

Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik
der Technischen Universität München

**Mikrostruktur ultrafeiner Aerosolpartikel
und
Photoakustische Detektion von Rußaerosolen**

Lutz Krämer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. (komm.) Dr. Walter Nitsch, em.

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (RO) Antonius Kettrup

Die Dissertation wurde am 08.06.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 06.08.2001 angenommen.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Krämer, L., Bozoki, Z. and Niessner, R. (2001) Characterisation of a mobile photoacoustic sensor for atmospheric black carbon monitoring. *Anal. Sci.*, im Druck.

Mikhailov, E. F., Vlasenko, S. S. and Krämer, L., Niessner, R. (2001) Interaction of Soot Aerosol Particles with Water Droplets: Influence of Surface Hydrophilicity. *J. Aerosol Sci.*, im Druck.

Krämer, L., Pöschl, U. and Nießner, R. (2000) Microstructural rearrangement of sodium chloride condensation aerosol particles on interaction with water vapor. *J. Aerosol Sci.* **31**, 673-684.

Zum Photoakustischen Rußsensor existiert das Gebrauchsmuster 200 17 795.8, das vom Deutschen Patentamt am 18.01.2001 eingetragen wurde.

ABSTRACT

The first part of the presented work deals with studies on the interaction between ultrafine aerosol particles and water vapor and droplets. The interactions between water vapor and two types of sodium chloride aerosol were investigated by employing a tandem-differential mobility analyzer. With this technique particle growth can be measured quantitatively by size measurements as a function of relative humidity. The comparison of NaCl aerosol particles originated by crystallisation from a nebulized solution or by homogeneous condensation and subsequent coagulation shows, that particle growth is strongly dependent on the particle formation mechanism. While the measured condensational growth of dispersed salt particles is found to be in good agreement with theoretical predictions, the condensation aerosol particles show a complete different behaviour after interaction with water vapor. In the latter case, the adsorption of water vapor leads to a minimization of the particle diameter below the deliquescence threshold. It has been shown that these rearrangements are induced by mechanical forces and not by complete recrystallisation. However, the hygroscopic growth of the condensation aerosol particles above the deliquescence threshold can be described by theory if the calculations are based on a smaller particle diameter than the initially measured dry particle diameter. The fact, that water-insoluble lead sulfide particles also exhibit significant particle shrinking after interaction with water vapor indicates, that adsorbed water vapor may act as a lubricant, enabling the sliding of primary particles within the agglomerates.

Additionally, two models on the calculation of hygroscopic growth have been compared and the results show good agreement between theory and experiment for NaCl dispersion aerosol particles. The influence of particle geometry on the calculations is also discussed and yields a more precise theoretical description of particle growth due to hygroscopic growth.

In the second series of experiments, an *in-situ* method was developed to study the influence of surface hygroscopicity of soot particles on the transformation of the microstructure of the agglomerates due to the interaction with water droplets. The method is based on monitoring a number concentration deficit at continuous component supply under steady flow conditions in a diffusion chamber, especially designed for this purpose. The obtained results indicate a significant dependence of the particles' wettability on the pattern of interaction. In particular, the comparison of size-resolved number concentration deficits for pure and n-butanol-processed soot particles demonstrates, that the surface hydrophilicity provides an effective entrapment of the n-butanol-processed soot particles by water droplets. In addition to the direct impact of the surface properties onto the entrapment efficiency of the soot particles by the water droplets, the behaviour of the size-resolved number concentration deficit illustrates the part of the water droplets in the soot coagulation process. It has been shown that soot coagulation on the surface of the droplets is evident for pure and for n-butanol-processed particles.

A photoacoustic soot sensor (PASS), being a modified version of a previous set-up, has been developed and characterised in the second part of this work to enable online atmospheric black carbon (BC) monitoring. The aim was to achieve a high sensitivity corresponding with

a detection limit well below $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, a high selectivity, excluding any cross-sensitivity to other atmospheric species and a time resolution in the order of some minutes. The mobility of the sensor suited for outdoor measurements was already achieved by the previous setup.

The major technical features include the use of a new diode laser with an emission wavelength of 680 nm and an output power of 250 mW and the redesign of the photoacoustic resonance cell and all optical components. Additionally, most of the electronic compounds have been exchanged, e.g. function generator, microphone preamplifier, lock-in amplifier. Due to these modifications, the increase in the sensitivity of the system lead to a detection limit in the order of 100 ng BC per m^3 . The selectivity has been enhanced by the use of a magnetic valve, which enables the independent determination of particular and gaseous compounds of the sample. Cross-sensitivities to water vapor or nitrogen dioxide can be excluded by differential measurement. Any influence by other airborne atmospheric particles like scattering salt aerosols, desert dust or humic acid is negligible under atmospheric conditions as has been shown in laboratory experiments. The practical response time of the sensor was determined to be in the order of few seconds. For the determination of low atmospheric BC concentrations, the time resolution of the entire setup by employing a software controlled, automated measurement cycle equals ~ 5 minutes.

The PASS was tested in various field campaigns at different measurement sites to determine atmospheric BC (Munich-Grosshadern, Kleiner Feldberg) and diesel soot (AIDA, FZ Karlsruhe; diesel engine, DaimlerChrysler). The results of these measurements demonstrate, that the sensor has to be calibrated with the various soot species in question, as the mass specific optical absorption cross-section is varying at different places and seasons. Nevertheless, combined measurements with the PASS and the standard reference method (VDI guideline 2465, 1) are very well suited for BC monitoring as shown in this work.

DANKSAGUNGEN

Diese Arbeit entstand im Zeitraum vom 1. Mai 1998 bis zum 31. Dezember 2000 am Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik an der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Reinhard Nießner für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung der finanziellen und technischen Mittel sowie das Vertrauen, das er sowohl im Labor als auch bei mehreren externen Meßkampagnen in mich gesetzt hat. Außerdem möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft bei Problemdiskussionen und die mir gewährten Freiheiten herzlichst bedanken, die mir einen großen Teil der Freude an der wissenschaftlichen Arbeit vermittelt haben.

Ein großer Dank gebührt meinen Projektpartnern und Institutskollegen, insbesondere den "Gastwissenschaftlern" Zoltan Bozoki und Eugene Mikhailov, die mich in wesentlichen Teilen der Arbeit unterstützt haben.

Vielen Dank auch an Susanna Mahler für die tatkräftige Unterstützung bei der chemisch-analytischen Kohlenstoffbestimmung sowie an die Herren Dollinger und Schneider für die zuverlässige Anfertigung von Bauteilen in der Institutswerkstatt.

Für die angenehme Atmosphäre im näheren Umfeld dieser Arbeit möchte ich allen Institutsangehörigen danken, insbesondere den Laborkollegen Tom Letzel und Uli Pöschl, ohne dabei die Veteranen Guido Kallinger, Bertl Kotzick und Richie Neuhauser zu vergessen.

Für Ihre Freundschaft und moralische Unterstützung in der anderen Hälfte meines Lebens, ob im Auftrag des Blues unterwegs oder in der Freizeit, möchte ich allen hier nicht namentlich aufgeführten Freunden und Freundinnen danken. Nicht unerwähnt soll die Motivation zur endgültigen Fertigstellung der Arbeit bleiben: "Danke Elke!".

Last but surely not least möchte ich meiner Familie (Süße, VK, Falk & Dalli) danken, ohne die diese Arbeit selbstverständlich nie zustande gekommen wäre ...

INHALT

	ABSTRACT	III
	DANKSAGUNGEN	V
	INHALTSVERZEICHNIS	VII
	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	XI
	Abkürzungen	XI
	Symbole	XIV
1	EINLEITUNG	1
	1.1 Atmosphärische Aerosole.	1
	1.2 Klimatologische Effekte von Aerosolpartikeln.	1
	1.3 Bedeutung und Analytik von Rußaerosolen	2
2	AEROSOLEIGENSCHAFTEN	5
	2.1 Allgemeine Aerosoleigenschaften	5
	2.1.1 Durchmesser und Größenverteilungen von Aerosolpartikeln.	6
	2.1.2 Physiologische Wirkung von Aerosolen	9
	2.1.3 Fließeigenschaften von Aerosolen	9
	2.1.4 Koagulation und Deposition	11
	2.1.5 Diffusion als Verlustmechanismus beim Aerosoltransport	12
	2.1.6 Kondensationseigenschaften	12
	2.1.7 Elektrische Eigenschaften	14
	2.1.8 Optische Eigenschaften	15
	2.2 Rußaerosole	17
	2.2.1 Nomenklatur und Begriffsbestimmungen	17
	2.2.2 Bildungsmechanismen	18

2.2.3	Mikrostruktur.	21
2.2.4	Optische Eigenschaften	22
2.3	Elektrostatische Größenklassierung von Aerosolen.	24
2.3.1	Aufladung und Ladungsgleichgewicht der Aerosole	24
2.3.2	Differentieller Mobilitätsanalysator	26
2.3.3	Differentieller Mobilitäts-Partikelgrößenanalysator	29
2.3.4	Tandem-Differentielle Mobilitätsanalysator	32
3	PHOTOAKUSTISCHE SPEKTROSKOPIE	41
3.1	Der Photoakustische Effekt	41
3.1.1	Schritte zur Erzeugung eines photoakustischen Signals	42
3.1.2	Energietransfer und Strahlungsprozesse bei Gasen	43
3.1.3	Wärmeerzeugung.	45
3.1.4	Absorption von Strahlung an partikulären Analyten.	47
3.2	Erzeugung der Schallwelle	50
3.3	Meßzellenresonanz	52
3.4	Verlustprozesse	54
3.5	Schalldetektion	55
4	AUFGABENSTELLUNG.	57
4.1	Untersuchungen zur Mikrostruktur ultrafeiner und feiner Aerosolpartikel . nach Wechselwirkung mit Wasserdampf und -tropfen	57
4.2	Weiterentwicklung und Charakterisierung eines photoakustischen Rußsensors.	57
5	EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN	59
5.1	Aerosolerzeugung	59
5.1.1	Kondensationsaerosole.	59
5.1.2	Dispersionsaerosole	63

5.1.3	Wasserdampf- und Wassertropfengenerierung	64
5.2	Untersuchungen der Mikrostruktur ultrafeiner Aerosole	65
5.2.1	Tandem-Differentieller Mobilitätsanalysator	65
5.2.2	Durchflußreaktor	67
5.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	68
5.3	Photoakustischer Rußsensor.	70
5.3.1	Experimenteller Aufbau des photoakustischen Rußsensors	70
5.3.2	Ablauf des programmgesteuerten Meßzyklus	73
5.3.3	Akustische Isolation	75
5.4	Weitere Aerosolmeßgeräte	76
5.4.1	Kondensationskernzähler	76
5.4.2	Aerodynamischer Partikelgrößenanalysator	78
5.4.3	Filterprobenahme.	80
5.4.4	Chemisch-analytische Kohlenstoffbestimmung	80
5.4.5	Aethalometer.	83
6	ERGEBNISSE ZUR MIKROSTRUKTUR ULTRAFEINER AEROSOLPARTIKEL	87
6.1	Mikrostrukturelle Umwandlungen von Kochsalzaerosolen.	87
6.1.1	Vorbemerkungen.	87
6.1.2	Experimentelle Ergebnisse.	88
6.1.3	KÖHLER-Theorie-Berechnungen.	92
6.1.4	Dynamischer Formfaktor	94
6.1.5	Diskussion der experimentellen und theoretischen Ergebnisse	95
6.2	Wechselwirkung zwischen Rußpartikeln und Wassertröpfchen.	101
6.2.1	Vorbemerkungen	101
6.2.2	Experimentelle Ergebnisse	102

7	ERGEBNISSE ZUR PHOTOAKUSTISCHEN DETEKTION VON RUßAEROSOLEN.	113
7.1	Vorbemerkungen.	113
7.2	Weiterentwicklung des photoakustischen Rußsensors.	114
7.2.1	Der Originalaufbau des PASS	114
7.2.2	Neudesign der photoakustischen Resonanzzelle	117
7.2.3	Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses	118
7.2.4	Modifizierungen der elektronischen Bauteile	120
7.3	Charakterisierung des PASS	121
7.3.1	Bestimmung der Zellkonstanten durch Wasserdampfkalibration	121
7.3.2	Kalibrierung des PASS mit Funkengeneratorruß.	126
7.3.3	Quereinflüsse durch diverse Spurenstoffe	128
7.3.4	Zeitauflösung	134
7.4	Feldmessungen.	137
7.4.1	München-Großhadern	137
7.4.2	Taunus Observatorium, Kleiner Feldberg	145
7.4.3	Motorenprüfstand, DAIMLERCHRYSLER AG, Stuttgart	149
7.5	Diskussion der massenspezifischen Absorptionskoeffizienten verschiedener Rußsorten.	155
7.5.1	Größenabhängigkeit der Bestimmungsmethode	155
7.5.2	Hohenpeißenberg	156
7.5.3	AIDA, Forschungszentrum Karlsruhe	157
7.5.4	Zusammenfassung der ermittelten Massenabsorptionskoeffizienten.	160
8	ZUSAMMENFASSUNG	163
	LITERATURVERZEICHNIS	167

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

Abkürzungen

a	Beschleunigung [m s^{-2}]
a_w	Aktivität von Wasser
A	Normierungskonstante
A_c	Resonatorfläche [m^2]
A_F	Belegte Filterfläche [m^2]
A_j	Amplitudenfunktion
AET	Aethalometer
APS	Aerodynamischer Partikelgrößenanalysator (<i>aerodynamic particle sizer</i>)
ATN	Lichtabschwächung (<i>attenuation</i>)
BC	Schwarzer Kohlenstoff (<i>black carbon</i>)
B	Mechanische Mobilität [$\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$]
c	Schallgeschwindigkeit [m s^{-1}]
c_{BC}	Massenkonzentration des schwarzen Kohlenstoffs [g m^{-3}]
c_d	Wüstenteststaub-Massenkonzentration [g m^{-3}]
c_{EC}	Massenkonzentration des elementaren Kohlenstoffs [g m^{-3}]
c_n	NO_2 -Massenkonzentration [ppm]
c_{NaCl}	NaCl-Massenkonzentration [g m^{-3}]
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
c_{Partikel}	Partikel-Konzentration [mol l^{-1}]
c_{soot}	Rußmassenkonzentration [g m^{-3}]
c_v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
c_w	Massenkonzentration von Wasser [g m^{-3}]
C	CUNNINGHAM-Korrekturfaktor
C_K	Kapazität [F]
CNC	Kondensationskernzähler (<i>condensation nucleus counter</i>)
d	Durchmesser [m]
d_0	Durchmesser eines trockenen Partikels [m]
d_B	Mobilitätsäquivalenter Durchmesser [m]
d_K	KELVIN-Durchmesser [m]
d_p	Partikeldurchmesser [m]
d_{prim}	Primärpartikeldurchmesser [m]
d_{ae}	Aerodynamischer Durchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_f	Fraktale Dimension
D_q	Fraktale Zelldimension
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
e	Elementarladung [eV]
e_w	Dampfdruck über der Tropfenoberfläche [Pa]
$e_{\text{sat},w}$	Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Oberfläche [Pa]

E	Elektrisches Feld [V m^{-1}]
E_1	Energie des Grundzustands [J]
E_2	Energie des angeregten Zustands [J]
E_{el}	Elektronische Energie eines Moleküls [J]
E_{ges}	Gesamte Energie eines Moleküls [J]
E_{kin}	Kinetische Energie eines Moleküls [J]
E_{rot}	Rotationsenergie eines Moleküls [J]
E_{vib}	Vibronische Energie eines Moleküls [J]
EC	Elementarer Kohlenstoff (<i>elemental carbon</i>)
EM	Elektrometer
f	Modulationsfrequenz [Hz]
f_j	Resonanzfrequenz [Hz]
$f(n, d_B)$	Ladungsverteilung
F	Kraft [N]
F	Filter
FGR	Funkengeneratorruß
FM	Flußmeßgerät
G	Geometrischer Faktor
G_f	GREEN-Funktion
H	Wärmeproduktion [W]
i	Dissoziationskonstante
I	Intensität [W m^{-2}]
I_0	Leistung des Lasers [W]
I_c	Impulszahl
IR	Infraroter Spektralbereich
k	BOLTZMANN-Konstante [J K^{-1}]
k_f	Fraktaler Vorfaktor
Kn	KNUDSEN-Zahl
l	Länge [m]
l_c	Resonatorlänge [m]
l_{eff}	Charakteristische Länge eines Agglomerats
L	Länge eines Abbilds [m]
m	Masse [kg]
m_p	Partikelmasse [kg]
m_s	Masse eines reinen Salzpartikels [kg]
M_s	Molmasse eines Partikels [kg mol^{-1}]
M_w	Molmasse von Wasser [kg mol^{-1}]
n	Laufzahl
N_1	Besetzungszahl des Grundzustands
N_2	Besetzungszahl des angeregten Zustands
N_{dis}	Angezeigte Partikelanzahlkonzentration
N_p	Partikelanzahlkonzentration [m^{-3}]
N_{prim}	Anzahl der Primärpartikel
NEC	Nicht extrahierbarer Kohlenstoff (<i>non extractable carbon</i>)
NIR	Spektraler Bereich im Nahen Infrarot

NVC	Nicht verdampfbarer Kohlenstoff (<i>non volatilizable carbon</i>)
OC	Organischer Kohlenstoff (<i>organic carbon</i>)
p	Druck [Pa]
$p(r,t)$	Wechseldruck [Pa]
P	Penetration
P_0	Mittlerer Druck [Pa]
$P(r,t)$	Gesamtdruck [Pa]
PAH	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (<i>polyaromatic hydrocarbons</i>)
PAS	Photoakustische Spektroskopie
PASS	Photoakustischer Rußsensor (<i>photoacoustic soot sensor</i>)
PC	Personalcomputer
q	Ladung eines Teilchens [C]
Q	Ladung [C]
Q_{abs}	Absorptionseffizienz
Q_E	Volumenfluß der Abluft [$l\ min^{-1}$]
Q_f	Qualitätsfaktor
Q_{flow}	Volumenfluß [$m^3\ s^{-1}$]
Q_{ges}	Gesamtfluß [$l\ min^{-1}$]
Q_M	Volumenfluß des monodispersen Aerosols [$l\ min^{-1}$]
Q_P	Volumenfluß des polydispersen Aerosols [$l\ min^{-1}$]
Q_S	Volumenfluß der Schleierluft [$l\ min^{-1}$]
r	Radius [m]
r_c	Resonatorradius [m]
r_{gr}	Radius der Einhüllenden (<i>gyration</i>) [m]
R	Allgemeine Gaskonstante [$m^2\ kg\ s^{-2}\ mol^{-1}\ K^{-1}$]
$R(r)$	Räumliche Verteilung der Einstrahlung
R_{ex}	Extinktionsrate
Re	REYNOLDS-Zahl
s	Übersättigung
s_{mic}	Mikrofonempfindlichkeit [$V\ Pa^{-1}$]
S	Photoakustisches Signal [V]
S_{BC}	Kohlenstoffbelegung des Filters
S_{sat}	Sättigungsverhältnis
SKT	Skalenteile des Rußgenerators proportionale zur Funkenfrequenz
SMPS	<i>Scanning mobility particle sizer</i>
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (<i>signal-to-noise ratio</i>)
t	Zeit [min]
T	Temperatur [K]
TC	Totaler Kohlenstoff (<i>total carbon</i>)
TD	Thermodenuder
TDMA	Tandem-Differentieller Mobilitätsanalysator
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TP	Thermalpräzipitator
Tr	Transferfunktion
U	Spannung [V]

U^1	Drehzahl [min^{-1}]
v	Relative Strömungsgeschwindigkeit [m s^{-1}]
V	Ventil
V	Volumen [m^3]
VIS	Sichtbarer Spektralbereich (<i>visible</i>)
w	Halbwertsbreite des Absorptionsspektrums [cm^{-1}]
W	Breite eines Abbilds [m]
Z	Elektrische Mobilität [$\text{V Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$]

Symbole

α	Verhältnis der Mobilitäten vor und nach der Konditionierung im TDMA
β	Flußverhältnis im DMA
α_{abs}	Absorptionskoeffizient [m^{-1}]
α_{ext}	Extinktionskoeffizient [m^{-1}]
α_{mn}	Lösungen der BESSEL-Funktion
α_{scat}	Streukoeffizient [m^{-1}]
ε	Partikelgesamtenergie [J]
ε_0	Dielektrizitätskonstante [F m^{-1}]
η	Viskosität des Mediums [Pa s]
γ	Adiabatenkoeffizient
λ	Wellenlänge [m]
λ^{-1}	Wellenzahl [m^{-1}]
λ_w	Mittlere freie Weglänge [m]
σ_{abs}	Massenspezifischer Absorptionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
σ_d	Oberflächenspannung eines Tropfens [kg s^{-2}]
σ_{ext}	Massenspezifischer Extinktionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
σ_g	Geometrische Standardabweichung
σ_{scat}	Massenspezifischer Streukoeffizient [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
σ_w	Oberflächenspannung von Wasser [kg s^{-2}]
ν_k	Kinematische Viskosität [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
τ	Relaxationszeit [s]
ξ	Diffusionsverlustparameter
τ	Relaxationszeit [s]
ω_0	Streuvermögen
Φ	Phasenverschiebung [$^\circ$]
Ψ	Photonenfluß

1 EINLEITUNG

1.1 Atmosphärische Aerosole

Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre wird durch eine Vielzahl unterschiedlicher Aktivitäten des Menschen nachhaltig verändert. Die Störung des komplexen dynamischen Gleichgewichts der Atmosphäre hat längst regionale Grenzen gesprengt und globale Dimensionen angenommen. Im Mittelpunkt der diesbezüglichen Forschung stehen daher insbesondere Untersuchungen über den stratosphärischen Ozonabbau, der zu einer Erhöhung der solaren UV-Strahlung nahe der Erdoberfläche führt, sowie die durch die permanent zunehmende Konzentration von klimarelevanten Spurenstoffen ausgelöste Klimaänderung [Seinfeld 1986; Ramanathan 2000]. Die Abschätzung von Trends in der Klimaentwicklung erfordert einen umfangreichen Parametersatz, der zum heutigen Zeitpunkt noch mit sehr großen Unsicherheiten behaftet ist [Houghton *et al.* 1996]. Grenzwerte und Reglementierungen bestehen derzeit nur für wenige ausgewählte Substanzen aus der enormen Vielzahl bekannter gesundheitsschädlicher und klimarelevanter Gase und luftgetragener Partikel [Finlayson-Pitts und Pitts 1997].

1.2 Klimatologische Effekte von Aerosolpartikeln

Lichtstreuende und –absorbierende Partikel in der Luft beeinflussen die atmosphärische Optik in Bezug auf Farbveränderungen [Richards *et al.* 1986], Verringerung der Sichtweite bei zunehmenden Konzentrationen des Aerosols durch erhöhte Lichtabschwächung [Hitzenberger 1993] und die Veränderung des Strahlungshaushalts der Atmosphäre [Ackerman 1988]. Die deutliche Korrelation zwischen partikulären Verunreinigungen und der Verringerung der Sichtweite basiert auf einem mindestens 95 %igen Anteil der Absorption des Kohlenstoffs an der Gesamtabsorption, wobei der Anteil der rußbedingten Absorption an der Lichtextinktion für einzelne Regionen um 10 bis 50 % variiert [Groblicki *et al.* 1981; Habenreich und Horvath 1984; Japar *et al.* 1986].

Aerosolbedingte Klimaveränderungen wie die Erwärmung oder Abkühlung der Atmosphäre hängen stark vom Streuvermögen der Aerosolschicht und damit von der chemischen Zusammensetzung und Größenverteilung der Partikel ab [Penner und Zhang 2000]. Weitere Faktoren sind die Partikelanzahlkonzentration und der Extinktionskoeffizient der Schicht sowie die aerosolbedingte Veränderung des planetaren Rückstreuvermögens (Albedo), da die Energieaufnahme des Systems Atmosphäre – Erdoberfläche durch die Absorption solarer Strahlung der Albedo invers proportional ist [Möller 1973]. Die mittlere planetare Albedo der Erde beträgt in etwa 30 %.

Eine verstärkte Lichtstreuung durch die Aerosolschicht bewirkt eine erhöhte Reflexion der Solareinstrahlung in das Weltall und eine Erhöhung der planetaren Albedo, so daß es durch die verringerte Sonneneinstrahlung zu einer Abkühlung des Systems kommt [Ackerman 1988]. Das Maß der Erhöhung der planetaren Albedo hängt bei gegebener Partikelkon-

zentration und –zusammensetzung von der Größenverteilung der Partikel ab. Kleine Partikel streuen annähernd isotrop und erhöhen damit die Albedo stärker als große Partikel, die vorwiegend in Vorwärtsrichtung in Richtung Erdoberfläche streuen. Darüber hinaus ist die Zunahme der Albedo proportional zur Partikelanzahlkonzentration.

Absorbierende Partikel erhöhen die Energieaufnahme des Systems und können zu einer Temperaturänderung führen. Die Größenordnung und das Vorzeichen der Veränderung hängen jedoch in wesentlich komplexeren Maße von den genannten Parametern ab als dies für streuende Partikel der Fall ist. Schwach absorbierende Partikel ($\omega_0 \approx 0.99$) erhöhen dabei die planetare Albedo, während stark absorbierende Partikel ($\omega_0 \approx 0.7$) die Albedo über hellen Flächen reduzieren und über dunklen Flächen erhöhen [Ackerman 1988; Grassl 1988].

Da das Streuvermögen eines Partikels durch seinen Rußgehalt und seine Größe bestimmt wird, spielt der luftgetragene Ruß, der als ultrafeines Aerosol emittiert wird, eine entscheidende Rolle im Zusammenhang mit möglichen Klimaveränderungen durch anthropogene partikelförmige Emissionen.

1.3 Bedeutung und Analytik von Rußaerosolen

Den größten Beitrag zur Luftverunreinigung durch Schwebstoffe liefern die elementarkohlenstoffhaltigen Partikel (EKP), die in Form von Ruß vorwiegend aus der unvollständigen Verbrennung resultieren [Baumbach 1992]. Mögliche Quellen der Rußerzeugung sind dabei der Straßen-, Schifffahrts- und Luftverkehr sowie Industrie- und Hausbrandemissionen. Ein großer Anteil der Rußemission besteht aus Dieselruß; Reifenabrieb stellt einen weiteren aus dem Kraftfahrzeugverkehr stammenden Bestandteil der EKP dar [Baumbach 1993]. Durch den steigenden LKW-Verkehr ist weiterhin mit einer Zunahme der Dieselrußemission zu rechnen [Heintzenberg und Winkler 1991; Umweltbundesamt 2000]. Daher werden heute verschiedene Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung bei Verbrennungsmotoren angestrebt wie beispielsweise die Verwendung diverser Katalysatoren, Partikelfilter oder Kraftstoffadditive.

Seit dem 1.7.1998 wurde in der 23. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionschutzgesetzes für Ruß eine Konzentration von $8 \mu\text{g m}^{-3}$, bezogen auf den graphitischen Partikelkern, im Jahresmittel als Richtwert festgesetzt. Als maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration für den in Gruppe IV als eindeutig krebserregenden Arbeitsstoff eingeteilten Dieselruß wurden $200 \mu\text{g m}^{-3}$ festgelegt [TRGS 900].

Die mittelbare krebserzeugende Wirkung von Dieselruß wird nach heutigen Forschungsergebnissen kaum mehr bezweifelt [Oberdörster und Yu 1990; Cole 1996; Bérubé *et al.* 1999]. Ein zusätzliches Gefahrstoffpotential ergibt sich durch die Fähigkeit von Ruß, auf seiner großen spezifischen Oberfläche kanzerogene oder mutagene Schadstoffe, die vorwiegend bei Verbrennungsprozessen entstehen, zu adsorbieren und diese anschließend sowohl in die Atmosphäre als auch in die Atmungskette zu transportieren [Grimmer *et al.* 1991; Soontjens *et*

al. 1997]. Auch oberflächenkatalytische Prozesse, wie etwa die SO₂-Oxidation in wäßrigen Tröpfchen, können durch die Rußpartikel initiiert werden [Spurny 1985].

Das Studium der Auswirkungen von atmosphärischen Rußpartikeln auf klimatologische und gesundheitliche Risiken erfordert neben der Kenntnis von Anzahl und Größe der Partikelverteilungen auch die quantitative Bestimmung der Massenkonzentrationen der EKP in der Umwelt. Die Anforderungen an ein analytisches Instrument zur Bestimmung atmosphärischer Rußmassenkonzentrationen sind hoch: Eine hohe Empfindlichkeit (mit einer Nachweisgrenze im Sub-Mikrogrammbereich) in Verbindung mit einer hohen Selektivität, einer möglichst hohen Zeitauflösung (im Bereich von Minuten) und eine Mobilität, die den Einsatz vor Ort ermöglicht, sind die entscheidenden Auslegungskriterien eines zu konzipierenden Sensors, wobei die Kosten der Methode nicht außer Acht gelassen werden sollte.

Es kommen derzeit verschiedene Methoden zur kontinuierlichen Kontrolle der luftgetragenen EKP zum Einsatz, von denen jedoch keine in allen fünf genannten Punkten überzeugt. Die diskontinuierlichen Methoden, die auf dem Anreichern der Analyten auf einem Filter (s.u.) oder in einem Zyklon [Fuchs und Jaeschke 2000] basieren, weisen zwar geringe Nachweisgrenzen auf, sind aber zumeist weder selektiv noch schnell genug. Die optischen, filterbasierenden Meßgeräte (Aethalometer und Reflektometer [Petzold und Niessner 1995], Transmissionsmikroskopie [Ballach *et al.* 2000]) zeigen bei vertretbarer Zeitauflösung starke Quereinflüsse durch lichtstreuende Partikel und sind daher standortabhängig zu kalibrieren. Die Anreicherung von luftgetragendem Ruß auf Filtern zur quantitativen chemothermischen Analyse gemäß [VDI 1996] kann bei niedrigen Umgebungskonzentrationen mehrere Tage in Anspruch nehmen. Das Verfahren ist auf Grund seiner apparativen Größe nicht vor Ort einsetzbar. Der ACPM (*Ambient Carbon Particulate Monitor*, RP 5400) stellt eine Verbesserung der Mobilität der filterbasierten, thermischen Methode dar, indem Probenahme und Analyseneinheit in einem tragbaren Aufbau integriert sind [Rupprecht *et al.* 1995]. Der ACPM unterschätzt die realen Rußkonzentrationen ohne weiterführende Korrekturen bis zu 40% [Even *et al.* 2000; Tohno und Hitzenberger 2000].

Größere Erfolgsaussichten bieten Messmethoden aus dem Bereich der Laserspektroskopie. Die Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration durch Kombination zweier kommerzieller Meßgeräte zur Bestimmung der Partikelgröße (*Scanning Mobility Particle Sizer*) und -dichte (*Laser Aerosol Spectrometer*) eignet sich lediglich zur Gesamtpartikelanalyse, kann aber nicht rußspezifisch eingesetzt werden [Lawless *et al.* 2000]. Die laserinduzierte Inkandescenz [Witze 2000] und die photoakustische Spektroskopie (s.u.) erbrachten vielversprechende Ergebnisse, wobei die erste Methode eher für Emissionsmessungen einsetzbar ist als für atmosphärische Immissionsmessungen [Snelling *et al.* 2000; Schraml *et al.* 2000].

Die photoakustische Spektroskopie (PAS) an kondensierter Phase [Rosencwaig und Gersho 1976; Patel und Tam 1981] ist als Teil der photothermischen Spektroskopie in Oberflächenwissenschaften und Analytischer Chemie bereits vielfach zum Einsatz gekommen [Coufal 1986; Tam 1991]. Die Nachweisstärke der PAS hängt direkt von der Leistung des eingesetzten Lasers ab. Die PAS wurde auf Grund der limitierten Verfügbarkeit von Hochleistungsla-

serdioden zunächst ebenfalls an mit Ruß belegten Filtern durchgeführt [Bennett *et al.* 1981; Röhl *et al.* 1982]. Im Laufe der letzten Jahre stieg die kommerzielle Verfügbarkeit dieser Dioden sprunghaft an, so daß *in-situ* Messungen am strömenden Aerosol möglich sind. Als Meßinstrument für Rußemissionsmessungen [Osada *et al.* 1982; Bruce *et al.* 1991] und für atmosphärische Messungen [Adams *et al.* 1989; Turpin *et al.* 1989; Jackson 1990; Arnott *et al.* 1999] zeigte sich das Potential der Meßmethodik. Eine Modifizierung des von PETZOLD und NIESSNER [1996] entwickelten photoakustischen Rußsensors erscheint der angesprochenen Problematik in allen Anforderungen gerecht zu werden und könnte sich als Überwachungsmeßgerät für Immission und für Emissionsmessungen etablieren.

2 AEROSOLEIGENSCHAFTEN

2.1 Allgemeine Aerosoleigenschaften

Aerosole stellen definitionsgemäß kolloidale Systeme aus einem Trägergas (z.B. Luft) und darin verteilten festen und/oder flüssigen Teilchen (sogenannte Schwebstoffe) dar. Sind die dispergierten Partikel fest, so spricht man von Stäuben oder Rauch, sind sie flüssig, so handelt es sich um Nebel.

Das bedeutendste natürliche Aerosol ist die Lufthülle der Erde, das *Atmosphärische Aerosol*, dessen Zusammensetzung starken lokalen Schwankungen unterliegt. Die Gesamtmenge der Aerosolteilchen wird weltweit auf 2.6×10^9 Tonnen geschätzt, wovon ca. 89 % natürlichen Ursprungs sind, und 11 % durch den Menschen verursacht werden [Römpf 1992].

Aerosole werden je nach Genese der Partikel in *Dispersions-* und *Kondensationsaerosole* unterschieden. Diese können durch mechanische Zerstäubung feiner Pulver, durch Kondensation von Dämpfen bei Abkühlung unter den Tau- oder Gefrierpunkt, durch Verbrennungsprozesse (Rauchbildung) oder durch Versprühen von Lösungen, Solen, Emulsionen oder Suspensionen entstehen, wobei das Lösungs- oder Dispersionsmittel sofort verdampft.

Aerosole sind unterschiedlichen dynamischen Prozessen ausgesetzt, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden. Dazu gehören die Nukleation von ultrafeinen Partikeln, die Koagulation, die Diffusion, die Kondensation, die Adsorption und Desorption sowie die Deposition (siehe Abbildungen 2.1 und 2.2). Diese Vorgänge bestimmen sowohl die Eigenschaften als auch die Verweilzeiten der Partikel in der Umgebung. Ein Modell zur ausführlichen Berechnung der Modalen Aerosoldynamik ist in [Whitby und McMurry 1997] aufgezeigt.

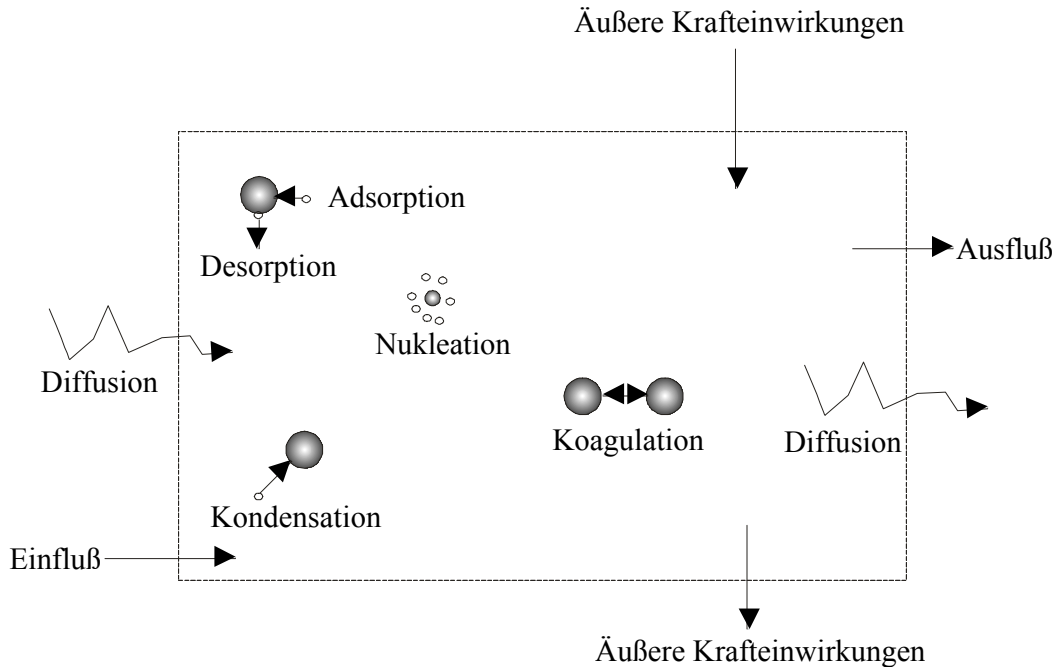


Abb. 2.1: Dynamische Prozesse, denen ein Aerosol in einem offenen System ausgesetzt ist.

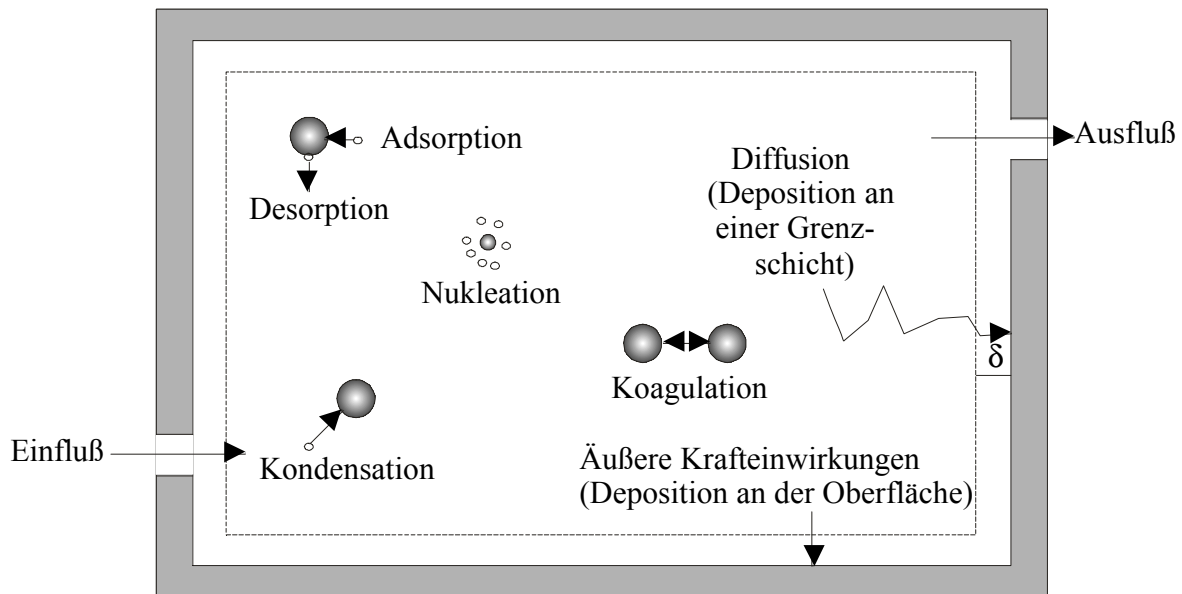


Abb. 2.2: Dynamische Prozesse, denen ein Aerosol in einem geschlossenen System ausgesetzt ist, wobei δ die Grenzschichtdicke ist.

2.1.1 Durchmesser und Größenverteilungen von Aerosolpartikeln

Als Maß für die Partikelgröße wird in der Regel der Partikeldurchmesser angegeben. Da jedoch die verschiedenen Partikel in unterschiedlicher Form und Dichte auftreten, verwendet man als Kenngröße den *aerodynamischen* Durchmesser. Dieser wird für Partikel mit beliebigen

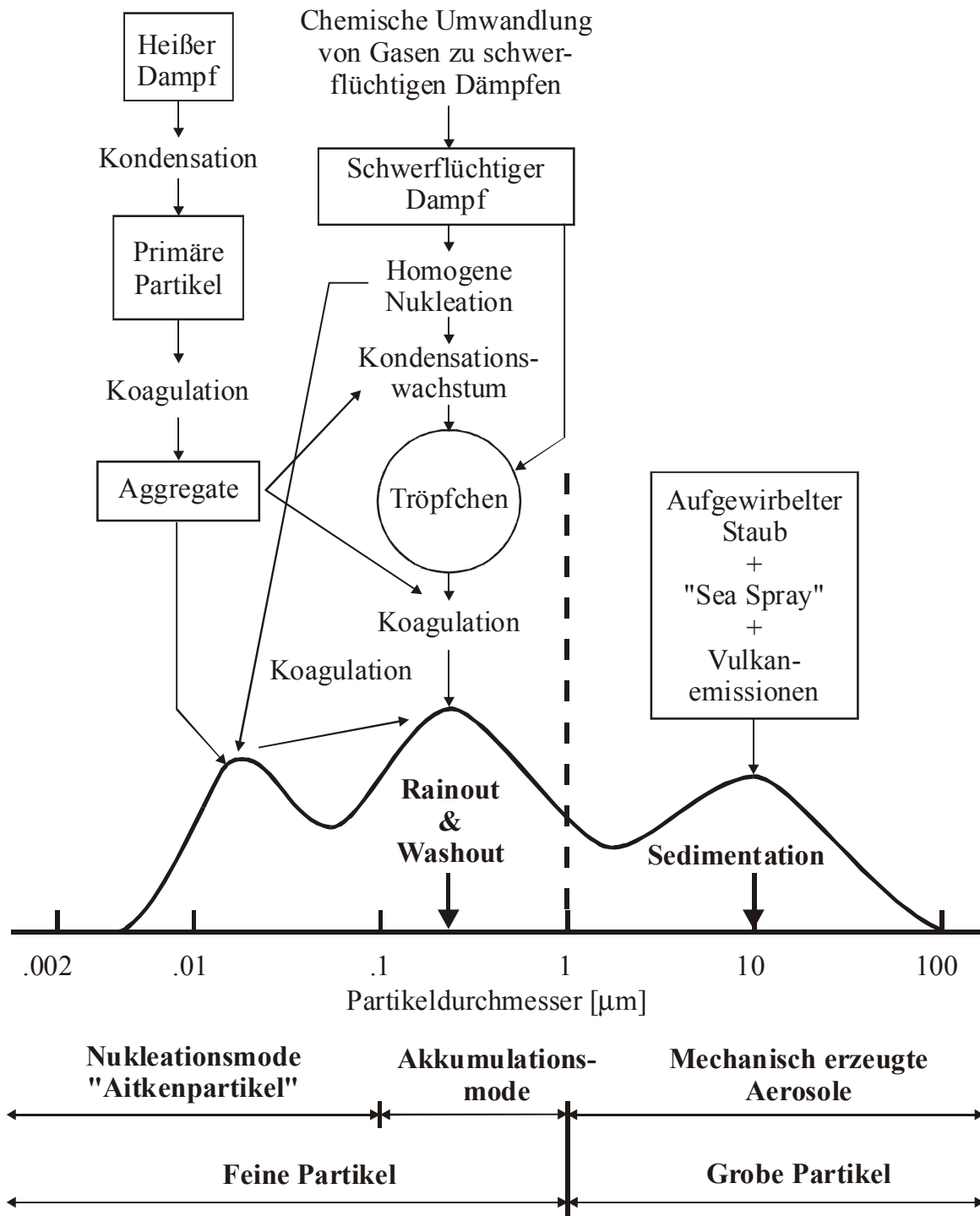


Abb. 2.3: Idealisiertes Schema der Größenverteilung eines atmosphärischen Aerosols [Hinds 1982].

ger Form und Dichte auf die Sinkgeschwindigkeit einer Kugel mit der Dichte $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ in ruhender oder laminar strömender Luft bezogen [Reist 1984]. Die Durchmesser der Aerosolpartikel variieren zwischen wenigen Nanometern (in Quellennähe) kontinuierlich bis hin zu einigen Mikrometern. Ein Überblick über typische Größen, Bildungs- und Depositionsprozesse ist Abbildung 2.3 zu entnehmen.

Aerosole können am einfachsten durch die Partikelgrößen klassifiziert werden; es wird zwischen drei Größenbereichen unterschieden. Partikel $< 0.1 \mu\text{m}$ werden *Aitkenpartikel* genannt und sind der *Nukleationsmode* zuzuordnen. Die Partikeldurchmesser von $0.1 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ repräsentieren die *Akkumulationsmode*. Man spricht bei beiden Moden von *feinen Partikeln*, beziehungsweise bei Partikeln unter $0.1 \mu\text{m}$ von *ultrafeinen Partikeln*. Die überwiegend mechanisch erzeugten Partikel von über $1 \mu\text{m}$ Durchmesser werden als *grobe Partikel* bezeichnet. Die Unterteilung in *primäre* oder *sekundäre* Aerosole trägt zur weiteren Einordnung der feinen Partikel bei [Okita 1988]. Primäre Aerosole entstehen durch direkte Emission aus verschiedenen Bildungsprozessen anthropogenen oder biogenen Ursprungs. Sekundäre Aerosole werden im Gegensatz dazu durch die Kondensation aus dem gasförmigen Aggregatzustand gebildet. Dies führt zu unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen mit verschiedenen Mischungszuständen, den *internen* Mischungen (Mischkerne) und den *externen* Mischungen (Partikelensemble unterschiedlicher Zusammensetzung).

Größenverteilungen

Besteht ein Aerosol aus Partikeln gleicher Größe, so spricht man von einem *monodispersen* Aerosol; *polydisperses* Aerosol besteht aus Partikeln unterschiedlicher Größe. Die Größenverteilungen polydisperser Aerosole lassen sich am besten durch eine logarithmische Normalverteilung beschreiben, da bei einer Größenverteilung die größeren Partikel deutlich unterrepräsentiert sein können [Willeke und Baron 1993].

Die nachstehende Gleichung (2.1) gibt die Funktion $f(d)$ der logarithmischen Normalverteilung wieder, wobei σ_g die geometrische Standardabweichung und d_p den mittleren geometrischen Durchmesser darstellen:

$$f(d) = \frac{1}{d \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d - \ln d_p)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}}, \quad \text{Gl. (2.1)}$$

wobei:

$$\int_0^{\infty} f(d) dd = 1 \quad \text{Gl. (2.2)}$$

mit

$$\log \sigma_g = \sqrt{\frac{\sum n_i (\log d_p - \log d_i)^2}{\sum n_i - 1}} \quad \text{Gl. (2.3)}$$

und

$$\log d_p = \frac{\sum n_i \log d_i}{\sum n_i} . \quad \text{Gl. (2.4)}$$

Für monodisperse Aerosole gilt theoretisch $\sigma_g = 1$. In der Praxis spricht man bei einer Standardabweichung, σ_g , von 1.0 bis 1.2 von einem quasi-monodispersen Aerosol.

2.1.2 Physiologische Wirkung von Aerosolen

Die physiologische Wirkung von Aerosolen ist sowohl von der stofflichen Zusammensetzung als auch von der Größenverteilung des Aerosols abhängig. Inhalierete Partikel können dabei in Abhängigkeit ihrer aerodynamischen Durchmesser (siehe 2.1.1) in verschiedenen Bereichen des Atemtrakts impaktiert werden. Partikel, die einen größeren Durchmesser als $10 \mu\text{m}$ besitzen, lagern sich bevorzugt in der Nase, dem Rachenraum und dem Kehlkopf ab. Partikel in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ werden in den Bronchien abgeschieden und kleinere Partikel ($d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) gelangen bis in die Alveolen. Die Selbstreinigung der Atemorgane verläuft über mehrere Mechanismen, die in [Marquardt und Schäfer 1997] eingehend beschrieben sind. Feine Partikel, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, dringen bis in den Alveolarbereich vor und werden dort von Makrophagen (Bestandteil der weißen Blutkörperchen des Immunsystems) umhüllt und teilweise eingeschlossen. Je nach physikalischen und chemischen Eigenschaften der „Feinstäube“ sind die Makrophagen in der Lage, den Staub aufzulösen oder abzutransportieren. Die Resorption von feinen Partikeln über die Lunge kann zur Verbreitung von toxischen und pathogenen Substanzen führen. Eine Diskussion von epidemiologischen Studien über die gesundheitlichen Risiken luftgetragener Partikel gibt [Reichhardt 1995].

2.1.3 Fließeigenschaften von Aerosolen

Entscheidend für das Verhalten der Aerosolteilchen ist der Strömungszustand des Trägergases. Je höher die Trefferwahrscheinlichkeit der Partikel und je kleiner damit die freie Weglänge ist, desto größer sind die Effekte der Koagulation, der Kondensation oder der Adsorption. Die REYNOLDS-Zahl, Re , gibt das Verhältnis aus Trägheits- zur Reibungskraft an. Sie beschreibt, ob der Strömungszustand laminar oder turbulent ist [Jakubith 1991].

$$Re = \frac{vd}{\nu_k} \quad \text{Gl. (2.5)}$$

mit: v = relative Geschwindigkeit der Strömung [m s^{-1}],
 d = Durchmesser des Strömungsquerschnitts [m],
 ν_k = kinematische Viskosität [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

Es wird dann von einer laminaren Strömung gesprochen, wenn sich die Strömung längs ihrer Strömungsrichtung in infinitesimal kleine Schichten aufteilen läßt, die gleich gerichtete Strömungsvektoren aufweisen (für $Re < 2100$). Die Geschwindigkeitsvektoren besitzen im Zentrum der Strömung ihr Maximum und nehmen bis zur äußersten Grenze (z. B. Rohrwand) stetig gegen Null ab.

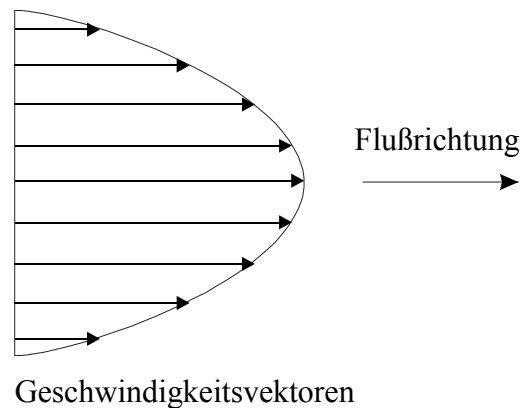


Abb. 2.4: Strömungsprofil der laminaren Strömung.

Weitere Charakterisierungen von Strömungszuständen finden sich in [Dialer *et al.* 1986]. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde ausschließlich mit (näherungsweise) laminar strömenden Medien gearbeitet.

In einem kontinuierlichen, inkompressiblen, viskosen und unendlichem Medium mit starren und sphärischen Partikeln ergibt sich die Kraft, die der Bewegung eines Partikels entgegenwirkt, aus dem STOKESSchen Gesetz:

$$F = 3 \pi \eta v d_p \quad \text{Gl. (2.6)}$$

mit: F = Reibungskraft [N],
 η = Viskosität des Mediums [Pa s],
 v = Relativgeschwindigkeit des Teilchens zum Medium [m s^{-1}],
 d_p = Durchmesser des Teilchens [m].

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Teilchen mit Durchmessern deutlich unterhalb von $1 \mu\text{m}$ ist die Annahme des Mediums als perfektes Kontinuum nicht mehr gerechtfertigt, da hier die Teilchengrößen in der Größenordnung der Molekülgröße des Mediums liegen. Dies hat zur Folge, daß das STOKESSche Gesetz mit einem Korrekturfaktor, der den Streuquerschnitt des Teilchens berücksichtigt, erweitert werden muß. Dieser Korrekturfaktor, C , der sogenannte CUNNINGHAM-Faktor, vergrößert den Gültigkeitsbereich des modifizierten STOKESSchen Gesetzes bis zu Teilchendurchmessern von $< 0.01 \mu\text{m}$. Diese Ergänzung reicht für die durchgeführten Untersuchungen aus, da keine Teilchen mit kleineren Durchmessern als $0.015 \mu\text{m}$ herangezogen wurden.

Somit lautet die Gleichung für die Widerstandskraft des Mediums gegenüber den Partikeln:

$$F = \frac{3\pi\eta d_p}{C}, \quad \text{Gl. (2.7)}$$

wobei C durch

$$C = 1 + \frac{\lambda_w}{d_p} \left(2.492 + 0.84e^{-0.43 \frac{d_p}{\lambda_w}} \right) \quad \text{Gl. (2.8)}$$

gegeben ist, und λ_w die mittlere freie Weglänge bedeutet (für Luft unter Normalbedingungen 6.53×10^{-8} m). Daraus folgt für die Mobilität, B [$\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$], eines Partikels im Trägergas:

$$B = \frac{C}{3\pi\eta d_p} . \quad \text{Gl. (2.9)}$$

Die mechanische Mobilität, B , ist definiert als Geschwindigkeit pro Einheitskraft [Reist 1984], wobei deren Natur unerheblich ist. Wird ein Partikel im Gasstrom mit der Kraft $F = m \times a$ beschleunigt, so erreicht es nach der mechanischen Relaxationszeit, τ ,

$$\tau = m B \quad \text{Gl. (2.10)}$$

die Endgeschwindigkeit

$$v = m a B . \quad \text{Gl. (2.11)}$$

2.1.4 Koagulation und Deposition

Frisch gebildete Aerosole in Quellennähe (z.B. verkehrsnah) mit einem mittleren Durchmesser $d_p < 0.1 \mu\text{m}$ sind ausschließlich der *Nukleationsmode* zuzuordnen [Berner *et al.* 1984]. Aerosole sind instabile kolloidale Systeme, da Dispersionsmittel und kolloidaler Anteil erhebliche Dichteunterschiede aufweisen, und die BROWNSche Molekularbewegung eine entscheidende Rolle spielt (siehe oben). Häufige Zusammenstöße der Partikel führen in dem nur niedrig viskosen Dispersionsmittel zur Koagulation. Durch diese diffusionskontrollierte Koagulation bildet sich im Laufe atmosphärischer Alterung eine bimodale Verteilung für die feinen Partikel aus [Berner und Sidla 1996]. Für die zweite Mode, die *Akkumulationsmode*, ist ein mittlerer Partikeldurchmesser von $0.2 \mu\text{m}$ bis $0.5 \mu\text{m}$ charakteristisch [Puxbaum und Wopenka 1984]. Die so gebildete *Akkumulationsmode* bleibt in den charakteristischen Eigenschaften (mittlerer Partikeldurchmesser, d_p , und Breite der Verteilung, σ_g) in der Atmosphäre über weite Strecken konstant [Nicholson 1988]. Dies begründet sich in der Wirkungsweise der *Deposition* der Partikel aus der Atmosphäre und damit ihrer atmosphärischen Verweilzeit [Wolff und Klimisch 1982]. Je höher die Partikelkonzentration des Aerosols ist, um so rascher setzen sich die Partikel durch Koagulation (kleine Partikel mit mittleren Durchmessern $d_p < 0.1 \mu\text{m}$) und Sedimentation (große Partikel mit mittleren Durchmessern $d_p > 1 \mu\text{m}$) ab. Dieser Vorgang wird als *trockene* Deposition bezeichnet. Die zweite Möglichkeit des „Absetzens“ der Partikel besteht in der *nassen* Deposition. Dieser für die *Akkumulationsmode* entscheidende Mechanismus wird in die Effekte des sogenannten *wash-out* und *rain-out* aufgeteilt (d.h. der Einbau der Partikel als *Keime* in Wassertropfen und deren Auswaschung) [Heintzenberg 1989]. Für den Selbstreinigungsprozeß der Atmosphäre sind daher die Partikeleigenschaften der realen Aerosole, insbesondere die

Kondensationseigenschaften und die Oberflächenbenetzbarkeit, von großer Bedeutung [Kotzick 1998]. Rußpartikel besitzen auf Grund ihrer hydrophoberen Eigenschaften gegenüber Sulfataerosol längere atmosphärische Verweilzeiten [Gaffney und Marley 2000].

2.1.5 Diffusion als Verlustmechanismus beim Aerosoltransport

Teilchen mit einem Durchmesser unter etwa 0.5 μm führen eine intensive BROWNSche Molekularbewegung aus, die durch Stöße mit umgebenden Molekülen (Trägergas) verursacht wird und das Absinken der Teilchen im Schwerfeld verhindert. Durch Diffusion und die damit einhergehende Deposition der Partikel an den Wänden, kann jedoch ein Partikelverlust auftreten. Dieser Verlustmechanismus, der zum Beispiel beim Transport von Aerosol in Meßgeräten mit der Zuleitungslänge l auftreten kann, wurde von GORMLEY und KENNEDY (1949) für laminare Strömung berechnet.

Mit dem Diffusionsverlustparameter, ξ ,

$$\xi = \frac{\pi D l}{Q_{flow}} \quad \text{Gl. (2.12)}$$

und dem Diffusionskoeffizienten, D ,

$$D = kT \frac{C}{6\pi\eta d_p} \quad \text{Gl. (2.13)}$$

ergibt sich für $\xi < 0.02$ der Anteil der verbleibenden Teilchen zu

$$P = 0.819e^{-3.657\xi} + 0.097e^{-22.3\xi} + 0.032e^{-57\xi} + 0.0154e^{-108\xi} \quad \text{Gl. (2.14)}$$

und für $\xi \geq 0.02$ zu

$$P = 1 - 2.56\xi^{\frac{2}{3}} + 1.2\xi + 0.77\xi^{\frac{4}{3}} \quad \text{Gl. (2.15)}$$

mit: P = Penetration,
 l = Zuleitungslänge [m],
 Q_{flow} = Volumenfluß in der Zuleitung [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$],
 k = Boltzmannkonstante [J K^{-1}],
 T = Temperatur [K].

2.1.6 Kondensationseigenschaften

Je nach Natur der vorliegenden Schwebstoffe, ihrer Konzentration und dem Grad ihrer Aufladung können Teilsysteme des atmosphärischen Aerosols das Wettergeschehen beeinflussen (Wolkenbildung, Nebel, Niederschläge in Form von Regen, Schnee, Hagel, Tau, Reif). Als Schwebstoffe treten in mehr oder weniger begrenzten Gebieten vulkanischer oder kosmischer Staub, Wüstensand, Salze aus ozeanischen Bereichen, Kohlenstaub, industrieller Rauch oder saure Nebel aus Feuerungen und Autoabgasen auf.

Es werden zwei Arten von Kondensationsprozessen unterschieden, die *homogene* und die *heterogene* Kondensation. Bei der heterogenen Kondensation findet die Kondensation, bzw. Tröpfchenbildung aus thermodynamischen Gründen immer auf sogenannten Kondensationskeimen statt. Dieser Prozeß bestimmt ausschließlich die Kondensation unter atmosphärischen Bedingungen. Bei der Kondensation ohne Mitwirkung von Keimen wird von homogener Kondensation gesprochen, die für die Tröpfchenbildung in der Troposphäre keine Bedeutung hat. Die heterogene Kondensation wird durch die KELVIN-Gleichung beschrieben (eine genaue Herleitung dieser Gleichung und eine Übersicht über weitere hier nicht besprochene Theorien findet sich in [Pruppacher und Klett 1997]):

$$\ln S_{sat} = \ln \frac{e_w}{e_{sat,w}} = \frac{4M_w \sigma_w}{RT \rho_w d_k} \quad \text{Gl. (2.16)}$$

mit: S_{sat} = Sättigungsverhältnis,
 e_w = Dampfdruck über der Tropfenoberfläche [Pa],
 $e_{sat,w}$ = Sättigungsdampfdruck über der ebenen Oberfläche [Pa],
 M_w = Molmasse von Wasser [kg mol^{-1}],
 σ_w = Oberflächenspannung von Wasser [kg s^{-2}],
 ρ_w = Dichte des Tropfens [kg m^{-3}],
 R = allgemeine Gaskonstante [$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$],
 T = absolute Temperatur [K],
 d_k = KELVINDurchmesser [m].

dabei ist

$$S_{sat} = \frac{s}{100} + 1 \quad \text{Gl. (2.17)}$$

das Sättigungsverhältnis, S_{sat} , in Abhängigkeit von der Übersättigung s [%]. Die durch die KELVIN-Gleichung beschriebene Kurve gibt den Zustand an, in dem sich die Tröpfchen im Gleichgewicht befinden [Skinner und Sambles 1972]. Das heißt, wenn der Tropfendurchmesser dem Kelvindurchmesser, d_k , entspricht, wachsen die Tropfen weder an, noch verringert sich ihr Durchmesser durch Verdunstung. Die obigen Gleichungen geben demnach die zur Kondensation von Wasser auf Kondensationskeimen erforderliche Übersättigung an. Damit die Partikel zum Tröpfchenwachstum aktiviert werden können, muß deren Durchmesser größer als d_k sein.

Für Kondensationskeime, die aus einer wäßrigen Salz-Lösung bestehen, wird nach dem Gesetz von RAOULT der Sättigungsdampfdruck erniedrigt. Damit ergibt sich eine korrigierte KELVIN-Gleichung:

$$\ln S_{sat} = \ln \frac{e_w}{e_{sat,w}} = \ln a_w + \frac{4M_w \sigma_d}{RT \rho_w d} \quad \text{Gl. (2.18)}$$

mit: a_w = Aktivität von Wasser in der Lösung,
 d = Tropfendurchmesser [m],
 σ_d = Oberflächenspannung des Tropfens [kg s^{-2}].

Für $a_w = 1$ ergibt sich die KELVIN-Gleichung, während sich für eine ebene Oberfläche das Gesetz von RAOULT wiederfinden läßt. Nach entsprechenden Umformungen und Einsetzen erhält man eine Form der KÖHLER-Gleichungen [Köhler 1921]:

$$\ln S_{sat} = \ln \frac{e_w}{e_{sat,w}} = \frac{4M_w \sigma_d}{RT \rho_w d} - \frac{6im_s M_w}{(d^3 - d_0^3) \pi M_s \rho_w} \quad \text{Gl. (2.19)}$$

mit: i = Anzahl der dissoziierenden Ionen in Wasser,
 m_s = Masse des Partikels [kg],
 M_s = Molmasse des Partikels [kg mol⁻¹],
 d_0 = Durchmesser des wasserunlöslichen Kerns [m].

Der erste Term obiger Gleichung beinhaltet die KELVIN-Gleichung, während der zweite das Gesetz von RAOULT darstellt. Demzufolge ist die kritische Übersättigung für einen wasserlöslichen Kondensationskeim niedriger als für einen reinen Wassertropfen mit identischem Durchmesser.

Für die heterogene Kondensation auf wasserunlöslichen, nicht perfekt benetzbaren Partikeln existieren weitere Theorien zur Berechnung des Tropfenwachstums. VOLMER und WEBER untersuchten die heterogene Kondensation auf ebenen, unlöslichen Oberflächen (1926) und FLETCHER erweiterte unter der Zuhilfenahme des Kontaktwinkels als Maß für die Benetzbarkeit sphärischer Partikel deren Theorie (1958).

2.1.7 Elektrische Eigenschaften

Die Dynamik luftgetragener Partikel hängt wesentlich von deren Größe, Form und Dichte ab. Auch elektrostatische Wechselwirkungen können das Verhalten der Partikel entscheidend beeinflussen. Die Kraft, die auf ein geladenes Teilchen durch COULOMBSche Wechselwirkungen in einem elektrischen Feld, E , wirkt, ist beschrieben durch:

$$F = q E \quad \text{Gl.(2.20)}$$

mit q = $n e$ = Ladung des Teilchens [C bzw. eV],
 E = elektrisches Feld [V m⁻¹],
 n = Anzahl der Elementarladungen auf dem Teilchen,
 e = Elementarladung [eV].

Zur Beschreibung der *elektrischen Mobilität*, Z , eines luftgetragenen, geladenen Partikels läßt sich die in 2.1.3 eingeführte mechanische Mobilität, B , heranziehen. Unter Verwendung des *elektrischen Mobilitätsdurchmessers*, d_m , erhält man für die elektrische Mobilität eines Teilchens in einem elektrischen Feld, E , der Stärke 1 V m⁻¹ [Hinds 1982]:

$$Z = n e B. \quad \text{Gl. (2.21)}$$

Der elektrische Mobilitätsdurchmesser, d_B , ist dabei definiert als der Durchmesser einer einfach geladenen Kugel, die die gleiche elektrische Mobilität, Z , wie das Partikel selbst besitzt.

Es wird eine Reihe von grundlegenden Mechanismen zur Erzeugung oder Übertragung von elektrischer Ladung auf Aerosole beobachtet. Bei Anwesenheit von bipolaren Ionen stellt sich aufgrund von Zusammenstößen mit den Partikeln des Aerosols nach einer gewissen Relaxationszeit, τ , ein Ladungsgleichgewicht ein. Dieser Prozeß wird *bipolare Aufladung* genannt.

Es gibt einen theoretischen Ansatz zur Beschreibung des Ladungsgleichgewichts, der sich in vielen Fällen als gute Näherung erweist [Reist 1984]. Durch Einführen eines elektronischen Zusatzterms in die Gesamtenergie, ϵ , der Partikel ergibt sich:

$$\epsilon(n) = \epsilon_0 + \frac{n^2 e^2}{d_B} \quad \text{Gl. (2.22)}$$

und das Ladungsgleichgewicht kann durch eine BOLTZMANN-Verteilungsfunktion beschrieben werden:

$$\frac{N_n}{N_p} = A e^{-\frac{n^2 e^2}{d_B k T}} \quad \text{Gl. (2.23)}$$

mit: N_n = Anzahl der Partikel mit der Ladung $q = n e$,
 N_p = Anzahl aller Partikel,
 A = Normierungskonstante.

Der Anteil f der Partikel, der n Ladungen trägt, ist damit:

$$f = \frac{e^{-\frac{n^2 e^2}{d_B k T}}}{\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{-\frac{n^2 e^2}{d_B k T}}} \quad \text{Gl. (2.24)}$$

Diese als BOLTZMANN-Ladungsverteilung bekannte Verteilung wird oft wegen ihrer mathematischen Einfachheit verwendet, weicht für Partikeldurchmesser unter 100 nm jedoch von experimentell ermittelten Verteilungen ab [Hussin *et al.* 1983; Adachi *et al.* 1985; Wiedensohler und Fissan 1988].

2.1.8 Optische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die zentralen Begriffe zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von elementarem Kohlenstoff und dessen Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt und die optischen Eigenschaften der Atmosphäre kurz erläutert (siehe auch [Horvath 1994]).

Die Grundlage aller radiometrischer Betrachtungen ist der **Strahlungsfluß**, ϕ_{rad} , der der Strahlungsleistung entspricht und in Watt angegeben wird. Die daraus abgeleitete **Intensität**, I , ist der auf die angestrahlte Fläche normierte Strahlungsfluß in der Dimension W m^{-2} .

Extinktion ist definiert als die Abschwächung der Strahlungsintensität beim Durchgang durch ein Medium gegebener Dicke, l . Diese wird durch das LAMBERT-BEERSche Gesetz beschrieben:

$$I = I_0 e^{-\alpha_{ext} l} . \quad \text{Gl. (2.25)}$$

Der **Extinktionskoeffizient**, α_{ext} wird definiert als der Anteil der Intensität, um den die Intensität eines kollimierten Strahls nach dem Gang durch eine Schicht definierter Dicke abgeschwächt wird und in m^{-1} angegeben.

Streuung ist definiert als die Änderung der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Strahlung nach der Wechselwirkung mit Streuzentren wie Gasmolekülen oder Partikeln.

Absorption ist definiert als die Umwandlung von Strahlungsenergie in andere Energieformen bei der Wechselwirkung von Strahlung und Materie.

Der **Streukoeffizient**, α_{scat} , und der **Absorptionskoeffizient**, α_{abs} , sind dem Extinktionskoeffizienten analog als die Anteile definiert, um die die einfallende Strahlung durch Streuprozesse oder Absorption abgeschwächt wird. Der Extinktionskoeffizient setzt sich im Allgemeinen aus der Summe dieser beiden Koeffizienten zusammen, da die elektromagnetische Strahlung sowohl durch Streuung als auch durch Absorption abgeschwächt wird:

$$\alpha_{ext} = \alpha_{abs} + \alpha_{scat} . \quad \text{Gl. (2.26)}$$

Man beachte, daß alle drei Koeffizienten von der Wellenlänge des einfallenden Lichts, λ , dem Partikeldurchmesser, d_p , und der chemischen Zusammensetzung abhängen.

Der auf die Partikelmasse, m_p , bezogene **massenspezifische Extinktionskoeffizient**, σ_{ext} , gibt den Wirkungsquerschnitt zwischen Partikel und Strahlung pro Masse in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ an. Er ist definiert als:

$$\sigma_{ext} = \frac{\alpha_{ext}}{N_p m_p} \quad \text{Gl. (2.27)}$$

mit N_p = Anzahlkonzentration der Partikel in m^{-3} . Die Koeffizienten für σ_{abs} und σ_{scat} für Absorption bzw. Streuung sind analog definiert.

Das **Streuvermögen**, ω_0 (*single scattering albedo*), eines Partikels wird durch die Beziehung

$$\omega_0 = \frac{\alpha_{scat}}{\alpha_{ext}} = 1 - \frac{\alpha_{abs}}{\alpha_{ext}} \quad \text{Gl. (2.28)}$$

beschrieben und gibt den Anteil der Streuung an der gesamten Lichtabschwächung durch den betrachteten Partikel an.

