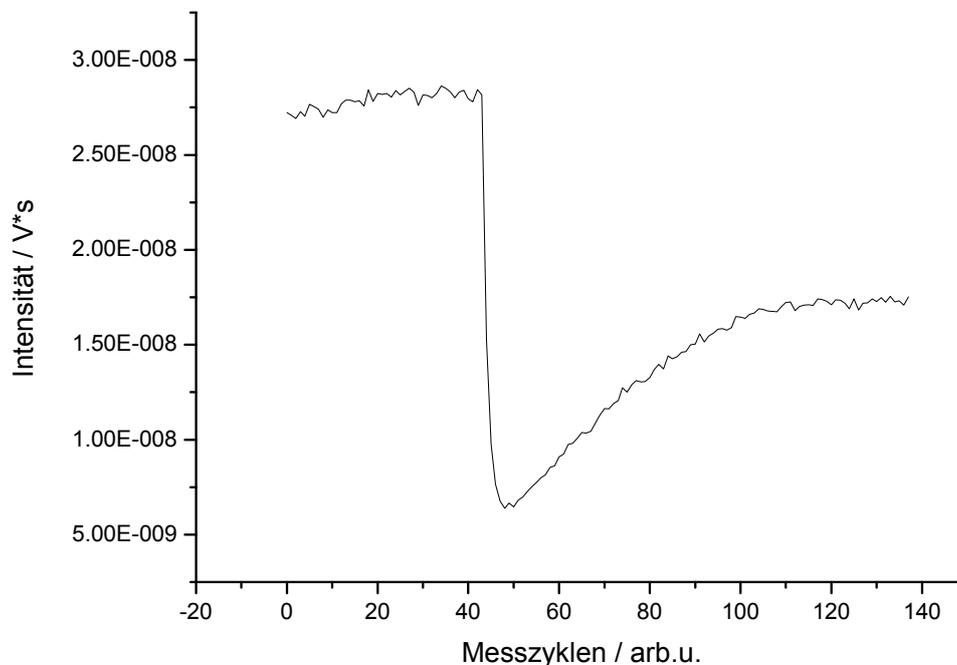


Abb. 6.16: Einfluss der Entladungszelle auf die Konzentration von bereits bestehendem SO₂

Diese Messung wurde mit einem unbeheizten Gaseinlass durchgeführt. Nach 40 Messzyklen wurde die Entladungszelle aktiviert. Man sieht, dass die detektierte Schwefeldioxidkonzentration unmittelbar mit Einschalten der Entladung fast auf null abfällt und sich im Laufe der nächsten 60 Zyklen, was etwa 10 Minuten entspricht, sehr langsam wieder erholt. Doch auch nach dieser langen Zeitspanne ist nur eine Konzentration von circa 50 % der Ausgangskonzentration messbar. Das bedeutet, dass die Glimmentladung im ungeheizten Gaseinlass eine signifikante Wirkung auf die Konzentration bereits bestehenden Schwefeldioxids hat und somit die spätere Messung des Motorölverbrauchs unmöglich machen würde.

Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich verschiedene hochreaktive Zwischenprodukte im Plasma an die kalten Wandflächen anlagern. Ebenso könnte das gerade gebildete Schwefeldioxid an die Wände der Entladungszelle und der nachfolgenden Rohre adsorbieren. Auf diese Weise entsteht eine Depotwirkung, was die Konzentration an Schwefeldioxid im Spektrometer zunächst stark einbrechen lässt. Sind die Wandflächen zunehmend gesättigt, kann wieder mehr Schwefeldioxid in das Fluoreszenzspektrometer gelangen und die gemessene Konzentration steigt erneut langsam an. Um diese Theorie zu verifizieren, wurde unmittelbar nach der in Abb. 6.16 dargestellten Messung die Entladungszelle ausgeschaltet und diese sowie der gesamte Gaseinlass mit Heizdraht umwickelt. Es wurde reine Luft in das Spektrometer geleitet und die SO₂-Konzentration kontinuierlich überwacht. Während der Messung wurde die Temperatur des Gaseinlasses durch die Heizung stufenweise gesteigert und eine mögliche Reaktion der gemessenen SO₂-Konzentration beobachtet.

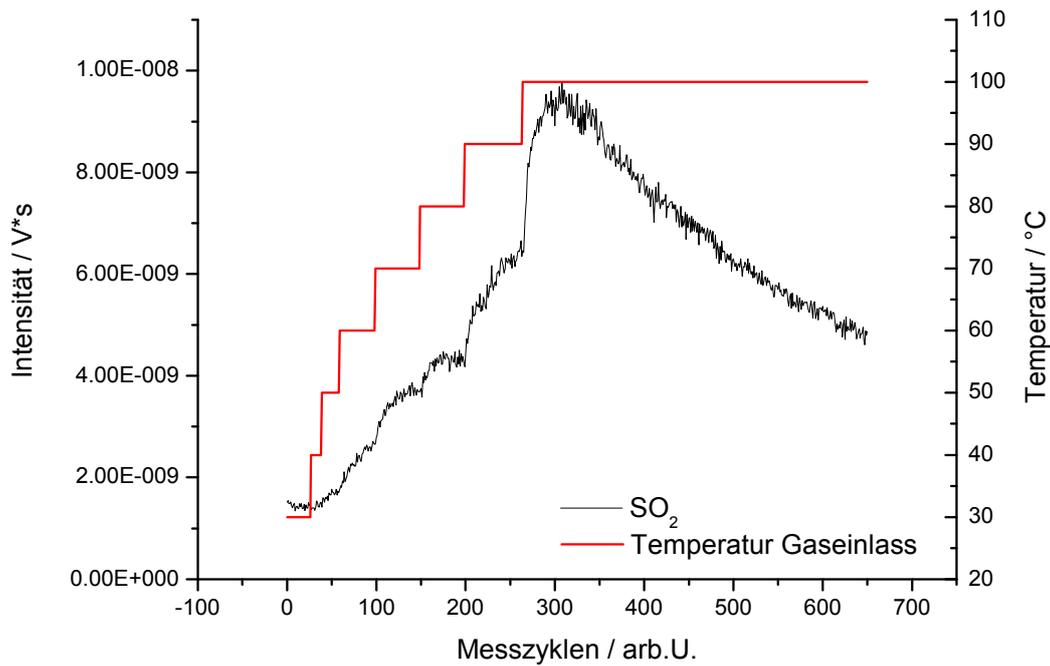


Abb. 6.17: Desorptionsverhalten von Schwefeldioxid im Gaseinlass bei steigender Temperatur

Diese Messung beweist, dass sich bei Benutzung der Entladungszelle signifikante Mengen Schwefeldioxid an den Wänden des kalten Gaseinlasses abscheiden. Erhöht man die Wandtemperatur, erkennt man einen korrespondierenden Anstieg der gemessenen SO₂-Konzentration, da das Schwefeldioxid nun zunehmend von den Oberflächen desorbiert und so nachgewiesen wird.

Auf Basis dieser Erkenntnis wurde die in Abb. 6.16 gezeigte Messung nochmals wiederholt. Diesmal wurde jedoch der gesamte Gaseinlass auf eine Temperatur von 150 °C geheizt.

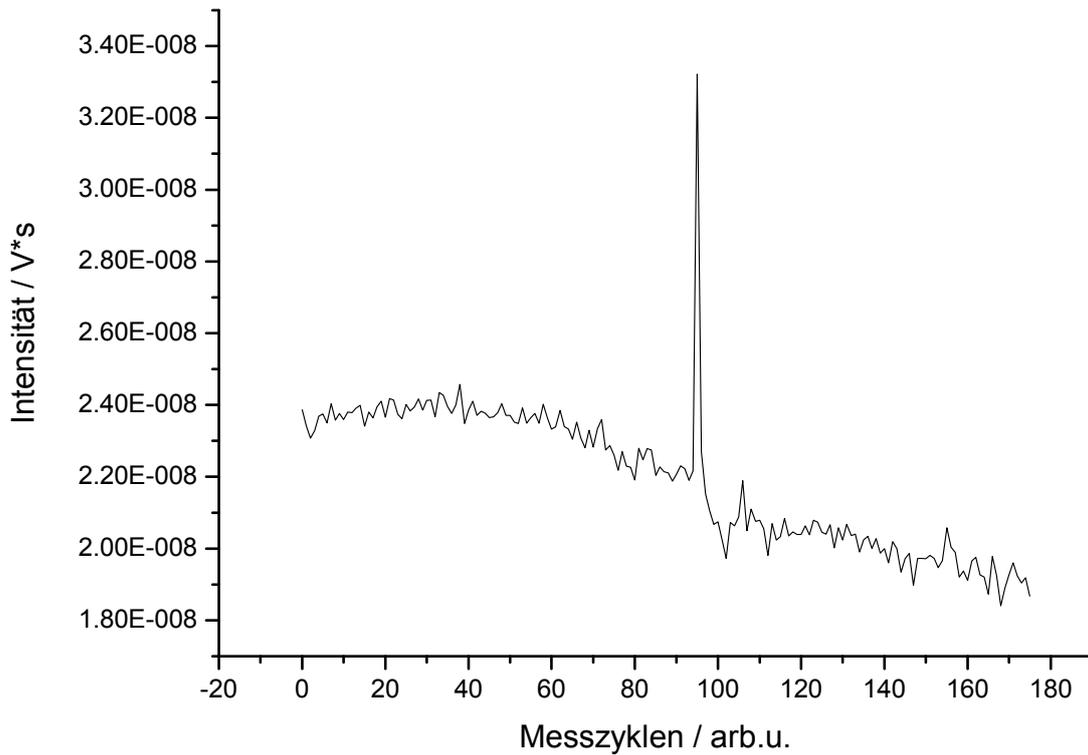


Abb. 6.18: Einfluss der Entladungszelle auf die bereits bestehende Konzentration von SO₂ bei konsequenter Beheizung des Gaseinlasses

In dieser Messung wird der große Einfluss der Temperierung deutlich. Unmittelbar nach dem Einschalten der Entladungszelle bei Messzyklus 93 ist lediglich ein kurzer sprunghafter Anstieg der Konzentration erkennbar. Unmittelbar im Anschluss daran, also wenige Sekunden später, fällt die Konzentration aber wieder auf den Wert vor Einschalten der Zelle zurück. Ein Verlust von SO₂ durch Adsorptionsphänomene ist überhaupt nicht mehr sichtbar. Der konstante Abfall des Signals bei dieser Messung hat seinen Ursprung in der stark abnehmenden Laserleistung während der Messung, da der Farbstoff des Lasers bereits seine Lebensdauer überschritten hatte. Dies verfälscht jedoch die entscheidende Aussage der Messung in keiner Weise.

Entscheidend ist also, den gesamten Gaseinlass nicht nur dann zu beheizen, wenn Messungen mit schwerflüchtigen Verbindungen durchgeführt werden. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei der Entladungszelle zu, da SO₂ aus der Gasflasche bei ausgeschalteter Entladungszelle keine derartigen Adsorptionseffekte zeigt. Welche Prozesse nun genau zu der starken Adsorption von Schwefeldioxid beim Betrieb der Entladungszelle führen, kann und muss im

Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es bleibt jedoch festzustellen, dass eine lückenlose Beheizung des Gaseinlasses für den Betrieb der Entladungszelle unabdingbar ist.

Die durch die spezielle Konstruktion der Entladungszelle und die konsequente Beheizung des Gaseinlasses erzielten Verbesserungen sollten die Performance der Gesamtapparatur entscheidend gesteigert haben. So sollte es jetzt möglich sein, Schwefelwasserstoff in der Entladungszelle ohne Verschleppungseffekte mit hoher zeitlicher Auflösung zu Schwefeldioxid zu konvertieren und dieses anschließend ohne Verlust durch Adsorptionen nachzuweisen.

Um dies zu überprüfen, wurde nochmals eine Konzentrationsreihe von Schwefelwasserstoff nach Art der in den Abb. 6.10 und Abb. 6.15 gezeigten Messungen aufgenommen und die zeitliche Auflösung überprüft.

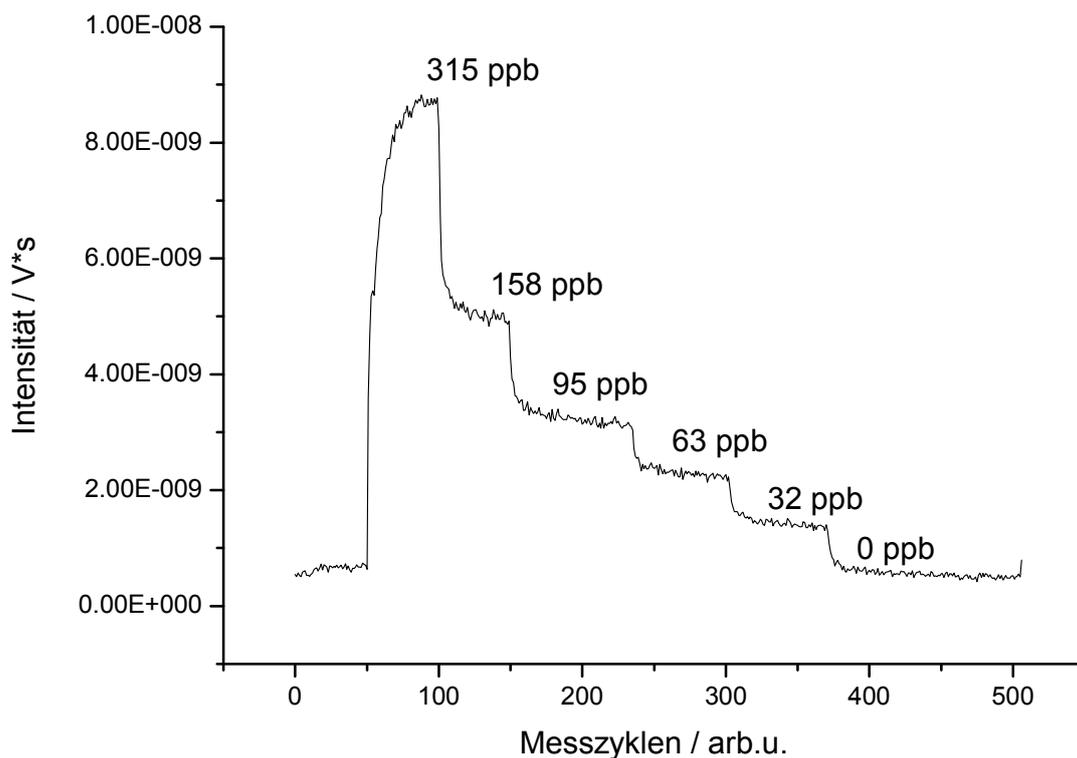


Abb. 6.19: Messung verschiedener Konzentrationen von H₂S nach der Oxidation zu SO₂ im Plasma

Im Vergleich zu den vorigen Messungen sieht man hier nochmals eine deutliche Verbesserung der zeitlichen Auflösung und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Sowohl bei sprunghaft ansteigenden wie auch bei sinkenden Konzentrationen reagiert das Messsignal

prompt und zeitlich eng korreliert. In dieser Messung liegt die erreichbare zeitliche Auflösung bei 10 Sekunden. Die Begrenzung ist hier nicht mehr durch die Reaktionszeit des Systems, sondern durch die Art der Datengewinnung gegeben, welche pro Messpunkt ca. 10 Sekunden in Anspruch nimmt. Durch eine Mittelung über weniger Pulse oder einen Laser, welcher die Wellenlängen schneller wechseln kann, könnten noch höhere zeitliche Auflösungen erreicht werden. Durch das bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis sinkt zudem die Nachweisgrenze auf 10 ppb bei $S/N=2$.

Neben der Tatsache, dass das Verschleppungsproblem gelöst werden konnte, stehen als nächste Schritte der Nachweis der quantitativen Oxidation von Schwefelwasserstoff und der verlustfreie Nachweis des gebildeten Schwefeldioxids an. Hierzu wurde unmittelbar nach der in Abb. 6.19 dargestellten Messung eine weitere Messung durchgeführt, wobei die Entladungszelle deaktiviert und Schwefeldioxid aus der Gasflasche mit Luft auf die identischen Konzentrationen verdünnt wurde. Anschließend wurden jeweils die Mittelwerte der gemessenen Signale ermittelt und gegen die zugehörigen Konzentrationen aufgetragen:

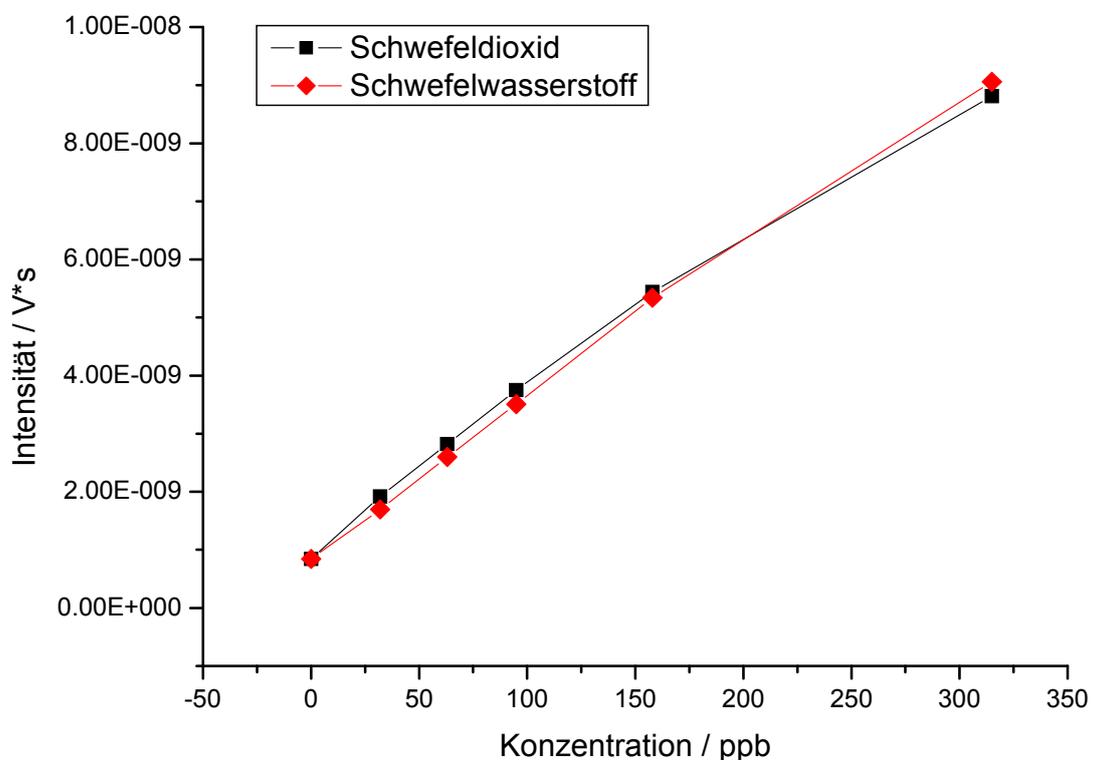


Abb. 6.20: Vergleich der Messwerte von SO₂ aus der Prüfgasflasche und H₂S, welches zuerst im Plasma zu SO₂ oxidiert und dann nachgewiesen wurde

Wie in dieser Abbildung zu sehen ist, stimmen die Signalhöhen und damit die gemessenen Konzentrationen bei beiden Messungen weitgehend überein – unabhängig davon, ob direkt Schwefeldioxid oder Schwefelwasserstoff, welcher erst im Plasma oxidiert werden musste, verwendet wurde. Dies beweist, dass die Entladungszelle auch im Konzentrationsbereich von einigen ppb sauber arbeitet und die eingebrachte Schwefelverbindung vollständig zu SO₂ oxidiert wird. Zudem beweist diese Messung, dass es durch die Heizung des Gaseinlasses nicht mehr zu Adsorptionsverlusten von gebildetem SO₂ mehr kommt, sondern dieses vollständig in der Fluoreszenzzelle erfasst wird.

Es konnte somit in diesem Kapitel der Nachweis erbracht werden, dass die anfangs aufgetretenen Unzulänglichkeiten durch geeignete Optimierung der Apparatur vollständig beseitigt werden können. Floglich ist es möglich, eine schwefelhaltige Verbindung in der Entladungszelle vollständig zu Schwefeldioxid zu oxidieren und anschließend dieses verlustfrei nachzuweisen, ohne dass eine Störung, beispielsweise durch Ozon, auftritt.

6.4 Untersuchung möglicher Querempfindlichkeiten

Im vorhergehenden Kapitel konnte die einwandfreie Funktion der Entladungszelle nachgewiesen werden. Bei allen bisherigen Messungen wurden jedoch nur Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff aus Druckgasflaschen als Probengase verwendet. Eine Querempfindlichkeit zu diesen Gasen sowie zu durch die Entladung gebildetem Ozon konnte in den bereits erfolgten Messungen ausgeschlossen werden. Beim Einsatz von realem Motorabgas ist jedoch zu erwarten, dass selbst nach einer Totaloxidation in der Entladungszelle noch verschiedene Gase als Gemisch vorliegen und in das Fluoreszenzspektrometer gelangen. Das Problem möglicher Querempfindlichkeiten ist umso wichtiger, als einige dieser Stoffe in Konzentrationen von vielen hundert ppm, teilweise auch im Prozentbereich vorliegen und so auch bei sehr hoher Unterdrückung das SO₂-Signal noch empfindlich stören könnten. Die Hauptkomponenten im unbehandelten Abgas von Ottomotoren und deren ungefähre Anteil am Gesamtgas sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Tab. 6.1: Übersicht der Abgasbestandteile eines Ottomotors und deren Konzentrationen sowie zum Vergleich die erwartete SO₂-Konzentration ⁽⁴⁴⁾

Abgasbestandteil	Ungefähre Konzentration
Stickstoff (N ₂)	71,5 Vol.-%
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	13,7 Vol.-%
Wasser (H ₂ O)	13,1 Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	0,7 Vol.-%
Kohlenwasserstoffe (HC)	0,2 Vol.-%
Stickoxide (NO _x)	0,1 Vol.-%
Rest (Sauerstoff und Edelgase)	0,7 Vol.-%
Schwefeldioxid (erwartet)	0,000005 Vol.-%

Die Tabelle gibt einen guten Überblick über die Gaszusammensetzung des Abgases und die zu erwartenden Stoffkonzentrationen. Die voraussichtliche Konzentration von Schwefeldioxid im Abgas wurde zusätzlich angefügt, um zu verdeutlichen, in welchem Überschuss die anderen Stoffe vorliegen. Eine Störung der Messungen durch Querempfindlichkeiten zu Stickstoff, Sauerstoff oder Ozon kann, wie gesagt, bereits durch die bisher erfolgten Messungen ausgeschlossen werden. Weiterhin zu überprüfen sind mögliche Störungen der Messungen durch Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide.

Um möglichst viele Querempfindlichkeiten gleichzeitig ausschließen zu können, wurde ein dem Autoabgas so weit als möglich nachgebildetes Prüfgasgemisch erstellt. Dieses Gas hatte die Zusammensetzung: CO₂ (14 Vol.-%), CO (1 Vol.-%), Benzol (500 ppm), Toluol (500 ppm), n-Butan (500 ppm) in Stickstoff. Somit ist es möglich, durch Verwendung dieses Gases die Komponenten CO, CO₂ und HC zu simulieren. Insbesondere wurde auch darauf Wert gelegt, mehrere aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe zu verwenden, um ein möglichst realistisches Szenario zu erzeugen.

Um nun eventuelle Störungen dieser Gase erkennen zu können, wurde ein Wellenlängenscan im gesamten Bereich von 220–222,5 nm durchgeführt. Zunächst wurde dabei die Entladungszelle nicht aktiviert, um die Gaszusammensetzung nicht zu beeinflussen.

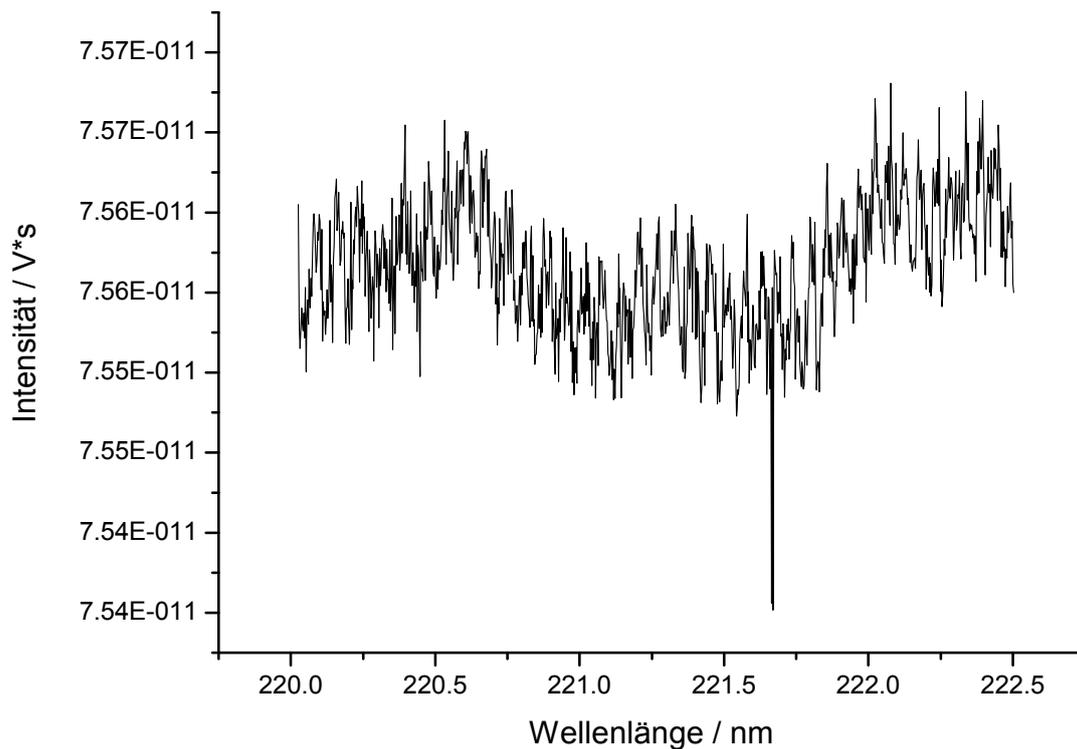


Abb. 6.21: Wellenlängenscan eines Gasgemisches, bestehend aus CO₂, CO und Kohlenwasserstoffen

Betrachtet man diesen Wellenlängenscan und insbesondere die Signalintensitäten, so wird klar, dass von den eingeleiteten Gasen im untersuchten Wellenlängenbereich keinerlei störende Fluoreszenzsignale ausgehen und damit keine Querempfindlichkeiten zu erwarten sind. Neben diesen Gasen müssen jedoch auch evtl. auftretende Folgeprodukte bedacht werden, welche bei der Oxidation in der Entladungszelle entstehen könnten. Daher wurde noch einmal ein Wellenlängenscan mit diesem Gas durchgeführt, wobei diesmal die Entladungszelle aktiviert wurde.

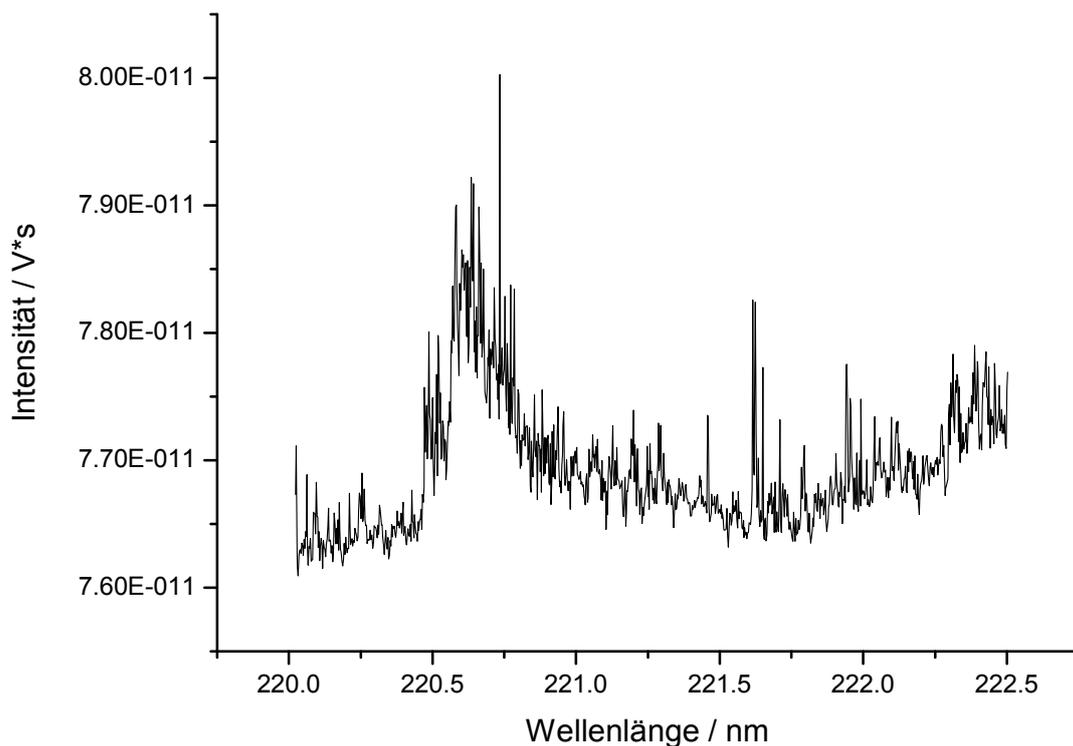


Abb. 6.22: Wellenlängenscan eines Gasgemisches aus CO₂, CO und verschiedenen Kohlenwasserstoffen nach der Oxidation im Plasma

Auch diese Messung zeigt ein ähnliches Bild wie die Vorangegangene. Als einziges Signal ist bei ca. 220,6 nm die bereits bekannte 132-Bande des Schwefeldioxids zu erkennen. Dies mag zunächst verwundern, ist jedoch erklärbar, wenn man die Skalierung der y-Achse betrachtet und die extrem kleine Intensität erkennt. Relevante SO₂-Konzentrationen erzeugen dagegen Signale, welche um zwei Größenordnungen intensiver sind (vgl. Abb. 6.12). Damit wird klar, dass es sich hierbei lediglich um kleinste Restmengen von SO₂ handelt, welche aus der Entladungszelle freigesetzt werden. Ansonsten sind jedoch auch in dieser Messung keinerlei störende Signale in einer relevanten Größenordnung zu erkennen.

Damit können also störende Querempfindlichkeiten zu Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid sowie aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und deren Oxidationsprodukten ausgeschlossen werden.

Als Nächstes sollte eine evtl. bestehende Querempfindlichkeit zu Wasserdampf untersucht werden, da das Abgas auch erhebliche Mengen Wasserdampf enthalten wird. Hierzu wurde Stickstoff durch ein Gefäß mit erhitztem Wasser geleitet und der vom Gas aufgenommene

Wasserdampf durch die konsequente Beheizung des Gaseinlasses verlustfrei ins Spektrometer geleitet. Die Wasserdampfkonzentration betrug bei diesem Versuch ca. 10 Vol.-% Es wurde wieder ein Wellenlängenscan durchgeführt:

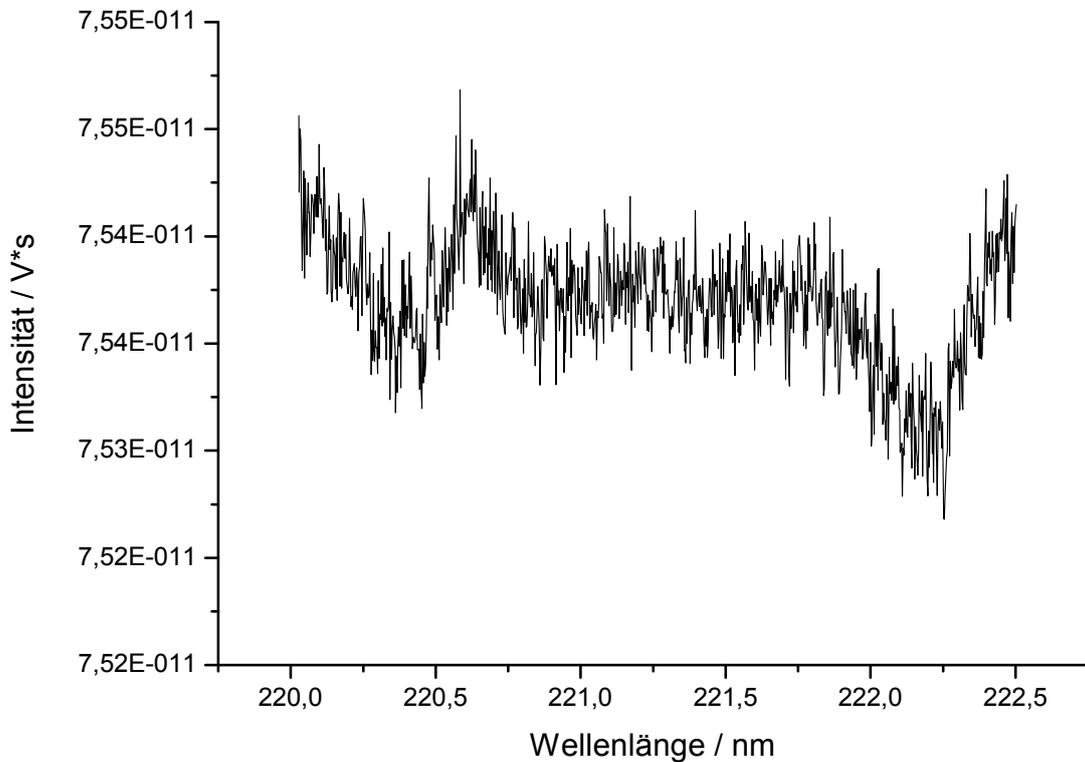


Abb. 6.23: Wellenlängenscan von Stickstoff mit ca. 10 Vol.-% Wasserdampf

Auch hier sind im relevanten Wellenlängenbereich keinerlei störende Signale erkennbar. Somit kann auch eine Störung durch eventuell vorhandene Fluoreszenzsignale des Wassers ausgeschlossen werden.

Neben möglichen Störungen durch Fluoreszenzsignale finden sich in der Literatur jedoch auch Hinweise darauf, dass vorhandenes Wasser die Fluoreszenzintensität von SO₂ durch Quenchingprozesse herabsetzen und so zu falsch-niedrigen Messeergebnissen führen kann.⁽⁴⁵⁾ Dies wäre ebenso problematisch wie eine Störung durch Eigenfluoreszenz des Wassers und muss daher genau untersucht und nach Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Demgemäß wurden Messungen an einem so genannten Synthesegas-Prüfstand bei der BMW Group durchgeführt. An diesem speziellen Prüfstand ist es nicht nur möglich, Gasgemische

herzustellen, sondern auch Flüssigkeiten in kontrollierten Mengen zu verdampfen und dem Gasstrom beizumischen, so dass genau definierte Dampf-Luft-Gemische herstellbar sind. Bei den bisherigen Messungen war es nur möglich, Gas relativ unkontrolliert anzufeuchten, indem der Gasstrom durch Wasser verschiedener Temperatur geleitet wurde. Da jedoch die Wasserdampfkonzentration im Abgas recht genau bekannt ist (vgl. Tab. 6.1), muss sicher ausgeschlossen werden, dass Konzentrationen in dieser Größenordnung die SO₂-Messung beeinflussen können.

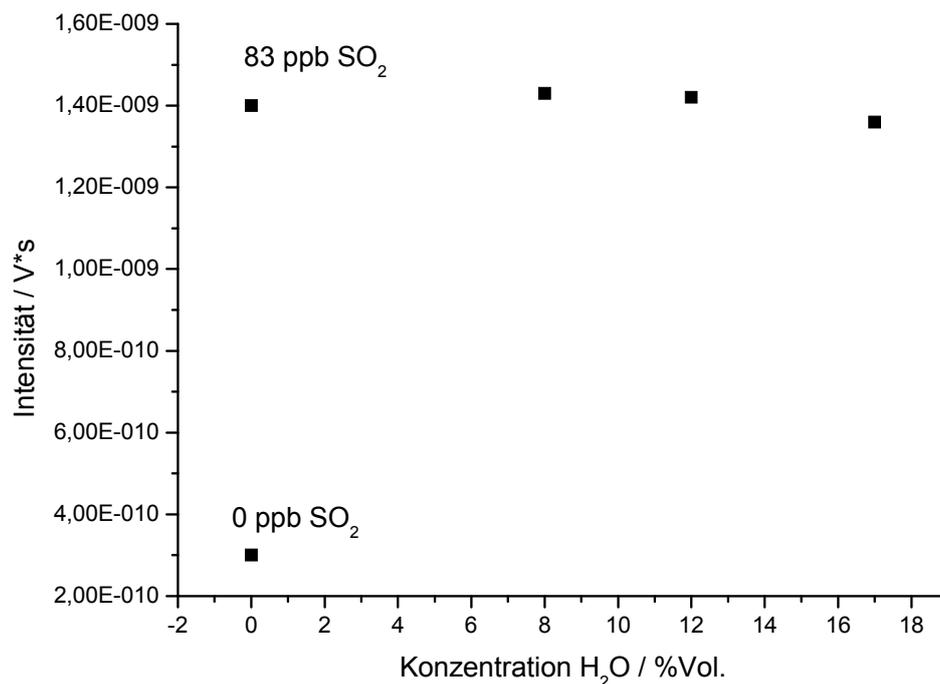


Abb. 6.24: Messung der Fluoreszenzintensität von 83 ppb SO₂ bei Wasserkonzentrationen von bis zu 17 Vol.-%

Im Rahmen dieser Messung wurde zunächst trockener Stickstoff ohne SO₂ gemessen. Anschließend wurde dem trockenen Stickstoff eine Konzentration von 83 ppb SO₂ beigemischt. Dies dient der Ermittlung der Signalhöhe einer relativ geringen Konzentration von Schwefeldioxid und führt dazu, mögliche Signaländerungen durch höhere Wasserkonzentrationen besser bewerten zu können. Bei dieser SO₂-Konzentration wurde nun die Feuchtigkeit im Gas in drei Schritten erhöht und es wurden Wasserkonzentrationen von 8, 12 und 17 Vol.-% zugemischt. Damit ist der für Abgas relevante Bereich von ca. 13 Vol.-% sicher abgedeckt. Man erkennt deutlich, dass Konzentrationen bis 12 % keinerlei messbaren Einfluss auf die Fluoreszenzintensität von SO₂ haben. Lediglich bei der extrem hohen Wasserdampfkonzentration von 17 Vol.-% kann ein leichter Rückgang des Signals ausgemacht werden. Er beträgt aber lediglich 6 % relativ zur Signalhöhe. Dies stellt einen

vernachlässigbar kleinen Einfluss der Wasserkonzentration dar, da selbst bei diesen hohen Feuchten und einer geringen SO₂-Konzentration die Abweichungen sehr gering ausfallen. Bei den abgastypischen 13 Vol.-% ist somit keine Beeinflussung der Fluoreszenzintensität durch die Feuchtigkeit zu erwarten und eine Bestimmung des Schwefelgehalts weiterhin problemlos möglich.

Zuletzt soll die Querempfindlichkeit zu NO und NO₂ untersucht werden. Da sich dieses Thema komplexer darstellt, wird es in einem eigenen Unterabschnitt behandelt.

6.5 Charakterisierung und Beseitigung der Querempfindlichkeit zu Stickoxiden

Im letzten Kapitel konnte eine Querempfindlichkeit der Messmethode zu beinahe allen Abgasbestandteilen ausgeschlossen werden. Sehr früh zeigte sich jedoch, dass bei einem Wellenlängenscan von Luft und aktivierter Entladungszelle viele scharfe Rotationslinien im Spektrum auftauchen. Solch eine Messung ist hier beispielhaft dargestellt:

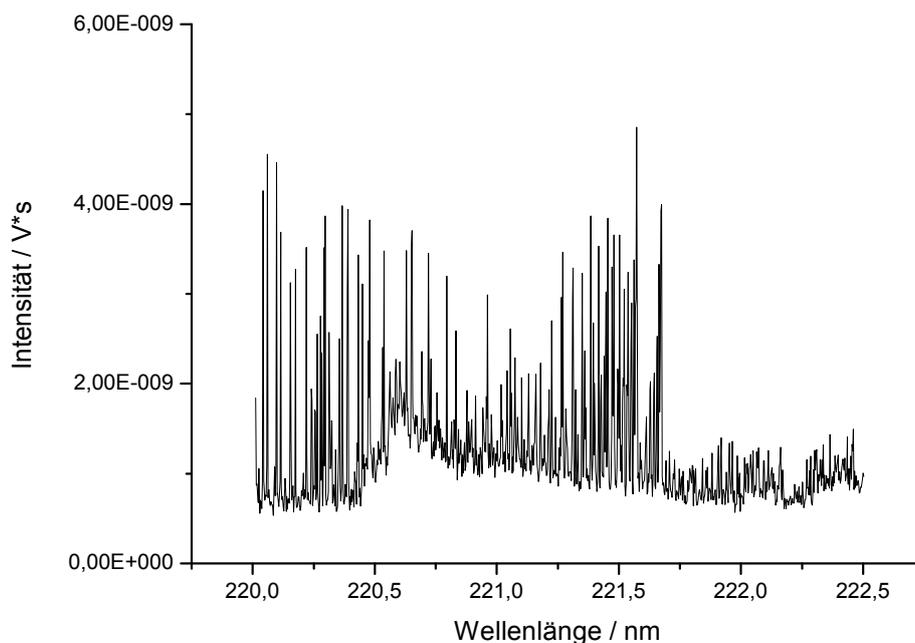


Abb. 6.25: Wellenlängenscan von Luft bei aktivierter Entladungszelle

Bei diesem Scan wurden etwa 100 ppb Schwefeldioxid in Luft durch die Entladungszelle geleitet; anschließend wurde die Fluoreszenz detektiert. Neben der bereits bekannten 132-Bande des SO₂ sind hier noch viele scharfe Linien, vermutlich Rotationslinien, zu sehen. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese von Stickoxiden herrühren, welche im Plasma gebildet werden. Die Bildung von NO aus Stickstoff und Sauerstoff in der Entladungszelle konnte ja bereits mit dem Massenspektrometer beobachtet werden. Um diese These zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen mit NO und NO₂ aus Prüfgasflaschen durchgeführt und so eine Zuordnung der Signale versucht.

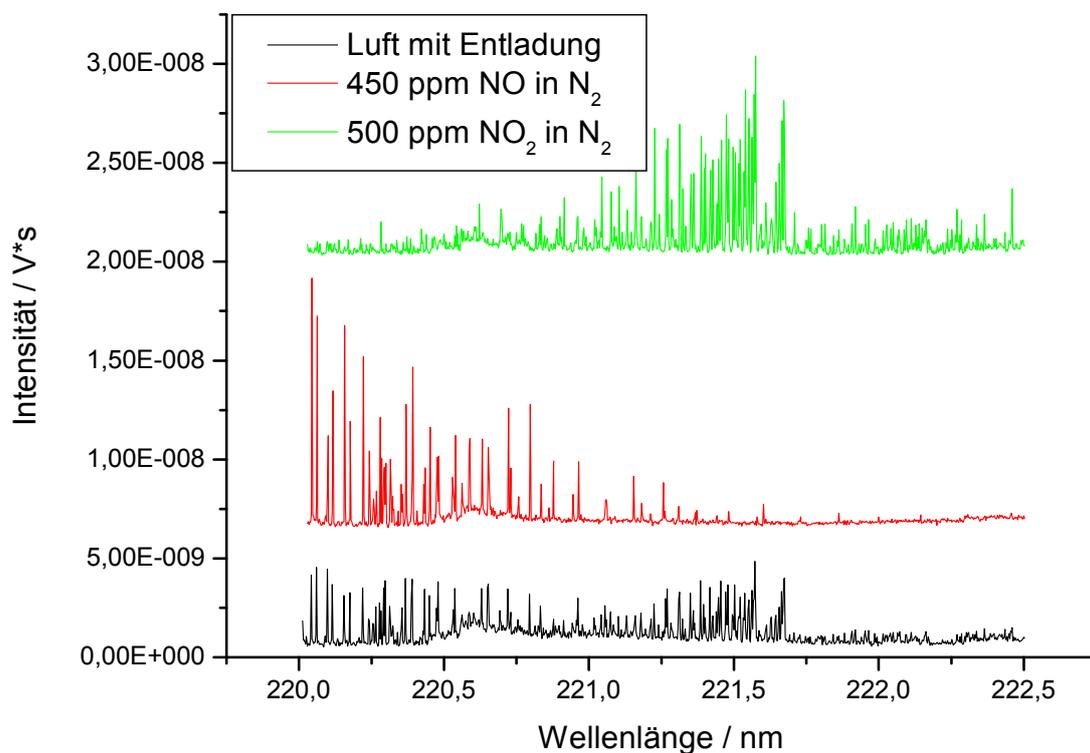


Abb. 6.26: Vergleich der Fluoreszenzsignale von Luft mit eingeschalteter Entladung und einem NO- und NO₂-Vergleichsspektrum (jeweils angehoben)

Diese Abbildung zeigt den Vergleich des vorher dargestellten Spektrums der Luft mit den Referenzspektren von 450 ppm NO in Stickstoff bzw. 500 ppm NO₂ in Stickstoff. Zur besseren Übersicht wurden die Referenzspektren entsprechend angehoben. Man erkennt deutlich, dass die überwiegende Mehrzahl der Signale zwischen 220 und 221 nm vom NO stammen. Die Signale zwischen 221 und 221,7 nm haben dagegen ihren Ursprung in NO₂, welches ebenfalls in der Entladungszelle gebildet wird. Dieses entsteht vermutlich durch die Reaktion von gebildetem NO mit Ozon. NO₂ dissoziiert jedoch unmittelbar nach Absorption

eines Photons der verwendeten Energie in NO und ein Sauerstoffatom, so dass die beobachteten Fluoreszenzsignale des NO₂ eigentlich ebenfalls von fluoreszierendem NO stammen müssen.⁽⁴⁶⁾ Diese Ergebnisse verwundern zunächst, da Matsumi et al.⁽⁴²⁾ nach eigenen Angaben keine Fluoreszenzsignale von NO oder NO₂ beobachten konnten und eine Querempfindlichkeit ausschlossen. Diese Ergebnisse müssen nach den jetzt durchgeführten Messungen zumindest auf die von Matsumi verwendeten niedrigen Konzentrationen von 1 ppm NO bzw. 9,7 ppm NO₂ beschränkt werden, da bei höheren Konzentrationen definitiv Störungen zu erwarten sind. Die Banden mit dem Ursprung bei 221,6 nm können dem ersten elektronischen Übergang $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ und speziell dem vibronischen Übergang $2 \leftarrow 2$ zugeordnet werden.⁽⁴⁷⁾ Dies erscheint vielleicht zunächst unwahrscheinlich, da es sich beim Ausgangsniveau dieses Übergangs um einen vibronisch angeregten Zustand und damit um eine sog. heiße Bande handelt. Diese Übergänge sind in der Regel sehr schwach, da der Ausgangszustand gemäß der Boltzmann-Verteilung nur minimal besetzt ist. Daher ist ein solcher Übergang bei der Verwendung von NO aus der Gasflasche auch nicht zu beobachten. Die nach der Dissoziation von NO₂ gebildeten NO-Fragmente befinden sich jedoch nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern entstehen in verschiedenen vibratorisch angeregten Zuständen. Daher kann die Boltzmann-Verteilung hier keine Anwendung finden und der entsprechende Ausgangszustand für den $2 \leftarrow 2$ -Übergang ist ausreichend populiert, so dass dieser Übergang deutlich im Spektrum zu erkennen ist. Die vom NO₂ stammenden Signale fallen zwar im Wellenlängenscan deutlich auf, jedoch haben sie keinen störenden Einfluss auf den SO₂-Nachweis. Bei den hierbei verwendeten Wellenlängen von 220,2 und 220,6 nm sind keine Signale des NO₂ zu beobachten.

Anders sieht es bei den Signalen aus, welche von NO selbst stammen. Diese überlagern unregelmäßig den gesamten Bereich des Spektrums, in welchem der SO₂-Nachweis durchgeführt wird. Das Auftreten der NO-Signale in Form von einzelnen, scharf abgegrenzten Rotationslinien stellt dabei ein zusätzliches Problem dar, da diese Art von störenden Signalen nicht durch die SLIF korrigiert werden kann. Die sich aus der Verwendung der beiden Wellenlängen ergebende Korrektur, wirkt ja lediglich auf Substanzen, welche so breitbandig absorbieren, dass deren Fluoreszenzintensität bei beiden verwendeten Wellenlängen annähernd gleich stark ausfällt; dies ist jedoch bei NO keineswegs der Fall. Man könnte an dieser Stelle fragen, warum die Fluoreszenz von NO bei den bisherigen Messungen mit aktivierter Entladungszelle noch nicht störend aufgefallen ist und auch kein Problem bei diesen Messungen der SO₂-Konzentration darstellte. Der Grund hierfür ist im verwendeten

Laser zu finden. Alle bisherigen Versuche wurden mit dem Farbstofflaser durchgeführt. Dieser emittiert mit einer Bandbreite von nur $0,13 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht bei dieser Wellenlänge $0,0006 \text{ nm}$) sehr schmalbandig. Damit ist es ohne Weiteres möglich, die Störungen der NO-Signale zu umgehen, indem man die Anregungswellenlängen so wählt, dass keine NO-Linie getroffen wird. Eine vollständige Umgehung der NO-Problematik ist auf diese Weise sehr leicht möglich. Der Betrieb eines Farbstofflasers ist jedoch sehr aufwändig, da ein regelmäßiges Justieren und Wechseln der Farbstofflösungen erforderlich ist. Deshalb eignet sich ein Farbstofflaser nicht zum Einsatz in einem Gerät, welches für Routineanwendungen ausgelegt sein soll. Es ist daher vorgesehen, im späteren Betrieb einen wartungsarmen OPO-Laser zu verwenden, um das nötige Anregungslicht zu erzeugen. Der Nachteil dieses Lasertyps ist jedoch, dass das emittierte Licht deutlich breitbandiger ist. So wird der vorgesehene OPO eine Bandbreite von ca. 6 cm^{-1} besitzen. Dies entspricht bei 220 nm einem Wellenlängenbereich von $0,03 \text{ nm}$. Bei dieser Bandbreite ist es nicht mehr möglich, eine Lücke zwischen den NO-Signalen zu finden, in welcher man eine selektive Anregung von SO₂ durchführen kann.

Es muss also ein Weg gefunden werden, diese Querempfindlichkeit zu NO auf anderem Wege als durch selektive Anregung zu überwinden. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass es zunächst verwunderlich war, in diesem Wellenlängenbereich Signale von NO zu sehen. Die Ursprünge der Rotationsbanden der Schwingungsprogression des HOMO-LUMO-Übergangs ($A \ ^2\Sigma^+ \leftarrow X \ ^2\Pi$) liegen bei $226,3 \text{ nm}$ ($0 \leftarrow 0$) bzw. $241,3 \text{ nm}$ ($1 \leftarrow 0$). Somit sind von diesem elektronischen Übergang eigentlich keine Linien im Bereich von 220 nm zu erwarten. Neben dem HOMO-LUMO-Übergang existiert im verwendeten Wellenlängenbereich jedoch auch noch der Übergang ($B \ ^2\Pi \leftarrow X \ ^2\Pi$). Charakteristisch für die Fluoreszenz aus diesem Zustand sind verhältnismäßig lange Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von $1,5\text{--}2 \ \mu\text{s}$.⁽⁴⁸⁾ Damit wäre die Fluoreszenzlebensdauer des NO viel größer als die des SO₂ mit ca. 40 ns . Um dies zu überprüfen, wurde ein Gasgemisch mit 500 ppb SO₂ und 225 ppm NO analysiert. Statt einer Anregungswellenlänge von $220,6 \text{ nm}$ wurde dazu eine von $220,588 \text{ nm}$ verwendet, um neben SO₂ auch gezielt NO anzuregen.

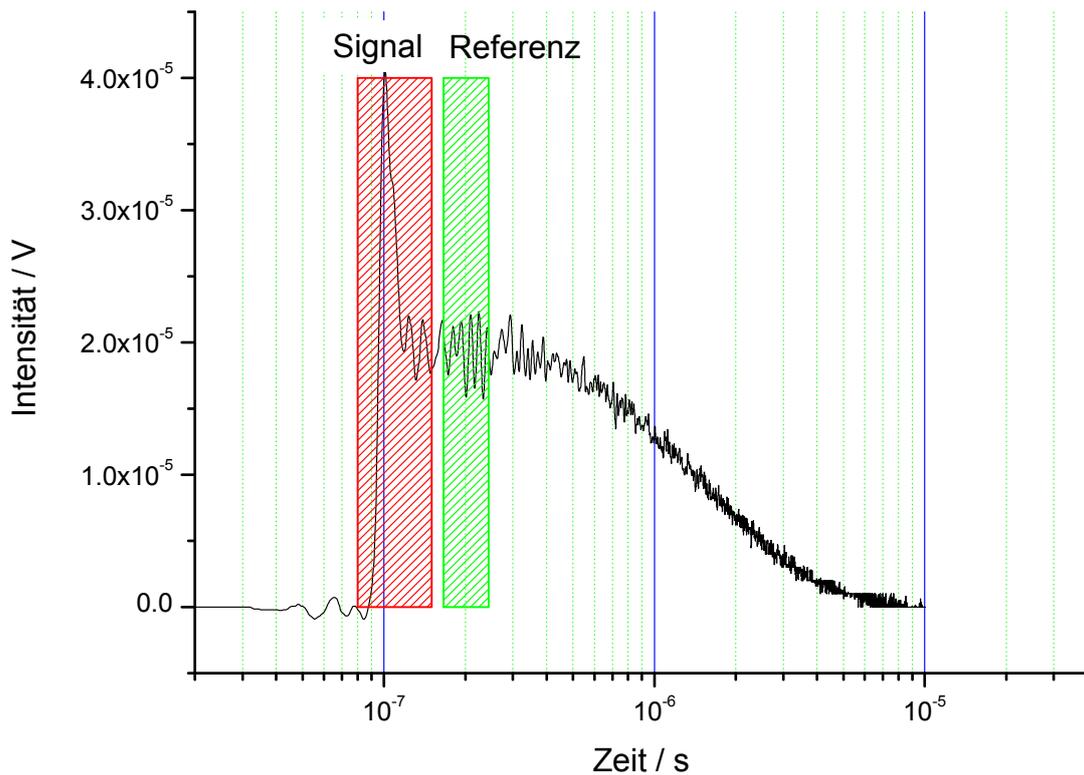


Abb. 6.27: Logarithmische Auftragung der Fluoreszenzintensität eines Gasgemisches aus SO₂ und NO bei 220,588 nm gegen die Zeit

Diese Abbildung gibt die Rohdaten wieder, wie sie vom Oszilloskop erfasst werden, wobei die Ausgangsspannung des Photomultipliers gegen die Zeit aufgetragen wurde. Zur übersichtlicheren Darstellung wird die Zeitachse hier logarithmisch dargestellt. Man erkennt eindeutig die stark unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern von NO und SO₂. Dies beweist auch, dass die Fluoreszenzbanden des NO dem B²Π Zustand entspringen.

Eine Korrektur der NO-Querempfindlichkeit ist so evtl. möglich. Es wird dabei nicht wie bisher über das gesamte Fluoreszenzsignal integriert, sondern stattdessen über zwei getrennte Bereiche. Diese sind in Abb. 6.27 rot bzw. grün schraffiert dargestellt. Der erste Bereich (rot) erfasst dabei das gesamte SO₂-Signal inklusive der Anteile, welche vom NO stammen. Ein zweites, späteres Integrationsgate (grün), auch als Referenzsignal bezeichnet, misst dann aufgrund der langen Fluoreszenzlebensdauer nur noch NO. Dieses zweite Integral kann in geeigneter Weise skaliert und vom ersten subtrahiert werden. Somit repräsentiert der Wert des korrigierten Integrals nur noch die SO₂-Konzentration. Wie in obiger Abbildung gut zu erkennen ist, bleibt die Signalthöhe nach Ende der SO₂-Fluoreszenz noch weitere 200 ns

praktisch unverändert. Daher ist die Skalierung des späteren Integrals, also des Referenzspektrums, nur abhängig von der Breite des Integrationsbereichs, muss demnach nur einmal angepasst werden und ist anschließend konzentrationsunabhängig.

Zur Verifizierung dieser Methode der Unterdrückung der NO-Signale wurde mit der beschriebenen Technik ein Wellenlängenscan eines Gasgemisches von SO₂ und NO durchgeführt:

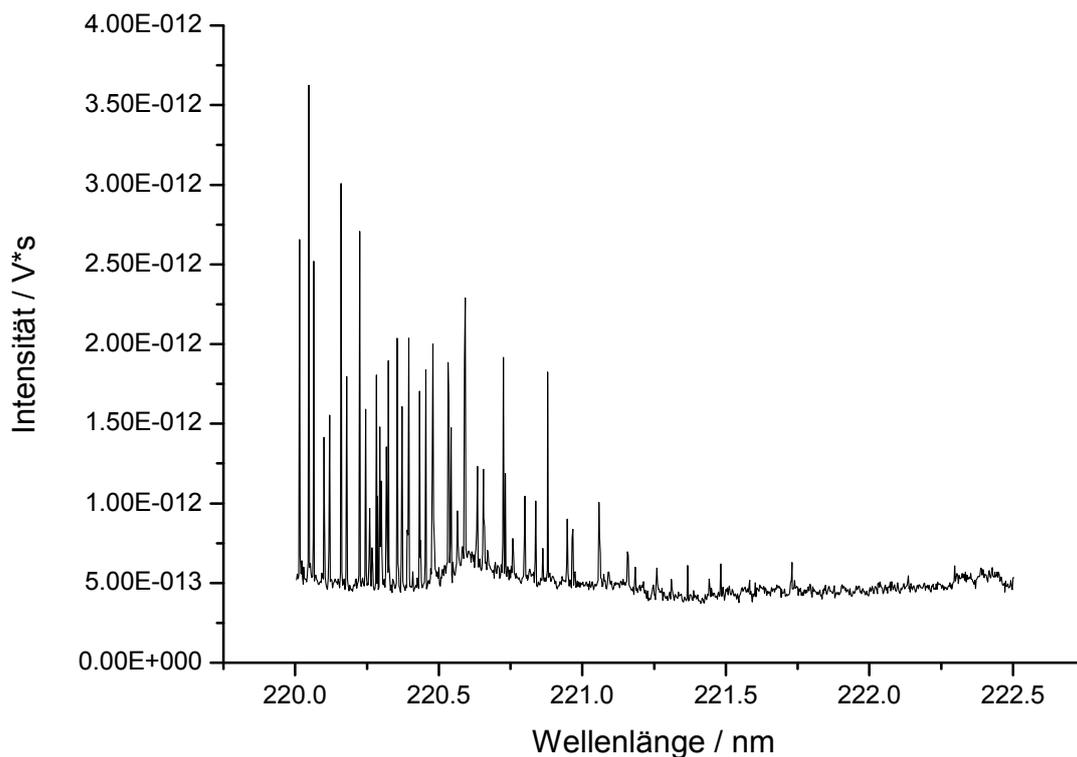


Abb. 6.28: Wellenlängenscan eines Gasgemisches von 50 ppb SO₂ und 450 ppm NO

Dieser Wellenlängenscan wurde mit einer Gasmischung von 50 ppb SO₂ und 450 ppm NO durchgeführt. Deutlich zu sehen sind die hohen NO-Linien, während die Signale von SO₂ nur sehr schwach erkennbar sind. Diese Messung zeigt das Ergebnis der in den bisherigen SO₂-Messungen verwendeten Integrationsgrenzen (in Abb. 6.27 rot schraffierter Bereich). Da die Zeitachse des Oszilloskops verändert wurde und sich damit andere Werte für die Integrale ergeben, sind bei diesen Messungen die absoluten Signalhöhen (Vergleiche der y-Skala) nicht mit den früheren Messungen vergleichbar. Im Folgenden ist das Ergebnis des späteren Referenzspektrums (in Abb. 6.27 grün schraffierter Bereich) derselben Messung dargestellt:

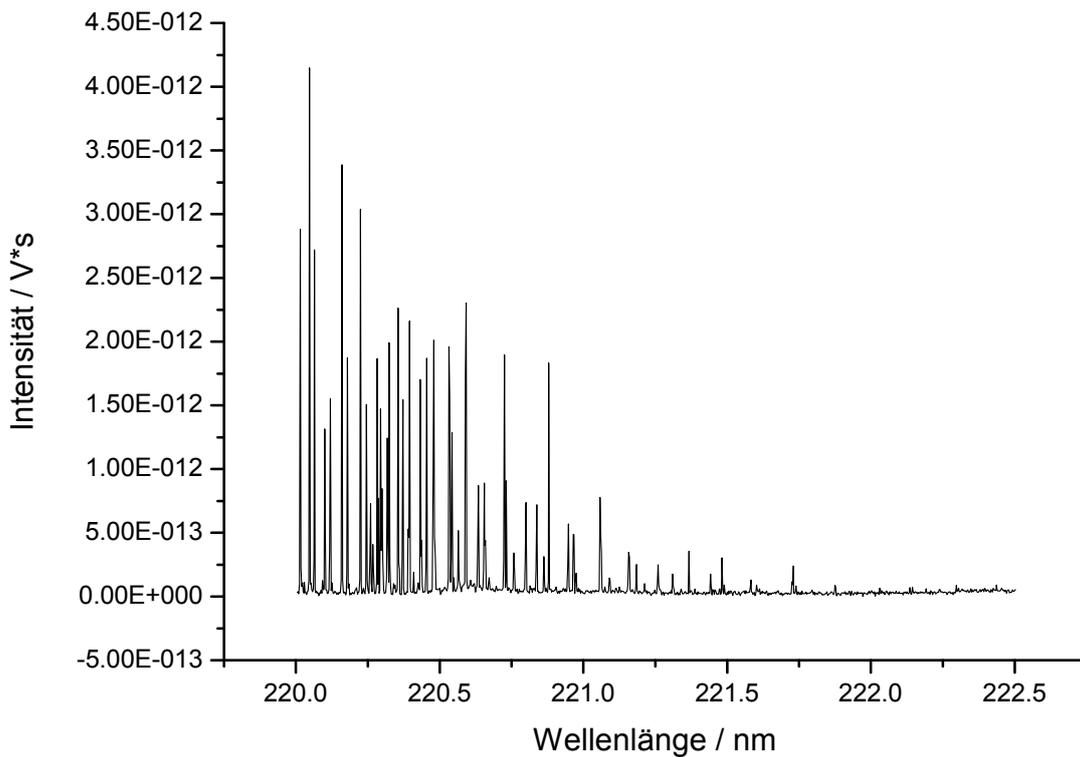


Abb. 6.29: Wellenlängenspektrum des Referenzintegrals von 50 ppb SO₂ und 450 ppm NO

Im Referenzspektrum sind wie erwartet keine Signale des SO₂ mehr zu erkennen. Die NO-Linien sind jedoch allesamt genauso deutlich erfassbar wie in Abb. 6.28. Vergleicht man die Signalhöhen der jeweils intensivsten Rotationsbanden, so liegen diese trotz zeitlich gleicher Integrationsbereiche im Gesamtspektrum bei 3,7E-12 und im Referenzspektrum bei 4,2E-12. Dieser Unterschied lässt sich einfach erklären: Die NO-Fluoreszenzintensität ist im Referenzspektrum über den gesamten Integrationsbereich gleich. Bei der eigentlichen Messung hingegen muss der Startpunkt der Integration gesetzt werden, bevor die Fluoreszenz auftritt, um das gesamte SO₂-Signal zu erfassen. Dadurch findet in einem Teil der Integrationszeit noch keine Fluoreszenz statt, so dass bei gleicher Integrationsbreite die NO-Signale in dieser Messung etwas kleiner sind.