2.2 Rußaerosole

2.2.1 Nomenklatur und Begriffsbestimmungen

Partikulärer Kohlenstoff in der Atmosphäre besteht aus mehreren Fraktionen, die durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften voneinander unterschieden werden. Die Unterscheidungskriterien richten sich dabei hauptsächlich nach den Methoden zur Bestimmung der einzelnen Fraktionen. Die verschiedenen Erscheinungsformen des Kohlenstoffs sind nachfolgend zusammengefaßt und analog [Petzold 1995 und aufgeführte Zitate] beschrieben:

- **Gesamter Kohlenstoff** (*total carbon*, TC) beschreibt die Summe aller Kohlenstoffverbindungen.
- **Organischer Kohlenstoff** (*organic carbon*, OC) ist die Summe aller organischen Kohlenstoffverbindungen, das molare H/C-Verhältnis beträgt 0.75 – 1.30.
- **Schwarzer Kohlenstoff** (*black carbon*, BC) oder auch graphitischer Kohlenstoff besitzt eine hochpolymere bis graphitische Form des Kohlenstoffs mit einem molaren H/C-Verhältnis von < 0.2 .
- **Elementarer Kohlenstoff** (*elemental carbon*, EC) ist nicht löslich und in einer inerten Atmosphäre bis 650°C stabil, die Oxidation setzt oberhalb von 350°C in Sauerstoffatmosphäre ein.
- **Nicht verdampfbarer Kohlenstoff** (*non volatilizable carbon*, NVC) ist in einer inerten Atmosphäre bis 650°C stabil und enthält neben EC auch Produkte einer möglichen pyrolytischen Umwandlung von OC in EC durch Dehydrierung während der Erhitzung des Kohlenstoffs unter Sauerstoffausschluß.
- **Nicht extrahierbarer Kohlenstoff** (*non extractable carbon*, NEC) ist die nicht extrahierbare Kohlenstofffraktion, die neben EC auch nicht extrahierbare OC-Anteile enthält.
- **Ruß** umfaßt alle primären partikelförmigen, kohlenstoffhaltigen Produkte eines unvollständigen Verbrennungsprozesses; diese Definition schließt außer dem Kern aus EC auch die primären organischen Verbindungen mit ein.

Der Unterschied zwischen BC und EC beruht lediglich auf der Meßmethode, ob der Anteil optisch (BC) oder thermisch (EC) bestimmt wird. In Betracht auf die Absorption von elektromagnetischer Strahlung können die Begriffe BC, EC und Ruß synonym verwendet werden.

2.2.2 Bildungsmechanismen

Die physikalisch-chemischen Prozesse, die zur Bildung von Rußpartikeln führen, sind im Detail noch nicht geklärt. Ein umfassender Überblick über die Bildungsprozesse ist in [Burt-scher 1992; Lahaye 1992; Lahaye und Ehrburger-Dolle 1994] dargestellt. Abb. 2.5 zeigt den von den Autoren beschriebenen Bildungsprozeß in mehreren Schritten, der nachfolgend im einzelnen skizziert werden soll:

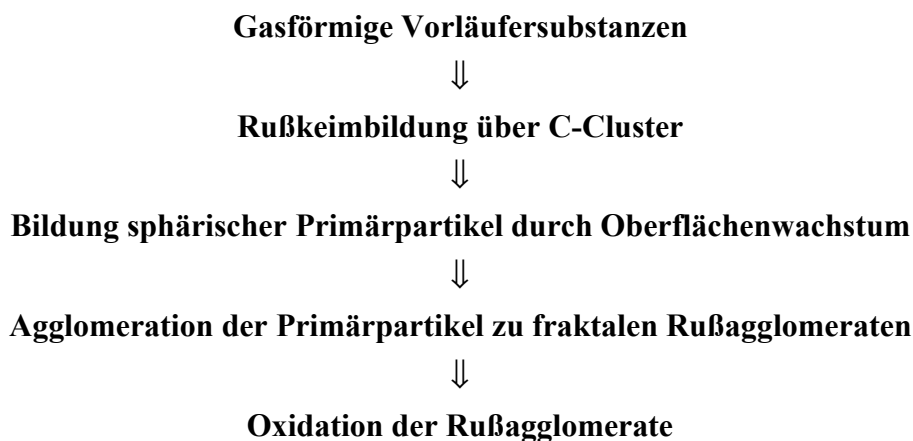


Abb. 2.5: Schema der Rußbildung.

Gasförmige Vorläuferverbindungen

Es wird allgemein angenommen, daß polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (*polyaromatic hydrocarbons*, PAH), die bei der Keimbildung durch Polymerisation zu aromatischen Makromolekülen von einigen hundert Dalton anwachsen, die Vorläufersubstanzen von Rußpartikeln bei der unvollständigen Verbrennung sind [Lahaye 1992; Siegmann *et al.* 1993; Lahaye und Ehrburger-Dolle 1994].

Bildung von Kohlenstoffclustern

Die Vorstufe von Rußkeimen sind (poly)aromatische Cluster mit einem Durchmesser von knapp 2 nm, die im sichtbaren Spektralbereich kein Licht absorbieren und im UV fluoreszieren [Minutolo *et al.* 1993; Siegmann 2000]. Das Wachstum dieser Cluster zu Rußkeimen durch Nukleation wird durch eine fortschreitende Aromatisierung der Teilchen, die mit einer Verschiebung der Lichtabsorption in den sichtbaren Spektralbereich verbunden ist, charakterisiert [Lahaye und Ehrburger-Dolle 1994]. Die gebildeten Rußkeime besitzen ca. 10% der Masse der Primärpartikel. Die restliche Masse wird durch Kondensation aus der Gasphase gebildet.

Bildung sphärischer Primärpartikel

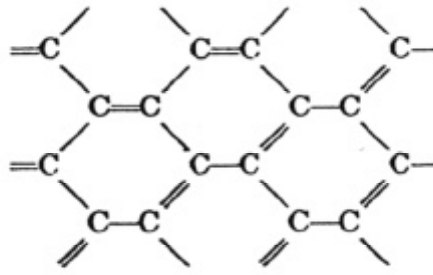
Der Aufbau von Primärpartikeln mit Durchmessern von 10 bis 50 nm aus den Rußkeimen wird durch die Anlagerung von Makromolekülen an größere Cluster dominiert. Dabei wird der Wachstumsprozeß durch Oberflächenwachstum, der Anlagerung von Material aus der Gasphase, oder Koaleszenz, der Verschmelzung mehrerer koagulierter Cluster zu einem Partikel, dominiert. Die treibende Kraft für diesen Prozeß ist die Minimierung der Oberflächenenergie [Schaefer und Hurd 1990; Koch und Friedlander 1990]. Die Anlagerung der polyzyklischen Makromoleküle mit hexagonaler Grundstruktur führt hierbei zur Ausformung graphitischer Mikrokristalle. Die Oberflächenstruktur ist daher auf die parallelen Gitterebenen des zugrundeliegenden Kristallgitters zurückzuführen, bei der durch die Wechselwirkungen der kondensierenden oder kristallisierenden Materie mit der Keimoberfläche ähnlich der Epitaxie graphitische Gitter entstehen können (siehe Abb. 2.6).

Vor Einsetzen der Agglomeration liegt eine Anzahlkonzentration der Primärpartikel, N_{prim} , in einer Größenordnung von 10^{12} cm^{-3} vor. Die Anzahlverteilung der Primärpartikel ist annähernd GAUßförmig um einen mittleren Durchmesser von 10 – 50 nm zentriert [Burtscher 1992].

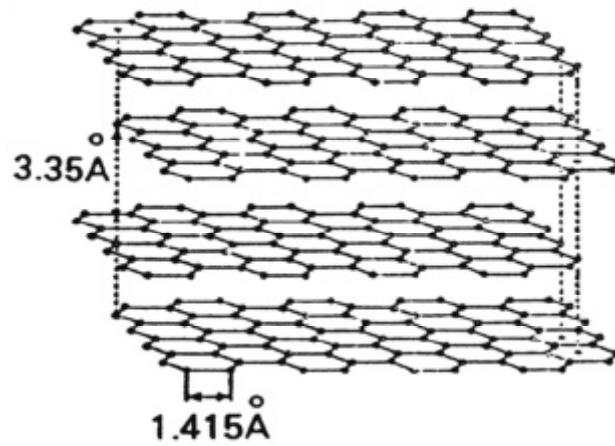
Bildung fraktaler Rußagglomerate

Die sich anschließende Agglomeration der Primärpartikel ist durch die Diffusion der Primärpartikel charakterisiert und führt zu fraktalen Strukturen der Rußagglomerate. Die gebildeten Agglomerate können dabei aus mehreren hundert Primärpartikeln bestehen. Die eher zufällige Diffusion aus allen drei Raumrichtungen führt zur Ausbildung einer nicht sphärischen Gestalt der gebildeten Partikel, die von einer skaleninvarianten fraktalen Natur ist. Das bedeutet, daß ein Ausschnitt eines Partikel in seiner Form und Oberfläche ähnliche Strukturen besitzt wie das Agglomerat selbst. Zur Veranschaulichung: Eine Küstenlinie besitzt eine skaleninvariante fraktale Struktur, deren Verlauf auf jeder Längenskala ähnlich ist [Kaye 1989]. Strenggenommen haben Rußagglomerate nur eine fraktalähnliche Struktur, da sie auf Grund ihrer geringen Größe die Voraussetzung der Skaleninvarianz nicht komplett erfüllen. Im Rahmen dieser Arbeit wird dennoch der Ausdruck Fraktal verwendet.

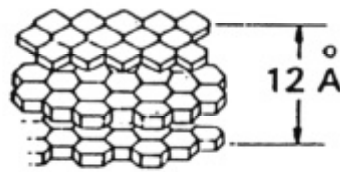
Die Kondensation von Material aus der Gasphase tritt nur noch in verminderter Form auf. Die Stabilität der fraktalen Agglomerate gewinnt allerdings wesentlich, da benachbarte Primärpartikel durch ein Netzwerk anwachsender Kohlenstoffschichten verbunden werden. Auch bei der Agglomeratbildung durch Koagulation ist die Anzahlkonzentration der Agglomerate unabhängig vom Entstehungsprozeß und beträgt typischerweise etwa 10^{10} cm^{-3} [Lahaye und Ehrburger-Dolle 1994]. Die Größenverteilung der Agglomerate verschiebt sich von einer GAUß-Verteilung der Primärpartikel zu einer logarithmischen Normalverteilung, die durch eine geometrische Standardabweichung von ca. 1.5 gekennzeichnet ist [Hinds 1982].



Polyzyklische aromatische Makromoleküle



Graphitgitter



Schichtstruktur



Partikel

Abb. 2.6: Struktur des partikelförmigen elementaren Kohlenstoffs nach [Charlson und Ogren 1982].

Oxidation der Rußagglomerate

Die Oxidation der gebildeten Rußagglomerate determiniert die Rußkonzentration im Abgas des Verbrennungsprozesses. Durch die Überlagerung von Oxidations- und Agglomerationszone setzt die Verbrennung der Partikel ein, bevor die Bildung zum Abschluß kommt. Die Agglomerate brechen bei einer Oxidation der Partikelmasse von mehr als 80 % auf. Als hauptsächliches Oxidans wurde das OH-Radikal identifiziert [Von Gersum und Roth 1990; Lahaye 1992]. Limitierend für die Partikelemission im Abgas sind die Bedingungen in der Oxidationszone, die wesentlich vom Verbrennungsprozeß abhängig sind. Die Bildungsprozesse hingegen sind von Details des realen Verbrennungsvorgangs nahezu unabhängig. Die Verbrennungsprozesse in einem Dieselmotor als eine der dominierenden Rußquellen sind [Kamimoto und Kobayashi 1991] zu entnehmen. Weitere Details zur chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur von frisch gebildeten Rußagglomeraten gibt [Smekens *et al.* 2000].

2.2.3 Mikrostruktur

Ein mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, EMMA-100) aufgenommenes Rußagglomerat ist in Abb. 6.17 dargestellt. Man erkennt deutlich die beschriebene fraktale Natur der Partikel.

Bei regelmäßig geformten Körpern werden die Relationen zwischen der Ausdehnung des Körpers, in der Regel als dessen Durchmesser oder Länge angegeben, und seinem Volumen durch ganzzahlige Exponenten beschrieben. Es gilt beispielsweise für das Volumen einer Kugel $V \sim d^3$, bei einer Scheibe ist $V \sim d^2$ und bei einem Stab gilt $V \sim d^1$ oder $V \sim l^1$. Bei unregelmäßig geformten Objekten, die aus kleinen Einheiten aufgebaut sind, können keine derartigen ganzzahligen Exponenten angegeben werden. Man gibt statt dessen die gebrochenrationale Zahl D_f an, die folgende Relation erfüllt [Kaye 1986 & 1989]:

$$N_{prim} \sim m_p \sim l_{eff}^{D_f} . \quad \text{Gl. (2.29)}$$

Die Masse des Agglomerates ist durch m_p , die Zahl der Primärpartikel durch N_{prim} und die charakteristische Länge durch l_{eff} gegeben [Schmidt-Ott *et al.* 1990].

In Umkehrung dieser Relation wird die effektive Länge eines Agglomerats aus N_{prim} Primärpartikeln mit dem Durchmesser d_{prim} und der sogenannten fraktalen Dimension, D_f , durch

$$l_{eff} = \left(\frac{d_{prim}}{2} \right) N_{prim}^{1/D_f} \quad \text{Gl. (2.30)}$$

ausgedrückt. Der effektive Durchmesser ist $d_{eff} = 2 l_{eff}$ und der massenäquivalente Durchmesser, d_m , eines Agglomerates ist durch

$$d_m = d_{prim} N_{prim}^{1/3} \quad \text{Gl. (2.31)}$$

gegeben [Berry und Percival 1986; Samson *et al.* 1987; Bonczyk und Hall 1991].

2.2.4 Optische Eigenschaften

Schwarzer Kohlenstoff (*black carbon*, BC) weist eine graphitische Grundstruktur auf, die sich durch delokalisierte π -Elektronen in der Ebene parallel zu den hexagonalen Gitterebenen der Mikrokristalle auszeichnet. Jedes sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom trägt dabei ein freies Elektron zu den p-Molekülorbitalen bei, so daß die Kohlenstoffatome sowohl durch σ - als auch durch π -Bindungen miteinander verknüpft sind. Diese quasi freien Elektronen können sehr gut mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken und dominieren das optische Verhalten von graphitischem Kohlenstoff bis zu Energien von 9 eV ($\lambda = 0.138 \mu\text{m}$); erst bei höheren Energien tritt Wechselwirkung mit den σ -bindenden Elektronen auf. Aus diesem Verhalten folgt die äußerst effiziente Absorption von Licht über den gesamten Spektralbereich vom sichtbaren (VIS) bis in den infraroten Bereich (IR), der sogenannten „Schwärze“ des Rußes. Hierin begründet sich auch die enorme Aufmerksamkeit, die partikulärem, elementarem Kohlenstoff in der Atmosphäre in Hinsicht auf klimatologische Relevanz anthropogener Schadstoffemissionen zuteil wird.

In Tabelle 2.1 sind verschiedene Werte für den massenspezifischen Absorptionskoeffizienten von Dieselruß und Außenluft ruß zusammengetragen. Diese Auswahl, die nur einen kleinen, repräsentativen Teil der veröffentlichten Werte enthalten kann, zeigt deutlich die starken Unterschiede zwischen den einzelnen Werten in Abhängigkeit von der eingesetzten Wellenlänge der Lichtquelle und der Rußtypen ohne hierbei auf die einzelnen Bestimmungsmethoden näher einzugehen. Die Werte für σ_{abs} variieren dabei über einen Bereich von 2.7 bis zu $19.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Bekannt ist lediglich, daß das Absorptionsspektrum von BC über einen weiten Spektralbereich von $\lambda = 350 \text{ nm}$ (UV) bis $\lambda \sim 1 \text{ cm}$ (Mikrowellen) nur geringfügige Variationen zeigt und proportional zu $1/\lambda$ abnimmt [Adams *et al.* 1976; Japar und Killinger 1979; Blum und Fissan 1984; Brunn *et al.* 1988; Bruce *et al.* 1991].

Tab. 2.1: Werte des massenspezifischen Absorptionskoeffizienten, σ_{abs} , für luftgetragenen Ruß im sichtbaren Bereich; die Wellenlänge, λ , der eingesetzten Lichtquelle ist jeweils mit angegeben.

Quelle	Rußtyp	λ [μm]	σ_{abs} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
Blum und Fissan (1984)	Dieselmotorkraftstoff	0.4 - 0.65	3 - 5
Bruce <i>et al.</i> (1991)	Dieselmotorkraftstoff	0.488	4.6
Roessler (1984)	Dieselmotorkraftstoff, Emission	0.57	5 - 10
Arnott <i>et al.</i> (2000)	Dieselmotorkraftstoff, Emission	0.532	10.5
		1.047	5.5
Japar <i>et al.</i> (1981)	Dieselmotorkraftstoff, straßennah	0.50	2.7 - 8.8
Japar <i>et al.</i> (1984)	Dieselmotorkraftstoff, straßennah	0.50	9.8
Szkarlat und Japar (1981)	Dieselmotorkraftstoff, straßennah	0.5145	8.2
Szkarlat und Japar (1983)	Dieselmotorkraftstoff, straßennah	0.50	10.9
Patterson und Marshall (1982)	Ruß, keine Angaben	0.633	8.1 - 11.5
Petzold (1995)	Funkengeneratorkraftstoff	0.55	3.9
Wolff (1981)	Außenluft	VIS	7 - 14
Waggoner <i>et al.</i> (1981)	Außenluft, Ballungsgebiete	VIS	5 - 11
Japar <i>et al.</i> (1986)	Außenluft, ländl. Gebiete	0.65	11.5
Groblicki <i>et al.</i> (1981)	Außenluft, Ballungsgebiet	VIS	11.8
Adams <i>et al.</i> (1989)	Außenluft, Ballungsgebiet	0.5145	9.1
Petzold (1995)	Außenluft, Ballungsgebiet	0.55	13 - 19.5
Petzold (1995)	Außenluft, ländl. Gebiete	0.55	8.1

Ein Vergleich der optischen Eigenschaften von graphitischen Kohlenstoffpartikeln mit anderen Partikeln läßt sich über das Streuvermögen, ω_0 , ausdrücken. Der Beitrag der Streuung zur Extinktion dominiert für den überwiegenden Teil der luftgetragenen Partikel, so daß ω_0 Werte um 0.95 annimmt. Dies gilt beispielsweise für Sulfatpartikel [wie etwa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] oder Staub ohne Beimengung von Ruß. Bei reinen Rußpartikeln mit Durchmessern von bis zu 0.1 μm mit $\omega_0 \leq 0.15$ überwiegt hingegen die Absorption des sichtbaren Lichts [Horvath 1994]. Mit steigendem Rußgehalt eines gemischten Aerosols nimmt ω_0 auf Werte von weniger als 0.5 ab, wobei die interne Mischung der einzelnen Komponenten zu einer effektiveren Absorption bei gleichem Rußgehalt führt [Bergstrom *et al.* 1982]. Bei einer internen Mischung kann eine Verstärkung des massenspezifischen Absorptionskoeffizienten um einen Faktor von bis zu 10 auftreten. Berechnungen für Schwefelsäurepartikel mit unterschiedlichen Lagen eines Rußkerns ergaben Werte für σ_{abs} von 3 bis 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [Chylek *et al.* 1994]. Ähnliche Effekte wurden auch bei Rußpartikeln beobachtet, die in Schneeflocken oder Was-

sertropfen inkorporiert sind, mit Werten von $\sigma_{abs} = 23$ (Schnee) und $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wolkentropfen) [Chylek *et al.* 1984].

2.3 Elektrostatische Größenklassierung von Aerosolen

2.3.1 Aufladung und Ladungsgleichgewicht der Aerosole

Aerosolpartikel tragen je nach Herstellungsart und Partikelgröße positive oder negative Ladungen an ihrer Oberfläche. Eine heterogene Ladungsverteilung der Partikel wirkt sich auf das Agglomerationsverhalten und die elektrostatische Klassierbarkeit aus (siehe 2.3.2). Die Aerosolpartikel werden in ein definiertes Ladungsgleichgewicht gebracht, um reproduzierbare elektrostatische Aerosoleigenschaften zu ermöglichen. Hierzu wird das Aerosol durch einen Metallzylinder, der nach außen weder Materie noch Strahlung durchläßt, geleitet. Innerhalb des Zylinders befindet sich ein β^- -Strahler in Form einer ^{85}Kr -Quelle mit einer Aktivität von 2 mCi. Das ^{85}Kr wird von einer Nickelfolie fixiert; die Strahlung durchdringt diese und ionisiert die umgebenden Trägergasmoleküle (hier: Argon, partikelfreie Luft oder Stickstoff), die ihrerseits durch das Prinzip der bipolaren Aufladung (siehe 2.1.7) die Partikel in ein Ladungsgleichgewicht bringen. Der Volumenstrom sollte bei dem verwendeten Neutralisator (TSI 3077) nicht über 5 l min^{-1} betragen, damit die Verweilzeit der Partikel ausreichend groß ist, um das Ladungsgleichgewicht zu erreichen.

Die oben beschriebene BOLTZMANN-Ladungsverteilung konnte aufgrund ihrer eingeschränkten Gültigkeit nicht für die Berechnung der tatsächlichen Ladungsverteilung verwendet werden. FUCHS führte 1963 eine neue Theorie zur Berechnung der Ladungsverteilung ein [Fuchs 1963]. Diese Theorie basiert auf der Berechnung der Diffusionsrate der Ionen (z.B. die geladenen Trägergasionen) in Richtung auf ein Aerosolpartikel unter Berücksichtigung der COULOMB-Wechselwirkung. Eine Bestimmung der Ladungsverteilung nach der FUCHS-Theorie erfordert umfangreiche numerische Berechnungen. GUNN und WOESSHER entwickelten eine ähnliche Theorie, die jedoch nur für Partikel mit mindestens zweifacher Ladung gültig ist [Gunn und Woessher 1956]. Im Gegensatz zur FUCHS-Theorie kann hier jedoch eine geschlossene Lösung angegeben werden:

$$f(n) = \frac{e}{4\pi^2 \epsilon_0 d_B kT} e^{\frac{\left[n - \frac{2\pi\epsilon_0 d_B kT}{e^2} \ln \left(\frac{c_{n+} Z_+}{c_{n-} Z_-} \right) \right]^2}{\frac{4\pi\epsilon_0 d_B kT}{e^2}}}, \quad \text{Gl. (2.32)}$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, c_{\pm} die jeweilige Ionenkonzentration und Z_{\pm} die jeweilige elektrische Mobilität der positiven bzw. negativen Ionen darstellen. WIENDENSOHLER *et al.* bestimmten experimentell die Parameter $c_+ = c_- = c$ und $Z_+ = 0.875 Z_-$ und führten folgende empirische Gleichung für ungeladene, sowie einfach und zweifach positiv geladene Partikel ein (1986):

$$f(n) = 10^{\sum_{i=0}^5 a_i(n) \left(\log \frac{d_p}{[mm]} \right)^i} \quad \text{Gl. (2.33)}$$

Durch geeignete Wahl der in Tabelle 2.2 angegebenen Koeffizienten $a_i(n)$ betragen die Abweichungen der berechneten Werte von denen aus der FUCHS-Theorie weniger als 3.5 %.

Tab. 2.2: Empirisch ermittelte Werte der Koeffizienten $a_i(n)$.

$a_i(n)$	$n = -2$	$n = -1$	$n = 0$	$n = +1$	$n = +2$
a_0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
a_1	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
a_2	-21.4608	0.6201	-0.3073	0.4800	-62.8900
a_3	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.4492
a_4	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
a_5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

In Abb. 2.7 ist ein Vergleich der BOLTZMANN-, WIEDENSOHLER- und FUCHS-Verteilung dargestellt. Für kleine Mobilitätswertmesser (< 30 nm) stimmen die FUCHS- und die WIEDENSOHLER-Verteilung gut überein, während sie bei größeren Partikeln zunehmend voneinander abweichen. Die BOLTZMANN-Verteilung wurde vollständigshalber aufgetragen, zeigt aber im gesamten Größenbereich von 20 bis 200 nm starke Abweichungen.

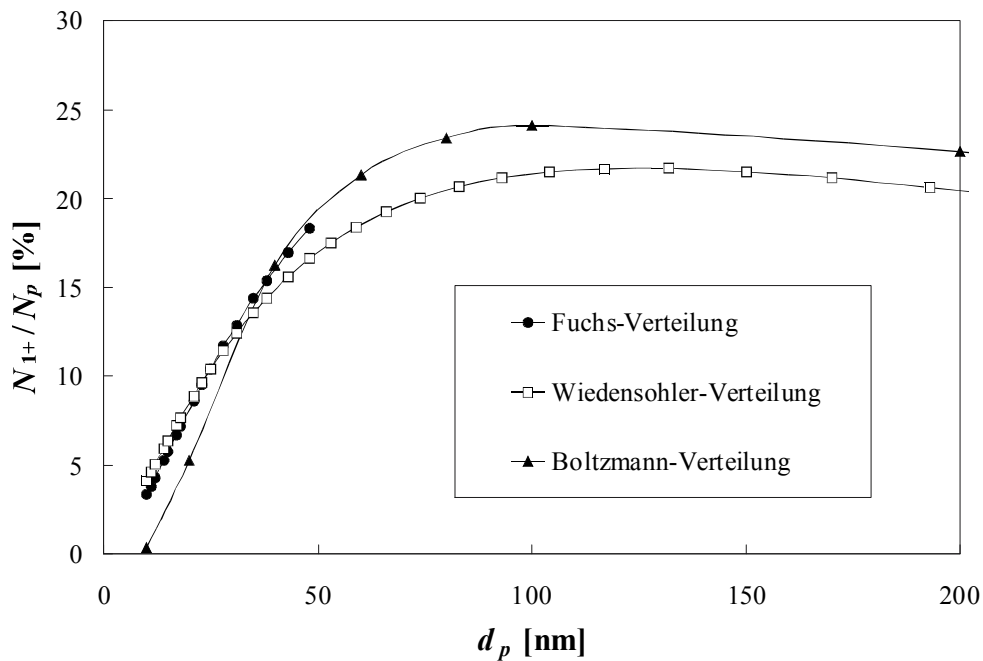


Abb. 2.7: Vergleich der verschiedenen Verteilungen zur Berechnung des Anteils einfach geladener Partikel, N_{1+} , an der gesamten Partikelanzahl, N_p , in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser, d_p .

2.3.2 Differentieller Mobilitätsanalysator

Ein elektrisch geladenes Aerosol, das sich im Ladungsgleichgewicht befindet, lässt sich nach dem Prinzip der elektrostatischen Klassierung trennen. Als Instrument für eine Trennung der unterschiedlichen elektrischen Mobilitäten in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei gleicher Ladung dient ein differentieller Mobilitätsanalysator (DMA, *differential mobility analyzer*) [Hewitt 1957]. Der in Abb. 2.8 schematisch dargestellte DMA besteht aus einer zentralen Metallelektrode, die koaxial von einem Metallzylinder umgeben ist, und damit eine Art Zylinderkondensator darstellt.

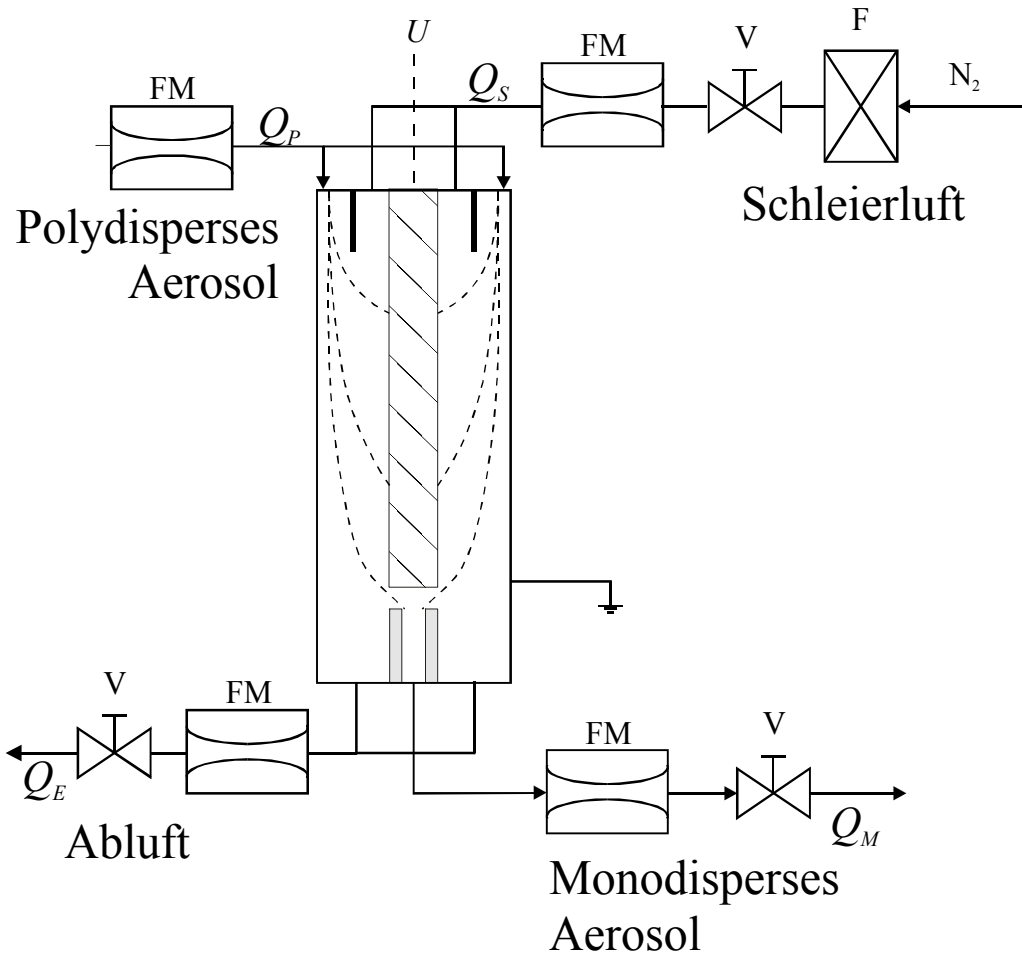


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau eines Differentiellen Mobilitätsanalysators.

Durch einen Einlaß am oberen Ende des DMA gelangt gereinigte, partikelfreie Schleierluft ($F = \text{Filter}$), zumeist Preßluft oder Stickstoff, in den zylinderförmigen Bereich rund um die Zentralelektrode. Die Schleierluft fließt dabei laminar entlang der Zentralelektrode mit dem Fluß Q_S (durch Flußmesser FM und Ventil V regelbar) nach unten. Zwischen diesem Schleierluftfluß und dem äußeren Metallzylinder fließt in einer relativ dünnen laminaren Schicht das polydisperse Aerosol - ebenfalls durch einen Einlaß am oberen Ende des DMA kommend - mit dem Fluß Q_P konzentrisch nach unten. Die Laminarität wird durch die korrekte Abstimmung beider Flüsse gewährleistet (siehe unten). Ist keine Spannung an der inneren Elektrode angelegt, so verlassen die Aerosolpartikel den Klassierer durch die Löcher in dessen Bodenplatte, die zum Ausgang der Abluft (*excess air*) mit dem Fluß Q_E führen. Wird jedoch eine negative Spannung (U : 15 V- 10 kV) an der Metallelektrode angelegt, so werden positiv geladene Partikel von dieser angezogen und werden auf ihrem Weg nach unten auf die Zentralelektrode zu bewegt. Die Trajektorien der Partikel, auch Mobilitätszentroiden genannt, sind eine Funktion ihrer elektrischen Mobilität, Z_p , den regelbaren Gasflüssen, Q_{flow} , und der Geometrie des DMA. Durch Anlegen einer konstanten Spannung, U , an die Zentralelektrode wird, durch einen schmalen Auslaß am Fuße dieser, ein sogenanntes Mobilitätsfenster des vorher polydispersen Aerosols mit dem Fluß Q_M abgetrennt. Bleiben die

Gasflüsse und die Aerosoleigenschaften konstant, so läßt sich durch Variation der angelegten Spannung eine gewünschte Partikelfraktion monodispers aus der Gesamtfraktion heraus-schneiden. Um einen laminaren Fluß innerhalb des DMA zu gewährleisten und damit eine Vermischung der einzelnen Flüsse zu vermeiden, muß gelten [TSI 1979]:

$$Q_S = Q_E \quad \text{Gl. (2.34)}$$

und

$$Q_P = Q_{MI} = 0.1 Q_S . \quad \text{Gl. (2.35)}$$

Daraus ergibt sich für den Gesamtfluß durch den DMA:

$$Q_{ges} = Q_P + Q_S = Q_E + Q_M . \quad \text{Gl. (2.36)}$$

Der Anteil der Partikel, der den DMA durch die kleine Öffnung verläßt, gehorcht folgender Beziehung zwischen elektrischer Mobilität, Z_p , Gasflüssen, Q_i , sowie der geometrischen Anordnung des DMA:

$$Z_p = \left[Q_{ges} - \frac{1}{2}(Q_M + Q_P) \right] \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi Ul} \quad \text{Gl. (2.37)}$$

mit: r_2 = Radius des äußeren Metallzylinders [m],
 r_1 = Radius des zentralen Metallzylinders [m],
 U = angelegte Spannung [V],
 l = Länge der Zentralelektrode [m].

Die differentielle Bandbreite des elektrischen Mobilitätsfensters ergibt sich zu:

$$\Delta Z_p = (Q_M + Q_P) \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi Ul} \quad \text{Gl. (2.38)}$$

und die Auflösung des DMA kann durch Kombination der Gleichungen (2.37) und (2.38) berechnet werden:

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p} = \frac{Q_M + Q_P}{\left[Q_{ges} - \frac{1}{2}(Q_M + Q_P) \right]} = 0.1 . \quad \text{Gl. (2.39)}$$

Aus den Gleichungen (2.9), (2.21) und (2.37) resultiert die Beziehung zwischen der angelegten Spannung, U , und dem Mobilitätsdurchmesser, d_B , des monodispersen Aerosols:

$$\frac{d_B}{C} = \frac{neUL}{3\eta \left[Q_{ges} - \frac{1}{2}(Q_M + Q_P) \right] \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}. \quad \text{Gl. (2.40)}$$

Der meßbare Größenbereich hängt nach Gl. (2.40) bei vorgegebener minimaler und maximaler Spannung von den eingestellten Gasflüssen ab. Es ergibt sich damit für die Volumenströme $Q_S = 3 \text{ l min}^{-1}$ ($Q_P = 0.3 \text{ l min}^{-1}$) ein Meßbereich von 18 - 886 nm und für $Q_S = 10 \text{ l min}^{-1}$ ($Q_P = 1 \text{ l min}^{-1}$) ein Meßbereich von 11 - 337 nm für die verwendeten DMA (TSI 3071).

Anwendungen des DMA

- Erzeugung monodisperser Aerosole

Generiert man nach den in beschriebenen Methoden ein Aerosol und überführt es mit einem Neutralisator (siehe) in das Ladungsgleichgewicht, so erhält man ein polydisperses Aerosol mit $\sigma_g > 1.2$. Betreibt man einen DMA bei konstanter Zentralelektrodenspannung, so läßt sich aus dem Aerosol eine monodisperse Aerosolfraction mit bekanntem mittlerem mobilitätsäquivalenten Partikeldurchmesser, d_B , gewinnen [Liu und Pui 1974]. Über die theoretischen Hintergründe und die Breite der Verteilung geben die nachfolgenden Abschnitte Auskunft.

- Aufnahme von Größenverteilungen mit dem DMPS

Es ist möglich, mit Hilfe eines DMA Größenverteilungen von Aerosolen unter konstanten Bedingungen zu ermitteln [Knutson und Whitby 1975; Hoppel 1978; Fissan *et al.* 1982; Scheibel *et al.* 1983]. Ändert man kontinuierlich die Elektrodenspannung des DMA, so lassen sich die verschiedenen Mobilitätsfenster eines polydispersen Aerosols herauschneiden und gegen ihre Anzahl auftragen. Man erhält so die in 2.1.1 eingeführten Größenverteilungen. Für die Messung der Partikelanzahl, die zu einer definierten elektrischen Mobilität gehört, gibt es mehrere Möglichkeiten, die in [Liu *et al.* 1982] vergleichend dargestellt sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kam ausschließlich ein Kondensationskernzähler, CNC (siehe 5.4.1) zum Einsatz.

2.3.3 Differentieller Mobilitäts-Partikelgrößenanalysator

Die Kombination eines DMA mit einem CNC wird im folgenden als Differentieller Mobilitäts-Partikelgrößenanalysator (DMPS, *differential mobility particle sizer*), bezeichnet.

Betriebsarten

Der DMPS kann auf zwei verschiedene Art und Weisen betrieben werden, im Unterdruck- sowie im Überdruckmodus (relativ zum Normaldruck). Im Unterdruckmodus sorgt eine externe Vakuumpumpe für die Aufrechterhaltung der Gasflüsse im DMA. Im Überdruckmodus werden die Flüsse dadurch konstant gehalten, daß sowohl polydisperses Aerosol als auch Schleierluft mit Überdruck in den DMA eingeleitet werden.

Die Aufnahme eines Mobilitätsspektrums sowie die Datenbearbeitung erfolgen vollautomatisch. Für einen vorgegebenen Fluß durch den DMA berechnet der Computer zunächst Spannungen für 39 verschiedene Mobilitätskanäle. Diese Spannungen zwischen 15 V und 10 kV werden so gewählt, daß über die Bandbreite der einzelnen Mobilitäten der gesamte Meßbereich abgedeckt wird, die einzelnen Kanäle aber nicht überlappen. Dies erfolgt durch die vom Hersteller mitgelieferte Steuerungssoftware zum DMPS (TSI 3071).

Datenreduktion

Nach Aufnahme der Daten errechnet der Computer aus den gemessenen Partikelkonzentrationen am Ausgang des DMA die Größenverteilung, die am Eingang des DMA herrscht, bzw. geherrscht haben muß. Folgende Faktoren müssen zur Berechnung der Algorithmen dabei berücksichtigt werden [Alofs und Balakumar 1982]:

- Koinzidenz im CNC [siehe Gl. (.1)],
- Effizienz des CNC (siehe oben),
- Diffusionsverluste im DMA:

REINEKING und PORSTENDÖRFER konnten zeigen, daß im DMA je nach Partikelgröße und Gasfluß mitunter deutliche Partikelverluste auftreten können (1986). Sie quantifizieren diese experimentellen Ergebnisse, indem sie die Theorie von GORMLEY und KENNEDY aufgreifen (siehe 2.1.5) und dem DMA empirisch eine effektive Rohrlänge von 1.3 m zuweisen, bei der theoretische und experimentelle Ergebnisse übereinstimmen. Die TSI-Software berücksichtigt diese Verluste jedoch nicht, so daß die Diffusionsverluste bei der Angabe der Fehler einer Messung zu berücksichtigen sind. Es ist auch zu prüfen, ob die Diffusionsverluste in den Zuleitungen möglicherweise dominieren.

- Der Anteil gemessener Partikel, der die gleiche Mobilität besitzt, aber nicht die gleiche Ladung trägt, besitzt unterschiedliche Durchmesser, d_p .
- Der Anteil der Partikel, der entweder eine negative oder keine Ladung trägt, kann aufgrund der Funktionsweise des Klassierers nicht erfaßt werden.
- Die Transferfunktion des DMA ist zu berücksichtigen (siehe folgender Abschnitt).

Dateninversion mittels DMA-Transferfunktion

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aus den Rohdaten einer Messung müssen die Meßwerte invertiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit für den DMPS angewendete Dateninversion basiert auf der Einführung einer theoretischen Beschreibung von KNUTSON und WHITBY (1975). Die Berechnung der sogenannten Transferfunktion folgt dem heute gängigen Verfahren von REISCHL (1991 A, B).

Mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit werden bei einer angelegten Spannung U nicht nur die exakt zu dieser Spannung gehörenden Mobilitäten aus dem Gesamtpartikelstrom fraktio-

niert, sondern auch Partikel, die innerhalb der durch die Auflösung des DMA [Gl. (2.39)] gegebenen Grenzen liegen. Die Transferfunktion, $Tr(Z_p)$, gibt diese Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der elektrischen Mobilität an. Voraussetzung dieser Theorie sind einige Näherungen:

- Die Partikel müssen sich inert verhalten.
- Die BROWNSche Molekularbewegung wird vernachlässigt.
- Der Gasfluß ist radialsymmetrisch bezüglich der Zentralelektrode, laminar und inkompressibel.
- Die Raumladungen sind zu vernachlässigen. Eine gute Näherung ist die in [Keady *et al.* 1983] beschriebene Dreiecksform mit ihrem Maximum bei $Tr_{max} = 1$, die in Abb. 2.9 dargestellt ist.

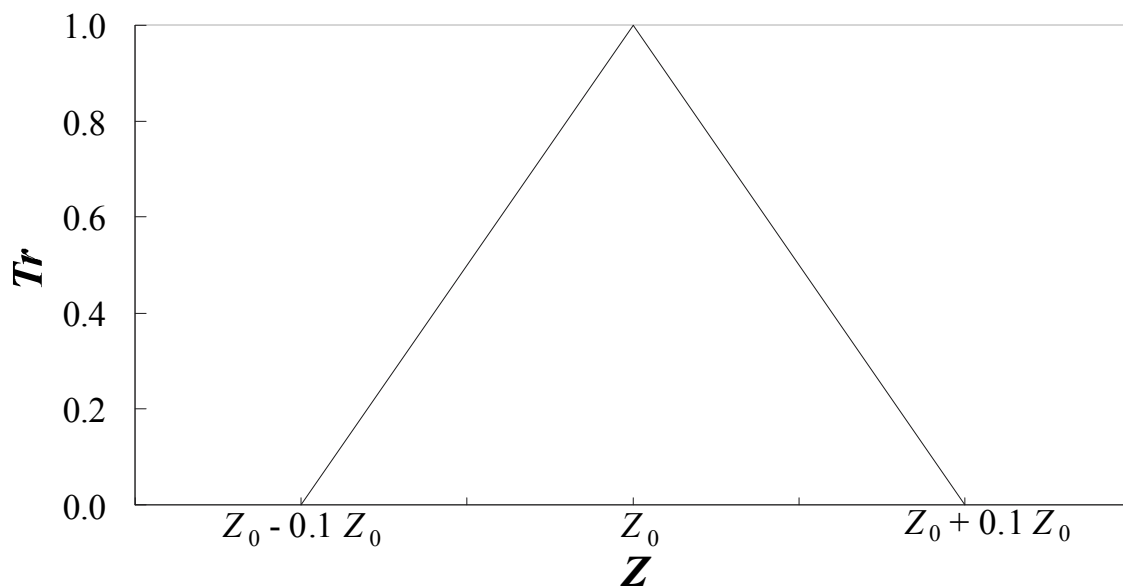


Abb. 2.9: Die dreieckförmige Transferfunktion eines DMA gibt die Transferwahrscheinlichkeit, Tr , in Abhängigkeit von der elektrischen Mobilität, Z , an [Keady *et al.* 1983].

Die Transferfunktion besitzt eine relative Breite von:

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p} = \frac{Q_M}{Q_S}. \quad \text{Gl. (2.41)}$$

Insgesamt kann demnach nur die Hälfte aller Teilchen, deren Mobilität innerhalb des vorgegebenen Mobilitätskanals liegt, im Kondensationskernzähler detektiert werden (siehe obige

Abbildung). Die Halbwertsbreite der Transferfunktion des Partikeldurchmessers ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta d_B}{d_B} = \frac{Q_M}{Q_S} \Psi(d_B) \quad \text{Gl. (2.42)}$$

wobei die Funktion $\Psi(d_B)$

$$\Psi(d_B) = -\frac{Z_p(d_B)}{d_B} \frac{\partial d_B}{\partial Z_p(d_B)} \quad \text{Gl. (2.43)}$$

bedingt durch den CUNNINGHAM-Faktor (siehe 2.1.3) einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser d_p und elektrischer Mobilität Z_p aufweist.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelkonzentration des Aerosols, N_p , ergibt sich bei einer Verteilung $dN/d\ln d_B$ und unter Annahme von einfach geladenen Partikeln (durch die Verteilung $f(n=1, d_B)$ gegeben, siehe 2.3.1) zu:

$$N_p = \int_{\ln d_B = -\infty}^{\ln d_B = +\infty} f(n=1, d_B) Tr(d_B) \frac{dN}{d \ln d_B} d \ln d_B \quad \text{Gl. (2.44)}$$

Für eine Übertragungsfunktion mit hinreichend geringer Halbwertsbreite kann das Integral vereinfacht werden, so daß für das i -te Mobilitätsfenster mit dem mittleren Durchmesser d_B^i gilt:

$$\frac{dN}{d \ln d_B}(d_B^i) = N_p \frac{d_B^i}{\Delta d_B^i f(n=1, d_B^i)} \quad \text{Gl. (2.45)}$$

Die Umrechnung der mit dem CNC gemessenen Werte, N_p , in die Partikelkonzentration $dN/d\ln d_B$ für den durch die angelegte Spannung festgelegten Durchmesser d_B^i erfolgt über Gleichung (2.45). Zur Bestimmung des mittleren Durchmessers und der geometrischen Standardabweichung bei Annahme einer logarithmisch normalverteilten Funktion siehe 2.1.1.

2.3.4 Tandem-Differentielle Mobilitätsanalysator

Eine Möglichkeit, Änderungen der Partikelgrößen- oder der Ladungsverteilung zu untersuchen, besteht darin, zwei DMA hintereinander zu schalten, den ersten zur Generierung von monodispersen Aerosol und den zweiten zur Messung der resultierenden Größenverteilung (siehe vorherigen Abschnitt). Diese Anordnung wird im folgenden als Tandem-DMA (TDMA) bezeichnet.

Der von RADER und MCMURRY beschriebene TDMA besteht, wie in Abb. 2.10 gezeigt, aus drei Bauteilen:

- Aerosolgenerator für monodisperse Partikelverteilungen (DMA 1),
- Aerosolkonditionierer,
- Aerosol-Mobilitäts-Detektor (DMA 2 & CNC) [TSI 1986].

Ein monodisperses Aerosol mit dem Fluß Q_{M1} wird aus einem Aerosolfluß Q_{P1} am Eingang des DMA 1 "klassiert". Dieses Aerosol wird anschließend in einen Konditionierer eingeleitet, der den dynamischen Prozeß von Interesse einleitet. Besonders geeignet ist diese Methode für Prozesse, bei denen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen minimal sind, wie z. B. beim Tröpfchenwachstum oder der Verdunstung. Ist die Konditionierung beendet, so wird das Aerosol dem Mobilitäts-Detektor, der aus dem DMA 2 und einem CNC besteht, zugeführt. Während die Bedingungen vor dem DMA 2 konstant gehalten werden, wird die Klassiererspannung U_2 des DMA 2 analog einem DMPS in definierten Schritten variiert, so daß man anschließend die Anzahlkonzentration N_2 in Abhängigkeit von der Spannung U_2 erhält. Die Veränderung von N_2 mit U_2 wird als Tandem-DMA-Antwortfunktion bezeichnet. Das Ziel der Anwendung eines TDMA ist es, Veränderungen der Mobilitäten der Partikel (Größe und Ladung), die zwischen den beiden DMA auftreten, quantitativ zu erfassen.

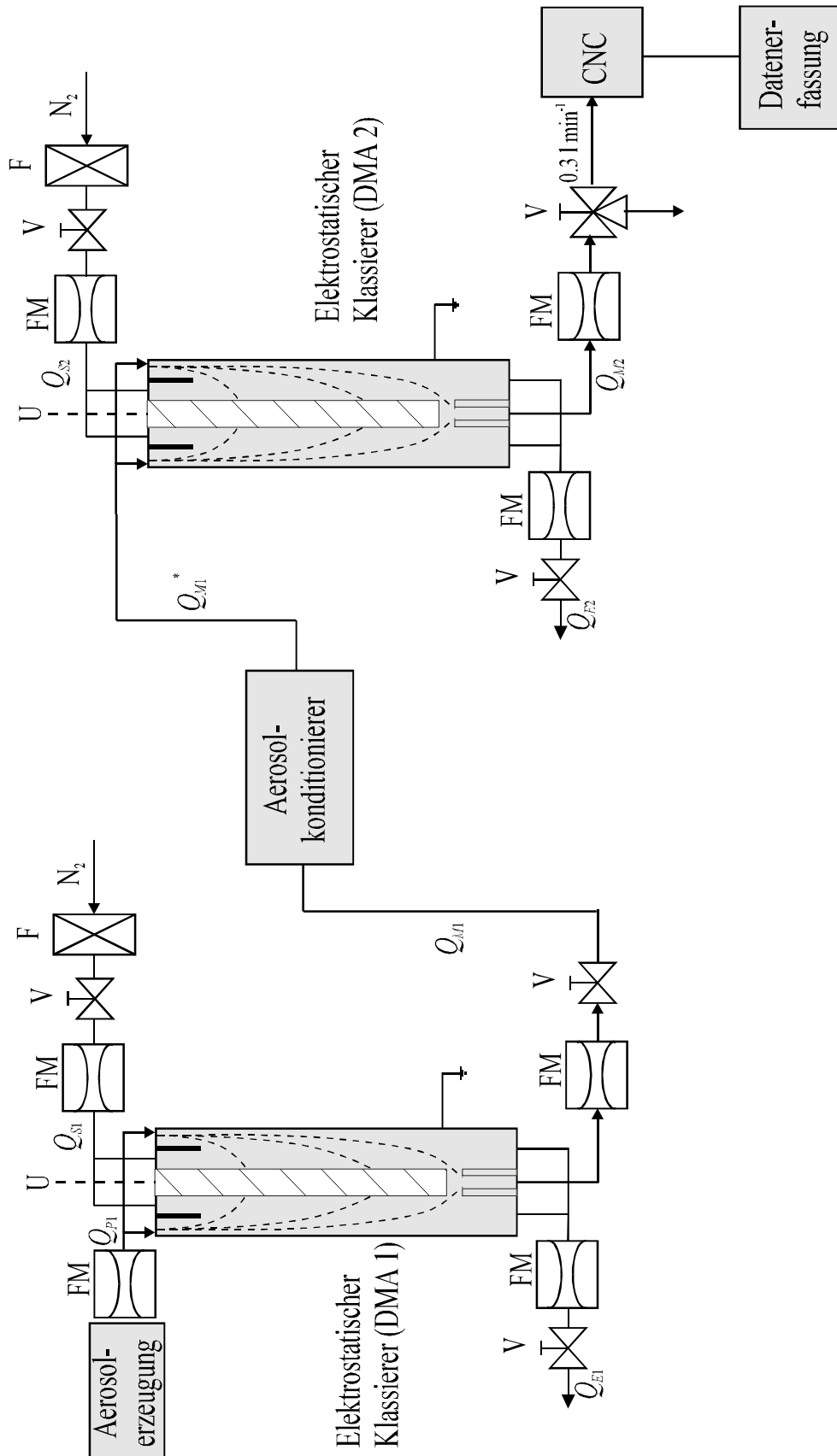


Abb. 2.10 Schematischer Aufbau eines TDMA [Rader und McMurry 1986].

TDMA-Antwortfunktion

KOUSAKA *et al.* (1985) haben die Theorie des Partikeltransportes in einem einzelnen DMA von KNUTSON und WHITBY (1975) auf einen TDMA ausgeweitet. Sie zeigten die sehr gute Übereinstimmung ihrer experimentellen Ergebnisse mit der Theorie. Bei den Untersuchungen wurde lediglich Wert auf die Diffusion im DMA Wert gelegt, der Fall einer Änderung der Mobilität der Partikel zwischen beiden DMA wurde jedoch nicht diskutiert. Basierend auf diesen Erkenntnissen führten RADER und MCMURRY (1986) eine erweiterte Theorie zur Berechnung der TDMA-Antwortfunktion ein, die auch die Konditionierung berücksichtigt, um Tröpfchenwachstum durch chemische Reaktion oder Verdampfung [Rader *et al.* 1987] untersuchen zu können.

Der Wert der Transferfunktion für ein Teilchen ist ausschließlich durch seine elektrische Mobilität und den Mobilitätszentroiden, Z_{pi} , des DMA und dessen differentieller Bandbreite ΔZ_{pi} gegeben [siehe Gl. (2.41)]. Diese zweckmäßige Beziehung kann in der Form $Tr_i(Z_p, Z_{pi}, \beta_i)$ ausgedrückt werden, wobei der Index i stets für DMA 1 oder 2 steht und das Verhältnis der Gasflüsse β_i durch

$$\beta_i = \frac{Z_{pi}}{\Delta Z_{pi}} = \frac{Q_{Mi}}{Q_{Si}} \quad \text{Gl. (2.46)}$$

gegeben ist. Das Verhältnis β_i ist reziprok zur Auflösung des DMA [siehe Gl. (2.39)], da diese durch die verwendeten Näherungen lediglich durch das Verhältnis der Volumenströme von Schleierluft und Aerosol bestimmt wird. Nach KNUTSON und WHITBYs Theorie sieht die Mobilitäts-Verteilungsfunktion am Auslaß von DMA 1 wie folgt aus:

$$n_1(Z_p) = n_0(Z_p) Tr_1(Z_p, Z_{p1}, \Delta Z_{p1}) \quad \text{Gl. (2.47)}$$

wobei $n_0(Z_p)$ die Mobilitätsverteilung am Eingang von DMA 1 darstellt. Die Mobilitätsverteilung ist so definiert, daß $n_i(Z_p) dZ_p$ der Anzahlkonzentration der Partikel, N_p , in einem Intervall zwischen Z_p und $Z_p + dZ_p$ entspricht [siehe auch Gl. (2.44)].

Unter der Voraussetzung, daß das monodisperse Aerosol nach dem Verlassen des DMA 1 den Aerosolkonditionierer durchströmt und sich die Mobilität der Partikel dabei einheitlich ändert, gilt folgende Beziehung zwischen den Mobilitäten Z_p am Eingang und Z_p^* am Ausgang des Konditionierers:

$$Z_p^* = \alpha Z_p. \quad \text{Gl. (2.48)}$$

Die Variable α stellt das Verhältnis der Mobilitäten vor und nach der Konditionierung dar und besitzt bei permanenter Konditionierung einen konstanten Wert. Für die Partikelverteilung $n_p^*(Z_p^*)$ nach dem Konditionierer gilt entsprechend der Gleichungen (2.47) und (2.48):

$$n_p^*(Z_p^*) = \frac{\mu}{\alpha} n_0 \left(\frac{Z_p^*}{\alpha} \right) Tr_1 \left(\frac{Z_p^*}{\alpha}, Z_{p1}, \Delta Z_{p1} \right) \quad \text{Gl. (2.49)}$$

wobei μ die Transporteffizienz durch den Konditionierer darstellt und ebenso wie α nur von der Mobilität abhängt. Da jedoch die meisten Prozesse, die zu Transportverlusten und Größenänderungen führen, abhängig von der Partikelgröße und nicht etwa ihrer Mobilität sind, ist obige Gleichung strenggenommen nur für die Fälle gültig, in denen keine Ladungsänderungen auftreten.

Nachdem das Aerosol konditioniert wurde, passiert es den zweiten DMA und die Verteilungsfunktion $n_2(Z_p^*)$ am Ausgang von DMA 2 lautet:

$$n(Z_p^*) = \frac{\mu}{\alpha} n_0 \left(\frac{Z_p^*}{\alpha} \right) Tr_1 \left(\frac{Z_p^*}{\alpha}, Z_{p1}, \Delta Z_{p1} \right) Tr_2(Z_p^*, Z_{p2}, \Delta Z_{p2}) \quad \text{Gl. (2.50)}$$

wobei Tr_2 die Transferfunktion von DMA 2 darstellt. Die gesamte Anzahlkonzentration N_2 am Ausgang von DMA 2 bei einer gegebenen Spannung U_2 an der Zentralelektrode ergibt sich zu:

$$N_2 = \int_0^{\infty} n_2(Z_p^*) dZ_p^* . \quad \text{Gl. (2.51)}$$

Zur Vereinfachung der theoretischen Abhandlung (und auch der Instrumentierung) werden die Flüsse beider DMA gleich gewählt, so daß gilt:

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta \quad \text{Gl. (2.52)}$$

Nach Einführung von dimensionslosen Variablen durch die in [Rader 1985] beschriebenen Transformationen:

$$\begin{aligned}
\hat{Z}_p^* &= \frac{Z_p^*}{\alpha Z_{p1}}, \\
\hat{U} &= \frac{U}{U_{char}}, \\
U_{char} &= \left(\frac{Q_{S2}}{Q_{S1}} \right) \frac{L_1 \ln \left(\frac{r_{2,2}}{r_{1,2}} \right)}{L_2 \ln \left(\frac{r_{2,1}}{r_{1,1}} \right)} U_1, \\
\hat{N} &= \frac{N}{N_{fit}}
\end{aligned} \tag{2.53}$$

kann das Verhältnis der Mobilitätszentroiden von DMA 1 und 2 einfach als dimensionslose Spannung an DMA 2 angegeben werden:

$$\hat{U}_2 = \frac{Z_{p1}}{Z_{p2}}. \tag{2.54}$$

Im Gegensatz zu allen anderen eingeführten Parametern ist N_{fit} unbekannt. N_{fit} ist definiert als die beobachtete Ausgangskonzentration von DMA 2, wenn die Spannung U_2 genau dem Verhältnis U_{char} / α ($\alpha \hat{U}_2 = 1$) entspricht. Man beachte, daß die Transporteffizienz μ in der Definition von N_{fit} beinhaltet ist. Das bedeutet, daß die Transporteffizienz über ein hinreichend großes Mobilitätsfenster konstant sein muß.

Durch diese Transformationen erhält man nach entsprechenden Umformungen einen dimensionslosen integralen Ausdruck für die Konzentration am Ausgang von DMA 2 (die vom CNC erfaßt wird):

$$\hat{N}_2(\hat{U}_2) = \int_0^\infty \hat{n}_0(\hat{Z}_p^*) Tr_1(\hat{Z}_p^*, \beta) Tr_2(\hat{Z}_p^*, \alpha \hat{U}_2, \beta) d\hat{Z}_p^* \tag{2.55}$$

Das Integral in Gl. (2.55) kann nach RADER analytisch gelöst werden, wenn die Verteilungsfunktion des ursprünglichen Aerosols als linear in der Nähe des Mobilitätszentroiden von DMA 1 angesehen werden kann:

$$n_0(Z_p) = a(Z_p - Z_{p1}) + n_{01} \tag{2.56}$$

wobei a die Steigung und n_{01} den Wert von n_0 des dazugehörigen Mobilitätszentroiden Z_{p1} bedeuten. RADER zeigte außerdem, daß durch Substitution obiger Gleichung und mit:

$$\hat{n}_0(\hat{Z}_p^*) = n_0 \left(\frac{\hat{Z}_p^*}{\alpha} \right) \frac{Z_{p1}}{N_{fit}} = \frac{3}{2} \beta [\hat{a}(\hat{Z}_p^* - 1) + 1] \quad \text{Gl. (2.57)}$$

wobei \hat{a} die dimensionslose Steigung der Eingangsverteilung des Mobilitätszentroiden Z_{p1} von DMA 1 darstellt:

$$\hat{a} = \left. \frac{d \ln n_0(Z_p)}{d \ln Z_p} \right|_{Z_{p1}} \quad \text{Gl. (2.58)}$$

durch entsprechende Umformungen eine geschlossene Gleichung für \hat{N}_2 gefunden werden kann:

$$\hat{N}_2(\hat{U}_2, \alpha | \hat{U}_1, \beta, \hat{a}) = C_1 \left(\frac{1}{\alpha \hat{U}_2} \right)^3 + C_2 \left(\frac{1}{\alpha \hat{U}_2} \right)^2 + C_3 \left(\frac{1}{\alpha \hat{U}_2} \right) + C_4 + C_5(\alpha \hat{U}_2). \quad \text{Gl. (2.59)}$$

Die Notation $\hat{N}_2(\hat{U}_2, \alpha | \hat{U}_1, \beta, \hat{a})$ zeigt die funktionelle Abhängigkeit der Partikelkonzentration N_2 von der Spannung U_2 und α , wenn die Steigung der anfänglichen Größenverteilung des Aerosols \hat{a} ist, der DMA 1 konstant mit der Spannung U_1 betrieben wird und die Gasflußverhältnisse beider DMA gleich sind [siehe Gl. (2.52)]. Die Koeffizienten $C_1 - C_5$ hängen lediglich von β und der Steigung \hat{a} ab und sind wie auch typische Werte für \hat{a} (bei logarithmisch normalverteilten Aerosolen) [Rader und McMurry 1986] zu entnehmen, da die Werte zu umfangreich sind, um hier ausführlich dargestellt zu werden. Die typischen Werte der Steigung \hat{a} liegen in einem Bereich von -4 bis +4 bei Partikelgrößen des Aerosols mit dem Fluß Q_{p1} , die zwischen einem Zehntel und dem Zehnfachen ihres mittleren geometrischen Durchmessers betragen können.

Konditionierung

Das Verhältnis der Mobilitäten des Aerosols vor und nach der Konditionierung kann durch Anpassen des theoretischen Ergebnisses [Gl. (2.59)] an die gemessenen Aerosolkonzentrationen N_2 bei verschiedenen Zentralelektrodenspannungen U_2 an DMA 2 erhalten werden. Änderungen der elektrischen Mobilität innerhalb des TDMA resultieren aus Größenänderungen der Partikel im Konditionierer und aus Druck- oder Temperaturschwankungen zwischen den beiden DMA. Druck- und Temperaturschwankungen treten durch ihre Abhängigkeit von der Gasviskosität und der KNUDSEN-Zahl (siehe unten) auf. Es wird angenommen, daß (1) die Spannung U_1 als konstant betrachtet werden kann, und sich die Größenverteilung des Aerosols vor dem Konditionierer damit nicht ändert, und (2), daß die dimensionslose Steigung, \hat{a} , der Eingangsverteilung der Mobilität bekannt ist (\hat{a} kann so-

wohl rechnerisch als auch experimentell durch Messung der Eingangsverteilung erhalten werden).

Bei der Bestimmung der Mobilitätsänderung der Partikel ist das Minimieren der Fehlerquadrate nach BEVINGTON erforderlich (χ -Funktion) (1969):

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^m \frac{1}{\sigma_j^2} [N_{2j} - N_2(U_{2j})]^2 \quad \text{Gl. (2.60)}$$

mit: m = Anzahl der Datenpunkte,
 N_{2j} = gemessene Konzentration nach DMA 2 bei U_{2j} ,
 σ_j = relativer Fehler des Datenpunktes N_{2j} ,
 $N_2(U_{2j})$ = theoretisches Ergebnis aus Gleichungen (2.51) und (2.59).

Theoretisch müssen nur die beiden Parameter α und N_{fit} gewählt werden, um die Theorie den gemessenen Daten anzupassen. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß auch das Gasflußverhältnis, β , als Variable betrachtet werden muß [Rader und McMurry 1986]. Dies beruht darauf, daß die BROWNSche Molekularbewegung (Diffusion) bei der Auswertung der Transferfunktionen Tr_1 und Tr_2 vernachlässigt wurde. Für größere Partikel ist diese Aussage nicht von Bedeutung, bei kleineren Partikeln jedoch ist das tatsächliche Flußverhältnis etwas kleiner als das oben eingeführte β . Es gibt zwei numerische Verfahren zur Lösung der χ -Funktion. Hierzu gibt es ein Computerprogramm auf Grundlage der Minimierungstechnik der Fehlerquadrate von BEVINGTON (1969). Diese Technik liefert präzise Lösungen, die mit einem einfachen BASIC-Computerprogramm dargestellt werden können. Eine weitere Methode, die sogenannte *gradient expansion minimization* ist in [Rader 1985] dargestellt.

Änderungen der Partikelgröße

Der erhaltene dimensionslose Wert für α aus den minimierten Fehlerquadraten der χ -Funktion repräsentiert das Verhältnis der Partikelmobilitäten in DMA 1 und DMA 2. Diese Mobilitätsänderung resultiert aus Prozessen, die im Konditionierer auftreten und durch Unterschiede in den thermodynamischen Bedingungen zwischen den beiden DMA. Die Mobilität einfach geladener Partikel hängt sowohl von der Partikelgröße als auch von der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität und der freien Weglänge ab (siehe dazu [Landolt-Börnstein 1969]). Um nur die Größenänderung der Partikel durch die Konditionierung zu bestimmen, müssen die relativen Beiträge der thermodynamischen Parameter aussortiert werden. Gleichung (2.61) drückt diese Beziehung formal aus:

$$\alpha = \frac{Z_p^*}{Z_p} = \frac{C[Kn_2(d_{p2}, T_2, p_2)]\eta(T_1)d_{p1}}{C[Kn_1(d_{p1}, T_1, p_1)]\eta(T_2)d_{p2}} \quad \text{Gl. (2.61)}$$

mit: Kn = KNUDSEN-Zahl = $2 \lambda d_p^{-1}$,
 p_i = Druck [Pa],
 T_i = Temperatur [K].

Die größten Ungewißheiten bei der Verwendung der angepaßten Parameter α und N_{fit} sind bei folgenden Punkten zu berücksichtigen:

- Genauigkeit der erhaltenen Daten der gemessenen Anzahlkonzentration N_2 ,
- Konstanz der Flußverhältnisse, β ,
- Ausreichende Anzahl der Datenpunkte N_{2j} und der korrespondierenden Spannungen U_{2j} .

Statistische Techniken wurden angewendet, um den Einfluß dieser Punkte auf eine Fehlerabschätzung der Messungen zu diskutieren. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Betrachtungen ist [Liu *et al.* 1978; TSI 1986] zu entnehmen. Die größte Unsicherheit liegt in der Bestimmung des angepaßten Parameters α , da der Fehler bei der Messung der Partikelgrößen direkt in diesen Parameter eingeht. Über den Einfluß von turbulenter Strömung auf das Wachstumsverhalten wasserlöslicher Partikel berichtet [Pinsky und Khain 1997].

3 PHOTOAKUSTISCHE SPEKTROSKOPIE

3.1 Der Photoakustische Effekt

Im Jahre 1880 entdeckte A. G. BELL bei seinen Experimenten mit einem Photophon, daß ein rasch unterbrochener Sonnenstrahl, der auf eine feste Substanz fokussiert wird, einen hörbaren Ton produziert [Hess 1983]. Der historische Aufbau zur Beschreibung des photoakustischen Effekts ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

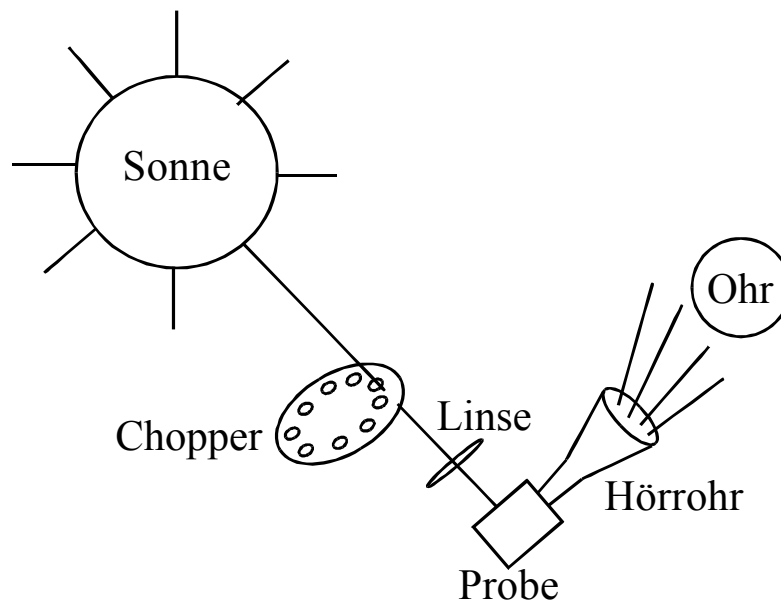


Abb. 3.1: Historischer Aufbau von BELL zur Entdeckung des photoakustischen Effekts.

Die Probe absorbiert periodisch Sonnenlicht und gibt einen Teil dieser Energie in Form einer Druckwelle, die aus der strahlungslosen Wärmerelaxation entsteht, wieder ab. Durch den Resonator, bzw. das Hörrohr, wird dieser Effekt verstärkt, so daß die Schallwellen detektier-, bzw. hörbar sind. Abgesehen von drei weiteren veröffentlichten Experimenten, die auf dem photoakustischen Effekt beruhen, folgten über ein halbes Jahrhundert lang keine weiteren Studien oder Anwendungen, die sich BELLS Entdeckung zu Nutze machten. Dies lag insbesondere daran, daß die verfügbaren Lichtquellen und Detektoren (das menschliche Ohr diente als Detektor für rasche periodische Druckschwankungen) den Ansprüchen nicht genügten. Erst die Einführung des Mikrophons und leistungsfähigerer Lichtquellen ebnete der Photoakustik den Weg zu einem aussichtsreichen Instrument für analytische Anforderungen [Hess 1983 und enthaltene Zitate]. Der entscheidende Schritt in der Entwicklung der photoakustischen Spektroskopie erfolgte 1968 durch die Einführung eines Lasers als Lichtquelle [Kerr und Atwood 1968]. Die Verwendung von Laserlichtquellen mit kollimierten, monochromatischen Lichtstrahlen eröffnete zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten. Darüber hinaus eignet sich die PAS beispielsweise auch zur Bestimmung von Partikelgrößen [Trottier *et al.* 1998]. Der schematische Aufbau eines modernen Spektrophons ist in Abb. 3.2 gegeben.