Um die Störung durch NO zu kompensieren, wurde das Referenzspektrum so skaliert, dass die NO-Signale die gleiche Stärke aufweisen wie in dem in Abb. 6.28 dargestellten Spektrum. Anschließend wurde das Referenzspektrum von der in Abb. 6.28 illustrierten Messung subtrahiert. Das Ergebnis ist im Folgenden dargestellt:

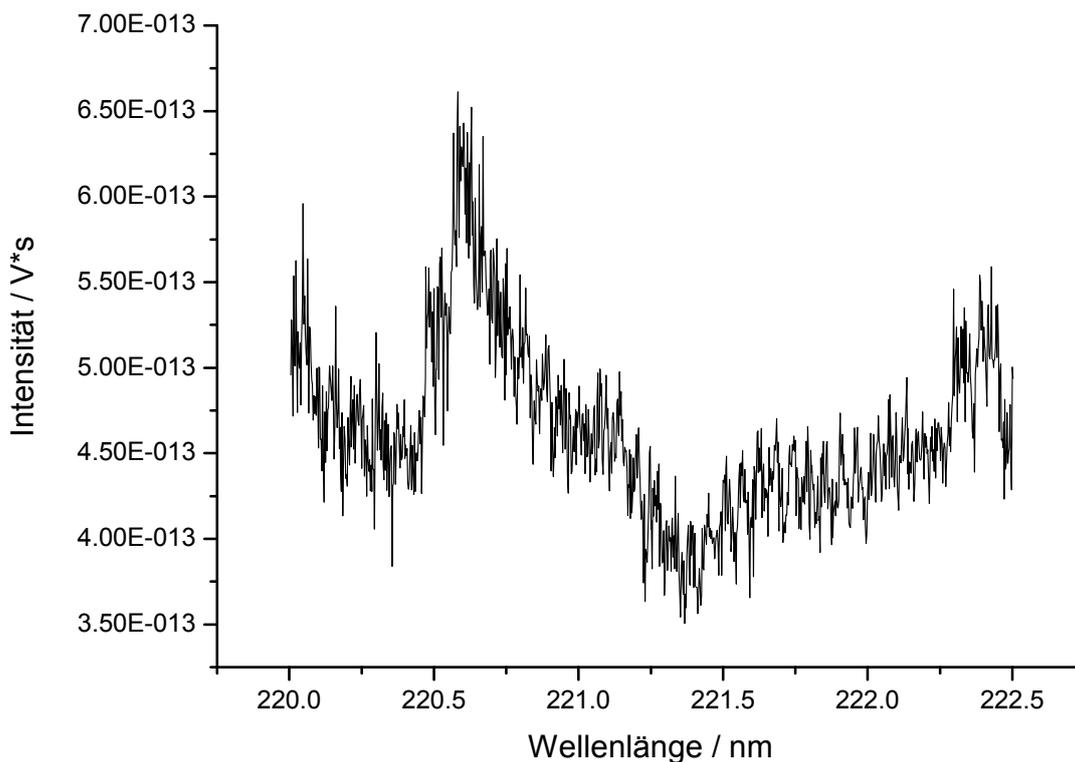


Abb. 6.30: Wellenlängenspektrum von 50 ppb SO₂ und 450 ppm NO nach Korrektur der NO-Querempfindlichkeit

Diese Messung beweist eindrucksvoll das Potential der Unterdrückung der NO-Querempfindlichkeit durch die Subtraktion des Referenzspektrums. Das in Abb. 6.28 gezeigte Spektrum wird so stark von den Signalen des NO dominiert, dass die SO₂-Signale fast nicht zu erkennen sind und eine korrekte Messung der Konzentration mit einem breitbandigen OPO-Laser keinesfalls möglich wäre. Durch die Subtraktion des Referenzspektrums können die störenden Rotationsbanden vollständig unterdrückt werden, und das SO₂-Spektrum wird klar ersichtlich. Somit sollte eine genaue Messung der Konzentration auch bei Verwendung eines breitbandig emittierenden Lasers ohne Weiteres möglich sein.

Dies soll in der nächsten Messung überprüft werden: Für diese wurde die Anregungswellenlänge so gewählt, dass bei der Wellenlänge mit minimaler SO₂-Fluoreszenz NO maximal angeregt wird, während bei maximaler SO₂-Fluoreszenz keine Absorptionslinie des NO getroffen wird. Dies entspricht dem ungünstigsten Fall, so dass die Störung durch NO maximal wird und sichergestellt werden kann, dass die NO-Korrektur, sollte sie unter diesen

Bedingungen funktionieren, auch unter allen anderen Bedingungen zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Die Messung ist im Folgenden dargestellt:

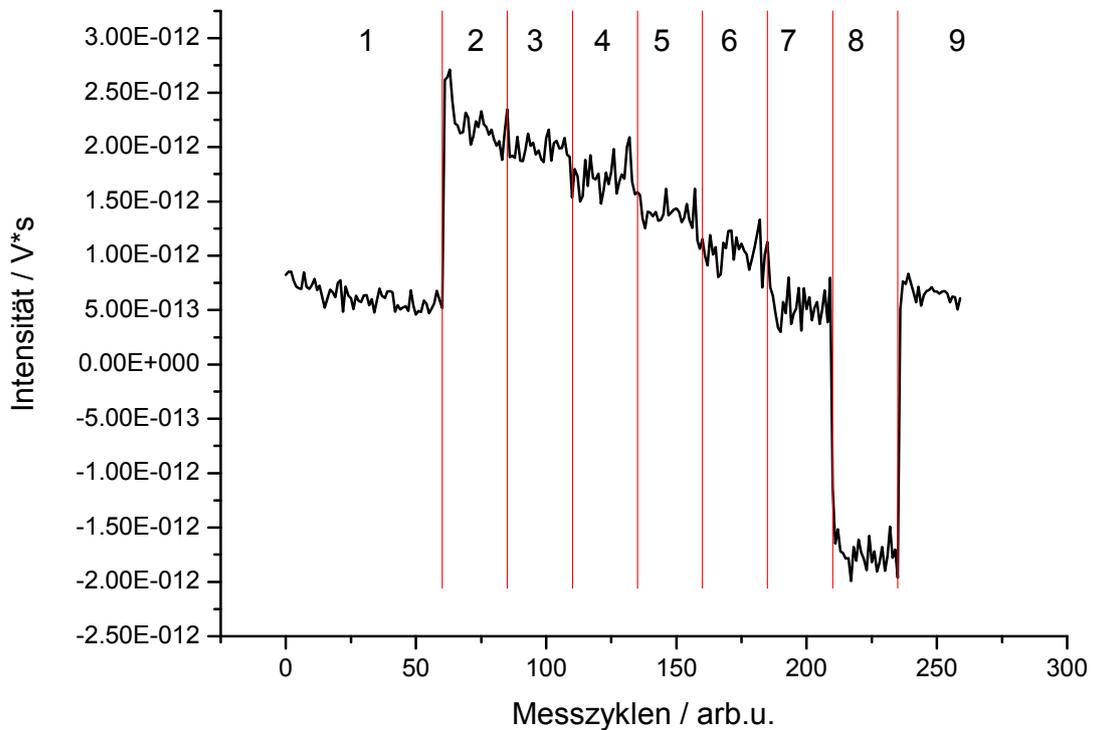


Abb. 6.31: Messung des Einflusses von NO auf die Detektion von SO₂

Diese Messung ist nicht NO-korrigiert und zeigt das Summensignal des rot schraffierten Integrationsgates. Die Abbildung dieser Messung ist zur besseren Übersichtlichkeit in die Bereiche 1–9 gegliedert. Die jeweiligen Gaszusammensetzungen sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen:

Tab. 6.2: Übersicht der Gaszusammensetzung der einzelnen Abschnitte der Messung

Abschnitt	Konzentration H ₂ S (ppb)	Konzentration NO (ppm)
1	0	0
2	100	0
3	100	400
4	100	800
5	100	1200
6	100	1600
7	100	2000
8	0	2000
9	0	0

Im Bereich 1 wurde reine Luft gemessen. Anschließend wurden 100 ppb H₂S beigemischt und in der Entladungszelle, welche während der gesamten Messung aktiviert war, oxidiert. Der korrespondierende Signalanstieg ist ohne zeitliche Verzögerung sofort zu erkennen. In den Bereichen 3–9 wurde anschließend bei gleichbleibender SO₂-Konzentration die NO-Menge in 400-ppm-Schritten bis auf 2000 ppm gesteigert. Der Einfluss der NO-Konzentration auf die detektierte SO₂-Menge ist deutlich zu erkennen. Bei 2000 ppm NO entspricht das Messsignal wieder dem Ausgangswert von reiner Luft, so dass durch die Querempfindlichkeit das gesamte SO₂-Signal von 100 ppb unterdrückt wird und eine Ölverbrauchsmessung nicht mehr möglich wäre. Im Bereich 8 wurde bei einer konstanten NO-Konzentration von 2000 ppm kein H₂S mehr dem Gas beigemischt. Man erkennt wiederum einen sofortigen Signalabfall. Bereich 9 zeigt wieder, wie anfangs Bereich 1, das Signal reiner Raumluft und eine identische Signalhöhe. Dies beweist, dass während der Messung keine anderen Einflüsse wie Schwankungen von Laserleistung, Druck o. Ä. diese verfälscht haben.

Um die NO-Korrektur besser verfolgen zu können, ist im Folgenden der Verlauf des Referenzsignals (grün schraffierter Integrationsbereich) der entsprechenden Messung dargestellt:

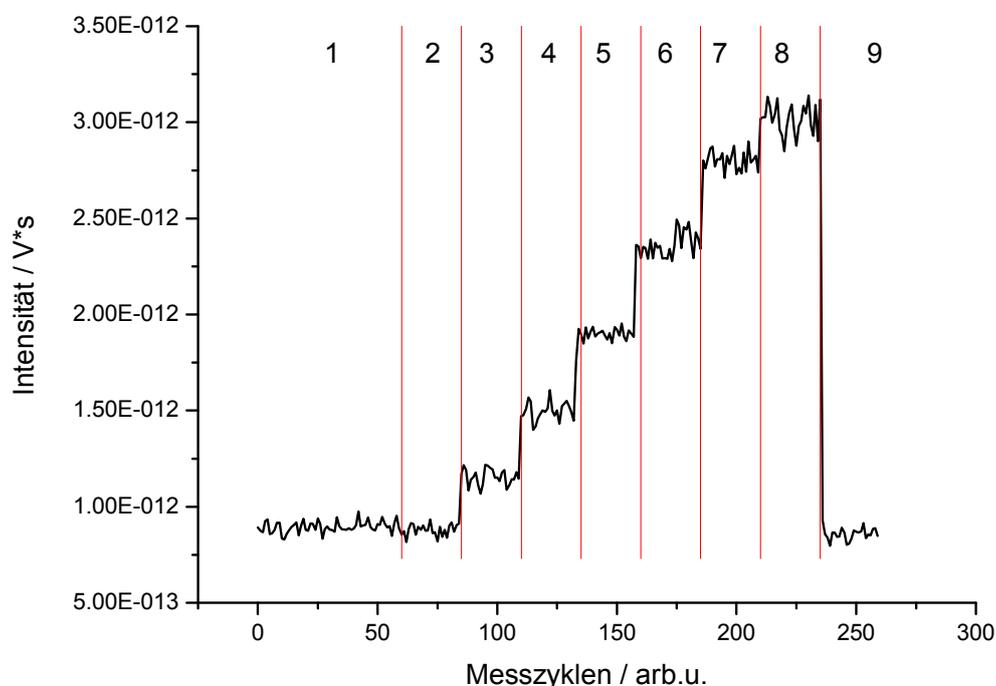


Abb. 6.32: Darstellung des Referenzsignals der in Abb. 6.31 dargestellten Messung

In der Darstellung des Referenzsignals wird der schrittweise Anstieg des NO-Signals klar ersichtlich. Man erkennt deutlich, wie die Konzentration über die Bereiche 3–7 kontinuierlich gesteigert wurde. Auffällig ist, dass die NO-Konzentration im Bereich 8 nochmals ansteigt, obwohl hier nicht mehr NO zugegeben wurde als in Abschnitt 7. Dies liegt daran, dass hier zum Ausgleich des Volumenstroms des Prüfgases H₂S in Stickstoff ein entsprechend höherer Anteil künstlicher Luft zugemischt wurde, um den Gesamtvolumenstrom des Gasgemisches konstant zu halten. Bedingt durch den höheren Sauerstoffanteil im Gas wird dann in der Entladungszelle, welche neben der bereits vorhandenen NO-Konzentration im Gas die zweite Quelle für NO darstellt, mehr NO gebildet, was zu dem in Abschnitt 8 beobachteten Anstieg des NO-Signals führt. In Abb. 6.31 ist korrespondierend zu dem hier gemessenen Anstieg der NO-Konzentration ein stufenweiser Abfall des Messsignals erkennbar. In Abschnitt 8 ist dieser Abfall sogar so groß, dass das Messsignal negative Werte annimmt. Wird nun die Korrektur der NO-Querempfindlichkeit vollzogen und werden die beiden Messreihen wie beschrieben subtrahiert, erhält man das Messsignal ohne eine Störung durch NO:

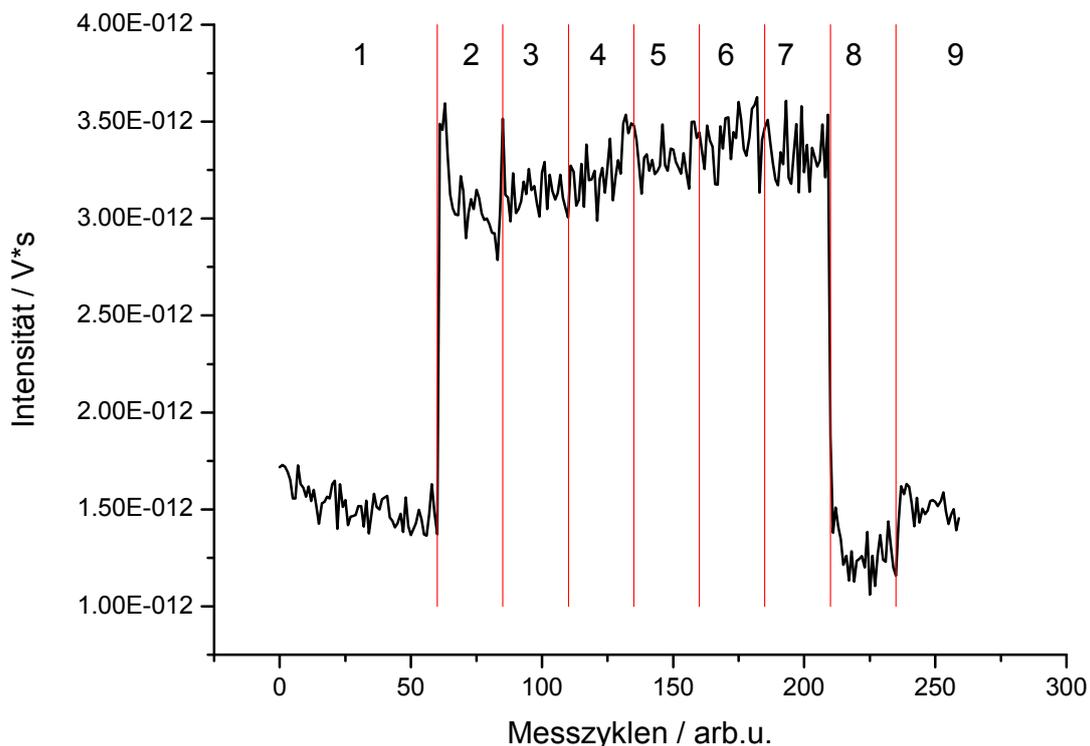


Abb. 6.33: Messsignal von 100 ppb H₂S und bis zu 2000 ppm NO nach Korrektur der Querempfindlichkeiten

Auch in Abb. 6.33 ist die Wirkung der NO-Korrektur klar zu erkennen. Nach Subtraktion des Referenzspektrums erkennt man deutlich das Signal von SO₂ über die Bereiche 2–7 und die

Basislinie in den Bereichen 1, 8 und 9. Die Schwankungen der NO-Konzentration um bis zu 2000 ppm und damit dem 20000-Fachen der SO₂-Konzentration bleiben nach der Korrektur für die Messung folgenlos und sind nicht mehr erkennbar. Somit wäre eine Ölverbrauchsmessung, welche bei Betrachtung von Abb. 6.31 bedingt durch das NO unmöglich scheint, problemlos und störungsfrei durchführbar. Die leichten Signalschwankungen in Abschnitt 2 sind hierbei lediglich auf die verwendeten Massenflussregler zurückzuführen, welche nach dem Umschalten der Gasströme einige Sekunden benötigen, um einen konstanten Gasfluss zu erzeugen. Diese Schwankung hat also keinen Einfluss auf das Ergebnis der NO-Korrektur.

Durch die neu entwickelte Methode der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie ist es also möglich, die bestehende Querempfindlichkeit zu Stickstoffmonoxid vollständig zu beseitigen. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, dass die störenden Signale eines 20000-fachen Überschusses von Stickstoffmonoxid vollständig unterdrückt werden konnten, ohne dabei die gemessene SO₂-Konzentration auch nur geringfügig zu beeinflussen.

6.6 Messung möglichst realitätsnaher Gasgemische

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die erfolgreiche Oxidation schwefelhaltiger Stoffe zu SO₂ und dessen Detektion im ppb-Bereich gezeigt. Des Weiteren konnten die Querempfindlichkeiten zu fast allen relevanten Abgasbestandteilen im Experiment ausgeschlossen werden. Lediglich NO verursachte eine Störung der Messungen. Es konnte jedoch eine auf den unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern basierende Methode gefunden werden, um auch diese Querempfindlichkeit zu korrigieren.

Als Abschluss der Messserien im Labor und zugleich als letzter Test vor dem Aufbau einer mobilen Apparatur für Messungen am Motorprüfstand sollten Versuche mit möglichst realitätsnahen Gasgemischen durchgeführt werden. Hierfür wurde die Gasmischeinheit des Versuchsaufbaus um zwei weitere Massenflussregler erweitert, so dass nun vier Gase vermischt werden können. So können beispielsweise eine Schwefelkomponente, Sauerstoff, das „Abgasgemisch“ (CO₂, CO, Benzol, Toluol und Butan) und NO in verschiedenen

Konzentrationen vermischt werden. Es folgte eine Messung, bei der all diese Gase in unterschiedlichen Mischungen zum Einsatz kamen:

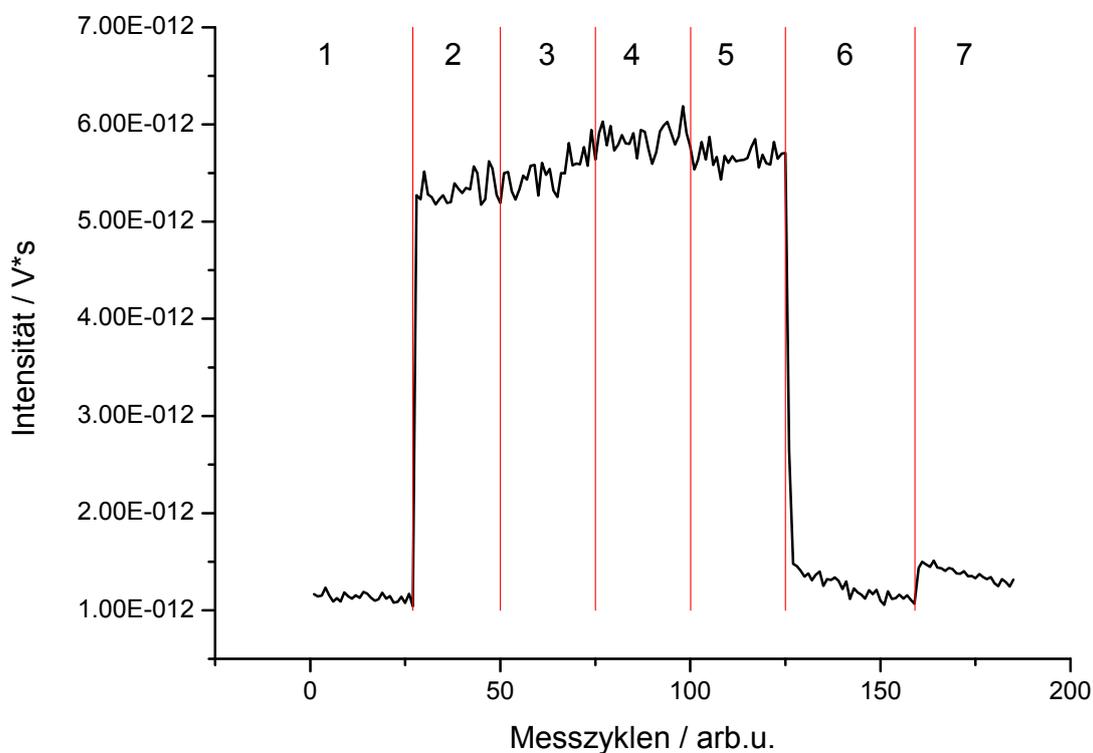


Abb. 6.34: Messung der SO₂-Konzentration bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen

Auch diese Messung ist zur besseren Übersichtlichkeit in 7 Bereiche unterteilt, deren jeweilige Gaszusammensetzung in nachstehender Tabelle wiedergegeben ist:

Tab. 6.3: Zusammensetzung des Gasgemisches der einzelnen Abschnitte der Messung

Abschnitt	Konzentration H ₂ S (ppb)	Konzentration NO (ppm)	Anteil „künstliches Abgas“ (%)
1	0	0	0
2	200	800	0
3	200	0	0
4	200	0	20
5	200	800	20
6	0	800	20
7	0	0	0

In der Tabelle wird in der letzten Spalte „künstliches Abgas“ aufgeführt. Darunter ist die Mischung von CO₂, CO, Benzol, Toluol und Butan zu verstehen, welche bereits in den in Kapitel 6.4 beschriebenen Messungen zum Einsatz kam. Ein Anteil von 20 Vol.-% dieser Mischung im Gas entspricht 2,8 Vol.-% CO₂, 2000 ppm CO und je 100 ppm der Kohlenwasserstoffe.

Im Rahmen dieser Messung wurde die Gaszusammensetzung auf unterschiedlichste Arten variiert, wobei die Entladungszelle während der gesamten Messung aktiviert war und die Korrektur der NO-Querempfindlichkeit ebenfalls bereits erfolgte. Man erkennt deutlich den Anstieg des Messsignals infolge der Erhöhung der Schwefelkonzentration im Gas. Nach den in Kapitel 6.3.4 beschriebenen Verbesserungen ist hier keinerlei Memoryeffekt mehr zu erkennen. Der Anstieg erfolgt augenblicklich und exakt auf die neue Signalhöhe. Sämtliche Veränderungen der Gaszusammensetzung in den Bereichen 2–5 sowie die Zugabe von NO oder Kohlenwasserstoffen haben keinerlei Einfluss auf die gemessene Signalhöhe. Auch am Übergang zwischen den Bereichen 5 und 6, als die Schwefelzugabe zum Gas gestoppt wurde, erfolgt die korrespondierende Signaländerung prompt und die gemessene Konzentration erreicht fast augenblicklich wieder das Ausgangsniveau. Auch die Veränderung der Gaszusammensetzung ohne Anwesenheit von Schwefel im Gas (Übergang Bereich 6–7) hat nur einen marginalen Einfluss auf das Messsignal.

6.7 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die selektive laserinduzierte Fluoreszenz eine hervorragend geeignete Methode darstellt, um SO₂ selektiv und sensitiv nachzuweisen. Es gelang mit diesem Verfahren, SO₂ mit einer Nachweisgrenze von 10 ppb zu detektieren. Ebenso konnte das Ozonproblem gelöst werden und erstmals auch Schwefelwasserstoff im ppb-Bereich zunächst in der Entladungszelle zu SO₂ oxidiert und anschließend zuverlässig nachgewiesen werden. Die anfängliche Problematik von Verschleppungseffekten und SO₂-Adsorptionen im Gaseinlass konnte durch das spezielle Design der Entladungszelle und eine konsequente Beheizung des Gaseinlasses zufriedenstellend gelöst werden. In verschiedenen Versuchen wurden die Querempfindlichkeiten zu allen zu erwartenden Abgasbestandteilen, außer Stickstoffmonoxid, ausgeschlossen. Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern von NO und SO₂ konnte jedoch ein Verfahren

entwickelt und auch erfolgreich demonstriert werden, mit dessen Hilfe selbst diese Querempfindlichkeit korrigiert werden kann. Alle Versuche im Labor verliefen erfolgreich, so dass ein Einsatz der Methode am realen Motor sehr vielversprechend erschien.

7 Aufbau des Prototyps eines mobilen Gerätes

Mit diesen überaus positiven Ergebnissen konnten die Laboruntersuchungen zur Ölverbrauchsmessung mittels SO_2 -Nachweis erfolgreich abgeschlossen werden. Das entwickelte System hat unter Laborbedingungen alle Hürden erfolgreich genommen, so dass die Voraussetzungen gegeben waren, Messungen am realen Motor durchzuführen. Hierfür musste der Versuchsaufbau jedoch zunächst so verändert werden, dass er transportabel ist.

In diesem Kapitel soll daher kurz die Entstehung des Prototyps eines mobilen Gerätes zur Messung des Motorölverbrauchs dargestellt werden. Mit dieser mobilen Apparatur wurden dann Messungen unter realen Bedingungen am Motorprüfstand durchgeführt.

Dazu wurden zunächst die zentralen Komponenten, wie die SLIF-Apparatur selbst (vgl. Abb. 6.4, im nebenstehenden Bild in der oberen Hälfte erkennbar), und die Zubehörkomponenten, wie Netzteile (unten links in blau im Bild) zur Spannungsversorgung, Heizregler (über den Netzteilen) für einen beheizbaren Gaseinlass und die Drehschieberpumpe (unten rechts im Bild) zur Vakuumerzeugung, in ein fahrbares Gestell eingebaut. Dieser Stand der Arbeiten ist in nebenstehender Abbildung dokumentiert.



Abb. 7.1: Fotografie der im Aufbau befindlichen mobilen Apparatur

Wie bereits beschrieben, ist vorgesehen, die Apparatur aufgrund des geringeren Wartungsaufwandes später mit einem OPO-Laser zu betreiben. Da der Laser aber zum Zeitpunkt der hier durchgeführten Untersuchungen noch nicht zur Verfügung stand, wurde als Übergangslösung der bisher verwendete Farbstofflaser oben auf der Apparatur montiert. Da

der Farbstofflaser viel größer als der OPO ist, wurde vorübergehend eine größere Platte auf dem Gestell montiert, um diesen tragen zu können.

Die bisher beschriebenen Maßnahmen stellen lediglich eine handwerkliche Aufgabe dar und bereiteten keine weiteren Probleme. Besonderes Augenmerk muss jedoch auf den Gaseinlass gelegt werden:

Wie bereits die Laborversuche gezeigt haben, kommt der kontinuierlichen Beheizung des Gaseinlasses große Bedeutung zu. Weiterhin wurden bisher nur partikelfreie Gase aus Gasflaschen verwendet, welche mit Raumdruck und Raumtemperatur der Apparatur zugeführt wurden. Hier stellt sich am Motor eine gänzlich andere Situation dar. Da die geplante Entnahmestelle für das Abgas noch vor dem Vorkatalysator liegen muss, um den Schwefelgehalt nicht zu verfälschen, ist hier mit hohen Abgastemperaturen und Druckschwankungen zu rechnen. Weiterhin enthält dieses Rohabgas noch viele Partikel und Aerosole, welche die Druckreduzierdüse verstopfen könnten. All diesen veränderten Bedingungen am realen Abgas musste Rechnung getragen werden, was eine Neuauslegung des Gaseinlasses erforderte.

Der bisher unter Laborbedingungen verwendete Gaseinlass ist im Folgenden skizziert:

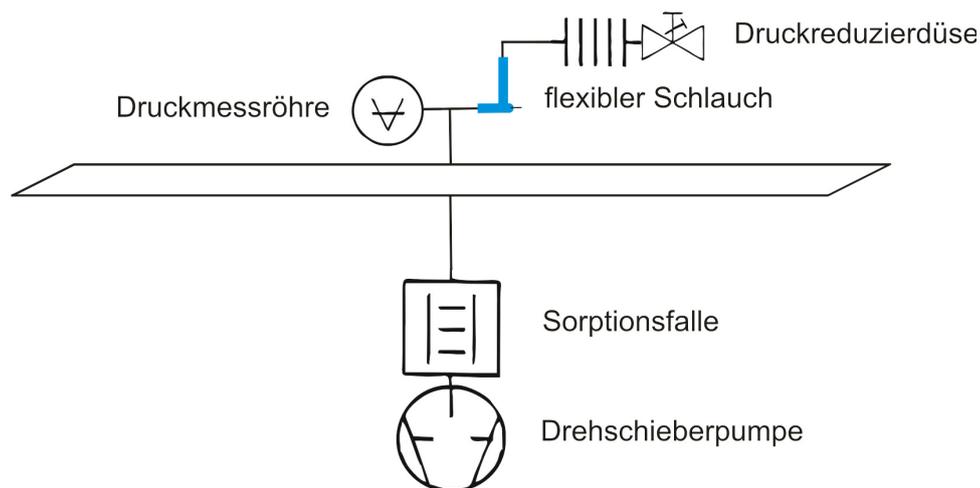


Abb. 7.2: Skizze des für die Laborversuche verwendeten Gaseinlasses

Als alleinige Vakuumpumpe dient eine Drehschieberpumpe von Varian mit einer Pumpleistung von $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Unmittelbar der Pumpe vorgeschaltet befindet sich eine Sorptionsfalle, mit deren Hilfe Öldämpfe der Pumpe gebunden werden. Die Pumpe ist direkt

mit der Fluoreszenzzelle verbunden. Am Gaseinlass der Zelle befindet sich zunächst eine Druckmessröhre zur Überwachung des Eingangsdrucks, daran schließt sich die Entladungszelle an, welcher ein beheizbarer, flexibler Probenahmeschlauch mit einer Länge von 2 m vorgeschaltet ist. Am Anfang des Probenahmeschlauchs befindet sich eine Druckreduzierdüse. Diese besteht aus Teflon, hat einen Durchmesser von 0,15 mm und eine Länge von 5 mm. Im Betrieb betrug der Druck in der Apparatur 3 mbar.

Bereits aus dieser Beschreibung geht hervor, dass ein solcher Gaseinlass für die Messungen mit realem Motorabgas keinesfalls geeignet scheint. Zunächst ist das Material der Düse (Teflon) nicht gegen die zu erwartenden hohen Temperaturen des Abgases von bis zu 700 °C beständig. Zudem ergaben sich nach Rücksprache mit Ingenieuren der BMW Group zwei weitere Probleme: Zunächst wurde der Verdacht geäußert, dass die Bohrung der Düse so klein bzw. lang ist, dass diese durch die Partikel des realen Motorabgases sofort verstopfen würde, weshalb eine Düse mit mindestens 0,25 mm Durchmesser und 1 mm Länge aus Metall empfohlen wurde.

Die Reduzierung des Druckes fällt bei einer solchen Düse natürlich viel geringer aus. Bei Verwendung dieser Stahldüse anstelle der bisherigen Teflundüse erreicht man in der Apparatur einen Druck von 18 mbar. Um eine einwandfreie Funktion der Entladungszelle zu gewährleisten, ist dieser deutlich zu hoch. Eine Lösung dieses Problems besteht im Aufbau eines zweistufigen, aktiv gepumpten Gaseinlasses. Dazu werden zwei Druckreduzierdüsen und zwei Pumpen verwendet. Im ersten Schritt wird das Gas von einer Membranpumpe durch die erste Düse gesaugt und so auf einen Zwischendruck von etwa 30 mbar entspannt. Ausgehend von diesem Druck führt der Weg über eine weitere Düse in die Entladungszelle und das Spektrometer. Dieser Teil wird mit der bewährten Drehschieberpumpe gepumpt, um einen Druck von 3 mbar zu erreichen. Durch den Einsatz dieser beiden Pumpen ist ein kontinuierlicher Gasfluss in beiden Druckbereichen gewährleistet und es entstehen keine Reservoirs, welche zu Rückvermischungen und damit zu einer Verschlechterung der zeitlichen Auflösung des Spektrometers führen würden.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Abgaszusammensetzung: Bei Betriebspunkten mit hoher Last wird der Kraftstoffanteil im Kraftstoff-Luft-Gemisch gezielt erhöht, was zu einer fetten Verbrennung führt. Dies ist notwendig, um die Verbrennungstemperaturen zu senken und so einen Bauteilschutz zu gewährleisten. Diese so genannte Volllastanfettung führt

jedoch dazu, dass sich im Abgas praktisch kein Sauerstoff mehr befindet, dafür aber unverbrannte Kohlenwasserstoffe in hoher Konzentration vorhanden sind. Für den geregelten Betrieb der Entladungszelle und zur Totaloxidation der Abgasbestandteile wird jedoch eine gewisse Sauerstoffkonzentration im Proben gas benötigt. Um das Verhalten der Entladungszelle bei geringen Sauerstoffkonzentrationen zu untersuchen, wurde eine Messreihe aufgenommen, welche im Folgenden dargestellt ist:

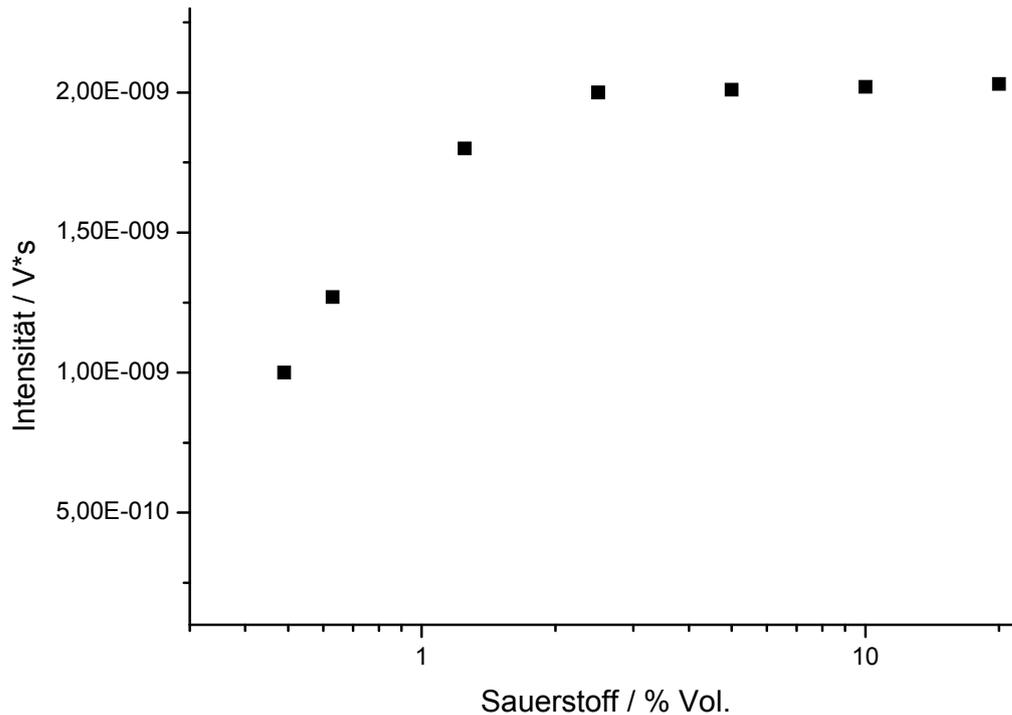


Abb. 7.3: Oxidation von DMSO in der Entladungszelle in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration

Bei dieser Messung wurde der Schwefelkohlenwasserstoff Dimethylsulfoxid (DMSO) in der Entladungszelle oxidiert und das entstandene SO_2 entsprechend detektiert. Hier wurde im Gegensatz zu vielen anderen Messungen DMSO statt Schwefelwasserstoff als Schwefelkomponente verwendet, da dieses als Schwefelkohlenwasserstoff mehr als die doppelte Menge Sauerstoff für die Totaloxidation, verglichen mit H_2S , benötigt. Dies stellt eine bessere Näherung der Situation im realen Abgas dar. Man kann in der Messung deutlich erkennen, dass Änderungen der Sauerstoffkonzentration im Bereich über 2,5 Vol.-% keinen Einfluss auf die Oxidationsleistung und damit auf die resultierende SO_2 -Konzentration haben. Bei weniger als 2,5 Vol.-% Sauerstoff im Gas erfolgt jedoch keine vollständige Oxidation des Schwefels mehr.

Diese Messung verdeutlicht, dass die im Abgas zu erwartenden Sauerstoffkonzentrationen von $< 1 \text{ Vol.-%}$ nicht ausreichen, um eine einwandfreie Funktion der Entladungszelle zu gewährleisten. Neben der Verwendung anderer Düsen zur Druckreduzierung muss im Gaseinlass also auch eine Möglichkeit gefunden werden, die Sauerstoffkonzentration im zu analysierenden Gasgemisch ausreichend zu erhöhen. Am besten und gleichzeitig einfachsten eignet sich hierzu eine Vermischung des angesaugten Gases mit Raumluft. Diese enthält bekanntlich 20,9 % Sauerstoff, so dass sich bei einem entsprechenden Mischungsverhältnis sehr einfach Konzentrationen von mehreren Volumenprozent im angesaugten Gasgemisch realisieren lassen. Voraussetzung hierfür ist selbstverständlich, dass die Raumluft frei von schwefelhaltigen Gasen ist, was jedoch in aller Regel der Fall ist, so dass auf eine kosten- und wartungsintensive Zugabe von Sauerstoff aus einer Druckgasflasche verzichtet werden kann. Diese Option bliebe aber selbstverständlich bestehen, sollte sich der Einsatz der Raumluft als problematisch herausstellen.

In den oben beschriebenen Gaseinlass wurde also parallel zur ersten Druckreduzierungsdüse eine weitere Düse angebracht, über welche im Experiment Raumluft angesaugt und dem Gas zugemischt wurde. Das gesamte Schema des neuen Gaseinlasses für die Verwendung von heißen und partikelhaltigen Abgasen ist im Folgenden schematisch abgebildet:

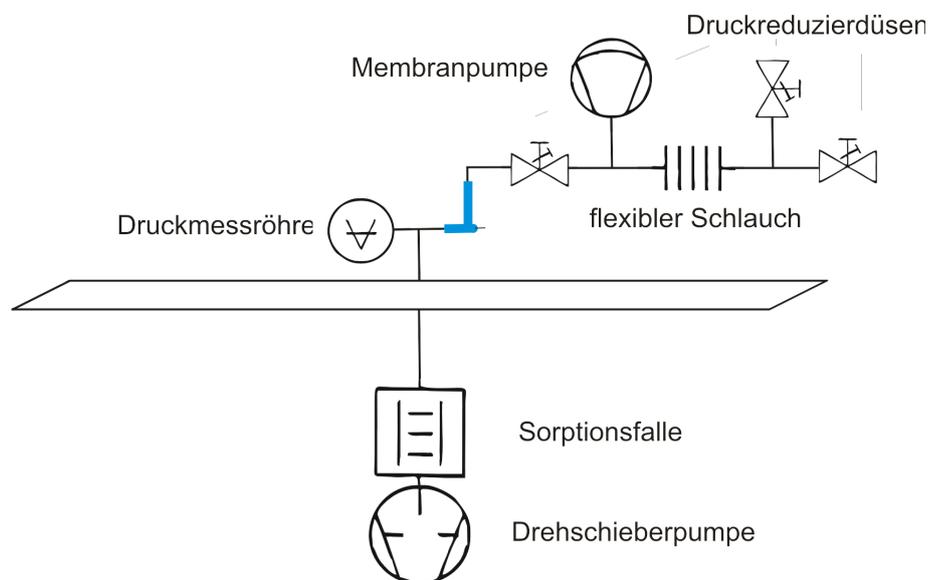


Abb. 7.4: Schematische Darstellung des zweistufigen, aktiv gepumpten Gaseinlasses zum Einsatz bei heißen und partikelhaltigen Gasen sowie geringen Sauerstoffkonzentrationen

Diese Abbildung skizziert den neuen Aufbau des Gaseinlasses. Zunächst wird das Probengas über eine erste Druckreduzierungsdüse angesaugt und bereits hier mit der ebenfalls angesaugten

Raumluft verdünnt. Dies geschieht, um während der Durchströmung des beheizten Probenahmeschlauchs eine homogene Durchmischung des Gases zu gewährleisten. Die größte Gaslast in diesem Abschnitt trägt eine Membranpumpe, welche als Vorpumpe in diesem Teil des Gaseinlasses einen Druck von ca. 30 mbar. aufrechterhält. Die Membranpumpe verfügt zudem über eine regelbare Pumpleistung, so dass die Möglichkeit besteht, den Druck im Vorvakuum und damit auch den Druck im Spektrometer selbst zu regulieren. Vor der Membranpumpe befindet sich eine Abzweigung, an der ein Teil des Gases durch eine zweite Metalldüse gesaugt wird und von hier auf dem bereits bekannten Weg mit einem Druck von 3 mbar über die Entladungszelle in das Fluoreszenzrohr gelangt, welches von der Drehschieberpumpe evakuiert wird. Die angesaugten Volumenströme betragen 420 l/min für das Abgas und 245 l/min für die Raumluft. Damit ergibt sich ein Verhältnis von 1,7:1 und eine Sauerstoffkonzentration von mindestens 7,75 Vol.-%, was ein Vielfaches des im Versuch ermittelten Minimums ist und unter allen Umständen ausreichend sein sollte. Weiterhin entsteht zwar auch ein Verdünnungseffekt des Abgases durch diese Luftzumischung, jedoch ist das Verhältnis von Abgas zu Raumluft stets konstant. Da auch die Kalibration des Spektrometers bereits mit dieser Verdünnung durchgeführt wird, ergibt sich hieraus keinerlei Nachteil für die Messungen. Lediglich die Nachweisgrenze für SO₂ steigt um den Faktor 1,7. Da diese jedoch vorher bei lediglich 10 ppb lag, beträgt sie jetzt 17 ppb, was immer noch weit unter der erforderlichen Nachweisgrenze von 50 ppb liegt.

Der endgültige Aufbau der mobilen Apparatur mit dem beschriebenen zweistufigen Gaseinlass und dem noch übergangsweise verwendeten Farbstofflaser ist in nachfolgender Abbildung dargestellt:



Abb. 7.5: Fotografie der fertig aufgebauten mobilen Prototypenapparatur zur Ölverbrauchsmessung mit Ausschnittvergrößerung des Gaseinlasses. Für das Foto wurden die seitlichen Abdeckungen entfernt.

Die fertige Apparatur wird in der oberen Hälfte durch den Farbstofflaser und die nachgeschaltete Frequenzverdopplereinheit dominiert. Da der Farbstofflaser viel voluminöser als der geplante OPO-Laser ist, ragt er im Bild weit nach links über die eigentliche Apparatur hinaus. Dies stellt jedoch, wie schon beschrieben, nur eine Übergangslösung dar. Mit dem OPO-Laser beschränkt sich die Größe auf die Länge des roten Rahmengestells. Im unteren Teil sind die bereits bekannten Komponenten verbaut. Zusätzlich erkennt man jedoch links neben der unten rechts befindlichen Drehschieberpumpe die blaue Front der verbauten Membranpumpe des zweistufigen Gaseinlasses. Der untere rechte Bildrand zeigt eine Ausschnittvergrößerung des Gaseinlasses. Hier sind ganz rechts der Anfang des beheizten Probenahmeschlauchs und davon ausgehend das T-Stück mit den beiden Druckreduzierdüsen und Swagelok-Anschlüssen zu sehen. Die Düsen befinden sich dabei innerhalb den dünneren Metallrohre. Der Einlass für das Abgas befindet sich in Verlängerung des Schlauches (Position A in Abb. 7.5), während die Frischluft über den nach oben ragenden Teil angesaugt wird (Position B in Abb. 7.5). Dieser verfügt ebenfalls über einen Swagelok-Anschluss, um, falls notwendig, statt der Frischluft Sauerstoff aus einer Gasflasche zuführen zu können.

Nach dem erfolgreichen Umbau des Gerätes von einem Laborexperiment zu einer mobilen Apparatur und der entsprechenden Auslegung des Gaseinlasses sollte als letzter Schritt vor der Messung am realen Motor noch die Wirkung des neuen Gaseinlasses getestet werden. Dazu wurden zwei Konzentrationsreihen aufgenommen. In der ersten Messung wurde Schwefeldioxid aus der Gasflasche in sechs verschiedenen Konzentrationen verwendet. Diese Messung dient als Referenz und gibt die bei der jeweiligen SO_2 -Konzentration gemessene Signalhöhe wieder. Anschließend wurden die gleichen Konzentrationen an Schwefelwasserstoff analysiert, welcher zuerst in der Entladungszelle oxidiert und das entstandene SO_2 dann detektiert werden musste. In dieser Messung wurde der Schwefelwasserstoff nicht wie bisher mit Luft verdünnt, sondern mit reinem Stickstoff. Es war also im Probengas kein Sauerstoff vorhanden, so dass die Funktionsweise der Frischlufteinspeisung des neuen Gaseinlasses ebenfalls auf dem Prüfstand stand.

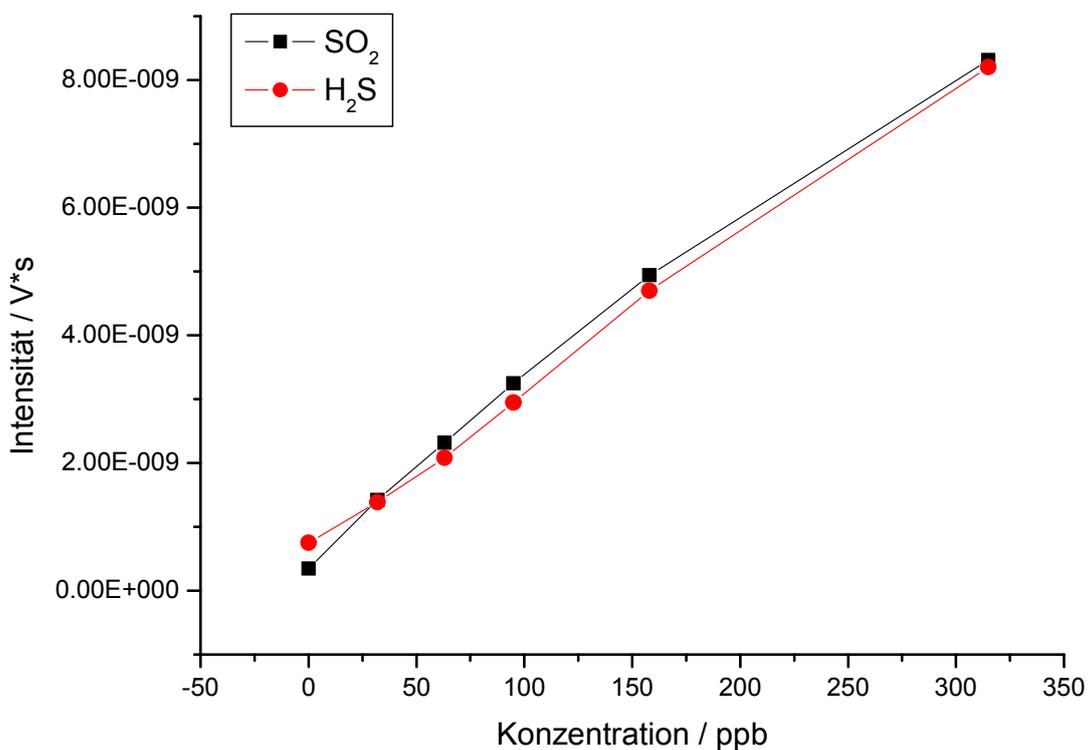


Abb. 7.6: Oxidation von H_2S und Detektion des entstandenen SO_2 in Abwesenheit von Sauerstoff im Probengas und Vergleich dieser Ergebnisse mit einer Referenzmessung mit SO_2 aus der Gasflasche

In dieser Messung sind in Schwarz die Messpunkte der Referenzmessung mit reinem SO_2 dargestellt. In Rot abgebildet sind die detektierten SO_2 -Konzentrationen, welche aus eingelassenem H_2S in der Entladungszelle durch Oxidation gebildet wurden. Obwohl das H_2S -haltige Prüfgas keinen Sauerstoff enthielt, erkennt man deutlich, dass die detektierten

Signalhöhen denen der Referenzmessung entsprechen. Diese Messung beweist, dass H_2S auch in Abwesenheit von Sauerstoff im Probengas vollständig oxidiert wird und somit der neuentwickelte Gaseinlass mit Luftzufuhr funktioniert. Die zugeführte Frischluft reicht also aus, um dem Gasgemisch den erforderlichen Sauerstoff hinzuzufügen. Weiterhin sind keine Störungen der Messungen durch die Luftbestandteile erkennbar.

Zudem wurde die zeitliche Auflösung des Spektrometers durch den neuen, aktiv gepumpten Gaseinlass nicht verschlechtert. Dies konnte durch die Rohdaten der in Abb. 7.6 gezeigten Messung verifiziert werden.

Durch die in diesem Kapitel beschriebenen Umbaumaßnahmen wurde eine mobile Apparatur entwickelt, welche am Motorprüfstand eingesetzt werden kann und lediglich 230 V Wechselspannung als externe Infrastruktur benötigt. Eine Verstopfung der Düse wird weitgehend durch den neu entwickelten Gaseinlass verhindert. Zudem ist sichergestellt, dass der Apparatur auch heiße und partikelhaltige Gase zugeführt werden können. Überdies bleibt nun auch bei Gasgemischen, welche keinen Sauerstoff mehr enthalten, eine einwandfreie Funktion gewährleistet. Es wurden somit alle Voraussetzungen zur Durchführung von Messungen unter realen Bedingungen an einem Verbrennungsmotor geschaffen. Dies sollte im nächsten Schritt geschehen.

8 Messungen am Motorprüfstand

Durch die in den letzten Kapiteln beschriebenen Arbeiten ist es gelungen, eine Methode zur schnellen und genauen Messung des Motorölverbrauchs zu entwickeln. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur wurde in zahlreichen Laborversuchen nachgewiesen. Die Totaloxidation sämtlicher Schwefelkohlenwasserstoffe zu SO_2 konnte ebenso gezeigt werden wie die notwendige Sensitivität der Detektion unter verschiedensten Bedingungen wie erhöhter Feuchtigkeit etc. Des Weiteren wurden Querempfindlichkeiten zu allen zu erwartenden Abgasbestandteilen im Experiment ausgeschlossen oder kompensiert. Auch der Gaseinlass wurde entsprechend an die zu erwartenden Bedingungen angepasst.

8.1 Versuchsaufbau

Nach Abschluss all dieser Laborexperimente wurden die Messungen am realen Motor am Motorprüfstand der Fachhochschule Landshut durchgeführt. Dort stand ein benzinbetriebener 6-Zylinder-Saugmotor für die Experimente zur Verfügung. Als Vorbereitung auf die Messungen wurde jeweils eine Probe des Motoröls und des Kraftstoffs genommen und der jeweilige Schwefelgehalt in einem BMW-eigenen Labor bestimmt. Als Kraftstoff wurde für alle Versuche schwefelarmes Super Plus mit 98 ROZ verwendet. Der Schwefelanteil im Kraftstoff betrug 4 ppm, im Öl 0,2 Gew.-%. Da die genaue Kenntnis dieser Werte für die spätere Berechnung des Ölverbrauchs extrem wichtig ist, wurden diese Untersuchungen bereits ganz am Anfang angestellt.

Der Aufbau der Apparatur am Motorprüfstand ist in den folgenden Bildern dargestellt:



Abb. 8.1: Aufbau der mobilen Apparatur am Motorprüfstand

Auf dieser Fotografie ist rechts der in Blau gehaltene Prüfstand zu erkennen. Im Vordergrund sieht man den Motor selbst. Über ein Getriebe führt die Antriebswelle nach hinten, wo sich mittig im Bild die Anlage zur Lastaufnahme des Motors befindet. Diese besteht aus einem Hydraulikkreislauf, dessen Pumpe vom Motor angetrieben wird; die Hydraulik treibt dann ihrerseits einen Generator an, welcher die Motorleistung in elektrische Energie umwandelt. Im linken Teil des Bildes ist direkt neben dem Motor die Apparatur zur Messung des Ölverbrauchs erkennbar. Im Vordergrund sieht man den bereits mit dem Prüfstand verbundenen Probenahmeschlauch. Die Stelle der Probenahme für die Versuche am Motor befindet sich unmittelbar vor dem Vorkatalysator und ist auf dem nachfolgenden Bild nochmals detailliert abgebildet:

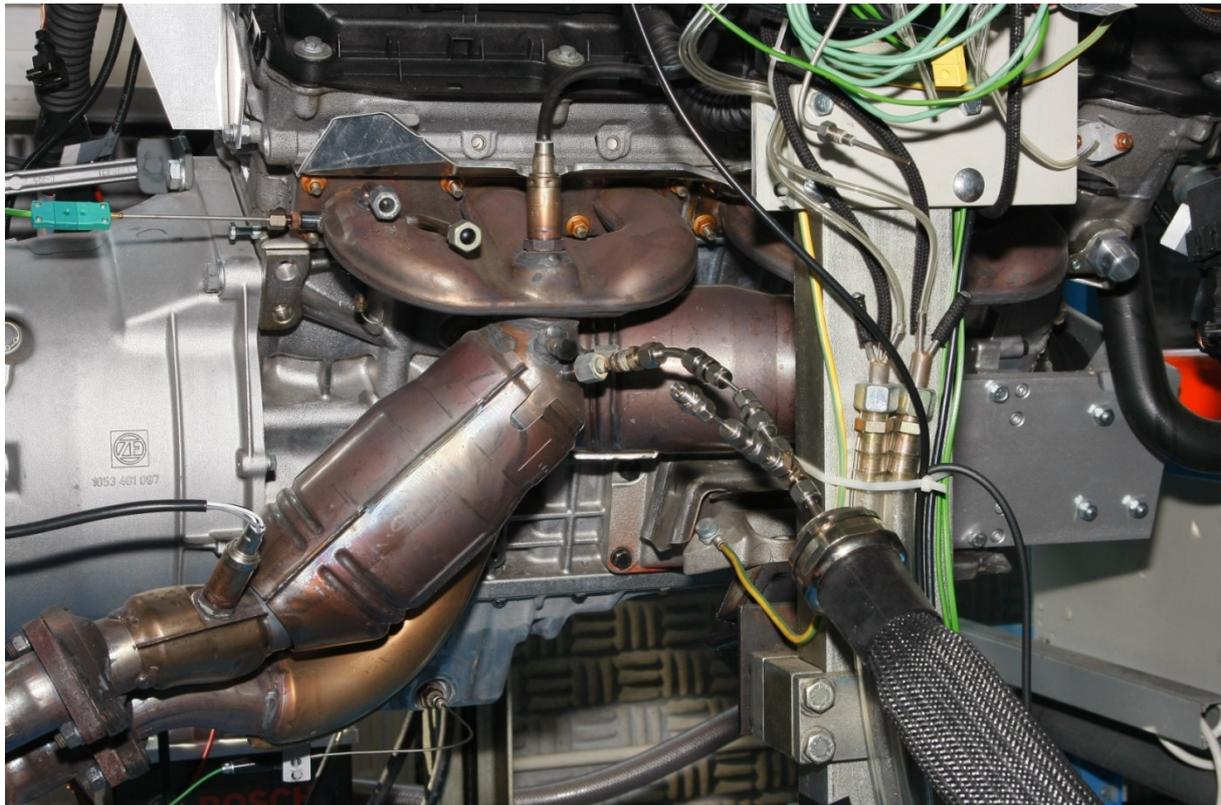


Abb. 8.2: Detaillierte Fotografie des Ortes der Probenahme im Abgastrakt des Motors

In dieser Aufnahme ist die Stelle der Probenahme gut erkennbar. Oben im Bild befinden sich die Krümmer der Zylinder 1–3 des Motors, welche zu einer Abgasleitung zusammengefasst werden. Links an den Krümmern ist der Anschluss eines Thermofühlers (grüner Stecker ganz links) zu sehen, über welchen bei den späteren Messungen die Abgastemperaturen bestimmt wurden. Das Messgerät wird unmittelbar unterhalb der Zusammenführung dieser drei Krümmer angeschlossen. Kurz nach dieser Stelle ist der Vorkatalysator in Form einer Verdickung des Rohres zu sehen. Die beschriebene Stelle wurde für die Probenahme gewählt und als ideal erachtet, da sie zum einen vor dem Vorkatalysator liegt und so das Abgas unverfälscht gemessen werden kann, ohne eine eventuelle Beeinflussung der Schwefelkonzentration durch den Katalysator in Kauf nehmen zu müssen. Zum anderen wurde dieser Entnahmepunkt dem einer Messstelle unmittelbar nach dem Auslassventil vorgezogen, da hierdurch ein Mittelwert der Ölemission von drei Zylindern gemessen werden kann. Auf diese Weise werden die Auswirkung von Besonderheiten einzelner Zylinder und die Druckschwankungen im Abgastrakt reduziert. Dies wirkt sich ebenfalls positiv auf das Messergebnis aus.