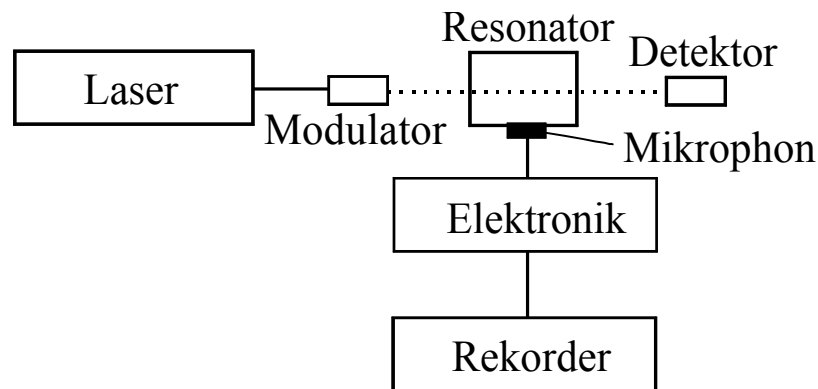


Abb. 3.2: Moderner Aufbau eines photoakustischen Spektrophons.

Als Lichtquelle dient ein modulierter Laser, der die Probe in einem geeigneten Resonator anregt. Die Detektion des photoakustischen Signals erfolgt mit Hilfe eines Mikrophons und wird nach elektronischer Bearbeitung (*lock-in*) mit Hilfe eines Rekorders aufgezeichnet.

3.1.1 Schritte zur Erzeugung eines photoakustischen Signals

Die Erzeugung eines photoakustischen Signals durch einen absorbierenden Analyten ist ein mehrstufiger Prozeß, der in Abb. 3.3 schrittweise dargestellt ist. Der Einstrahlung intensitätsmodulierten Lichts folgt die Absorption der elektromagnetischen Strahlung und die strahlungslose Relaxation (alternativ wurden auch Untersuchungen publiziert, bei denen der Lichtstrahl nicht moduliert wird, sondern die Position des Strahls ständig verändert [Quimby 1984]). Die Anregungsenergie wird daraufhin in Form von Wärme reemittiert und auf das gasförmige Medium übertragen. Durch die periodische Temperaturänderung bildet sich eine Schallwelle entweder nichtresonant (bei niederfrequenter Anregung) oder in akustischer Resonanz mit der Meßzelle (bei hochfrequenter Anregung) aus. Das Signal kann mit einem Mikrophon detektiert und nach elektronischer Verstärkung vom Hintergrund bereinigt werden. Durch die phasenempfindliche Aufzeichnung des Signals mit einem *lock-in* Verstärker läßt sich das auf die Modulationsfrequenz normalisierte Signal von Störgeräuschen weitestgehend befreien. In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Prozesse bei der Detektion sowohl gas- als auch partikelförmiger Analyten näher beschrieben werden. Eine eingehende theoretische Behandlung der verschiedenen Quellen des Signalrauschens ist in der Literatur gegeben [Kreuzer 1971; Kreuzer 1977; Rosencwaig 1980; Zharov und Letokhov 1986].

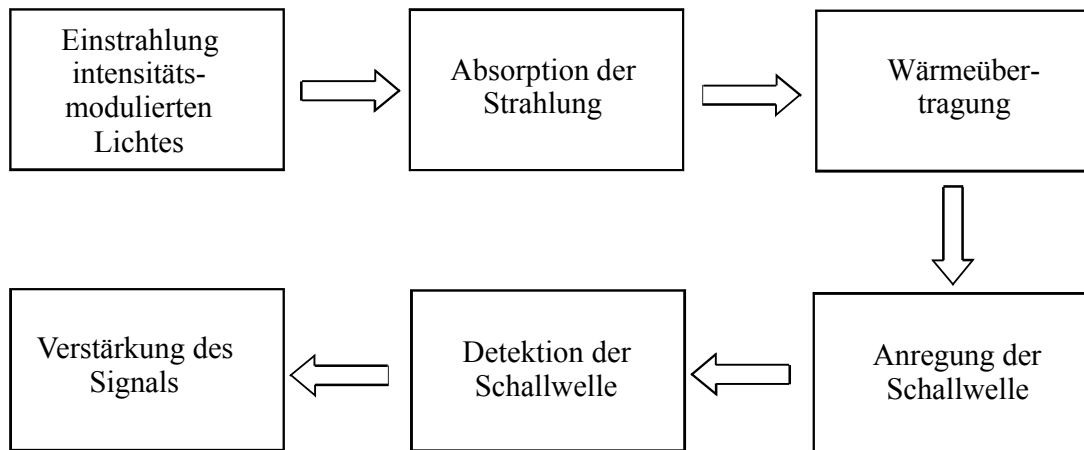


Abb. 3.3: Schritte zur Erzeugung eines photoakustischen Signals.

3.1.2 Energietransfer und Strahlungsprozesse bei Gasen

Die extrem schmalbandige Emission eines Lasers erlaubt die spezifische Anregung von Molekularzuständen. Die durch den Anregungsprozeß erzeugten Nicht-BOLTZMANN-Verteilungen werden schnell durch Strahlungsprozesse und Stoßdeaktivierungen aufgehoben. Beschreibt man die Gesamtenergie eines Moleküls, E_{ges} , bestehend aus der sogenannten inneren Energie und der kinetischen Energie, E_{kin} , näherungsweise als

$$E_{ges} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} + E_{kin} \quad \text{Gl. (3.1)}$$

wobei E_{rot} die Rotationsenergie, E_{vib} die Schwingungs-, bzw. Vibrationsenergie und E_{el} die elektronische Energie darstellen, so ergeben sich verschiedene Relaxationsmöglichkeiten, die abhängig von der Natur der Anregung sind. Die Reaktion einer Probe auf die Bestrahlung mit resonanter elektromagnetischer Strahlung wird durch die Anregung einiger Moleküle aus dem energetischen Grundzustand, E_1 , in einen energetisch angeregten Zustand, E_2 , durch Absorption von Photonen der Energie

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{Gl. (3.2)}$$

beschrieben, wobei h das PLANCKSche Wirkungsquantum und ν die Frequenz der Strahlung darstellt. Die in der Probe absorbierte Intensität, I_{abs} , ergibt sich aus dem LAMBERT-BEERschen Gesetz zu:

$$I_{abs} = I_0(1 - e^{-\alpha_{abs}l}). \quad \text{Gl. (3.3)}$$

I_0 steht für die eingestrahelte Intensität und l für die Länge der Probe. Das Gesetz gilt nur für den Fall der linearen Absorption unter Vernachlässigung von Sättigungseffekten oder Multiphotonenabsorption [Haken und Wolf 1993]. Der Absorptionskoeffizient, α_{abs} , des Übergangs von E_1 nach E_2 ist bestimmt durch:

$$\alpha_{abs} = \sigma_{abs} (N_1 - N_2) . \quad \text{Gl. (3.4)}$$

N_1 und N_2 sind die Besetzungsdichten des Grundzustandes, bzw. des angeregten Zustandes und σ_{abs} ist der Absorptionsquerschnitt des Übergangs. Ist der angeregte Zustand thermisch unbesetzt, dann entspricht $(N_1 - N_2)$ der Gesamtteilchendichte, N_{ges} .

Aus dem angeregten Zustand können die Moleküle strahlend oder strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Abb. 3.4 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten hierfür und ihre Lebensdauern verglichen mit der Antwortzeit eines photoakustischen Aufbaus (schattiert).

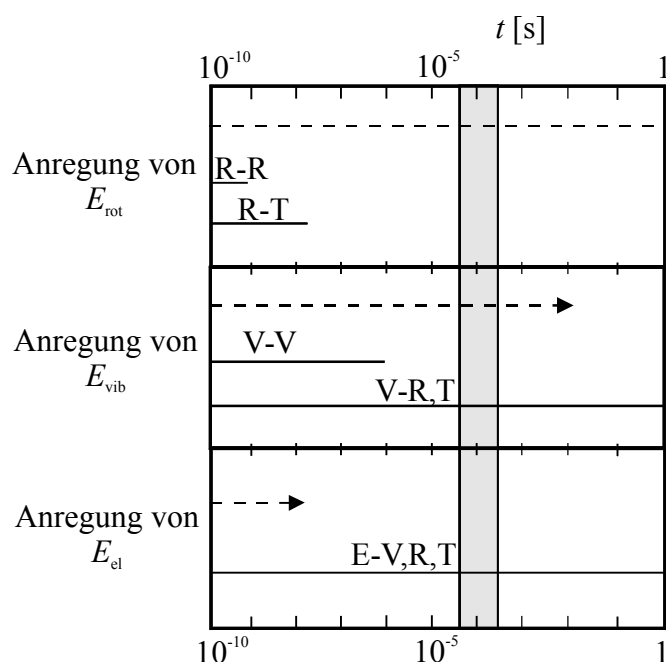


Abb. 3.4: Deaktivierungsprozesse und Antwortzeit eines photoakustischen Aufbaus. Die gestrichelten Pfeile stellen die Lebensdauer eines strahlenden Übergangs in s dar; die durchgezogenen Linien zeigen den Bereich der Kollisionsdeaktivierung durch Relaxationsprozesse in s und der schattierte Bereich gibt die typische Antwortzeit eines photoakustischen Systems wieder (Schallbil-

Damit strahlungslose Relaxation durch inelastische Stöße ermöglicht werden kann, muß die Lebensdauer eines angeregten Zustands größer sein als die mittlere Stoßzeit der Moleküle.

Im Mikrowellenbereich, in dem Rotationszustände angeregt werden, ist die Lebensdauer des angeregten Zustands sehr groß im Vergleich zu den sehr effizienten Relaxationsprozessen durch Rotation (R-R: Rotations-Rotationstransfer; R-T: Rotations-Translationstransfer). Daher wird die absorbierte Energie durch einige wenige Zusammenstöße der Gasmoleküle in Translationsenergie umgewandelt. Das gleiche gilt für die Anregung von Schwingungszuständen im infraroten Bereich. Die Lebensdauer der strahlenden Übergänge von vibronischen Zuständen ist relativ lang (0.01 – 1 s) und die Deaktivierung von angeregten Schwingungszuständen durch Stoßprozesse ist daher der entscheidende Weg, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, zumindest bei höheren Drücken ($> 10^2$ Pa). Die Anre-

gung von Schwingungszuständen führt demzufolge zu einer effizienten Umwandlung von Photonenenergie in kinetische Energie. Im Gegensatz dazu kann die Energieumwandlung bei elektronischen Übergängen von System zu System stark variieren, da die strahlende Relaxation eine sehr kurze Lebensdauer hat. Es wird also nur ein Teil der absorbierten Energie in Translationsenergie umgewandelt und zusätzlich können die Photonen auch chemische Reaktionen in diesem Wellenlängenbereich hervorrufen. Daher wurden die meisten resonanten photoakustischen Experimente bisher unter Verwendung von Infrarotlasern zur Anregung der Rotationsschwingungszustände eines absorbierenden Moleküls durchgeführt. Dabei wird der Teil der Energie genutzt, der durch inelastische Stöße angeregter Moleküle mit anderen Molekülen in Translationsenergie der beiden Stoßpartner umgewandelt wird. Das bedeutet, daß sich die Geschwindigkeit der kollidierenden Gasmoleküle erhöht und eine Umverteilung von innerer Energie in kinetische Energie stattfindet. Gemäß dem allgemeinen Gasgesetz führt eine Temperaturzunahme in einem konstanten Volumen zu einer Druckzunahme. Unterbricht man die Einstrahlung, so führt die Diffusion der Moleküle nach kurzer Zeit zur Ableitung der Wärme über die Meßzelle und damit zur Reduzierung des Druckes auf den Anfangswert. Eine modulierte Einstrahlung bewirkt somit eine kleine periodische Druckänderung im typischen Bereich von 10^{-2} bis 10^{-1} Pa mit der Modulationsfrequenz der Strahlungsquelle; dieser Vorgang führt zum sogenannten photoakustischen Signal [Hess und Pelzl 1988]. Einen weiteren Relaxationskanal bilden die Stöße der angeregten Moleküle mit den Meßzellenwänden. Die Relaxationsrate dieses Prozesses ist bei Atmosphärendruck und Zelldurchmessern von mehr als 1 cm jedoch weitestgehend zu vernachlässigen (10^0 s $^{-1}$ bis 10^2 s $^{-1}$). Die mittlere Stoßzeit dieser heterogenen Kollisionen kann aber bei niedrigen Drücken durchaus dominant werden [Hess und Pelzl 1988].

3.1.3 Wärmeerzeugung

Bei der durch inelastische Stöße beschriebenen Wärmeproduktion sollen im folgenden die strahlende Relaxation und Wandstöße vernachlässigt werden, da der Druck in der Meßzelle hinreichend hoch ist. Bei moderaten Strahlungsintensitäten ist die Besetzungsdichte des Grundzustandes, N_1 , sehr viel höher als die des angeregten Zustandes, N_2 . Dadurch kann die stimulierte Emission vernachlässigt werden und N_1 entspricht in etwa der Gesamteilchendichte, N_{ges} . Für $h\nu > kT$ kann die Stoßanregung ebenfalls vernachlässigt werden, wobei k der BOLTZMANN-Konstante und T der absoluten Gastemperatur entspricht [Zharov und Letokhov 1986]. Bei Raumtemperatur ist diese Bedingung im Nahen und Mittleren Infrarotbereich (Vibrationsanregung) erfüllt. Zu berücksichtigen ist daher lediglich die Absorption von $h\nu$ und die Relaxation durch Fluoreszenz und Stoßdeaktivierung (siehe oben). Mit der Anregungsrate R_{ex} und der Zeitkonstanten der Relaxation, τ , ergibt sich die Ratengleichung:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_{ges} R_{ex} - N_2 \tau^{-1} . \quad \text{Gl. (3.5)}$$

Die Relaxationsrate, τ^{-1} , kann als Summe der reziproken Zeitkonstanten für die strahlungslose und die strahlende Relaxation, τ_n^{-1} bzw. τ_r^{-1} , ausgedrückt werden:

$$\tau^{-1} = \tau_n^{-1} + \tau_r^{-1} . \quad \text{Gl. (3.6)}$$

Im Infrarotbereich liegt τ_r in einer Größenordnung von 10^{-6} s (NIR) bis 10^{-1} s (FIR), während τ_n zwischen 10^{-10} s (10^5 Pa) und 10^{-7} (10^2 Pa) liegt (siehe oben). Daher kann näherungsweise angenommen werden, daß

$$\tau^{-1} \approx \tau_n^{-1} \quad \text{Gl. (3.7)}$$

gilt. Die Anregungsrate, R_{ex} , aus dem Grundzustand ist gleich

$$R_{ex} = \Psi \sigma_{abs} \quad \text{Gl. (3.8)}$$

wobei σ_{abs} der Massenabsorptionsquerschnitt ist und der eingestrahlte Photonenfluß, Ψ , für eine einfallende harmonisch modulierte Lichtquelle durch den Realteil von

$$\psi = \psi_0 (1 + e^{ift}) \quad \text{Gl. (3.9)}$$

beschrieben wird. Für die photoakustische Signalbildung ist nur der zeitabhängige Term mit der Modulationsfrequenz f von Bedeutung. Durch Kombination der Gleichungen (3.5), (3.8) und (3.9) ergibt sich die Lösung der Ratengleichung zu:

$$N_2 = \frac{N_{ges} \Psi_0 \sigma \tau}{\sqrt{1 + (f\tau)^2}} e^{i(ft - \Phi)} . \quad \text{Gl. (3.10)}$$

Für die Phasenverschiebung, ϕ , zwischen der Besetzungsdichte N_2 und dem eingestrahnten Photonenfluß gilt:

$$\phi = \arctan (f\tau) . \quad \text{Gl. (3.11)}$$

Die Wärmeproduktion, H , durch strahlungslose Relaxation ergibt sich durch das Produkt aus der Bevölkerungsdichte des angeregten Zustands, N_2 , der Rate der strahlungslosen Relaxation, τ_n^{-1} , und der mittleren freiwerdenden Energie pro Molekül, $h\nu$:

$$H = N_2 \frac{h\nu}{\tau_n} . \quad \text{Gl. (3.12)}$$

Durch Einsetzen der Gl. (3.10) in Gl. (3.12) ergibt sich unter Zuhilfenahme der Vereinfachung (3.7):

$$H = H_0 e^{i(ft - \Phi)} \quad \text{Gl. (3.13)}$$

mit der Amplitude:

$$H_0 = \frac{N\sigma I_0}{\sqrt{1 + (f\tau)^2}}. \quad \text{Gl. (3.14)}$$

Die Strahlungsintensität, I_0 , wird dabei durch den folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$I_0 = \Psi_0 h\nu. \quad \text{Gl. (3.15)}$$

Für niedrige Modulationsfrequenzen $f < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ist $ft < 1$ und Gl. (3.14) vereinfacht sich zu:

$$H_0 = N_{ges} \sigma_{abs} I_0 \quad \text{Gl. (3.16)}$$

wobei die Phasenverschiebung, ϕ , nach Gl. (3.11) gegen Null geht. Mit der zeit- und ortsabhängigen Strahlungsintensität $I(r, t)$ sowie der Gl. (3.4) und der Näherung, daß $N_1 = N_{ges}$ ist, ergibt sich die Wärmeproduktion des Gases zu

$$H(r, t) = \alpha_{abs} I(r, t). \quad \text{Gl. (3.17)}$$

Gl. (3.17) beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten photoakustischen Untersuchungen sowohl für Gase als auch für Feststoffe vollständig, da die Modulationsfrequenz f im unteren kHz-Bereich so gewählt wurde, daß $f < \tau^{-1}$ gilt, und auch Sättigungseffekte vernachlässigbar sind, d.h. $R_{ex} < \tau^{-1}$ [Hess 1989].

3.1.4 Absorption von Strahlung an partikulären Analyten

Die Absorption der mit der Frequenz f modulierten Strahlung $I(r, t)$ ($= I(r, f)$, da $f = t^{-1}$) durch das Medium stellt, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eine periodisch oszillierende Wärmequelle $H(r, t$ bzw. f) dar, die den Prozeß der photoakustischen Signalbildung antreibt. Der in Gl. (3.17) auftretende Absorptionskoeffizient, α , kann in seiner allgemeinen Form für eine feste Wellenlänge, λ , und eine Massenverteilung, $m(d_p)$, des Aerosols als

$$\alpha_{abs} = \int_0^{\infty} \sigma_{abs}(d_p) m(d_p) dd_p \quad \text{Gl. (3.18)}$$

ausgedrückt werden [Faxvog und Roessler 1978; Roessler und Faxvog 1979; Wilson und Reist 1994]. Die Massenverteilung, $m(d_p)$, wird durch die Größenverteilung, $n(d_p)$, die Anzahlkonzentration, N in m^{-3} , und die Dichte, ρ_p , der Partikel für ein Aerosol aus sphärischen Partikeln der Masse m_p als

$$m(d_p) = N m_p(d_p) n(d_p) \quad \text{mit} \quad m_p = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2} \right)^3 \rho_p \quad \text{Gl. (3.19)}$$

definiert und muß die Bedingung

$$\int_0^{\infty} m(d_p) dd_p = c_{Partikel} \quad \text{Gl. (3.20)}$$

erfüllen, wobei $c_{Partikel}$ die Massenkonzentration des Aerosols in g m^{-3} ist. Der auf die mittlere Masse des Aerosols bezogene Absorptionskoeffizient, σ_{abs} , wird analog zu Gl. (3.18) über [Liousse *et al.* 1993]

$$\sigma_{abs} = \frac{\int_0^{\infty} \pi \left(\frac{d_p}{2} \right)^2 Q_{abs}(d_p) N n(d_p) dd_p}{\int_0^{\infty} m(d_p) dd_p} \quad \text{Gl. (3.21)}$$

für eine Größenverteilung $n(d_p)$ bestimmt, wobei Q_{abs} die Absorptionseffizienz darstellt. Für Modellierungen wird eine logarithmische Normalverteilung (siehe 2.1.1) zu Grunde gelegt. Aus den Gleichungen (3.18) und (3.20) geht hervor, daß der Absorptionskoeffizient α unter der Annahme, daß σ_{abs} partikelgrößenunabhängig ist und damit vor das Integral gezogen werden kann, entsprechend

$$\alpha_{abs} = \sigma_{abs} c_{Partikel} \quad \text{Gl. (3.22)}$$

ersetzt werden kann. Nur wenn diese Voraussetzung zutrifft, ist die nach Gl. (3.17) über die Lichtabsorption erzeugte Wärme der Massenkonzentration des Analyten proportional. Bei der direkten Bestimmung von Massenkonzentrationen ist die genaue Kenntnis des Absorptionskoeffizienten unabdingbar.

Die MIE-Theorie der Streuung und Absorption von Licht an einer Kugel basiert auf der exakten Lösung der MAXWELL-Gleichungen für eine Kugel mit beliebigem Brechungsindex in einem elektromagnetischen Wellenfeld. Anhand der Reihenentwicklung des elektromagnetischen Feldes außerhalb und innerhalb der Kugel leitete MIE Wirkungsquerschnitte für die auftretenden Wechselwirkungsprozesse der Absorption und Streuung ab. Die Details der exakten Lösung sind [Bohren und Huffman 1983] zu entnehmen. Basierend auf dem dort dokumentierten Programm ist in [Petzold 1995] die Abhängigkeit des massenspezifischen Absorptionskoeffizienten σ_{abs} von der Partikelgröße ausführlich beschrieben. Aus den diskutierten Relationen ergibt sich die Tatsache, daß σ_{abs} im RAYLEIGH-Bereich, d.h. für Partikelgrößen, d_p , die kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts, λ , sind, nicht vom Durchmesser der kugelförmigen Partikel abhängt. Für Partikel mit $d_p > \lambda$ ergibt sich eine umgekehrte Proportionalität zwischen Streu- und Absorptionskoeffizienten und dem Produkt aus Partikeldurchmesser bzw. -dichte, so daß eine optische Methode zur Bestimmung von Massenkonzentrationen in diesem Bereich nicht mehr anwendbar ist [Belton *et al.* 1987]. Als weiteres Ergebnis konnte gezeigt werden, daß ultrafeine Kohlenstoffpartikel mit $d_p < 0.2 \mu\text{m}$ sehr effektiv Strahlung absorbieren und in geringerem Maße auch streuen.

Die aus den MIE-Berechnungen abgeleiteten Ergebnisse gelten jedoch nur für den Spezialfall einer homogenen Kugel. Unter Realbedingungen bestehen die Aerosole jedoch aus mehreren verschiedenen Bestandteilen. Liegt ein heterogenes Aerosol extern gemischt vor, so addieren sich die massenspezifischen Absorptionskoeffizienten, $\sigma_{abs, i}$, der einzelnen Bestandteile entsprechend [Ouimette und Flagan 1982] und der Massenabsorptionskoeffizient des graphitischen Kohlenstoffs als dominierendem Absorber bleibt von den übrigen Komponenten des Aerosols unberührt; $\sigma_{abs, i}$ wird gemäß [Liousse *et al.* 1993] bestimmt.

Die Einflüsse verschiedener Beschichtungen auf die Absorptionseigenschaften von sphärischen Kohlenstoffpartikeln in einem extern gemischtem Aerosol wurden in [Fenn und Osner 1965; Toon und Ackermann 1981; Bohren und Huffmann 1983; Chylek *et al.* 1984] diskutiert. Zusammenfassend kann daraus abgeleitet werden, daß dünne Schichten von streuendem Material, welche die Rußpartikel bedecken, die optischen Parameter von realem Verbrennungsaerosol (gealtert, extern gemischt) kaum beeinflussen. Auf der Basis der MIE-Theorie gilt dies allerdings nicht für den Einfluß der Partikelverteilungen auf den Massenabsorptionskoeffizienten. Entsprechend [Petzold 1995] wäre die photoakustische Spektroskopie zur Bestimmung von Massenkonzentrationen polydisperser Rußaerosole nur für Partikelgrößenverteilungen mit mittleren geometrischen Durchmessern von weniger als 100 nm und geometrischen Standardabweichungen von weniger als 1.5 geeignet. Diese Voraussetzungen erfüllt aber nur quellnahes Aerosol, größere Agglomerate der Akkumulationsmode, wie sie bei atmosphärischen Alterungsprozessen gebildet werden (siehe 2.1.4), ließen sich mit dieser Methode nicht mehr massenproportional bestimmen.

Die klassische Theorie der Optik gilt streng genommen nur für kugelförmige Absorber. Da Rußpartikel auf Grund ihrer Bildungsmechanismen jedoch aus agglomerierten Primärpartikeln mit sehr kleinen Durchmessern ($d_{prim} < 0.03 \mu\text{m}$) bestehen, gelten die oben zusammengefaßten Erkenntnisse nur für kugelförmige Partikel mit mittleren Durchmessern von weniger als $0.03 \mu\text{m}$ und fallen damit in den RAYLEIGH-Bereich, in dem σ_{abs} größenunabhängig ist. Daher bleibt die Frage zu klären, wie sich die aus den Primärpartikeln aufgebauten fraktalen Agglomerate optisch verhalten. Die Begriffe der fraktalen Theorie wurden bereits in 2.2.3 diskutiert.

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung hängt von der Masse des absorbierenden Materials und von dem Anteil der Masse ab, mit dem ein Photon wechselwirken kann. Daher sollte die Lichtabsorption durch fraktale Agglomerate mit einem sehr großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Vergleich zu einer Kugel gleichen Volumens jenseits der resonanten Absorption im Bereich $\pi d_p \approx \lambda$ deutlich effizienter erfolgen. Mit Hilfe einer *mean-field* Näherung ergibt sich für das gestreute elektrische Wellenfeld innerhalb eines fraktalen Aggregats, daß für fraktale Dimensionen von $D_f < 2$ Mehrfachstreuung keine signifikante Rolle spielt [Berry und Percival 1986]. Damit verhält sich ein Agglomerat aus einer Summe von Primärpartikeln bezüglich der Lichtabsorption gleich wie die entsprechende Anzahl unabhängiger Primärpartikel. Da der zugehörige massenspezifische Absorptionskoeffizient des Aggregats nach der Fraktal-Theorie gleich dem der Primärpartikel ist, ist er auch unab-

hängig von der fraktalen Dimension und ist durch die Größe des Agglomerates nicht limitiert [Dobbins und Megaridis 1991].

Betrachtet man das Agglomerat als kompaktes Objekt und berücksichtigt die Wechselwirkungen der Primärpartikel untereinander, so ergibt sich für den Größenbereich $d_{eff} \approx \lambda/2$ eine resonante Absorption der Agglomerate, die die aus der Fraktal-Theorie vorhergesagten Werte um bis zu 50% überschreiten kann [Iskander *et al.* 1989, 1991; Chen *et al.* 1991]. Ein weiteres Resultat ist die verstärkte Lichtabsorption von Primärpartikeln im Bereich $d_p \leq 0.05 \mu\text{m}$, was im Widerspruch zur Fraktal-Theorie steht, nach der diese als Konsequenz aus der MIE-Theorie für $d_p \leq \lambda/\pi$ konstant bleibt bzw. mit d_p ansteigt. In den beiden Extrembereichen $d_{eff} < \lambda$ und $d_{eff} > \lambda$ kann die Wechselwirkung unter den Primärpartikeln vernachlässigt werden und es gilt die Fraktal-Theorie nach BERRY und PERCIVAL. Die Gültigkeit des zuletzt geschilderten Ansatzes wird durch die hohen Werte von σ_{abs} im sichtbaren Lichtspektrum ($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) für ein Partikelsystem aus BC-Agglomeraten bekräftigt, die weder nach der MIE-Theorie noch nach der fraktalen Theorie für Agglomerate mit $d_{eff} \leq 1 \mu\text{m}$ vorhergesagt wurden. Beide Ansätze zur Behandlung der fraktalen Agglomerate widerlegen damit die drastische Größenabhängigkeit von σ_{abs} , die durch die MIE-Theorie hervorgesagt würde. Die Fraktal-Theorie ergibt für Agglomerate beliebiger Größe einen konstanten σ_{abs} , der durch die Primärpartikel vorgegeben ist, während die Einbeziehung der resonanten Absorption im Größenbereich $d_{eff} \approx \lambda/2$ einen insgesamt etwas höheren, aber nur geringfügig von der Agglomeratgröße abhängigen σ_{abs} liefert. Die Einwände gegen die photoakustische Bestimmungsmethode für Massenkonzentrationen von Rußpartikeln für Partikel mit $d_p \geq 0.1 \mu\text{m}$ ist demnach hinfällig, da durch die Größenunabhängigkeit von σ_{abs} auch der mittlere massenspezifische Absorptionskoeffizient einer Partikelverteilung nicht von den Parametern der Verteilung abhängt. Da dieses Ergebnis eine entscheidende Rolle für die Anwendbarkeit der PAS für die gegebene Problemstellung spielt, bedarf es einer experimentellen Überprüfung der Größenunabhängigkeit von σ_{abs} .

3.2 Erzeugung der Schallwelle

Im vierten Schritt der photoakustischen Signalbildung (siehe Abb. 3.3) wird durch die thermische Ausdehnung der modulierten Wärmeproduktion eine Schallwelle erzeugt. Die absorbierte Energie soll dabei vollständig über inelastische Stöße in Wärme umgewandelt werden und diese soll, wie in 3.1.2 beschrieben, ausschließlich durch strahlungslose Relaxation und nicht durch photochemische Reaktionen oder Ionisation gebildet werden [Mason und Thuston 1988].

Eine Schallwelle in einem gasförmigen Medium kann als Wechseldruck, $p(r, t)$, beschrieben werden, der sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtdruck, $P(r, t)$, und dem mittleren Druck, P_0 , ergibt:

$$p(r, t) = P(r, t) - P_0 . \quad \text{Gl. (3.23)}$$

Die Produktion der Schallwelle in einem komprimierten Medium durch Wärmeerzeugung ist eine thermodynamische Problemstellung. Der zusätzliche Druck $p(r, t)$ durch die Wärmeverteilung $H(r, t)$ ergibt sich daher als Lösung der inhomogenen Wellengleichung [Morse 1976; Temkin 1981]:

$$\left(\nabla^2 + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) p(r, t) = -(\gamma - 1) \frac{\partial}{\partial t} H(r, t) \quad \text{Gl. (3.24)}$$

wobei c die Schallgeschwindigkeit und $\gamma (= c_p/c_v)$ den Adiabatenexponent bzw. das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, c_p , und Volumen, c_v , darstellt. Diese Gleichung beschreibt den Fall eines idealen verlustfreien Gases, so daß akustische Verluste durch Wärmeleitung und Viskosität unberücksichtigt bleiben. Die Lösung der angegebenen inhomogenen partiellen Differentialgleichung erfolgt üblicherweise durch FOURIER-Transformation beider Seiten und Darstellung des Ergebnisses als Reihenentwicklung der Eigenmoden der homogenen Wellengleichung [Pao 1977]. Die allgemeine Lösung der Gl. (3.24) ist unter Verwendung des FOURIER-Transformationsoperators, \hat{F} , durch den folgenden Ausdruck darstellbar [Morse und Ingard 1968]:

$$p(r, t) = \hat{F}^{-1} \left[\int_{r'} -(\gamma - 1) i f \tilde{H}(r', f) G_f(r|r') dr' \right] \quad \text{Gl. (3.25)}$$

wobei $\tilde{H}(r', f)$ die FOURIER-Transformierte von $H(r, t)$ ist und die GREEN-Funktion $G_f(r|r')$ durch die Meßzellengeometrie und die Randbedingungen bestimmt wird.

Nach Gl. (3.17) ergibt sich die Wärmeproduktion $H(r, t)$ am Ort r und zur Zeit t zu

$$H(r, t) = \alpha_{abs} I_0 R(r) M(t), \quad \text{Gl. (3.26)}$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Amplitude der Strahlungsintensität I_0 [Mason und Thuston 1988]. Der Term $R(r)$ bestimmt die räumliche Verteilung der Einstrahlung. Bei Lasern ist das Strahlungsprofil der TEM₀₀-Mode GAUßförmig. Die Modulationsfunktion $M(t)$ gibt die zeitliche Änderung der Intensität wieder (in der Regel sind dies Sinus-, Rechteck- oder Pulsanregungsfunktionen).

Aus Gl. (3.25) und (3.26) folgt für das photoakustische Signal:

$$p(r, t) = \alpha_{abs} I_0 (\gamma - 1) \hat{F}^{-1} \left[i f \tilde{M}(f) \int_{r'} R(r') G_f(r|r') dr' \right]. \quad \text{Gl. (3.27)}$$

Faßt man einige Parameter zur Vereinfachung zusammen, so ergibt sich

$$Z(r, t) = \hat{F}^{-1} \left[i f \tilde{M}(f) \int_{r'} R(r') G_f(r|r') dr' \right], \quad \text{Gl. (3.28)}$$

wobei $Z(r, t)$ durch die Meßzellengeometrie, das Strahlenprofil und die Modulationsfunktion bestimmt ist und die Ausbreitung des Signals in der Zelle beschreibt, so folgt für den Betrag $|p(r, t)|$ des PA-Signals,

$$\begin{aligned} |p| &= \sqrt{p(r, t) p^*(r, t)} \\ |p| &= \alpha_{abs} I_0 (\gamma - 1) |Z(r, t)| \end{aligned} \quad \text{Gl. (3.29)}$$

Unter Berücksichtigung der erfolgten Näherungen ist das photoakustische Signal direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten des Analyten und zur eingestrahlten Intensität des Anregungslichts, I_0 . Der Proportionalitätsfaktor wird zumeist als Zellkonstante bezeichnet und hängt von den beschriebenen Parametern der Funktion $Z(r, t)$ ab [Pao 1977].

3.3 Meßzellenresonanz

Eine Besonderheit der photoakustischen Spektroskopie bildet die Ausnutzung von akustischen Resonanzfrequenzen der Meßzelle. Durch konstruktive Interferenz der Schallwellen kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle in der Meßzelle, die eine starke Signalüberhöhung und damit eine Empfindlichkeitssteigerung zur Folge hat. Neben der nachfolgend beschriebenen zylindrischen, geschlossenen Meßzelle, die bei Normalbedingungen betrieben wird, sind bereits Untersuchungen mit offenen Resonatoren [Ganguly und Somasundaram 1987; Miklos und Lörincz 1989] oder bei niedrigem Arbeitsdruck [Hartemink und Godfried 1992] veröffentlicht.

Die Normalmoden der akustischen Wellen sind bei Zylindergeometrie der Meßzelle mit den Koordinaten (r, φ, z) durch die BESSEL-Funktionen J_m der Ordnung m beschrieben [Morse und Ingard 1968]. Die Moden $p_j(r, \varphi, z)$ haben die Form

$$p_j(r, \varphi, z) = P_j J_m(k_r r) \cos(m \varphi) \cos(k_z z), \quad \text{Gl. (3.30)}$$

wobei der Normierungsfaktor P_j so definiert ist, daß $V_c^{-1} \int p_j^* p_k dV = \delta_{jk}$; V_c ist das Volumen des Resonators und p_j^* ist die komplex Konjugierte zu p_j . Die Normalmode p_j wird durch den Parametersatz $j = (m, n, n_z)$ anhand der Ordnung ihrer azimuthalen (m), radialen (n) und longitudinalen (n_z) Komponente gekennzeichnet. Die möglichen Fundamentalmoden eines zylindrischen Resonators sind in Abb. 3.5 illustriert. Die Wellenzahlen k_r und k_z sind durch die Randbedingungen für die Schallwellen im Resonator festgelegt:

$$k_r = \frac{\pi \alpha_{mn}}{r_c} \quad \text{und} \quad k_z = \frac{\pi n_z}{l_c}. \quad \text{Gl. (3.31)}$$

Die Resonanzfrequenz der Meßzelle, f_j , hängt über

$$f_j = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{\alpha_{mn}}{r_c}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{l_c}\right)^2} \quad \text{Gl. (3.32)}$$

mit der Resonatorgeometrie zusammen, wobei r_c und l_c Radius und Länge des Resonators sind. α_{mn} ist die n -te Lösung der Gleichung $dJ_m(k_r r)/dr = 0$ an der Stelle $r = r_c$, die α_{mn} -Werte sind für $m, n \leq 3$ in Tabelle 3.1 angeführt [Morse und Ingard 1968; Hess 1983].

Tab. 3.1: Werte für α_{mn} in einem zylindrischen Resonator.

α_{mn}	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
m = 0	0	1.2197	2.2331	3.2383
m = 1	0.5861	1.6970	2.7140	3.7261
m = 2	0.9722	2.1346	3.1734	4.1923
m = 3	1.3373	2.5531	3.6115	4.6428

Dabei ist die Schallgeschwindigkeit c bei der Temperatur T

$$c^2 = \gamma R T. \quad \text{Gl. (3.33)}$$

γ steht für das Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstanten Volumen ($\gamma = c_p/c_v$) und R ist die allgemeine Gaskonstante ($c_{N_2} = 334 \text{ m s}^{-1}$ bei 273 K und 10^5 Pa). Bei einem idealen Gas gilt $R = c_p - c_v$ und für die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Temperatur und der Gasdichte folgt dann bezüglich der direkt proportionalen Schallgeschwindigkeit:

$$c^2 = \gamma \frac{p}{\rho}. \quad \text{Gl. (3.34)}$$

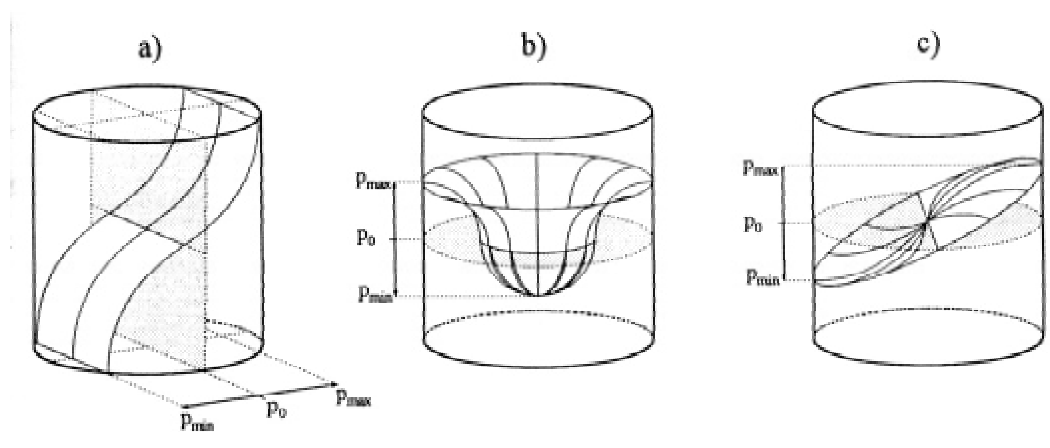


Abb. 3.5: Druckverteilungen der a) longitudinalen, b) radialen und c) azimutalen Resonanz erster Ordnung in einer zylindrischen Meßzelle [Wolff 1997].

Die Amplitudenfunktion, $A(f)$, besitzt unter Berücksichtigung dissipativer Prozesse, die in realen Systemen auftreten und zu einer Resonanzverbreiterung führen, ein LORENTZ-Profil [Karbach und Hess 1985]

$$A_j = -if \frac{A_j}{f_j^2 - f^2 - if\Delta f_j} \quad \text{Gl. (3.35)}$$

Die Halbwertsbreite des Linienprofils, Δf_j , um die Resonanzfrequenz, f_j , hängt von den thermischen und akustischen Verlustprozessen im Resonator ab und bestimmt den Güte- oder Qualitätsfaktor, $Q_f = f_j/\Delta f_j$, der Mode j . Die maximale Amplitude der Resonanz entspricht $A_j/\Delta f_j$. Auf Basis von Gl. (3.35) können experimentelle und theoretische Resonanzprofile miteinander verglichen werden, da in der Gleichung lediglich die Parameter A_j , f_j und Δf_j zu charakterisieren sind und das theoretische Linienprofil somit leicht an experimentelle Profile angepaßt werden kann. Es sind Q_f von einigen Hundert bis Tausend erreichbar, die eine enorme Empfindlichkeitssteigerung photoakustischer Detektoren ermöglichen. Bei hohen Qualitätsfaktoren zeigt die Resonanzfrequenz jedoch eine starke Abhängigkeit von der Temperatur und der Probenzusammensetzung. Unter variablen Meßbedingungen (z. B. atmosphärische Messungen) ist daher ein System mit moderatem Q_f und etwas reduzierter Empfindlichkeit von Vorteil, um auch unter dynamischen Bedingungen Bestimmungen durchführen zu können.

3.4 Verlustprozesse

Die möglichen Verlustprozesse für die in einem akustischen Resonator gespeicherte akustische Energie sind bereits ausführlich in der Literatur besprochen [Rosencwaig 1980; Johnson *et al.* 1982; Karbach *et al.* 1983; Da Silva 1986; Zharov und Letokhov 1986; Hess 1989; Sigrist 1994] und in [Petzold 1995] diskutiert. Zusammenfassend kann man folgende vor al-

lem auf der Umwandlung von akustischer Schwingungsenergie in andere Energieformen wie Wärme basierende Verlustmechanismen aufzählen:

- Reibungsverluste im freien Gasvolumen durch die Viskosität des Gases und thermische Verluste durch Wärmeleitung (STOKES-KIRCHHOFF),
- Relaxationsprozesse bei der Wärmeübertragung von den absorbierenden Partikeln auf das umgebende Gas, die zu einer Phasenverschiebung zwischen Strahlungsabsorption und angeregter Schallwelle führen,
- Reibungsverluste und Verluste durch Wärmeleitung in der Grenzfläche zwischen freiem Gas und Resonatorwand,
- Energieabsorption durch Mikrofonmembran und an den Öffnungen des Resonators,
- Streuung und Reflexion der akustischen Welle an der Resonatorwand.

Die ersten beiden beschriebenen Prozesse sind im freien Gasraum des Resonators lokalisiert und von den angeregten Schwingungsmoden unabhängig, während die übrigen Prozesse auf eine dünne Schicht zwischen Gasraum und Meßzellenwand begrenzt sind und damit von der Schwingung abhängen.

3.5 Schalldetektion

Der Nachweis der photoakustischen Schallwelle erfolgt üblicherweise mit Mikrofonen, in manchen Fällen auch mit piezoelektrischen oder anderen Aufnehmern [Zharov und Lethokov 1986].

Man unterscheidet zwischen Hochspannungs- und Elektretmikrofonen. Das Funktionsprinzip ist für beide praktisch identisch. Zwischen den Elektroden eines Kondensators befindet sich ein elektrisches Feld. Eine der beiden Elektroden besteht aus einer dünnen Membran, die in geringem Abstand von der zweiten Elektrode montiert ist. Durch eine Änderung des von außen auf die Membran herrschenden Druckes verändert sich auch der Abstand der beiden Elektroden und damit die Kapazität, C_K , des Kondensators. Aus der Änderung von C resultiert bei konstanter Ladung, Q , eine Spannungsänderung, U , gemäß

$$C_K = \frac{Q}{U}. \quad \text{Gl. (3.36)}$$

Hochspannungsmikrophone benötigen für den Aufbau eines elektrischen Feldes Betriebsspannungen von typischerweise einigen 100 Volt [Mandelis 1992]. Bei Elektretmikrofonen entfällt diese Betriebsspannung, da sich zwischen den Elektroden ein Dielektrikum befindet, welches ein permanentes Feld aufweist (Elektret) [Hess 1989]. Hochspannungsmikrophone besitzen zwar einen wesentlich höheren Übertragungsfaktor, sind aber auch erheblich teurer als die Elektretmikrophone.

Der Messung des Schalldrucks mit einem Mikrophon schließt sich im allgemeinen eine phasenempfindliche Detektion des Mikrophonsignals mit Hilfe eines Synchrongleichrichters an. Ein solcher phasenempfindlicher Gleichrichter (im folgenden als *Lock-In* Verstärker bezeichnet) ermöglicht den frequenzselektiven Nachweis von modulierten Signalen [Hess und Pelzl 1988] basierend auf einem zum Meßsignal gleichfrequenten und gleichphasigen Referenzsignal. Diese Referenz ist im Rahmen dieser Arbeit ein Rechtecksignal. Zunächst werden Meß- und Referenzsignal elektronisch multipliziert; mit Hilfe eines elektronischen Tiefpasses (z.B. RC-Glied) wird anschließend der zeitliche Mittelwert \bar{U} der Spannung gebildet und ausgegeben:

$$\bar{U} = \frac{2}{\pi} U_0, \quad \text{Gl. (3.37)}$$

wobei U_0 die Amplitude des normalisierten Mikrophonsignals darstellt. Andere Frequenzen als die der Referenz werden durch die Mittelung eliminiert und tragen nicht zum Ausgangswert bei. Signale, die mit der Frequenz des Referenzsignals moduliert sind, gegenüber diesem aber eine Phasenverschiebung, θ , besitzen, tragen nur mit dem *In-Phase* Anteil zum Ausgangswert bei ($2/\pi U_0 \cos\theta$). Eine eingehende Behandlung der Signalphase findet sich in [Wahls *et al.* 1997].

4 AUFGABENSTELLUNG

4.1 Untersuchungen zur Mikrostruktur ultrafeiner und feiner Aerosolpartikel nach Wechselwirkung mit Wasserdampf und -tropfen

Im Rahmen dieser Arbeit sollten mikrostrukturelle Umwandlungen von ultrafeinen und feinen Aerosolpartikeln, die durch die Wechselwirkung mit Wasserdampf bzw. -tropfen hervorgerufen werden, untersucht werden.

Die Wechselwirkung von Wasserdampf mit hygrokopischen Aerosolpartikeln sollte am Beispiel des Kochsalzes erörtert werden. Ein Tandem-Differentieller Mobilitätsanalysator (TDMA) erlaubt die Quantifizierung von Partikeldurchmesseränderungen in Abhängigkeit von der gewählten relativen Feuchte. Die auf zwei verschiedene Arten zu generierenden Kochsalzaerosole sollten hinsichtlich möglicher mikrostruktureller Prozesse bei relativen Feuchten bis zu ca. 90% charakterisiert und verglichen werden. Bei diesen Untersuchungen ist zusätzlich der Einfluß der Aerosolerzeugung auf das Verhalten der Partikel zu klären, die entweder durch homogene Kondensation oder durch Kristallisation aus Tröpfchen entstanden.

In einer weiteren Reihe von Experimenten sollte die Wechselwirkung von feinen Rußpartikeln mit Wasser in Form von Wassertropfen charakterisiert werden. Die Diskussion dieser Wechselwirkung erfordert die Konzipierung eines geeigneten Versuchsreaktors in Verbindung mit einer repräsentativen Analytik. Eine kontinuierliche Erzeugung von Wassertropfen in Verbindung mit der Stabilität der Größen- und Anzahlverteilung der Tropfen in einem wasserdampfgesättigten Reaktor sind eine Voraussetzung für die nachfolgenden Koagulationsexperimente. Die Auswirkungen der Koagulation von generierbaren Rußaerosolpartikeln mit den Wassertropfen sollten quantifiziert und mechanistisch beschrieben werden.

4.2 Weiterentwicklung und Charakterisierung eines photoakustischen Rußsensors

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung und Charakterisierung des am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie entwickelten Photoakustischen Sensors zur Rußimmissionsüberwachung. Der Sensor sollte in Sachen Nachweisgrenze und Zeitauflösung optimiert werden. Eine Nachweisgrenze von deutlich unter $0.5 \mu\text{g BC m}^{-3}$ und eine Zeitauflösung im Bereich weniger Minuten waren angestrebt.

Zur Erreichung dieser Ziele war eine neue Konzeption des Sensors in physikalisch-technischer Hinsicht ebenso notwendig wie die eingehende Charakterisierung des neuen Instruments. Ein entscheidendes Kriterium für die Verwendbarkeit des Sensorsystems in Feldmesskampagnen stellt neben der bereits zuvor erreichten Mobilität und Funktionalität

auch die Selektivität dar. Etwaige Störeinflüsse, die durch atmosphärische Bestandteile hervorgerufen werden, galt es zu identifizieren und gegebenenfalls zu eliminieren.

Die direkte Abhängigkeit der Meßmethode vom massenspezifischen Absorptionskoeffizienten erfordert eine eingehende Untersuchung verschiedener Rußaerosole, um die Auswirkungen auf die Bestimmungsmethode abschätzen zu können. In diesem Zusammenhang sollten mit dem PASS erste Messungen am atmosphärischen Aerosol vorgenommen werden.

5 EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

5.1 Aerosolerzeugung

Die Aerosolerzeugung im Labor muss einige wesentliche Kriterien erfüllen, um den Anforderungen der verschiedenen Charakterisierungsmethoden zu genügen. Dazu gehört sowohl die Reproduzierbarkeit der Aerosolerzeugung als auch ein zeitlich konstanter Aerosolausstoß mit konstanter Zusammensetzung (Massen- und Größenverteilung). Es standen verschiedene Generatoren für die Aerosolerzeugung zur Verfügung, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Eine Übersicht über verschiedene Techniken zur Aerosolerzeugung findet sich in [Kerker 1975; Scheibel und Porstendörfer 1983]. Die im Labor künstlich erzeugten Aerosole konnten durch proportionales Verdünnen mit Stickstoff (99.99 %) in ihrer Anzahlkonzentration variiert werden.

5.1.1 Kondensationsaerosole

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden mehrere Kondensationsaerosole auf unterschiedliche Art und Weise erzeugt. Eine Gemeinsamkeit aller durchgeführten Erzeugungsarten ist die per Definition festgelegte Tatsache, daß alle Partikel durch Kondensation aus der Gasphase entstehen.

Funkengeneratorrußaerosol

Eine Möglichkeit der Erzeugung eines Rußaerosols mit dem Dieselruß ähnlichen physikalischen Eigenschaften bietet ein kommerzieller Funkengenerator (PALAS GFG 1000), dessen Aufbau in Abb. 5.1 schematisch dargestellt ist [Niessner 1986; Schwyn *et al.* 1988]. Details zur industriellen Ausführung sind [Kaufmann (1990); Helsper *et al.* (1993)] zu entnehmen.

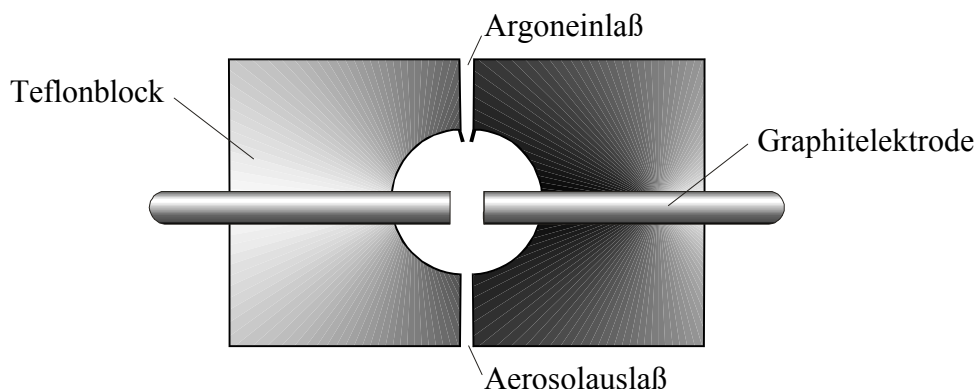


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau des Rußgenerators.

Mit einem RC-Glied werden bei einer durch die angelegte Hochspannung bestimmten Frequenz Spannungsspitzen erzeugt, die zu einer Funkenbildung zwischen zwei hochreinen (99.99%) Graphitelektroden führen. Das entstandene gasförmige Elektrodenmaterial wird

von einem Argon-Gasstrom abtransportiert und bildet durch Kondensation und Koagulation ein feines Aerosol. Der Elektrodenabstand wird dabei durch Messung des zwischen beiden Elektroden fließenden Stroms und in Abhängigkeit von der Funkenfrequenz durch einen Regelkreis mechanisch konstant gehalten. Dadurch bleibt der Partikelausstoß über einen längeren Zeitraum konstant (im Bereich von mehreren hundert Betriebsstunden). Die Partikelgrößenverteilung kann durch Variation der Funkenfrequenz oder durch Zumischung von Pressluft, d. h. durch Erhöhung des Volumenstromes geregelt werden. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit auf letztere Möglichkeit verzichtet, da die Gefahr einer erhöhten Oxidation der Oberfläche besteht mit der Folge, daß die physikalischen Eigenschaften der Rußpartikel nicht reproduzierbar wären. Darüber hinaus weisen die Oberflächen der frisch erzeugten Partikel, basierend auf ihrer Entstehungsart (durch starke elektrische Entladungen), eine hohe, heterogene Ladungsdichte auf. Diese beeinflusst sowohl das Agglomerations- als auch das Kondensationsverhalten. Daher muss ein Ladungsgleichgewicht des Partikelensembles eingestellt werden; dies geschieht mit der in 2.3.1 beschriebenen Methode. In Tabelle 5.1 sind einige Parameter des künstlich erzeugten Kohlenstoffaerosols zusammengefasst. Die chemische Zusammensetzung des erzeugten Aerosols unterscheidet sich erheblich von der realer Rußaerosole, die in der Regel mit weiteren Komponenten vergesellschaftet sind (z.B. Salze, organische Kohlenwasserstoffe usw.).

Tab. 5.1: Charakteristische Parameter des Rußgenerators PALAS GFG 1000 laut Herstellerangaben.

Partikeldurchmesser	Primärpartikel	0.005 μm
	Agglomerate	0.02 – 0.5 μm
	Mittlerer Durchmesser	0.05 – 0.2 μm
Anzahldichte		$N \leq 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$
Spezifische Oberfläche		$A \cong 395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Massenkonzentration		$C \leq 20 \text{ mg m}^{-3}$
Massenfluss		$20 \mu\text{g h}^{-1} - 7 \text{ mg h}^{-1}$

Abb. 5.2 zeigt die Größenverteilung der erzeugten Partikel bei einer Funkenfrequenz von etwas weniger als 100 Hz (1.5 SKT). Die Verteilung wurde mit einem Differentiellen Mobilitätsanalysator (DMPS, TSI 3077) aufgenommen und mit Hilfe der Herstellersoftware ausgewertet. Der Massenausstoß des Generators, c_{EC} , ist in Abb. 5.3 in Abhängigkeit von den eingestellten Skalenteilen (SKT, proportional zur Funkenfrequenz) dargestellt. Als Analyseverfahren diente die coulometrische Kohlenstoffbestimmung [VDI 1996].

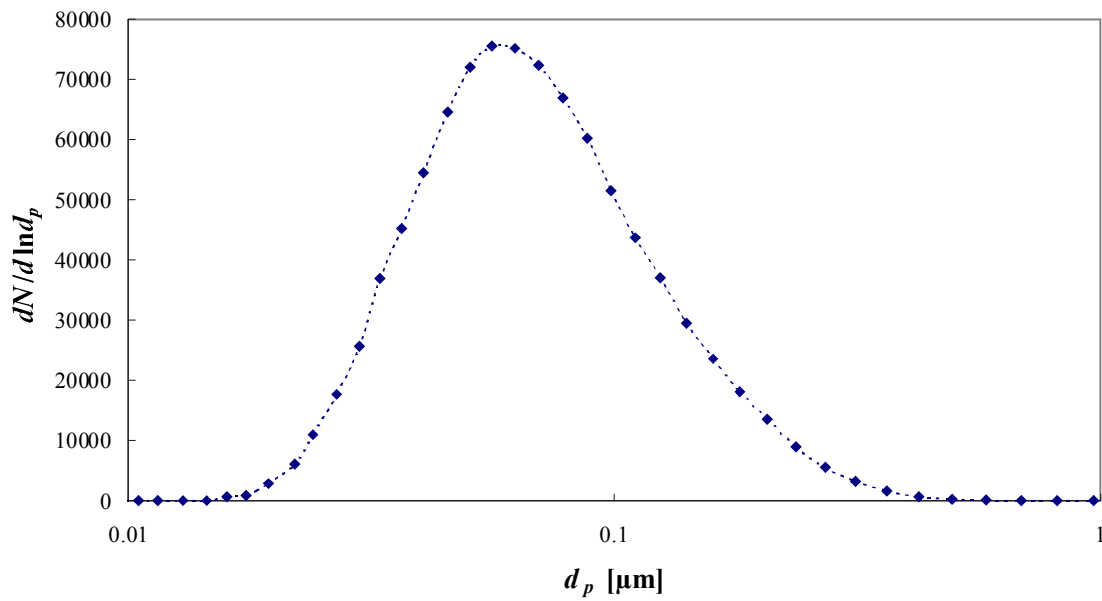


Abb. 5.2: Größenverteilung $dN/d\ln d_p$ des erzeugten Funkengeneratorruß mit einem Argonvordruck von 1.5 bar und einer Funkenfrequenz von 1.5 SKT. Man beachte, daß die gestrichelte Linie keine angepaßte Funktion darstellt, sondern lediglich zur Hilfe des Auges eingezeichnet wurde.

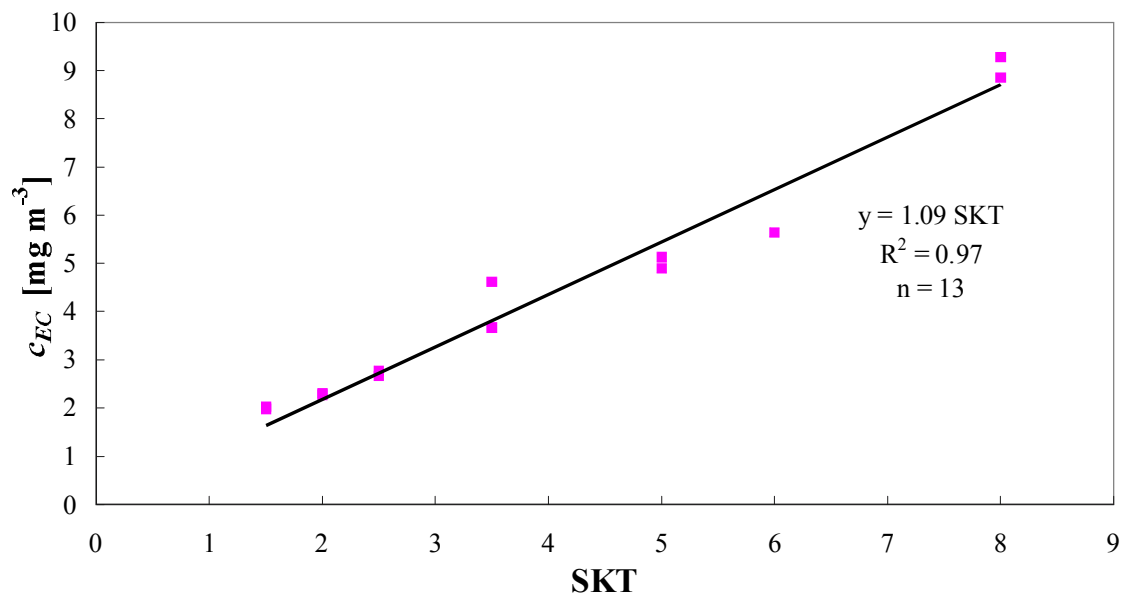


Abb. 5.3: Massenausstoß, c_{EC} , des Funkengenerators in Abhängigkeit von der relativen Funkenfrequenz, SKT.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rußmassenkonzentrationen wurden durch Variation der SKT und durch Verdünnung mit Stickstoff (s.o.) gewonnen. Der Argonvordruck wurde konstant bei 1.5 bar gehalten, was einen Ausgangsvolumenstrom von 4 l min^{-1} ergibt.

Natriumchlorid- und Bleisulfid-Kondensationsaerosol

Zur Erzeugung eines anorganischen Salz-Kondensationsaerosols wird der kristalline Feststoff in einem Porzellanschiffchen auf eine Temperatur von 1000 K gebracht. Das Schiffchen befindet sich, wie in Abb. 5.4 zu sehen ist, in einem Quarzglasrohr (1 m Länge, 15 mm Innendurchmesser und 1.5 mm Wandstärke), welches mit einer Heizwicklung (30 cm Länge) ummantelt ist. Nachdem bei konstantem Trägergasstrom – es wurde ausschließlich reiner Stickstoff verwendet – Salz-moleküle (bei NaCl handelt es sich um Dimere) von der Oberfläche in die Gasphase überführt werden, kondensieren diese im kühleren Teil des Rohrs auf Grund des steilen Temperaturgradienten homogen aus, so daß sich ein polydisperses Aerosol bildet [Scheibel und Porstendörfer 1983]. Die Größenverteilung des so gewonnenen Aerosols hängt sowohl von der Temperatur als auch von der Position des Schiffchens und der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ab. Je höher die Aufenthaltszeit der Partikel im Rohr ist, desto länger können die Teilchen zu größeren Partikeln nukleieren. Bei höheren Temperaturen ist die Teilchendichte höher, so daß eine breitere Verteilung mit einem höheren mittleren Durchmesser entsteht.

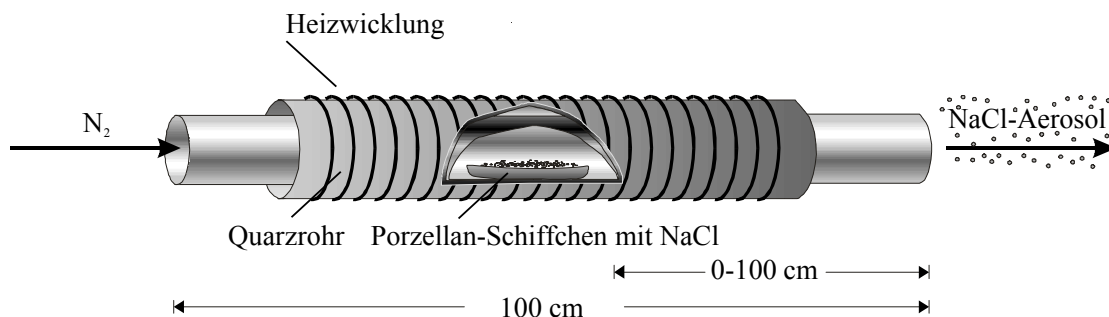


Abb. 5.4: Kondensationsapparat zur Erzeugung von anorganischen Salz-Aerosol.

In den vorliegenden Studien wurden auf diese Weise Kondensationsaerosole bestehend aus NaCl (MERCK, > 99.5%) und PbS (ALDRICH, > 99.9%) erzeugt. In Abhängigkeit vom Volumenfluß des Trägergases, Q_{flow} , ergeben sich die in Tab. 5.2 angegebenen Parameter der erzeugten Partikelanzahlverteilungen. Der Abstand des Schiffchenrandes betrug bei allen Untersuchungen 5 cm vom Ende der Heizwicklung. Die Befüllung der Porzellanschiffchen wurde nach jeweils 24 h Betriebsdauer erneuert.

Tab. 5.2: Charakteristische Parameter der mit der Kondensationsapparatur erzeugten Partikelanzahlverteilungen in Abhängigkeit vom Trägergasstrom, Q_{flow} . N_p steht für die gesamte Partikelanzahlkonzentration, d_B für den geometrischen mittleren mobilitätsäquivalenten Durchmesser und σ_g für die geometrische Standardabweichung der Verteilung.

Salz	N_p [10^6 cm^{-3}]	d_B [nm]	σ_g	Q_{flow} [l min^{-1}]
NaCl	6.1	74	1.49	0.5
NaCl	12.8	56	1.48	1.8
NaCl	17.8	51	1.46	2.3
PbS	3.8	34	1.80	4.0

5.1.2 Dispersionsaerosole

Im Gegensatz zu den Kondensationsaerosolen findet bei der Dispersion von Lösungen kein Phasenübergang von fest nach gasförmig und anschließender Kondensation statt. Der Dispersion von Lösungen oder Suspensionen schließt sich nach geeigneter Trocknung der vernebelten Tröpfchen eine Kristallisation bzw. Suspensionsmittelverdampfung an. Es wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mehrere Aerosole untersucht, die auf diese Art und Weise erzeugt wurden: Reine Partikel aus NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Wüstenstaub, Fulvinsäure und gealterte Rußagglomerate.

In Abb. 5.5 ist der pneumatische Zerstäuber schematisch dargestellt [Nießner 1981]. Eine 0.1 %ige (Masse) Lösung des gewünschten Stoffs wird dabei mit Hilfe eines Stickstoffträgergasstroms über einer Kapillare vernebelt. Die größeren Tropfen werden dabei aufgrund ihrer Trägheit an der Wand abgeschieden und fließen zur Lösung zurück. Die kleineren Tropfen werden vom Trägergas durch einen Diffusionstrockner geleitet, so daß nach Verdampfung des Dispersionsmittels ein Aerosol zurückbleibt. Durch Variation der Lösungskonzentration und des Trägergasvolumenstromes lassen sich Größe und Anzahl der resultierenden Partikel beeinflussen. Soweit nicht anders angegeben, wurde ein Suspensionsvolumen von 300 ml angesetzt und die vernebelten Tröpfchen mit einem Trägergasstrom von 4 l min^{-1} durch einen 60 cm langen mit Kieselgel (MERCK) gefüllten Diffusionstrockner (Eigenbau) mit einem inneren Durchmesser von 5 cm geleitet. Die resultierenden Anzahlkonzentrationen lagen je nach Aerosoltyp in einem Bereich zwischen 10^3 und 10^5 Partikeln pro cm^3 .

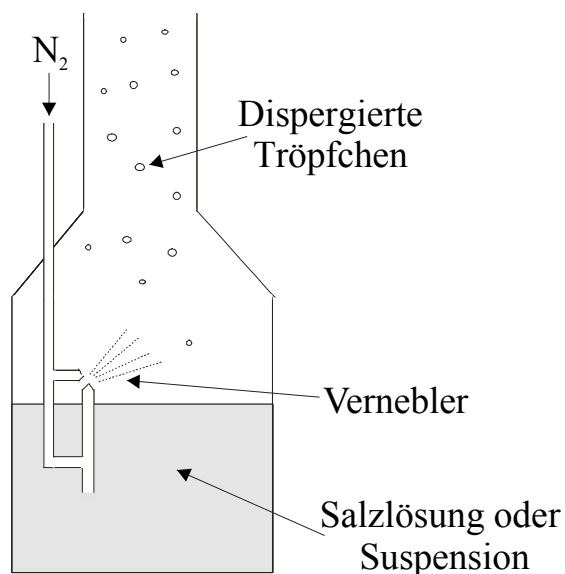


Abb. 5.5: Schematischer Aufbau eines Verneblers.

5.1.3 Wasserdampf- und Wassertropfengenerierung

Definierte Wasserdampf-sättigungen des Probegases wurden durch Mischen von trockenem Stickstoff mit wasserdampf-gesättigtem Stickstoff gewonnen. Die Wasserdampf-sättigung des Stickstoffs wurde erreicht, indem der Stickstoff durch siedendes Wasser (MILLIPORE, 18.2 M Ω) geleitet wurde. Durch einen Rückflußkühler (HAAKE, K20/DC1) und einen Wärmetauscher (Kupferrohr) wurde das Probegas auf Raumtemperatur gebracht, um nachfolgende Kondensation infolge Übersättigung zu vermeiden. Eventuell gebildete Tröpfchen wurden an einem Partikelfilter abgeschieden. Die relative Feuchte, RH , wurde mit einem kapazitiven Feuchtemesser (AHLBORN FH A646-1, kalibriert mit einem Psychrometer AHLBORN FN A846) mit einer Unsicherheit von weniger als 2 % RH kontrolliert, mit dem auch die Temperatur, T , des Gasstromes ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) bestimmt werden konnte. Die Massenkonzentration des Wassergehaltes des Probegases, c_w , kann aus RH und T berechnet werden [Nelson 1980].

Die Erzeugung einer konstanten Verteilung an luftgetragenen Wassertropfen erfolgt mit Hilfe eines in Abb. 5.5 dargestellten Verneblers. Der Vernebler, der in einem Glaskolben mit einem Volumen von 1 l betrieben wird, ist thermisch isoliert und die gewünschte Betriebstemperatur kann mit einem Thermostaten (HAAKE G D8) geregelt werden. Es wird eine aquatische Kochsalzlösung (0.01 % in Masse) anstatt reinen Wassers vernebelt, damit die Größenverteilung der erzeugten Wassertropfen mit Tropfendurchmessern im unteren Mikrometerbereich wesentlich konstanter ist. Der Wassertropfen/Gas-Auslaß der Verneblereinheit ist aus einem PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 10 mm beschaffen, um gegen die Deposition von Wassertropfen an den Rohrwänden vorzubeugen. Das stabile Größenspektrum der Tropfen, die in wasserdampf-gesättigter Atmosphäre hergestellt werden, ist über einen Bereich von 0.6 bis 1.5 μm verteilt und der mittlere aerodynamische

Durchmesser dieser Verteilung beträgt $0.76 \mu\text{m}$ ($\pm 5\%$). Entsprechenden Berechnungen, basierend auf der KÖHLER-Theorie (siehe 2.1.6), zufolge, ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration von Kochsalz in einem Tropfen dieser Größe 0.5% in Masse bei Wasserdampfsättigung des umgebenden Mediums.

5.2 Untersuchungen der Mikrostruktur ultrafeiner Aerosole

5.2.1 Tandem-Differentieller Mobilitätsanalysator

Die Bestimmung von Wachstumsfaktoren von unterschiedlich hydrophilen Aerosolpartikeln in Zusammenhang mit der relativen Luftfeuchte, RH , wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Tandem-DMA (TDMA) durchgeführt. Der in Abb. 5.6 dargestellte TDMA besteht in der Hauptsache aus einem Neutralisator (^{85}Kr , TSI 3077), einem DMA-Nachbau (DMA 1), einer Konditionierungseinheit und einem DMPS (TSI 3071) inklusive CNC (TSI 3020) und wurde detailliert in [Krämer 1998] beschrieben. Die Flüsse beider DMA wurden mittels Rotameter (YOKOGAWA) und Schlauchklemmen für die Aerosolflüsse (ROTH), bzw. Nadelventile für die reinen Gasflüsse (SWAGELOK) manuell geregelt. Der Betrieb beider DMA erfolgt im Unterdruckmodus, der mit einer Doppelkolben-Vakuumpumpe (KF NEUBERGER) aufrecht erhalten wird. Der Vorteil des Überdruckmodus besteht, darin, daß geringfügige Undichtigkeiten im System keine Fremdpartikel einbringen. Die Aufrechterhaltung konstanter Gasflüsse und die Konditionierung (s.u.) erlauben jedoch diese Betriebsart nicht, weshalb im Rahmen jeder Meßreihe das gesamte System zunächst auf Undichtigkeiten mit einem CNC überprüft wurde. Das Flußverhältnis $\beta = Q_{S1} / Q_{M1} = Q_{S2} / Q_{M2}$ betrug bei allen Messungen $10 \text{ l min}^{-1} / 1 \text{ l min}^{-1}$. Die Verbindungen sämtlicher Komponenten bestehen aus antistatischen Schläuchen (TYGON) und Edelstahlrohren (SWAGELOK) mit einem inneren Durchmesser von 8 mm , um Partikelverluste durch elektrostatische Deposition zu vermeiden. Die Spannungen der beiden DMA wurden mit Hilfe von Hochspannungsnetzteilen (FUG ELEKTRONIK, HCN 7 E-6.500 und 12.500) eingestellt. Während die konstante Spannung von DMA 1 manuell eingestellt wurde, konnte das zweite Netzteil mit einem PC angesteuert werden. Die Verwendung des DMPS-Interface (aus TSI 3071) in Verbindung mit einem Spannungsteiler zur Anpassung an das alternative Netzteil (das TSI DMPS wird mit einem 10.000 V Netzteil betrieben) und der Herstellersoftware (TSI) erlaubt die Aufnahme der resultierenden Größenverteilung.

Zur Konditionierung wird das zu untersuchende monodisperse Aerosol nach dem Ausgang von DMA 1 bei einer relativen Feuchte von $< 5\%$ durch einen Feuchtigkeitstauscher (ANSYCO, MD-110-72F) geleitet. Die Abluft von DMA 1 wird verworfen. Der Feuchtigkeitstauscher besteht aus zwei koaxial angeordneten Schläuchen, von denen der äußere aus gasundurchlässigem PTFE gefertigt ist und der innere aus einer NAFION[®]-Membran besteht, die den Austausch von Wasserdampf ermöglicht. NAFION[®] ist ein Copolymer aus Perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octen-sulfonsäure und Tetrafluorethen. Weitere Details des Funktionsprinzips der Einstellung des Wasserdampfgleichgewichts zwischen den beiden koaxialen Gasströmen im Gegenstrombetrieb sind [Krämer 1998] zu entnehmen, wobei die Einstellung des Gleichgewichts kinetisch limitiert ist und etwa 15 Minuten dauert. Die Volu-

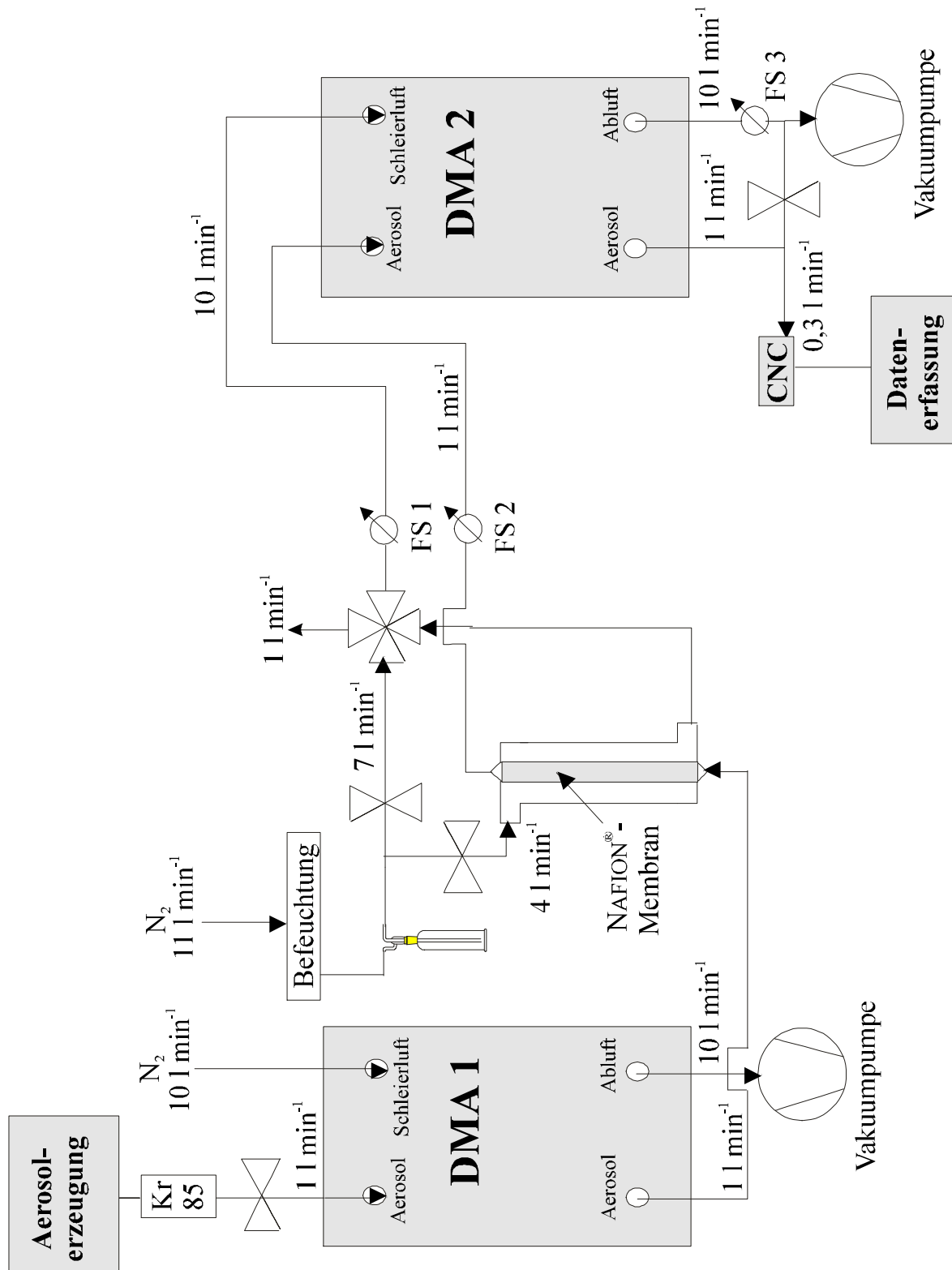


Abb. 5.6: Schematischer Aufbau des TDMA [Krämer 1998].

menströme sind in Abb. 5.6 eingezeichnet und werden hier nicht explizit aufgeführt. Die Einstellung der gewünschten Feuchte ist in 5.1.3 beschrieben. Die relative Feuchte und die Temperatur der Gasflüsse wurden mit Hilfe von drei kapazitiven Feuchtefühlern aufgezeichnet. Die Unsicherheit der bei Raumtemperatur durchgeführten Partikelgrößenanalysen ($\sim 22^\circ\text{C}$) wird auf $\pm 5\%$ geschätzt, was sich vor allem durch die Unsicherheit bei der Justierung der Gasflüsse begründet. Die relative Standardabweichung von wiederholten Messungen war stets deutlich unter 5% , wobei jeder Datenpunkt dreifach bestimmt wurde. Die relativen Feuchten des Aerosolflusses, der Schleierluft und der Abluft von DMA 2 lagen stets in einem Bereich von $\pm 2\%$. Als Grundlage für die Abbildungen und Berechnungen der Wachstumsfaktoren dienten das arithmetische Mittel aus der relativen Feuchte der Schleierluft und der Abluft, da diese die RH im DMA 2 dominieren. Die Ermittlung der mobilitätsäquivalenten Partikeldurchmesser erfolgt mit Hilfe der Herstellersoftware. Man beachte, daß die Datenreduktion nach Anpassung der Datenpunkte an eine logarithmische Normalverteilung auf 32 Mobilitätskanälen beruht. Die von der Software im ASCII-Format ausgegebenen Daten enthalten zwar die Korrekturen der Transferwahrscheinlichkeit inklusive Ladungsverteilung, beinhalten aber nicht die Zuordnung der 39 Messkanäle zu den 32 Mobilitätskanälen. Diese ist manuell anhand der vom Hersteller mitgelieferten Tabelle in der Gerätebeschreibung durchzuführen, um die endgültige Verteilung zu erhalten. Die thermodynamischen Bedingungen in beiden DMA wurden als konstant angenommen, so daß die erhaltenen geometrischen mittleren Partikeldurchmesser direkt zur Ermittlung des Wachstumsfaktors, g , verwendet werden konnten, da der resultierende Fehler gegenüber dem oben angesprochenen Messfehler vernachlässigbar ist.

5.2.2 Durchflußreaktor

Ein Durchflußreaktor aus Glas mit einem Volumen von 16.7 l wurde verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen Rußaerosolpartikeln und Wassertropfen zu untersuchen und ist im Versuchsaufbau in Abb. 5.7 dargestellt. Rußaerosol und Wassertropfen können separat in die Reaktionskammer eingeleitet werden: Während die Rußaerosolpartikel kontinuierlich durch einen Einlaß an der Seitenwand der Kammer mit einem Gasfluß von 3.7 l min^{-1} eingeleitet werden, werden die Wassertropfen durch einen Einlaß am Deckel der Reaktionskammer mit 3.6 l min^{-1} eingefüllt. Sämtliche Gasflußleitungen mit Ausnahme der Wassertropfenzuleitung bestehen aus rostfreien Stahlrohren mit einem Innendurchmesser von 5 mm , um Partikelverluste durch elektrostatische Deposition zu vermeiden. Das eingeleitete Rußaerosol transportiert von der auf 38°C geheizten Wasseroberfläche am Boden des Reaktors Wasserdampf in die kühlere Zone der Kammer, so daß das gesamte Reaktorvolumen nahezu wasserdampfgesättigt bleibt. Die relative Feuchte innerhalb der Diffusionskammer kann permanent mit einem kapazitiven Feuchtemesser (AHLBORN FH A646-1) kontrolliert werden und betrug $95 \pm 2\%$ RH im Reaktorkern im Rahmen aller durchgeführten Messungen, d.h. auch bei Unterbrechung der Wassertropfenzufuhr. Die Stabilität des Wassertropfengrößenspektrums wird durch die Zirkulation der Flüsse garantiert, die zu einer Abnahme der radialen und axialen Temperaturgradienten führen: Die maximale Temperaturdifferenz, die entlang der Achse der Kammer gemessen werden kann, ist nicht größer als 2°C (die abso-

lute Temperatur 2 mm oberhalb der Wasseroberfläche beträgt 31°C , bzw. 29°C in der Nähe der gekühlten Oberfläche).

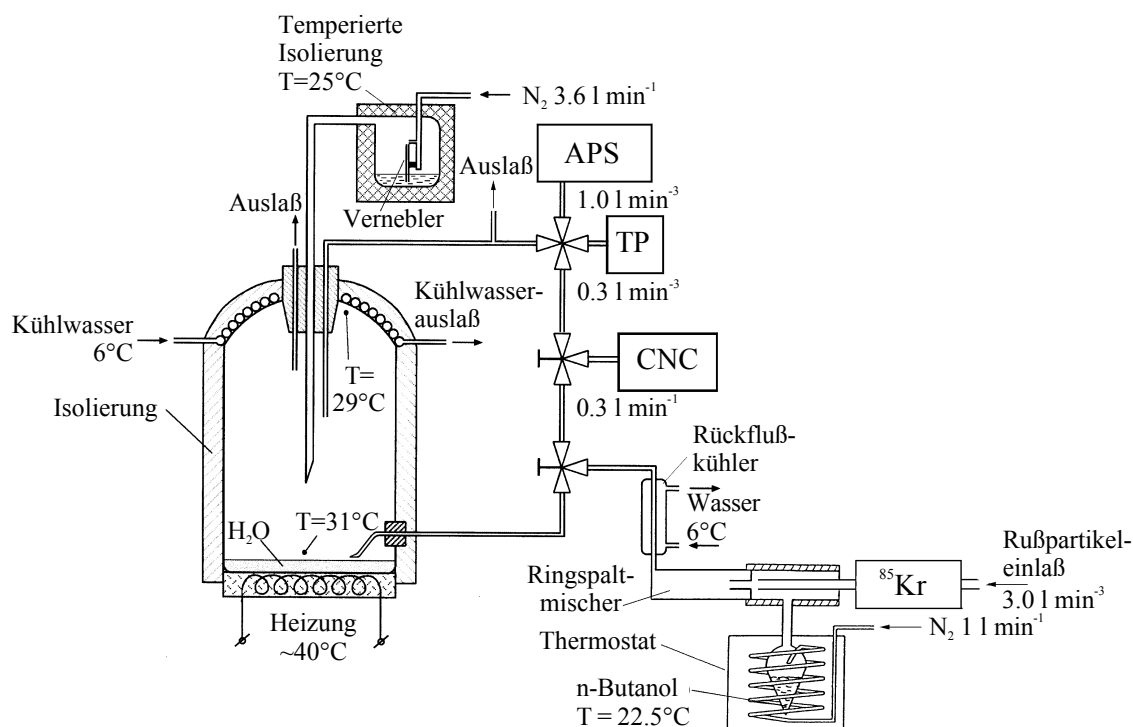


Abb. 5.7: Schematischer experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Koagulation von Rußpartikeln mit Wassertröpfchen.

Das erzeugte Rußaerosol wird wahlweise in der Beschichtungsapparatur mit n-Butanol-dampf behandelt oder in unveränderter Form in die Kammer eingeleitet. Ein Kondensationskernzähler (CNC) wird zur Überwachung der Anzahlkonzentration beim Einleiten und innerhalb der Kammer verwendet. Die dispergierten Tropfen werden in ihrer Anzahl und Größe mit dem aerodynamischen Partikelgrößenanalysator (APS) erfasst. Die Probenahme für die nachfolgend beschriebene Transmissionselektronenmikroskopie erfolgt mit Hilfe eines Thermalpräzipitators [Mikhailov und Vlasenko 1995].

5.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein an der St. Petersburg State University, Department of Physics, entwickelter Thermalpräzipitator wurde verwendet, um Aerosolpartikel für nachfolgende strukturelle Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) abzuscheiden [Mikhailov und Vlasenko 1995]. Die mit dem TEM (EMMA-100) aufgenommenen Bilder wurden digital verarbeitet und der Formanisotropiefaktor L/W , wird von jedem einzelnen Cluster bestimmt, wobei L die Länge und W die Breite (*width*) eines den ausgewählten nicht-sphärischen Partikel mit beliebiger Form umschließenden Rechtecks darstellen. Folgende spezifische Parameter der Aggregatstrukturen von Rußpartikeln können mit dieser Methode bestimmt werden:

Das Verhältnis zwischen der Anzahl der Primärpartikel des Aggregats, N_{prim} , und dem Radius der Einhüllenden, r_{gyr} (*gyration*), ergibt sich aus:

$$r_{gyr} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{prim}} [(x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2]}{N_{prim}} \quad \text{Gl. (5.1)}$$

wobei x_i und y_i die Koordinaten eines jeden Partikels im Cluster und x_c , bzw. y_c die Koordinaten des Massenschwerpunktes darstellen. Für Rußaggregate, die aus einer hinreichend großen Anzahl an gleichartigen Primärpartikeln bestehen, kann die statistische fraktale Dimension, D_f , basierend auf der folgenden Beziehung bestimmt werden [Jullien und Botet 1987]:

$$N_{prim} = k_f \left(\frac{r_{gyr}}{d_{prim}} \right)^{D_f} \quad \text{Gl. (5.2)}$$

Während k_f der fraktale Vorfaktor ist, steht d_{prim} für den Durchmesser der Primärpartikel unter der vereinfachenden Annahme, daß die Primärpartikel monodispers verteilt sind. Die sogenannte *covering set* Methode wurde angewendet, um festzustellen, welcher Radius der Einhüllenden der Aggregate, r_{gyr} , mit dem Maximum der Größenverteilungsfunktion übereinstimmt. Diese Methode basiert auf der direkten Anwendung der Dimensionierung von Höhe und Breite auf das digitale Abbild des fraktalen Clusters. Bei jedem Schritt dieses Algorithmus wird das gesamte Abbild in eine Ansammlung von gleichen Quadraten mit der Seite ε aufgeteilt. Die Anzahl der Quadrate, N_q , die zumindest ein Pixel des Cluster-Abbildes enthalten, werden gezählt und genügen dem folgenden Gesetz:

$$N_q(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-D_q} \quad \text{Gl. (5.3)}$$

Das Ändern der Größe eines Quadrats bei jedem Schritt und das Auszählen der gefüllten Quadrate, N_q , führt zu der Bestimmung der fraktalen Zelldimension, D_q . Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung und die Berechnung der Mittelwerte der strukturellen Parameter basiert auf dem numerischen Auswerten einiger hundert digitalisierter Bilder der Rußaggregate. Zur Bestimmung des Mittelwertes von D_q wurden jeweils 30 Projektionen der Aggregate ausgewertet. Das Hauptaugenmerk der durchgeführten TEM-Untersuchungen galt im Rahmen dieser Arbeit der strukturellen Transformation von Rußaerosolpartikeln nach der Wechselwirkung mit Wassertropfen und nicht der Bestimmung absoluter struktureller Größen. Aus diesem Grunde beinhalten die Gleichungen (5.2) und (5.3) nicht die Korrektur für die Verzerrung der Projektion, die durch die Überlappung von Primärpartikeln hervorgerufen wird. Dies könnte neben der Näherung, daß die Primärpartikel monodispers verteilt sind, eine Erklärung für die geringe Abweichung der berechneten D_q und D_f zu kleineren Werten hin sein [Cai *et al.* 1993; Koulu *et al.* 1995].

5.3 Photoakustischer Rußsensor

5.3.1 Experimenteller Aufbau des photoakustischen Rußsensors

Der Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten photoakustischen Rußsensors ist in Abb. 5.8 schematisch dargestellt. Der Sensor ist in ein 19-zölliges Gehäuse eingepasst und wiegt ca. 20 kg. Zur Anregung eines photoakustischen Signals wird ein Diodenlaser (SDL 7421-H1, 250 mW) mit einer Emissionswellenlänge von 680 ± 2 nm, der in einer TO3-Diodenhalterung montiert ist, verwendet. Betrieben wird der Diodenlaser durch einen LICONIXS Diodentreiber (LDD 100-OL), der über Monitorspannungen regel- und modulierbar ist. Der Diodentreiber weist werkseitig bereits eine Halterung für TO3-Diodenfassungen auf. Die Arbeitstemperatur der Laserdiode wird durch einen Thermistor (WAVELENGTH ELECTRONICS TCS 610) gemessen und durch ein Peltierelement (LICONIXS LDC 201) permanent auf 20°C geregelt. Der Diodentreiber, die Kühlung sowie die elektronischen Bauteile werden durch integrierte OEM-Netzteile (CONRAD ELECTRONICS) betrieben, die die eingespeiste Netzspannung entsprechend transformieren. Die technischen Daten der verwendeten Laserdiode wurden im Vergleich zu zwei alternativ erprobten Dioden in Tab. 5.3 aufgetragen.

Tab. 5.3: Technische Daten der verwendeten Laserdioden.

Kenngröße	Symbol	SONY SLD 303 V-1	SPECTRA DIODE LABS SDL 7421-H1	HIGH POWER DEVICES, Inc. HPD1110-TO3-TEC
Leistung [mW]	P	450 - 500	250	1010
Schwellstrom [mA]	I_{thr}	480	242	502
Betriebsstrom [mA]	I_{op}	946	468	1400
Wellenlänge [nm]	λ	802	680	778
Strahldivergenz [$^\circ$]	Θ_s	11.2	6	10
	Θ_p	27.3	40	4
Betriebstemperatur [$^\circ\text{C}$]	T_c	10	12/23	23

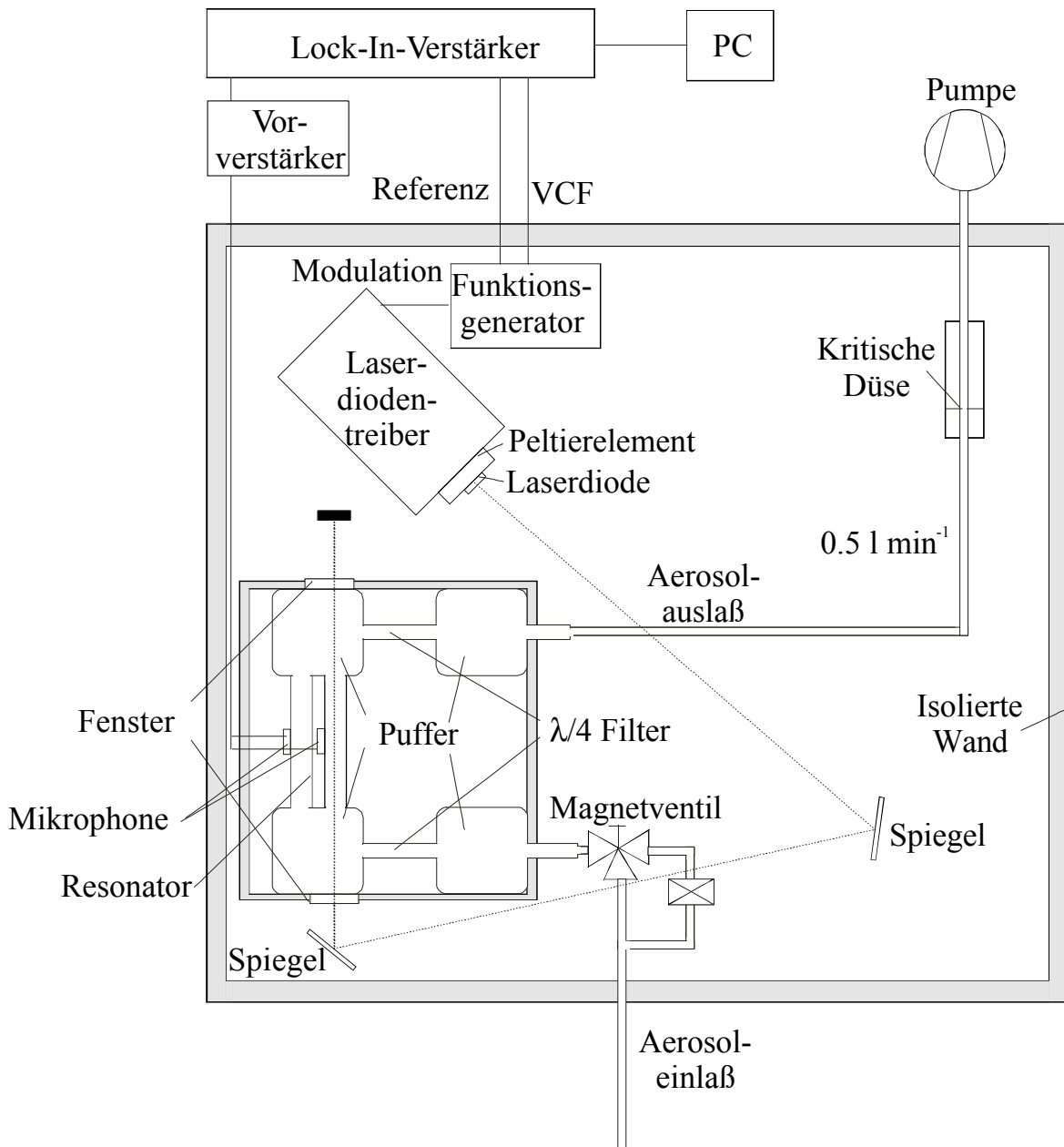


Abb. 5.8: Schematischer Aufbau des photoakustischen Rußsensors.

Der Laserstrahl wird durch eine Linse (SPINDLER & HOYER) kollimiert. Durch den variablen Abstand der Linse von der Diode (0,2 – 10 mm) kann die fokale Länge des Strahls eingestellt werden. Vor der ersten Inbetriebnahme des Sensorsystems ist der Strahl so zu fokussieren, daß der Strahlendurchmesser innerhalb des Resonators möglichst klein ist (ca. 3×1 mm), damit kein Hintergrundsignal durch Erwärmung der Resonatorwand oder des Mikrophons die Messungen beeinträchtigt. Die niedrigsten Hintergrundsignale ergeben sich bei einer Distanz zwischen dem Fokus und der Linse von 60 cm. Der durch die Mitte des Resonators geleitete Laserstrahl verläuft parallel zu den Resonatorwänden. Um den Aufbau möglichst kompakt zu gestalten, wird der Laserstrahl über zwei Spiegel durch die Resonanzzelle gelei-

tet. Die Spiegel (NEW FOCUS 9805) sind sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung justierbar, so daß der Laserstrahl sehr präzise ausgerichtet werden kann ($\pm \sim 10 \mu\text{m}$ in jeder Richtung). Die Modulation des Laserstrahls mit einer Frequenz von 3 bis 5 kHz erfolgt analog mit einem Rechteckgenerator (GÁSPÁR ELEKTROAKUSTIKA) durch Alterierung der Monitorspannung zwischen 0 und +5 V.

Das Kernstück des Sensors stellt die photoakustische Resonanzzelle dar, die den Resonator enthält und in Abb. 5.8 eingezeichnet ist. Die detaillierten Zeichnungen der Zelle inklusive aller Abmessungen sind im Anhang dargestellt. Die Zelle ist aus Messing gefertigt und gegen äußere Schalleinwirkungen weitestgehend isoliert. Sie enthält vier Pufferräume zur Minderung des durch den Gasfluss erzeugten Hintergrundgeräuschs und zwei $\lambda/4$ Filter, die ebenfalls eine Lärmverminderung bewirken. Durch eine Plexiglashalterung sind zwei baugleiche Resonatoren aus Quarzglas zwischen den Pufferräumen befestigt. Diese Quarzglasröhrchen sind 4 cm lang und besitzen einen inneren Durchmesser von 9 mm bei einer Wandstärke von 1 mm. Beide Resonatoren sind mit jeweils einem sensitiven Elektret-Mikrofon (KNOWLES EK 3029, $s_{mic} = 0.05 \text{ V Pa}^{-1}$) zur Detektion von Schallwellen innerhalb der Resonatoren ausgerüstet. Die Mikrophone wurden jeweils auf halber Länge der Resonatorwand in eine Öffnung mit einem Durchmesser von 1.5 mm montiert, so daß das Maximum der ersten longitudinalen Mode innerhalb des Resonators ausgenutzt werden kann, um ein Signal mit maximaler Amplitude zu erhalten. Der Laserstrahl passiert jedoch nur einen der beiden Resonatoren, den Messresonator, in dem zusätzlich ein zweites Mikrofon auf einem Viertel der Wandlänge in gleicher Art und Weise montiert ist. Dieses zweite Mikrofon dient als Lautsprecher und kann über eine modulierte Monitorspannung in Frequenz und Intensität variiert werden. Die Fenster der Zelle wurden sorgfältig ausgewählt, um eine Herabsetzung der Strahlungsintensität innerhalb des Resonators durch Reflexion oder Absorption an den Fenstern zu vermeiden (OPTILAS, keine Reflexion im Bereich von 600 – 1000 nm; 25 mm Durchmesser, 3 mm Dicke). Der Verlust an Strahlungsintensität an den Fenstern liegt nachweislich unter 1 %. Sowohl Probenein- als auch -auslass bestehen aus rostfreiem Stahl zur Minimierung von Partikelverlusten an den Wänden durch elektrostatische Aufladungen. Man beachte, daß der Diodentreiber und die Resonanzzelle elektronisch und schwingungsentkoppelt im PASS integriert wurden, da die elektronischen und akustischen Störgeräusche der Treibereinheit die Messungen negativ beeinflussen. Beide Elemente wurden daher auf getrennten, gummigelagerten Platten montiert.

In Probenflussrichtung nach dem Ausgang der Zelle befindet sich ein Rotameter mit integriertem Nadelventil (YOKOGAWA RAGL 13075) zur Kontrolle des Volumenstroms und eine Vakuumpumpe (KF NEUBERGER). Zum Schutz der Pumpe vor Partikelablagerungen wird ein Partikelfilter (WHATMAN GF/C) vorgeschaltet. Die Probeluft wird mit einem Volumenstrom von 0.5 l min^{-1} durch den Sensor gepumpt. Zwischen dem Probeneinlass des Sensors und dem Einlass der Resonanzzelle befindet sich ein steuerbares 3-Wege-Magnetventil (RS COMPONENTS). Das 3-Wege-Ventil kann über eine Monitorspannung so geschaltet werden, daß der Probenfluß entweder direkt oder über einen Partikelfilter (WHATMAN GF/C) in die Resonanzzelle eingeleitet wird, wobei der Unterschied der Volumenströme durch einen

eventuellen Druckverlust am Filter vernachlässigbar ist. Der Probeneinlass des Sensors ist aus rostfreiem Edelstahl (SWAGELOK) gearbeitet und die Schlauchverbindungen der einzelnen Komponenten bestehen aus antistatischen Kunststoffschläuchen (TYGON).

Die Mikrophonsignale werden durch einen Vorverstärker (GÁSPÁR ELEKTROAKUSTIKA) 1000 fach verstärkt und mit einem *Lock-In* Verstärker (STANFORD SR 850) phasenempfindlich ausgewertet. Das photoakustische Signal kann entweder aus dem Mikrophonsignal des Meßresonators oder aus der Differenz der beiden Mikrophonsignale der Resonatoren gewonnen werden. Der Vorteil der Einzelmoden-Bestimmung ist ein niedrigeres elektronisches Rauschen (ca. 40 nV) im Vergleich zur differentiellen Bestimmungsmethode (> 150 nV). Bei hohem äußeren Lärm ist jedoch die differentielle Methode bevorteilt, da die Störsignale durch die Differenz beider Mikrophonsignale eliminiert werden (z.B. an Motorenprüfständen). Neben dem Signaleingang für das vorverstärkte Mikrophonsignal werden über die zusätzlichen Analogeingänge eine der Laserdiodentemperatur proportionale Spannung und die Referenzspannung aufgezeichnet. Durch die Normalisierung des Signals mit der vom Laserdiodentreiber gelieferten Referenzspannung, die proportional zur Modulationsfrequenz ist, wird das Signal zu Rausch-Verhältnis erhöht, da das Rauschen mit alternativen Frequenzen stark abgeschwächt wird. Zwei weitere Eingänge können bei Bedarf die Ausgangsspannungen eines Kondensationskernzählers aufnehmen, die mit der Partikelanzahlkonzentration des Probegases korrelieren.

Die Ausgänge des *Lock-In* Verstärkers erlauben die Steuerung des Sensors. Der erste der vier verfügbaren Analogausgänge wird genutzt, um die Intensität des Laserstrahls durch eine Monitorspannung am Diodentreiber zu regeln (5 V entspricht der vollen Leistung von 250 mW). Der zweite Ausgang versorgt den Frequenzgenerator mit der erforderlichen Monitorspannung, wobei die variable Spannung direkt proportional zur Modulationsfrequenz ist. Der dritte Ausgang des *Lock-In* Verstärkers regelt die Stellung des Magnetventils. Bei einer Ausgangsspannung von 5 V wird das magnetische 3-Wege-Ventil so geschaltet, daß die Probeluft durch den Partikelfilter gepumpt wird. Liegt keine Ausgangsspannung an, so ist das Magnetventil im Ruhezustand und der Probenfluss wird direkt in die Resonanzzelle geleitet. Da das Magnetventil jedoch eine Spannung von 15 V zur Steuerung benötigt, wurde ein Transformator (GÁSPÁR ELEKTROAKUSTIKA) zwischengeschaltet. Der vierte Ausgang des *Lock-In* Verstärkers kann dazu genutzt werden, die externe Vakuumpumpe an und auszuschaalten. Hierbei wird die Ausgangsspannung von 5 V auf 220 V transformiert.

5.3.2 Ablauf des programmgesteuerten Meßzyklus

Eine benutzerfreundliche Steuerung des beschriebenen Systems wird durch die Verbindung des *Lock-In* Verstärkers mit einem tragbaren Computer (IBM THINKPAD) via IEEE-Schnittstelle erreicht. Die Steuerungssoftware wurde in LABVIEW programmiert und beinhaltet den kommerziell erhältlichen Treiber für den *Lock-In* Verstärker. Abb. 5.9 zeigt den schematischen Ablauf des Meßprogramms.

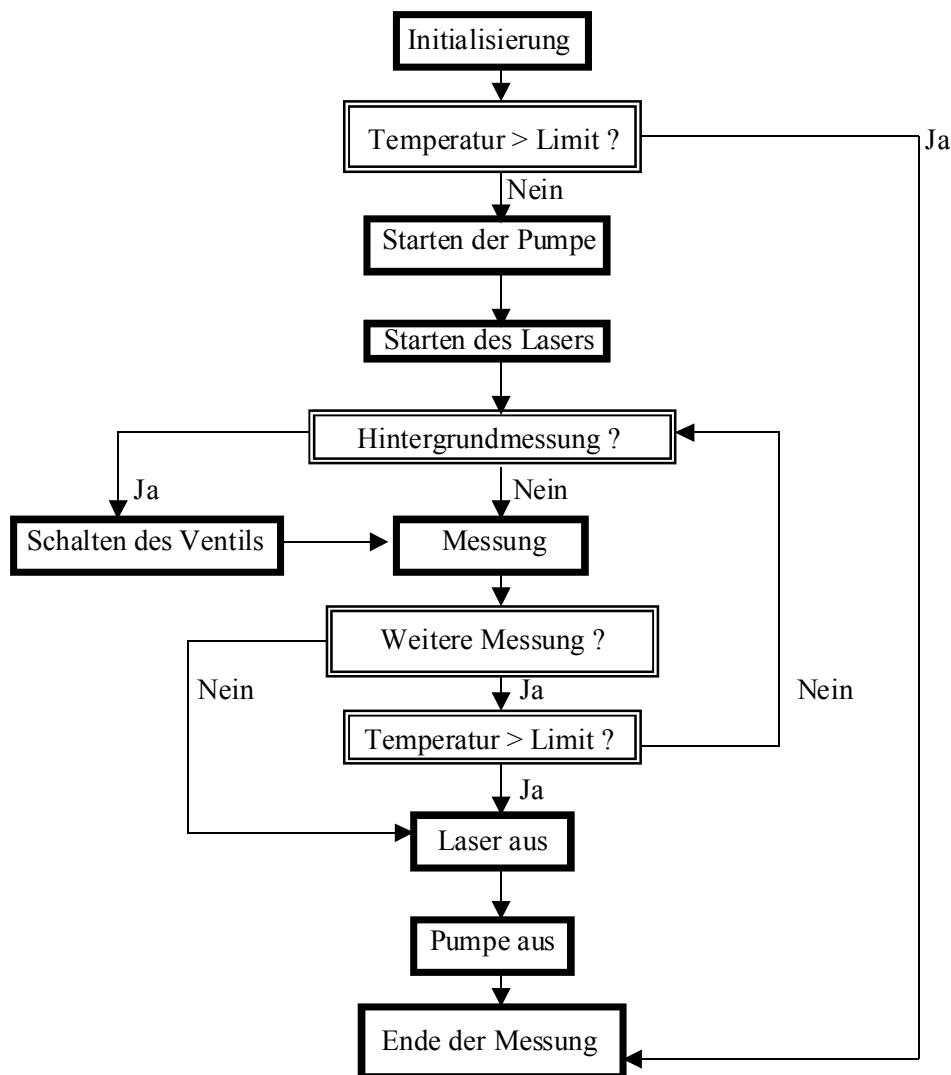


Abb. 5.9: Softwaregesteuerter Ablauf des Meßprogramms.

Nach einer Aufwärmphase sämtlicher Geräte von ca. 10 Minuten wird die Vakuumpumpe softwaregesteuert eingeschaltet, so daß das Probegas konstant durch den Sensor gepumpt wird. Das Steuerprogramm reguliert den Ablauf einer Messung in mehreren Schritten, wobei ein gesamter Messzyklus ~6 Minuten dauert. Es wird täglich eine Datei auf dem Steuerrechner erstellt, die Datum und Uhrzeit jeder Messung enthält, und in die sämtliche Meß- und Kontrollwerte im ASCII-Format kumulativ abgespeichert werden. Am Anfang eines jeden Meßzyklus wird die Resonanzfrequenz bestimmt, die abhängig von der Temperatur und der Gaszusammensetzung des Probegases ist. Dabei wird eine Integrationszeit des *Lock-In* Verstärkers von 300 ms gewählt und die Frequenz des als Lautsprecher betriebenen zweiten Mikrophons des Messresonators zwischen 3.5 bis 4.0 kHz variiert. Die elektronische Ansteuerung erlaubt durch iteratives Vergrößern und Verkleinern der Lautsprecherfrequenz das zügige Auffinden der Resonanzfrequenz, die der Frequenz entspricht, bei der die höchste

Signalamplitude gemessen werden kann. Bei einer Messfrequenz von weniger als 1 Hz dauert diese Prozedur ~ 1 min. Diese Prozedur ist schneller als das kontinuierliche Durchstimmen der Modulationsfrequenz in Verbindung mit mathematischen Näherungsfunktionen, wie sie im Originalaufbau zum Einsatz kam. Anschließend wird der Lautsprecher nicht mehr mit Spannung des im *Lock-In* Verstärker integrierten Sinusgenerators versorgt, um die nachfolgenden Messungen nicht zu beeinträchtigen. Da am Ausgang des *Lock-In* Verstärkers jedoch stets ein geringer Ruhestrom gemessen werden kann, wurde dieser mit einem zusätzlichen Spannungsminderer versehen, der das verbleibende Lautsprechersignal so stark abschwächt, daß es bei minimalem Ausgangssignal unterhalb der Messgrenze der Mikrophone liegt. Anschließend wird der Laser eingeschaltet und die Temperatur der Diode permanent überwacht. Steigt die Temperatur über einen frei wählbaren Grenzwert (hier: 30°C), wird der Laser automatisch abgeschaltet, um eine Beschädigung einzelner Komponenten auszuschließen. Die Laserdiode wird mit der zuvor bestimmten Resonanzfrequenz bei maximaler Leistung moduliert. Nach einer Wartezeit von 10 s wird die Integrationszeit des *Lock-In* Verstärkers auf 3 s heraufgesetzt und das photoakustische Signal des Probegases 100 s lang mit einer Messfrequenz von 1 Hz aufgezeichnet. Nach der arithmetischen Mittelung dieses Signals und der Speicherung in die Meßdatei wird bei einer Integrationszeit von 300 ms das Magnetventil so geschaltet, daß partikelfreies Probegas durch die Resonanzzelle geleitet wird. Nach einer weiteren Wartezeit von 30 s folgt die Umstellung der Integrationszeit auf 3 s. Bei einer Messfrequenz von 1 Hz wird über einen Zeitraum von 100 s das photoakustische Signal des partikelfreien Probegases bestimmt. Das Ergebnis dieser Messung wird ebenfalls abgespeichert und zusätzlich phasenabhängig vom Gesamtsignal subtrahiert, so daß das photoakustische Signal der partikulären Bestandteile des Probegases als Ergebnis dieser Routine folgt.

5.3.3 Akustische Isolation

Die akustische Isolation der Meßzelle gegen externe Störeinflüsse (Luftschalldämpfung) erfolgt durch eine Auskleidung der Innenwände des Systems mit einer Schalldämmmatte (TEROSON Terodem 4621 H) durch Schallabsorption. Die schalldämpfende Schicht ist 20 mm dick und besteht aus einem offenporig geschäumten PUR-Schaum. Der Absorptionskoeffizient dieses Materials liegt im Frequenzbereich von 1 bis 6 kHz (im Bereich der Resonanzfrequenz) bei etwa 50%. Darüber hinaus wurden alle Bauteile durch Distanzscheiben aus Gummi getrennt befestigt, um eine Schwingungsentkopplung der Komponenten untereinander oder durch Körperschallübertragung zu erreichen.

Die gesamte elektrische Installation ist EMV-gerecht (elektromagnetische Verträglichkeit, EMV) ausgeführt, so daß der fluktuierende Anteil des elektronisch bedingten Untergrundsignals im Betrieb ($Q_{flow} = 0.5 \text{ l min}^{-1}$) weit unter $0.2 \mu\text{V}$ liegt und damit die Detektion kleinster Signale ermöglicht.

5.4 Weitere Aerosolmeßgeräte

5.4.1 Kondensationskernzähler

Die verbreitetste Methode, Partikelanzahlkonzentrationen zu bestimmen, besteht in der Verwendung eines Kondensationskernzählers (CNC, *condensation nucleus counter*) [Agarwal und Sem 1980]. Der CNC ist ein kontinuierlich arbeitender optischer Partikelzähler, in dessen Innerem Partikel mit Durchmessern von weniger als $1\ \mu\text{m}$ durch heterogene Kondensation vergrößert werden, so daß sie durch einen konventionellen Streulichtdetektor erfaßt werden können. Der schematische Aufbau eines CNC ist in Abb. 5.10 dargestellt.

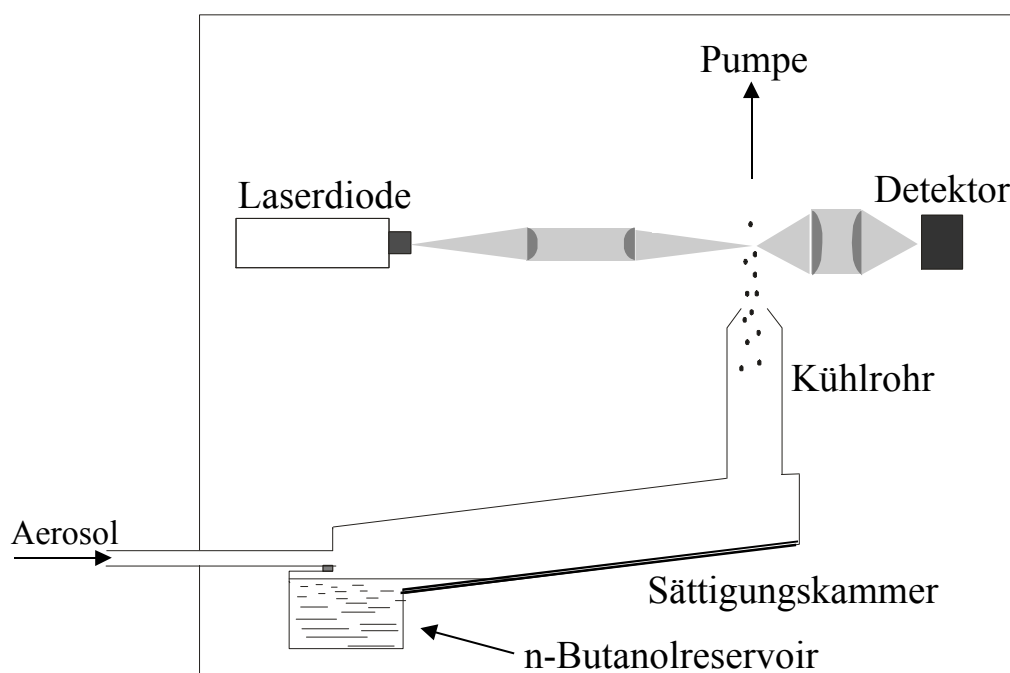


Abb. 5.10: Schematischer Aufbau eines Kondensationskernzählers (TSI-Typ).

Eine Vakuumpumpe erzeugt einen Unterdruck und saugt das Aerosol mit einem Fluß von $0.3\ \text{l min}^{-1}$ durch den CNC. In einer Sättigungskammer sorgt zunächst ein mit n-Butanol getränkter Filz bei 35°C dafür, daß die Kammer mit n-Butanol gesättigt ist. Die Partikel gelangen dann gemeinsam mit dem n-Butanoldampf in ein vertikales Kühlrohr, dessen Temperatur über ein thermoelektrisches Element konstant auf 10°C gehalten wird. Durch die entstehende n-Butanolübersättigung kondensiert n-Butanol auf den Partikeln aus, so daß diese bis auf einige μm anwachsen. Der überschüssige Anteil an n-Butanol kondensiert an den Wänden des Kühlrohres aus und fließt in die Sättigungskammer zurück. Die Partikel/n-Butanol-Tröpfchen passieren anschließend einen gebündelten Lichtstrahl und das entstehende Streulicht wird auf einen Photodetektor fokussiert, der aus der Intensität des ankommenden Lichtstrahls einen proportionalen elektrischen Spannungspuls induziert. Durch die interne Pumpe wird der Aerosolfluß konstant gehalten ($0.3\ \text{l min}^{-1}$), so daß aus dem Detektorsignal eine Partikelanzahlkonzentration bestimmt werden kann. Die erzielte Kondensationseffi-

zienz nimmt jedoch bei Partikeldurchmessern < 35 nm ab, so daß laut Herstellerangaben bei einem Partikeldurchmesser von 10 nm nur etwa 77% der Partikel aktiviert werden. Diese Abweichung läßt sich theoretisch durch die Köhler-Gleichungen beschreiben [Pruppacher und Klett 1997].

Bei dem verwendeten Zählertyp (TSI 3020) wird bei Partikelkonzentrationen $< 10^3$ cm⁻³, im sogenannten Zählmodus, jeder Spannungspuls und damit jedes Teilchen einzeln gezählt. Für Partikelkonzentrationen in der Nähe von 10^3 cm⁻³ wird eine Totzeitkorrektur für Koinzidenz, das heißt für Partikel, die zur gleichen Zeit detektiert werden, dadurch aber nicht getrennt erfaßt werden können, vorgenommen. Die korrigierte Partikelkonzentration, N_p , ergibt sich zu:

$$N_p = N_{dis} e^{N_p Q_{flow} t} \quad \text{Gl. (5.4)}$$

mit: N_{dis} = angezeigte Partikelkonzentration [m⁻³],
 Q_{flow} = Partikelfluß durch den CNC [m² s⁻¹],
 t = Aufenthaltszeit im Lichtstrahl [s].

Für Partikelkonzentrationen $> 10^3$ cm⁻³, im sogenannten photometrischen Modus, können einzelne Pulse nicht mehr getrennt aufgelöst werden. Der Photodetektor gibt dann die Signalhöhe des gestreuten Lichts innerhalb des Beobachtungsvolumens in Form einer Gleichspannung aus. Der Wert dieser Gleichspannung wird durch Kalibration des Gerätes auf eine bestimmte Partikelkonzentration bezogen. Der CNC wechselt automatisch bei entsprechenden Konzentrationen ($> 10^3$ cm⁻³) vom Zähl- in den photometrischen Modus.

Der verwendete Zähler wurde mit künstlich erzeugtem Rußaerosol kalibriert. Als Referenzmeßgerät diente ein Elektrometer (TSI 3068), welches nach dem in [Liu *et al.* 1982] beschriebenen Prinzip funktioniert. Da mehrfachgeladene Partikel bei ihrer Anzahlbestimmung mit dem Elektrometer das Vorhandensein mehrerer Partikel vortäuschen, wurde ein monodisperses Rußaerosol mit einem Mobilitätsdurchmesser von 100 nm zur Kalibration verwendet. Dies wurde nach der Neutralisierung des Aerosols mit ⁸⁵Kr und nachfolgender elektrostatischer Klassierung generiert. Die Anzahl der mehrfachgeladenen Partikel zur Korrektur der EM-Meßwerte mit einem Durchmesser von 200 nm läßt sich mathematisch bestimmen [Wiedensohler *et al.* 1986]. Abb. 5.11 zeigt die recht gute Korrelation zwischen den mit beiden Methoden bestimmten Anzahlkonzentrationen über den gesamten Meßbereich. Man beachte, daß bei der Kalibration auf einen Impaktor verzichtet wurde, da die emittierten Rußpartikel praktisch ausschließlich kleiner als 300 nm sind, die bei dreifacher Ladung drei 100 nm Partikel vortäuschen würden.

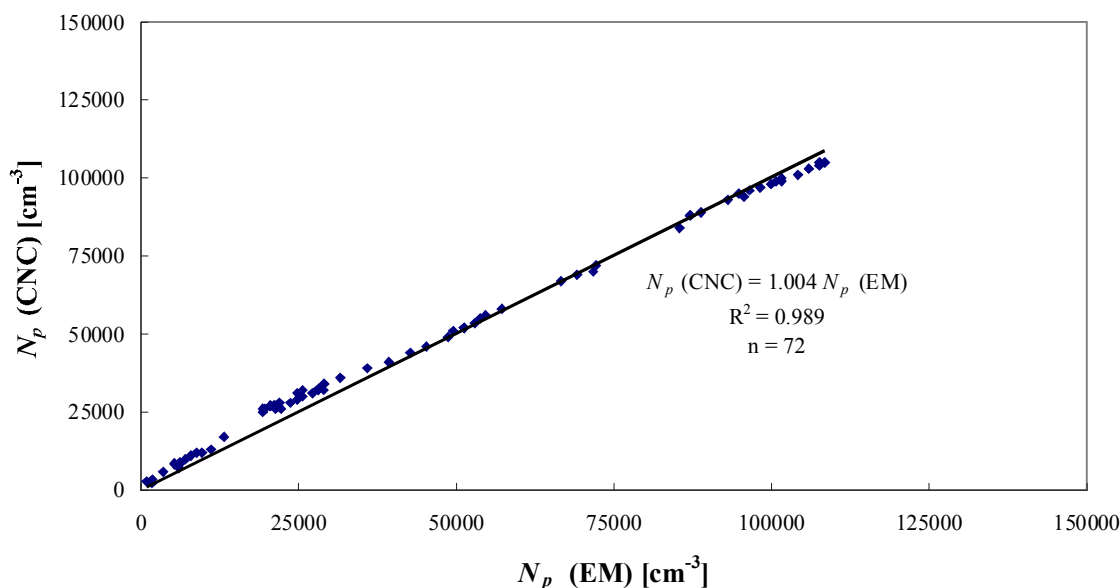


Abb. 5.11: Experimentell bestimmte Korrelation der mit dem CNC und EM bestimmten Anzahlkonzentrationen, N_p .

5.4.2 Aerodynamischer Partikelgrößenanalysator

Der aerodynamische Partikelgrößenanalysator (*aerodynamic particle sizer*, APS) dient der Bestimmung der Größenverteilung von aerodynamischen Durchmessern verschiedenster Aerosole in einem Bereich von etwa $0.5 \mu\text{m}$ bis zu $30 \mu\text{m}$ und ist in Abb. 5.12 schematisch dargestellt. Das Prinzip der Einzelpartikelzählmethode wird nachfolgend kurz erläutert. Der Aerosolfluß passiert die innere Düse mit einem Volumenfluß von 1 l min^{-1} . Das restliche Aerosol wird gefiltert (F) und mit Hilfe eines Massenflußreglers und eines Regelventils mit einem Fluß von 4 l min^{-1} dem System wieder als Schleierluft zurück geführt. Die Schleierluft schränkt den Aerosolfluß auf die mittlere Position der Düse ein, so daß die Partikel einen Bereich mit einheitlicher Geschwindigkeit und geringer Intensität passieren. Das Auslaßrohr ist direkt unterhalb der Beschleunigungsdüse positioniert und führt zu einem Absolutfilter und einem Massenflussregler. Anschließend wird der Fluß durch zwei Dämpfungskammern geleitet, die etwaige Flussunregelmäßigkeiten, die durch die Vakuumpumpe verursacht werden, unterdrücken. Die Vakuumpumpe ist direkt hinter die Dämpfungskammern geschaltet und der Auslaß der Pumpe ist mit einem Schalldämpfer versehen. Ein konstanter Volumenfluß wird durch eine Rückmeldeschleife, die die Vakuumpumpe kontrolliert, gewährleistet. Ein Ausgang des Druckreglers, Δp , ist mit den Dämpfungskammern verbunden; der zweite direkt nach dem Regelventil für den Eintrag der Schleierluft in die Analyseneinheit. So gibt der Druckregler etwaige Unterschiede an die Rückmeldeschleife weiter, um die Vakuumpumpe und die Ventile gegebenenfalls nachzuregeln. Da die Partikel innerhalb der Beschleunigungsdüse beschleunigt werden, müssen die Volumen-

ströme und das Verdünnungsverhältnis stabil bleiben, um der Kalibrierung des Systems zu genügen.

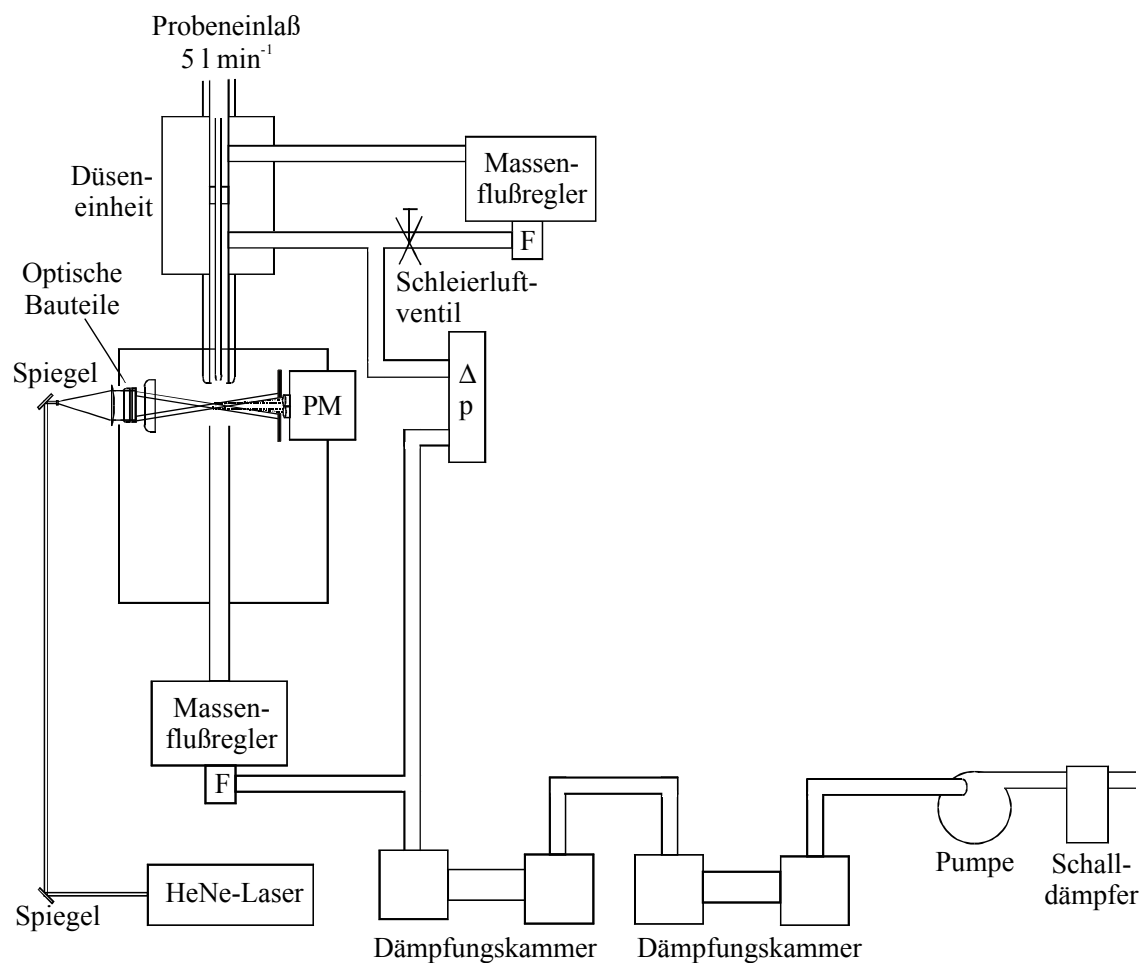


Abb. 5.12: Schematischer Aufbau des aerodynamischen Partikelgrößenanalysators (TSI 3310).

Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon (HeNe) Laser mit einer Ausgangsleistung von 2 mW. Nach dem Umlenken des Laserstrahls durch zwei Spiegel wird der Strahl vergrößert durch eine kombinierte negativ/positiv Linse. Eine Calcit-Platte wird eingesetzt, um den mit einer weiteren Linse fokussierten Strahl in zwei Strahlen durch Polarisation aufzuspalten. Die Dicke der Calcit-Platte und die Orientierung der Kristallite bestimmen die Separation dieser Strahlen. Schließlich fokussiert eine zylindrische Linse die Strahlen in eine Richtung und erzeugt zwei ebene Strahlen mit rechteckigen Querschnitten direkt unterhalb der Beschleunigungsdüse. Die zwei Strahlen werden anschließend an einem Strahlenstopper absorbiert. Zwei asphärische Linsen sammeln das in nahezu Vorwärtsrichtung gestreute Licht und fokussieren es auf einen Photomultiplier, PM.

Das durch den PM generierte Signal wird in einen AC- und einen DC-Teil aufgespalten. Der DC-Anteil des Signals ist proportional zum gesamten einfallenden Streulicht. Das AC-Signal wird verstärkt und mit einem passiven Tiefpassfilter gefiltert. Dieses Signal besteht aus

zwei Pulsen, die zu jeweils einem Partikel gehören, der die beiden Laserspots passiert. Die sogenannte Transitzeit, t_d , die zwischen den beiden Pulsen liegt, bestimmt den aerodynamischen Durchmesser des Partikels in Frage. Die Signale werden mit Hilfe der vom Hersteller mitgelieferten Software durch Anbindung des APS (TSI 3310) an einen Computer ausgewertet. Analog dem CNC müssen die angezeigten Anzahlkonzentrationen, N_{dis} , für den Fall korrigiert werden, daß mehr als ein Partikel gleichzeitig die Laserstrahlen passieren. Der Fehler durch Koinzidenz bestimmt sich gemäß

$$\frac{N_{dis}}{N_p} = e^{-N_p Q_{flow} t_d} \quad \text{Gl. (5.5)}$$

5.4.3 Filterprobenahme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich bindemittelfreie Glasfaserfilter (MACHE-REY-NAGEL MN 85/90 BF) mit einem Durchmesser von 4.7 cm eingesetzt. Die Filter genügen den in der VDI Richtlinie 2465, Blatt 1 (1996), geforderten Bedingungen zur Messung von Ruß (Immission). Die Abscheideeffizienz wurde im Labor mit Funkengeneratorruß bestimmt, in dem jeweils ein CNC vor und hinter den Filter geschaltet wurde. Die Differenz beider CNC war bei Anzahlkonzentrationen von 10^2 bis zu 10^6 cm^{-3} stets kleiner als 1%.

Die Filterbeprobung im Labor erfolgte mit Hilfe eines Filterhalters aus Messing (Eigenbau) und eines Volumenflußregelgerätes (GOSSEN VVS 0/22) in Verbindung mit einer Vakuumpumpe (KF NEUBERGER). Das Volumenflußregelgerät wurde mittels eines zertifizierten Rotameters (YOKOGAWA) für reinen Stickstoff kalibriert. Die Kalibrierfunktion ergibt sich zu $Q_{flow} = 0.98 Q_{dis} + 0.23$ ($R^2 = 0.99$, $n = 19$), wobei Q_{dis} den vom Instrumentendisplay angezeigten Fluß und Q_{flow} den tatsächlichen Fluß bei $T = 22^\circ\text{C}$ repräsentieren.

Bei den Feldmessungen kam ein KleinfILTERGERÄT (PURUCKER, GS 050/3-C) zum Einsatz, welches mit einem Vorabscheider ausgerüstet ist, der Partikel mit aerodynamischen Durchmessern von größer $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) abscheidet. Das Gerät wurde bei einem Volumenfluß von $2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ betrieben.

5.4.4 Chemisch-analytische Kohlenstoffbestimmung

Die Bestimmung des EC-Gehaltes beprobter Filter erfolgt gemäß VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1: Messen von Ruß (Immission). Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes (1996). Es wurde ein Coulometer des Typs COULOMAT 702 mit Meßeinschub CARBON 321,4 (STRÖHLEIN) verwendet (siehe Abb. 5.13).

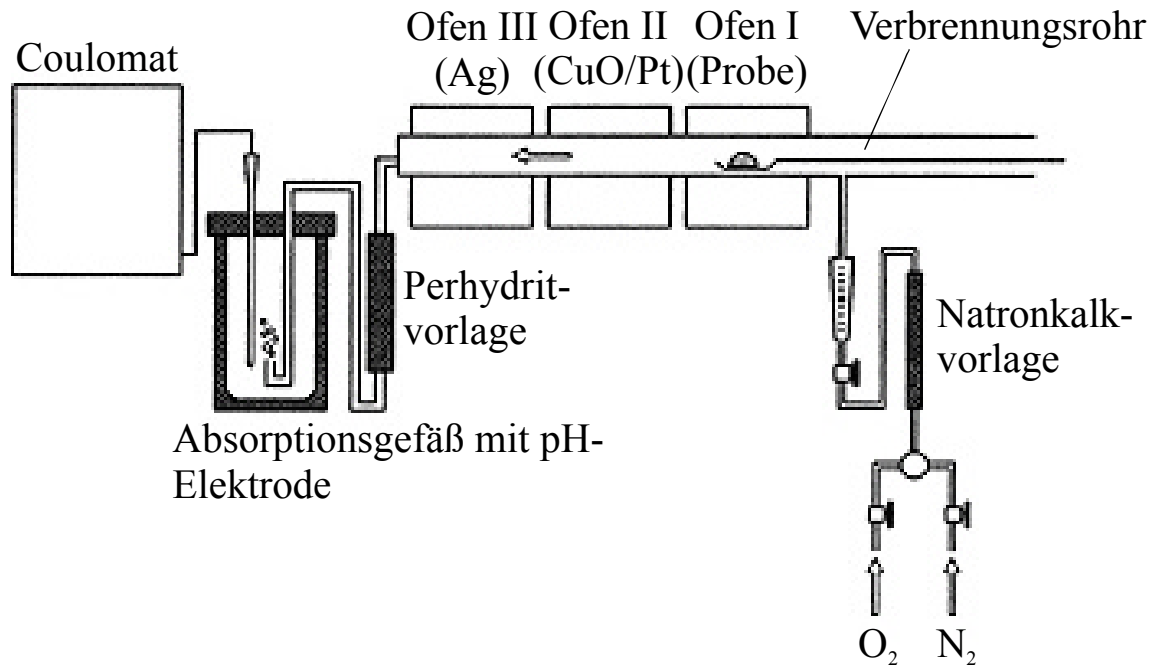


Abb. 5.13: Schematischer Aufbau der chemisch-analytischen Kohlenstoffbestimmung.

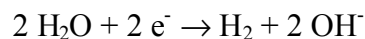
Die analytische Kohlenstoffbestimmung beruht auf der Umsetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen bei Temperaturen um 650 °C in einer oxidierenden Atmosphäre zu Kohlendioxid und Wasser. Um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten, schließt sich an die Verbrennungseinheit (Ofen I) ein zweiter Ofen mit einem CuO/Pt-Katalysator zur Nachoxidation bei 900°C an. In dem mit Silberwolle gefüllten, auf 500 °C beheizten Ofen III werden eventuell gebildete Schwefelverbindungen und Chlorwasserstoff aus dem Gasstrom entfernt. Die Perhydritvorlage vor dem Absorptionsgefäß dient zur Filterung der schwefelhaltigen Bestandteile des Verbrennungsgases, da diese die Kohlenstoffanalyse stören.

Das CO₂ aus dem Verbrennungsrohr gelangt mit dem Sauerstoffstrom in die Absorptionsvorlage und wird in einer alkalischen Bariumperchlorat-Lösung nach



gefällt.

Parallel zu dieser Reaktion werden bei der Rücktitration die verbrauchten OH⁻-Ionen nach



elektrolytisch zurückgebildet. Aus der Ladungsmenge, die zur Wiederherstellung der Ausgangskonzentration der Hydroxid-Ionen in der Absorptionslösung (etwa pH 9.6) erforder-

lich ist, wird der Kohlenstoffgehalt der Probe ermittelt. Der Elektrolysestrom wird vom Coulometer in Form von Impulsen angezeigt, wobei jeder Impuls einer bestimmten Ladungsmenge und damit einer definierten Kohlenstoffmenge entspricht. Die Umrechnung der Impulszahl, IC , in den Kohlenstoffgehalt, m_{EC} , in μg erfolgt über die vom Hersteller (STRÖHLEIN, Korschebroich) angegebene Beziehung

$$m_{EC} = \frac{IC}{5} . \quad \text{Gl. (5.6)}$$

Zur Bestimmung des Rußgehaltes in Aerosolproben sind folgende Schritte durchzuführen:

Konditionierung der Filter

Vor der Probenahme werden die bindemittelfreien Glasfaserfilter (s.o.) vier Stunden bei $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt und vor deren Belegung gewogen. Die Filter werden bis zu ihrer Verwendung in luftdichten Kunststoffbehältern (*Petrislides*) einzeln aufbewahrt.

Nachbehandlung der Filter

Nach der Probenahme werden die Filter in einem Exsikkator getrocknet und anschließend zur Bestimmung der Feinstaubmenge, m_{TSP} , gewogen.

Messung des Gesamtkohlenstoffs

Die auf dem Filter abgeschiedenen Partikel werden ohne weitere Behandlung bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sauerstoffstrom verbrannt. Der erhaltene Wert entspricht dem gesamten Kohlenstoffgehalt, m_{TC} , der Filterprobe.

Messung des elementaren Kohlenstoffs

Zur Bestimmung des elementaren Kohlenstoffgehalts ist es nötig, die extrahierbaren Bestandteile der Probe durch Überschichten des Filters mit einem Lösungsmittelgemisch aus Isopropanol/Toluol (1:1) zu entfernen. Die Filter werden dazu in einem 30-ml-Wägegläschen mit Schliff mit der belegten Fläche des Außenluftfilters nach oben in 10 ml der Lösungsmittelmischung mit Hilfe einer Pipette bedeckt. Die Schale wird verschlossen und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird nach der Extraktion vorsichtig abpipettiert und die Filter werden 4 Stunden im Stickstoffstrom und anschließend weitere 20 Stunden in einem evakuierten Exsikkator getrocknet.

Coulometrische Kohlenstoffbestimmung

Die desorbierbare Fraktion des organischen Kohlenstoffs (anhaftende Lösungsmittelreste und nicht extrahierbare organische Verbindungen) wird durch Erhitzen der Probe in einer inerten Stickstoffatmosphäre bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt. Die Verbrennungseinheit wird vor der Thermodesorption etwa 2 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstofffreiheit des Verbrennungsrohres zu gewährleisten. Nach Einbringen der Probe wird das Coulometer gestartet und die Probe thermisch behandelt.

Der nach der Extraktion und Thermodesorption in der Probe verbliebene elementare Kohlenstoff wird in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zu Kohlendioxid verbrannt und das entstehende Gas aus dem Verbrennungsrohr in eine alkalische Bariumperchlorat-Lösung eingeleitet. Die Parameter der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung sind in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Tab. 5.4: Parameter der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung.

Gerät	Coulomat 702, STRÖHLEIN	
Ofen I	Probeaufnahme und Verbrennungseinheit	T = 650 °C
Ofen II	CuO/Pt-Katalysator zur Nachoxidation	T = 900 °C
Ofen III	Ag-Wolle zur Chemisorption	T = 500 °C
Trägergas	O ₂ (99,95 %); Fluß 54 l h ⁻¹	
Zeiteinstellungen	1 min	T = 200 °C
	7 min	T = 500 °C (N ₂) Thermodesorption
	7 min	T = 650 °C (O ₂) Verbrennung
	2 min (Nachtitration)	T = 200 °C

5.4.5 Aethalometer

Das Aethalometer dient der Bestimmung von Rußmassenkonzentrationen [Hansen *et al.* 1982; Hansen *et al.* 1984]. Das auf einer Transmissionsmessung beruhende Meßprinzip ist schematisch in Abb. 5.14 dargestellt. Durch eine Pumpe wird das zu untersuchende Aerosol durch einen Quarzfaserfilter gesaugt, auf dem die Partikel angereichert werden. Die deponierten Partikel dringen dabei tief in die Filtermatrix ein, so daß die Mehrfachstreuung des Lichts innerhalb des Filtermaterials eine integrierende Wirkung aufweist. Eine vereinfachte Analyse der optischen Wechselwirkung zwischen Filtermatrix und Partikeln stellte einen direkten Zusammenhang zwischen Lichtabschwächung und Massenbelegung des Filters her; die Fehlbestimmung der lichtabsorbierenden Aerosolkomponente durch einen hohen Anteil streuender Bestandteile wurde auf < 20% geschätzt [Rosen und Novakov 1983]. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberdampfampe, die gemeinsam mit der spektralen Empfindlichkeit der Photodetektoren in einem effektiven spektralen Meßbereich des Aethalometers von 0.5 bis 0.7 µm resultiert [Hansen und Novakov 1990].