8.2 Wellenlängenscan des Abgases

Nach dem erfolgreichen Aufbau des Messgerätes am Motorprüfstand wurde zunächst ein Wellenlängenscan des Motorabgases gemessen. Dies diente dazu, sich einen Überblick über die Fluoreszenzsignale des Abgases zu verschaffen. Außerdem lässt der Vergleich des Wellenlängenscans mit den Messungen aus dem Labor erste Rückschlüsse darüber zu, wie nah die Laborversuche der Realität gekommen sind.

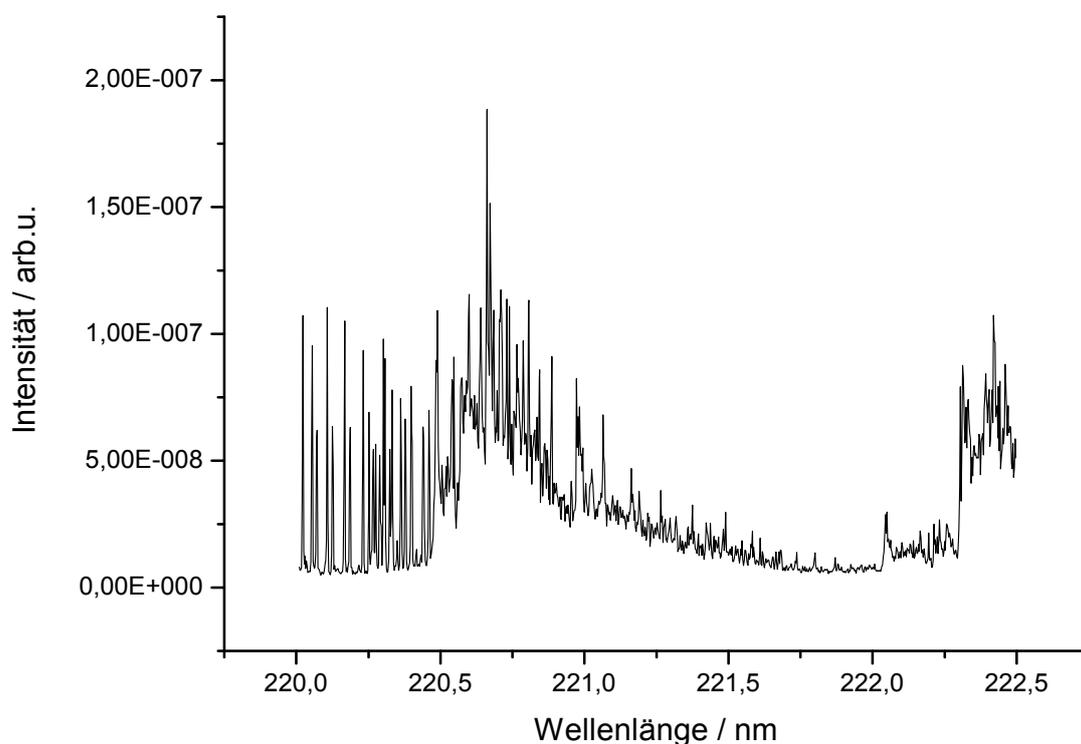


Abb. 8.3: Wellenlängenscan des Motorabgases im Bereich von 220–222,5 nm bei 1500 U/min und 40 Nm Last

Dieser Wellenlängenscan wurde im Bereich von 220–222,5 nm mit einer Schrittweite von 0,001 nm aufgenommen. Der Druck im Spektrometer betrug 3 mbar und die Laserleistung durchschnittlich 300 μ J. Damit entsprachen die Versuchsparameter denen der Labormessungen. Die Entladungszelle war aktiviert und der Motor lief mit 1500 U/min und einer Last von 40 Nm. Erfreulicherweise unterscheidet sich das gemessene Spektrum nur in wenigen Punkten von den Laboruntersuchungen (vgl. Abb. 6.25). Man erkennt die bereits bekannten Rotationslinien des Stickstoffmonoxids ebenso wie die 132-Bande des Schwefeldioxids. Weiterhin sind keine neuen unbekanntenen Fluoreszenzsignale zu erkennen,

insbesondere keine, welche die SO_2 -Messung stören könnten. Im Vergleich mit den früheren Messungen sind jedoch einige kleinere Unterschiede erkennbar. So ist das Fehlen der Linien des NO_2 auffällig, welche bei Anwesenheit von Sauerstoff und aktivierter Entladungszelle im Labor immer zu erkennen waren. Dieser Unterschied wird jedoch plausibel, wenn man bedenkt, dass es sich bei NO_2 um ein sehr starkes Oxidationsmittel handelt und im Abgas viel mehr oxidierbare Verbindungen, wie z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe, vorkommen als im Laborversuch, in welchem nur Luft durch die Entladungszelle geleitet wurde. Es kann also mit großer Sicherheit angenommen werden, dass das NO_2 durch die Oxidation der Kohlenwasserstoffe verbraucht wird und somit nicht mehr nachweisbar ist.

Des Weiteren sind die SO_2 -Signale deutlich und intensiv zu erkennen. Das ließ bereits jetzt darauf schließen, dass die im Abgas vorhandenen Konzentrationen sich im gut nachweisbaren Bereich befinden würden und somit die Annahme einer Nachweisgrenze von 50 ppb durchaus ausreichend war.

Zur Beurteilung der Arbeit der Entladungszelle wurde noch ein zweiter Wellenlängenscan unter den gleichen Bedingungen aufgenommen, lediglich mit dem Unterschied, dass die Entladungszelle ausgeschaltet war. Dieser ist im Folgenden dargestellt:

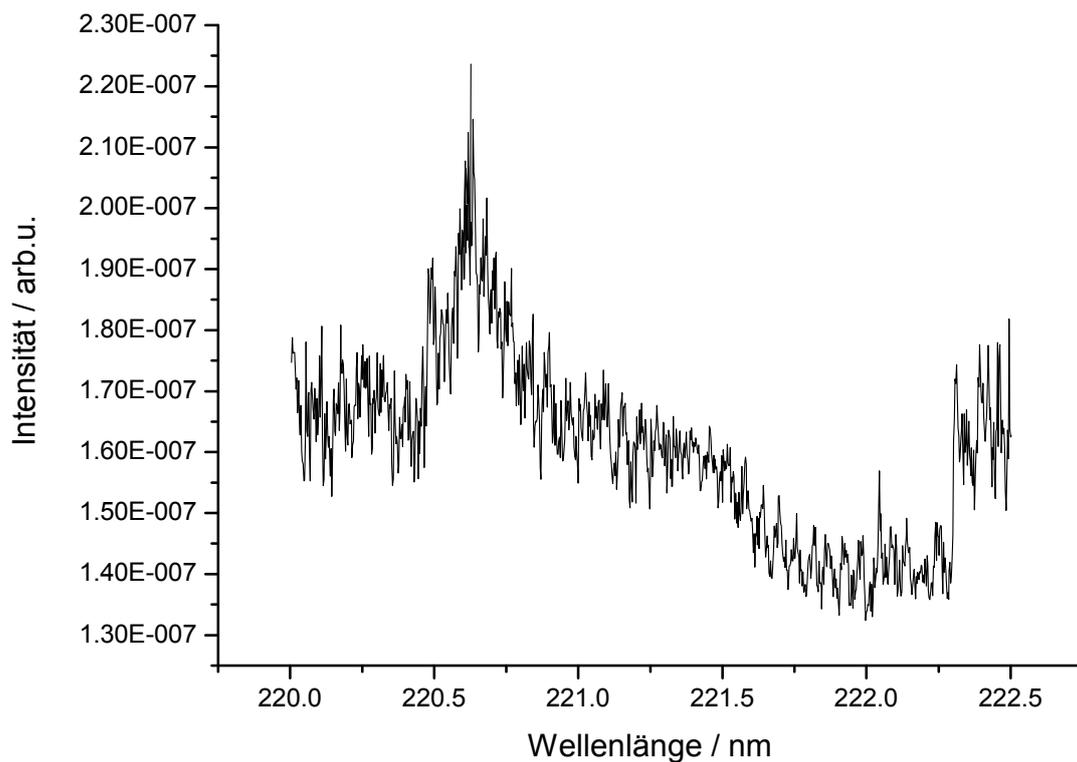


Abb. 8.4: Wellenlängenscan des Motorabgases im Bereich von 220 - 222,5 nm bei 1500 U/min und 40 Nm Last ohne Entladungszelle

Das Ergebnis des Wellenlängenscans des Abgases ohne die Entladungszelle unterscheidet sich deutlich von der vorigen Messung. Am auffälligsten ist in diesem Spektrum die Abwesenheit der NO-Linien. Weiterhin erkennt man trotz der deaktivierten Entladungszelle noch Signale des SO_2 . Dies erscheint zunächst verwunderlich, weil ja die Entladungszelle die Aufgabe hat, die schwefelhaltigen Verbindungen im Abgas zu SO_2 zu oxidieren. Da jedoch bei diesen Messungen eine Abgastemperatur von durchschnittlich $450\text{ }^\circ\text{C}$ herrscht, findet ein Teil der Oxidation des Schwefels bereits auf rein thermischem Wege statt. Diese Oxidation ist aber sicherlich nicht vollständig, was deutlich wird wenn man die Signalhöhe der 132-Bande über dem Untergrund in beiden Messungen abschätzt. In der letzten Messung beträgt die Höhe der Bande ca. $4\text{ E-}8$, bei der Messung mit aktivierter Entladungszelle ist sie dagegen mit ca. $8\text{ E-}8$ doppelt so hoch. Dieser halbquantitative Vergleich zeigt, dass erwartungsgemäß nur ein Teil des Schwefels auf thermischem Wege zu SO_2 oxidiert wird.

Bei dieser Betrachtung fällt auch der große Unterschied hinsichtlich der Untergrundintensitäten auf. Während bei aktivierter Entladungszelle so gut wie kein

Untergrundsignal feststellbar ist, sinkt es bei der zweiten Messung nie unter $1,4 \cdot 10^{-7}$. Das heißt, über den gesamten Wellenlängenbereich ist ein konstantes Untergrundsignal messbar. Die Intensität ist dabei weitgehend unabhängig von der Wellenlänge. Es könnte sich hierbei also entweder um die Fluoreszenz eines oder mehrerer Abgasbestandteile handeln, welche im Labor bislang nicht simuliert werden konnten, oder um erhöhtes Streulicht des Anregungslasers, hervorgerufen durch Partikel im Abgas, welche ohne die Entladung in das Spektrometer gelangen und so zu einer verstärkten Streuung des Laserlichts führen. Nach ersten Abschätzungen kann hierbei die Streuung des Laserlichts an Partikeln als wahrscheinlicher angenommen werden. Zum einen ist das Untergrundsignal im untersuchten Bereich unabhängig von der Wellenlänge des Anregungslasers, was bereits viele Stoffe ausschließt. Jedoch könnte das Signal auch von der Fluoreszenz von Molekülen stammen, welche sehr breite Anregungsbanden besitzen, wie beispielsweise polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um Streulicht handelt, ist die zeitliche Kürze des beobachteten Signals. Dieses ist mit ca. 12 ns für eine Fluoreszenz sehr kurz, weist aber eine dem Laserpuls vergleichbare Länge auf. Die Fluoreszenzhalbwertszeiten vieler Stoffe sind jedoch deutlich länger, die von Polyaromaten bewegen sich beispielsweise in einem Zeitraum von etwa 40 ns.^(49, 50) Obwohl zur endgültigen Klärung dieser Frage weitere Untersuchungen notwendig wären, lassen die Ergebnisse doch stark vermuten, dass sich die Entladungszelle nicht nur dazu eignet, gas- und dampfförmige Stoffe zu oxidieren, sondern auch Aerosole und Partikel. Dies ist von besonderer Bedeutung, da manche Aufgabenstellungen, wie die Messungen des Ölverbrauchs eines Turboladers, die Totaloxidation schwefelhaltiger Partikel und Aerosole erfordern würden.

Da bei der Messung mit aktivierter Entladungszelle kein Untergrund mehr feststellbar ist, lässt sich folgern, dass in der Zelle sämtliche für das Untergrundsignal verantwortlichen Stoffe ebenfalls vollständig oxidiert werden. Dies unterstreicht nochmals die Leistungsfähigkeit der Entladungszelle.

8.3 Wiederfindungsmessungen

Nachdem die Wellenlängenscans keine Probleme bei der Anwendung der Methode am realen Abgas erkennen ließ, musste als Nächstes sichergestellt werden, dass der gesamte im Abgas

enthaltene Schwefel nachgewiesen wird. Während dies in den Laborversuchen einfach durch einen Vergleich der Signalintensitäten der entsprechenden Messung mit denen von SO₂-Referenzkonzentrationen aus der Gasflasche möglich war, gestaltet sich dieser Nachweis am Motor schwieriger.

Am besten geeignet wäre ein Vergleich der gemessenen Ölverbräuche bei einem bestimmten Betriebspunkt mit einer Referenzmethode gewesen, welche nachgewiesenermaßen funktioniert. Dies war jedoch nicht möglich, da am Prüfstand kein solches Messgerät zur Verfügung stand. Die Richtigkeit der Messungen wurde daher anhand eines Wiederfindungsversuches überprüft. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst wurde eine Referenzmessung durchgeführt, bei der Schwefelwasserstoff in den Konzentrationen von 0, 250 und 500 ppb aus der Gasflasche direkt in das Spektrometer geleitet und dort nachgewiesen wurde. Aus früheren Laborversuchen ist bereits bekannt, dass dieser Nachweis quantitativ erfolgt und richtige Ergebnisse liefert (vgl. Abb. 6.20). Anschließend wurde bei einem gleichbleibenden Motorbetriebspunkt von 1500 U/min und 15 Nm Last die Schwefeldioxidkonzentration im Abgas gemessen. Daraufhin wurde der vom Motor angesaugten Luft Schwefelwasserstoff aus einer Gasflasche beigemischt, wobei der Volumenstrom so geregelt wurde, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration in der angesaugten Luft 250 bzw. 500 ppb betrug. Die korrespondierenden Konzentrationssteigerungen des Schwefelgehalts im Abgas wurden detektiert und die gemessenen Signalsteigerungen mit der Referenzmessung verglichen. Daraus konnte eine Wiederfindung des zugegebenen Schwefels errechnet werden. Die Messung ist im Folgenden dargestellt:

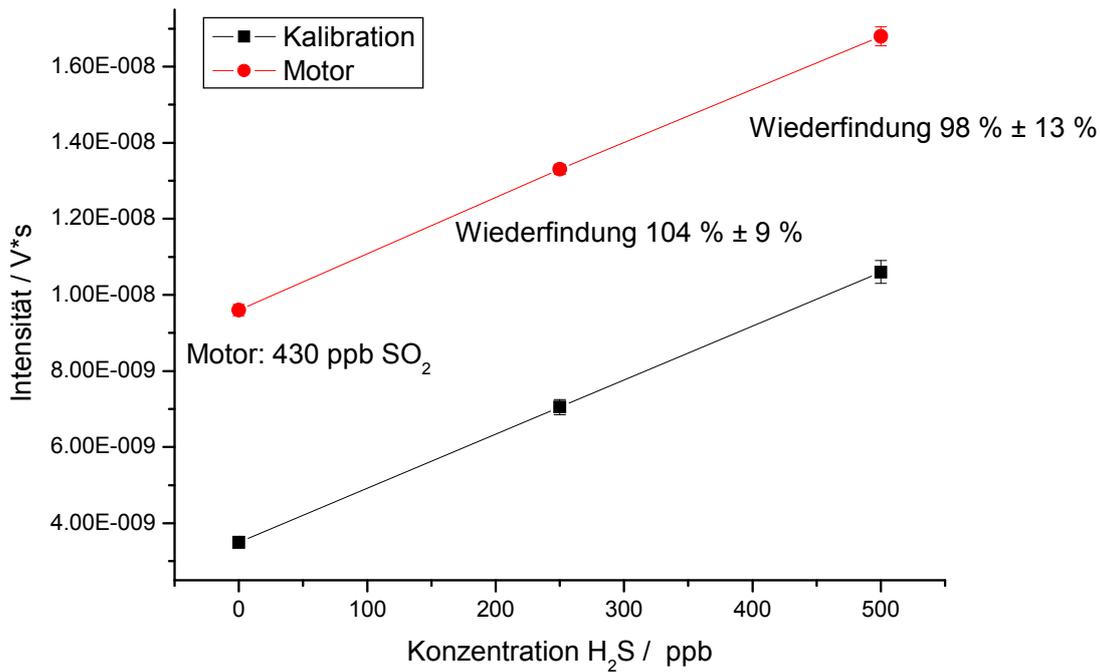


Abb. 8.5: Wiederfindungsmessung von Schwefelwasserstoff am Verbrennungsmotor zu Validierung der Messmethode

In der Abbildung sind in Schwarz die Messergebnisse der Referenzmessung mit Schwefelwasserstoff aus der Gasflasche dargestellt. Man erkennt eine streng lineare Signalzunahme bei Steigerung der H₂S-Konzentration. Dies steht in Einklang mit den früheren Laborergebnissen und Kalibrationsmessungen. Die roten Punkte repräsentieren dagegen die Ergebnisse der Messung des Motorabgases. Da der Motor durch den Ölverbrauch selbst Schwefel emittiert, liegen die Messwerte am Motor selbstverständlich höher als der korrespondierende Messwert bei der Referenzmessung. Aus der Geradensteigung der Kalibrationsmessung und der Signaldifferenz zwischen den beiden Messpunkten bei 0 ppb H₂S kann zudem die SO₂-Konzentration des reinen Motorabgases bestimmt werden. Diese beträgt 430 ppb. Damit könnte man für diesen Betriebspunkt bereits den Ölverbrauch berechnen, was aber nicht Ziel dieser Messung war. Betrachtet man nun die Messwerte der Motormessung mit 250 und 500 ppb H₂S in der Ansaugluft des Motors, so erkennt man, dass die gemessenen Signalsteigerungen exakt mit denen der Kalibrationsmessung übereinstimmen. Das bedeutet, dass der gesamte Schwefel, welcher in Form von H₂S in den Ansaugtrakt eingebracht wird, den Motor verlustfrei passiert, im Abgastrakt erfasst, vollständig zu SO₂ oxidiert und dann quantitativ nachgewiesen wird. Die Wiederfindung ist

für beide Konzentrationen im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig. Hieraus lassen sich, die Nachweismethode für Schwefel betreffend, mehrere Schlüsse ziehen:

1. Da der Schwefel verlustfrei vom Ansaugtrakt des Motors bis zum Nachweisgerät gelangt, ist sichergestellt, dass dies auch für die schwefelhaltigen Ölbestandteile gilt, welche im Motor freigesetzt werden. Eine Beeinträchtigung der Messungen durch Verluste, welche von Adsorptionen des Schwefels an den Oberflächen im Motor herrühren, kann somit ausgeschlossen werden.
2. Im Verlauf der Messung zeigte sich, dass das Messsignal schnell auf die Veränderungen der Schwefelkonzentration reagiert. Bereits nach 30 Sekunden hatte sich die neue Signalthöhe konstant eingestellt. Dies zeigt, dass es im gesamten Motorsystem, vom Ansaugtrakt bis zur Probenahmestelle, sowie im Messgerät selbst nicht zu Memoryeffekten durch Adsorptionsphänomene kommt. Damit ist sichergestellt, dass die Messung des Ölverbrauchs mehrerer Betriebspunkte des Motors im Abstand weniger Minuten erfolgen könnte. Sollte diese zeitliche Auflösung in späteren Messungen nicht erreichbar sein, so kann davon ausgegangen werden, dass die Ursache nicht in der Messmethode zu suchen ist, sondern der Motor länger braucht, um konstante Betriebsbedingungen zu erreichen.
3. Die wichtigste, aus dieser Messung zu ziehende Schlussfolgerung ist jedoch, dass auch der Schwefelnachweis am Motor quantitativ erfolgt und aller Schwefel detektiert wird. Da es sich bei Schwefelwasserstoff um ein brennbares Gas handelt, kann man davon ausgehen, dass dieses im Motor zu verschiedenen Schwefelverbindungen verbrennt. Trotzdem zeigt der Vergleich mit der Referenzmessung aus der Gasflasche, dass der zusätzlich eingebrachte Schwefel, gleich in welcher Verbindung er vorliegt, im Abgas wieder vollständig in der richtigen Konzentration detektiert wird. Es konnte somit die Messung des Schwefelgehalts im Motorabgas mittels Entladungszelle und SLIF durch den Vergleich mit der Referenzmessung validiert werden. Diese Messmethode führt zu quantitativ richtigen Ergebnissen und erfasst die Konzentrationen korrekt.

8.4 Messung eines Kennfeldes

In den vorherigen beiden Abschnitten wurden die Versuche beschrieben, welche als Vorbereitungen auf die tatsächliche Messung des Ölverbrauchs durchgeführt wurden. So konnte im Rahmen der in Abschnitt 8.2 dargestellten Ergebnisse nachgewiesen werden, dass die im Labor gezeigte Selektivität des Verfahrens auch am realen Motor bestehen bleibt und die Messungen nicht durch Querempfindlichkeiten gestört werden. In Abschnitt 8.3 konnte unter Beweis gestellt werden, dass die zeitliche Auflösung der Apparatur ausreichend ist, keine Verschleppungserscheinungen auftreten und die Messergebnisse quantitativ richtig sind, also der gesamte emittierte Schwefel detektiert wird.

Damit sind alle Voraussetzungen dafür gegeben, den Motorölverbrauch bei verschiedenen Betriebspunkten zu messen. Im Folgenden soll das Vorgehen bei der Ölverbrauchsmessung beschrieben werden:

8.4.1 Kalibrationsmessung

Im ersten Schritt wird unmittelbar vor der Messung das Spektrometer kalibriert. Hierzu werden verschiedene H_2S -Konzentrationen vermessen und die Signalintensität gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen. Die resultierende Messung ist im Folgenden dargestellt:

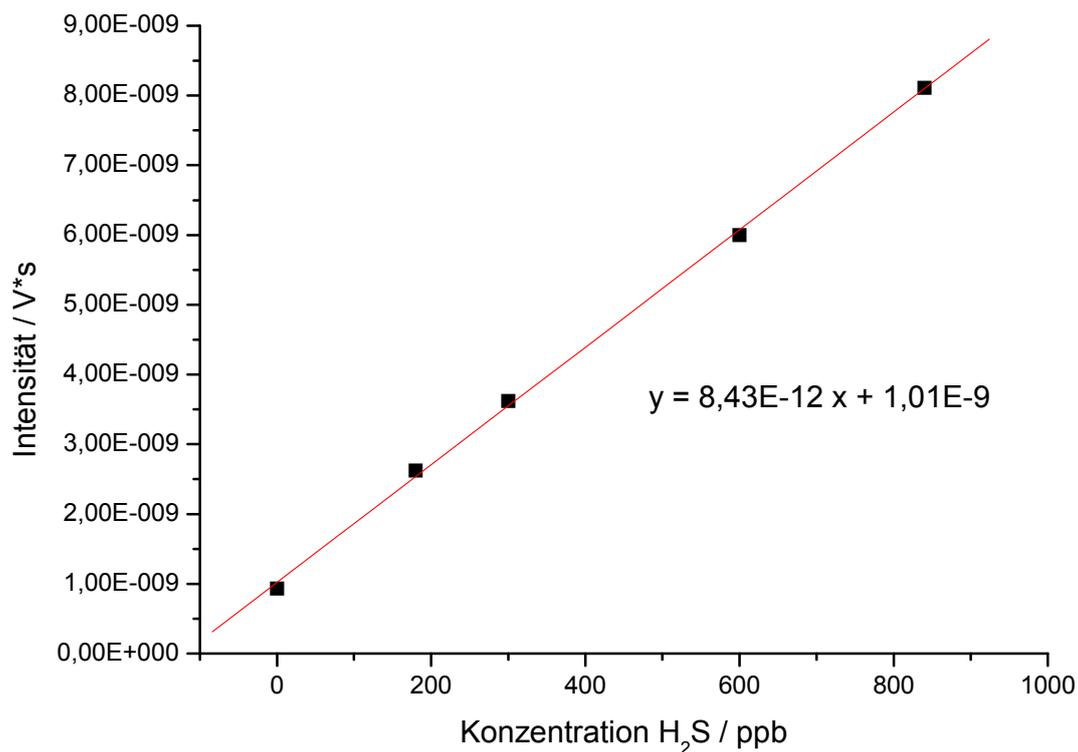


Abb. 8.6: Kalibration der Apparatur vor der Messung des Ölverbrauchs

Wie man sieht, liegen die Punkte in sehr guter Näherung auf einer Geraden, wobei die gemessenen Konzentrationen einen Bereich zwischen 0 und 1000 ppb abdecken. Mit den ermittelten Werten wurde eine lineare Regression durchgeführt. Die resultierende Geradengleichung der Kalibration stellt für die darauffolgende Messung den Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der korrespondierenden SO₂-Konzentration her. Es fällt hier auf, dass die ermittelte Regressionsgerade für eine H₂S-Konzentration von 0 ppb nicht den Wert 0 erreicht. Dies liegt daran, dass das Streulicht des Lasers ein kleines Untergrundsignal erzeugt, welches immer präsent ist. Dies wurde somit bereits in der Kalibration berücksichtigt, so dass dieses Untergrundsignal die Auswertungen der Messungen nicht stört.

8.4.2 Messung der Motorparameter, verschiedener Abgaskomponenten und der SO₂-Fluoreszenzintensität

Während der Kalibrationsmessung wurde der Motor bereits gestartet und mit 1500 U/min und 33 Nm Last für ca. 30 Minuten betrieben. Durch dieses Vorgehen wird gewährleistet, dass das Kühlwasser und vor allem das Motoröl Betriebstemperatur erreichen. Da der Ölverbrauch

stark von der Viskosität des Öls und damit der Öltemperatur abhängt, ist diese Aufwärmphase entscheidend für konstante Werte während der Messung. Jetzt wurde das Spektrometer wie in Abb. 8.2 gezeigt an den Abgastrakt des Motors angeschlossen und mit der Messung des Ölverbrauchs begonnen. Parallel zur Messung des Motorölverbrauchs wurden durch die prüfstandseigenen Messgeräte weitere Parameter und Abgaskomponenten gemessen. Im Detail waren dies unter anderem die Motorparameter

- Drehzahl (1/min),
- Last (Nm),
- Kraftstoffverbrauch (kg/h),
- Abgastemperatur (°C),
- Luftdurchsatz (mg/Hub),
- Lambdawert (-)

und die Abgaskomponenten

- Kohlenstoffdioxid (Vol.-%),
- Kohlenstoffmonoxid (Vol.-%),
- Kohlenwasserstoffe (ppm),
- Stickstoffmonoxid (ppm).

Für die Messung des Ölverbrauchs des Versuchsmotors wurde ein Kennfeld mit Drehzahlen zwischen 1500 und 4000 U/min und Lasten zwischen 33 Nm und 230 Nm (Volllast) mit insgesamt 13 Punkten aufgenommen. Es mag an dieser Stelle verwundern, dass keine Betriebspunkte höherer Drehzahlen untersucht wurden. Dies liegt in der Konstruktion des Prüfstandes begründet: Da es sich um einen Lehrprüfstand der Fachhochschule handelt, verfügt dieser über keine leistungsstarke Klimatisierung, was Einschränkungen bei den möglichen Betriebspunkten mit sich bringt. Durch hohe Drehzahlen und hohe Lasten würden sich der Motor und der gesamte Raum des Prüfstandes zu stark aufheizen. Bereits bei den hier durchgeführten Messungen bei 4000 U/min betrug die Raumtemperatur 45 °C und damit mehr als das Doppelte der Temperatur vor der Messung von 22 °C.

Die Ergebnisse der Messungen bei den einzelnen Betriebspunkten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tab. 8.1: Übersicht über die aus dem Kennfeld ermittelten Parameter

Drehzahl / 1/min	Last / Nm	Luft / mg/Hub	λ	CO / Vol.-%	CO ₂ / Vol.-%	HC / ppm	NO / ppm	T _{abgas} / °C	SO ₂ / V*s
1500	33	147	0,99	0,60	13,24	610	1800	446	6,30E-09
1500	125	320	1,01	0,80	13,16	360	3100	538	6,90E-09
1500	175	430	1,00	0,53	13,36	240	3500	562	8,20E-09
2350	33	136	0,99	0,70	13,21	466	1800	500	6,70E-09
2350	125	322	1,00	0,58	13,27	310	3000	595	5,95E-09
2350	175	413	1,00	0,50	13,43	340	3600	615	1,00E-08
3000	35	147	1,00	0,75	13,27	330	1850	610	8,26E-09
3000	125	325	1,00	0,55	13,43	215	3550	670	8,20E-09
3000	175	420	1,01	0,66	13,30	350	4100	710	9,95E-09
3000	215	515	1,01	0,85	13,14	430	4150	702	1,09E-08
3000	230	530	0,96	1,80	12,87	630	3240	694	1,24E-08
4000	35	165	1,00	0,60	13,30	390	2990	657	7,45E-09
4000	125	345	1,00	0,60	13,33	350	4150	725	8,31E-09

Die Tabelle gibt einen Überblick über die relevanten Parameter des Motors, die Konzentrationen der gemessenen Abgasbestandteile sowie die Signalhöhe der gemessenen SO₂-Fluoreszenz.

Um eine bessere Vorstellung dieser Messwerte zu bekommen, sind diese nochmals in Diagrammform dargestellt:

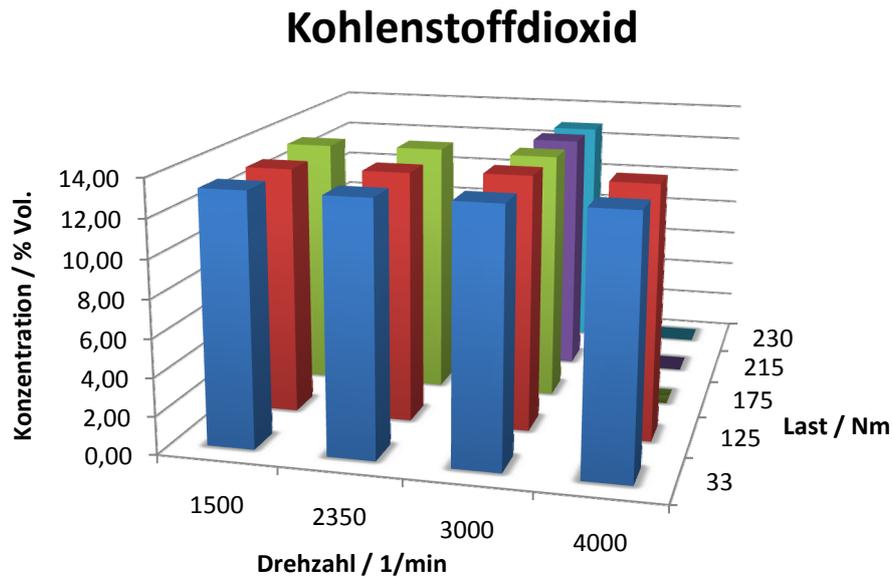


Abb. 8.7: Darstellung der Kohlenstoffdioxidemissionen bei verschiedenen Motorbetriebspunkten

Die Kohlenstoffdioxidemissionen stellen neben Stickstoff mit rund 13 Vol.-% den größten Anteil im Abgas dar. Dieser bleibt auch über alle Betriebspunkt annähernd konstant. Lediglich bei 3000 U/min und Vollast sinkt die CO₂-Konzentration unter 13 Vol.-% Dies steht im Zusammenhang mit der bereits beschriebenen Volllastanfettung des Gemisches und zeigt sich auch im Lambdawert, welcher in diesem Betriebspunkt auf 0,96 absinkt. Wie auch die folgenden Abbildungen zeigen werden, hat diese Gemischveränderung weitreichende Konsequenzen für die Abgaszusammensetzung.

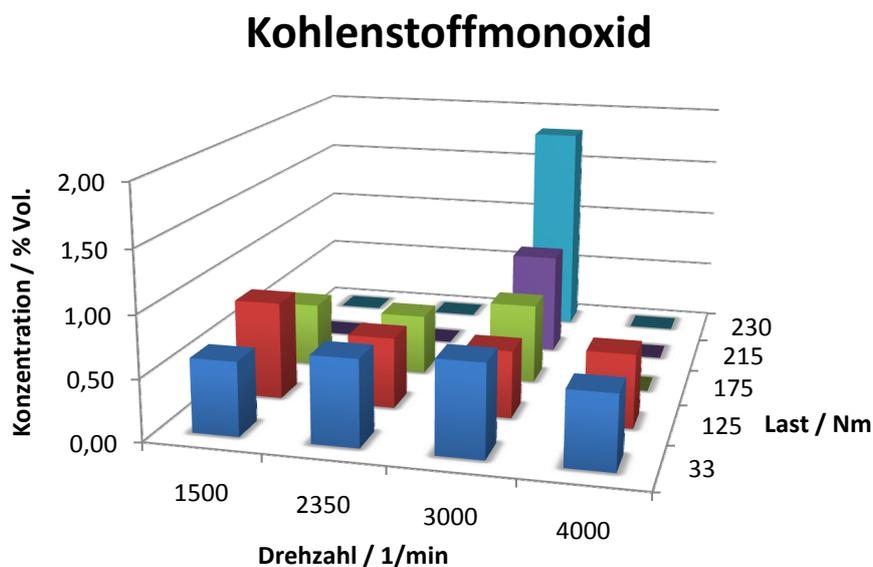


Abb. 8.8: Darstellung der Kohlenstoffmonoxidemissionen bei verschiedenen Betriebspunkten

Auch die Kohlenstoffmonoxidkonzentration im Abgas verändert sich bei den verschiedenen Betriebspunkten nur unwesentlich und beträgt durchschnittlich 0,6 % Vol. Da Kohlenmonoxid unter anderem als Leitsubstanz für eine unvollständige Verbrennung gesehen werden kann, zeigen sich hier die Auswirkungen der Volllastanfertigung sehr deutlich. Durch die unvollständige Verbrennung infolge der Gemischanfertigung kommt es zu einer Verdreifachung der CO-Konzentration auf 1,8 Vol.-% Ein ähnliches Verhalten sollte auch für die Konzentration von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu beobachten sein:

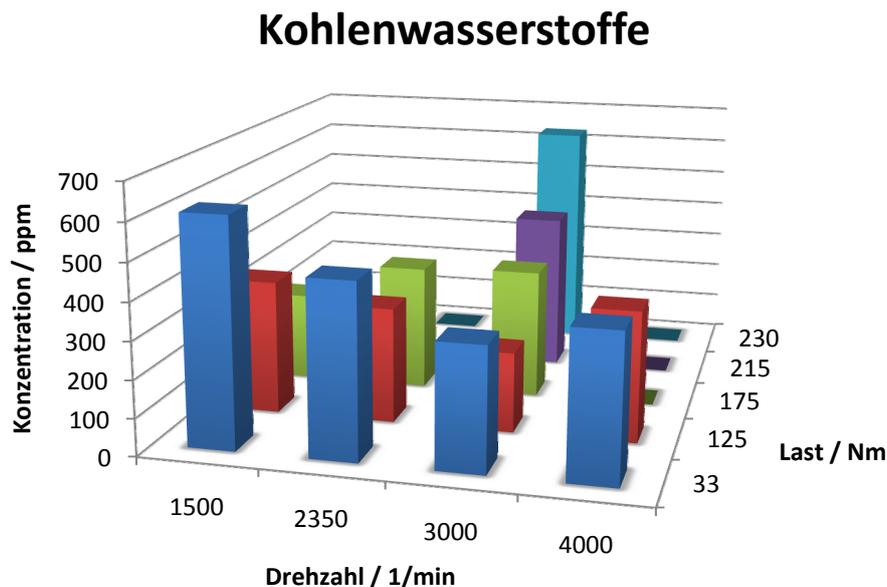


Abb. 8.9: Darstellung der Kohlenwasserstoffemissionen bei verschiedenen Motorbetriebspunkten

Wie bereits vermutet, zeigt sich auch bei der Betrachtung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Abgas ein deutlicher Einfluss der Gemischanfertigung. Hier kommt es bei Volllast zu einer Verdopplung der Konzentration von 300 auf 600 ppm. Weiterhin fällt auf, dass insbesondere bei der geringen Last von 33 Nm und bei geringen Drehzahlen die Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe zunehmen, obwohl der Motor hier bei einem Lambdawert von 1 arbeitet. Auch wenn diese Fragestellung hier nicht abschließend beantwortet werden kann und soll, könnte eine mögliche Erklärung in den Abgastemperaturen zu suchen sein. Bei geringer Drehzahl und Last sind die Temperaturen des Abgases relativ niedrig, so dass eventuell Teile des Kraftstoffs nicht vollständig verbrennen. Dies würde auch erklären, warum die Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen in diesen Bereichen tendenziell etwas höher sind.

Die entsprechenden Abgastemperaturen sind im Folgenden dargestellt:

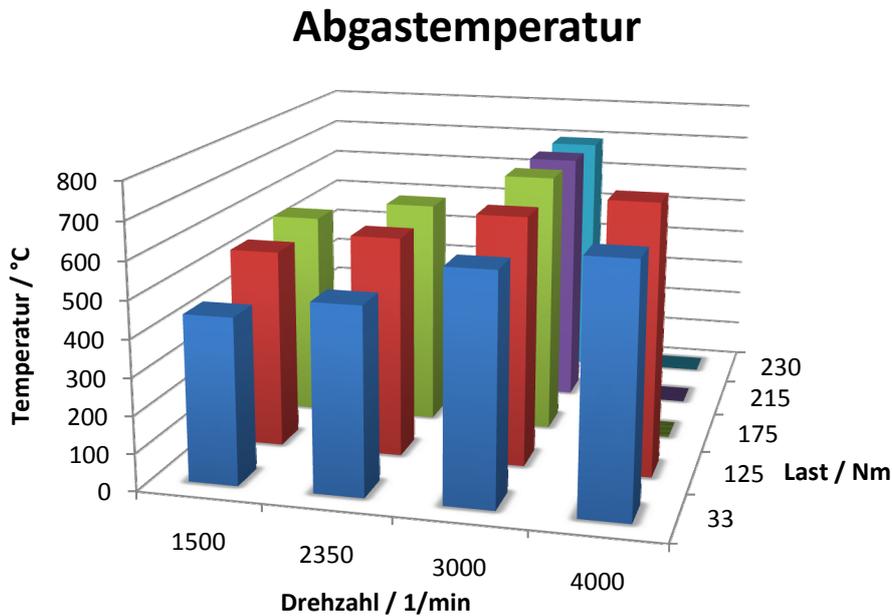


Abb. 8.10: Darstellung der Abgastemperaturen bei verschiedenen Betriebspunkten

Wie bereits beschrieben, erkennt man hier, dass insbesondere bei geringen Drehzahlen und Lasten die Abgastemperaturen mit 450–500 °C relativ niedrig sind. Bei höheren Belastungen des Motors steigen diese dann bis auf über 720 °C. Dies ist auch der Grund, warum an diesem Prüfstand ohne ausreichende Klimatisierung keine Betriebspunkte höherer Drehzahlen und Lasten realisierbar waren. Auffallend ist außerdem, dass die Abgastemperatur, obwohl sie mit steigender Last höher wird, bei Volllast nicht weiter steigt, sondern sogar wieder um knapp 10 °C fällt. Dies zeigt, dass die Gemischanfettung zum Bauteilschutz ihre Wirkung entfaltet, da durch die fettere Verbrennung ein gewisser Kühlungseffekt des Motors erreicht wird. Die Temperatur des Abgases hat jedoch nicht nur Einfluss auf die Lebensdauer der Bauteile, sondern ist auch für die Erzeugung von Stickstoffmonoxid mitverantwortlich:

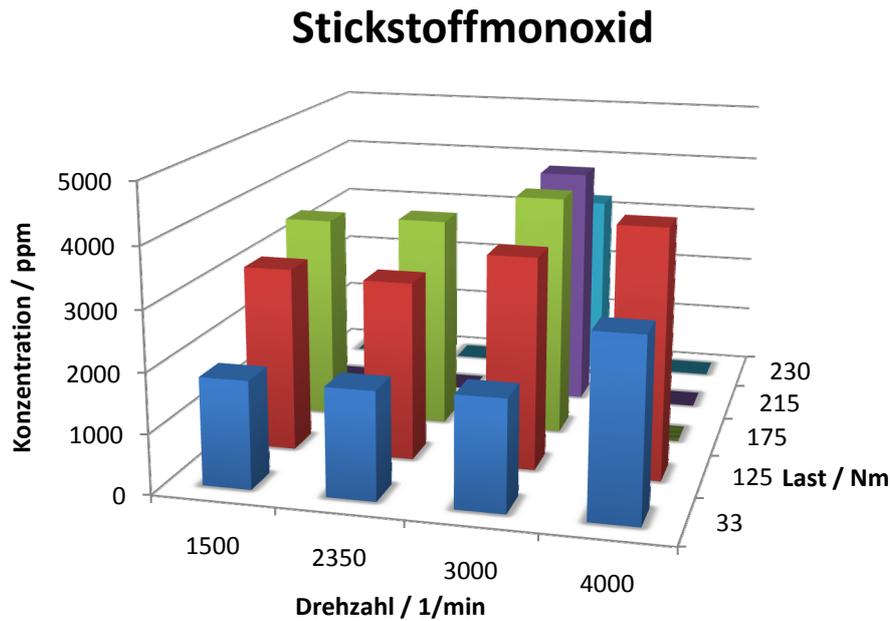
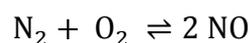


Abb. 8.11: Darstellung der Stickstoffmonoxidkonzentration bei verschiedenen Motorbetriebspunkten

Man erkennt deutlich, dass die Konzentration von Stickstoffmonoxid im Abgas mit steigender Drehzahl und Last ansteigt. Ebenso kann man folgern, dass die NO-Konzentration eng mit der Abgastemperatur zusammenhängt. Je höher die Abgastemperatur ist, umso höher ist auch die NO-Konzentration im Abgas. Dies ist durchaus verständlich, da sich auch unabhängig von etwaigen Verbrennungsprodukten das Gleichgewicht



bei höheren Temperaturen auf die rechte Seite verschiebt und sich so NO spontan aus Luftsauerstoff und -stickstoff bildet. Abweichend von dieser generellen Aussage muss jedoch wieder der Vollastpunkt betrachtet werden, an welchem eine fette Verbrennung stattfindet. Hier ist praktisch kein Sauerstoff mehr frei verfügbar, und da NO auch als Oxidationsmittel wirken kann, ist es verständlich, dass dessen Konzentration absinkt, wenn ein Überschuss an oxidierbaren Verbindungen vorliegt.

Es bleibt also festzustellen, dass die Zusammensetzung des Motorabgases in erheblichem Maße von der Drehzahl und der Last abhängt und sich somit bei allen Betriebspunkten unterscheidet. Eine Sonderstellung nimmt hier der Punkt unter Vollast ein, da hier ein fettes Treibstoffgemisch verbrennt, was die Zusammensetzung des Abgases nochmals in

erheblichem Maße beeinflusst. Gerade diese Punkte waren es ja auch, an denen beispielsweise die Pyren-Methode versagte und keine brauchbaren Ergebnisse mehr lieferte. Daher werden die gemessenen Ölverbräuche in diesen Punkten von besonderem Interesse sein.

8.4.3 Berechnung des Motorölverbrauchs

In Tab. 8.1 sind neben den bereits ausführlich beschriebenen Bestandteilen des Motorabgases auch die gemessenen Signalhöhen der Fluoreszenzmessung für SO₂ angegeben. Im Folgenden soll der mathematische Weg beschrieben werden, wie daraus der Motorölverbrauch berechnet werden kann:

Zunächst wird die ermittelte lineare Regresssion der Kalibrationsmessung (Kalibrationsgerade) benötigt, um die gemessene Fluoreszenzintensität I_F mit der korrespondierenden SO₂-Konzentration c_{SO} (ppb) zu verknüpfen. Gemäß der in Abb. 8.6 dargestellten Gleichung kann man diesen Zusammenhang folgendermaßen formulieren:

$$I_F = a \cdot c_{SO} + b \quad (8-1)$$

Hierbei entspricht a der Steigung und b dem Achsenabschnitt der Kalibrationsgeraden. Somit kann die Konzentration von SO₂ im Gas durch Auflösen von Gleichung 8-1 nach c_{SO} errechnet werden.

In einem Nächsten Schritt muss die erhaltene Konzentration in einen Massefluss von Schwefel \dot{m}_S (g/h) umgerechnet werden. Hierzu benötigt man zunächst den Massenstrom des Abgases \dot{m}_A (g/h). Dieser errechnet sich aus dem gemessenen Luftdurchsatz des Motors \dot{V}_M (mg/Hub), der Dichte von Luft ρ_L (g/cm³), der Zylinderanzahl Z und der Drehzahl U (1/min) gemäß:

$$\dot{m}_A = \frac{\dot{V}_M}{1000} \cdot 60 \cdot \frac{U}{2} \cdot Z \cdot \rho_L \quad (8-2)$$

Die enthaltenen Faktoren lassen sich folgendermaßen erklären: Der Volumenstrom wird durch 1000 geteilt, um mg/Hub in g/Hub umzurechnen. Die Drehzahl wird mit 60 multipliziert, da sie in 1/min angegeben wird und der Massenstrom pro Stunde gefragt ist. Schließlich wird die Drehzahl noch durch 2 geteilt, da zwar alle sechs Zylinder regelmäßig

gefüllt werden, sich beim Ottomotor jedoch die Arbeitstakte über je zwei Kurbelwellenumdrehungen erstrecken, so dass pro Umdrehung nur die Hälfte aller Zylinder mit frischem Gas gefüllt wird bzw. Abgas ausstößt.

Mit dem messbaren Massenfluss des Abgases und der gemessenen Konzentration von SO_2 im Abgas kann nun der Massenfluss von SO_2 \dot{m}_{SO_2} (g/h) berechnet werden. Da die SO_2 -Konzentration jedoch in Volumen-ppb gemessen wurde, muss diese im gleichen Zuge noch mittels der jeweiligen Gasdichten des Abgases ρ_A und des Schwefeldioxids ρ_{SO_2} in Massen-ppb umgerechnet werden:

$$\dot{m}_{\text{SO}_2} = c_{\text{SO}_2} \cdot \frac{\rho_A}{\rho_{\text{SO}_2}} \cdot \dot{m}_A \quad (8-3)$$

Der so erhaltene Massenstrom von Schwefeldioxid muss jetzt noch in den Schwefelmassenstrom umgerechnet werden. Dies erfolgt unter Zuhilfenahme der molaren Massen von Schwefel M_S und Schwefeldioxid M_{SO_2} gemäß folgender Gleichung:

$$\dot{m}_S = \dot{m}_{\text{SO}_2} \cdot \frac{M_S}{M_{\text{SO}_2}} \quad (8-4)$$

Der so errechnete Massenstrom von Schwefel im Abgas setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: zum einen natürlich aus dem Schwefel, der im Motoröl vorkommt und als Tracer für den Ölverbrauch dienen soll, zum anderen aber aus dem Schwefel, welcher in Resten im Kraftstoff enthalten ist. Eine Berechnung des Ölverbrauchs setzt also selbstverständlich die Kenntnis des Schwefelgehalts des Öls $c_S^{\text{Öl}}$ sowie der verwendeten Kraftstoffs c_S^{KS} voraus. Diese Konzentrationen wurden im Labor der BMW Group bestimmt und betragen für das Öl 0,2 Gew.-% und für den Kraftstoff 4 ppm. Um den Anteil des vom Kraftstoff stammenden Schwefels berechnen zu können, wird weiterhin der Kraftstoffverbrauch des Motors \dot{m}_{KS} (kg/h) gemessen.

Der tatsächliche Ölverbrauch $\dot{m}_{\text{Öl}}$ (g/h) berechnet sich demnach aus dem Massenstrom des Schwefels gemäß:

$$\dot{m}_{\text{Öl}} = (\dot{m}_S - \dot{m}_{\text{KS}} \cdot 1000 \cdot c_S^{\text{KS}}) \cdot c_S^{\text{Öl}} \quad (8-5)$$

Somit erhält man den Ölverbrauch des Motors in Gramm pro Stunde aus den gemessenen SO₂-Fluoreszenzintensitäten. Für die direkte Berechnung des Ölverbrauchs aus den Messwerten können die Gleichungen 8-1 bis 8-5 zu einer zentralen Gleichung für die Berechnung des Ölverbrauchs zusammengefasst werden:

$$\dot{m}_{\text{öl}} = \left[\frac{I_F - b}{a} \cdot \frac{\rho_A}{\rho_{SO}} \cdot \frac{\dot{V}_M}{1000} \cdot 60 \cdot \frac{U}{2} \cdot Z \cdot \rho_L \cdot \frac{M_S}{M_{SO}} - \dot{m}_{KS} \cdot 1000 \cdot c_S^{KS} \right] \cdot c_S^{\text{öl}} \quad (8-6)$$

In diese Gleichung gehen neben den Werten der Kalibrationsgeraden nur mehr messbare Größen ein, so dass der Ölverbrauch direkt aus den Messdaten berechnet werden kann.

8.4.4 Der Ölverbrauch

In den vorhergehenden drei Kapiteln wurden die Kalibration des Messgerätes, die Zusammensetzung des Abgases bei den einzelnen Betriebspunkten sowie die Vorgehensweise zur Berechnung des Ölverbrauchs dargestellt. Im Folgenden soll der Ölverbrauch des Motors bei den einzelnen Betriebspunkten berechnet und interpretiert werden:

In Tab. 8.1 ist neben den Motorparametern und Schadstoffkonzentrationen des Abgases bereits die gemessene Fluoreszenzintensität bei den einzelnen Betriebspunkten aufgeführt. In der folgenden Tabelle sind nun, ausgehend von diesen Messwerten, die Zwischenergebnisse sowie der Motorölverbrauch dargestellt:

Tab. 8.2: Zwischen- und Endergebnisse der Berechnung des Motorölverbrauchs

Drehzahl	Last	SO ₂ - Intensität	SO ₂ / ppb	Luft / mg/Hub	Luft / g/h	S / g/h	Sprit / kg/h	S(Sprit)/ g/h	Ölverbrauch / g/h
1500	33	6,30E-09	401	147	39690	0,022	2,69	0,011	5,48
1500	125	6,90E-09	442	320	86400	0,052	5,70	0,023	14,68
1500	175	8,20E-09	532	430	116100	0,084	7,37	0,029	27,40
2350	33	6,70E-09	429	136	57528	0,034	4,05	0,016	8,73
2350	125	5,95E-09	377	322	136206	0,070	8,66	0,035	17,72
2350	175	1,00E-08	497	413	174699	0,118	11,30	0,045	36,65
3000	35	8,26E-09	400	147	79380	0,043	5,42	0,022	10,82
3000	125	8,20E-09	396	325	175500	0,095	11,40	0,046	24,68
3000	175	9,95E-09	494	420	226800	0,153	15,00	0,060	46,48
3000	215	1,09E-08	547	515	278100	0,208	18,00	0,072	67,85
3000	230	1,24E-08	631	530	286200	0,246	19,83	0,079	83,57
4000	35	7,45E-09	355	165	118800	0,057	7,80	0,031	13,15
4000	125	8,31E-09	403	345	248400	0,136	16,20	0,065	35,85

Wie man sieht, bewegt sich der Motorölverbrauch bei diesen Betriebspunkten zwischen 5,48 und 83,57 g/h, wobei er erwartungsgemäß mit Drehzahl und Last ansteigt. Deutlich zu erkennen ist ebenso, dass sich eine Steigerung der Last deutlich stärker auf den Ölverbrauch auswirkt als eine höhere Drehzahl. Anders verhält es sich dagegen bei der Abgastemperatur. Hier scheint die Drehzahl eine deutlich größere Rolle für die Erhöhung der Temperatur zu spielen als die Last. Die verschiedenen Ölverbräuche sind im Folgenden grafisch dargestellt:

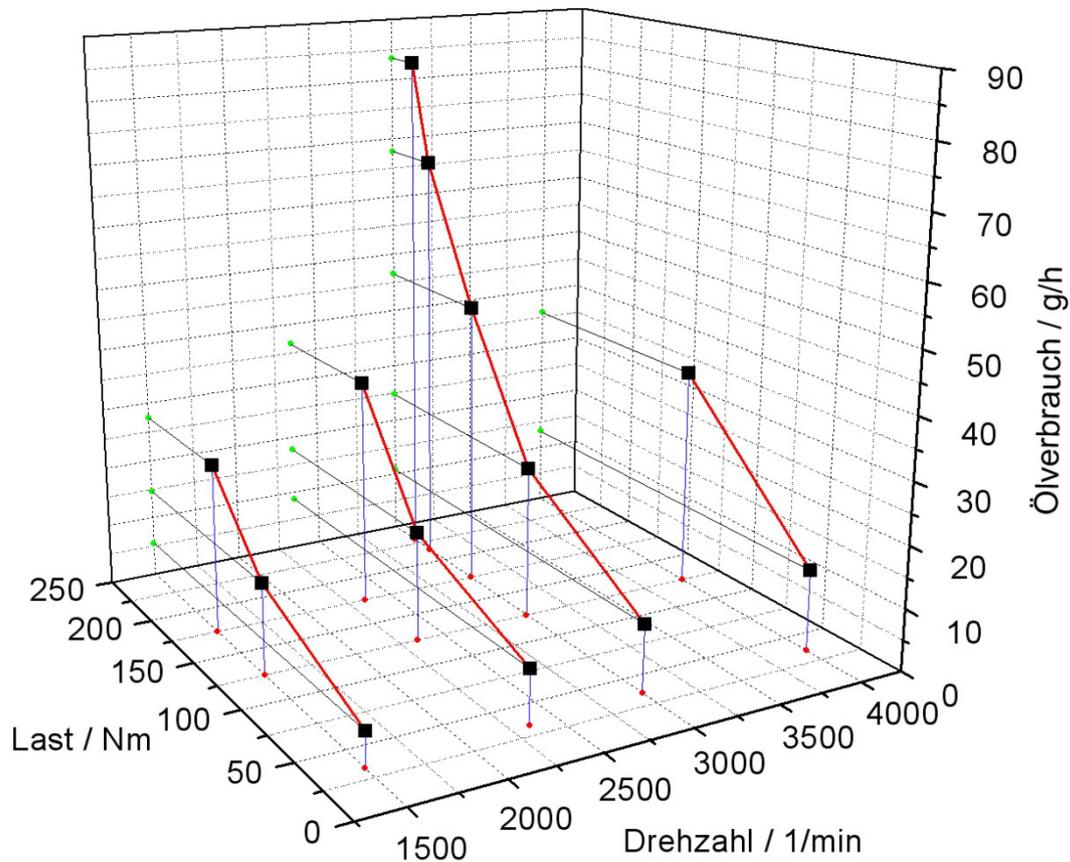


Abb. 8.12: Ölverbrauchsmessung bei verschiedenen Betriebspunkten

In dieser Abbildung sind die einzelnen Ölverbräuche in Abhängigkeit der zugehörigen Drehzahlen bzw. Lasten dreidimensional dargestellt. Die Punkte gleicher Drehzahl sind dabei zur besseren Übersicht farblich miteinander verbunden. Man erkennt sehr deutlich, dass der Ölverbrauch mit steigender Drehzahl bzw. Last stetig ansteigt. Insbesondere bei den Volllastpunkten bei 3000 U/min ist klar erkennbar, dass der gemessene Ölverbrauch erwartungsgemäß weiter ansteigt. Es werden hier keine falsch niedrigen Ölverbräuche gemessen, was ja bei der Pyren-Methode der Fall war. Bei dieser wurden bei hohen Abgastemperaturen, also hohen Drehzahlen bzw. Lasten aufgrund der Oxidation des Pyrens, zu niedrige Ölverbräuche gemessen.⁽³⁾

Neben dieser Messung ist als letzter Prüfstein noch die Reproduzierbarkeit solcher Ergebnisse von Interesse. Diese soll im letzten Unterabschnitt untersucht werden.

8.4.5 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Um die Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit der Messmethode weiter zu verifizieren, wurde die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse überprüft. Hierzu wurden einzelne Betriebspunkte des Motors mehrfach untersucht und die Ergebnisse verglichen. Für diese Untersuchungen wurden Messungen herangezogen, welche in Vorbereitung des in Abb. 8.12 dargestellten Kennfeldes durchgeführt wurden und daher zeitlich vor diesem gemessen wurden. Es soll im Folgenden ein kleines Kennfeld mit fünf Punkten betrachtet werden, wobei unmittelbar nach Messung der fünf Betriebspunkte die gesamte Messung nochmals wiederholt wurde. Es wurden also nicht zwei Messungen desselben Betriebspunktes direkt nacheinander durchgeführt, sondern nach Untersuchung des letzten Punktes wurde erneut mit dem ersten begonnen. Das Kennfeld ist im Folgenden grafisch dargestellt:

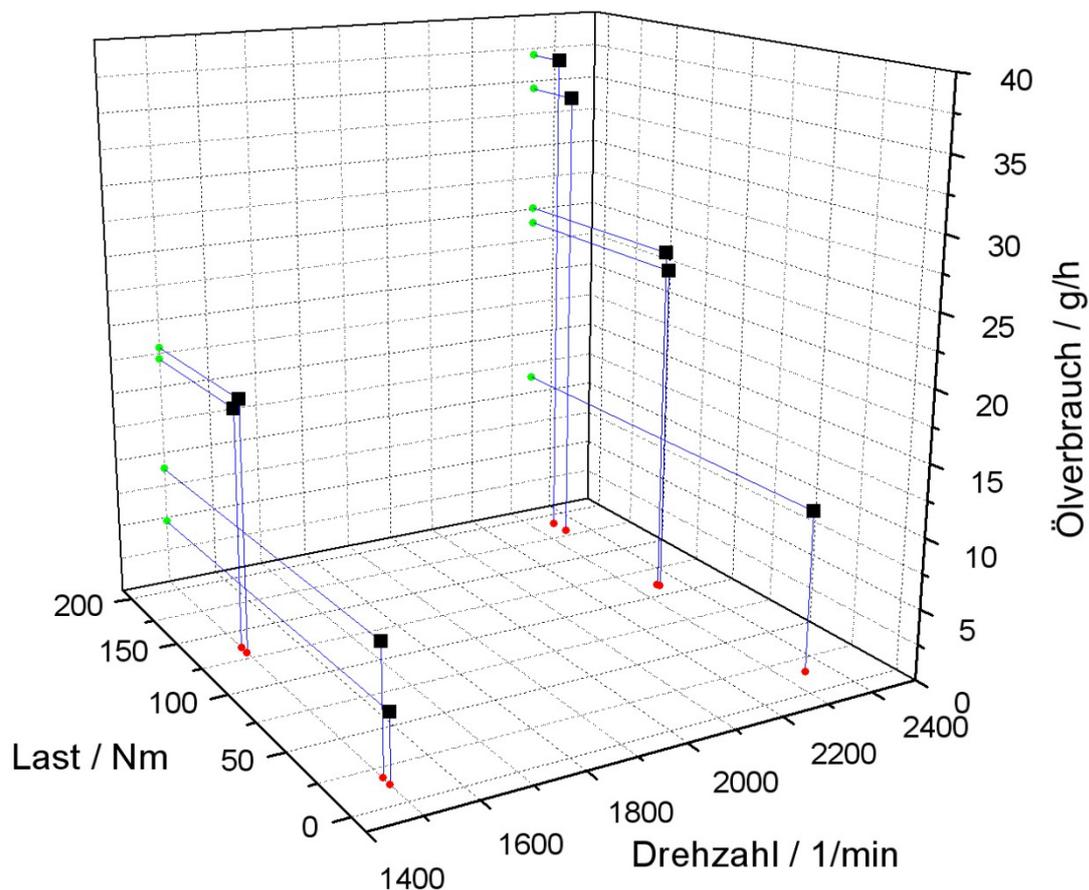


Abb. 8.13: Zweifache Messung des Ölverbrauchs von fünf verschiedenen Betriebspunkten vom 01.03.2011

In dieser Darstellung ist klar erkennbar, dass die Messwerte durchgehend gut reproduzierbar sind. Fast alle Ölverbräuche der gemessenen Betriebszustände des Motors ließen sich sehr gut

reproduzieren. Lediglich bei 1500 U/min und 15 Nm Last ist die Abweichung etwas größer. In der nachfolgenden Tabelle sind die Messwerte und der zugehörige relative Messfehler aufgeführt:

Tab. 8.3: Mittlere Ölverbräuche und relative Messfehler

Drehzahl / 1/min	Last / Nm	Mittlerer Ölverbrauch / g/h	Relative Abweichung / %
1500	25	6,72	30,35
1500	130	17,49	2,45
2350	15	11,32	-
2350	110	24,50	2,45
2350	180	35,68	3,64

Diese Untersuchung beweist, dass die Ölverbrauchsmessungen sehr gut reproduzierbar sind. So betrug innerhalb dieses Kennfeldes die relative Abweichung zwischen den beiden Messungen der jeweils gleichen Betriebspunkte zwischen 2,45 und 3,64 %. Einzige Ausnahme stellt der allererste Messpunkt dar. Bei diesem beträgt die Abweichung über 30 %, was vermutlich daran liegt, dass dieser Punkt der erste war, welcher vermessen wurde, und der Motor und insbesondere das Motoröl noch keine konstante Betriebstemperatur erreicht hatten. Dies wirkt sich sehr stark auf den Ölverbrauch aus. Als der gleiche Punkt später zum zweiten Mal gemessen wurde, war das Motoröl dann deutlich wärmer, womit die große Abweichung dieser beiden Messwerte erklärt werden kann.