Optische Wechselwirkung Partikel-Filtermatrix

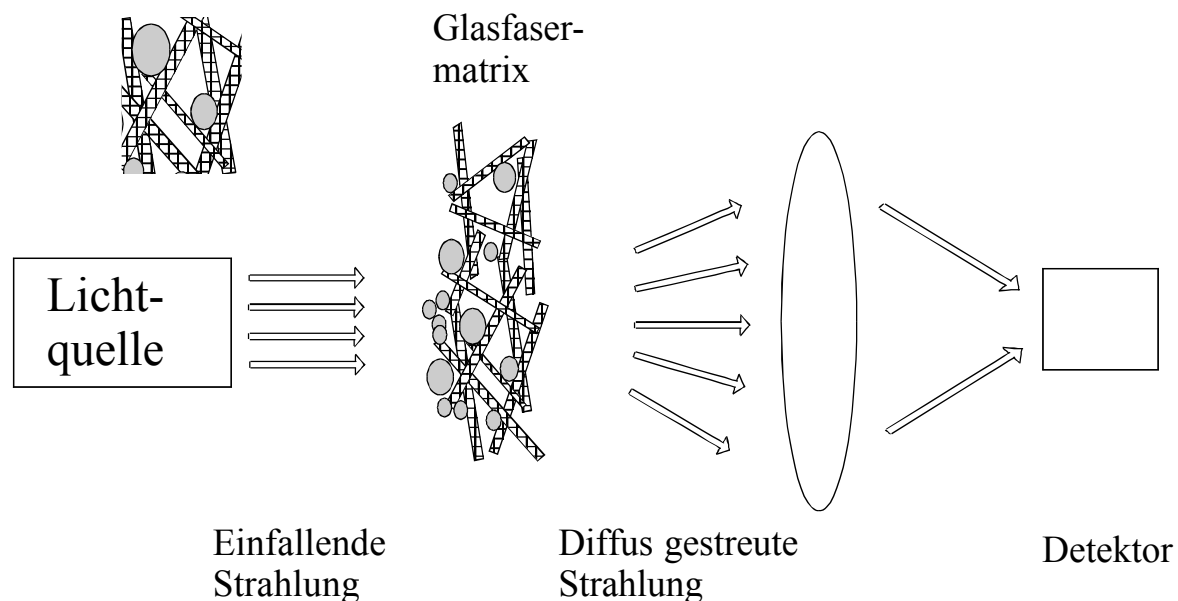


Abb. 5.14: Prinzipieller Aufbau eines Aethalometers.

Die Abschwächung des Lichts (*attenuation, ATN*) nach dem Passieren der auf einem Filter deponierten Partikel ist definiert als

$$ATN = -100 \ln \frac{I}{I_0}. \quad \text{Gl. (5.7)}$$

I/I_0 gibt die Änderung der Filtertransmission an, der Faktor 100 resultiert aus der Umrechnung der verwendeten Einheiten (spezifische Kohlenstoffbeladung, S_{BC} , in $\mu\text{g cm}^{-2}$ und Massenabsorptionskoeffizient, σ_{abs} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Der Zusammenhang zwischen Lichtabschwächung, ATN , und spezifischer Kohlenstoffbeladung, S_{BC} , des Filters wird über die Relation

$$S_{BC} = \frac{ATN}{\sigma_{abs}} \quad \text{Gl. (5.8)}$$

hergestellt. Die Zeitauflösung des Verfahrens basiert auf der wiederholten Messung der Lichtabschwächung nach festgelegten Probenahmezeitintervallen, Δt . Bei Kenntnis des Probandendurchsatzes, Q_{flow} , und der belegten Filterfläche, A_F , kann die über Δt gemittelte BC-Konzentration über

$$c_{BC} = \frac{\Delta S_{BC} A_F}{Q_{flow} \Delta t} \quad \text{Gl. (5.9)}$$

aus der Zunahme von ΔS_{BC} , errechnet werden. Aus einer Vielzahl von Proben wurde ein Massenabsorptionskoeffizient σ_{abs} zwischen 20 und 25 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [Rosen *et al.* 1982; Gundel *et al.* 1984] ermittelt; das verwendete Gerät (GIV, Breuberg) arbeitet mit einem Wert von 19 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

6 ERGEBNISSE ZUR MIKROSTRUKTUR ULTRAFEINER AEROSOLPARTIKEL

6.1 Mikrostrukturelle Umwandlungen von Kochsalzaerosolen

6.1.1 Vorbemerkungen

Kochsalz trägt als Hauptbestandteil des Seesalzaerosols zu einem großen Teil des atmosphärischen Aerosols bei. Darüber hinaus werden NaCl-Aerosole häufig in Laborexperimenten eingesetzt, da sie sowohl experimentell [Lodge und Tufts 1955; Espenscheid *et al.* 1964; Kasper 1977; Alofs *et al.* 1979; Scheibel und Porstendörfer 1983; Tang und Munkelwitz 1993] als auch theoretisch [Orr *et al.* 1958; Cinkotai 1971; Ferron 1977; Ferron und Soderholm 1990] sehr gut beschrieben sind. Sie werden zu Studien über direkte und indirekte klimatologische Effekte von atmosphärischen Aerosolpartikeln (Lichtstreuung und -absorption, Wolkenkondensationskeime [Winkler 1973; Lee *et al.* 1996]) und für die Kalibrierung von Aerosolmeßinstrumenten herangezogen.

Kochsalzaerosolpartikel, die aus der Verneblung von NaCl-Lösung und nachfolgender Trocknung entstehen, weisen in der Regel einen kubischen Habitus auf. Dementgegen kann die Gestalt von NaCl-Aerosolpartikeln, die durch verschiedene Kondensationstechniken entstehen, stark variieren. Es wurden sowohl würfelförmige oder sphärische als auch unregelmäßige Formen beobachtet [Scheibel und Porstendörfer 1983; Kasper und Berner 1978].

Der starke Einfluß von Feuchtigkeit auf die Gestalt von NaCl-Kondensationsaerosolpartikel wurde bereits mehrfach beobachtet und Prozessen wie der Auflösung und Umkristallisierung zugeschrieben [McLauchlan *et al.* 1950; Craig und McIntosh 1952; Lodge und Tufts 1955; Matijevic *et al.* 1963; Espenscheid *et al.* 1964]. Es wurde jedoch keine quantitative Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und NaCl-Kondensationsaerosolen unterhalb der Schwelle, bei der Kondensationswachstum einsetzt, publiziert, mit Ausnahme eines eher indirekten Ansatzes basierend auf der spezifischen Oberfläche von deponierten Partikeln [Craig und McIntosh 1952].

Durch die Verwendung eines Tandem-Mobilitätsanalysators (TDMA) kann die Wechselwirkung von Aerosolpartikeln mit Wasserdampf quantitativ beschrieben werden. Die Ergebnisse werden in Form von sogenannten Wachstumskurven dargestellt, bei denen der Wachstumsfaktor, $g = d_B/d_{B,0}$, als Funktion der relativen Feuchte, RH , aufgetragen ist (d_B steht für den mittleren geometrischen mobilitätsäquivalenten Durchmesser bei der eingestellten RH und $d_{B,0}$ bei $RH < 3\%$).

6.1.2 Experimentelle Ergebnisse

NaCl-Aerosole

Abb. 6.1 zeigt die ermittelten Wachstumsfaktoren für verschiedene Kochsalzaerosole, bei denen der beobachtete Wachstumsfaktor, $g = d_B / d_{B,0}$, als Funktion der relativen Feuchte, RH , für unterschiedliche Trockendurchmesser, $d_{B,0}$, aufgetragen ist. Der Trockendurchmesser wurde bei den niedrigsten im TDMA erreichbaren relativen Feuchten ($< 3\%$) gemessen.

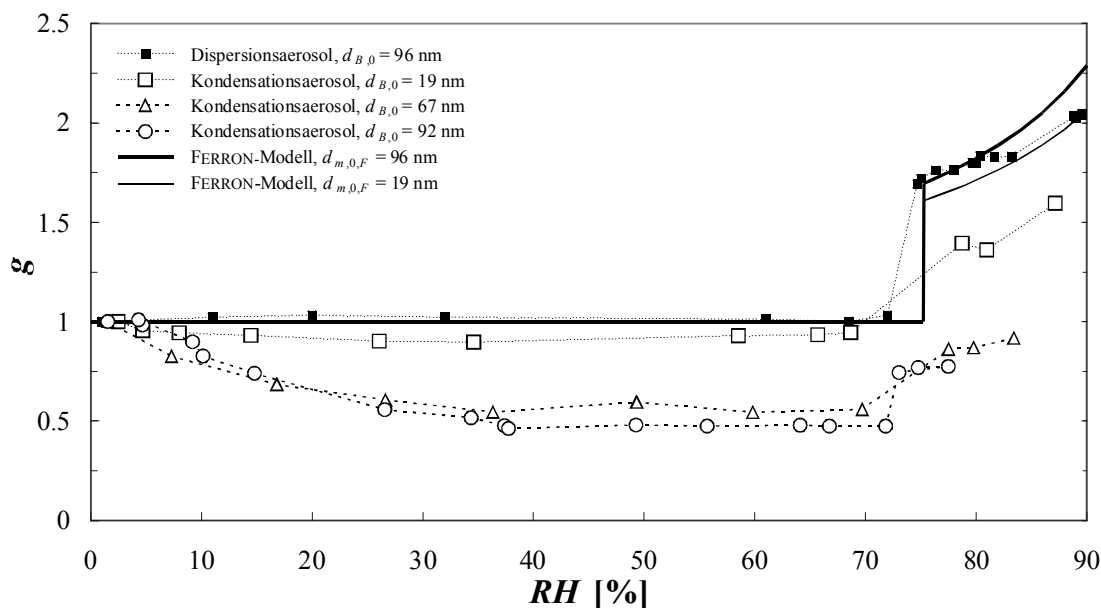


Abb. 6.1: Wachstumsfaktoren der NaCl-Dispersions- und Kondensationsaerosole, $g = d_B / d_{B,0}$, als Funktion der relativen Feuchte. Die durchgezogenen Linien repräsentieren KÖHLER-Theorie-Berechnungen unter Verwendung des Modells von FERRON.

Die für dispergierte NaCl-Partikel mit $d_{B,0} = 96$ nm erhaltene Wachstumskurve stimmt mit den auf der KÖHLER-Theorie über das hygroskopische Kondensationswachstum wasserlöslicher Partikel basierenden Berechnungen sehr gut überein [Pruppacher and Klett 1997]. Die in Abb. 6.1 dargestellten theoretischen Wachstumskurven wurden für sphärische Partikel mit Trockendurchmessern von 96 nm (obere Kurve) und 19 nm (untere Kurve) gemäß dem Formalismus von FERRON berechnet. Dieser Formalismus wurde bereits in einigen vorherigen Arbeiten (z.B. Weingartner *et al.* 1995; Lee *et al.* 1996) verwendet und wird in 6.1.3 näher erläutert.

Während die dispergierten Kochsalzpartikel keiner signifikanten Größenänderung bei relativen Feuchten unterhalb der Schwelle, ab der Kondensationswachstum einsetzt (bei $\sim 75\%$ RH , nachfolgend auch als kritische relative Feuchte bezeichnet), unterliegen, verringert sich der mittlere geometrische Partikeldurchmesser der untersuchten NaCl-Kondensationsaerosole beträchtlich nach Wechselwirkung mit Wasserdampf ($g < 1$). Bis zu einer relativen

Feuchte um 30 % verringert sich der Wachstumsfaktor kontinuierlich mit zunehmender Trägergasfeuchte. Im Bereich zwischen 40 % RH und der kritischen Feuchte zeigt der beobachtete Wachstumsfaktor keine signifikante Abhängigkeit von RH und über 75 % RH setzt hyroskopisches Kondensationswachstum ein. Bei der Ermittlung der Wachstumskurven von Kondensationsaerosolen mit Trockendurchmessern von 19, 67 und 92 nm mit dem TDMA wurden die Parameter der Aerosolerzeugung konstant gehalten (Schiffchenposition 5 cm vom Ausgang des Ofens entfernt; 1.8 l min^{-1} N_2 -Trägergasfluss für $d_{B,0} = 67$ und 92 nm und 4.0 l min^{-1} für $d_{B,0} = 19$ nm). Aus der Auftragung wird ersichtlich, daß das Ausmaß des Schrumpfens der Partikel stark von dem ursprünglichen Durchmesser in trockenem Gas abhängt: Der beobachtete, minimale Wachstumsfaktor, $g_{min} = d_{min} / d_{B,0}$, bei relativen Feuchten zwischen 40 und 75 % verringert sich mit zunehmendem $d_{B,0}$.

Einfluss des Initialpartikeldurchmessers und des Trägergasflusses

Weiterführende Untersuchungen mit leicht veränderten Parametern der Aerosolgenerierung (N_2 Trägergasfluß: 1.8 l min^{-1} , Schiffchenposition am Ausgang des Ofens) sind in Abb. 6.2 dargestellt, in der g_{min} gegen $d_{B,0}$ aufgetragen ist. Neben des Einflusses der Initialpartikelgröße wurde auch der Einfluss der Generierungsparameter auf das Ausmaß des Schrumpfens der Partikel bei Befeuchtung untersucht. In Abb. 6.3 ist g_{min} für $d_{B,0} = 92$ und 144 nm als Funktion des Stickstoff-Trägergasstroms durch den Aerosolgenerator aufgezeichnet. Die Unterschiede der beobachteten und berechneten Wachstumskurven sowie die Beziehungen zwischen Trägergasfluß, Partikelgröße und g_{min} werden in 6.1.5 diskutiert.

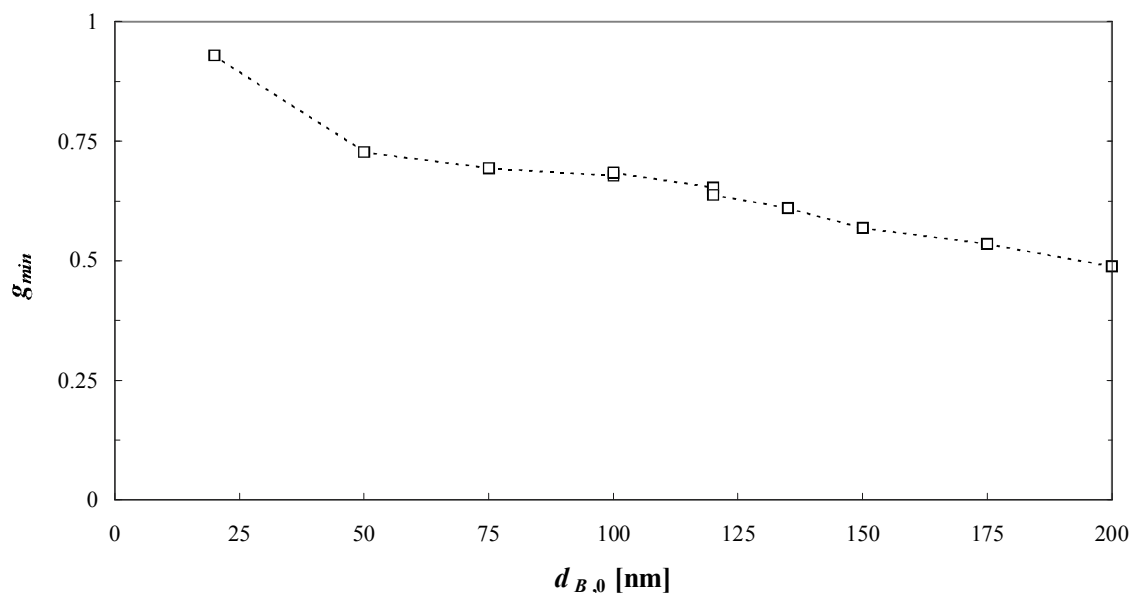


Abb. 6.2: Gemessene minimale Wachstumsfaktoren, $g_{min} = d_{B,min} / d_{B,0}$, der NaCl-Kondensationsaerosole als Funktion des ursprünglichen Partikeldurchmessers, $d_{B,0}$ bei konstanten Generierungsbedingungen ($Q_{flow} = 1.8 \text{ l min}^{-1}$).

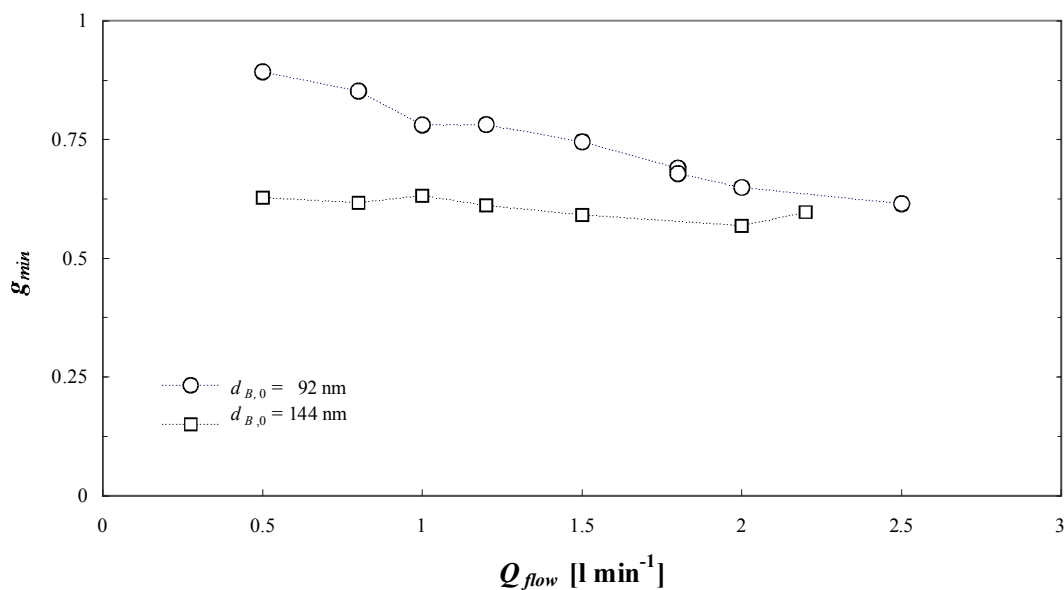


Abb. 6.3: Gemessene Wachstumsfaktoren, $g_{min} = d_{B,min} / d_{B,0}$, der NaCl-Kondensationsaerosole als Funktion des Trägergasflusses, Q_{flow} .

Zeitabhängigkeit

Die Länge der Schlauchverbindung zwischen dem Aerosolkonditionierer und dem zweiten DMA wurde von 1 m bis zu 4 m variiert, um eine eventuelle Zeitabhängigkeit des beobachteten Schrumpfens zu bestimmen. Die daraus resultierenden Unterschiede in der NaCl-Aerosol/Wasserdampf-Wechselwirkungszeit (5 – 20 s) verursachten keinerlei Veränderung von d_B und g , was belegt, daß das Partikelschrumpfen in einer kürzeren Zeitspanne abläuft und im beobachteten Zeitraum nicht kinetisch limitiert ist.

PbS-Aerosol

Ein Bleisulfidaerosol wurde analog dem NaCl-Kondensationsaerosol erzeugt und mit dem TDMA auf mikrostrukturelle Umwandlungen nach Befeuchtung untersucht. Es besitzt die gleiche Kristallstruktur wie Kochsalz, ist im Gegensatz zu diesem aber praktisch unlöslich in Wasser (Löslichkeit bei 25°C: $1.8 \times 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$ [Holleman und Wiberg 1995]). Die experimentellen Ergebnisse sollten daher zusätzlichen Aufschluß geben, ob es sich bei dem beobachteten Prozeß um mechanische Umlagerungen oder um eine Umkristallisierung handelt. In der Literatur wurden bereits Sinterprozesse an PbS-Kondensationsaerosolen beobachtet [Kruis *et al.* 1997], die nutzbringend für nanotechnologische Applikationen sein könnten. Die untersuchten Aerosolpartikel mit einem $d_{B,0}$ von 88 nm wurden relativen Feuchten von bis zu 83 % ausgesetzt, wobei d_B bis auf 81 nm abnahm, was deutlich außerhalb der Meßunsicherheit von 5 % liegt. Der korrespondierende Wachstumsfaktor, $g = 0.92$, ist wesentlich

größer als die beobachteten g_{min} für die Kochsalz-Kondensationsaerosole. Die Schlußfolgerungen dieses Ergebnisses sind in 6.1.5 angegeben.

Diffusionsbatterie

Eine Netzdiffusionsbatterie (TSI 3042) wurde verwendet, um die Möglichkeit auszuschließen, daß es sich bei der beobachteten Größenänderung der Kondensationsaerosolpartikel nach Befeuchtung um ein Artefakt der elektrischen Mobilitätsmessung handelt. Mögliche Änderungen in der Ladungsverteilung der zu untersuchenden Aerosole oder der thermodynamischen Bedingungen könnten eine Ursache für eine Fehlbestimmung darstellen. Die Größenbestimmung von Partikeln mit Durchmessern von weniger als 100 nm durch die in [Niessner *et al.* 1982] beschriebene Diffusionsbatterie beruht auf der Bestimmung des Diffusionsdurchmessers von Partikeln in vertikaler Richtung zum laminaren Strömungsgang im Meßkanal. Die elektrischen Ladungen auf den Partikeln haben bei dieser Methode keinen Einfluss auf das Meßprinzip und die Strömungsverhältnisse sind einfacher zu charakterisieren als in einem DMA. Die in Abb. 6.4 dargestellten Ergebnisse bestätigen die Tandem-DMA-Messungen sowohl qualitativ als auch quantitativ für Partikel mit einem trockenen Diffusionsdurchmesser von 70 nm. Der resultierende Wachstumsfaktor wurde in exzellenter Übereinstimmung mit obigen Messungen zu $g_{min} = 0.54$ bestimmt (TDMA: $g_{min} = 0.56$ für $d_{B,0} = 67$ nm). Man beachte, daß sich sowohl Diffusions- als auch Mobilitätsdurchmesser in gleichem Maße verringern.

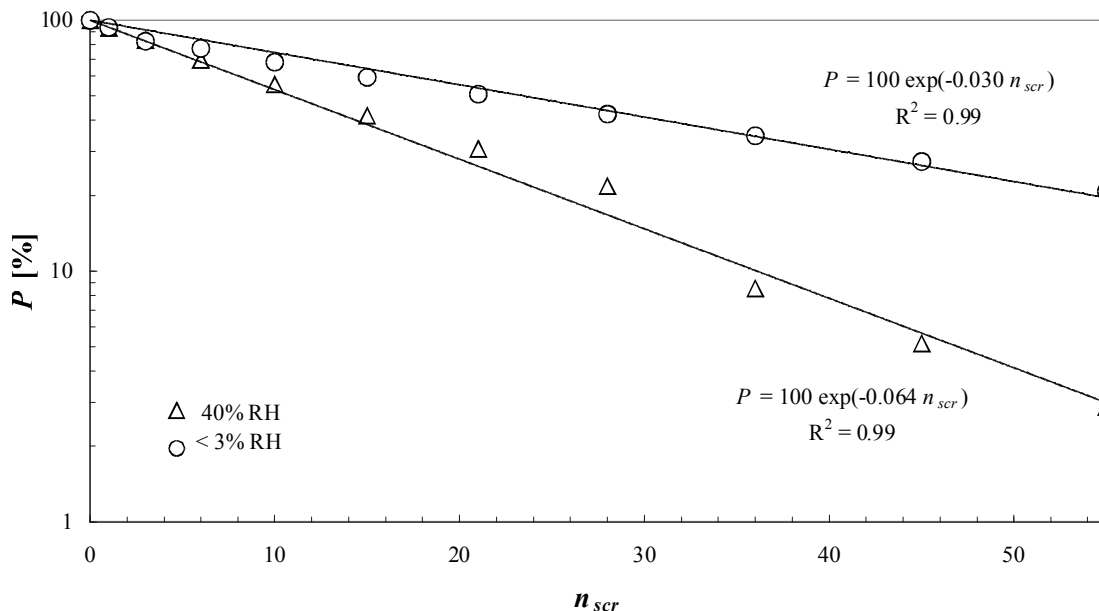


Abb. 6.4: Penetration, P , der NaCl-Kondensationsaerosolpartikel mit $d_{B,0} = 70$ nm vor und nach der Befeuchtung als Funktion der kumulativen Anzahl der Netze, n_{scr} , die die einzelnen Kanäle der Diffusionsbatterie trennen.

6.1.3 KÖHLER-Theorie-Berechnungen

Aus dem Durchmesser eines wäßrigen Kochsalzpartikels und der korrespondierenden relativen Feuchte läßt sich der massenäquivalente Durchmesser des trockenen Salzpartikels, $d_{m,0}$, gemäß der KÖHLER-Theorie (siehe 2.1.6) berechnen. $d_{m,0}$ ist der Durchmesser eines kompakten Salzpartikels mit sphärischer Gestalt, der die selbe Masse an Salz enthält wie der salzhaltige Tropfen. Es wurden zwei Modelle zur Bestimmung dieses Durchmessers im Rahmen dieser Arbeit verwendet, die von CINKOTAI (1971) und FERRON (1977) beschrieben wurden. In beiden Modellen wird von einer sphärischen Geometrie der salzhaltigen Tropfen ausgegangen, was zur Folge hat, daß deren mobilitätsäquivalenter Durchmesser, d_B , gleich deren massenäquivalentem Durchmesser, d_m , ist.

Der Ansatz von CINKOTAI beinhaltet empirische Formeln zur Beschreibung des Wasserdampfdrucks, der Dichte und der Oberflächenspannung von aquatischen Kochsalzlösungen, um dem nichtidealen Verhalten von konzentrierten Salzlösungen Rechnung zu tragen. Er leitete die folgenden Gleichungen zur Abhängigkeit des trockenen massenäquivalenten Durchmessers des NaCl, $d_{m,0,C}$, von der relativen Feuchte, RH , und dem Durchmesser des Tropfens, $d_{m,C}$ ab:

$$RH = 100 \left(\frac{P_{w,y}}{P_{w,0}} \right) e^{\frac{4M_w\sigma}{RT\rho_w d_{m,C}}}, \quad \text{Gl. (6.1)}$$

$$d_{m,C} = g_C d_{m,0,C}, \quad \text{Gl. (6.2)}$$

$$g_C^3 = \frac{\rho_s}{\rho y}. \quad \text{Gl. (6.3)}$$

$P_{w,0}$ und $P_{w,y}$ stellen die Wasserdampfdrücke über der ebenen Oberfläche von reinem, bzw. NaCl-haltigem Wasser dar. M_w steht für die molare Masse von Wasser, σ für die Oberflächenspannung der NaCl-Lösung, g_C für den Wachstumsfaktor und y repräsentiert den Massenbruch des NaCl in der wässrigen Lösung. ρ_s , ρ_w und ρ sind die Dichten für kristallines Kochsalz, reines Wasser und der wässrigen Lösung. Bei 25°C gilt: $\rho_s = 2165 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_w = 997 \text{ kg m}^{-3}$, $y \leq 26.4$ [Clarke und Glew 1985] und die weiteren Beziehungen wurden aus veröffentlichten Daten abgeleitet:

- $P_{w,y} / P_{w,0} = 1 - 0.4745 y - 1.7001 y^2$ [Clarke und Glew 1985],
- $\rho = (997 + 691.03 y + 259.26 y^2) \text{ kg m}^{-3}$ [Pitzer und Peiper 1984],
- $\sigma = (0.072 + 0.0278 y + 0.0406 y^2) \text{ N m}^{-1}$ [Cinkotai 1971; Weast und Astle 1983; Pruppacher und Klett 1997].

Setzt man die gemessenen Partikeldurchmesser mit den dazugehörigen relativen Feuchten in Gl. (6.1) ein, so läßt sich eine numerische Lösung für y bestimmen. Aus den Gl. (6.2) und

(6.3) lassen sich anschließend g_C und $d_{m,0,C}$ errechnen. Die theoretischen Wachstumskurven in den Abb. 6.5 und 6.7 wurden bestimmt, indem g_C , $d_{m,C}$ und RH als Funktion von y für gegebene Werte von $d_{m,0,C}$ berechnet wurden.

Bei FERRONS Ansatz [Ferron 1977; Ferron und Soderholm 1990; Li *et al.* 1992] wird der Wasserdampfdruck mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes berechnet. Die Dichte des kochsalzhaltigen Tropfens wird aus einer Linearkombination von ρ_s und ρ_w abgeschätzt, während σ näherungsweise mit der Oberflächenspannung von reinem Wasser gleichgesetzt wird ($\sigma_w = 0.072 \text{ N m}^{-1}$ bei 25°C). Das hygroskopische Kondensationswachstum von NaCl Partikeln kann unter diesen Näherungen wie folgt beschrieben werden:

$$d_{m,F,0} = \frac{d_{m,F}}{g_F} = d_{m,F} \left(1 + i \frac{M_w \rho_s}{M_s \rho_w} \frac{RH}{100 R_K - RH} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad \text{Gl. (6.4)}$$

$$R_K = e^{\frac{4M_w \sigma_w}{RT \rho_w d_{m,F}}}. \quad \text{Gl. (6.5)}$$

$d_{m,F}$ steht für den Durchmesser des wasserhaltigen Kochsalzpartikels, $d_{m,0,F}$ für den massenäquivalenten Durchmesser des trockenen Salzpartikels, M_s für die molare Masse von NaCl, g_F für den Wachstumsfaktor und R_K ist der KELVIN-Korrektur-Term. Die Anzahl der Ionen, in die das Salz dissoziiert, ist durch i beschrieben; im Rahmen dieser Arbeit wurde wie auch in den anderen oben angegebenen Studien zuvor $i = 2$ angenommen. An Stelle von i kann der VAN'T HOFF-Faktor als Korrektur für das nichtideale Verhalten konzentrierter Salzlösungen eingesetzt werden [Ferron 1977; Robinson und Stokes 1968]. Durch Einsetzen der gemessenen Partikeldurchmesser und der relativen Feuchte in Gl. (6.4) erhält man $d_{m,0,F}$. Für die Berechnung von g_F und $d_{m,F}$ als Funktion der relativen Feuchte für gegebene $d_{m,0,F}$ wurden die Gleichungen (6.4) und (6.5) iterativ gelöst.

Beide Modelle wurden angewendet, um die Werte von $d_{m,0}$ aller Datenpunkte der dispergierten und durch Kondensation erzeugten NaCl-Aerosole oberhalb der kritischen relativen Feuchte in Abb. 6.1 zu berechnen. In Tab. 6.1 sind die arithmetisch gemittelten massenäquivalenten Durchmesser der trockenen Partikel zusammen mit den gemessenen Mobilitätsdurchmessern $d_{B,0}$ und $d_{B,min}$ aufgelistet. Die mit Hilfe des Modells von FERRON gewonnenen analogen Durchmesser sind in Tab. 6.2 dargestellt.

Tab. 6.1: Die Meßwerte und berechneten Parameter basierend auf dem Modell von CINKOTAI für NaCl-Aerosol unter der Annahme von sphärischer Partikelgeometrie. Bei Annahme von kubischer Geometrie ist dies explizit in Klammern (*cube*) angegeben. Während die ersten drei Reihen die Kondensationsaerosole repräsentieren, steht die letzte Reihe für das Dispersionsaerosol.

$d_{B,0}$	$d_{B,min}$	$d_{m,0,C}$	$d_{B,0,C}$ (<i>cube</i>)	$\chi_{0,C}$	$\chi_{min,C}$	$f_{0,C}$	$f_{min,C}$	$f_{0,C}$ (<i>cube</i>)	$f_{min,C}$ (<i>cube</i>)
19	18	14	15	1.71	1.52	0.56	0.47	0.50	0.41
67	38	31	32	4.40	1.51	0.91	0.47	0.89	0.41
92	47	38	40	5.07	1.47	0.93	0.46	0.92	0.39
96	96	88	92	1.17	1.17	0.23	0.23	0.13	0.13

Tab. 6.2: Die Meßwerte und berechneten Parameter basierend auf dem Modell von FERRON für NaCl-Aerosol unter der Annahme von sphärischer Partikelgeometrie. Bei Annahme von kubischer Geometrie ist dies explizit in Klammern (*cube*) angegeben. Während die ersten drei Reihen die Kondensationsaerosole repräsentieren, steht die letzte Reihe für das Dispersionsaerosol.

$d_{B,0}$	$d_{B,min}$	$d_{m,0,F}$	$d_{B,0,F}$ (<i>cube</i>)	$\chi_{0,F}$	$\chi_{min,F}$	$f_{0,F}$	$f_{min,F}$	$f_{0,F}$ (<i>cube</i>)	$f_{min,F}$ (<i>cube</i>)
19	18	16	16	1.45	1.29	0.43	0.32	0.36	0.24
67	38	33	35	3.75	1.28	0.88	0.32	0.86	0.23
92	47	42	44	4.18	1.21	0.90	0.26	0.89	0.16
96	96	94	99	1.03	1.03	0.05	0.05	-0.08	-0.08

Es fällt auf, daß sich $d_{m,0,F}$ und $d_{m,0,C}$ generell um etwa 10 % unterscheiden, was einen Massenunterschied der trockenen Partikel von ca. 30 % bedeutet.

6.1.4 Dynamischer Formfaktor

Die Form und Mikrostruktur von Aerosolpartikeln kann alternativ zur Fraktal-Theorie (siehe 2.2.3) durch den dynamischen Formfaktor, χ , charakterisiert werden. χ ist als das Verhältnis aus der Widerstandskraft (siehe 2.1.3), die das betrachtete Partikel durch das Medium erfährt, und der Widerstandskraft, die ein kugelförmiges Partikel mit äquivalenter Masse erfährt, definiert [Willeke und Baron 1993]. Dies drückt sich durch das Verhältnis des mobilitätsäquivalenten Durchmessers, d_B , zu dem massenäquivalenten Durchmesser, d_m , multipliziert mit den reziproken CUNNINGHAM-Korrekturen aus [Brockmann und Rader 1990]:

$$\chi = \frac{d_B}{d_m} \frac{C(d_m)}{C(d_B)}. \quad \text{Gl. (6.6).}$$

Die CUNNINGHAM-Faktoren können unter den gegebenen experimentellen Bedingungen gemäß 2.1.3 abgeschätzt werden. Für sphärische und würfelförmige Partikel nimmt χ Werte von 1.00, beziehungsweise 1.08 an und kann bei Agglomeraten mit irregulärer Gestalt auf Werte von 2 und darüber anwachsen [Hinds 1982; Brockmann und Rader 1990; Willeke und Baron 1993]. Die in Tab. 6.1 und 6.2 angegebenen Formfaktoren χ_0 und χ_{min} wurden durch Einsetzen von $d_{B,0}$ oder $d_{B,min}$ und $d_{m,0,F}$ oder $d_{m,0,C}$ in Gl. (6.6) erhalten.

Der dynamische Formfaktor kann in eine Komponente κ , die mit der Form der Partikelumhüllenden verbunden ist, und eine Komponente δ , die die Partikelporosität repräsentiert, aufgespalten werden. Diese Aufspaltung erlaubt die Berechnung des Hohlraums innerhalb der Partikeleinhüllenden, f [Brockmann und Rader 1990]:

$$\chi = \kappa \delta \frac{C(d_m)}{C(\delta d_m)}, \quad \text{Gl. (6.7)}$$

$$f = (1 - \delta^{-3}). \quad \text{Gl. (6.8)}$$

Die Hohlräume f_0 und f_{min} wurden durch Einsetzen von $d_{m,0}$ und χ_0 oder χ_{min} mit $\kappa = 1.00$ für eine kugelförmige Einhüllende berechnet; für eine würfelförmige Einhüllende wurde für κ zur Berechnung von $f_0(cube)$ und $f_{min}(cube)$ ein Wert von 1.08 verwendet.

6.1.5 Diskussion der experimentellen und theoretischen Ergebnisse

In Abb. 6.5 wurden die gemessenen mobilitätsäquivalenten Durchmesser des untersuchten NaCl Dispersionsaerosols gegen die relative Feuchte aufgetragen und mit den Modellrechnungen verglichen. Aus CINKOTAIS Modell folgt ein größenabhängiger Schwellwert der relativen Feuchte für das Wachstum aus der Löslichkeit von NaCl, beziehungsweise aus der oberen Grenze des NaCl-Massenbruchs, y . Bei dem Modell von FERRON wird der Schwellwert für 100-nm-Partikel aus früheren experimentellen [Weingartner *et al.* 1995] und theoretischen [Tang und Munkelwitz 1993] Arbeiten abgeschätzt (75.3 %). Der Umstand, daß bei einigen Messungen Partikelwachstum unterhalb des charakteristischen Schwellwertes beobachtet wurde, folgt wahrscheinlich aus der Varianz der RH im TDMA und ist begründet durch die bekannte Hysterese beim Wachstum und Schrumpfen von hygroskopischen Salzpartikeln [Winkler 1973; Pruppacher und Klett 1997].

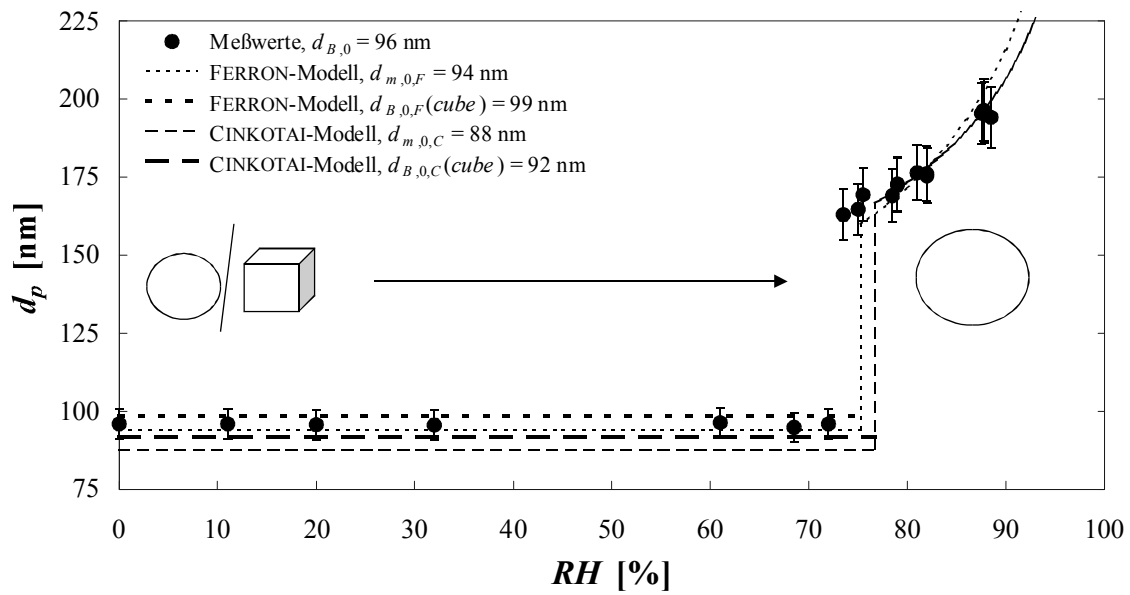


Abb. 6.5: Gemessene und berechnete Partikeldurchmesser des NaCl-Dispersionsaerosols mit $d_{B,0} = 96$ nm als Funktion der relativen Feuchte.

Die gepunkteten Linien oberhalb der kritischen RH repräsentieren $d_{m,F}$ mit $d_{m,0,F} = 94$ nm und die gestrichelten Linien repräsentieren $d_{m,C}$ mit $d_{m,0,C} = 88$ nm. Unterhalb der Schwelle bei $\sim 75\%$ RH ist jeweils ein paar horizontaler Linien für beide Modelle eingezeichnet. Die untere Linie repräsentiert dabei stets den trockenen massenäquivalenten Partikeldurchmesser, während die obere Linie der beiden Paare den formkorrigierten mobilitätsäquivalenten Partikeldurchmesser darstellt. Wie in Abb. 6.6 anhand einer Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, ELECTROSCAN 2020) gezeigt ist, weisen die untersuchten Salzpartikel eine annähernd würfelförmige Erscheinung auf.

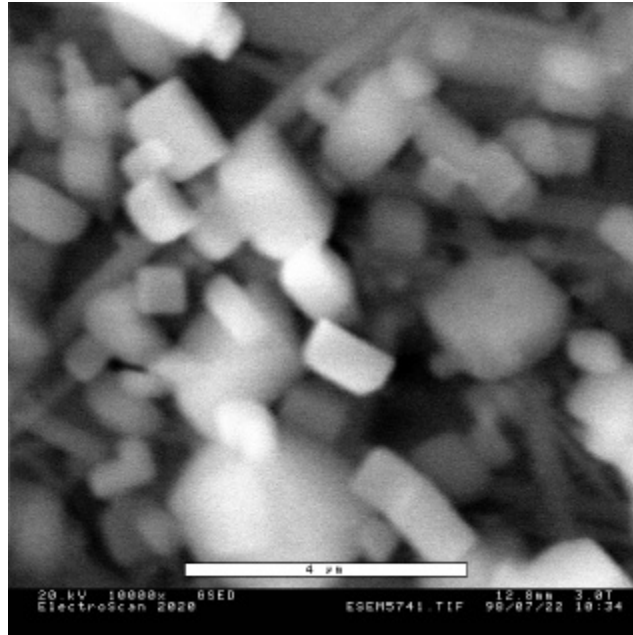


Abb. 6.6: NaCl-Dispersionsaerosolpartikel auf einem Glasfaserfilter mit einem SEM abgebildet.

Aus diesem Grunde wurden die formkorrigierten mobilitätsäquivalenten Partikeldurchmesser, $d_{B,0,C}(cube)$ und $d_{B,0,F}(cube)$, durch Einsetzen von $d_{m,0,C}$ oder $d_{m,0,F}$ und $\chi = 1.08$ in Gl. (6.7) berechnet. $d_{B,0,C}(cube)$ und $d_{B,0,F}(cube)$ sind um etwa 5% größer als $d_{m,0,C}$ und $d_{m,0,F}$; Abb. 6.5 demonstriert den Einfluß der Formkorrektur auf den Vergleich zwischen den TDMA-Messungen mit den auf der KÖHLER-Theorie basierenden Berechnungen. Ohne die Korrekturen stimmt das Modell von FERRON wesentlich besser mit den gemessenen Trockendurchmessern überein als das Modell von CINKOTAI. Nach der Korrektur liegen die Meßwerte jedoch zwischen den beiden Berechnungen, etwas näher an FERRONS Abhandlungen. Demgegenüber scheint die Krümmung der theoretischen Wachstumskurve mit den Berechnungen nach CINKOTAI besser mit der experimentell bestimmten Wachstumskurve überein zu stimmen. Die Abweichungen der berechneten Durchmesser von den Meßwerten ist bei beiden Methoden generell nicht größer als die Meßunsicherheit. Dementsprechend sind die unter der Annahme von würfelförmigen Partikeln berechneten Hohlräume nicht signifikant: Der Betrag sowohl von $f_{0,F}(cube)$ als auch $f_{0,C}(cube)$ ist kleiner als der maximale Fehler von 16 %, der aus einer Meßungenauigkeit der Partikelgrößenbestimmung von 5 % folgt.

Abb. 6.7 demonstriert die Unterschiede zwischen den gemessenen Partikeldurchmessern des NaCl-Kondensationsaerosols mit $d_{B,0} = 67$ nm und den auf der KÖHLER-Theorie basierenden Berechnungen mit $d_{B,0}$, $d_{m,0,F}$ und $d_{m,0,C}$. Die gepunkteten Linien repräsentieren $d_{m,F}$ und die gestrichelten Linien $d_{m,C}$.

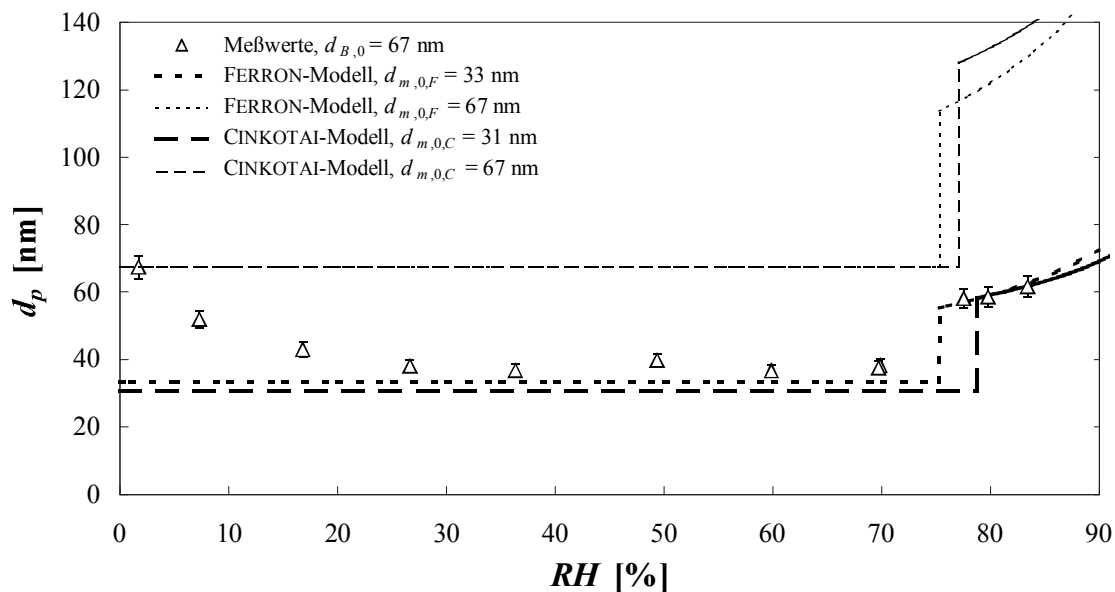


Abb. 6.7: Gemessene und berechnete Partikeldurchmesser des NaCl-Kondensationsaerosols mit $d_{B,0} = 67$ nm als Funktion der relativen Feuchte.

Die oben angesprochene Hysterese oder Kapillareffekte mögen die Ursache für das Partikelwachstum unterhalb der Schwelle von $\sim 79\%$ RH sein, die aus dem CINKOTAI-Modell abgeleitet wurde. Die auf $d_{B,0}$ basierenden berechneten Durchmesser sind deutlich größer als die tatsächlich beobachteten Durchmesser und zeigen den ungefähren Unterschied von 10% der beiden Modelle nahe der kritischen RH . Bei höheren relativen Feuchten und verdünnteren NaCl-Lösungstropfen konvergieren beide Modelle. Für das Schrumpfen der Partikel wurde hingegen kein charakteristischer Schwellwert beobachtet. Nach einer kontinuierlichen Abnahme von d_B mit zunehmender relativen Feuchte, beobachtet man einen minimalen Durchmesser, $d_{B,min}$, bei etwa 30% RH . Man beachte, daß die niedrigste RH zur Erreichung von $d_{B,min}$ ungefähr mit dem unteren Ende des RH Bereiches übereinstimmt, in dem die Hysterese von wasserhaltigen Partikeln auftritt [Orr *et al.* 1958; Pruppacher und Klett 1997]. Analoges gilt für die beiden anderen Kondensationsaerosole, die in Abb. 6.4 dargestellt sind.

Alle in den Tabellen 6.1 und 6.2 aufgelisteten dynamischen Formfaktoren sind bei den Kondensationsaerosolen deutlich größer als 1.08. Dies impliziert, daß die generierten Partikel eher Agglomerate denn kompakte Würfel oder Kugeln darstellen. In früheren Studien wurden zwei grundlegende Morphologien von Agglomeraten durch Formfaktoren unterschieden [Brockmann und Rader 1990 und darin enthaltene Zitate]. Der dynamische Formfaktor ist für Strukturen aus dünnen verzweigten Ketten direkt proportional zur Wurzel der Anzahl der Primärpartikel, aus denen das Agglomerat aufgebaut ist. Im Gegensatz dazu ist der Formfaktor von kompakten Agglomeraten praktisch unabhängig von der Anzahl der Primärpartikel; er wird vielmehr durch die Dichte und Porosität der Partikelpackung

determiniert. Der Umstand, daß χ_0 linear mit $d_{m,0}$ (Tabellen 6.1 und 6.2 und Abb. 6.8) ansteigt und daß g_{min} mit zunehmendem $d_{B,0}$ abnimmt (Abb. 6.2) zeigt, daß die mit dem Kondensationsgenerator erzeugten NaCl-Aerosole eine verzweigte kettenartige Struktur aufweisen.

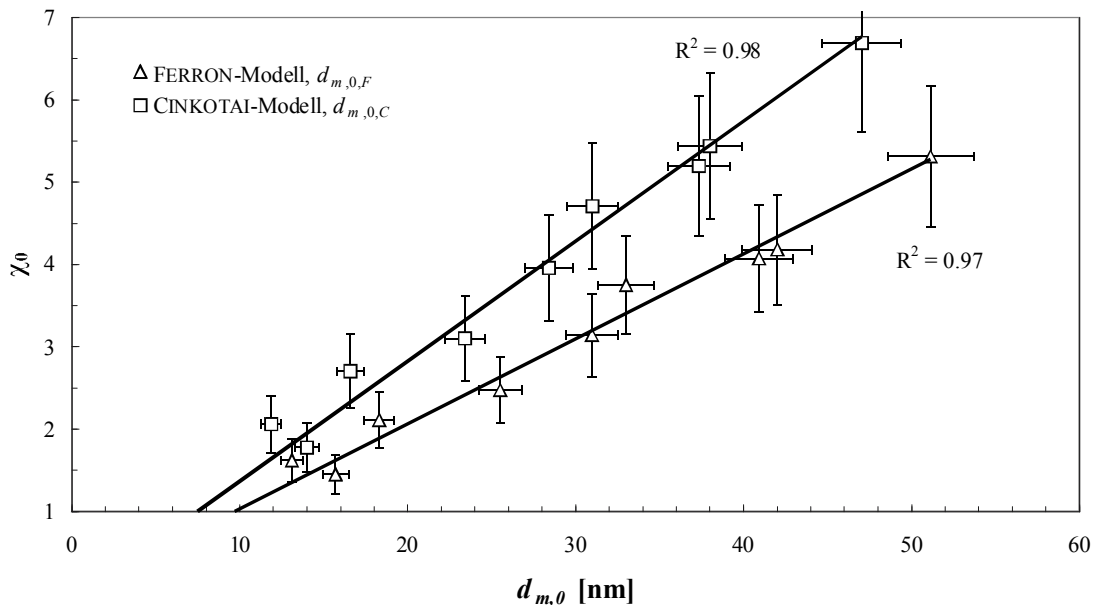


Abb. 6.8: Lineare Abhängigkeit des dynamischen Formfaktors, χ_0 , von dem massenäquivalenten Partikeldurchmesser, $d_{m,0}$, aus den experimentellen Bestimmungen in Verbindung mit den Berechnungen auf Grundlage der Modelle von FERRON und CINKOTAI.

In Abb. 6.8 wurden die mit den zwei Methoden berechneten χ_0 gegen die berechneten $d_{m,0}$ aufgetragen. In die Regression gingen die drei oben angegebenen Wertepaare der Kondensationsaerosole mit mobilitätsäquivalenten Trockendurchmessern von 19, 67 und 92 nm ein; es wurden zusätzlich sechs weitere Wertepaare unter gleichen Generierungsbedingungen analog bestimmt (mit $d_{B,0}$ von 17, 27, 41, 57, 88 und 130 nm), um mit $n = 9$ eine statistisch bessere Korrelation zu erhalten. Aus der Extrapolation der linearen Regression bis $\chi = 1$ läßt sich der Durchmesser der sphärischen Primärpartikel zu 7.5 ± 0.8 und 9.5 ± 1.0 nm mit den Methoden von FERRON bzw. CINKOTAI bestimmen.

Die in Abb. 6.3 gezeigte Abnahme von g_{min} mit zunehmendem Trägergasfluß läßt sich mit einer Abnahme der Primärpartikelgröße erklären, die zu einer Zunahme der Primärpartikelanzahl innerhalb eines Agglomerates gegebener Größe führt. Bei den 92-nm-Partikeln, die nahe der Halbwertsbreite der Größenverteilung des erzeugten Kondensationsaerosols liegen, ist der Effekt wesentlich stärker ausgeprägt als für 144-nm-Partikel, die am Rande der Verteilung liegen.

Die Wechselwirkung mit Wasserdampf führt zu einer deutlichen mechanischen Umlagerung der Mikrostruktur der generierten NaCl-Kondensationsaerosole. Vor der Befeuchtung besitzen die dynamischen Formfaktoren Werte von bis zu 5 und die Hohlräume nehmen bis zu 90 % an, wenn man die Partikel in eine virtuelle Kugel einhüllt ($f_{0,C}$ und $f_{0,F}$ in Tabellen 6.1 und 6.2). Im Gegensatz dazu sind die dynamischen Formfaktoren der umstrukturierten Partikel, χ_{min} , nahezu unabhängig von $d_{m,0}$ und nicht größer als 1.5. Nimmt man eine kugelförmige Einhüllende für diese Partikel an, so ergeben sich Hohlräume von $f_{min,F} \approx 30\%$ nach dem Modell von FERRON, beziehungsweise von $f_{min,C} \approx 47\%$ nach CINKOTAIS Modell. In beiden Fällen sind die Hohlräume größer als bei einer dichtesten Kugelpackung (26 %). Auch unter der Annahme von würfelförmigen Einhüllenden ergeben sich Hohlräume, die signifikant größer sind als der maximale Fehler von 16 %, resultierend aus der Meßunsicherheit von 5 % [$f_{min,F(cube)} \approx 20\%$, $f_{min,C(cube)} \approx 40\%$]. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Umwandlungsprozesse nicht zu kompakten Kugeln oder Würfeln führte, was im Falle einer kompletten Umkristallisierung der Fall wäre.

Kettenförmige Mikrostrukturen von trockenen NaCl-Kondensationsaerosolpartikeln wurden bereits von CRAIG *et al.* (1952) beobachtet, die deponierte Partikel mittels Elektronenmikroskopie und Gasabsorptionsmessungen untersuchten. Nach dem Kontakt mit Wasserdampf bei relativen Feuchten unterhalb der kritischen RH erhielten sie kompakte Agglomerate. Sie führten die mikrostrukturelle Umwandlung auf die komplette Auflösung und Umkristallisation der NaCl Aerosolpartikel in flüssigem Wasser durch Kapillarkondensation im porösen Agglomerat zurück. Gemäß ORR *et al.* (1958) sind nur 1.4 Monolagen H_2O auf nichtporösen NaCl-Partikeln bei einer Temperatur von $25^\circ C$ und einer relativen Feuchte von 30 % adsorbiert. Wasser kann jedoch nicht nur als Lösungsmittel wirken, welches die partielle Umkristallisation erlaubt, sondern auch als Schmiermittel, welches das Gleiten von agglomerierten Primärpartikeln ermöglicht und dessen Oberflächenspannung mechanische Umlagerungsprozesse induzieren könnte [Kütz und Schmidt-Ott 1992]. Beide Prozesse könnten zu dem massiven Schrumpfen der NaCl-Kondensationsaerosolpartikel beitragen. Das Schrumpfen der durch homogene Kondensation und nachfolgende Agglomeration entstandenen PbS-Partikel kann lediglich durch mechanische Umlagerungen erfolgt sein, da Bleisulfid praktisch wasserunlöslich ist. Man beachte, daß nicht nur die Unlöslichkeit, die eine Umkristallisation von PbS ausschließt, verantwortlich für das geringere Schrumpfen der Partikel im Vergleich zum NaCl ist. Auch die geringere Bindungspolarität, die schlechtere Befeuchtungsfähigkeit (abhängig vom Kontaktwinkel) und eine möglicherweise unterschiedliche Mikrostruktur der trockenen frisch generierten Partikel können das Ausmaß des Schrumpfens durch mechanische Umlagerungsprozesse beeinflussen.

6.2 Wechselwirkung zwischen Rußpartikeln und Wassertröpfchen

6.2.1 Vorbemerkungen

Mikrostrukturelle Umwandlungen von luftgetragenen Rußpartikeln mit atmosphärischem Wasserdampf waren Bestandteil zahlreicher Studien der letzten Dekade. Diese Untersuchungen haben einen hohen Einfluß auf klimatologische Fragestellungen, wie zum Beispiel den atmosphärischen Strahlungshaushalt. Modellrechnungen stützen sich hauptsächlich auf zwei Basissätze von Aerosoleigenschaften: die atmosphärische Verweilzeit und die optischen Eigenschaften [Cooke und Wilson 1996; Chylek *et al.* 1995]. Ein Problem der schwierigen Charakterisierung von Rußaerosolen stellt die große Unbeständigkeit der Mikrostruktur auf Grund von Wechselwirkungsprozessen mit Wasserdampf dar. Frisch erzeugte Rußpartikel unterliegen mikrostrukturellen Umwandlungen, die durch Kapillarkräfte induziert werden, wenn sie atmosphärischem Wasserdampf ausgesetzt sind. Dies führt zu einer Transformation von ursprünglich kettenartigen Mikrostrukturen zu kompakteren, nahezu kugelförmigen Gebilden [Colbeck *et al.* 1990; Ramachandran und Reist 1995; Mikhailov *et al.* 1997]. Als Folge dessen verändern sich die optischen und aerodynamischen Eigenschaften der Partikel entscheidend [Nyeki und Colbeck 1995; Mikhailov *et al.* 1998].

Eine weitere Konsequenz der Ruß/Wasser-Wechselwirkung liegt im Mitwirken von hygroskopischen Partikeln an der Wolkenbildung und führt damit zu direkten oder indirekten klimatologischen Effekten. Der direkte Effekt zeichnet sich durch das Tropfenwachstum auf Rußpartikeln aus und erhöht die Wolkenalbedo. Die größere Absorption wird durch einen konvexen Linseneffekt, der von einem Wassertropfen mit stark absorbierendem Kern hervorgerufen wird, zusätzlich verstärkt [Chylek und Hallett 1992; Markel und Shalaev 1999]. Darüber hinaus ist die Wechselwirkung von Rußpartikeln mit Wasser, ob in Form von Dampf oder Tropfen, von Bedeutung für die Inhalation von Ruß und damit für die Gesundheit [Robinson und Yu 1998].

Ein Schwerpunkt der experimentellen Studien liegt in der Untersuchung der Nukleationsfähigkeit von Rußpartikeln [Niessner *et al.* 1988, 1989, 1990; Hallett *et al.* 1989; Lammel und Novakov 1995]. Im Mittelpunkt der Studien steht die Frage, welche Rolle Rußpartikel bei Wolkenbildungsprozessen spielen und welche Mechanismen das *scavenging* (Abnahme der Partikelkonzentration in der Atmosphäre durch Koagulation) beherrschen. Diese Fragestellungen sind grundlegend für die Abschätzung der atmosphärischen Verweilzeit von Ruß.

Den am besten untersuchten Mechanismus des *wash-out* stellt das *scavenging* durch Nukleation dar, dessen Ausmaß durch das Verhältnis von Wolkenkondensationskernen zu Kondensationskernen bestimmt wird. Nach HALLETT *et al.* (1989) betragen diese Verhältnisse bei einer Übersättigung von 1 % 0.72, 0.49 und 0.01 für Rußpartikel, die aus der unvollständigen Verbrennung von Holz (Kiefer), Acetylen beziehungsweise Kerosin (JP-4) resultieren.

Ein weiterer möglicher Mechanismus könnte die Wanderung von Rußpartikeln zu bereits vorhandenen Tropfen darstellen, die durch Advektion, elektrostatische Wechselwirkungen oder phoretische Kräfte (z.B. durch Wasserdampfkondensation) verursacht werden könnte. Eine Folge könnte die Bildung von einzelnen Aggregaten darstellen, die einen Wassertropfen und wenige Rußpartikel enthalten. Die Heterogenität der Koagulation hätte Konsequenzen für das Ruß/Wassertropfen-System. HALLETT *et al.* (1987) haben beispielsweise gezeigt, daß hydrophobe Partikel vor allem auf der Oberfläche eines Tropfens angesammelt sind, so daß die Verdampfung des Tropfens keine Änderung der Mikrostruktur der Rußpartikel bewirkt. Darüber hinaus konnte elektronenmikroskopisch gezeigt werden, daß bei hohen Partikelkonzentrationen auf der Tropfenoberfläche eine erhöhte Koagulation stattfindet [Chylek und Hallett 1992]. Diese resultiert in der Bildung von Mikrometergroßen Aggregaten, die sich von der Tropfenoberfläche wieder lösen können.

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebene Diffusionskammer wurde entwickelt, um die entscheidenden Parameter der wechselwirkenden Komponenten, Ruß und Wassertropfen, *in-situ* zu untersuchen. Dabei wurde der Einfluß der Hydrophilie der Partikeloberfläche auf die Transformation der Partikel untersucht, indem reine Rußpartikel mit n-Butanol-beschichteten Partikeln verglichen wurden.

Die Koagulation von Rußaggregaten mit Wassertropfen führt zu einer Abnahme der Anzahlkonzentration aller Partikel in diesem System (*scavenging*). Die Effizienz dieses Vorgangs wird quantitativ als Anzahlkonzentrationsmangel oder -defizit, Δn , bezeichnet:

$$\Delta n = (n_{soot} + n_{drop}) - n_{mix} . \quad \text{Gl. (6.9)}$$

n_{soot} und n_{drop} repräsentieren die Anzahlkonzentrationen der Rußpartikel und Wassertropfen vor dem Mischen der Komponenten und n_{mix} steht für die Anzahlkonzentration des gemischten Aerosols.

6.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurden Wassertropfen und ultrafeines Rußaerosol mit konstanter Größenverteilung generiert, bevor sie in der Diffusionskammer gemischt wurden. Die Folgen der Wechselwirkungen können durch den einfachen Vergleich der Größenverteilung der ursprünglichen, separaten Komponenten mit den Größenverteilungen nach dem Mischexperiment bestimmt werden. Die Hydrophilie der Partikeloberfläche konnte durch Beschichtung mit n-Butanol erhöht werden und die Auswirkungen dieser Modifikation wurden durch Vergleichsexperimente evaluiert.

Als Beispiel für den im vorigen Abschnitt definierten Anzahlkonzentrationsdefizit zeigt Abb. 6.9 das mit dem APS gemessene Resultat des Wechselwirkungsprozesses zwischen Rußaerosol und Wassertropfen. Die ursprünglichen Anzahlkonzentrationen der reinen stickstoff- bzw. argongetragenen Bestandteile sowie die aus der Mischung resultierende Anzahlkonzentration des Systems wurden unter stabilen Operationsbedingungen aufgenommen.

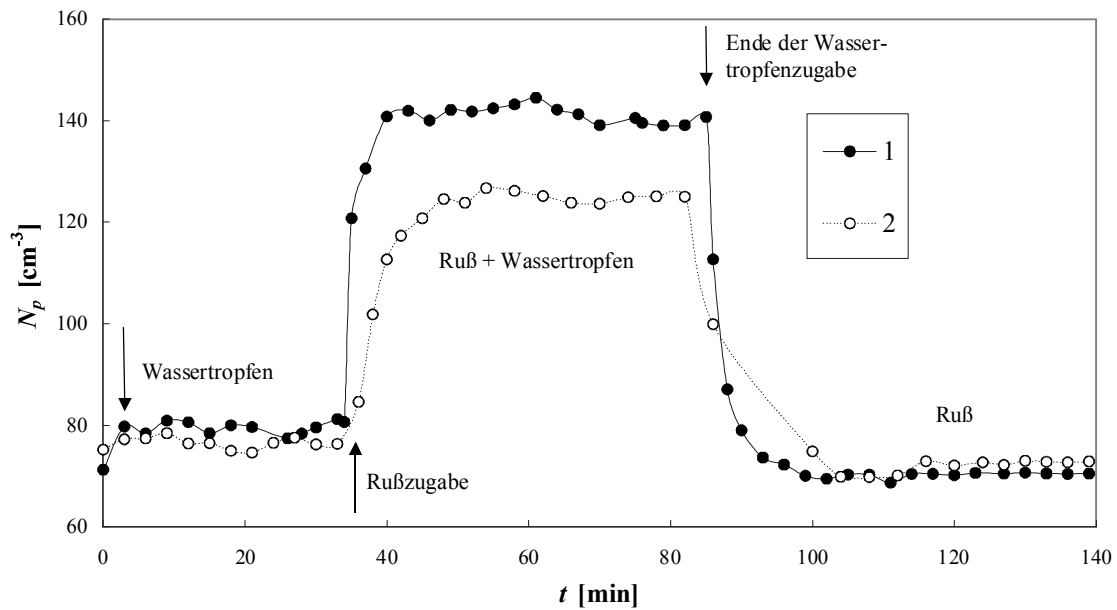


Abb. 6.9: Stabilität der Partikelkonzentrationen, N_p , als Funktion der Zeit, t (1 - reines Rußaerosol, 2 - mit n-Butanol behandeltes Rußaerosol).

Der Ursprung der Reaktionszeitachse stimmt mit dem Moment überein, ab dem das Befüllen der Reaktionskammer ohne signifikante Schwankungen verlief. Die Gesamtanzahlkonzentration der Mischung sowie die Größe des Defizits, Δn , sind ebenfalls in der Abbildung eingezeichnet. Die Wechselwirkungen zwischen Wassertropfen und Rußpartikeln wurden für pures Rußaerosol (Abb. 6.10) und für n-Butanol behandeltes Rußaerosol (Abb. 6.11) untersucht.

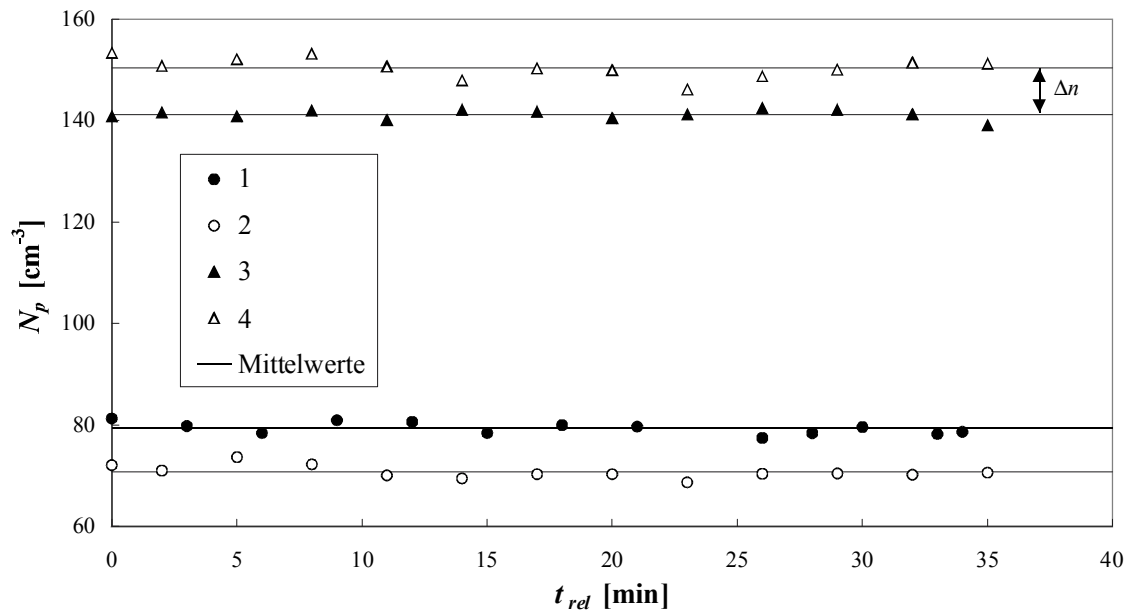


Abb. 6.10: Variation der gesamten Anzahlkonzentration, N_p , reiner Rußpartikel (2) durch die Wechselwirkung mit den Wassertropfen (1) hervorgerufen (3 - Ruß/Wassertropfenmischung, 4 - Summe der Anzahlkonzentrationen von Wassertropfen und reinen Rußpartikeln).

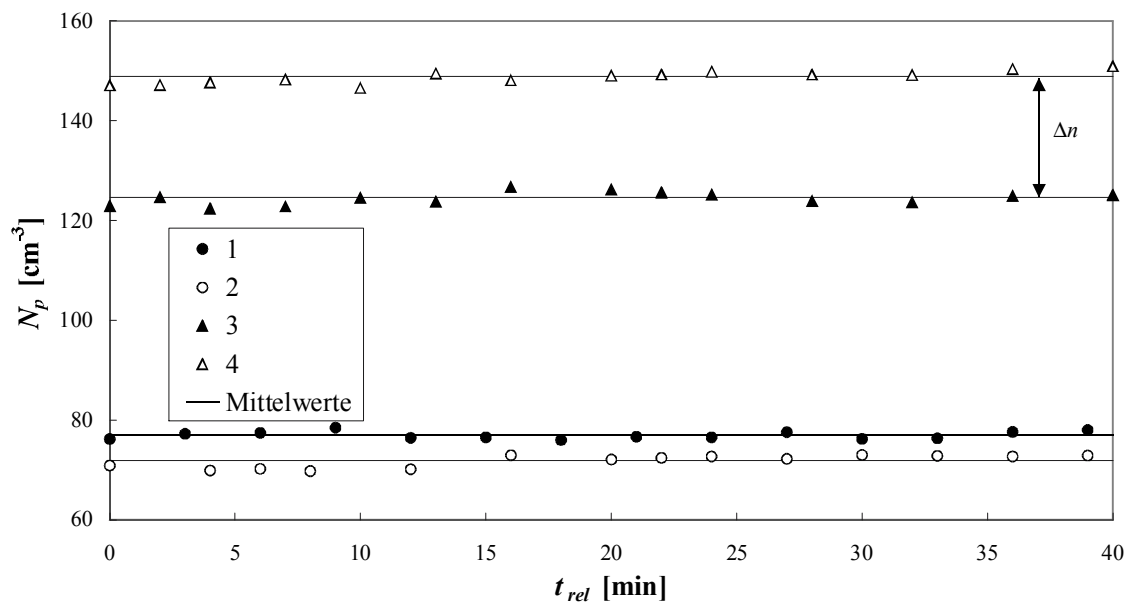


Abb. 6.11: Variation der gesamten Anzahlkonzentration, N_p , n-Butanol-behandelter Rußpartikel (2) durch die Wechselwirkung mit den Wassertropfen (1) hervorgerufen (3 - Ruß/Wassertropfenmischung, 4 - Summe der Anzahlkonzentrationen von Wassertropfen und n-Butanol-behandelter Rußpartikel).