Es konnte also bewiesen werden, dass die Messwerte innerhalb einer Messung sehr gut reproduzierbar sind und die Messung als solche damit sehr zuverlässige Ergebnisse liefert. Diese Untersuchung bezog sich auf die Reproduzierbarkeit innerhalb einer laufenden Messung, also auf einen Zeitraum weniger Stunden mit einer identischen Kalibration des Messgerätes. Weiterhin von Interessant war die Reproduzierbarkeit der Messwerte in verschiedenen Messserien an unterschiedlichen Tagen und mit jeweils eigenen Kalibrationen.

Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Messungen miteinander verglichen: zum einen die beiden bereits in Abb. 8.12 und Abb. 8.13 dargestellten und zum anderen ein weiteres kleines Kennfeld, welches im Folgenden dargestellt ist und vier Betriebspunkte des Motors umfasst.

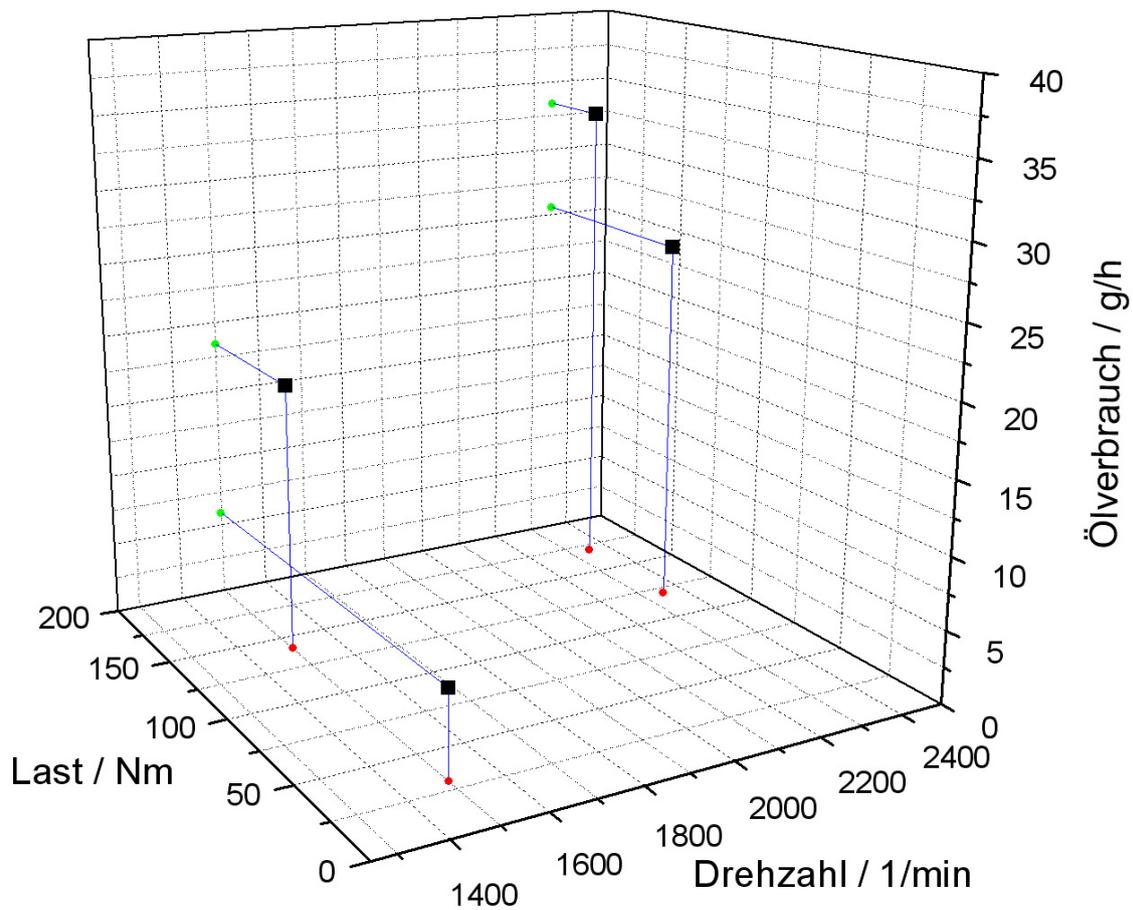


Abb. 8.14: Messung des Ölverbrauchs an vier verschiedenen Betriebspunkten vom 25.02.2011

Dieses Kennfeld umfasst ähnliche Betriebspunkte wie das in Abb. 8.13 dargestellte, wurde jedoch vier Tage vor diesem aufgenommen. Alle diese Messungen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt und vor jeder Untersuchung erfolgte eine eigene Kalibrationsmessung. Die Messergebnisse der einzelnen Betriebspunkte der verschiedenen Messungen wurden miteinander verglichen und daraus jeweils ein Mittelwert sowie die relative Abweichung der Messungen berechnet. Die Ergebnisse sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Tab. 8.4: Vergleich der Ergebnisse der drei Untersuchungen und Berechnung der Mittelwerte und relativen Abweichungen

Drehzahl	Last	Ölverbrauch Abb. 8.13	Ölverbrauch Abb 8.14	Mittlerer Ölverbrauch	relative Abweichung	Ölverbrauch Abb. 8.12
1500	30	6,72	5,92	6,32	6,33	5,48
1500	125	17,49	18,44	17,97	2,64	14,68
2350	30	11,32				8,73
2350	125	24,50	25,56	25,03	2,12	17,71
2350	180	35,68	33,38	34,53	3,33	36,65

In dieser Tabelle sind die gemessenen Motorölverbräuche von fünf Betriebspunkten dargestellt. Vergleicht man die Messwerte, so fällt auf, dass die gemessenen Ölverbräuche des in Abb. 8.12 dargestellten Kennfeldes durchweg geringer ausfallen als bei den anderen beiden Messungen. Dieser Unterschied entstand durch die Verwendung eines anderen Öls. Die Messungen der kleinen Kennfelder erfolgten zu Beginn der Messungen am Motorprüfstand. Der Prüfling enthielt zu diesem Zeitpunkt noch ein mehrere Jahre altes Motoröl, welches nach den ersten Messungen im Rahmen eines Ölwechsels gegen ein neues Motoröl ausgetauscht wurde. Beide Öle unterschieden sich auch in ihrem Schwefelgehalt, was aber bei den Berechnungen selbstverständlich bereits berücksichtigt wurde. Aufgrund dieser Abweichung wurde die Messung mit dem neuen Öl nicht zur Berechnung der Messfehler herangezogen und dient in der rechten Spalte der Tabelle lediglich zum Vergleich.

Vergleicht man nun die beiden Messungen mit identischem Motoröl, so ist wiederum eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Messergebnisse festzustellen. Obgleich die Messungen mit einem zeitlichen Abstand von vier Tagen durchgeführt wurden und vor jeder Messung eine eigene Kalibration stattfand, betragen die relativen Abweichungen nur zwischen 2 und 3 %, was einen sehr guten Wert darstellt. Lediglich der Messpunkt bei 1500 U/min und 30 Nm Last stellt hier mit 6 % wieder eine Ausnahme dar. Im Gegensatz zur letzten Messung, bei der die Öltemperatur als Ursache identifiziert werden konnte, handelt es sich hier schlicht um ein mathematisches Phänomen. Da die relativen Abweichungen aufgetragen sind und der absolute Ölverbrauch in diesem Punkt sehr gering ist, steigt natürlich bei gleichem absolutem Fehler die relative Abweichung. Die absolute Abweichung ist hier jedoch mit 0,4 g/h nicht größer als bei den anderen Messpunkten.

Durch die hohe Reproduzierbarkeit erlaubt es dieses Messverfahren sogar, den Einfluss des Ölwechsels sichtbar zu machen. Vergleicht man die mittleren Ölverbräuche bei den Messungen mit dem alten Öl mit denen nach dem Ölwechsel, so werden diese Unterschiede deutlich. Durch die Verwendung des neuen Motoröls geht der Ölverbrauch in fast allen Betriebspunkten deutlich zurück. Eine Erklärung kann hier das Phänomen des „blow-by“ liefern. Bei diesem werden Kraftstoffbestandteile an den Kolbenringen vorbei in das Kurbelgehäuse gedrückt, wo sie sich mit dem Öl vermischen und so die Ölqualität verschlechtern (siehe Seite 3).⁽⁵⁾ Dadurch wird unter anderem der Dampfdruck des Schmiermittels durch die leichter flüchtigen Kraftstoffanteile erhöht, was zur Folge hat, dass nach einem „reverse blow-by“ (Seite 5) der Schmierfilm leichter von der Zylinderwand abdampft und so mehr Öl verbraucht wird.⁽⁷⁾ Dies erklärt den höheren Motorölverbrauch bei Verwendung des alten Motoröls und den entsprechenden Rückgang nach dem Ölwechsel.

Derartige Effekte lassen sich nur dank der hohen Zuverlässigkeit und exzellenten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der neu entwickelten Messmethode erkennen.

8.4.6 Fazit

In diesem Kapitel konnte der Nachweis erbracht werden, dass mit der neu entwickelten Methode eine Ölverbrauchsmessung am Verbrennungsmotor möglich ist und diese sehr gute Ergebnisse liefert. Die Möglichkeit einer einfachen Kalibration vor der Messung wurde ebenso erläutert wie die Herleitung der Berechnung des Ölverbrauchs aus den Fluoreszenzintensitäten. Durch die Bestätigung einer vollständigen Wiederfindung eingebrachter Schwefelverbindungen konnte bewiesen werden, dass die Schwefelemission des Motors und deren Nachweis zu keinerlei Verschleppungseffekten führen. Weiterhin hat diese Wiederfindung indirekt bewiesen, dass aller Schwefel im Abgas auch vollständig in der Messung erfasst und nachgewiesen wird. Schließlich konnte im letzten Abschnitt innerhalb weniger Stunden der Motorölverbrauch für ein Kennfeld von 13 Betriebspunkten gemessen werden. Weitere Ölverbrauchsmessungen zeigten, dass die Messergebnisse hochverlässlich sind und sich sowohl innerhalb einer Messung wie auch in unterschiedlichen Messungen an verschiedenen Tagen sehr gut reproduzieren lassen.

9 Vergleich mit bestehenden SO₂-basierten Methoden der Ölverbrauchsmessung

In Kapitel 2.2 wurden bereits ausführlich die verschiedenen bereits bekannten Möglichkeiten erläutert, den Ölverbrauch von Verbrennungsmotoren zu messen. Im Folgenden soll nochmals auf die Frage eingegangen werden, wieso im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt wurde.

Hierzu kann zunächst grundlegend festgestellt werden, dass es noch immer keine zufriedenstellende Lösung dieses sehr anspruchsvollen analytischen Problems gibt. Gerade die große Bandbreite an möglichen Lösungsansätzen beweist, dass sich noch keine Methode als verbreiteter Standard durchsetzen konnte. Somit gibt es auf diesem Gebiet nach wie vor viel Raum für Verbesserungen, und die Entwicklung einer genauen und verlässlichen Nachweismethode stellt einen großen Anreiz für Forschungsarbeiten dar.

Gegenüber vielen anderen Möglichkeiten, den Ölverbrauch zu messen, besitzt die in dieser Arbeit entwickelte Methode zahlreiche Vorteile wie die folgenden:

- Kontinuierliche Messung des Ölverbrauchs
- Ausreichend hohe zeitliche Auflösung im Sekundenbereich
- Keine Veränderungen am Öl notwendig (Zugabe eines Tracers etc.)
- Sehr hohe Nachweisempfindlichkeit
- Exzellente Selektivität, keine Querempfindlichkeiten
- Kompakte Abmessungen und robustes Design
- Auf alle Betriebspunkte anwendbar

Damit ist die Methode bereits vielen anderen Nachweisverfahren, wie volumetrischen oder gravimetrischen Messungen, dem Einsatz von radioaktiven Tracern oder Pyren, überlegen.

Jedoch finden sich auch auf dem Gebiet der Ölverbrauchsmessung mittels SO₂ eine Reihe bereits bestehender Verfahren. Auch hier zeichnet sich das neu entwickelte Messverfahren

durch einige Besonderheiten aus, die es von den bisherigen SO₂-basierten Methoden unterscheiden und die einige signifikante Verbesserungen gegenüber diesen mit sich bringen.

Wie bereits dargelegt, kann man die SO₂-basierte Ölverbrauchsmessung grob in zwei Hauptbereiche einteilen:

1. Die Überführung sämtlicher Schwefelkohlenwasserstoffe in Schwefeldioxid
2. Die schnelle, hochempfindliche und sehr selektive Quantifizierung des gebildeten SO₂

Bereits im ersten Punkt unterscheidet sich das neue Verfahren, soweit bekannt, von allen bisherigen. Alle anderen SO₂-basierten Nachweisverfahren oxidieren die schwefelhaltigen Abgaskomponenten auf thermischem Weg in einem Hochtemperaturofen bei Atmosphärendruck. In dieser Arbeit wurde der innovative Ansatz gewählt, ein nichtthermisches Plasma bei Drücken von nur wenigen Millibar für die Oxidation zu verwenden. Es konnte gezeigt werden, dass dies einige deutliche Vorteile gegenüber einer thermischen Oxidation mit sich bringt. Die Entladungszelle ist sehr kompakt zu realisieren und benötigt aufgrund der viel geringeren Temperaturen keine gesonderte Wärmeisolierung. Da das Plasma den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllt, kann die Totaloxidation bereits mit einer Entladungsstrecke von nur 1 cm erreicht werden. Bei einer thermischen Oxidation hingegen muss gewährleistet sein, dass im gesamten Gas eine homogene Temperaturverteilung herrscht. Zur Vermeidung von kälteren Bereichen in der Rohrmitte ist daher eine deutlich längere beheizte Strecke erforderlich. Bei dem in Kap. 4.4 beschriebenen Ofen betrug die Länge beispielsweise 30 cm. Weiterhin wird die Entladungszelle mit einer elektrischen Leistung von lediglich ca. 2 Watt betrieben, was weit unter dem Stromverbrauch eines Hochtemperaturofens liegt. Einer der wichtigsten Vorteile liegt jedoch in der Effizienz der Oxidation. Wie die Ergebnisse aus Abschnitt 4.4 zeigen, bietet die Oxidation im Plasma hier entscheidende Vorteile. Diese zeigen sich insbesondere bei der Oxidation kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche auf thermischem Wege nur schwer zu oxidieren sind. Weiterhin existieren deutliche Hinweise darauf, dass die Verwendung des Plasmas auch die Totaloxidation von Aerosolen und kleinen Partikeln im Abgas erlaubt (vgl. Absatz 8.2). Dies gewährleistet auch die Totaloxidation von adsorbiertem Schwefel.

Neben der Art der Oxidation der Schwefelkohlenwasserstoffe zu SO₂ unterscheidet sich das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren auch hinsichtlich der Art und Weise der Detektion des

Schwefeldioxids deutlich von den bisher bekannten Systemen. Für diese spezielle analytische Aufgabenstellung wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl an möglichen Nachweismethoden vorgestellt, von nasschemischen Verfahren⁽²⁵⁾ über Absorptionsmessung im Infrarotbereich^(23; 24) bis hin zu aufwändigen massenspektrometrischen Verfahren.⁽²⁷⁾ Diese große Bandbreite unterschiedlichster Methoden zeigt, dass sich auch hier bisher noch keine Standardmethode etablieren konnte.

Die bereits aufgezählten Verfahren sind leicht von dem hier entwickelten abzugrenzen und weisen verschiedene Nachteile, wie einen komplexen Aufbau, eine geringe zeitliche Auflösung oder mangelnde Selektivität auf (siehe Kapitel 2.2.4). Jedoch existiert bereits ein Gerät, das von der Firma Horiba auf den Markt gebracht wurde und ebenfalls Schwefel zu SO₂ oxidiert und mittels Fluoreszenzspektroskopie nachweist. Es handelt sich um das Gerät „MEXA-1170SX“. Dieses eignet sich laut Hersteller auch zur Ölverbrauchsmessung, weshalb hier näher darauf eingegangen und die Unterschiede zu dem in dieser Arbeit entwickelten Messgerät aufgezeigt werden sollen:

Das Messgerät der Firma Horiba besitzt zwei Hochtemperaturöfen, mit deren Hilfe erfasster Schwefel thermisch zu Schwefeldioxid oxidiert wird. Anschließend wird dieses mit dem Licht einer UV-Lampe bestrahlt und so zur Fluoreszenz angeregt, welche dann mit einem Fotomultiplier detektiert wird. Durch die variable Verwendung der Öfen zur Oxidation schwefelhaltiger Verbindungen gibt Horiba drei Nachweismethoden für das Gerät an. Ohne Verwendung der Öfen wird nur das bereits im Abgas vorhandene Schwefeldioxid gemessen. Im sogenannten TS „total sulfur“-Betrieb wird das Gas durch die Öfen geleitet, so dass aller Schwefel zu SO₂ oxidiert und anschließend nachgewiesen wird. Ein dritter Betriebsmodus wird schließlich TRS „total reduced sulfur“ genannt. Dieser besteht im Wesentlichen aus der Subtraktion der Messwerte ohne Verwendung der Öfen von jenen im „total sulfur“-Betrieb. Daraus erhält man die Konzentration allen Schwefels, welcher nicht als SO₂ vorliegt. Um Querempfindlichkeiten dieses Nachweisverfahrens, insbesondere zu NO, zu vermindern, wird das Gas mit Ozon versetzt und erwärmt, so dass das NO zu NO₂ oxidiert wird, welches die Messung nicht mehr stören soll.

Das Gerät zeichnet sich durch einen robusten Aufbau, eine einfache Bedienung und ausreichend kompakte Abmessungen aus. Trotzdem weist auch dieses Messgerät einige

entscheidende Nachteile beim Einsatz zur Ölverbrauchsmessung auf, welche viel Raum für weitere Verbesserungen lassen:

1. Wie bereits in Kap. 4.4 beschrieben wurde, ist der Einsatz eines Hochtemperaturofens zur Oxidation der schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffe teilweise problematisch. Insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise nur schwer vollständig zu oxidieren. Ein weiterer Nachteil ist die lange Aufheizdauer. Diese beträgt beispielsweise acht Stunden bei ausgeschaltetem Gerät und immer noch drei Stunden beim Start aus dem Standby-Modus.
2. Während der eben genannte Punkt für den Benutzer sicherlich einen unangenehmen Umstand bedeutet, schränkt er die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems nicht ein. Deutlicher machen sich dagegen die Beschränkungen der Nachweisempfindlichkeit bemerkbar. Im TS-Modus beträgt der kleinste Messbereich 0–5 ppm. Das Untergrundrauschen und die Messunsicherheit vom Hersteller mit jeweils $\pm 1\%$ des maximalen Skalenwertes spezifiziert.⁽⁵¹⁾ Dies entspricht einem Rauschen von 50 ppb und einer Messunsicherheit von ± 50 ppb. Bei einem zugrundeliegenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis von mindestens 2 errechnet sich hieraus eine untere Nachweisgrenze von 100 ppb, was dem Doppelten der von BMW geforderten Nachweisgrenze von 50 ppb entspricht!
3. Die vergleichsweise geringe Nachweisempfindlichkeit schränkt die Anwendbarkeit dieses Gerätes sicherlich ein. Vor allem bei zukünftigen Motoren mit noch geringeren Ölverbräuchen und Ölen mit geringerem Schwefelanteil könnte diese Einschränkung immer deutlicher zum Tragen kommen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen lag die SO₂-Konzentration im Abgas jedoch zwischen 350 und 630 ppb und damit durchaus im nachweisbaren Bereich. Feine Unterscheidungen des Ölverbrauchs, wie beispielsweise die beobachtete Auswirkung eines Ölwechsels, wären so aber nicht beobachtbar. Ein noch gravierenderes Problem beim Versuch einer Ölverbrauchsmessung mit dem von Horiba entwickelten Gerät sollte jedoch die geringe Selektivität der Messung, insbesondere die Querempfindlichkeit zu NO, sein. Der Hersteller spezifiziert diese Querempfindlichkeit wie folgt:

Eine Konzentration bis zu 1000 ppm NO erzeugt ein SO₂-Signal von weniger als 0,5 ppm.

Eine Konzentration bis zu 2000 ppm NO erzeugt ein SO₂-Signal von weniger als 10 ppm.⁽⁵¹⁾

Betrachtet man Abb. 8.11, so wird deutlich, dass bei allen Motorbetriebspunkten NO-Konzentrationen zwischen 1800 und 4200 ppm im Abgas vorhanden waren. Nach der spezifizierten Querempfindlichkeit würde dies durchgehend falsch angezeigten SO₂-Konzentrationen von mehreren ppm und damit einem Vielfachen des eigentlichen Messwertes entsprechen. Dies ist weitgehend ein Ausschlusskriterium für den Einsatz des Gerätes zur Ölverbrauchsmessung. Die mangelnde Selektivität des Messverfahrens und damit insbesondere die ungenügende Unterdrückung der NO-Querempfindlichkeit sind wohl die größten Unzulänglichkeiten beim Versuch, den Motorölverbrauch zu messen. Somit scheint das Gerät der Firma Horiba eher geeignet, Abgase mit hohem Schwefelgehalt, wie z. B. von Dieselmotoren oder Kraftwerken, zu messen als den Motorölverbrauch zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit entwickelte Apparatur weist gegenüber dem von Horiba vertriebenen Gerät einige entscheidende Vorteile auf:

1. Die Vorzüge der Entladungszelle gegenüber der thermischen Oxidation, wie bessere Oxidationsleistung, geringere Wärmeabstrahlung und geringerer Energiebedarf, wurden bereits angesprochen. Da die Entladungszelle zudem keine lange Aufheizzeit benötigt, beträgt die Startzeit des neu entwickelten Messgerätes maximal 30 Minuten gegenüber mehreren Stunden des von Horiba vertriebenen Gerätes. Dabei sind die von Horiba beworbenen verschiedenen Einsatzmöglichkeiten (SO₂-, TRS- und TS-Messung) ohne Weiteres auch mit dem neu entwickelten Gerät realisierbar, indem die Entladungszelle entsprechend ein- oder ausgeschaltet wird.
2. Des Weiteren ist die sensitive Detektion des SO₂ mittels Fluoreszenz entscheidend. Während bei der neu entwickelten Apparatur die Selektion über den lichtstarken Anregungslaser und insbesondere die beiden unterschiedlichen verwendeten Wellenlängen geschieht, bedient sich das Horiba-Gerät einer breitbandigen UV-Lampe, der mehrere Bandpassfilter vorgeschaltet sind. Ebenso wird das

Fluoreszenzlicht durch einige Filter geleitet, um so die Selektivität zu steigern.⁽⁵²⁾ Die statt des Lasers verwendete Lampe bedingt natürlich ein deutlich schwächeres Anregungslicht und einen teilweisen Verlust des Fluoreszenzlichtes durch die Kantenfilter, was sich negativ auf die Empfindlichkeit auswirkt und so zu den oben beschriebenen Werten führt. Mit der neu entwickelten Apparatur sind dagegen SO₂-Konzentrationen von bis zu 10 ppb problemlos und mit guter Reproduzierbarkeit nachweisbar. Das Signalrauschen beträgt hier nur etwa 5 ppb. Damit besitzt das neue Geräte eine 10-mal größere Empfindlichkeit beim SO₂-Nachweis als der kommerziell erhältliche Konkurrent.

3. Zuletzt stellt vor allem die selektive Detektion des SO₂ mittels Fluoreszenz eine große Herausforderung dar. Eine solch hohe Selektivität, wie sie der Einsatz der beiden verschiedenen Wellenlängen des Anregungslasers erlaubt, kann nicht annähernd durch den Einsatz einer Lampe in Verbindung mit Kantenfiltern erreicht werden. Auf dem Fluoreszenznachweis basierend, ergibt sich für das Horiba-Gerät ebenfalls die Querempfindlichkeit zu NO. Hier wird versucht, das NO nicht in das Fluoreszenzspektrometer gelangen zu lassen. Zu diesem Zweck wird dem Probengas Ozon beigemischt und das Gas durch den zweiten Ofen geleitet, um das vorhandene NO zu NO₂ zu oxidieren und so aus dem Gasgemisch zu entfernen. Der Erfolg dieses Verfahrens muss jedoch bezweifelt werden. Nach Berichten von Mitarbeitern der BMW-Group konnte festgestellt werden, dass sich bei konstantem SO₂-Gehalt im Gas die gemessenen SO₂-Konzentrationen bei hohen NO-Gehalten verändern und so falsche Konzentrationen gemessen wurden.⁽⁵²⁾ Warum dies so ist, zeigt Abb. 6.26. Hier ist klar zu erkennen, dass auch NO₂-Fluoreszenzsignale im selben Wellenlängenbereich wie SO₂ erzeugt, da es nach Absorption eines UV-Photons dissoziiert und so aus NO₂ wieder NO freigesetzt wird. Eine Unterdrückung der Querempfindlichkeit ist so nur bedingt möglich, was sich auch in den hohen spezifizierten SO₂-Signalen des Horiba-Gerätes in Anwesenheit von NO zeigt. In dieser Arbeit wurde jedoch ein anderer Ansatz gewählt und das NO-Signal über die Fluoreszenzlebensdauer isoliert und so kompensiert. Dadurch wurde eine viel bessere Unterdrückung der Querempfindlichkeit erreicht. Die Anwesenheit von 2000 ppm NO erzeugt hier ein SO₂-Signal von maximal 10 ppb, was einer um den Faktor 1000 besseren Selektivität gegenüber NO, verglichen mit dem kommerziell erhältlichen Gerät, entspricht!

Die Betrachtungen zeigen, dass selbst Messverfahren, die auf den gleichen physikalischen Prozessen beruhen, je nach Aufbau und Auslegung stark unterschiedliche Vor- und Nachteile liefern können. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren bietet vor allem durch seine hochselektive Anregung, die direkte und höchst effektive Unterdrückung der NO-Querempfindlichkeit und die sehr sensitive Detektion bis in den unteren ppb-Bereich eine bisher unerreichte Kombination von Selektivität und Nachweisempfindlichkeit, welche es von allen anderen Verfahren einschließlich dem Fluoreszenznachweis der Firma Horiba positiv abhebt.

10 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund immer strengerer Abgasgrenzwerte und Umweltschutzaufgaben bewegen sich die Entwicklungsingenieure bei der Auslegung neuer Motoren im Spannungsfeld zwischen möglichst geringem Schadstoffausstoß und Kraftstoffverbrauch einerseits und hoher Zuverlässigkeit, Wartungsfreundlichkeit und Langlebigkeit andererseits. Die genaue Kenntnis des Motorölverbrauchs bei verschiedensten Betriebspunkten ist ein unverzichtbares Hilfsmittel zur Erreichung dieser Ziele. Anzahl und Spannung der Kolbenringe oder Art und Stärke der Hohnung der Zylinderwand sind nur einige Parameter, die das Verhalten des Motors entscheidend beeinflussen und bei deren Optimierung die Kenntnis des Ölverbrauchs eine große Rolle spielt. Nicht zuletzt die vielen, sehr unterschiedlichen derzeit verwendeten Ansätze mit dem Ziel der schnellen und genauen Messung des Motorölverbrauchs zeigen, dass es sich hier um eine sehr anspruchsvolle analytische Aufgabenstellung handelt, zu deren Lösung sich bis heute kein Messverfahren als zufriedenstellender Standard etablieren konnte. Als Gründe hierfür sind vor allem die geringen zu messenden Konzentrationen sowie das vielfältige Stoffgemisch des emittierten Motoröls in der sehr komplexen Matrix des Motorabgases zu nennen. Ziel dieser Arbeit war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem der Motorölverbrauch schnell und genau gemessen werden kann und welches im Gegensatz zur Pyren-Methode bei allen Motorbetriebspunkten einsetzbar ist. Als Basis sollte der im Motoröl enthaltene Schwefel als Tracer verwendet und nachgewiesen werden.

Im ersten der drei großen Abschnitte dieser Arbeit wurden zahlreiche Laborversuche durchgeführt, um die Oxidation verschiedenster Schwefelverbindungen zu Schwefeldioxid zu untersuchen und die Verwendbarkeit der Entladungszelle gegenüber einem herkömmlichen Ofen zu verifizieren.

Nach dem erfolgreichen Abschluss dieser Messungen und der Etablierung der Entladungszelle als innovativer Weg zur Totaloxidation der Abgase wurde im zweiten Abschnitt eine Methode gesucht, das Schwefeldioxid in der komplexen Matrix des Abgases hochsensitiv und ohne Querempfindlichkeiten nachzuweisen. Dies gelang durch den Einsatz der selektiven laserinduzierten Fluoreszenz mit gleichzeitiger Unterdrückung des NO-Signals.

Im letzten Teil wurde die neu entwickelte Methode, welche zuvor im Labor alle Tests erfolgreich bestanden hatte, als Basis verwendet, um ein mobiles Prototypengerät für den Einsatz am Motorprüfstand aufzubauen. Die erfolgreiche Messung des Ölverbrauchs am realen Motor in zahlreichen Prüfstandsläufen komplettiert diese Arbeit und zeigt gleichzeitig, dass das gesteckte Ziel erreicht werden konnte. So wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, den Motorölverbrauch in allen Betriebspunkten schnell und exakt zu bestimmen.

Im Einzelnen wurden folgende Resultate erzielt:

- **Totaloxidation der Schwefelkomponenten**

Die Totaloxidation des Schwefels im Abgas zu Schwefeldioxid stellt einen entscheidenden Schritt für die Anwendung der Methode zur Ölverbrauchsmessung dar. Wie bereits geschrieben, wurde bei den literaturbekannten Verfahren ein Hochtemperaturofen zur thermischen Oxidation des Schwefels eingesetzt. In zahlreichen vergleichenden Versuchen unter kontrollierten Laborbedingungen wurde die Möglichkeit der Oxidation mittels eines nichtthermischen Plasmas ebenso untersucht wie die bewährte thermische Oxidation. Die völlig neue Herangehensweise der Oxidation im Plasma erwies sich dabei nicht nur aus mechanischer Sicht als vorteilhaft, sondern stellte auch ihre Überlegenheit bei der Oxidationsleistung unter Beweis. Insbesondere wurde dies bei der Oxidation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen deutlich, welche auf thermischem Wege nur schwer bzw. nicht vollständig oxidierbar sind, durch das Plasma jedoch bereits bei geringen Stromstärken vollständig abgebaut werden. Diese stellen jedoch nur eine von insgesamt sieben untersuchten Stoffklassen schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe dar. Alle Verbindungen konnten dabei im Plasma vollständig zu SO_2 oxidiert werden. Dadurch wurde die erste zentrale Problemstellung der SO_2 -Methode durch den Einsatz neuer innovativer Methoden zufriedenstellend gelöst und so eine wichtige Voraussetzung für die weitere Entwicklung eines entsprechenden Messgerätes geschaffen.

- **Hochsensitive Detektion von Schwefeldioxid**

Die hochsensitive Detektion des gebildeten Schwefeldioxids stellt eine besondere Herausforderung dar, da im Abgas eine Vielzahl von Verbindungen, welche die Messung stören könnten, in sehr hohen Konzentrationen vorhanden ist. Zunächst wurde versucht, das SO_2 mittels Multiphotonenionisation und Flugzeitmassenspektrometrie zu detektieren. Während dies für SO_2 alleine noch sehr gut gelang, stellte sich der Nachweis in Kombination

mit der Entladungszelle als undurchführbar heraus, da eine Querempfindlichkeit zum ebenfalls gebildeten Ozon die Messung unmöglich machte.

Im Anschluss an diese Versuche wurde eine Detektion mittels laserinduzierter Fluoreszenz untersucht. Die literaturbekannte hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode für Schwefeldioxid wurde im Laborversuch mit einer Nachweisgrenze von 10 ppb bestätigt. Darauf aufbauend konnten die Selektivität sowie die zeitliche Auflösung durch eine Reihe von Entwicklungsschritten stark gesteigert werden. Der Einsatz eines abstimmbaren Lasersystems zur hochselektiven Anregung des Gasgemisches erlaubte es, durch den Einsatz zweier unterschiedlicher Wellenlängen ein Verfahren zu entwickeln, das die Messung unempfindlich gegenüber fast allen anderen vorliegenden Stoffen bzw. deren Fluoreszenzverhalten macht. Weiterhin gelang durch die Ausnutzung unterschiedlicher Fluoreszenzlebensdauern die Elimination der immer noch bestehenden Querempfindlichkeit zu Stickstoffmonoxid. Letztgenanntes Verfahren wurde komplett neu entwickelt und findet nach derzeitigem Kenntnisstand in keinem bisher bekannten Gerät zur Fluoreszenzdetektion von Schwefeldioxid Anwendung. Weiterhin gelang es durch die kontinuierliche Verbesserung der Entladungszelle und die Einführung eines neuen Designs, die negativen Begleiterscheinungen, allen voran die deutlichen Verschleppungseffekte, zu beseitigen. Durch die Einschränkung des Kontakts zwischen dem Gas und der Wolframelektrode konnte die zeitliche Auflösung der Messungen mit der Zelle stark gesteigert werden und liegt jetzt im Bereich weniger Sekunden. Weiterhin garantierte ein lückenlos beheizter Gaseinlass eine verlustfreie Detektion des gebildeten Schwefeldioxids.

In ausführlichen Messreihen unter kontrollierten Laborbedingungen konnten alle genannten Fortschritte verifiziert werden. So wurde sichergestellt, dass ein Messsystem geschaffen wurde, mit dem es möglich ist, unterschiedliche Schwefelkohlenwasserstoffe in Konzentrationen ab 10 ppb vollständig zu SO₂ zu oxidieren und mit hoher zeitlicher Auflösung nachzuweisen. Zahlreiche Versuche zum Ausschluss möglicher Querempfindlichkeiten zu den bekannten Abgasbestandteilen rundeten die Labormessungen ab.

- **Messungen am Motorprüfstand**

Im dritten Abschnitt dieser Arbeit wurde, basierend auf der verwendeten Versuchsanlage, ein mobiles Prototypengerät entwickelt, welches transportabel ist und so Messungen am Motorprüfstand erlaubt. Dazu wurde ein spezieller, aktiv gepumpter, zweistufiger Gaseinlass

mit Frischluftzufuhr entwickelt, um den hohen Anforderungen des heißen, partikelhaltigen und sauerstoffarmen Motorabgases an die Apparatur gerecht zu werden. Abschließende Messungen zeigten, dass das mobile Gerät die gleichen Ergebnisse liefert wie zuvor die Laborversuche.

Mit diesem Prototyp wurden Messungen zum Ölverbrauch an einem 6-Zylinder-Ottomotor durchgeführt, bei denen das Messgerät seine hohe Zuverlässigkeit und Genauigkeit auch unter realen Bedingungen unter Beweis stellen konnte. Sowohl die aus den Laborversuchen bekannte Nachweisempfindlichkeit als auch die hohe Selektivität ohne störende Querempfindlichkeiten konnten auch am Motorprüfstand bestätigt werden. Wellenlängenscans des Abgases illustrierten die effektive Funktion der Entladungszelle ebenso wie das Fehlen möglicher störender Fremdfluoreszenzsignale. Durch eine Wiederfindungsmessung konnte gezeigt werden, dass aller vom Motor emittierter Schwefel nachgewiesen wird. Schließlich wurde ein Kennfeld mit 13 Punkten, Drehzahlen von 1500–4000 U/min und Lasten zwischen 33 Nm und Volllast aufgenommen und in allen Punkten der Ölverbrauch gemessen. Es stellte sich heraus, dass alle Ölverbräuche plausibel erscheinen und auch bei hohen Abgastemperaturen, bei welchen ein Einsatz der Pyren-Methode nicht mehr möglich ist, aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden. In mehreren Vergleichsmessungen am Motor stellte das entwickelte Messverfahren nochmals sein Potential unter Beweis, da sich alle Messergebnisse mit einer Abweichung von lediglich 2–4 % reproduzieren ließen. Durch diese verlässliche und hochgenaue Messung war es sogar möglich, die Auswirkung eines Ölwechsels auf den Motorölverbrauch zu erkennen.

- **Fazit**

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein Nachweisverfahren zur Ölverbrauchsmessung an Verbrennungsmotoren zu entwickeln, welches präzise und verlässliche Ergebnisse liefert und die Schwächen der Pyren-Methode überwinden kann, so dass eine Bestimmung des Ölverbrauchs bei allen Betriebspunkten möglich wird.

Dieses Ziel konnte in vollem Umfang erreicht werden. Es steht nun der Prototyp eines Messgerätes zur Verfügung, welches es erlaubt, innerhalb von wenigen Stunden Ölverbrauchsmessungen für ein komplettes Kennfeld ohne Einschränkungen durchzuführen. Die Methode wurde im Labor und am Motor erfolgreich getestet, ist verlässlich, genau und kann ohne Einschränkungen verwendet werden.

11 Ausblick

Im letzten Kapitel dieser Arbeit sollen noch einige Anregungen gegeben werden, wie diese Art der Ölverbrauchsmessung weiterentwickelt werden könnte, und es soll aufgezeigt werden, wo künftige Herausforderungen auf diesem Gebiet liegen mögen.

- **Lasersystem**

Einen wichtigen Punkt mit Raum für Verbesserungen stellt das verwendete Lasersystem dar. Der Farbstofflaser besitzt zwar den Vorteil, sehr schmalbandiges Laserlicht zu emittieren, benötigt jedoch einen hohen Wartungs- und Justieraufwand. So muss bei der verwendeten Wellenlänge bereits nach einer Betriebszeit von nur 10 Stunden der Farbstoff erneuert werden, was einen hohen zeitlichen Aufwand bedeutet, Fachwissen voraussetzt und den Umgang mit giftigen Lösungsmitteln erfordert. Weiterhin ist vor und – z. B. bei starken Temperaturschwankungen – teilweise auch während der Messung eine komplexe Justierung des Lasers notwendig. Dies alles macht den Farbstofflaser ungeeignet für die Anwendung in einem robusten und wartungsarmen Messgerät, welches mit geringem Schulungsaufwand vom Bedienpersonal eines Motorprüfstandes benutzt werden soll.

Hier bietet sich die Anwendung eines kompakten OPO-Systems an. Dieses ist im täglichen Betrieb praktisch wartungsfrei. Außerdem kann solch ein System deutlich kompakter gebaut werden, was dem Gesamtgewicht und der Größe des mobilen Messsystems sehr zugutekäme (vgl. Abb. 7.5). Die größere Bandbreite des emittierten Lichtes würde dank der erarbeiteten NO-Korrektur kein Problem darstellen. Der Einbau solch eines kompakten Lasersystems der Firma Innolas ist bereits geplant, und der Laser befindet sich im Aufbau, so dass mit einer baldigen Realisierung dieser Verbesserung zu rechnen ist.

- **Verbesserung des Aufbaus**

Da es sich bei dem verwendeten Gerät um einen ersten Prototyp handelt, bleibt hier selbstverständlich noch Raum für eine Verbesserung des Geräteaufbaus. Ziel sollte es sein, kompaktere Abmessungen zu realisieren, indem die Raumaufteilung im Inneren des Aufbaus optimiert wird. Eine Unterbringung aller relevanten Komponenten inklusive des Lasersystems

innerhalb der Abmessungen des Rahmengerüsts scheint hierbei eine realistische Zielsetzung zu sein.

- **Erarbeitung einer verbesserten Bediensoftware**

Für den Einsatz des Messgerätes als Standardmethode am Motorprüfstand ist eine einfach und komfortabel zu bedienende Software Voraussetzung. Bei dem derzeitigen Prototypen wird eine Software auf LabView-Basis verwendet, welche, dem Entwicklungscharakter Rechnung tragend, vielfältige Einstellmöglichkeiten bietet, jedoch auch ein hohes Fachwissen bei der Bedienung erfordert und lediglich die Fluoreszenzintensitäten als Messergebnis ausgibt, welche dann extern in die Motorölverbräuche umgerechnet werden müssen.

Für die weitere Standardisierung der Messmethode ist eine vereinfachte Bedienung obligatorisch. Somit wäre die Erarbeitung einer verbesserten Software für die Bedienung der Apparatur wünschenswert. Ziele wären hier vor allem, eine automatisierte Kalibrationsroutine und die selbstständige Berechnung des Motorölverbrauchs aus den Messdaten zu implementieren. Dies würde es gestatten, die Messungen weitgehend automatisiert durchzuführen und sofort den Ölverbrauch in g/h als Ergebnis zu erhalten. Damit könnte das Verfahren auch von weniger qualifizierten Personen im Routinebetrieb eingesetzt werden.

- **Messungen von Aerosolen und Partikeln im Abgas**

Die in Abschnitt 8.2. dargestellten Ergebnisse lassen die Vermutung zu, dass auch Partikel im Plasma vollständig oxidiert werden, aber ohne die Entladungszelle in die Fluoreszenzapparatur gelangen und so zu einem erhöhten Signal aufgrund von Streulicht führen.

Eine genauere Untersuchung dieser Hypothese erscheint sehr interessant. Sollte sich dieser Verdacht bestätigen, würden sich hieraus viele weitere Anwendungsbereiche der entwickelten Apparatur ergeben. Einerseits könnte über die Streulichtintensität eine Partikelmessung des Abgases erfolgen, was insbesondere vor dem Hintergrund kommender Abgasnormen von großem Interesse ist. Andererseits würde es die Entladungszelle erlauben, auch den Ölverbrauch in Situationen zu messen, in welchen das Öl zu einem großen Teil in Partikel- oder Aerosolform emittiert wird. Dies ist mit den bisherigen Messverfahren nicht möglich und würde es beispielsweise erlauben, den Ölverbrauch von Turboladern z. B. in Abhängigkeit von deren Drehzahl zu untersuchen. Es wäre daher sehr lohnend, weitere Untersuchungen mit

partikelhaltigen Gasen durchzuführen und den Einfluss des nichtthermischen Plasmas auf die Aerosole genauer zu charakterisieren.

- **Schlussbemerkung**

In dieser Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, um den Motorölverbrauch schnell, genau und reproduzierbar zu messen. Mit den entsprechenden Verbesserungen scheint es möglich, die Prototypenapparatur zur Serienreife zu bringen und so ein neues Messgerät zur Verfügung zu stellen, welches auf diese spezielle analytische Fragestellung der Ölverbrauchsmessung zugeschnitten ist und möglicherweise auch Ölemissionen in Aerosolform messen kann. Damit könnte den Ingenieuren ein wertvolles Instrument für künftige Motorentwicklungen an die Hand gegeben werden.

In Zeiten immer höherer Technisierung unserer Gesellschaft kommt dem Umweltschutz und der Nachhaltigkeit technischer Entwicklungen eine immer größere Bedeutung zu, um unseren Lebensstandard auch zukünftigen Generationen ermöglichen zu können. Mit dieser Arbeit konnte ein kleiner, aber beachtenswerter Beitrag zur Verwirklichung umweltfreundlicherer Motoren und Antriebskonzepte und damit der Entwicklung einer nachhaltigen Mobilität geleistet werden.

12 Abkürzungsverzeichnis

Vol.-%	Volumenprozent
μJ	Mikrojoule (10^{-6} Joule)
A	Ampere (Einheit der Stromstärke)
amu	englisch: atomic mass unit (Atomare Masseneinheit)
arb.u.	englisch: arbitrary unit (willkürliche Einheit)
ccm	Kubikzentimeter
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COS	Carbonylsulfid
DBT	Dibenzothiophen
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
et al.	lateinisch: et alii (und andere)
g/h	Gramm pro Stunde
g/mol	Gramm pro Mol (molare Masse)
Gew.-%	Gewichtsprozent
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HC	englisch: Hydrocarbons (Kohlenwasserstoffe)
HOMO	englisch: highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HTO	Tritiumhydrogenoxid (Wasser mit einem Tritiumatom)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Kfz.	Kraftfahrzeug
LUMO	englisch: lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung (eines Ions)
m ³ /h	Kubikmeter pro Stunde
mA	Milliampere (10^{-3} Ampere)

MCP	Multikanalplatten (Detektor)
mJ	Millijoule (10^{-3} Joule)
MPI	Multiphotonenionisation
MS	Massenspektrometer
NDIR	nicht dispersive Infrarot (Spektroskopie)
Nd-YAG	Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Kristall im Festkörperlaser)
Nm	Newtonmeter (Einheit des Drehmoments)
nm	Nanometer (10^{-9} Meter)
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Summe aller Stickstoffoxide
ns	Nanosekunde (10^{-9} Sekunden)
OPO	Optischer parametrischer Oszillator
ppb	englisch: parts per billion (Verhältnis 1:10 ⁹)
ppbm	englisch: parts per billion mass (Massenverhältnis 1:10 ⁹)
ppbv	englisch: parts per billion volume (Volumenverhältnis 1:10 ⁹)
ppm	englisch: parts per million (Verhältnis 1:10 ⁶)
ppmm	englisch: parts per million mass (Massenverhältnis 1:10 ⁶)
ppmv	englisch: parts per million volume (Volumenverhältnis 1:10 ⁶)
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REMPI	resonante Multiphotonenionisation
ROZ	Researched Oktanzahl (erforschte Oktanzahl eines Kraftstoffs)
S/N	englisch: Signal / Noise (Signal zu Rausch Verhältnis)
SLIF	selektive laserinduzierte Fluoreszenz
SO ₂	Schwefeldioxid
T2O	Ditritiumoxid (überschweres Wasser)
TDLAS	englisch: tunable Diodelaser Absorption Spectroscopy (durchstimbare Diodenlaser Absorptionsspektroskopie)
TOF	englisch: time of flight (Frugzeit(massenspektrometrie))
U/min	Umdrehungen pro Minute (Einheit der Drehzahl)
UV	Ultraviolett
V	Volt (Einheit der elektrischen Spannung)
Vs	Voltsekunden (Einheit des integrierten Detektorsignals)

13 Literaturverzeichnis

1. Winiwarter, V., *Umweltgeschichte. Eine Einführung*. Stuttgart : UTB/ Böhlaus, **2007**
2. Gieshoff, J., *Der Autoabgaskatalysator: Allgemeine Grundlagen*, Expert Verlag, **2000**, 612
3. Püffel, P., *Resonante Lasermassenspektrometrie zum Spurennachweis von Ölbestandteilen in Abgasen von Verbrennungsmotoren*. Herbert Utz Verlag, München, **1998**
4. Sellmeier, S., *Spurenanalytik mit resonanter Lasermassenspektrometrie: Tracerbasierte online Messung des Ölverbrauchs von Benzinmotoren*. München, **2007**
5. van Basshuysen, R.; Schäfer, F., *Handbuch Verbrennungsmotor*, Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig/Wiesbaden, **2002**
6. Hill, S. H.; Sytsma, S. J., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1991**, 910743
7. De Petris, C.; Giglio, V.; Police, G., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1996**, 961216, SP-1182
8. Merksiz, J., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1996**, 960319, SP-1159
9. Norris, M. G.; Hochgreb, S., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1996**, 960069
10. Cooke, V. B., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1990**, 900814
11. Graf, F.; Köck, K., *MTZ*, **1995**, 56, p. 424
12. Tribologie Messtechnik GmbH, *Technical Information*. **1993**
13. Mayer, W. J.; Krause, D. P.; Moore, C. P.; Murpy, C. B., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1970**, 700055
14. Zellbeck, H.; Bergmann, M.; Rothig, J.; Seibold, J.; Zeuner, A., *TriboTest*, **2000**, 6(3), pp. 251-265
15. Evans, R., *Int. Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **1973**, 24(1), pp. 19-27
16. Lee, P. S.; Vitale, J. A. Jr; Majkowski, R. F., *U.S. Patent: US5445964 A*, **1995**
17. Püffel, P.; Thiel, W.; Frey, R.; Boesl, U., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1998**, 982438, pp. 1-7
18. Püffel, P.; Boesl, U., *VDI Berichte*, **1999**, 1470, pp. 215-230
19. Weishäupl, R., *Prüstandtaugliche Lasermassenspektrometrie von Abgasinhaltsstoffen an Otto- und Dieselmotoren*, Herbert Utz Verlag, München, **2003**
20. Matz, G.; Walte, A.; Münchmeyer, W., *Engine Emissions and Emissions Measurement*, SAE, Warrendale **1996**, SP-1161, pp. 175-179
21. **Gohl, M.**, *Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg*. Nr. 1024, VDI-Verlag Fortschr. Ber., **2004**, Bd. 8

22. Smith, A. P.; Pickford, C. J., *UK Patent: GB 2350888 A*, **1999**
23. Hori, S.; Sato, T.; Abe, T., *SAE Tech. Notes*, **1991**, 4-12-2-78
24. Carduner, K. R.; Colvin, A. D.; Leong, D. Y.; Schuetzle, D.; Mackay, G. I., *Measurement of Atmospheric Gases*. SPIE, **1991**, 1433, p. 190
25. Butler, J. W.; Korniski, T. J.; Colvin, A. D.; H., Jary, E., *SAE Tech. Paper Ser.*, **1987**, 871913
26. MEXA-1170SX. [Online] Horiba, **2011**, <http://www.horiba.com/de/automotive-test-systems/products/emission-measurement-systems/analytical-systems/standard-emissions/details/mexa-1170sx-848/>
27. Kummer, W.; Böger, H.; Stendel, D.; Schäringer, P., *Ger. Patent: DE 102004053430*, **2004**
28. Jarrige, J.; Vervisch, P., *Plasma Chem Plasma Process*, **2007**, 27, pp. 241-255
29. Penetrante, B. M.; Hsiao, M. C.; Bradsley, J. N.; Merritt, B. T.; Vogtlin, G. E.; Kuthi, A.; Burkhardt, C. P.; Bayless, J. R., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, 6, pp. 251-259
30. Clothiaux, E. J.; Koropchak, J. A.; Moore, R. R., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **1984**, 4, pp. 15-20
31. Drost, H., *Plasmachemie*. Monographie-Akademie-Verlag, Berlin, **1978**
32. Boesl, U., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, pp. 2949-2962
33. Wiley, W. C.; McLaren, I. H., *Rev. Sci. Instrum.*, **1955**, 26, p. 1150
34. Zhang, L.; Pei, L.; Dai, J.; Zhang, T.; Chen, C.; Yu, S.; Ma, X., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 259, pp. 403-407
35. Brand, J. C. D.; Srikameswaran, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, 15, p. 130
36. Becker, S.; Braatz, C.; Lindner, J.; Tiemann, E., *Chem. Phys.*, **1995**, 196, pp. 275-291
37. Hamada, Y.; Merer, A.J., *Can. J. Phys.*, **1974**, 53, p. 1443
38. Bacis, R.; Bouvier, A. J.; Flaud, J. M., *Spectrochimica Acta Part A*, **1998**, 54, pp. 17-34
39. Mettee, H. D., *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, pp. 1784-1793
40. Ahmed, S. M.; Kumar, V., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1992**, 47, pp. 359-373
41. Schwarz, F. P.; Okabe, H.; Whittaker, J. K., *Anal. Chem.*, **1974**, 46, pp. 1024-1028
42. Matsumi, Y.; Shigemori, H.; Takahashi, K., *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, pp. 3177-3185
43. Ebata, T.; Nakazawa, O.; Ito, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 143, pp. 31-37
44. Robert Bosch GmbH, *Ottomotor-Management 3. Auflage.*, Friedrich Vieweg Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig / Weisbaden , **2005**
45. Luke, W. T., *Journal of Geophysical Research*, **1997**, 102, pp. 16255-16265

46. Clark, A.; Ledingham, K. W. D.; Marshall, A; Sander, J; Singhal, R. P., *The Analyst*, **1993**, *18*, pp. 601-607
47. Im, H. S.; Bernstein, E. R., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, pp. 7565-7572
48. Gadd, G. E.; Slinger, T. G., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, pp. 2194-2202
49. Berlman, I. B., *Handbook of Fluorescence Spectra*, Academic Press, New York, **1971**
50. Björseth, A., Dennis, A. J. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effects*, Batelle, Columbus (OH), **1980**
51. Horiba, *Handbuch des Messgerätes MX1170-SX*.
52. Hartmann, M., *Mündlicher Bericht*. BMW Group, **2010**
53. Scientific Instruments GmbH, [Online] **2011**,
http://www.si-gmbh.de/produktimg/Web_TOF.JPG.

14 Anhang

Technische Skizzen der Fluoreszenzapparatur, sowie der Entladungszelle:

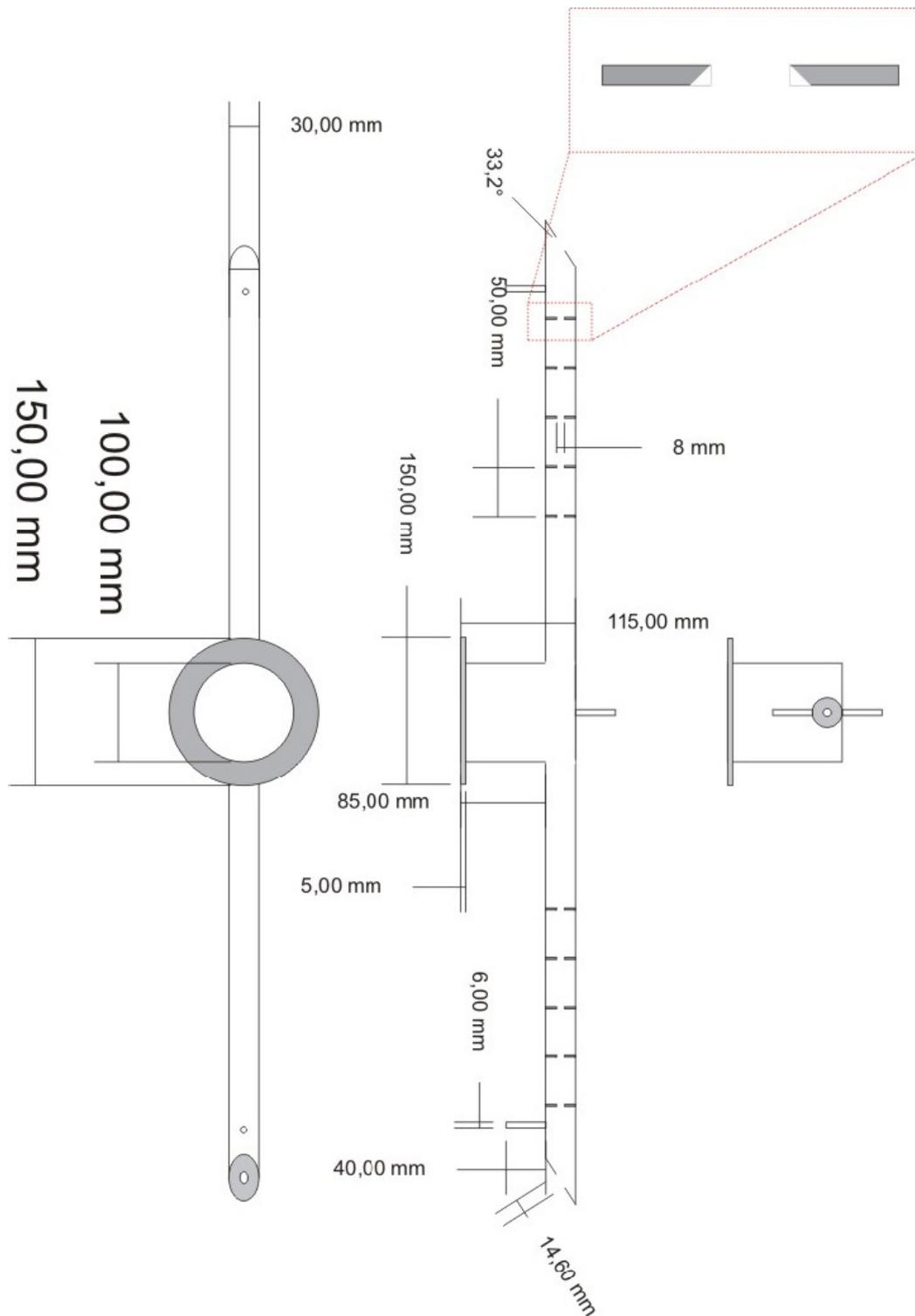


Abb. 14.1: Konstruktionszeichnung der Fluoreszenzzelle

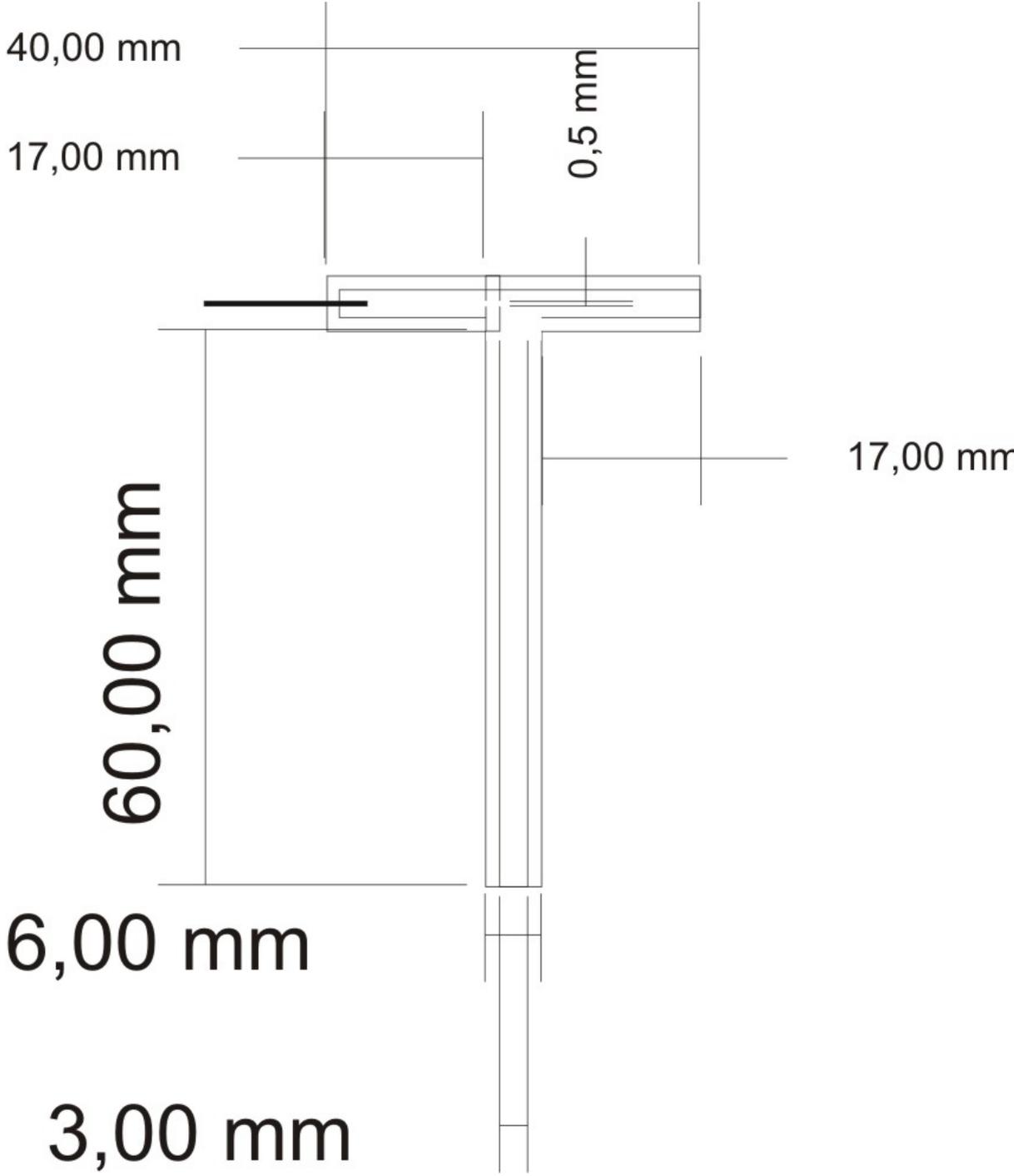


Abb. 14.2: Konstruktionsskizze der Entladungszelle