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß die Wechselwirkungen zwischen den Wassertropfen und dem Rußaerosol bei vorheriger Beschichtung der Rußpartikel mit n-Butanol wesentlich ausgeprägter verlaufen ($\Delta n_{soot/but} > \Delta n_{soot}$). Dieser Effekt wird durch eine größere Koagulationswahrscheinlichkeit für hydrophilere Partikeloberflächen begründet, da in diesem Falle praktisch jede Kollision von Partikel und Tropfen zu einer Vereinigung beider Stoßpartner führt. Dies verdeutlicht die Bedeutung der Oberflächeneigenschaften von luftgetragenen Rußpartikeln bei Wechselwirkungsprozessen, da bereits minimale Änderungen der Oberflächenaktivität merklichen Einfluß auf den Wechselwirkungsprozess ausüben, zumindest für Rußaggregate.

Da die integrale Größe Δn aus der Gesamtpartikelkonzentration in der Kammer errechnet wird, ist die Information über den beobachteten Effekt zu ungenau. Daher wurden die entsprechenden Änderungen in der Größenverteilung der Aerosolpartikel herangezogen, um die Prozesse besser zu verstehen. Die Abbildungen 6.12 und 6.13 zeigen die Größenverteilungen der Wassertropfen (Kurve 1), Rußpartikel (Kurve 2) und die Mischung beider Komponenten (Kurve 3). Die Datenpunkte wurden mit dem APS für reines Rußaerosol bestimmt (Abb. 6.12) und für mit n-Butanol behandeltes Rußaerosol (Abb. 6.13).

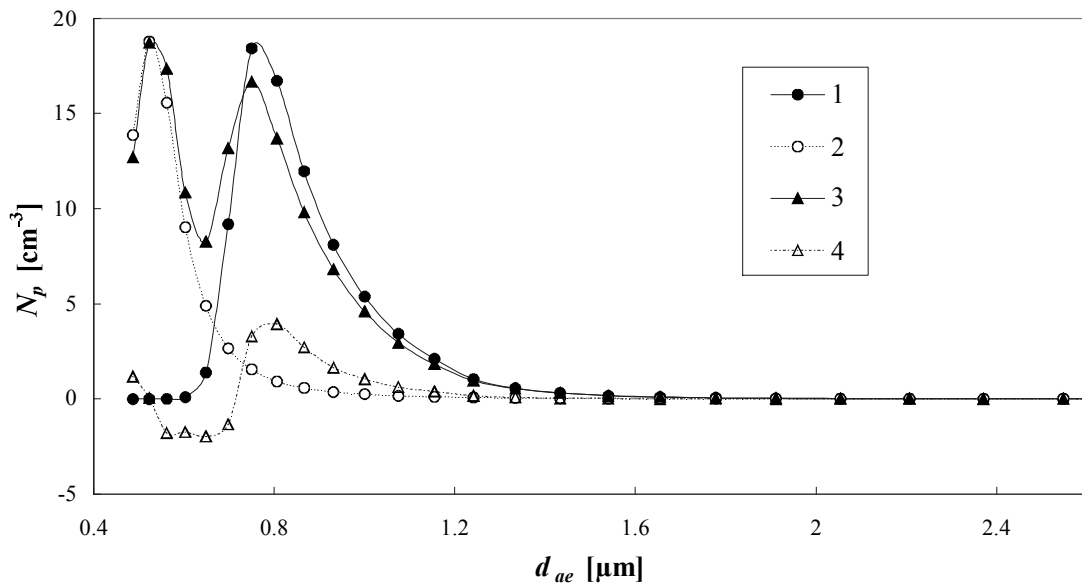


Abb. 6.12: Partikelanzahlkonzentration, N_p , als Funktion des aerodynamischen Durchmessers, d_{ae} , für reine Rußpartikel (2), Wassertropfen (1), die Ruß/Wassertropfenmischung (3) und das Anzahlkonzentrationsdefizit (4).

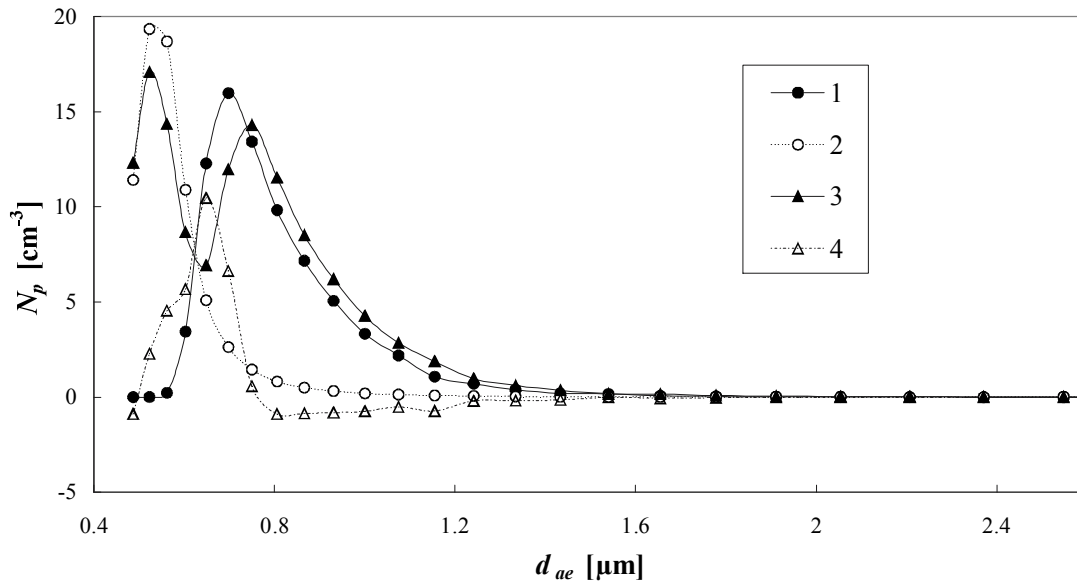


Abb. 6.13: Partikelanzahlkonzentration, N_p , als Funktion des aerodynamischen Durchmessers, d_{ae} , für n-Butanol-behandelte Rußpartikel (2), Wassertropfen (1), die Ruß/Wassertropfenmischung (3) und das Anzahlkonzentrationsdefizit (4).

In beiden Experimenten wurde die Größenverteilung des Rußaerosols vor der Mischung mit den Wassertropfen in gesättigtem Wasserdampf aufgenommen. Etwaige Veränderungen der Partikeldurchmesser trockener Rußpartikel durch Wasserdampfanlagerung, wie von WEINGARTNER *et al.* (1997) beschrieben, wurden dadurch automatisch berücksichtigt und beeinflussen die nachfolgende Auswertung der Resultate nicht.

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß die Größenverteilung des Partikel/Tropfen-Gemischs nicht der Summe der Verteilungen der einzelnen Komponenten entspricht, was eine Wechselwirkung beweist. Die durch Agglomeration verursachte Verschiebung der Größenverteilung ist in Abb. 6.14 gezeigt. Der größen aufgelöste Anzahlkonzentrationsdefizit, Δn_{dae} , errechnet sich zu

$$\Delta n_{dae} = n_{soot}(d_{ae}) + n_{drop}(d_{ae}) - n_{mix}(d_{ae}) \quad \text{Gl. (6.10)}$$

wobei d_{ae} den aerodynamischen Durchmesser der Aerosolpartikel repräsentiert.

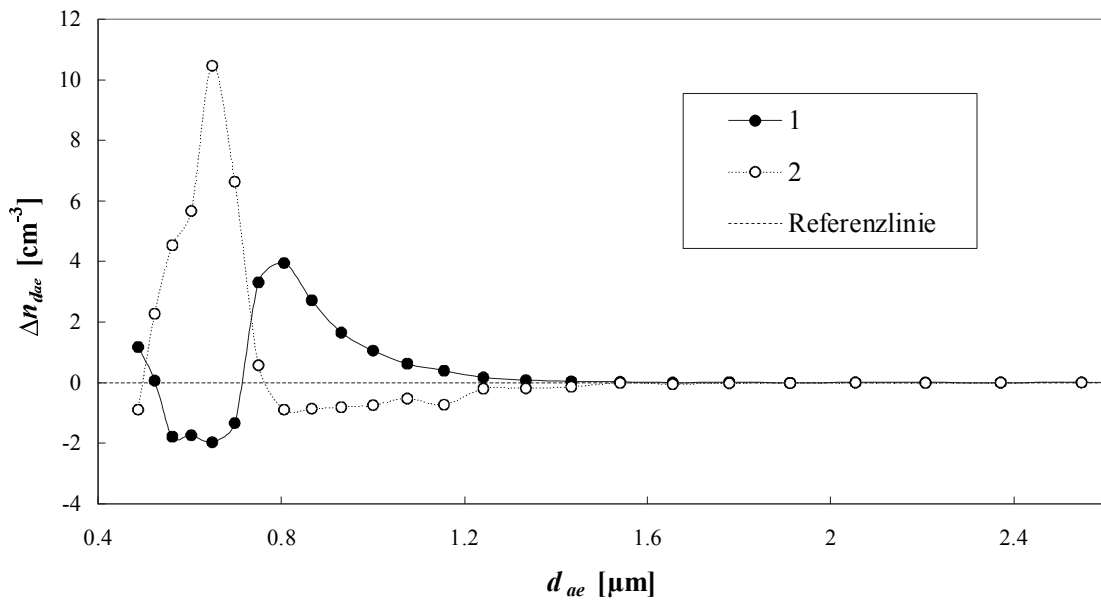


Abb. 6.14: Abhängigkeit des Anzahlkonzentrationsdefizits, Δn_{dae} , vom aerodynamischen Partikeldurchmesser, d_{ae} , für das Gemisch aus reinem Rußaerosol mit Wassertropfen (1) und n-Butanol-behandelten Rußpartikeln mit Wassertropfen.

Das Anzahlkonzentrationsdefizit kann sowohl positive als auch negative Werte je nach Art der möglichen Wechselwirkungsprozesse zwischen den Rußpartikeln und den Wassertropfen einnehmen. Positive Werte von Δn_{dae} deuten auf eine effektive Koagulation zwischen Partikeln und Tropfen im betrachteten Größenbereich hin, die zu einer Abnahme der gesamten Partikelanzahlkonzentration in diesem Größenbereich führt. Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, daß das Maximum von Δn_{dae} für n-Butanol beschichtete Rußpartikel wesentlich ausgeprägter und zu kleineren Durchmessern hin verschoben ist im Gegensatz zu reinen Rußpartikeln. Die Koagulationswahrscheinlichkeit wächst mit zunehmender Hydrophilie der Oberfläche. Dieser Effekt, der insbesondere für kleine Partikel gilt, wird erklärt durch eine wahrscheinlichere Adhäsion eines Rußaggregats an einem Wassertropfen bei benetzbareren Partikeloberflächen. Die Kräfte der Wechselwirkungen zwischen fester und flüssiger Phase sind stark genug, um beide Stoßpartner zu einem heterogenen Teilchen zu vereinigen. Darüber hinaus könnte ein genügend hydrophiles Partikel durch Kapillarkräfte getrieben in den Tropfen penetrieren und den Koagulationsprozess irreversibel machen. Hydrophobere Partikel hingegen sollten an der Oberfläche des Tropfens verbleiben, von der sie auch wieder abgelöst werden könnten. In diesem letzteren Falle ist die Koagulation reversibel und der Effekt des *scavenging* ist weniger ausgeprägt. Man beachte, daß beide Kurven in Abb. 6.14 negative Werte von Δn_{dae} enthalten, was eine Zunahme der Partikel/Tropfen-Konzentration im Vergleich zu der Summe der ursprünglichen Anzahlkonzentrationen der einzelnen Komponenten in einem bestimmten Größenbereich bedeutet. Da die Mehrheit der Partikeldurchmesser im gesamten Größenspektrum deutlich unterhalb von $0.5 \mu\text{m}$ liegt

(siehe Abb. 6.12 und 6.13), könnte diese Zunahme dadurch erklärt werden, daß durch die Koagulation von sehr kleinen Rußpartikeln, die mit dem APS nicht erfaßt werden können, neue Aggregate entstehen. Diese Erklärung impliziert einen zusätzlichen Koagulationsmechanismus für reine Rußpartikel. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu der Vermutung, daß die Rußpartikel auf der Oberfläche der Wassertropfen koagulieren. Dieser Mechanismus wurde bereits von CHYLEK und HALLETT (1992) mit einem Elektronenmikroskop beobachtet. Der angesprochene Koagulationstyp sollte im untersuchten System sogar dominieren, da die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche aller Wassertropfen um zwei Größenordnungen über der Gesamtoberfläche der Rußpartikel liegt, wie experimentell gezeigt werden konnte. Dieser Umstand führt zu dem Wachstum von Rußpartikelpopulationen auf der Wassertropfenoberfläche und der Rußaggregation. Die Bindungskräfte zwischen den wachsenden Aggregaten sind jeweils unterschiedlich. Während Δn_{dae} bei den Kurven 1 und 2 (Abb. 6.14) negativ für hydrophobe Partikel in einem Größenbereich von $0.5 \mu\text{m} \leq d_{ae} \leq 0.7 \mu\text{m}$ ist, ist der Größenbereich mit negativen Δn_{dae} bei hydrophileren Partikeln deutlich zu größeren Partikeldurchmessern $0.8 \mu\text{m} \leq d_{ae} \leq 1.4 \mu\text{m}$ verschoben. Als Folge dessen werden unbenetzbare Partikel von der Tropfenoberfläche in einem frühen Koagulationsstadium abgelöst. Daher sollten in der Partikelgrößenverteilung des gemischten Systems neue Moden vorkommen, die in der ursprünglichen Verteilung nicht enthalten waren; der Größenbereich sollte abhängig von den Oberflächeneigenschaften der untersuchten Rußpartikel sein.

Weitere Informationen über den Wechselwirkungsprozess lassen sich aus den durch die Elektronenmikroskopie erhaltenen Daten ableiten. In Abb. 6.15 sind die ermittelten Größenverteilungen des ursprünglichen Aerosols (Kurve 1) und des Rußaerosols mit (Kurve 2) und ohne n-Butanol-Behandlung (Kurve 3) nach der Wechselwirkung mit den Wassertropfen dargestellt. Kurve 1 ist repräsentativ für die mit n-Butanol behandelten und unbehandelten Rußpartikel, da diese Behandlung keinerlei Modifikation der Mikrostruktur im Rahmen der Meßunsicherheit hervorruft.

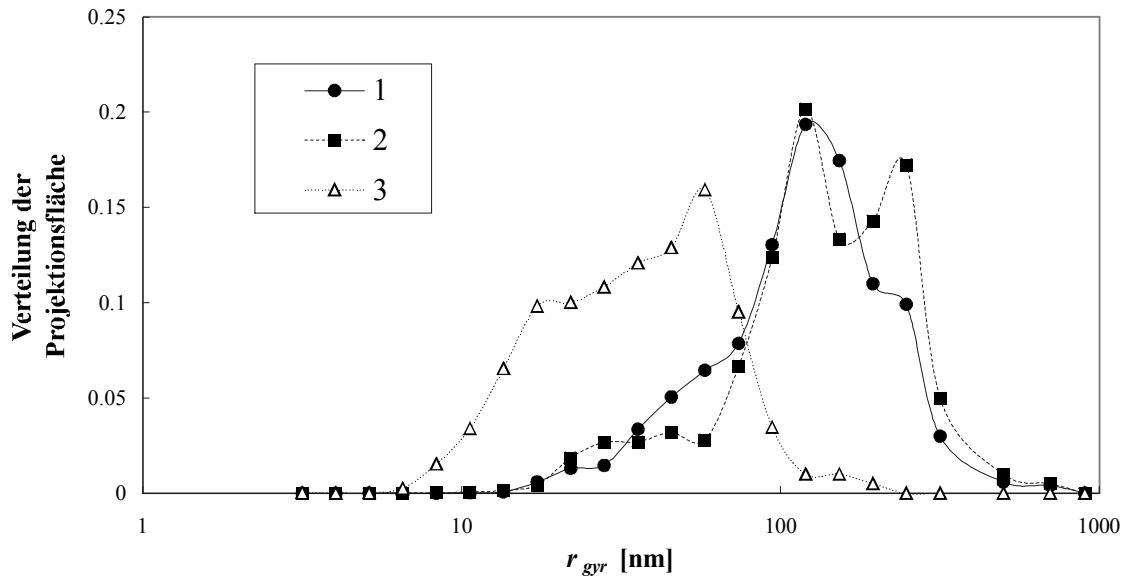


Abb. 6.15: Verteilung der Projektionsflächen als Funktion des Radius der Einhüllenden, r_{gyr} , von reinem Rußaerosol vor (1) und nach (2) der Wechselwirkung mit Wassertropfen und n-Butanol-behandeltem Ruß nach der Wechselwirkung mit Wassertropfen (3).

Da die TEM-Untersuchungen trockene Partikel erfordern, die auf dem Probenetz gesammelt wurden, kann die beobachtete Veränderung der Größenverteilung durch die Wechselwirkungen mit den Tropfen und/oder Umstrukturierungen der Rußaggregate nach Verdampfen des Wassertropfens verursacht werden. Die Abbildung zeigt außerdem, daß keinerlei Veränderung der Größenverteilung von reinen Rußpartikeln detektierbar ist. Die geringfügige Verschiebung des Spektrums zu größeren Partikeldurchmessern hin unterstützt die Annahme der Oberflächenkoagulation zwischen Wassertropfen und hydrophoben Rußaggregaten. Als Ergebnis eines solchen Mechanismus sollten größere Aggregate im Vergleich zu den ursprünglichen Aggregaten auftreten.

Dahingegen ist die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Durchmessern für Rußpartikel, die mit n-Butanol behandelt wurden, stark ausgeprägt: Der mittlere Durchmesser der Aggregate ist um einen Faktor von ca. 3 geringer (siehe Tab. 6.3). In diesem Falle scheinen die Partikel in den Tropfen eingedrungen zu sein und während der Verdampfung des Wassertropfens durch Kapillarkräfte einheitlich zusammengezogen. Die Partikel verlieren dadurch ihre ursprüngliche kettenartige Struktur und kollabieren zu kompakteren und damit kleineren Partikeln. Diese Größenänderung der hydrophilen Partikel durch Umstrukturierung bestätigt sich durch die hohen Werte von Δn und Δn_{dae} (Abb. 6.10, 6.11 und 6.14) und demonstriert die hohe Koagulationseffizienz zwischen den Wassertropfen und den Rußaggregaten. Neben der Bestimmung der Größenverteilungen der Rußpartikel, wur-

den mit Hilfe der TEM-Untersuchungen die fraktalen Parameter der Aggregate ermittelt und in Tab. 6.3 zusammengefaßt.

Tab. 6.3: Die aus der TEM-Analyse bestimmte Variation der strukturellen Parameter der Rußpartikel hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit Wassertropfen.

	Ruß vor der Wechselwirkung mit Wassertropfen	Nach der Wechselwirkung mit Wassertropfen	
		Reiner Ruß	n-Butanol- behandelter Ruß
Mittlerer Radius der Einhüllenden, r_{gr}	59.2	61.0	19.7
Fraktale Dimension, D_f	1.63 +/- 0.08	1.56 +/- 0.08	1.58 +/- 0.08
Fraktaler Vorfaktor, k_f	4.0 +/- 0.5	4.4 +/- 0.5	4.0 +/- 0.3
Fraktale Zelldimension, D_q	1.72 +/- 0.15	1.68 +/- 0.15	1.87 +/- 0.15
Mittlerer Formanisotropiefaktor, L/W	1.66	1.64	1.49

Die erhaltenen Datensätze zeigen, daß im Kontrast zu den Größenverteilungscharakteristika die massenabhängige fraktale Dimension, D_f , und der Vorfaktor, k_f , keine Änderung durch die Wechselwirkung mit den Wassertropfen erfahren. Basierend auf Gl. (5.2) wurden die fraktalen Parameter graphisch aus der Anzahl der Primärpartikel eines Clusters als doppelt logarithmische Funktion des Radius der Einhüllenden, r_{gr} , bestimmt. Die in Abb. 6.16 präsentierten Daten bestätigen die Gültigkeit der Beziehung (5.2) für die Rußaggregate, die nach der Wechselwirkung mit den Wassertropfen gesammelt wurden.

Die fraktale Dimension und der Vorfaktor ändern sich jedoch nicht während der Wechselwirkung; der Maßstab der Mikrostruktur wird von dem Prozess nicht beeinflusst. Die strukturelle Modifikation der Cluster, die durch die Wechselwirkung mit den Wassertropfen verursacht wird, wird jedoch durch die numerischen Werte der fraktalen Zelldimension, D_q , bestätigt. Diese wurden für Aggregate mit dem wahrscheinlichsten Radius, r_{gr} , berechnet (siehe Tab. 6.3). Die unterschiedlichen Werte dieser Größe für verschiedene Systeme zeigen, daß die Transformation der Mikrostruktur für hydrophilere Partikel stärker ausgeprägt ist. Zusätzlich bestätigt die Zunahme von D_q mit der Abnahme des Formanisotropieverhältnisses, L/W , die Verdichtung der Partikelgestalt als Folge der durch die Kapillarkräfte induzierten Umstrukturierung. Repräsentative Abbildungen der Aggregate vor und nach der Wechselwirkung mit den Wassertropfen sind in Abb. 6.17 bzw. 6.18 dargestellt, um die vorangegangenen Schlußfolgerungen zu stützen.

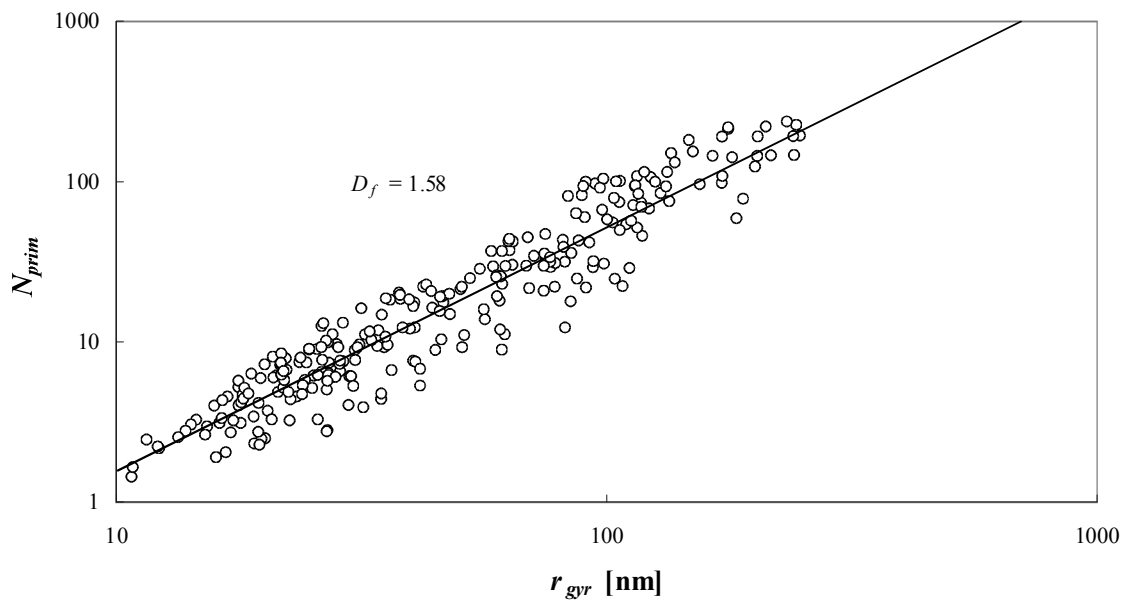


Abb. 6.16: Korrelation zwischen dem Radius der Einhüllenden, r_{gyr} , und der Anzahl der Primärpartikel, N_{prim} , und die daraus erhaltene fraktale Dimension, D_f , für Rußpartikel nach der Wechselwirkung mit Wassertropfen.

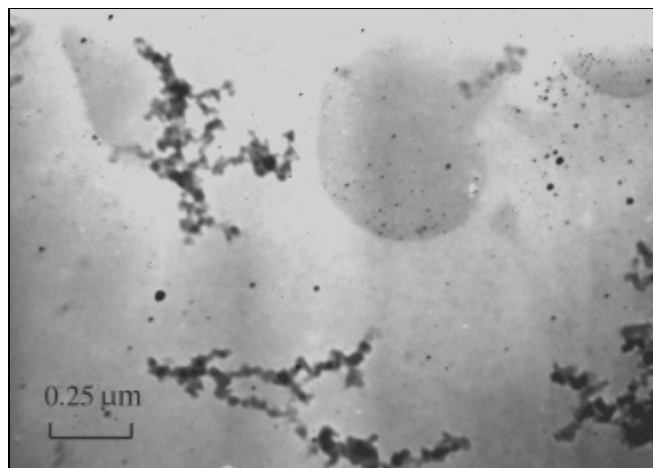


Abb. 6.17: TEM-Aufnahme ausgewählter Rußagglomerate vor der Wechselwirkung mit Wassertropfen.

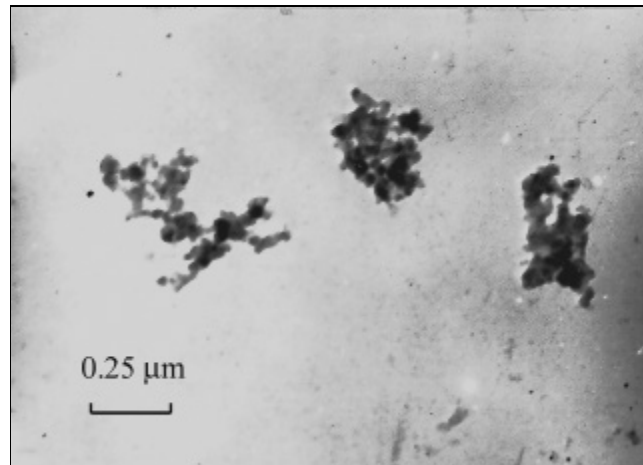


Abb. 6.18: TEM-Aufnahme ausgewählter Rußagglomerate nach der Wechselwirkung mit Wassertropfen.

Betrachtet man die äußere Gestalt der Aggregate nach dem Wechselwirkungsprozess genauer, zeigt sich, daß die Kapillarkräfte, die beim Verdampfen des Tropfens von der hydrophilen Oberfläche wirken, die Bildung von dichten und pseudosymmetrischen Objekten bewirken.

Die beobachteten Wechselwirkungen zwischen Wassertropfen und verschiedenen Rußaerosolen (mit/ohne n-Butanol Behandlung) stellen einen wichtigen Mechanismus für die mikrostrukturellen Umwandlungen von atmosphärischen Rußpartikeln dar. In natürlich vorkommenden Wasserdampf/Tropfen-Systemen wie Wolken oder Nebel sollte die koagulationspezifische Transformation noch stärker ausgeprägt sein, da die Wassertropfen in der Atmosphäre deutlich größer als in den vorliegenden Studien sind.

7 ERGEBNISSE ZUR PHOTOAKUSTISCHEN DETEKTION VON RUBAEROSOLEN

7.1 Vorbemerkungen

Der Betrag des photoakustischen Signals, $|p|$, ist in Gl. (3.29) als Druckanstieg in Pa angegeben. Da das Mikrophonsignal eine dem Druckanstieg proportionale induzierte Spannung darstellt und in den vorliegenden Studien elektronisch aufgezeichnet wird, ergibt sich das meßbare photoakustische Signal, S in V, zu:

$$S = |p| \times s_{mic} \quad \text{Gl. (7.1)}$$

wobei s_{mic} die Mikrofonempfindlichkeit repräsentiert und für das eingesetzte Mikrofon 0.05 V Pa^{-1} beträgt. Unter der Annahme, daß sämtliche durchgeführten Messungen unter nahezu konstanten thermodynamischen Bedingungen (Atmosphärendruck, $20 - 22^\circ\text{C}$) durchgeführt werden, läßt sich das Verhältnis der Wärmekapazitäten für Proben mit konstanter Gaszusammensetzung in die Zellkonstante mit einbeziehen. Der vorwiegende Teil der Messungen wurde mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt; lediglich bei variierenden Wasserdampfsättigungen ändert sich das Verhältnis der Wärmekapazitäten. Diese Änderung wird aber durch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz so kompensiert, daß sich die erweiterte Zellkonstante, R_c , praktisch nicht ändert. Eine ausführliche Beschreibung der Einflüsse von Temperatur, Druck und Feuchtigkeit auf R_c gibt [Cramer 1993]. Der Begriff Zellkonstante kann unter den getroffenen Näherungen weiterhin verwendet werden und für das Meßsignal gilt:

$$S = \alpha_{abs} I_0 s_{mic} R_c \quad \text{Gl. (7.2)}$$

Für die Zellkonstante läßt sich aus Gl. (3.28), Gl. (3.29) und den in [Arnott *et al.* 2000 A] angegebenen Relationen folgende Beziehung angeben:

$$R_c = (\gamma - 1) \frac{Q_f}{f_j} G \frac{l_c}{V_c} \quad \text{Gl. (7.3)}$$

G ist nach Gl. (3.28) eine von der Geometrie der Zelle [GREEN-Funktion, $G_f(r|r)$] und der Einstrahlung, $R(r')$, abhängige, empirisch zu bestimmende Konstante. Die Zellkonstante nimmt mit abnehmender Oberfläche des Resonators, $A_c = V_c l_c^{-1}$, zu und mit zunehmender Halbwertsbreite, $\Delta f = f_j Q_f^{-1}$, ab.

7.2 Weiterentwicklung des photoakustischen Rußsensors

7.2.1 Der Originalaufbau des PASS

Der von PETZOLD und NIESSNER (1996) entwickelte und im Detail beschriebene PASS wurde durch den Austausch der Laserdiode und eine computergestützte Ansteuerung geringfügig modifiziert und ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt.

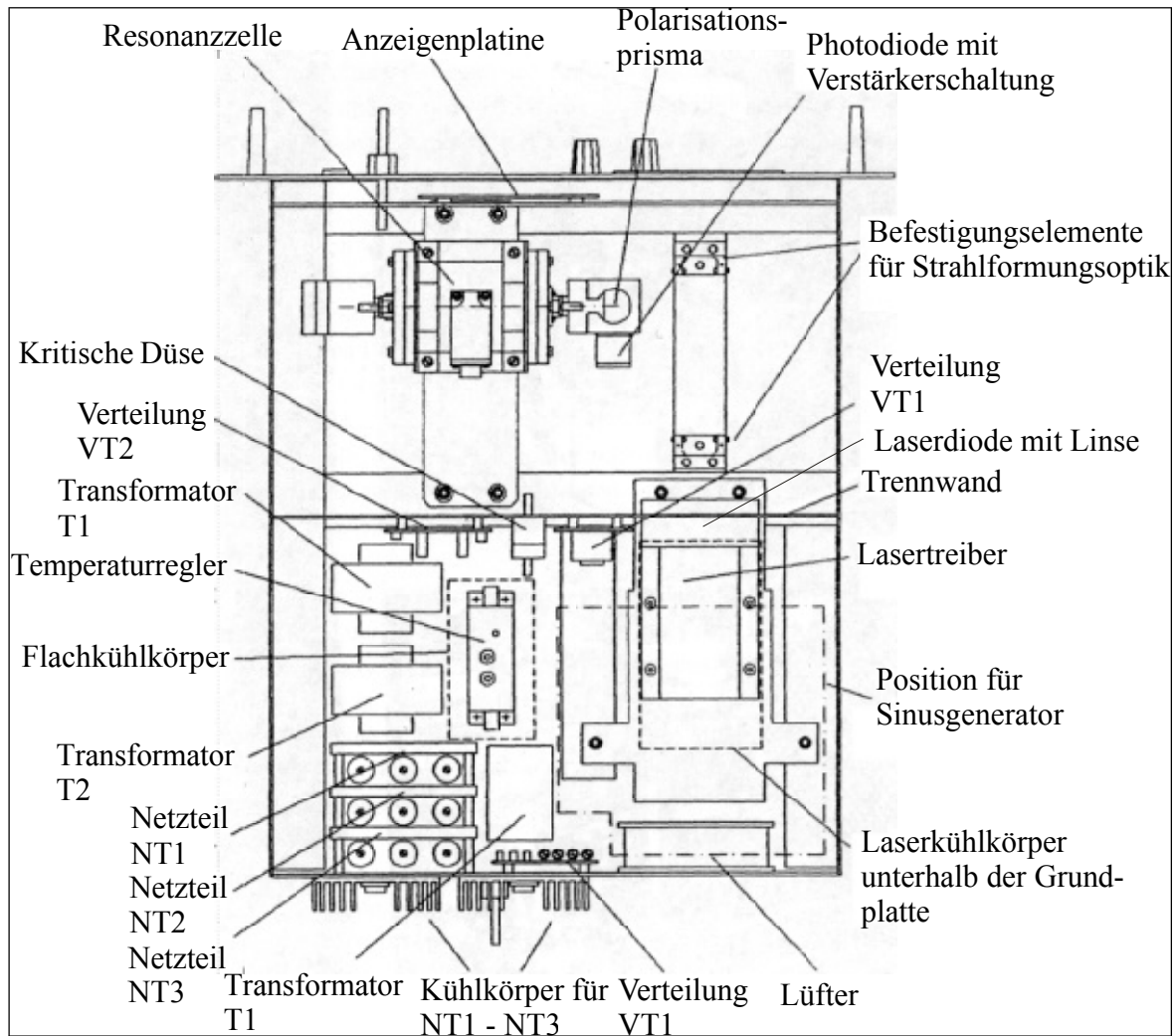


Abb. 7.1: Schematischer Originalaufbau [Petzold 1995].

Der Aufbau des Sensormoduls schließt alle Komponenten ein, die in das 19-zöllige Gehäuse integriert sind. Dazu gehören die Stromversorgung des Diodentreibers und der thermoelektrischen Kühlung, ein Funktionsgenerator zur sinusförmigen Modulation der Laserintensität, eine Photodiode zur Überwachung der Laserleistung sowie Kontroll- und Regelelemente (Frequenzzähler, regelbarer Diodenstrom, Anzeige der Diodentemperatur) für einzelne Bauteile. Details zum Aufbau sind [Nemmer 1994; Petzold 1995] zu entnehmen.

Die einzelnen Parameter der verwendeten Laserdioden sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Aus der geringeren optischen Leistung der SDL-Diode (250 mW) resultiert eine verminderte Empfindlichkeit des Sensors gegenüber Funkengeneratorruß [4.9 gegenüber $8.0 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$] in Verbindung mit einer geringeren Nachweisgrenze (beide im $\mu\text{g m}^{-3}$ -Bereich). Man beachte, daß durch den wellenlängenabhängigen σ_{abs} das Verhältnis der Empfindlichkeiten nicht exakt dem Verhältnis der Leistungen, I_0 , der verwendeten Laserdioden entspricht. Da der PASS jedoch bei Betrieb mit der SONY-Diode bei einer Emissionswellenlänge um 800 nm eine große Querempfindlichkeit zu Wasserdampf aufweist, wurde die SDL-Diode mit einer Emissionswellenlänge von ca. 680 nm bei halber optischer Ausgangsleistung favorisiert [Kotzick und Niessner 1998]. Die Empfindlichkeit der beiden Systeme gegenüber Wasserdampf ist in Abb. 7.2 vergleichend dargestellt.

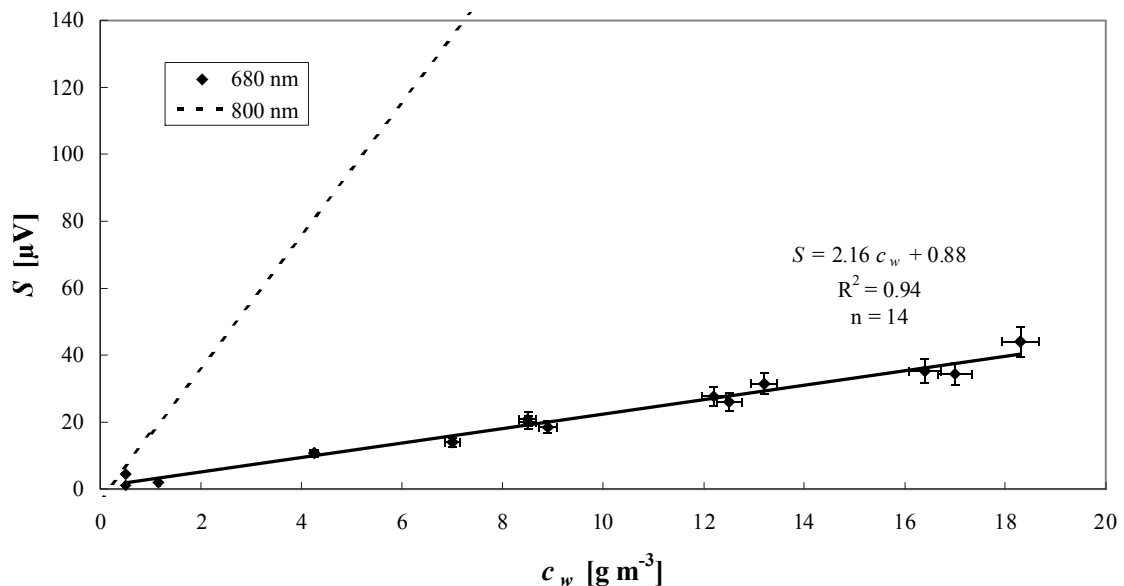


Abb. 7.2: Photoakustisches Signal, S , des Aufbaus mit der azimuthalen Zelle als Funktion des Wasserdampfgehalts, c_w , unter Verwendung der Laserdiode mit einer Emissionswellenlängen von 680 nm. Die Empfindlichkeit des Aufbaus mit der Laserdiode, die bei 800 nm emittiert, ist zum Vergleich gestrichelt aufgetragen.

Aus der abgebildeten Kalibration beider Systeme mit Wasserdampf geht eine Verminderung der Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf um einen Faktor von annähernd 10 hervor. Unter Berücksichtigung der schwächeren Laserleistung folgt daraus eine ca. 5 mal kleinere Querempfindlichkeit des Systems für Wasserdampf. Man beachte, daß die Signalbildung beispielsweise durch atmosphärische Wasserdampfsättigungen nicht vernachlässigbar ist, was weiterführende Maßnahmen bei der Bestimmung von geringen Rußmassenkonzentrationen ($< 1 \mu\text{g m}^{-3}$) erfordert (z.B. Korrektur des Meßsignals bei gleichzeitiger Bestimmung des Wasserdampfgehaltes, vorheriges Trocknen der Probeluft oder die effektive, aber aufwendige Unterdrückung des Signals mit Hilfe des STARK-Effekts [Sauren *et al.* 1991]). Eine

experimentelle Studie basierend auf optoakustischen Messungen zeigt, daß im gesamten sichtbaren Spektrum mit einer Signalbildung durch Wasserdampf zu rechnen ist, wobei der Absorptionskoeffizient zwischen 446 und 694 nm zwischen 1.8 und $52.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ schwankt [Patel und Tam 1981]. Dies schließt die Möglichkeit der Verwendung einer für Ruß spezifischen Emissionswellenlänge praktisch aus.

Der oben beschriebene Sensor wurde im Rahmen dieser Arbeit in einigen Punkten modifiziert, um den Anforderungen an ein kontinuierliches Kontrollgerät für Rußmassenkonzentrationen gerecht zu werden. Neben der zu geringen Empfindlichkeit des Sensors auf BC und der Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf ist auch die Langzeitstabilität des Hintergrundsignals ein wichtiger Aspekt bei der Weiterentwicklung des Sensorsystems. PETZOLD (1995) erwähnte bereits die Problematik eines variierenden Hintergrundsignals, welches zu einer erhöhten Messunsicherheit im gegebenen Zeitrahmen einer Messung führt. In einem Langzeitexperiment mit Funkengeneratorruß läßt sich die starke Varianz des Hintergrundsignals zeigen. Hierzu wurde über einen Zeitraum von 70 Minuten das Hintergrundsignal mit dem in [Kotzick und Niessner 1998] beschriebenen Aufbau in reiner Stickstoffatmosphäre laufend bestimmt. Anschließend wurde Funkengeneratorruß mit einer Massenkonzentration von ca. $20 \mu\text{g m}^{-3}$ etwa 50 Minuten lang in die Zelle eingeleitet und das korrespondierende Meßsignal mit gleicher Frequenz aufgezeichnet. Zuletzt wurde die Zelle wieder mit reinem Stickstoff gespült und die erhaltenen Hintergrundsignalwerte wurden mit den anfänglichen verglichen. Im Laufe einer jeden Messung, die knapp 4 Minuten in Anspruch nimmt, wurde die Modulationsfrequenz variiert und das Mikrophonsignal mit Hilfe des *Lock-in*-Verstärkers aufgezeichnet. Die erhaltene Amplitudenfunktion wurde mit einer LORENTZ-Funktion angepasst und die unter Zuhilfenahme des LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus erhaltenen Werte für die Resonanzfrequenz und die Signalstärke wurden mit einem PC tabelliert. Diese Methode der Signalaufzeichnung wurde in [Petzold 1995] ausführlich beschrieben und soll hier nicht weiter erläutert werden, da sie im zentralen Teil dieser Arbeit nicht zum Einsatz kam. Abb. 7.3 zeigt den zeitlichen Verlauf des photoakustischen Signals.

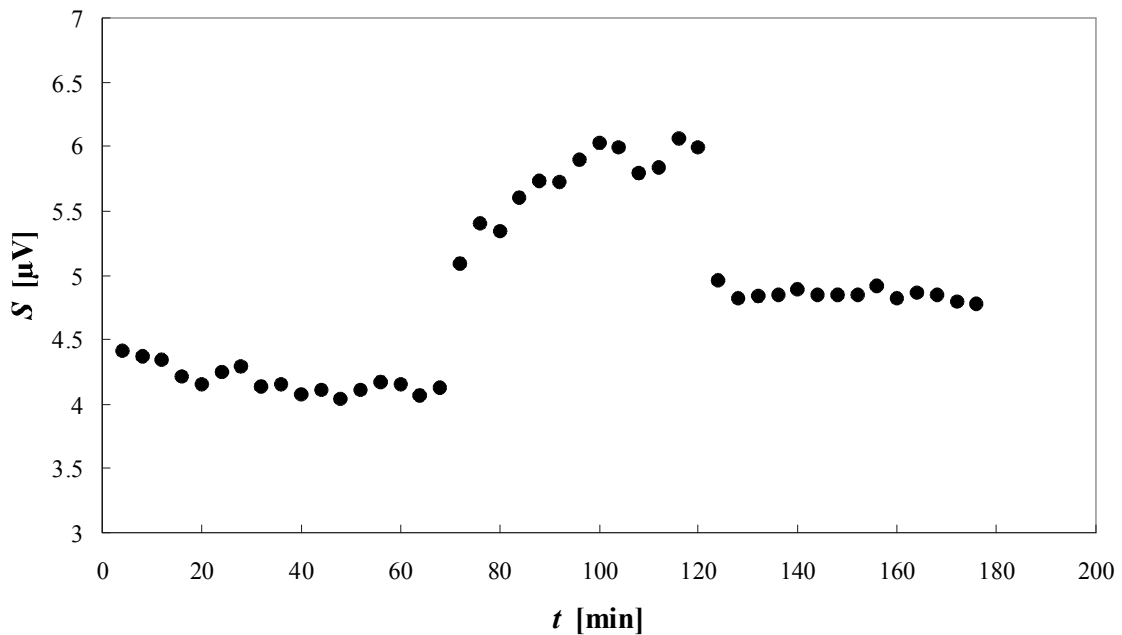


Abb. 7.3: Zeitabhängige Stabilität des Hintergrundsignals, S , unter Verwendung der azimuthalen Zelle vor ($t < 70$ min) und nach ($t > 120$ min) der Einleitung von Funkengeneratorruß.

Aus obiger Abbildung geht deutlich hervor, daß das Hintergrundsignal zeitlich inkonstant ist. Es wird angenommen, daß die Ursache dafür in der mechanischen Dejustierung des Strahlengangs liegt. Ein *Memory*-Effekt durch Totvolumina innerhalb der Zelle kann ausgeschlossen werden, da das erhöhte Hintergrundsignal auch nach längerer Spülzeit nicht mehr auf seinen ursprünglichen Wert zurückkehrt. Auch Versuche mit variierenden Konzentrationen an Funkengeneratorruß und mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten konnten darüber hinaus keine Beeinflussung des oben angesprochenen Verhaltens im beschriebenen zeitlichen Rahmen zeigen. Auf Grund dieser Erkenntnisse erscheint eine Optimierung der optischen Bauteile des Sensors unbedingt erforderlich und wird in 7.2.3 diskutiert.

7.2.2 Neudesign der photoakustischen Resonanzzelle

Die Möglichkeiten, die Empfindlichkeit eines photoakustischen Sensors zu steigern, ergeben sich aus Gl. (7.2). Eine Empfindlichkeitssteigerung kann durch die direkte Proportionalität des photoakustischen Signals und der Strahlungsintensität des Lasers, I_0 , durch Verwendung eines Lasers mit hoher Leistung erreicht werden und ist durch die kommerzielle Verfügbarkeit, Rentabilität und den Einsatzbereich limitiert.

Die angestrebte Nachweisgrenze für atmosphärische Rußpartikel sollte in der Größenordnung von $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ BC liegen. Geht man vereinfachend gemäß Tab. 2.1 von einem mittleren Massenabsorptionskoeffizienten von $\sigma_{abs} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aus, so folgt für die nachzuweisende Absorption ein Wert von $\alpha = 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. Legt man zusätzlich ein elektronisches Rauschen von etwa 200 nV zu Grunde, so ergibt sich gemäß Gl. (7.2) mit $I_0 = 0.25 \text{ W}$ und $s_{mic} = 5 \times 10^{-2} \text{ V}$

Pa^{-1} eine geforderte Zellkonstante von $R_c = 16 \text{ Pa m W}^{-1}$. Man beachte, daß die gewünschte Nachweisgrenze mit der azimuthalen Zelle mit $R_c = 1.3 \text{ Pa m W}^{-1}$ nur bei Verwendung eines Lasers mit einer Leistung von mindestens 3 W erreichbar wäre, wenn man die in [Petzold 1995] beschriebenen Vorteile der Doppelmikrofonkonfiguration und der mathematischen Auswertalgorithmik zur Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht mit in die Berechnungen einbezieht. Im zeitlichen Rahmen der durchgeführten Studien kam jedoch aus Kostengründen und im Sinne der geforderten Mobilität fast ausschließlich eine Laserdiode mit einer Leistung von 250 mW bei einer Emissionswellenlänge von 680 nm zum Einsatz. Dies erforderte das Neudesign der Resonanzzelle, um die gewünschte Empfindlichkeit zu erhalten.

Die bisher verwendete photoakustische Messzelle mit azimuthaler Resonanz besitzt bei einem Qualitätsfaktor von etwa 300 eine Oberfläche von $A_c = \pi r_c^2 \approx 38.5 \text{ cm}^2$, mit $r_c = 3.5 \text{ cm}$, und soll als Basis der Berechnungen dienen. Für analytische Zwecke werden heute vorwiegend photoakustische Zellen mit longitudinaler Resonanzmode eingesetzt, da sie bei moderaten Qualitätsfaktoren ($10 < Q_f < 50$) erheblich kleinere Oberflächen besitzen [Kato 1994; Miklos *et al.* 1998], was eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung zur Folge hat. Von entscheidender Bedeutung bei der Auslegung eines Resonators ist die Divergenz des Diodenlaserstrahls, die neben der Halbwertsbreite des Meßsignals die minimale Zelloberfläche limitiert. Ist der Resonator zu klein dimensioniert, so wird die eingestrahlte, teilweise gestreute Strahlung von den Zellwänden absorbiert oder reflektiert, was zu einem erhöhten Hintergrundsignal führt. Geht man exemplarisch von einem Resonator mit einem praktikablen Durchmesser von 1 cm aus, so verringert sich A_c um einen Faktor von 50. Bei der zu erwartenden Verringerung des Qualitätsfaktors um das Zehnfache ist die Länge des Resonators so zu dimensionieren, daß die Resonanzfrequenz etwa halb so groß wie die der azimuthalen Zelle ist, um den Anforderungen Genüge zu tun. Setzt man in Gl. (3.32) für die erste longitudinale Resonanz, $n_z = 1$ und $\alpha_{mn} = 0$, so ergibt sich bei einer Resonanzfrequenz von 4 kHz eine Resonatorlänge von 4 cm.

Den Berechnungen zur Folge wurde ein Resonator aus Quarzglas mit einer Länge von 4 cm und einem inneren Durchmesser von 0.9 cm (außen: 1.0 cm) mit Hilfe einer Gummihalte- rung in die im Anhang skizzierte Resonanzzelle integriert. Durch eine mehr als zehnfache Resonatorkonstante sollte eine Absorption von 10^{-6} m^{-1} nachweisbar sein.

7.2.3 Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR) bestimmt die Nachweisstärke des entwickelten Sensorsystems. Daher ist neben der zu maximierenden Signalstärke auch die Minimierung des Hintergrundsignals von entscheidender Bedeutung. Letztere erfordert bei voller, mit der Resonanzfrequenz modulierter Laserleistung und bei Abwesenheit möglicher absorbierender Analyten eine exakte mechanische Justierung der verwendeten optischen Komponenten, da das Hintergrundsignal vorwiegend durch gestreutes Laserlicht hervorgerufen wird. Dieses erzeugt nach Absorption durch die Resonatorwände oder gar des Mikrophons selbst ein hohes Störsignal. Basierend auf dem eingeschränkten Platzangebot

innerhalb des 19"-Sensorgehäuses wurden die optischen Bauteile (Linse, Spiegel) ausgewählt. Es standen drei verschiedene Kollimatorlinsen zur Verfügung, die kommerziell von den Firmen SPINDLER & HOYER, THORLABS und OEC für einen Wellenlängenbereich von 600 - 825 nm angeboten werden. Mit dem menschlichen Auge ist bereits beim Vergleich aller drei Linsen deutlich zu erkennen, daß die Linse des erstgenannten Herstellers die günstigsten Strahlungsformigenschaften aufweist, da der Strahl der verwendeten Laserdiode mit dieser Linse weniger Divergenz aufwies als dies bei Verwendung der beiden anderen Kollimatoroptiken der Fall war.

Die durch die Abmessungen des Sensorgehäuses vorgegebene mögliche Entfernung des Resonators von der Laserdiode liegt zwischen 8 und >100 cm (die obere Grenze kann durch den Einsatz von Spiegeln fast beliebig erhöht werden). Der Lasertreiber und die Diode inklusive Kollimationsoptik wurden auf einer optischen Bank aus Gußeisen außerhalb des Sensors montiert, und der Abstand der photoakustischen Resonanzzelle von der Linse wurde über den genannten Bereich variiert. Das korrespondierende Hintergrundsignal für reinen Stickstoff wurde in Abhängigkeit von der fokalen Länge des Laserstrahls experimentell nach dem manuellen Auffinden der Resonanzfrequenz durch Variation der Modulationsfrequenz bestimmt. Die Resonanzfrequenz entspricht der Modulationsfrequenz bei der die höchste Signalamplitude detektiert wird. Durch den Abstand der Kollimatorlinse von der Laserdiode kann der elektromagnetische Strahl auf die gewünschte Entfernung fokussiert werden. Das minimale detektierte Hintergrundsignal ergab sich bei einem Abstand von 60 cm zu $0.9 \mu\text{V}$ mit einer Standardabweichung von $\sim 0.1 \mu\text{V}$ bei einer Integrationszeit des *Lock-In*-Verstärkers von 1 s. Bereits bei einer Änderung des Abstandes um 5 cm erhöhen sich das Hintergrundsignal und dessen Standardabweichung um mehr als 0.3 bzw. $0.1 \mu\text{V}$. Man beachte, daß die Standardabweichung des Hintergrundsignals um einen Faktor von mehr als 5 ansteigt, wenn die Resonanzzelle und der Diodentreiber auf der gleichen optischen Bank montiert sind. Es ist daher unbedingt darauf zu achten, daß die Meßzelle und der verwendete Diodentreiber elektronisch und schwingungsentkoppelt montiert sind, um das SNR minimal zu halten. Die Verwirklichung der optimierten fokalen Länge der Lichtquelle innerhalb des Sensors erfolgt durch den Einsatz von zwei Spiegeln (siehe Abb. 5.8). Größte Sorgfalt ist bei der Ausrichtung und Fixierung der Spiegel angebracht, da bereits kleinste Dejustierungen zu deutlich erhöhten Hintergrundwerten führen. Der finale Aufbau ist gegen äußere mechanische Einwirkungen derartig stabil, daß in einem Zeitraum von mehreren Wochen keine Veränderung des Hintergrundsignals beobachtet werden konnte. Auf weitere Linsen und eine Strahlrückführung durch einen Spiegel hinter der Resonanzzelle analog dem Originalaufbau wurde zur Steigerung der mechanischen Stabilität des Aufbaus verzichtet, da keine signifikante Signalerhöhung durch deren Verwendung beobachtet werden konnte (siehe Abb. 7.9). Das absolute Hintergrundsignal erhöht sich innerhalb des Sensors gegenüber dem externen Aufbau durch elektronisches Rauschen und akustischen Lärm auf $1.5 \mu\text{V}$. Dieser Anstieg hat jedoch keinen negativen Einfluß auf die Bestimmungsmethode, da die Standardabweichung dieses Signals im Bereich des zuvor ermittelten Rauschens liegt und über lange Zeit stabil bleibt (siehe Abb. 7.4), womit der in 7.2.1 angesprochenen Problematik begegnet wird.

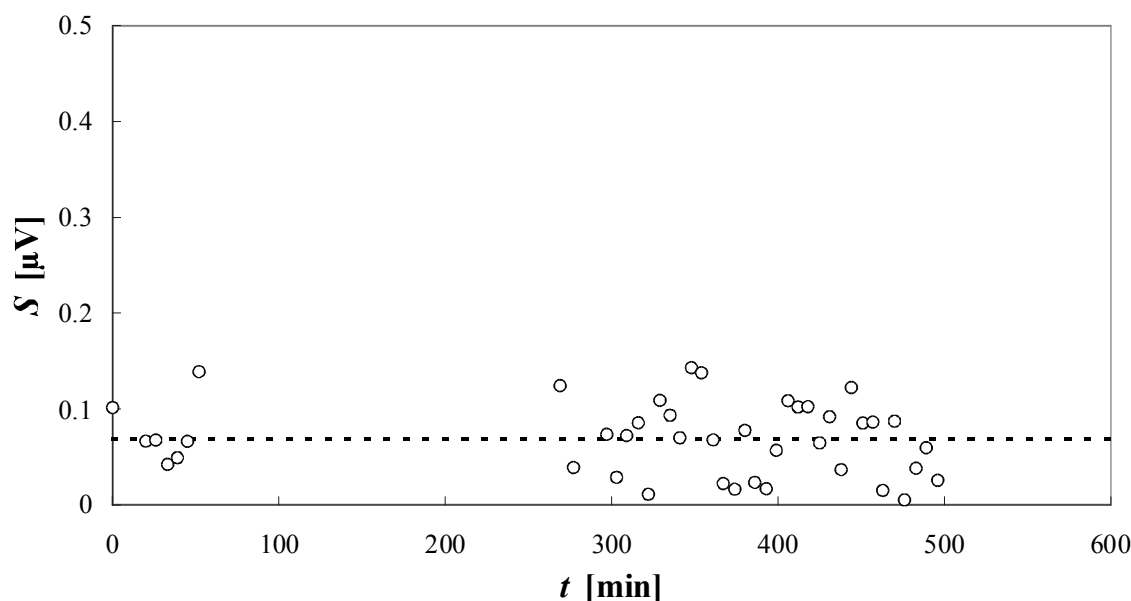


Abb. 7.4: Hintergrundrauschen, S , als Funktion der Zeit, t , mit dem modifizierten Aufbau. Die durchgezogene Linie repräsentiert den mittleren Hintergrundwert zur Verdeutlichung der Schwankungsbreite des Hintergrundrauschens.

Einen meßbaren Einfluß auf das Rauschen stellt ferner der durch den Gasfluß verursachte Lärm dar. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Volumenströme über das Nadelventil eingestellt und die korrespondierende Signalstärke bei Abwesenheit eines absorbierenden Analyten aufgezeichnet. Bei Flüssen bis zu $Q_{flow} = 0.5 \text{ l min}^{-1}$ ist kein signifikanter Anstieg des Hintergrundsignals bemerkbar. Erst bei höheren Volumenströmen steigt der Hintergrundlärm stark an (um $0.2 \mu\text{V}$ bei $Q_{flow} = 0.75 \text{ l min}^{-1}$ und um $0.6 \mu\text{V}$ bei $Q_{flow} = 1 \text{ l min}^{-1}$). Über einen Zeitraum von ca. 10 Stunden wurde reiner Stickstoff durch den Sensor geleitet und das Hintergrundsignal durch Differenzmessung (siehe Abb. 5.9) mit einer Integrationszeit von 3 s bestimmt und in Abb. 7.4 gegen die Zeit aufgetragen. Durch diese Meßmethodik wird das resultierende Signal vom konstanten Hintergrundlärm bereinigt. Aus dem Differenzsignal ergibt sich direkt das Rauschen, welches im Mittel aller $n = 42$ Messungen $0.07 \mu\text{V}$ mit einer Standardabweichung von $0.04 \mu\text{V}$ beträgt. Für die in Abb. 7.9 dargestellte Kalibration mit Funkengeneratorruß folgt aus dieser Meßunsicherheit eine Nachweisgrenze von $\sim 0.42 \mu\text{g m}^{-3}$ und für atmosphärischen Ruß (siehe Abb. 7.20) eine Nachweisgrenze von $0.10 \mu\text{g m}^{-3}$.

7.2.4 Modifizierungen der elektronischen Bauteile

Die Empfindlichkeit eines photoakustischen Sensors kann durch die Verwendung eines Funktionsgenerators gesteigert werden, der an Stelle der bisher verwendeten sinusförmigen Modulation eine Rechteckfunktion liefert. Dies begründet sich darin, daß ein höherer Anteil an Photonen ($\sim 4/\pi$) während der Anregungsdauer zur Verfügung steht. Daher wurde ein

Rechteckfunktionsgeneratorchip in den Aufbau integriert, der über den analogen Ausgang des *Lock-In*-Verstärkers kontrolliert werden kann.

Da auch emissionsnahe Rußbestimmungen mit der Meßmethode durchgeführt werden sollen, ist eine erhöhte Lärmunempfindlichkeit gegen Trittschall wünschenswert. Eine Option zur Rußmessung bei hohem äußeren Schalldruckpegel wird durch den Einsatz eines zweiten baugleichen Resonators erreicht. Sofern die Mikrophone beider Resonatoren vom gleichen äußeren Störfaktor beeinträchtigt werden, kann dieser durch eine Differenzmessung eliminiert werden. Aufgrund der infinitesimal unterschiedlichen Charakteristika beider eingesetzter Resonatoren und Mikrophone, folgte eine Erhöhung des Hintergrundrauschens um einen Faktor von ~ 2.5 , was eine Verschlechterung der Nachweisgrenze mit sich bringt. Diese Option der Messung sollte daher nur bei enormen äußeren Schalleinwirkungen wahrgenommen werden, wie beispielsweise beim Einsatz des Sensors an einem Motorenprüfstand.

In einem Laborexperiment wurde der Sensor testweise mit einer alternativen Laserdiode betrieben. Die Diode (HPD-1110-TO3-TEC-MPD-TH-78002) mit einer Emissionswellenlänge von 800 nm und einer maximalen Leistung von 1.1 W wurde mit dem vorhandenen Laserdiodentreiber geregelt. Man beachte, daß in diesem Zusammenhang eine TTL-Modulation notwendig ist, da die analoge Modulationsspannung von 5 V nicht für die Versorgung der Diode ausreicht. Darüber hinaus beträgt die maximale Leistung dieser Diode in dieser Konfiguration lediglich ~ 500 mW, da der Diodentreiber keine höhere Leistung erbringen kann. Die Empfindlichkeit des Sensors kann durch den Einsatz der leistungsstärkeren Diode erwartungsgemäß erhöht werden. Die Empfindlichkeit des PASS mit der HPD-Diode auf Funkengeneratorruß wurde experimentell zu $0.54 \pm 0.09 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ ($n = 7$) bestimmt. Die Nachweisgrenze des PASS verschlechtert sich jedoch bei Verwendung dieses Diodenlasers, da der Diodentreiber bei höherer Leistung deutlich mehr Lärm verursacht und damit die Meßgenauigkeit negativ beeinflusst. Einer zweifachen Signalverstärkung steht ein mehr als viermal höheres Rauschen gegenüber, so daß im Rahmen der durchgeführten Messungen lediglich die SDL-Diode zum Einsatz kam. (Eine mögliche Leistungssteigerung könnte der Einsatz eines alternativen Diodentreibers - z.B. PROFILE ITC 133 - mit sich bringen. Die in der vorliegenden Arbeit erreichte Nachweisgrenze für atmosphärischen Kohlenstoff kann jedoch als hinreichend beurteilt werden, weshalb auf den Erwerb und Einbau eines weiteren Diodentreibers verzichtet wurde.)

7.3 Charakterisierung des PASS

7.3.1 Bestimmung der Zellkonstanten durch Wasserdampfkalibration

Die photoakustische Bestimmung von Massenkonzentrationen eines Analyten hängt gemäß Gl. (3.22) und Gl. (3.29) direkt vom Massenabsorptionskoeffizienten, σ_{abs} , ab. Die Massenkonzentration eines jeweiligen Analyten lässt sich nur dann direkt bestimmen, wenn das entsprechende Sensorsystem mit diesem kalibriert wurde oder die Resonatorkonstante, R_{cell} , und σ_{abs} bekannt sind. Da die Literaturwerte von σ_{abs} für verschiedene Arten des BC erheb-

lich schwanken (siehe Tab. 2.1) und σ_{abs} wellenlängenabhängig ist [Adams *et al.* 1976; Japar und Killinger 1979; Bohren und Huffman 1983; Brunn *et al.* 1988], wurde die Resonator-konstante der verwendeten Zelle durch ein Kalibrationsexperiment bestimmt. Dies eröffnet ferner die Möglichkeit, bei bekannter Massenkonzentration eines beliebigen, nachweisbaren Analyten, dessen Massenabsorptionskoeffizienten experimentell zu bestimmen.

Zur Kalibration der Resonanzzelle, bzw. des Resonators wurde Wasserdampf gewählt, da Wasserdampf einfach herzustellen ist und die Absorptionskoeffizienten von Wasserdampf bei praktisch allen verfügbaren Laseremissionswellenlängen bekannt sind. Die photoakustische Wasserdampfbestimmung wurde bereits in [Bozoki *et al.* 1999] detailliert beschrieben. Auf Grund der relativ geringen Empfindlichkeit des Systems für Wasserdampf (siehe 7.3.3), wurde anstatt des im PASS fest installierten Diodenlasers ein *External Cavity Laser* (SACHER LASERTECHNIK MARBURG) für die Kalibrierung benutzt [Sneider *et al.* 1998]. Dieser Laser ist in einem Emissionsbereich von 1.43 bis 1.47 μm durchstimmbare. Die Wellenlänge wurde permanent mit einem Wavemeter (BURLEIGH WA-2500) kontrolliert. Abb. 7.5 zeigt das mit Hilfe der HITRAN-Datenbank [Rothman *et al.* 1998] errechnete Absorptionsspektrum von Wasserdampf im ausgewählten Bereich.

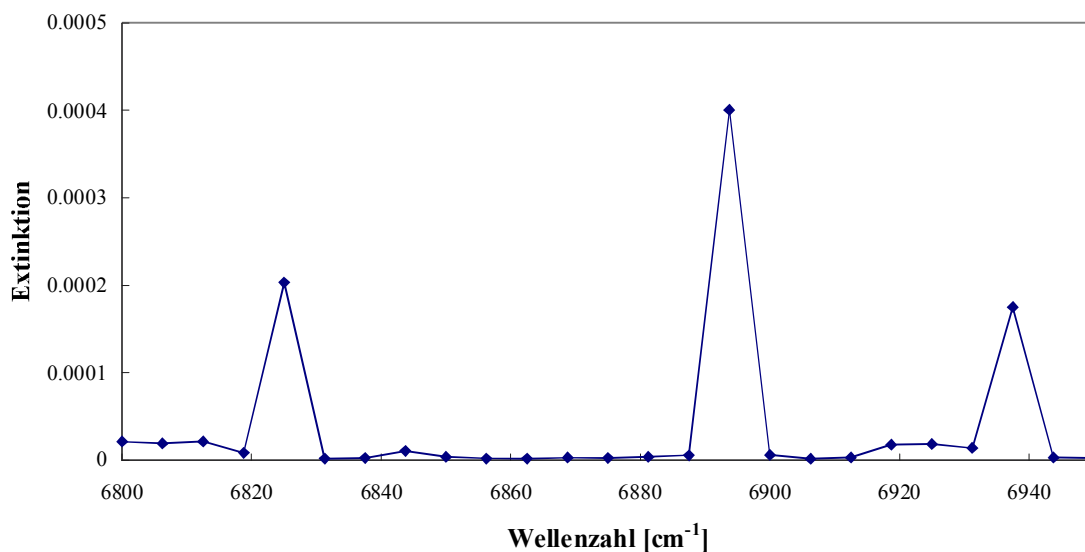


Abb. 7.5: Basierend auf der HITRAN-Datenbank berechnete Extinktion von Wasserdampf im ausgewählten Wellenzahlenbereich.

Aus dem in Abb. 7.5 dargestellten Spektrum wurde das Absorptionsmaximum bei 6893.8 cm^{-1} gewählt, und die Emissionswellenlänge des Lasers wurde dementsprechend angepasst. Die Wasserdampfkonzentration wurde permanent, direkt vor und direkt nach der Zelle, gemessen (mit einem Totvolumen zwischen der Zelle und den Meßfühlern von weniger als 10

ml). Ein Meßgerät zur Bestimmung der optischen Strahlleistung (MOLECTRON Power Max 5200) wurde eingesetzt, um die Leistung des Lasers aufzuzeichnen. Die für die Wasserdampfabsorption zur Verfügung stehende Laserleistung betrug im Mittel 1.8 ± 0.1 mW. Die Resonanzfrequenz, f_j , wurde zuerst manuell durch Variation der Anregungsfrequenz grob bestimmt. Da auch das Hintergrundsignal im Bereich der Resonanzfrequenz am höchsten ist, läßt sich diese Bestimmung auch ohne Wasserdampf durchführen. Im zweiten Schritt wurde bei konstanter Modulationsfrequenz das wellenlängenabhängige Maximum der Wasserdampfabsorption durch Variation der Emissionswellenlänge des Lasers bestimmt. Dies diente der Überprüfung des aus der Datenbank errechneten Absorptionsmaximums und der Ungenauigkeiten der von den verwendeten Messgeräten gelieferten Daten. Das ermittelte Absorptionsmaximum lag wie in Abb. 7.6 gezeigt bei einer Emissionswellenlänge von 6923.7 cm^{-1} .

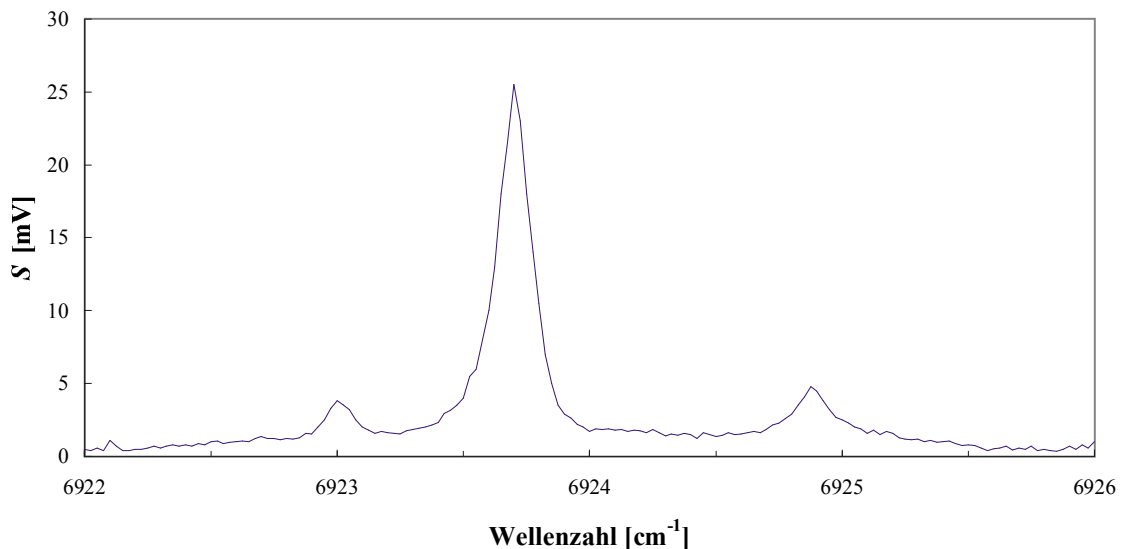


Abb. 7.6: Experimentell bestimmtes Wasserdampfspektrum: Verlauf des photoakustischen Signals, S , in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge in Wellenzahlen.

Die Abweichung vom berechneten Absorptionsmaximum um 29.9 cm^{-1} folgt vor allem aus der Ungenauigkeit der Wellenlängenmessung mit dem verwendeten Instrument, welches durch Dejustierung nachweislich eine Nullpunktverschiebung vorweist. Anschließend wurde die Resonanzfrequenz bei dieser Anregungswellenlänge für verschiedene Wasserdampfkonzentrationen ermittelt.

Eine Problematik der Wasserdampfbestimmung besteht in der permanenten Fluktuation des Wasserdampfgehalts des Probegases, die durch die verwendete Generierungsmethode begründet ist (Temperaturschwankungen, Strömungsunterschiede, Volumenunterschiede des Wasservorratvolumens usw.). Die in Abb. 7.12 dargestellte lineare Abhängigkeit der Reso-

nanzfrequenz von der Wasserdampfkonzentration im Resonator erlaubt es, eine Korrektur für die experimentell bestimmte Resonanzfrequenz vorzunehmen, sofern sich die Wasserdampfkonzentration im Rahmen einer Kalibrationsmessung geringfügig ändert. Näherungsweise wird das Resonanzprofil (detektiertes Signal als Funktion der Modulationsfrequenz) als GAUß-Funktion betrachtet, deren Maximum bei der korrigierten Resonanzfrequenz, f_j^* , liegt. In die Berechnung der Funktion gehen ausschließlich experimentell bestimmte Werte ein (die Halbwertsbreite der Funktion folgt aus dem Qualitätsfaktor, $Q_f = 19 \pm 1$, der aus $n = 12$ gemessenen Resonanzprofilen bestimmt wurde). Die Signalamplituden, gemittelt über eine Meßdauer von 60 Sekunden (1 Hz Messfrequenz), wurden dementsprechend kalkulatorisch korrigiert und in Tabelle 7.1 aufgetragen. Aus der Empfindlichkeit S/c_w des Sensors bei gemessener Laserleistung und bekannter Mikrofonempfindlichkeit ($s_{mic} = 0.05 \text{ V Pa}^{-1}$ laut Herstellerangaben) lässt sich gemäß Gleichung (7.2) unter Zuhilfenahme der aus der HITRAN-Datenbank gewonnenen Absorptionskoeffizienten und der gemessenen Wasserdampfkonzentrationen die Zellkonstante berechnen. Unter Zuhilfenahme der in Tab. 7.1 angegebenen experimentell bestimmten Parameter wurde die Zellkonstante zu $R_{cell} = 17.0 \text{ Pa m W}^{-1}$ bestimmt, wobei der Fehler auf $\pm 5 \%$ geschätzt wird. Damit liegt die Zellkonstante deutlich höher als in vorangegangenen Studien mit 1.3 Pa m W^{-1} [Petzold 1995] bzw. 12.8 Pa m W^{-1} [Arnott *et al.* 1999] und erfüllt die in 7.2.2 gestellten Anforderungen.

Tab. 7.1: In die Berechnung der Zellkonstante eingehende Parameter. Die Wasserdampfkonzentration, c_w , die Resonanzfrequenz, f_j , und das Signal, S , wurden experimentell bestimmt. Die korrigierte Resonanzfrequenz, f_j^* , die Halbwertsbreite, w , und die korrigierte Signalstärke, S^* , wurden unter der vereinfachten Annahme einer GAUßförmigen Signalbreite berechnet.

c_w [% vol.]	c_w [g m ⁻³]	f_j [Hz]	f_j^* [Hz]	$\alpha_{abs}(\lambda^{-1} = 6923.7 \text{ cm}^{-1})$ [10 ⁻⁴ cm ⁻¹]	S [μV]	S^* [μV]	w [cm ⁻¹]
0.56	4.2	3814	3775	2.1	23.0	23.9	0.12
0.63	4.8	3814	3775	2.4	24.9	25.9	0.12
1.28	9.7	3861	3793	4.7	65.3	72.9	0.14
1.57	11.9	3869	3801	5.8	79.1	883	0.14

Der im experimentellen Teil dieser Arbeit detailliert beschriebene Aufbau des PASS wurde verwendet, um ein Spektrum von Wasserdampf in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz aufzuzeichnen. Hierzu wurde der programmgesteuerte Meßzyklus dahingehend modifiziert, daß die Resonanzfrequenz nicht vor der Messung bestimmt, sondern in einem Bereich von 3618 bis 4144 Hz kontinuierlich in Abständen von ~ 3 Hz variiert wurde. Die erhaltene Signalstärke ist nicht hintergrundbereinigt und korrespondiert mit einer relativen Luftfeuchte von 73 % bei einer Umgebungstemperatur von 22°C. Das in Abb. 7.7 dargestellte Spektrum zeigt die Signalstärke als Funktion der Modulationsfrequenz.

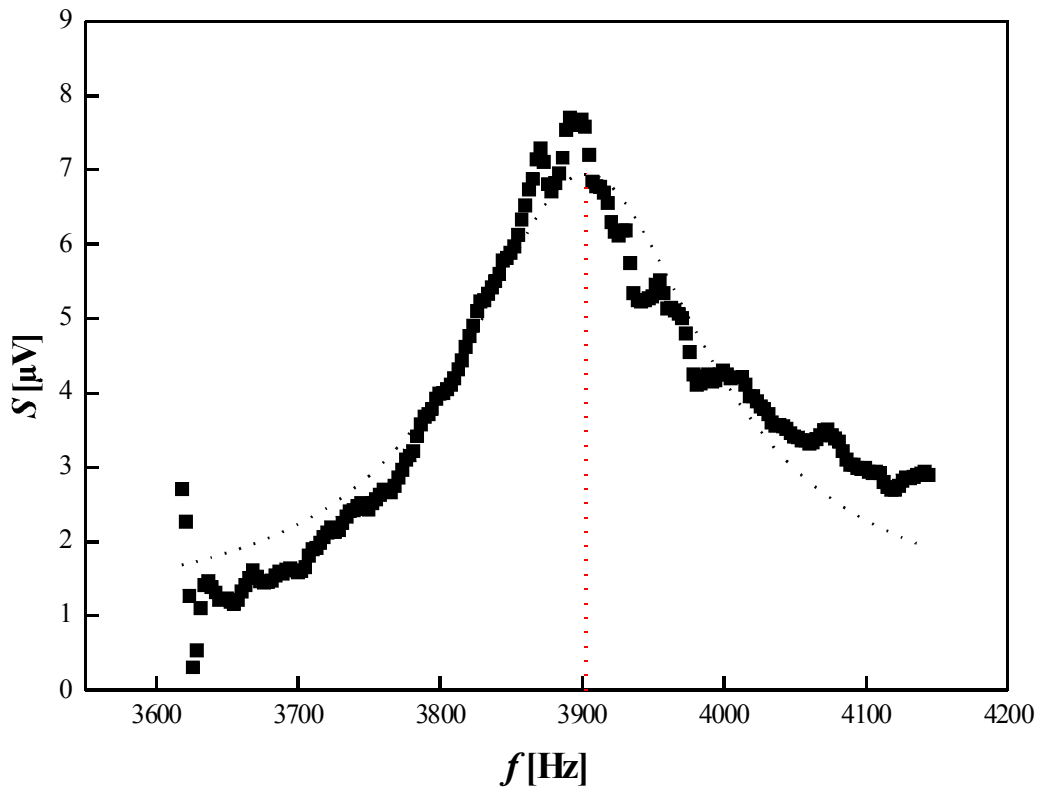


Abb. 7.7: Die Abhängigkeit des photoakustischen Signals, S , von der Modulationsfrequenz, f , bei einer relativen Luftfeuchte von 73%. Die gestrichelte Linie stellt einen LORENTZ-Fit zur Bestimmung der an der Resonanzfrequenz, f_j , eingezeichneten maximalen Amplitude dar.

Die experimentellen Daten wurden mit Hilfe einer LORENTZ-Funktion (als gepunktete Funktion in der Abbildung aufgetragen) beschrieben. Daraus ergibt sich für die Resonanzfrequenz ein Wert von $f_j = 3902 \pm 2$ Hz und für den Qualitätsfaktor ein Wert von $Q_f = 18.7 \pm 1.0$ bei einer Halbwertsbreite von 209 ± 11 Hz.

Die elektronische Signalphase als Funktion der Modulationsfrequenz ist in Abb. 7.8 aufgetragen.

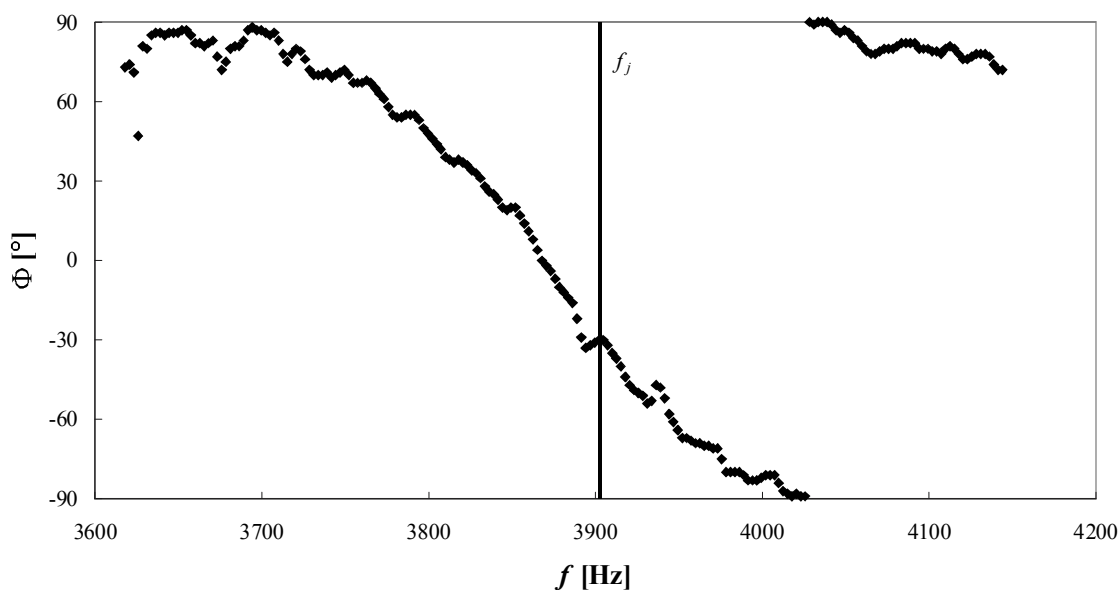


Abb. 7.8: Die elektronische Signalphase, Φ , in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz, f . Die gestrichelte Linie stellt die Resonanzfrequenz, f_j , dar.

Die gestrichelte Linie stellt die Resonanzfrequenz dar, die mit einer Signalphase von -30° korrespondiert. Im Rahmen der Unsicherheit von f_j mit ± 2 Hz folgt für die Signalphase eine Unsicherheit von weniger als 1° . Der in 5.3.2 beschriebene Meßablauf, bei dem zuerst das Gesamtsignal und anschließend das Hintergrundsignal bestimmt wird, kam im Rahmen dieser Arbeit nur dann zur Auswertung, wenn die Phasendifferenz zwischen den beiden Bestimmungen im Bereich von maximal 2 % lagen. Mit Ausnahme der Wasserdampfkalibration in 7.3.3 war dies in mehr als 99 % aller durchgeführten Messungen der Fall. Die Meßwerte, die dieser Anforderung nicht genügten, wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

7.3.2 Kalibrierung des PASS mit Funkgeneratorruß

Der PASS wurde mit verschiedenen Konzentrationen von Funkgeneratorruß kalibriert und die Empfindlichkeit des Systems mit dem vorherigen Aufbau verglichen. Abb. 7.9 zeigt das photoakustische Signal, S , in Abhängigkeit von der Massenkonzentration des künstlich erzeugten Rußaerosols, c_{soot} . Als Referenzmethode diente die coulometrische Kohlenstoffbestimmung (siehe). Jeder Datenpunkt wurde $m = 3$ mal bestimmt.

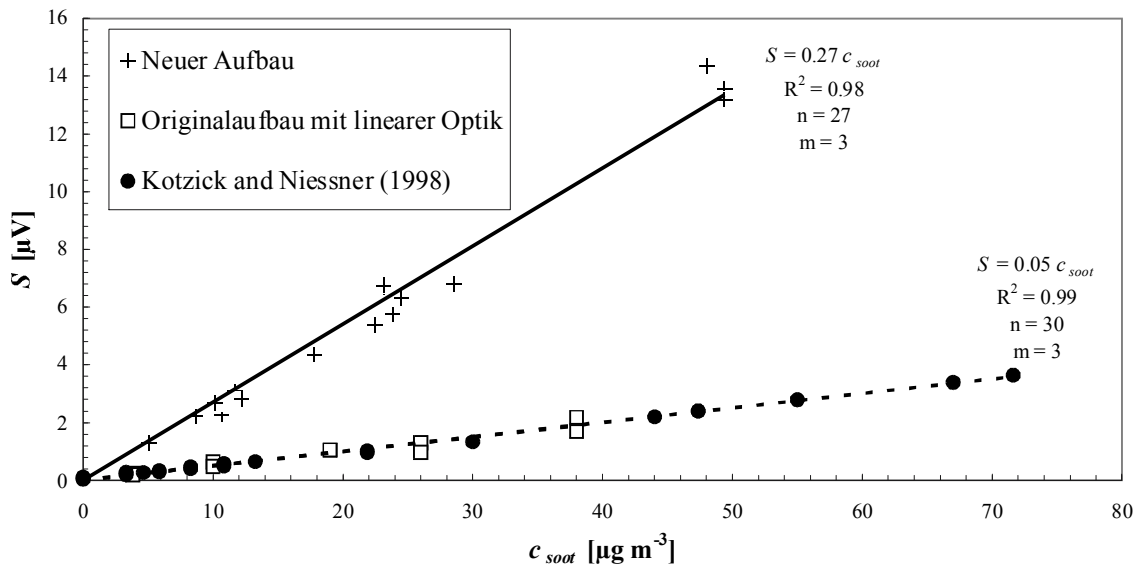


Abb. 7.9: Kalibration des modifizierten Aufbaus mit longitudinaler Resonanzzelle (durchgezogene Linie) im Vergleich zu dem Aufbau mit azimuthaler Resonanzzelle (gestrichelte Linie) mit Funkengeneratorruß, c_{soot} .

Der von KOTZICK und NIESSNER (1998) kalibrierte Aufbau des PASS mit azimuthaler Resonanzzelle wurde geringfügig modifiziert, indem der gewinkelte Strahlengang linearisiert und der Spiegel zur Strahlrückführung entfernt wurde, um eine höhere mechanische Stabilität und damit geringere Hintergrundsignalschwankungen zu erreichen. Hierfür wurden Laser, Zelle und Kollimatorlinse neu ausgerichtet und linear angeordnet. Die fokale Länge des Laserstrahls betrug in diesem Experiment lediglich 15 cm. Wie aus obiger Kalibration mit einem Standardfehler von 2 % hervorgeht, konnten die früheren Ergebnisse trotz der Modifikationen sehr gut reproduziert werden. Die Empfindlichkeit des neuen Aufbaus, der die longitudinale Resonanzzelle enthält, ist mit $0.27 \pm 0.01 \mu\text{V pro } \mu\text{g m}^{-3}$ Funkengeneratorruß um einen Faktor von mehr als 5.4 größer als die des Originalaufbaus.

Die Diskrepanz zwischen dem Verhältnis der Empfindlichkeiten und dem Verhältnis der Zellkonstanten beider Systeme erklärt sich durch die unterschiedliche Meßmethodik. Die in 7.2.2 durchgeführten Berechnungen zur Abschätzung der Dimensionierung der neuen Zelle gelten genaugenommen nur für longitudinale Resonatoren. Die geometrischen Daten der azimuthalen Zelle wurden lediglich als Basissatz für die Kalkulation verwendet. Die zu erwartende Abweichung beider Relationen folgt aus der Verwendung von 2 Mikrofonen (2 verschiedene Moden wurden in Differenz bestimmt) und einer mathematischen Auswerteprozedur, die die Empfindlichkeit der azimuthalen Meßzelle deutlich steigert [Petzold 1995]. Diese Methodik ist bei Verwendung eines longitudinalen Resonators jedoch durch physikalische und technische Beschränkungen nicht möglich (Ausmaß der Zelle, keine entsprechen-

den akustischen Moden, größerer zeitlicher Meßaufwand beim Variieren der Modulationsfrequenz mit der Zeit).

Aus der experimentell bestimmten Zellkonstanten (siehe 7.3.1) und der Empfindlichkeit des PASS errechnet sich der massenspezifische Absorptionskoeffizient des Funkengeneratorrußes zu $2.7 \pm 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 680 nm, was sich sehr gut mit analogen früheren Untersuchungen deckt [PETZOLD ermittelte $3.0 \pm 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (1995)].

7.3.3 Quereinflüsse durch diverse Spurenstoffe

Für die permanente quantitative Kontrolle von atmosphärischen BC-Massenkonzentrationen ist die Selektivität der Messmethode ein unverzichtbarer Parameter. Die Selektivität der Methode hängt wie bereits am Beispiel des Wasserdampfs in 7.2.1 beschrieben, von der Emissionswellenlänge des eingesetzten Lasers ab. Bei einer Wellenlänge von 680 nm wurden mehrere atmosphärische Bestandteile auf ihre Fähigkeit, ein photoakustisches Signal zu produzieren, untersucht.

Quereinflüsse durch partikuläre Bestandteile der Atmosphäre

Es könnten mehrere partikuläre Bestandteile der Atmosphäre in der Lage sein, durch Absorption von Licht bei 680 nm ein photoakustisches Signal durch strahlungslose Relaxation zu produzieren. Darüber hinaus könnte die Meßmethode mit einem relativ kleinen Resonator mit longitudinaler Resonanz auch durch lichtstreuende Partikel beeinflusst werden, indem das eingestrahlte Licht an die Resonatorwände oder auf die Mikrofonoberfläche gestreut wird. In zwei Versuchsreihen wurde der Einfluß von lichtstreuenden Partikeln auf die Meßmethodik untersucht. Zum einen wurde ein ca. 90 m^3 fassender Reaktor (AIDA, siehe 7.5.3) mit $\sim 100 \mu\text{g m}^{-3}$ vernebeltem Ammoniumsulfataerosol ($d_p = 250 \pm 50 \text{ nm}$) befüllt. Die Massenkonzentration der Salzpartikel wurde gravimetrisch bestimmt, wobei die relative Luftfeuchte mittels Diffusionstrockner an der Probenahmestelle stets unter 10 % gehalten wurde, um etwaige Quereinflüsse durch Wasserdampf zu unterdrücken. Mit dem PASS war zu keiner Zeit des Experiments ein vom Hintergrund abweichendes Signal meßbar. Während Ammoniumsulfat vorwiegend in Vorwärtsrichtung streut, ist Natriumchlorid ein isotrop lichtstreuendes Salz und daher als potentieller Quereinfluß für die Bestimmungsmethode denkbar. Im Labor wurde aus diesem Grunde ergänzend zum Ammoniumsulfatexperiment ein Dispersionsaerosol aus Kochsalz hergestellt und durch die photoakustische Meßzelle geleitet. Als Referenzmethode zur Massenbestimmung des Kochsalzaerosols diente die Ionenaustauschchromatographie (DIONEX 4000 I, Leitfähigkeitsdetektion, Trennsäule AS4A mit Vorsäule AG4A) nach Filterbeprobung und Extraktion der Filter mit Wasser. In der ersten Versuchsreihe wurde ein zylindrischer Resonator aus Edelstahl mit einer Länge von 4 cm und einem Innendurchmesser von 9 mm eingesetzt. Erst ab NaCl-Massenkonzentrationen, c_{NaCl} , von mehreren mg pro m^3 konnte eine Signalfeldbildung nachgewiesen werden. In diesem Konzentrationsbereich, der weit außerhalb der atmosphärischen Bedingungen liegt, ergab sich eine exponentielle Regressionsfunktion $S = 0.24e^{0.08c_{\text{NaCl}}}$, mit einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.99$ bei $n = 7$ Messpunkten. Der exponentielle Anstieg könnte durch Mehrfachstreuung oder/und die geringe Eigenabsorption der Kochsalzpartikel begründet sein.

Beim Einsatz des Glasresonators ist eine Signalbildung erst ab $c_{NaCl} \geq 30 \text{ mg m}^{-3}$ detektierbar. Auf graphische Darstellungen und weitere Diskussionen dieses Verhaltens sei hier verzichtet, da der Einfluß von lichtstreuenden Partikeln auf die atmosphärische Rußmassenbestimmung hiermit eindeutig ausgeschlossen werden kann. Für sämtliche weitere Messungen wurde aus praktischen Gründen der Glasresonator verwendet (bessere Verfügbarkeit), obwohl auch beim Einsatz eines Resonators aus Edelstahl kein wesentlicher Nachteil entstehen würde.

Der in unterschiedlichen Massenkonzentrationen im kontinentalen Aerosol vorkommende Wüstenstaub enthält Eisenoxid (Fe_2O_3), welches eine rotbraune Farbe aufweist, die auf eine Lichtabsorption im Bereich der Emissionswellenlänge des verwendeten Lasers (680 nm) hindeutet. Die Querempfindlichkeit des PASS gegenüber Wüstenstaub/Eisenoxid wurde anhand eines Kalibrationsexperimentes mit Teststaub aus Arizona, USA, durchgeführt. Dieser enthält gemäß dem Material Sicherheitsdatenblatt des U.S. DEPARTMENT OF LABOR (OMB No. 1218-0072) neben einem großen Anteil an SiO_2 (68 - 76 %) 2 - 5 % Fe_2O_3 . Weitere Bestandteile stellen Al_2O_3 mit 10 - 15 %, Na_2O mit 2 - 4 %, CaO mit 2 - 5 %, MgO mit 1 - 2 %, TiO_2 mit 0.5 - 1 % und K_2O mit 2 - 5 % dar. Abb. 7.10 zeigt die photoakustische Signalbildung, S , in Abhängigkeit von der Massenkonzentration der dispergierten Staubpartikel, c_d . Die Massenkonzentration der Staubpartikel wurde gravimetrisch durch Filterwägung mit einem geschätzten Fehler von 10 % bestimmt. Zusätzlich wurde die Größenverteilung der dispergierten Partikel mit dem APS bestimmt, wobei sich ein mittlerer aerodynamischer Durchmesser von $1.12 \text{ }\mu\text{m}$ mit einer geometrischen Standardabweichung von 1.58 ergab.

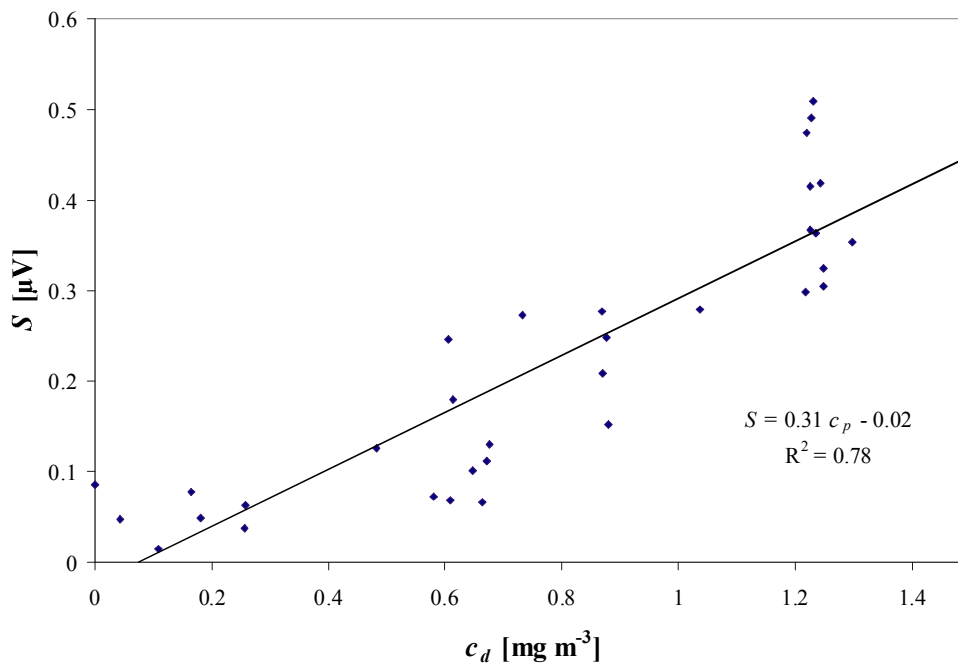


Abb. 7.10: Photoakustisches Signal, S , in Abhängigkeit der Massenkonzentration des Wüstenstaubs, c_d .

Aus der in der Abb. 7.10 mit einem Standardfehler von 10 % dargestellte Querempfindlichkeit der Bestimmungsmethode gegenüber dem Wüstenstaub folgt, daß unter atmosphärischen Bedingungen mit keinem Quereinfluß zu rechnen ist, da erst ab deutlich über 250 μg reinem Wüstensand pro m^3 eine signifikante photoakustische Signalbildung beobachtet werden kann. Unter der Annahme, daß die gesamte Signalbildung auf Eisenoxid zurückzuführen ist, wäre mit einer Querempfindlichkeit gegen Eisenoxidpartikel erst ab einer Konzentration von $\sim 10 \mu\text{g m}^{-3}$ reinem Eisenoxidaerosol zu rechnen.

Einen weiteren potentiellen Absorber im atmosphärischen Aerosol stellt die Gruppe der Huminstoffe dar. Als repräsentatives Beispiel wurde eine 0.1 %ige (Masse) Lösung aus Fulvinsäure vernebelt, um eine eventuelle Querempfindlichkeit der Bestimmungsmethode hinsichtlich einer Huminsäure zu erkennen. Das dispergierte Fulvinsäure-Aerosol, welches neben dem organischen Kohlenstoff auch hohe Verunreinigungen an Kochsalz enthält, ist nahezu logarithmisch normalverteilt mit einem mittleren aerodynamischen Durchmesser von 0.88 μm und einer geometrischen Standardabweichung von 1.39, wie mit dem APS gezeigt werden konnte. In Abb. 7.11 ist das photoakustische Signal in Abhängigkeit von der Massenkonzentration des im Aerosol enthaltenen nicht verdampfenden organischen Kohlenstoffs aufgetragen. Der nicht verdampfende Kohlenstoffgehalt des Aerosols, c_{NVC} , wurde durch Filterprobenahme ($n = 3$) und nachfolgende thermische Kohlenstoffanalyse mit einem geschätzten Fehler von $< 25 \%$ bestimmt. Man beachte, daß der relativ hohe Fehler nicht aus der Bestimmungsmethode resultiert, sondern durch die Unsicherheit in der Zusammensetzung des vernebelten Ausgangsmaterials verursacht wird. Die gemäß den Standardvorschriften [Stevenson 1982] erzeugte Huminsäure ist durch ihre heterogene Zusammensetzung nicht eindeutig charakterisierbar, weshalb eine gravimetrische Filteranalyse als Referenz nicht geeignet ist [Ulrich *et al.* 1996]. Verunreinigungen wie NaCl, KCl und andere Salze beeinflussen die coulometrische Kohlenstoffbestimmung genau so wenig wie Carbonate oder flüchtige organische Verbindungen, die bei thermischer Filtervorbereitung im Stickstoffstrom bei 500°C degenerieren oder verdampfen.

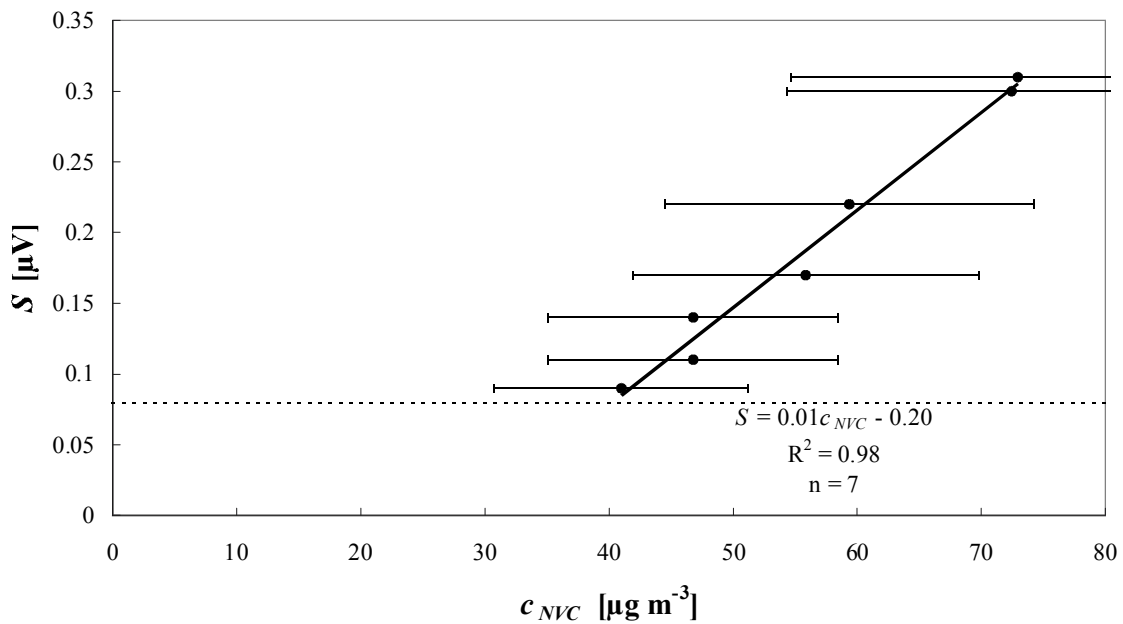


Abb. 7.11: Photoakustisches Signal, S , als Funktion der nicht verdampfenden Kohlenstoffkonzentration, c_{NVC} . Die Fehlerbalken resultieren aus der Unsicherheit in der Zusammensetzung der eingesetzten Huminsäure. Die gestrichelte Linie stellt das mit dem Hintergrund korrespondierende Signal dar.

Die beobachtete Querempfindlichkeit des verwendeten Aufbaus gegenüber dem geschätzten Kohlenstoffgehalt des Huminstoffaerosols von $0.01 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ kann mit einem Standardfehler von 8.7% unter atmosphärischen Bedingungen selbst bei einer Unterschätzung der Empfindlichkeit um den maximalen Fehler von 25 % vernachlässigt werden.

Quereinflüsse durch gasförmige Bestandteile der Atmosphäre

Nachfolgend werden mögliche Quereinflüsse von gasförmigen atmosphärischen Bestandteilen auf die Bestimmungsmethode diskutiert. Der Großteil atmosphärischer Spurengase kann bei diesen Betrachtungen ausgeschlossen werden, da sie im sichtbaren Bereich kein Licht absorbieren, wie aus der HITRAN-Datenbibliothek hervorgeht [Rothman *et al.* 1998] und die Massenkonzentrationen darüber hinaus sehr gering sind.

Praktisch über das gesamte sichtbare Spektrum verteilt liegen zahlreiche Absorptionsbanden des in relativ großen Massenkonzentrationen vorkommenden atmosphärischen Wasserdampfs. Der PASS wurde auf seine Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf durch Kalibrierung mit verschiedenen Wasserdampfsättigungen untersucht. Bei diesen Kalibrierungsmessungen wurde für jede Wasserdampfsättigung des Probegases die Resonanzfrequenz bestimmt und anschließend das photoakustische Signal des Probegases. Abb. 7.12 zeigt die lineare Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der relativen Feuchte des Probegases.

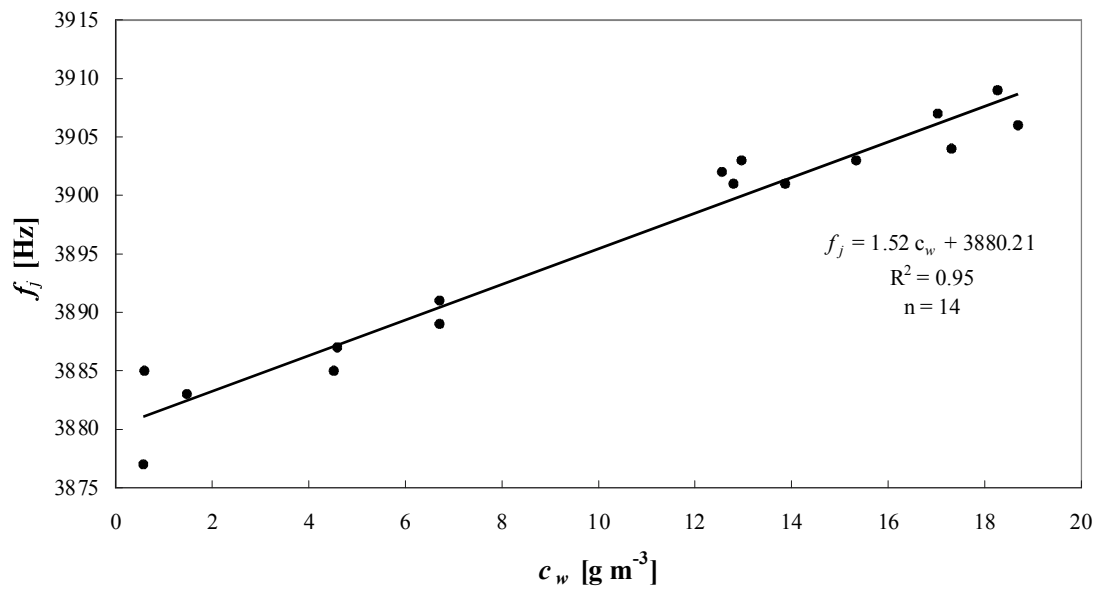


Abb. 7.12: Abhängigkeit der Resonanzfrequenz, f_j , von dem Wasserdampfgehalt, c_w .

Die Änderung der relativen Luftfeuchte bewirkt eine Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten des Probegases. Da R_{cell} unter Normalbedingungen eine konstante Größe ist, was in 7.3.1 experimentell bestätigt wurde, verschiebt sich f_j entsprechend. Als Folge dessen ist eine direkte Bestimmung des korrespondierenden Hintergrundsignals unter diesen Bedingungen nicht mehr möglich. In Abb. 7.13 ist das photoakustische Signal, S , als Funktion der Wasserdampfkonzentration für zwei verschiedene Betriebsarten dargestellt.

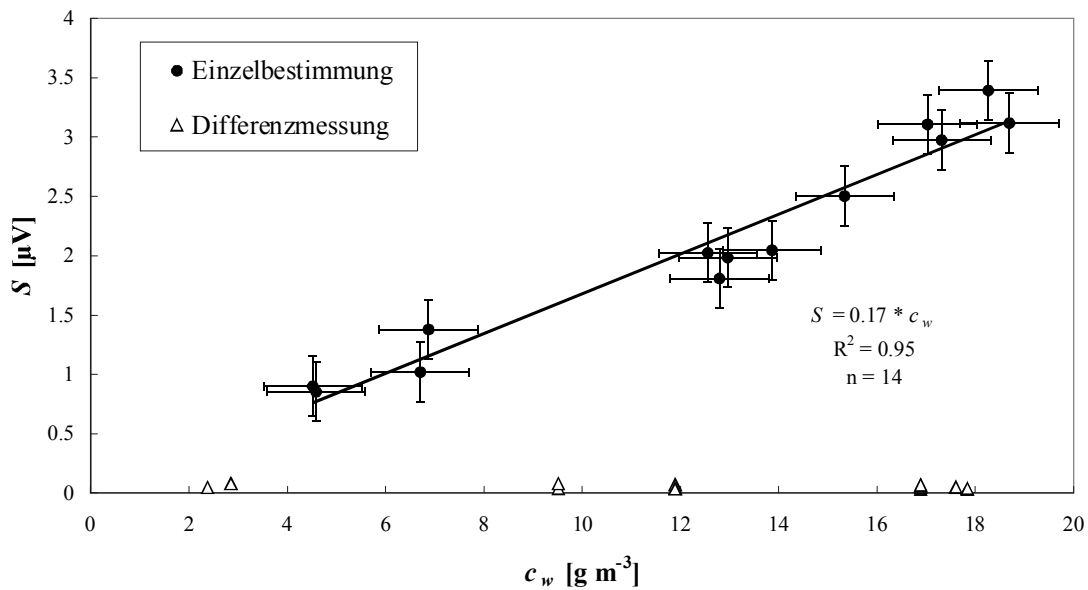


Abb. 7.13: Kalibrierung des PASS mit Wasserdampf, c_w , mit und ohne Hintergrundmessung.

Die Empfindlichkeit des Sensors mit dem verwendeten Diodenlaser mit 250 mW Leistung und einer Emissionswellenlänge von 680 nm gegen Wasserdampf wurde mit einem Standardfehler von 7 % zu $0.17 \pm 0.01 \mu\text{V} (\text{g m}^{-3})^{-1}$ bestimmt. Der Signalhintergrund wurde zu Gunsten der Vergleichbarkeit (siehe unten) bereits graphisch eliminiert, indem jeder Funktionswert um den y-Achsenabschnitt der direkten Auftragung vermindert wurde. Er ist in seinem Betrag von der Justierung der optischen Komponenten abhängig und lag im Rahmen dieser Bestimmungen mit $3.05 \pm 0.16 \mu\text{V}$ etwas höher als bei den Rußmessungen. Der absolute Betrag des Hintergrundsignals beeinflusst jedoch die Genauigkeit der durchgeführten Messungen nicht, sofern sich die Standardabweichung dieses Signals nicht ändert. Die zweite Meßdatenreihe, durch Dreiecke in der Abbildung repräsentiert, zeigt die Empfindlichkeit des Sensors gegenüber Wasserdampf bei differentiellen Betrieb und bestätigt, daß unter atmosphärischen Bedingungen bei differentiellem Betriebsmodus Wasserdampf keinen störenden Einfluß auf die Rußmassenbestimmung ausübt und keine weiteren Maßnahmen zur Wasserdampfeliminierung erforderlich sind.

Ein weiterer potentieller gasförmiger Absorber im sichtbaren Spektrum ist NO_2 . Abb. 7.14 zeigt die Kalibrationsgerade des PASS mit Stickstoffdioxid. Die eingesetzten Massenkonzentrationen waren so gering, daß sich die Resonanzfrequenz bei den Messungen im Gegensatz zur Wasserdampfkalibration nicht änderte, und im Anschluß jeder einzelnen Messung eine Hintergrundsignalmessung durchgeführt werden konnte.

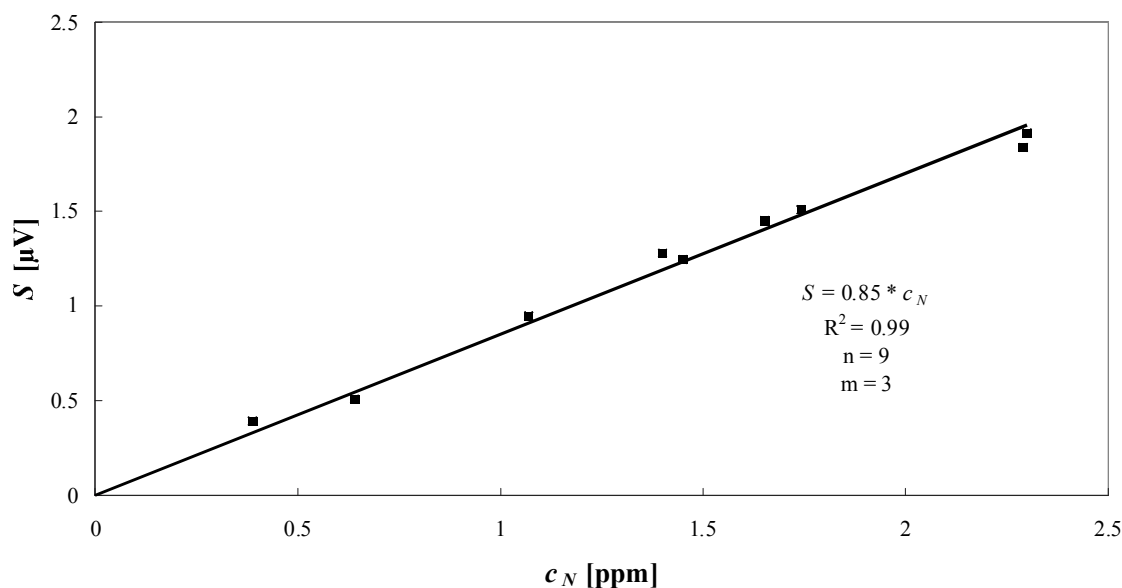


Abb. 7.14: Photoakustisches Signal, S , als Funktion des NO_2 -Gehalts, c_N .

Die beobachtete Empfindlichkeit beträgt bei einem Standardfehler von 1 % $0.85 \pm 0.01 \mu\text{V}$ je ppm NO_2 und ist unter atmosphärischen Bedingungen bei Konzentrationen im ppb-Bereich zu vernachlässigen, wobei der differentielle Betriebsmodus bei höheren NO_2 -Belastungen eine unerwünschte Querempfindlichkeit ausschließt.

7.3.4 Zeitauflösung

Eine weitere Anforderung an ein Messgerät zur Überwachung der BC-Immissionsmassenkonzentrationen ist eine möglichst geringe Zeitauflösung in der Größenordnung von wenigen Minuten. Die praktisch erreichbare Zeitauflösung des Systems wurde in einem Laborexperiment bestimmt. Die Resonanzfrequenz, die sich für reinen Stickstoff und das mit 100 Teilen Stickstoff verdünnte Rußaerosol nicht ändert, wurde vor der Messreihe bestimmt, und der Laser wurde während des gesamten Experimentes mit dieser Frequenz moduliert. Das Experiment wurde dreifach durchgeführt und die erhaltenen Kurven wurden arithmetisch gemittelt, wobei die Standardabweichung der Messungen kleiner als 5 % ist. Ein 3-Wege-Magnetventil wurde so vor den Eingang des Sensors geschaltet, daß im Ruhezustand partikelfreier Stickstoff durch den PASS und einen parallel geschalteten Kondensationskernzähler (CNC) gepumpt wird und nach dem Schalten des Ventils ohne Verzögerung Funkengeneratorruß durch die Messgeräte strömt. Abb. 7.15 zeigt die Antwortzeit des PASS mit drei unterschiedlichen Integrationszeiten des *Lock-In*-Verstärkers und des CNC, die verstreicht, bis 90 % des integralen Signals erreicht werden. Der absolute Fehler dieser Bestimmungen beträgt weniger als 1 Sekunde.

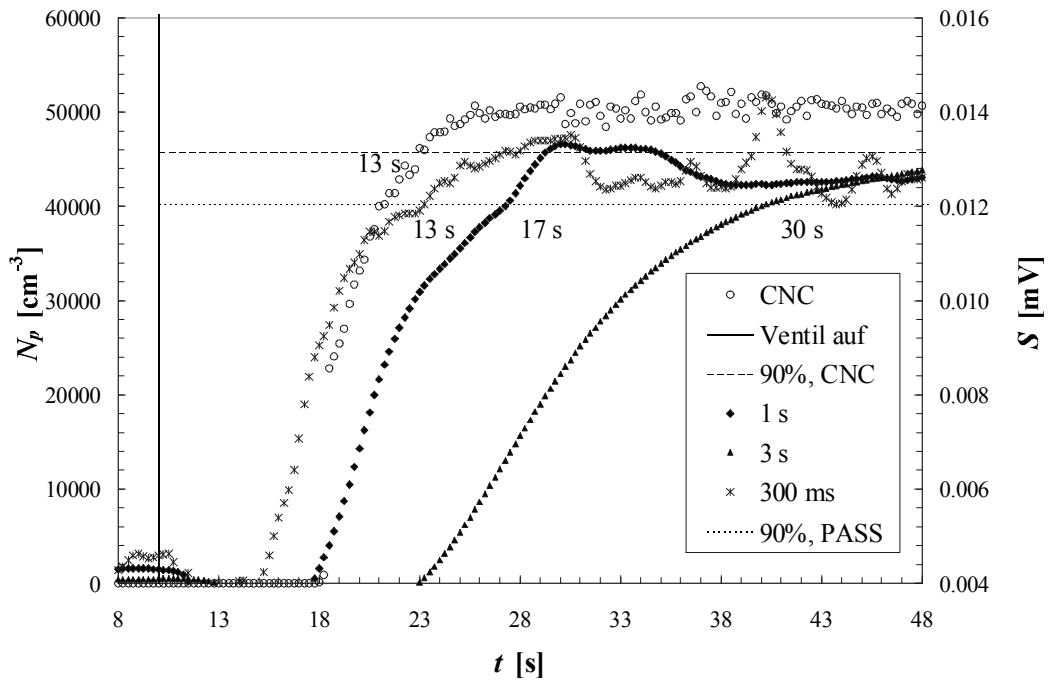


Abb. 7.15: Photoakustisches Signal, S , in Abhängigkeit von der Antwortzeit, t , für verschiedene Integrationszeiten (300 ms, 1 s, 3 s). Vergleichend ist die mit einem CNC aufgezeichnete Anzahlkonzentration, N_p , aufgetragen. Die durchgezogene, vertikale Linie repräsentiert den Beginn des Einleitens von RuBaerosol.

Die Antwortzeit des PASS reicht für Integrationszeiten von 300 ms, 1 s und 3 s von 13 s bis hin zu 30 s, wobei eine zeitliche Verzögerung um 5 s durch die Totvolumina vor der Zelle verursacht wird.

Nach einer frei wählbaren Wartezeit wurde das Ventil wieder in den Ruhezustand geschaltet, so daß die Geräte wieder mit reinem Stickstoff betrieben werden. Die Abklingzeit des Sensors ergibt sich aus der Zeit, die verstreicht, bis das Signal auf 10 % seiner Größe abfällt, wobei das Hintergrundsignal bereits rechnerisch eliminiert wurde. Abb. 7.16 zeigt die Abklingzeiten des PASS für verschiedene Integrationszeiten.

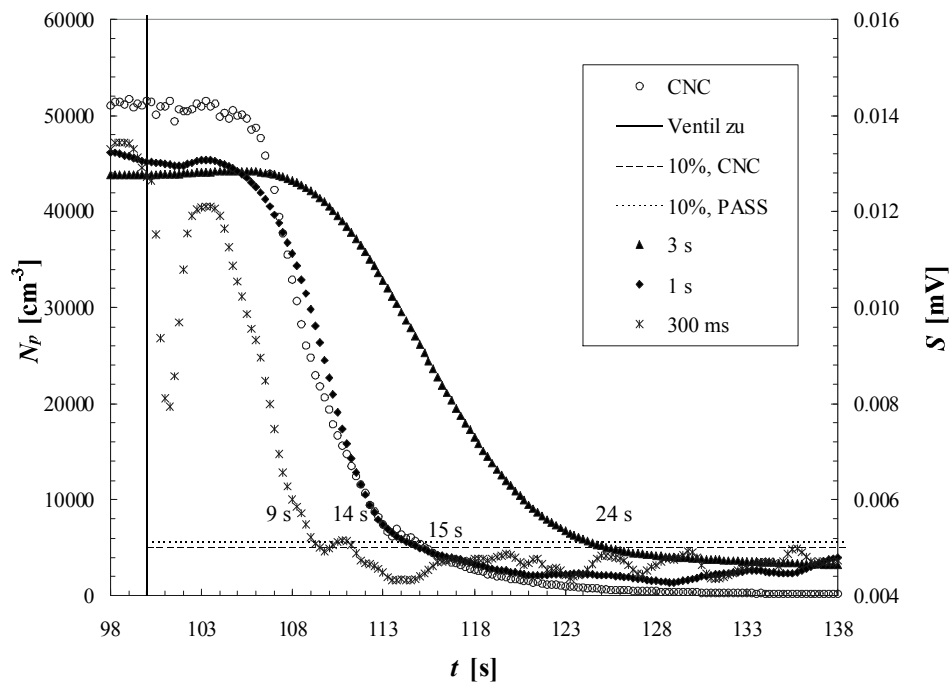


Abb. 7.16: Photoakustisches Signal, S , in Abhängigkeit von der Abklingzeit, t , für verschiedene Integrationszeiten (300 ms, 1 s, 3s). Vergleichend ist die mit einem CNC aufgezeichnete Anzahlkonzentration, N_p , aufgetragen. Die durchgezogene, vertikale Linie repräsentiert das Ende des Einleitens von Rußaerosol.

Die Abklingzeit des PASS beträgt für die jeweiligen Integrationszeiten 9 - 24 s. Das gesamte Experiment ist als Mittelung von drei analogen Meßreihen in Abb. 7.17 aufgetragen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen das Schalten des Ventils.

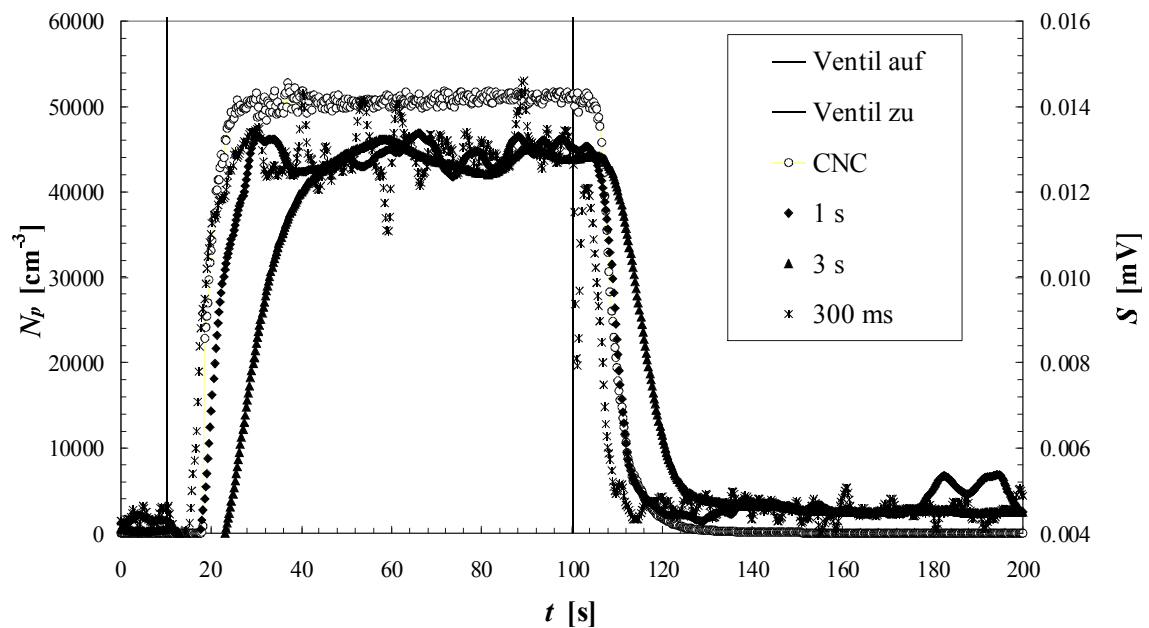


Abb. 7.17: Photoakustisches Signal, S , in Abhängigkeit von der Zeit, t , für verschiedene Integrationszeiten (300 ms, 1 s, 3s). Vergleichend ist die mit einem CNC aufgezeichnete Anzahlkonzentration, N_p , aufgetragen. Die durchgezogenen, vertikalen Linien repräsentieren den Beginn und das Ende des Einleitens von Rußaerosol.

7.4 Feldmessungen

7.4.1 München-Großhadern

Zur Überprüfung des PASS auf seine Tauglichkeit als kontinuierliches Meßsystem von BC im Immissionsbereich, wurde in einem zeitlichen Rahmen von ca. 2 Wochen (2.-17.8.2000) die Rußmassenkonzentration in Großhadern, einem randgelegenen Stadtteil der Großstadt München, mit verschiedenen Meßmethoden bestimmt. Ein weiteres Ziel dieser Messungen stellte die Ermittlung des Massenabsorptionskoeffizienten, σ_{abs} , des semi-urbanen Rußaerosols zur Kalibrierung des PASS dar.

Abb. 7.18 zeigt die schematische Anordnung der verwendeten Messgeräte.

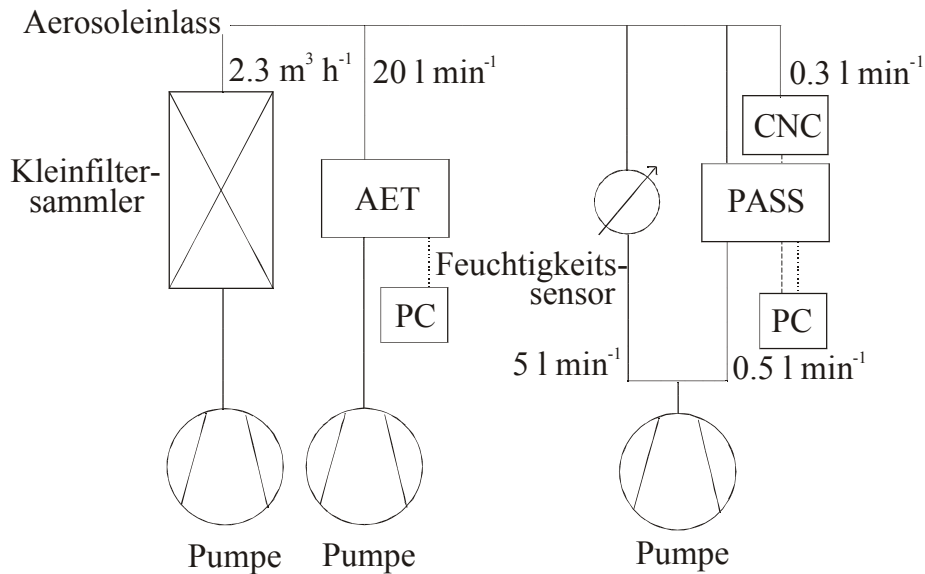


Abb. 7.18: Schematische Anordnung der Messgeräte bei den Feldmesskampagnen.

PASS, CNC, Feuchtigkeitsmesser und Temperaturfühler, Aethalometer und Pumpen wurden in einem klimatisierten Meßkontainer bei 22°C betrieben, um einen störungsfreien Betrieb der Geräte zu gewährleisten. Die Kleinfiltergeräte wurden ca. 3 m entfernt von dem Meßkontainer eingesetzt, wobei die Probenahmeschläuche aller Geräte nicht mehr als 5 cm Abstand voneinander aufwiesen (in 1.5 m Höhe, mehr als 2.5 m von Gebäudewänden oder Pflanzen entfernt).

In Abb. 7.19 ist ein typischer Tagesgang der mit dem PASS und dem Aethalometer gemessenen BC-Konzentrationen im Laufe der Meßkampagne am Beispiel des 9.8.2000 aufgetragen. Die in die Auftragung eingegangenen massenspezifischen Absorptionskoeffizienten zur Standortkalibrierung beider Meßgeräte wurden durch Vergleichsmessungen mit der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung gewonnen (s.u.).

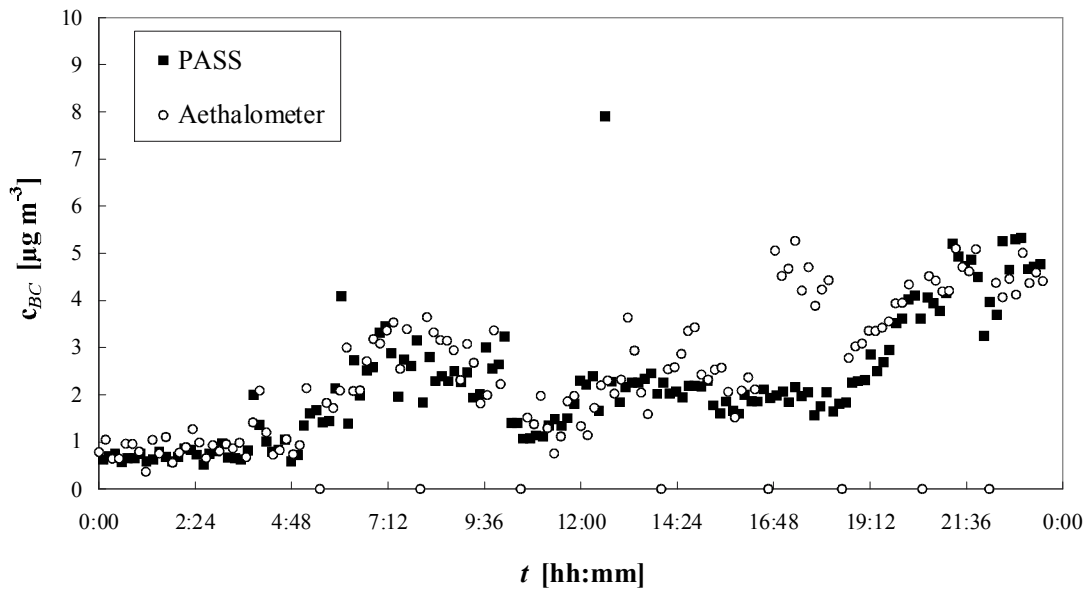


Abb. 7.19: Typischer Tagesgang der mit dem PASS und dem Aethalometer bestimmten Rußkonzentration, c_{BC} , am Beispiel des 9.8.2000 in München-Großhadern.

Aus der Abbildung geht eine recht gute Übereinstimmung der gemessenen BC-Konzentrationen für die beiden optischen Bestimmungsmethoden hervor. Beide Methoden erfassen den berufsverkehrbedingten Anstieg der Rußmassenkonzentration am Morgen des 9.8. von ca. 1 auf knapp $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ analog. Es fallen zwei Meßwerte bei der photoakustischen Bestimmungsmethode um 6:02 Uhr und 12:36 Uhr auf, die wahrscheinlich stark fehlerbehaftet sind und auf äußere Störungen zurückgeführt werden könnten. Eine derartige Störung könnte beispielsweise durch eine signifikante Variation des Probenflusses durch einen Fehler der Pumpe oder eine kurzzeitige Verstopfung der Ansaugleitung zustande kommen, so daß die Resonanzfrequenz bei der Signaldetektion und der nachfolgenden Hintergrundbestimmung nicht die gleiche ist. Stärkere äußere Lärmeinwirkungen könnten weitere zufällige Ursachen für Meßfehler darstellen. Diese Vermutung wird bestätigt durch eine Phasendifferenz von 24.7 % bzw. 19.3 %, während die Differenz der Signalphasen von Hintergrund und Signal bei den restlichen Messwerten deutlich unter 2 % liegen. Die mit dem Aethalometer aufgezzeichneten Messwerte zwischen 16:40 Uhr und 18:30 Uhr scheinen ebenfalls fehlerbehaftet zu sein, da das zeitliche BC-Konzentrationsprofil, welches mit dem PASS bestimmt wurde, als monoton steigende oder fallende Funktion als wahrscheinlicher angesehen werden kann. Die sprunghaften Konzentrationsunterschiede liegen innerhalb eines Filterwechselintervalls, so daß zu vermuten ist, daß die Bestimmung des Referenzwertes des leeren Filters fehlerbehaftet war und somit sämtliche Meßwerte mit diesem Filter zu hoch lagen. Die erste Ableitung der Funktion stimmt sehr gut mit der photoakustisch ermittelten Funktion überein.

Die thermische Kohlenstoffbestimmung gemäß [VDI 1996] erfordert eine Anreicherung des zu bestimmenden Kohlenstoffs auf einem Glasfaserfilter. Aus diesem Grunde wurden ausgeheizte und gewogene Filter 24 Stunden lang in einem Kleinfiltergerät mit Außenluft beprobt. Die nachfolgende coulometrische Kohlenstoffbestimmung liefert 24-Stunden-Mittelwerte, die in Tabelle 7.2 zusammengestellt sind.

Tab. 7.2: Ergebnisse der coulometrischen Bestimmung der 24h-Mittelwerte in München-Großhadern. Sämtliche Werte sind in $\mu\text{g m}^{-3}$ angegeben.

Datum	TSP	NVC	OC	EC	TC
4.8.	15.1	2.4	3.0	1.7	4.7
5.8.	17.5	3.8	3.9	1.8	5.7
6.8.	19.5	1.9	1.3	2.0	3.4
7.8.	10.2	3.0	3.9	2.0	5.9
8.8.	12.0	2.6	2.8	2.4	5.2
9.8.	18.1	3.1	3.9	2.3	6.3
10.8.	17.8	2.8	2.8	2.6	5.4
11.8.	21.9	3.9	4.2	3.5	7.8
13.8.	18.6	3.5	3.8	2.5	6.2
14.8.	22.9	3.5	2.9	3.1	5.9
15.8.	26.7	3.8	4.8	3.2	8.0
16.8.	20.5	3.5	3.5	3.1	6.6

Für den 12.8. liegen wegen eines Ausfalls der Stromversorgung des Kleinfiltergeräts keine Werte vor. Basierend auf dem Standardfehler von 2 % der Kalibrationsgeraden in Abb. 7.9 wird der Fehler bei der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung von Realproben auf +/- 5 % geschätzt, da die Probenahme mit den Kleinfiltergeräten ebenfalls fehlerbehaftet ist. In den Abbildungen 7.20 und 7.21 sind die aus den optischen Methoden und durch Mittelung erhaltenen 24h-Werte gegen die EC Konzentrationen aus Tab. 7.2 aufgetragen. Aus den Steigungen der linearen Regressionsgeraden lassen sich die massenspezifischen Absorptionskoeffizienten von atmosphärischem Kohlenstoff am Meßort bestimmen.

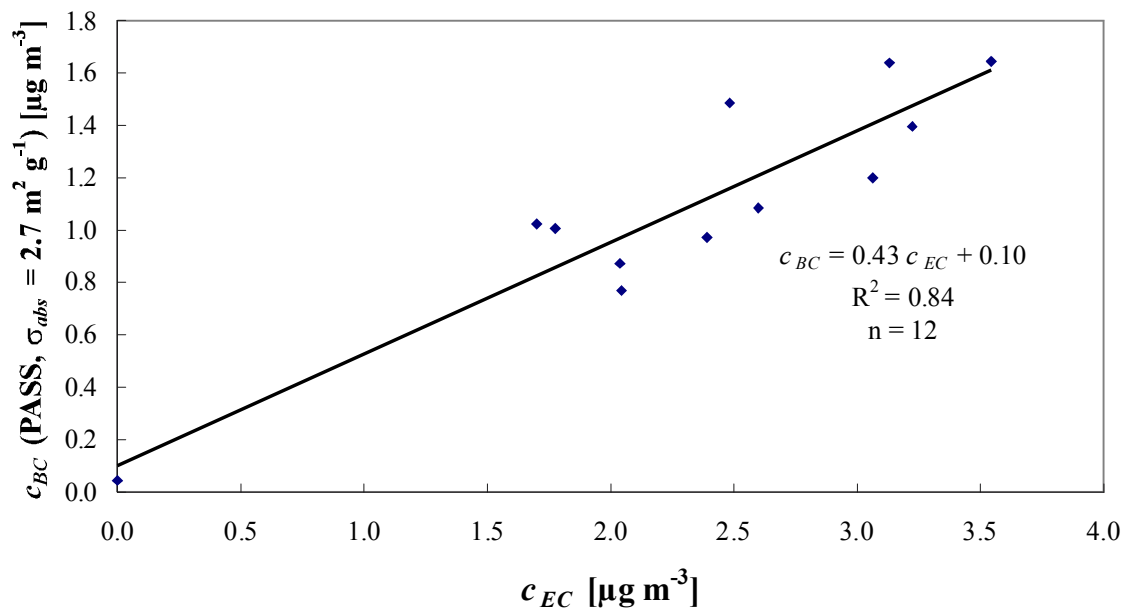


Abb. 7.20: Korrelation der 24h-Mittelwerte der Rußmassenkonzentrationen, die mit dem PASS, c_{BC} , und der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung, c_{EC} , in München-Großhadern ermittelt wurden.

Aus der in Abb. 7.20 dargestellten Korrelation zwischen PASS und coulometrischer Kohlenstoffbestimmung mit einem Standardfehler von 14% berechnet sich der massenspezifische Absorptionskoeffizient bei 680 nm zu $\sigma_{abs} = 6.3 \pm 0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Der y-Achsenabschnitt, der einem Nullwert von $\sim 100 \text{ ng m}^{-3}$ entspricht, wird durch die Hintergrundsignalschwankungen im Verlauf der einzelnen Messzyklen verursacht, bzw. durch geringfügige Variation der Resonanzfrequenz. Bei der phasenabhängigen Subtraktion zweier Messsignale erhält man stets einen mathematischen Betrag, so daß auch bei statistischer Mittelung aller Hintergrundsignalschwankungen immer ein infinitesimaler (positiver) Nullwert bestehen bleibt.

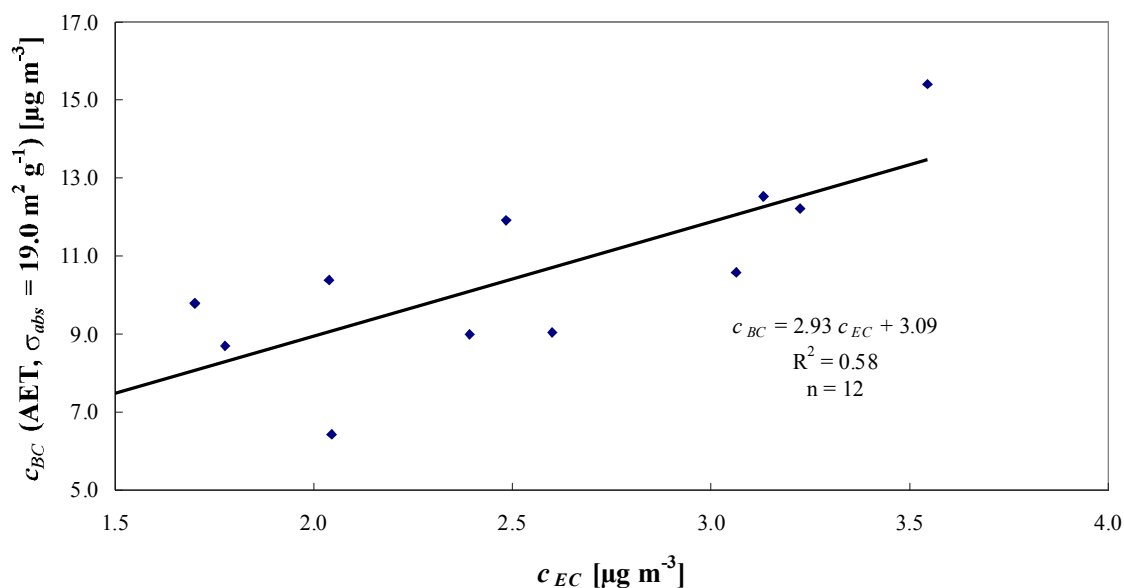


Abb. 7.21: Korrelation der 24h-Mittelwerte der Rußmassenkonzentrationen, die mit dem Aethalometer, c_{BC} , und der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung, c_{EC} , in München-Großhadern ermittelt wurden.

Aus der in Abb. 7.21 dargestellten Korrelation der 24h-Mittelwerte, die aus den Aethalometermessungen und der coulometrischen Kohlenstoffanalyse resultieren, ergibt sich bei einem Standardfehler von 28 % ein massenspezifischer Absorptionskoeffizient von $6.5 \pm 1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die gute Übereinstimmung der optischen Bestimmungsmethoden ist unter Berücksichtigung der ermittelten massenspezifischen Absorptionskoeffizienten für beide Methoden in Abb. 7.22 gezeigt.

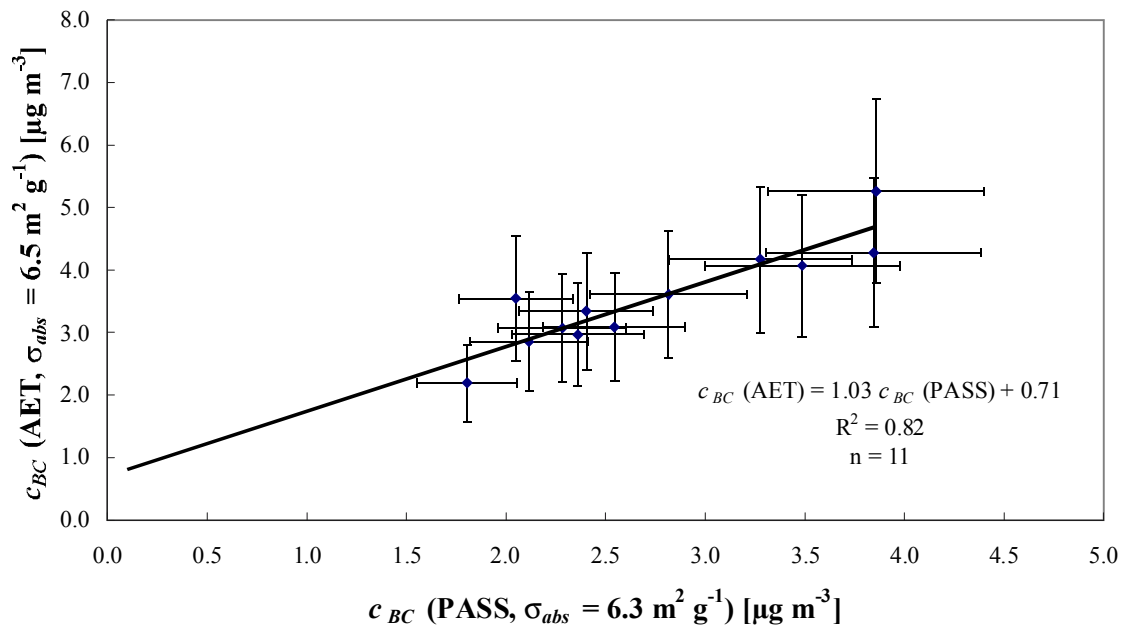


Abb. 7.22: Korrelation der 24h-Mittelwerte der Rußmassenkonzentrationen, c_{BC} , die mit dem PASS, und dem Aethalometer (AET) in München-Großhadern ermittelt wurden.

Aus den in den Abbildungen 7.20, 7.21 und 7.22 gezeigten Ergebnissen geht bei genereller Übereinstimmung beider Methoden eine wesentlich geringere Unsicherheit in der BC-Massenkonzentrationsbestimmung bei der photoakustischen Methode im Vergleich zu den Aethalometermessungen hervor. Abb. 7.23 zeigt die Korrelation zwischen BC und Gesamtpartikelkonzentration aller Messungen im Rahmen der Messkampagne.

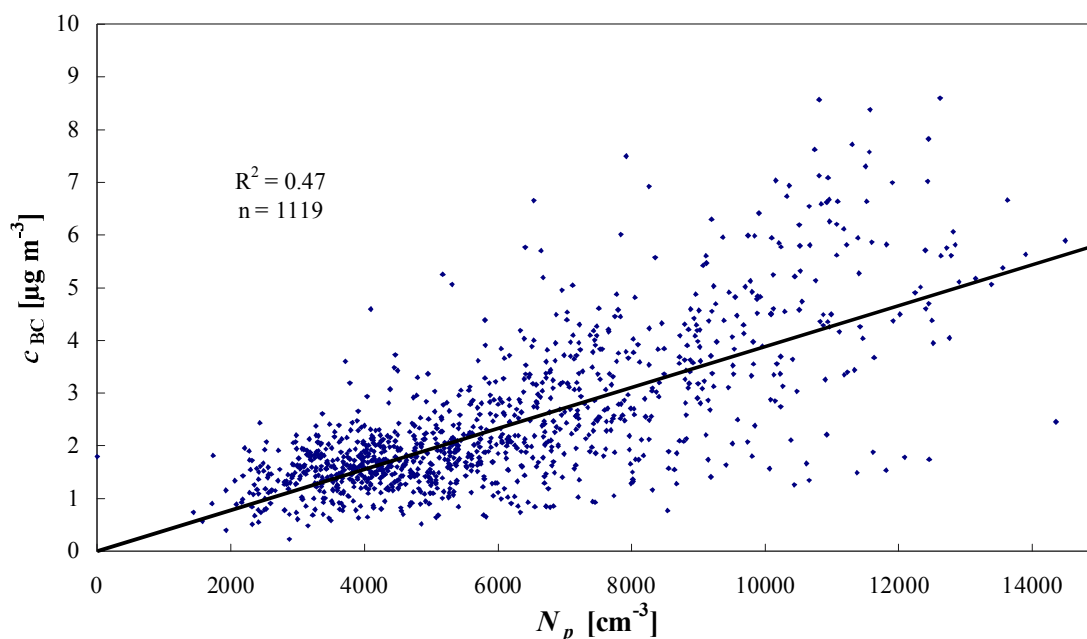


Abb. 7.23: Korrelation der Rußmassenkonzentration, c_{BC} , die mit dem PASS ermittelt wurde, und der gesamten Partikelanzahlkonzentration, N_p , in München-Großhadern.

Die Korrelation zwischen BC und der gesamten Partikelkonzentration ist statistisch bei $n = 1119$ Messwerten mit einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.47$ gegeben. Man beachte, daß die lineare Regression mit oder ohne Nullpunktsdurchgang im Rahmen der Ungenauigkeit praktisch identisch ist. Einen genaueren Aufschluß über die Zusammensetzung des Aerosols und den Anteil von Ruß an den verschiedenen Partikelfractionen gibt Tab. 7.3. Die 24h-Mittelwerte für die gesamte luftgetragene Partikelmassenkonzentration (TSP) wurden gravimetrisch durch Filterwägung ermittelt. Die mit dem Aethalometer bestimmten 24h-Mittelwerte sind zur Vollständigkeit ebenfalls in der Tabelle aufgeführt und decken sich im Rahmen der bereits besprochenen Fehler mit den Daten, die aus den photoakustischen Messungen stammen. Die Abweichungen betragen im Mittel 26 % mit einer Standardabweichung von 10 %.

Tab. 7.3: Der über jeweils 24 h gemittelte Anteil des BC am TSP, $c_{BC}(\text{PASS}) / c_{TSP}$ und am TC, $c_{BC}(\text{PASS}) / c_{TC}$, am Meßort München-Großhadern, der aus den Bestimmungsmethoden PASS und Coulometer resultiert. Die 24h-Mittelwerte, die mit dem Aethalometer (AET) aufgezeichnet wurden, sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt. σ gibt die Standardabweichungen der über 24 h gemittelten Rußkonzentrationen, c_{BC} in $\mu\text{g m}^{-3}$, und N_p die Anzahlkonzentration wieder.

Datum	N_p [10^3 cm^{-3}]	c_{BC} (AET)	$\sigma_{c_{BC}}$ (AET)	c_{BC} (PASS)	$\sigma_{c_{BC}}$ (PASS)	$c_{BC}(\text{PASS}) /$ c_{TC} [%]	$c_{BC}(\text{PASS}) /$ c_{TSP} [%]
4.8.	4.3	3.3	1.0	2.4	0.5	50.8	15.9
5.8.	-	3.0	1.3	2.4	0.7	41.3	13.5
6.8.	-	2.2	1.2	1.8	0.9	53.6	9.3
7.8.	-	3.5	2.5	2.0	1.0	34.6	20.0
8.8.	-	3.1	1.4	2.3	1.2	43.8	19.0
9.8.	8.6	5.3	1.5	4.1	1.7	64.6	22.5
10.8.	6.2	3.1	1.1	2.5	1.1	46.7	14.3
11.8.	7.2	5.3	2.5	3.9	1.6	49.6	17.6
12.8.	5.8	2.9	1.1	2.1	0.9	-	-
13.8.	6.5	4.1	2.1	3.5	1.6	55.8	18.8
14.8.	5.4	3.6	1.0	2.8	1.0	47.5	12.3
15.8.	5.5	4.2	2.6	3.3	1.6	40.9	12.3
16.8.	7.0	4.3	2.7	3.8	2.5	58.2	18.8

In Tabelle 7.3 sind die Standardabweichungen der Messwerte ebenfalls aufgeführt. Diese resultieren jedoch nicht aus Meßfehlern, sondern sind auf die natürlichen BC-Konzentrationsfluktuationen zurückzuführen. Der BC-Anteil am gesamten Kohlenstoff (TC) wurde mit einer Standardabweichung von 8.4 % über den gesamten Messzeitraum zu 49.0 % bestimmt. Der mit dem Aethalometer bestimmte Anteil liegt mit 61.3% und einer Standardabweichung von 5.8 % etwas höher, wobei die Standardabweichungen der in die 24h-Mittelwerte eingehenden Meßwerte deutlich höher liegen. An der gesamten luftgetragenen Partikelmasse beträgt der BC-Anteil 16.2 % mit einer Standardabweichung von 3.9 %, bzw. 20.6 % mit einer Standardabweichung von 6.0 % für die Aethalometermessungen. Vom 5. bis 8.8. liegen keine Werte für die Partikelanzahlkonzentration vor, da der CNC einen Defekt aufwies und erst ab dem 9.8. wieder eingesetzt werden konnte. Aktuelle Vergleichswerte aus der Literatur liegen beispielsweise für den Messort Helsinki vor, wo der BC-Anteil am TC zu 34.5 % und an der TSP zu 14.5 % bestimmt wurde [Silanpää *et al.* 2000].

7.4.2 Taunus Observatorium, Kleiner Feldberg

Der Meßaufbau am Taunus-Observatorium entsprach der in Abb. 7.18 dargestellten Anordnung mit Ausnahme des Aethalometers. Das Aethalometer wurde aus praktischen Gründen

nicht am Meßort eingesetzt; die Übereinstimmung von Aethalometer und PASS wurde bereits in Abb. 7.22 beschrieben. Das mit einem Impaktor, der Partikel mit aerodynamischen Durchmessern von größer $10\ \mu\text{m}$ abscheidet, bestückte Kleinfiltergerät wurde zur Filterbe-
probung über 24 bzw. 48 Stunden eingesetzt. Abb. 7.24 zeigt einen typischen Tagesverlauf der mit dem PASS am 10.10.2000 aufgezeichneten BC Massenkonzentrationen.

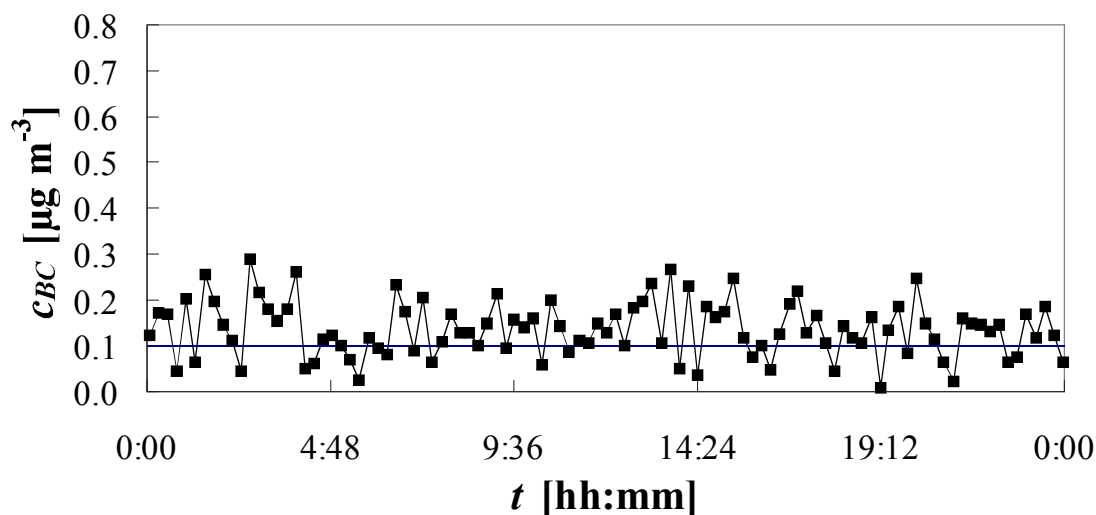


Abb. 7.24.: Typischer Tagesgang der mit dem PASS bestimmten Rußkonzentration, c_{BC} , am Beispiel des 10.10.2000 am Kleinen Feldberg. Die Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode ist als durchgezogene Linie mit eingezeichnet, $c_{BC} \approx 0.1\ \mu\text{g m}^{-3}$.

Die Phasendifferenz aller Messungen zwischen Signal und Hintergrundbestimmung betrug im Mittel 2.0% mit einer Standardabweichung von 2.1 %, was eine signifikante Änderung der Resonanzfrequenz im Laufe einer Messung ausschließt. Der gezeigte Tagesverlauf der BC-Massenkonzentration unterscheidet sich von dem in Abb. 7.19 gezeigten durch das Fehlen von verkehrsbedingten Konzentrationsspitzen und ist erwartungsgemäß in seiner Gesamtheit bedeutend niedriger. In einem weiteren Experiment wurde unter gleichen Bedingungen ein Partikelfilter vor den PASS geschaltet, um die Schwankungen des Hintergrundsignals zu charakterisieren.

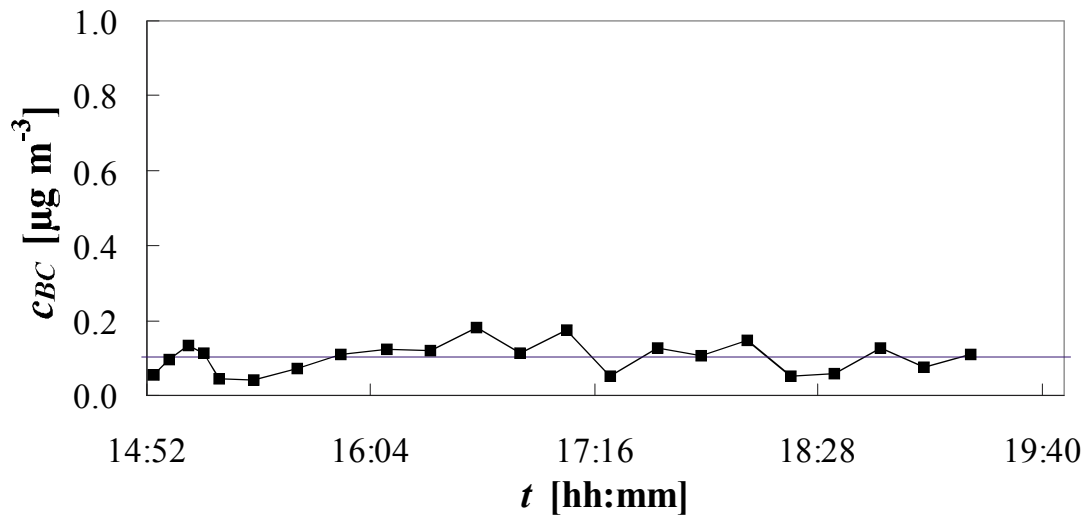


Abb. 7.25: Mit dem Hintergrundrauschen des PASS korrelierende Rußkonzentration, c_{BC} , bei Vorschalten eines Partikelfilters. Die Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode ist als durchgezogene Linie mit eingezeichnet, $c_{BC} \approx 0.1 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die in Abb. 7.25 gezeigten $n = 22$ Datenpunkte schwanken mit einer Standardabweichung von $0.03 \mu\text{V}$ um einen Mittelwert von $0.06 \mu\text{V}$. Der Betrag des Hintergrundsignales ist sogar etwas geringer als bei den vorangegangenen Laborexperimenten (siehe 7.2.3), was durch den geringeren Hintergrundlärm am Meßort im Vergleich zum Laboratorium begründet werden könnte. Es kann somit ausgeschlossen werden, daß die in Abb. 7.24 dargestellten Schwankungen alleine durch Hintergrundfluktuationen verursacht wurden.

Die Ergebnisse der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung und die 24h-Mittelwerte der photoakustischen Messungen sind in Tab. 7.4 zusammengefasst. Auf die Bestimmung von TSP und NVC wurde auf Grund der äußerst geringen Filterbelegung und der enormen Zunahme der Filtermasse durch Feuchtigkeit verzichtet.

Tab. 7.4: Ergebnisse der coulometrischen Bestimmung von OC, EC und TC und der photoakustischen Bestimmung von BC über 24h gemittelt am kleinen Feldberg. Sämtliche Werte sind in $\mu\text{g m}^{-3}$ angegeben.

Datum	OC	EC	BC	TC
5.10.	2.0	0.2	0.2	2.2
6.10.	1.9	0.1	0.1	2.1
9.10.	1.4	0.2	0.1	1.6
10.10.	1.6	0.2	0.1	1.8
12.10.	0.8	0.4	0.5	1.2

Für den 7. und 8.10. liegen auf Grund eines Stromausfalls keine Daten vor; der am 11.10. beprobte Filter lieferte keine glaubhaften Werte, da die abgeschiedene Masse zu gering für eine thermische Kohlenstoffanalyse war. Dies zeigt den Nachteil der coulometrischen Methode zur Immissionsüberwachung hinsichtlich Nachweisgrenze und Zeitauflösung in aller Deutlichkeit auf. Die Korrelation der Massenkonzentrationen, die mit dem PASS bzw. mit der thermischen Methode ermittelt wurden, liefert den massenspezifischen Absorptionskoeffizienten des BC am Messort. Abb. 7.26 gibt die Ergebnisse der photoakustischen Bestimmungsmethode mit dem in Abb. 7.20 ermittelten Absorptionskoeffizienten als Funktion der EC Konzentration an. Das Verhältnis von BC und TC am Kleinen Feldberg betrug im Mittel 13.7 % mit einer Standardabweichung von 13.7 %. Aktuell publizierte Vergleichswerte liegen für das Jungfrauoch vor, wo der BC-Anteil am TC zu 22 % +/- 10 % bestimmt wurde [Krivácsy *et al.* 2000].

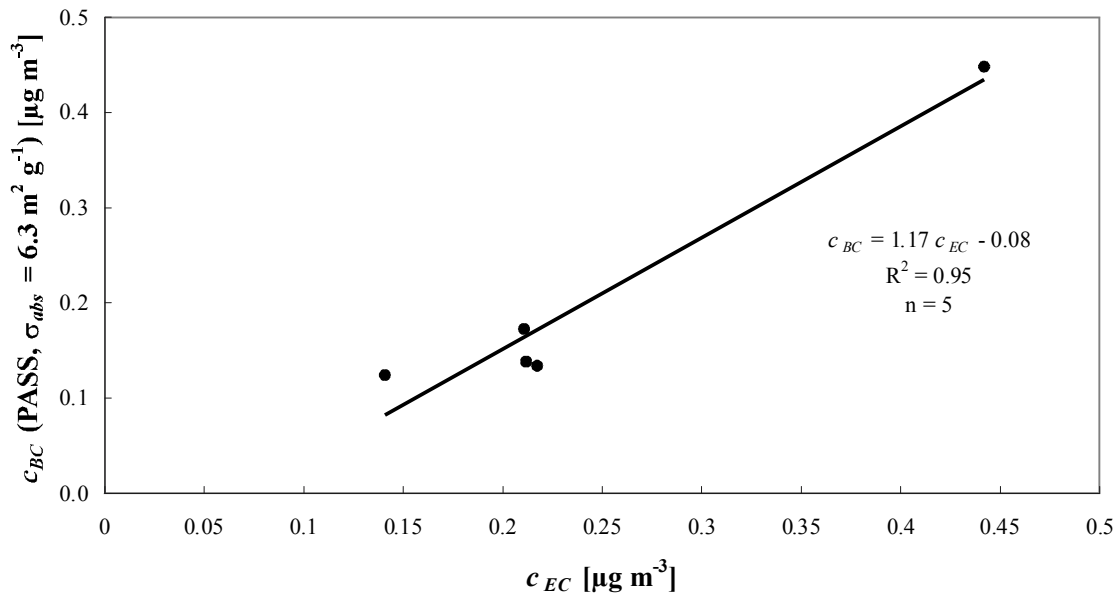


Abb. 7.26: Korrelation der 24h-Mittelwerte der Rußmassenkonzentrationen am Kleinen Feldberg, die mit dem PASS, c_{BC} , und der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung, c_{EC} , ermittelt wurden.

Die mit einem Standardfehler von 13.9 % behaftete Korrelation der beiden Bestimmungsmethoden liefert einen massenspezifischen Absorptionskoeffizienten von $\sigma_{abs} = 5.4 \pm 1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Der relativ hohe Fehler des Absorptionskoeffizienten von 22.3 % ergibt sich aus der quadratischen Fehleraddition der Standardfehler der Auftragungen 7.20 und 7.26 und der Ungenauigkeit der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung, die hier auf Grund der extrem niedrigen Filterbelegungen zu 10 % geschätzt wurde.

7.4.3 Motorenprüfstand, DAIMLERCHRYSLER AG, Stuttgart

An einem Motorenprüfstand der DAIMLERCHRYSLER AG, Stuttgart, wurde der PASS auf seine Tauglichkeit auf Emissionsmessungen hin geprüft. Als Versuchsträger kam ein 6.4 l-Dieselmotor (OM906 LA), der für Nutzfahrzeuge konzipiert ist, zum Einsatz. Es wurden im Rahmen der Meßkampagne zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt: Zum einen wurden diverse Betriebszustände des Motors gewählt und zum anderen wurde der Förderbeginn bei konstanter Last variiert. Die korrespondierenden Rußmassenkonzentrationen im Abgas wurden mit dem PASS in Referenz mit der gravimetrischen Kohlenstoffbestimmung gemessen. Die Charakterisierung der Partikel in Anzahl und Größe wurde mittels *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) vorgenommen. Das SMPS unterscheidet sich von dem in 2.3.2 beschriebenen DMPS lediglich durch die softwaregesteuerte Meßprozedur, bei der die Spannung des differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA) kontinuierlich in relativ kurzer Zeit ($< 1 \text{ min}$) variiert und die Größenverteilung anschließend aus den Daten durch Näherungsfunktionen berechnet wird [Wang und Flagan 1990; Tokonani und Knutson 2000].

Der verwendete Meßaufbau ist in Abb. 7.27 dargestellt. Die Probenahme erfolgte ohne Abgasnachbehandlung direkt am Motorauslass.

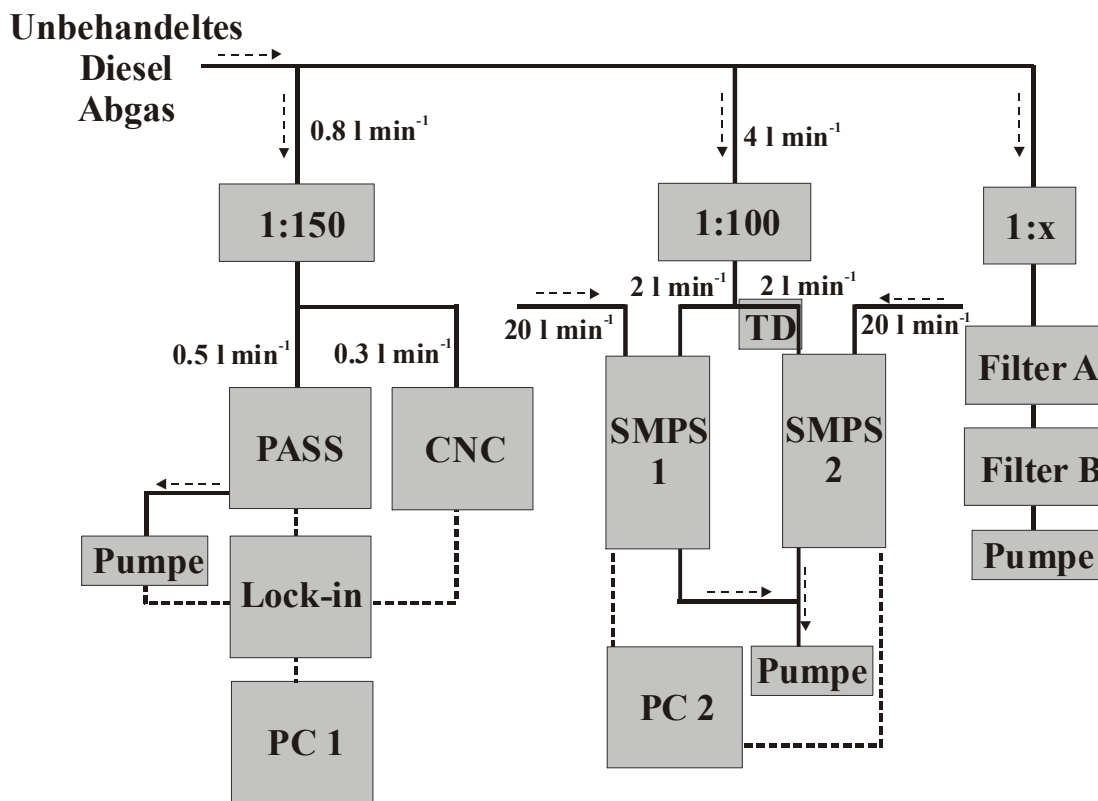


Abb. 7.27: Schematische Messanordnung an einem Motorenprüfstand der DAIMLER-CHRYSLER AG, Stuttgart. Die Abkürzungen sind im Text erläutert.

Zur Bestimmung der gesamten Partikelanzahlkonzentration wurde ein CNC (TSI 3020) verwendet, vor dem zur Erweiterung des Messbereichs eine 1:150-Verdünnungseinheit (NANO-MET) eingebaut wurde. An der gleichen Verdünnungseinheit wurde der Photoakustische Rußsensor installiert. Die Größenverteilungen der Partikel im Abgas des Versuchsträgers wurden mit zwei SMPS (TSI 3934) an einer zweiten Verdünnungseinheit, bestehend aus zwei 1:10-Verdünnungsstufen (PALAS VKL 10), bestimmt. Vor dem zweiten SMPS wurde eine Heizstrecke mit Diffusionstrockner (TD) bei ca. 100°C betrieben, um leichtflüchtige Komponenten (z.B. H_2O , H_2SO_4) abzutrennen. Die am Motorenprüfstand installierte Verdünnungsanlage (PUMA) mit Partikelprobenahmesystem (1:x) wurde verwendet, um Filter (mit Backup-Filter, B) mit Partikeln zu beladen (Filter A). Die abgeschiedenen partikulären Bestandteile wurden anschließend gravimetrisch auf ihre Gesamtmasse untersucht. Vor der Probenahme wurden hierzu bindemittelfreie Glasfaserfilter (GELMAN) vier Stunden bei 500°C ausgeheizt und vor der Belegung gewogen. Bis zur Verwendung wurden die Filter in Petrischalen einzeln bei 20°C und weniger als 5 % relativer Luftfeuchte aufbewahrt. Nach der Probenahme wurden die Filter in einem Exsikkator getrocknet und anschließend zur Bestimmung der Feinstaubmenge gewogen.

Die Parameter der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 7.5 dargestellt. Während bei den Versuchen 1 bis 6 der Förderbeginn variiert wurde, wurden bei den Versuchen 7 bis 14 verschiedene Betriebszustände des 13-Stufentests untersucht.

Tab. 7.5: Motorspezifische Versuchsparameter der durchgeführten Messungen und Ergebnisse der gravimetrischen TSP Bestimmung sowie der NO_x-Messung, c_N , am Prüfstand mit dem Abgasvolumen, V_{Abgas} , und der Drehzahl, U^1 .

Nr.	Leistung [kW]	U^1 [min ⁻¹]	V_{Abgas} [m ³ h ⁻¹]	TSP [mg]	Förderbeginn [°]	c_N [ppm]
1	95	1800	492	0.37	22.4	1280
2	95	1800	526	0.41	18.4	960
3	95	1800	544	0.59	14.4	690
4	95	1800	583	1.03	10.4	480
5	95	1800	613	0.94	6.4	360
6	95	1800	558	0.44	12.4	600
7	79	1400	392	0.40	10.7	750
8	149	2200	866	0.43	16.2	660
9	100	2200	719	0.49	16.5	580
10	122	1400	516	0.45	11.0	870
11	142	1800	717	0.34	13.8	746
12	48	1800	438	0.55	10.7	362
13	51	2200	568	0.53	11.7	300
14	203	2200	992	0.66	11.2	514

Es konnten trotz der Filterprobenahme keine Ergebnisse aus der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung in Betracht gezogen werden, da eine Teflonbeschichtung der verwendeten Filter bei der thermischen Kohlenstoffanalyse keine reproduzierbaren Verbrennungsanalysen zuließ. Die ausgewerteten Daten der Coulometrie zeigten praktisch keine Korrelation mit den alternativen Bestimmungsmethoden (SMPS, CNC, PASS, Gravimetrie) und werden hier aus diesem Grunde nicht weiter behandelt. Da die Hauptaufgabe dieser Arbeit in der Entwicklung eines Immissionsmeßgeräts darstellt, wurde auf eine Ausdehnung der Meßkampagne verzichtet. Die Abbildungen 7.28 und 7.29 zeigen die ermittelten Korrelationen zwischen den mit dem PASS ermittelten BC- Konzentrationen und der gravimetrischen Gesamtmassenbestimmung c_{TSP} sowie den mit den SMPS ermittelten Gesamtpartikelkonzentrationen N_{SMPS} . Man beachte, daß die Partikelmassenkonzentration hier nicht in g m⁻³ angegeben ist, sondern die Partikelmasse auf Motorleistung und Stunde, kWh⁻¹ normiert wurde. Dies ist bei Abgascharakterisierungen vorteilhaft, da das Abgasvolumen bedingt

durch starke Temperaturschwankungen zeitlich variiert. Die Motorleistung hingegen kann über einen längeren Zeitraum konstant geregelt werden.

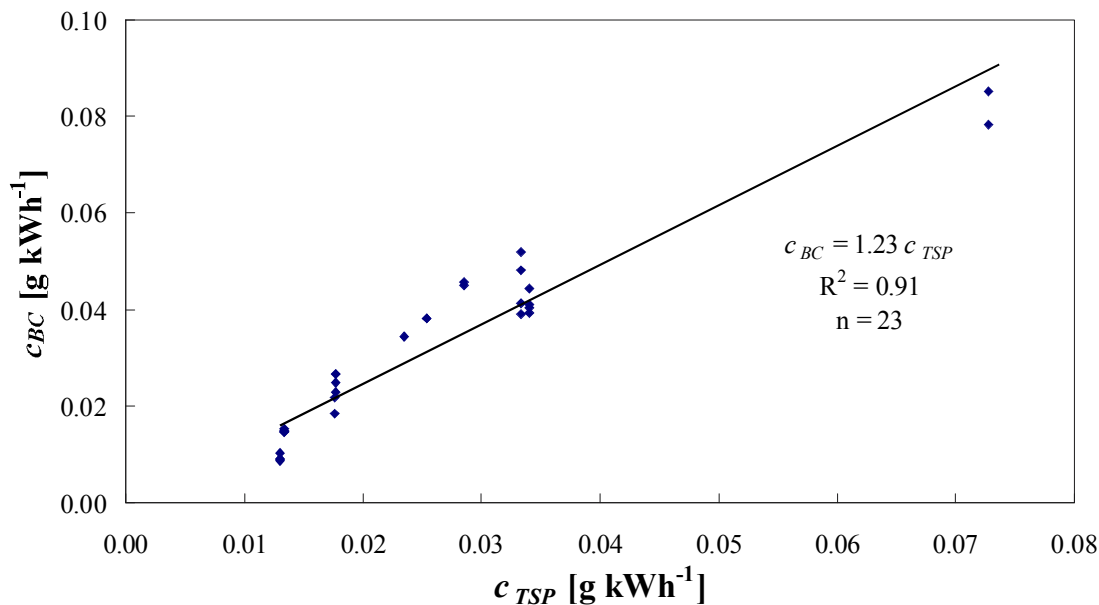


Abb. 7.28: Korrelation der mit dem PASS bestimmten Rußmassenkonzentration, c_{BC} , mit der gravimetrisch bestimmten TSP, c_{TSP} .

Aus Abb. 7.28 geht hervor, dass die bestimmte BC-Massenkonzentration mit der gravimetrisch bestimmten Gesamtpartikelmasse c_{TSP} im Abgas des Versuchsträgers über alle Versuche recht gut korreliert, da der Hauptbestandteil des partikulären Abgases aus Kohlenstoff (Ruß) besteht. Die Steigung der Geraden ist abhängig von σ_{abs} ; für die Auftragung wurde der in Abb. 7.20 ermittelte σ_{abs} von $6.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eingesetzt. Die Steigung der mit einem geschätzten Fehler von +/- 10 % behafteten Regressionsgeraden besitzt einen Betrag von >1 , was auf einen höheren Absorptionskoeffizienten des frisch emittierten Ruß hindeutet. Unter der vereinfachenden Annahme, daß sämtliche deponierte Partikel aus Ruß bestehen, nimmt σ_{abs} einen Wert von $7.5 \pm 1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ an.

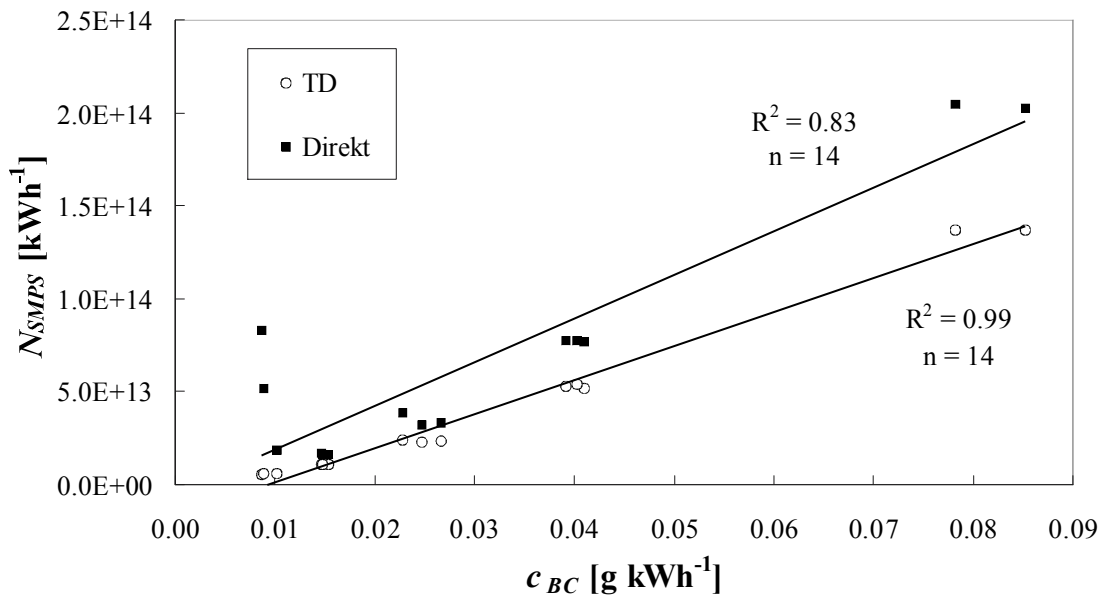


Abb. 7.29: Korrelation der mit dem PASS bestimmten Rußmassenkonzentration, c_{BC} , mit der mit dem SMPS bestimmten gesamten Partikelanzahlkonzentration, N_{SMPS} . Es wurden zwei SMPS parallel betrieben, von denen einem ein Thermodesorber (TD) zur Verdampfung von leichtflüchtigen Abgasbestandteilen (z. B. Schwefelsäure) vorgeschaltet wurde.

Abb. 7.29 zeigt die sehr gute Korrelation zwischen c_{BC} und der Anzahlkonzentration der Partikel. Man beachte, daß die Korrelation zu der Partikelanzahl nach Thermodesorption flüchtiger Bestandteile erwartungsgemäß höher ist als beim Verzicht auf die Thermodesorptions-einheit vor dem SMPS. Die Abweichung der Meßwerte von der Korrelationsgeraden ist relativ gering, da die Änderungen des mittleren Durchmessers ebenfalls gering waren (die Massenkonzentration ist im allgemeinen nur bei konstanter Größenverteilung proportional zur Anzahlkonzentration). Die zur Kontrolle mit dem CNC ermittelten Gesamtkonzentrationen korrelieren zu 90 % mit den SMPS-Daten; auf eine weitere Darstellung sei hier verzichtet.

Da die einzelnen Meßinstrumente an unterschiedlichen Verdünnungssystemen betrieben wurden, ist die Korrelation von SMPS und Filterprobenahme ebenfalls zu prüfen. Abb. 7.30 bestätigt die erforderliche Korrelation zwischen Partikelmassenkonzentration und Anzahlkonzentration im untersuchten Bereich, wobei nicht für alle Versuchsreihen SMPS-Daten vorliegen.

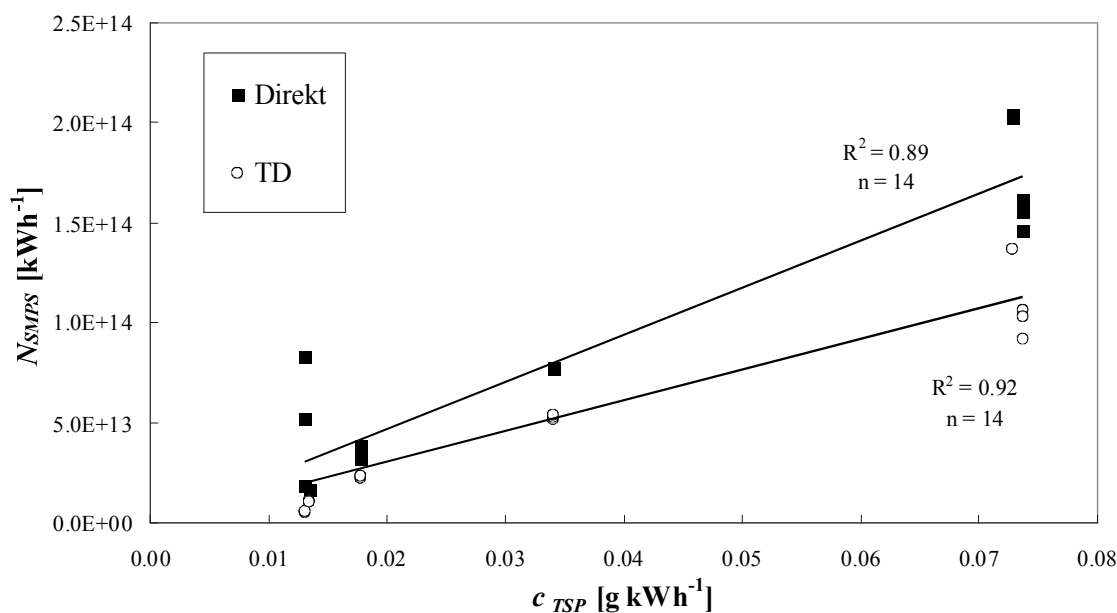


Abb. 7.30: Korrelation der gravimetrisch bestimmten TSP, c_{TSP} , mit der mit dem SMPS bestimmten gesamten Partikelanzahlkonzentration, N_{SMPS} . Es wurden zwei SMPS parallel betrieben, von denen einem ein Thermodenuder (TD) zur Verdampfung von leichtflüchtigen Abgasbestandteilen (z. B. Schwefelsäure) vorgeschaltet wurde.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, daß der PASS auch bei Emissionsbedingungen einsetzbar ist, wobei der hohe Motorenlärm die Messergebnisse nicht beeinflusst. Die Phasendifferenz zwischen Signal und Hintergrundsignal betrug bei allen Messungen weniger als 5 %, was auf eine konstante Resonanzfrequenz auch unter Emissionsbedingungen hinweist. Hohe Gaskonzentrationen im Abgas (z.B. H_2O und NO_x) beeinträchtigten die BC-Bestimmungen ebenfalls nicht, da sie durch Differenzmessungen eliminiert werden können. Das elektronische Rauschen ist bei der Differenzmessung beider Resonatorsignale zwar mit 1.1 μV um 1.0 μV höher als bei der direkten Bestimmung des Signales mit nur einem Mikrophon; der Signal-zu-Rausch-Abstand wäre jedoch bei dem hohen äußeren Motorenlärm zeitlich nicht stabil genug, um Rußbestimmungen durchzuführen.

Bei Emissionsmessungen wäre eine Zeitauflösung im Bereich von einer Sekunde für dynamische Messungen wünschenswert. Mit dem vorliegenden Aufbau, der für Immissionsmessungen optimiert wurde, ist dies nicht möglich. Die Verwendung von zwei in Serie geschalteten Resonanzzellen könnte eine zeitgleiche Hintergrundmessung ermöglichen und somit zu einer verbesserten Zeitauflösung führen. Auch der Aerosolfluß durch die Zelle könnte erhöht werden, da die Flußgeräusche durch differentielle Messung herausgefiltert werden. Ein etwas höheres Hintergrundrauschen dürfte kein Problem darstellen, da die Nachweisgrenze bei Emissionsmessungen nur von untergeordneter Bedeutung ist. Bei entsprechender Vorverdünnung des Abgases ist die Dynamik des Meßbereichs für die untersuchten Betriebszustände bereits mit dem vorliegenden Aufbau ausreichend.

7.5 Diskussion der massenspezifischen Absorptionskoeffizienten verschiedener Rußsorten

7.5.1 Größenabhängigkeit der Bestimmungsmethode

Es wurden verschiedene Größenverteilungen von Funkengeneratorrußaerosol erzeugt, um eine eventuelle Größenabhängigkeit der Bestimmungsmethode zu erkennen. Monodisperse Rußaerosole mit Mobilitätswindmessern von 100 bzw. 200 nm wurden unter Verwendung eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA, TSI 3932) hergestellt und in Referenz zur thermischen Kohlenstoffbestimmung mit dem PASS detektiert. Die Empfindlichkeit des PASS wurde in jeweils $m = 3$ Messungen aus der Korrelation des Messsignals mit der Kalibrierung in Abb. 7.9 und der Coulometrie bestimmt. Für Partikel mit einem Mobilitätswindmesser von $d_B = 100$ nm ergibt sich eine Empfindlichkeit von $0.26 \pm 0.01 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ und für $d_B = 200$ nm ergibt sich $0.27 \pm 0.01 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$. Es kann im Rahmen der Genauigkeit der Meßmethoden keine Größenabhängigkeit in diesem Bereich festgestellt werden, da auch das polydisperse Rußaerosol eine Empfindlichkeit von $0.27 \pm 0.01 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ (siehe Abb. 7.9) aufweist. Die Größenverteilung des polydispersen Funkengeneratorrußaerosols wurde bereits in Abb. 5.2 beschrieben.

Da sich die Effizienz der Lichtabsorption durch Rußpartikel, die einen größeren Durchmesser als die Wellenlänge, λ , des eingestrahlten Lichts besitzen [Bohren und Huffman 1983], merklich von den ultrafeinen Partikeln unterscheidet, wurde ein zusätzliches Experiment mit gealtertem Rußaerosol durchgeführt. Zur Bestimmung der Größenverteilung von Aerosolen mit Durchmessern bis zu einigen Mikrometern wurde ein *Aerodynamic Particle Sizer* (APS, TSI 3310) eingesetzt. Ein in einem 1-m^3 -Glasreaktor [Kotzick 1998] über mehrere Stunden gealtertes Funkengeneratorrußaerosol wurde vergleichend mit PASS, APS und Coulomat untersucht. Für dieses Aerosol ergab sich in $m = 3$ Bestimmungen ein mittlerer Massenäquivalentdurchmesser $d_m = 0.76 \mu\text{m} (\pm 5 \%)$ und eine Empfindlichkeit des PASS von $0.27 \pm 0.02 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$. Zusätzlich wurde Funkengeneratorruß in einem 1-l-Glaskolben abgetrennt und in einer 1:1-Mischung aus *i*-Propanol und Wasser suspendiert. Diese Suspension wurde nach einer 30 minütigen Ultraschallbadbehandlung zur groben Homogenisierung der sichtbar großen Agglomerate bei einem Fluß von 2 l min^{-1} vernebelt. Die entstandenen Tropfen wurden durch zwei in Reihe geschaltete Diffusionstrockner geleitet, um das Lösungsmittel von den Partikeln zu separieren. Der mittlere massenäquivalente Durchmesser dieses Aerosols beträgt $d_m = 1.3 \mu\text{m} (\pm 5 \%)$, die geometrische Standardabweichung des Aerosols beträgt 1.5. Die Empfindlichkeit des PASS für dieses Aerosols sinkt um 29 % auf $0.19 \pm 0.02 \mu\text{V} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$. Die photoakustische Bestimmungsmethode für Ruß ist partikelgrößenlimitiert in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge der eingesetzten Lichtquelle. In der Atmosphäre ist die Anzahl reiner Rußpartikel mit Partikelgrößen $d_p > \lambda$ jedoch zu vernachlässigen, da diese in der Hauptsache durch eine Vergesellschaftung verschiedener Partikelspezies entstehen. Die Diskussion der Auswirkungen intern gemischter Aerosole auf die Rußbestimmung ist 7.5.3 und 7.5.4 zu entnehmen.

7.5.2 Hohenpeißenberg

In einer gemeinsamen Meßkampagne mit dem Deutschen Wetterdienst am Observatorium auf dem Hohenpeißenberg wurde in einem Zeitraum vom 8.5.1998 bis 5.10.1998 das Aethalometer zur Überwachung der BC-Konzentration eingesetzt. Das arithmetische Mittel der BC-Konzentration aller $n = 56$ ermittelten 24h-Mittelwerte beträgt in diesem Zeitraum $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$. Der Maximalwert lag bei 2.0 und der Minimalwert bei $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Rußbelastung im untersuchten Randgebiet liegt damit um einen Faktor von mehr als 3 unterhalb der am Münchner Stadtrand gemessenen BC Konzentration. Der massenspezifische Absorptionskoeffizient wurde aus den Vergleichsmessungen mit der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung gewonnen. Abb. 7.31 zeigt die Korrelation der mit dem Aethalometer ermittelten 24h-Mittelwerte und der Filterproben, die mittels thermischer Kohlenstoffanalyse analysiert wurden.

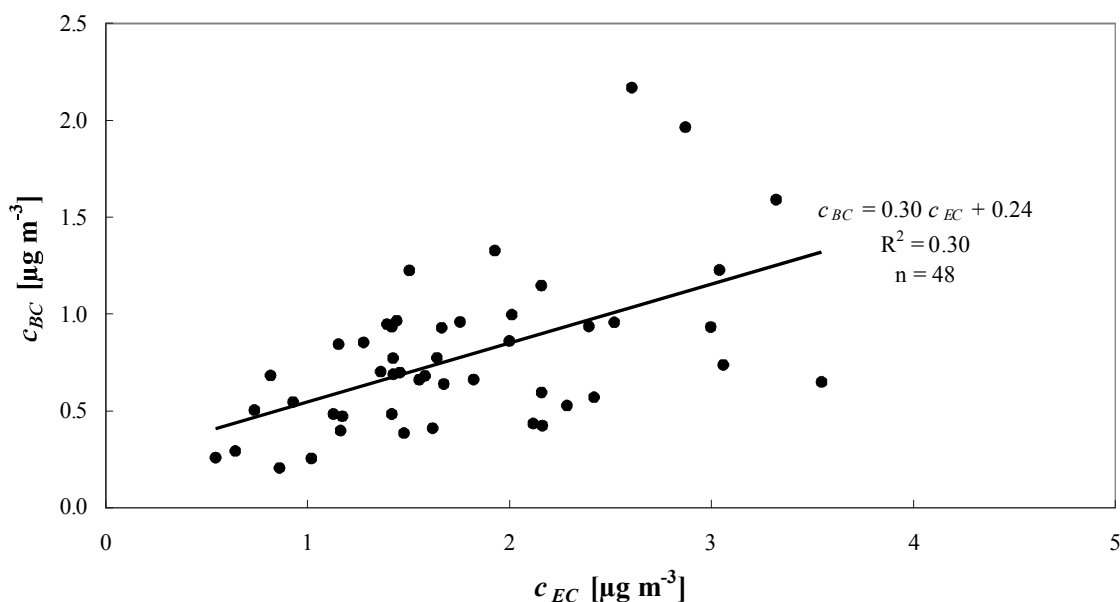


Abb. 7.31: Korrelation der mit dem Aethalometer, c_{BC} , und der mit der coulometrischen Kohlenstoffanalyse, c_{EC} , bestimmten Rußmassenkonzentration am Hohenpeißenberg.

Aus der linearen Regression der Auftragung von Aethalometer- und Coulomatmesswerten mit einem Standardfehler von 22.6 % ergibt sich ein massenspezifischer Absorptionskoeffizient von $\sigma_{abs} = 5.8 \pm 1.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Der BC-Anteil an der TSP betrug 8.7 % \pm 5.1 % und am TC 50.0 % \pm 19.4 %. Der BC-Anteil am TC ist damit an den beiden Standorten Hohenpeißenberg und München-Großhadern im Rahmen der Meßschwankungen gleich. Der BC-Anteil an der TSP ist im stadtnahen Gebiet höher als im ländlichen Gebiet, da verkehrsbedingt mehr Rußaerosol als Hintergrundaerosol (z.B. Seesalz, Wüstensand) zu erwarten ist.

7.5.3 AIDA, Forschungszentrum Karlsruhe

Während einer Meßkampagne in Kooperation mit dem Forschungszentrum Karlsruhe an einem ca. 90 m³-Glasreaktor, AIDA [Bunz *et al.* 1986], wurden die Absorptionsquerschnitte von Funkengeneratorruß, Dieselruß sowie extern als auch intern gemischtem Dieselruß/Ammoniumsulfataerosol vergleichend bestimmt.

Die Reaktionskammer wurde im ersten Experiment mit Funkengeneratorruß befüllt. Es kamen zur Aerosolerzeugung zwei baugleiche PALAS-Funkengeneratoren zum Einsatz, die mit maximaler Funkenfrequenz betrieben wurden. Die Partikel wurden anschließend über einen Mischkanal in die Kammer eingeleitet. Die fraktale Dimension dieser Rußagglomerate wurde zu 2.0 +/- 0.2 bestimmt [Saathoff *et al.* 2000], während sie mit Hilfe der in [Mikhailov *et al.* 2001] beschriebenen Transmissionselektronenmikroskopie im Labor zu 1.7 +/- 0.2 bestimmt wurde. Der mit Funkengeneratorruß kalibrierte PASS lieferte eine mittlere Massenkonzentration von 79.3 +/- 0.4 µg m⁻³ (mit n = 3). Als Referenzmethode diente zum gleichen Zeitpunkt des Experiments die coulometrische Kohlenstoffanalyse, bei der jedoch lediglich der TC-Gehalt des Aerosols bestimmt und nicht zwischen OC und EC unterschieden wurde. Eine auf diese Art und Weise bestimmte Massenkonzentration von 100.0 +/- 5.0 µg m⁻³ korrespondiert mit einem geringeren massenspezifischen Absorptionskoeffizienten von $\sigma_{abs} = 2.1 +/- 0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ im Vergleich zu den Laboruntersuchungen. Dieses Ergebnis stimmt im Rahmen der Messunsicherheit recht gut mit alternativen optischen Bestimmungsmethoden (Extinktionsmessung und Bestimmung der Streuung mittels Nephelometer) überein, die einen Wert von 1.8 +/- 0.6 m² g⁻¹ bei 700 nm ergaben [Schnaiter und Saathoff 2001].

In einem weiteren Experiment wurde frisch erzeugter Dieselruß in die Reaktionskammer eingeleitet. Abb. 7.32 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rußkonzentration in der Kammer. Zum Vergleich sind die beiden Ergebnisse der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung mit aufgetragen.

Aus der Korrelation der beiden Bestimmungsmethoden folgt für den eingesetzten Dieselruß ein σ_{abs} von 5.3 +/- 0.5 m² g⁻¹, was sich mit den optischen Bestimmungsmethoden sehr gut deckt: 5.2 +/- 0.5 m² g⁻¹ bei 700 nm [Schnaiter und Saathoff 2001]. Die sowohl beim Funkengeneratorruß als auch beim Dieselruß beobachtete geringfügige Abweichung kann auf die Wellenlängenabhängigkeit von σ_{abs} zurückgeführt werden.

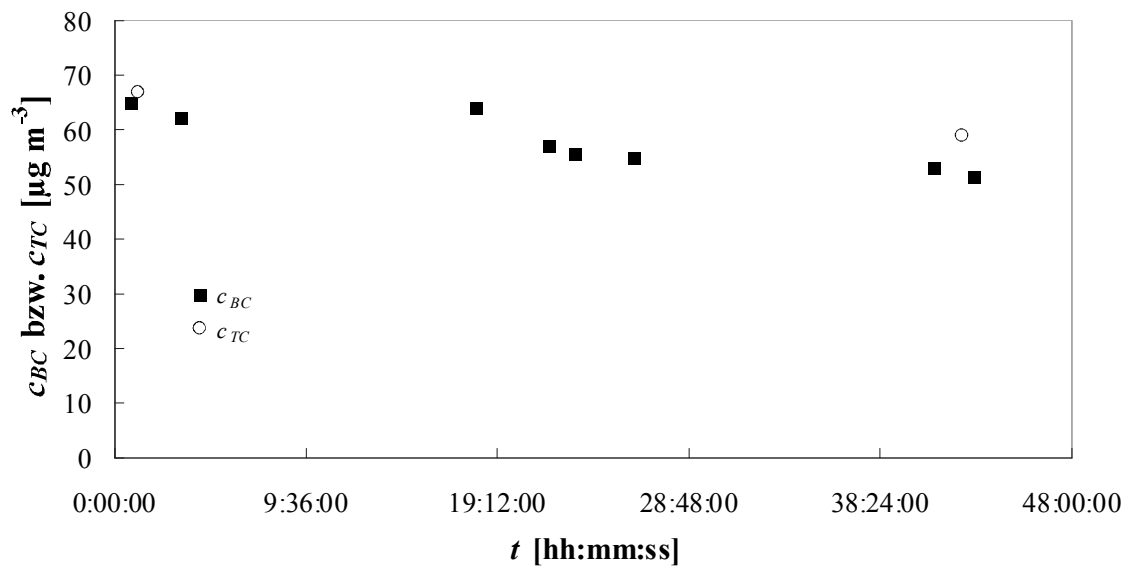


Abb. 7.32: Zeitlicher Verlauf, t , der mit dem PASS, c_{BC} , und mit der Coulometrie, c_{EC} , bestimmten Dieselrußkonzentration an der AIDA.

Ein Vergleich der TEM-Aufnahmen von Funkengenerator- und Dieselruß (siehe Abb. 7.33 und 7.34) zeigt, daß der Dieselruß einen wesentlich höheren graphitischen Anteil als der Funkengeneratorruß besitzt. Da die Absorptionsfähigkeit von elementarem Kohlenstoff vorwiegend durch die über weite Bereiche delokalisierten π -Elektronen bestimmt wird, sollte der Dieselruß eine höhere Absorptionsfähigkeit als der quasi amorphe Funkengeneratorruß besitzen. Diese Annahme wird sowohl durch die experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten bestätigt, als auch durch die in der Literatur beschriebenen ESR-Experimente [Kamm 2000].

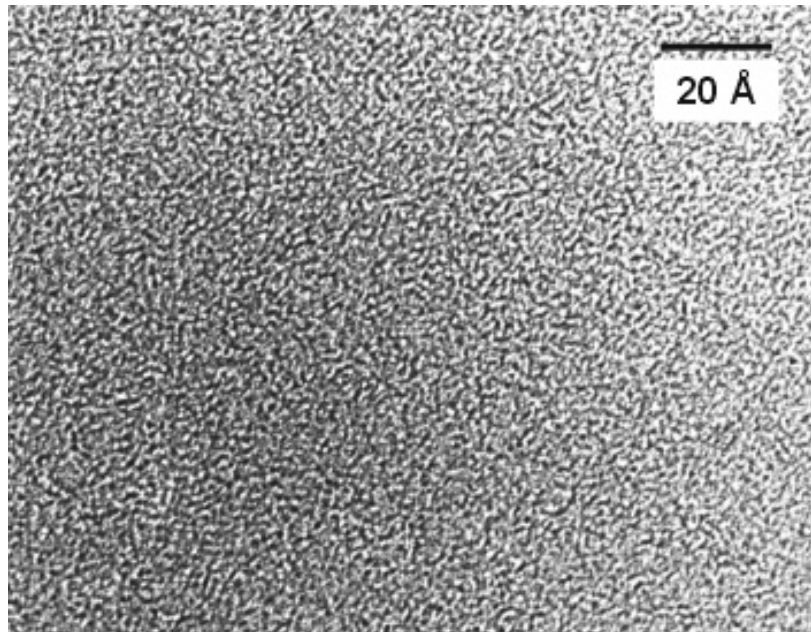


Abb. 7.33: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines Funkengeneratorrußpartikels [Kamm 2000].

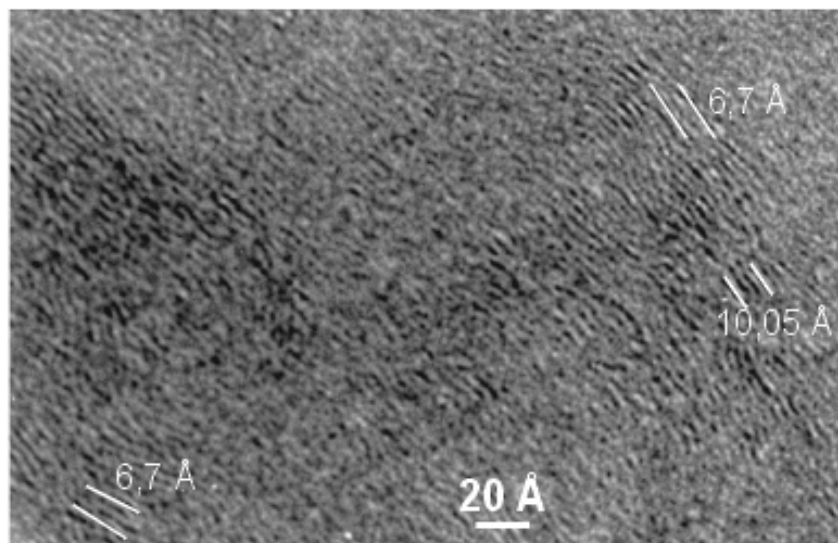


Abb. 7.34: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines Dieselrußpartikels [Kamm 2000].

Zur Untersuchung des Einflusses von Ammoniumsulfat auf die Rußbestimmung wurde der Reaktor zunächst mit Ammoniumsulfataerosol in einer Massenkonzentration von $95 \pm 10 \mu\text{g m}^{-3}$ gefüllt. Eine Kontrollmessung mit dem PASS bestätigte wie bereits in 7.3.3 beschrieben, daß keine Signalbildung durch die lichtstreuenden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel zu beobachten ist. Anschließend wurde Dieselruß (VW 1.9 TDi, 2500 min^{-1} , 17 kW) in die Kammer eingeleitet und der zeitliche Verlauf der Rußkonzentration aufgezeichnet (siehe Abb. 7.35).

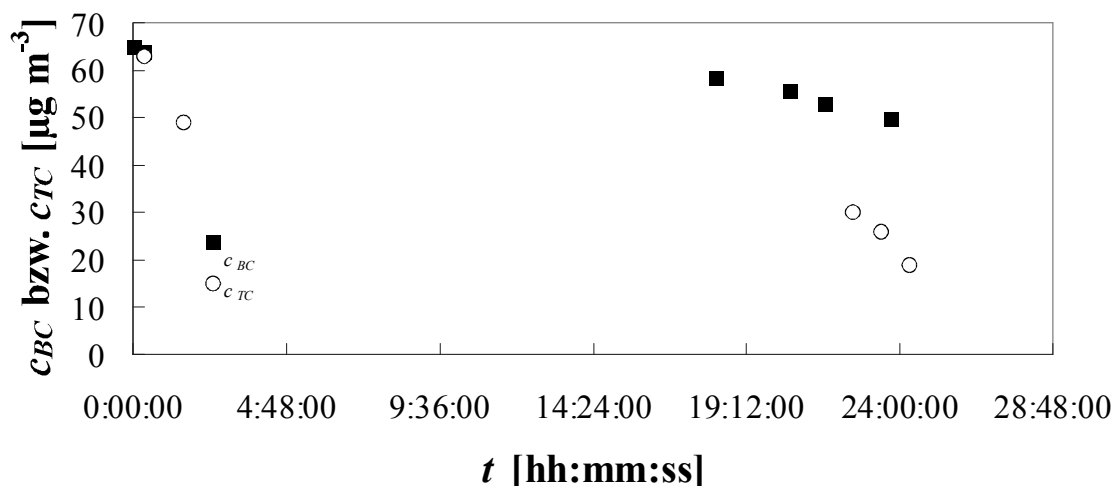


Abb. 7.35: Zeitlicher Verlauf, t , der mit dem PASS, c_{BC} , und mit der Coulometrie, c_{EC} , bestimmten Dieselrußkonzentration an der AIDA. Man beachte, daß der Dieselruß in diesem Experiment mit Ammoniumsulfataerosol gemischt wurde.

Die Meßwerte, die in den ersten Minuten des Experiments gewonnen wurden, zeigen keinerlei Einfluß des Ammoniumsulfats auf σ_{abs} und decken sich sehr gut mit den aus Abb. 7.32 gewonnenen Ergebnissen. Erst nach fortschreitender Mischungszeit wächst die Diskrepanz zwischen photoakustischer und chemisch-analytischer Bestimmungsmethode. Da der Absorptionsquerschnitt von Ruß bei der Vergesellschaftung mit dielektrischem Material (z.B. Wasser oder Sulfat) bis zu einem Faktor von zehn erhöht werden kann (siehe 2.2.4 und [Fuller *et al.* 1999]), läßt sich die Überbestimmung des Rußgehalts durch den PASS auf einen zunehmenden Übergang von einem extern zu einem intern gemischten Aerosol erklären. Gestützt durch diese Annahme wächst σ_{abs} von Dieselruß in einem Zeitraum von 24 Stunden nach Koagulation mit Ammoniumsulfatpartikeln bei einem anfänglichen Massenkonzentrationsverhältnis von etwa 2 : 3 um einen Faktor von ~ 1.8 an.

7.5.4 Zusammenfassung der ermittelten Massenabsorptionskoeffizienten

In Tab. 7.6 sind alle im Rahmen dieser Arbeit ermittelten massenspezifischen Absorptionskoeffizienten der untersuchten Rußaerosole zusammengefaßt.

Tab. 7.6: Zusammenfassung der ermittelten Absorptionskoeffizienten, σ_{abs} , in Abhängigkeit vom untersuchten Aerosoltyp und der Bestimmungsmethode. FGR bedeutet Funkengeneratorruß, AET bedeutet Aethalometer, VDI steht für die coulometrische Kohlenstoffbestimmung gemäß der Richtlinie und VDI* entspricht VDI mit der Einschränkung, daß lediglich in einer einzelnen Sauerstoffverbrennung der TC-Gehalt der Probe bestimmt wurde.

Meßort	Rußyp	σ_{abs} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	λ [nm]	Bestimmungsmethode	Referenzmethode
Labor	FGR	2.7 +/- 0.3	680	PASS	VDI
Labor	FGR, dispergiert	1.9 +/- 0.2	680	PASS	VDI
M-Großhadern	BC	6.3 +/- 0.9	680	PASS	VDI
M-Großhadern	BC	6.5 +/- 1.8	550	AET	VDI
Kleiner Feldberg	BC	5.4 +/- 1.2	680	PASS	VDI
Hohenpeißenberg	BC	5.8 +/- 1.3	550	AET	VDI
DC AG	Dieseluß	7.5 +/- 1.4	680	PASS	Gravimetrie
FZK	FGR	2.1 +/- 0.7	680	PASS	VDI*
FZK	Dieseluß	5.3 +/- 0.5	680	PASS	VDI*
FZK	Dieseluß/ (NH ₄) ₂ SO ₄	8.8 +/- 0.7	680	PASS	VDI*

Die in der Tabelle dargestellten experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten liegen in einem Bereich zwischen 1.9 und 8.8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Diese Schwankungsbreite bedeutet, daß der photoakustische Rußsensor nicht für jeden beliebigen Rußtyp verwendet werden kann, sofern die massenspezifische Absorption nicht bekannt ist.

Sämtliche Messungen an realen Rußaerosolen liegen in einem engeren Bereich von 5.4 bis 6.5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Die Abweichungen sind durch den unterschiedlichen internen Mischungszustand der diversen Aerosole an den verschiedenen Meßorten zu erklären. Man beachte, daß die Absorptionskoeffizienten für atmosphärischen Ruß aber vor allem in Ballungsgebieten stark schwanken (siehe Tab. 2.1).

Der am Motorenprüfstand ermittelte $\sigma_{abs} = 7.5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ für Dieseluß wurde an einem Motor ohne Abgasnachbehandlung ermittelt und ist etwas kleiner als der von einer anderen Arbeitsgruppe mit $\sigma_{abs} \approx 9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ [Arnott *et al.* 2000 B]. Die Vergesellschaftung der emittierten Partikel mit Schwefelsäure könnte die effizientere Absorption im Vergleich zu den AIDA-Messungen erklären ($\sigma_{abs} = 5.3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), da der Dieselmotor an der AIDA mit einem Katalysator und mehreren Denudern zur Beseitigung der flüchtigen Bestandteile bestückt wurde. Durch internes Mischen der emittierten Rußpartikel mit Ammoniumsulfat steigt der Absorptionskoeffizient deutlich an.

Die Absorptionskoeffizienten von Funkengeneratorruß schwanken in einem Bereich von 1.9 bis 2.7 m² g⁻¹, was insbesondere auf das variable OC/EC-Verhältnis der unterschiedlichen Rußaggregate zurückzuführen ist. Der ermittelte Laborwert stimmt mit früheren Untersuchungen ($\sigma_{abs} = 3.0 \pm 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [Petzold 1995]) sehr gut überein.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Wechselwirkungen zwischen ultrafeinen Aerosolpartikeln mit Wasserdampf und Wassertropfen untersucht. Im ersten Teil wurden zwei verschiedene Aerosoltypen verglichen: Kochsalz-Kondensationsaerosol und Kochsalz-Dispersionsaerosol. Das hygroskopische Verhalten dieser Aerosolpartikel wurde unter Verwendung eines Tandem-Differentiellen Mobilitätsanalysators quantitativ beschrieben, indem das Wachstum der Partikel durch die Ermittlung des Partikeldurchmessers in Abhängigkeit von der relativen Feuchte relativ zum Trockendurchmesser experimentell erfaßt wurde.

Beim Vergleich der beiden unterschiedlich generierten NaCl-Aerosole zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Quellverhaltens der Partikel von der Entstehungsart. Während dispergierte Kochsalzpartikel, die durch Kristallisation aus vernebelten Tropfen entstanden, in ihrem Wachstumsverhalten mit der Theorie recht gut übereinstimmen, stellt sich für die Kondensationspartikel ein vollkommen anderes Bild dar. Durch Wasseranlagerung unterhalb der relativen Feuchte, ab der Kondensationswachstum beginnt, kommt es zu drastischen mikrostrukturellen Umlagerungen der Kondensationsaerosolpartikel. Die Umlagerungen resultieren in einer Verringerung des Partikeldurchmessers. Es konnte gezeigt werden, daß diese Umlagerungen nicht die Folge einer kompletten Umkristallisation der Partikelmasse sind, sondern durch mechanische Prozesse verursacht werden. Das Wachstumsverhalten der Partikel oberhalb des Schwellwertes kann hingegen durch die Theorie beschrieben werden, wenn man bei der Berechnung von einem geringeren Partikeldurchmesser als dem Trockendurchmesser ausgeht. Die Tatsache, daß auch wasserunlösliche Bleisulfid-Kondensationsaerosolpartikel bei Befeuchtung schrumpfen, legt den Schluß nahe, daß adsorbierter Wasserdampf als Schmiermittel wirken könnte. Er ermöglicht das Gleiten der Primärpartikel an den Berührungsflächen innerhalb eines Agglomerates, was zu einer Minimierung der freien Oberfläche und damit auch des Agglomeratdurchmessers führt.

Darüberhinaus wurden zwei Modelle zur Berechnung von Wachstumsfaktoren, die als Verhältnis von Partikeldurchmesser als Funktion der relativen Feuchte und Trockendurchmesser definiert sind, verglichen. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment im Rahmen der Meßfehler erlaubt unter Anwendung der Modellrechnungen eine Vorhersage der Wachstumskurven für Dispersionsaerosole. Der Einfluß der Partikelgeometrie auf die Kurven wurde in diesem Zusammenhang ebenfalls diskutiert. Eine genaue theoretische Beschreibung des Wachstumsverhaltens von fraktalähnlichen Kondensationspartikeln ist hingegen nur bedingt möglich.

Im zweiten Teil der mikrostrukturellen Untersuchungen wurde eine *in-situ* Methode entwickelt, um den Einfluß der Hygroskopie der Rußpartikeloberfläche auf eventuelle Transformationen der Partikelmikrostruktur zu studieren. Ähnlich dem wasserdampfgehaltabhängigen Schrumpfen von Kochsalz-, beziehungsweise Bleisulfidkondensationsaerosolpartikeln zeigen auch Funkengenerator-Rußpartikel eine Abnahme des Partikeldurchmessers bei hinreichend hohem Wasserdampfgehalt. Die Wechselwirkung von Rußpartikeln mit

Wassertropfen führt zur Koagulation der Reaktanden, wobei die Hydrophilie der Partikeloberflächen eine bedeutende Rolle spielt. Die Koagulation ist bei hydrophileren Rußoberflächen, die durch Belegung von Rußpartikeln mit n-Butanol erzeugt wurden, stärker ausgeprägt als bei reinen Rußpartikeln, was sich durch die Abnahme der Gesamtpartikelanzahl im Vergleich zur Koagulation von reinem Rußaerosol mit Wassertropfen zeigt. Die strukturellen Umwandlungen durch die Wechselwirkungen wurden mittels Transmissions-elektronenmikroskopie erörtert. Es konnte gezeigt werden, daß mit n-Butanol behandelte Rußpartikel nach der Wechselwirkung mit Wassertropfen merklich schrumpfen, während der mittlere Durchmesser reiner Rußpartikel durch die Wechselwirkung kaum beeinflusst wird. Es scheint, daß die hydrophileren Partikel von dem Wassertropfen inkorporiert werden, so daß nach dem Verdampfen des Tropfens ein kompaktes Agglomerat zurückbleibt. Die Koagulation von Rußpartikeln auf der Oberfläche der Wassertropfen ist sowohl bei reinem wie auch bei n-Butanol-behandeltem Rußaerosol ein weiterer Mechanismus zur Verringerung der Gesamtpartikelanzahl.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde ein photoakustischer Rußsensor (PASS) als Immissionsmeßgerät entwickelt und charakterisiert. Der am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der TU München entwickelte Originalaufbau diente als Grundlage, um den hohen Anforderungen an die Bestimmungsmethodik gerecht zu werden. Es sollten eine hohe Empfindlichkeit, die mit einer Nachweisgrenze von deutlich weniger als $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ Ruß korrespondiert, eine hohe Selektivität, die die Quereinflüsse anderer atmosphärischer Bestandteile ausschließt, und eine Zeitauflösung im Bereich von Minuten erreicht werden. Die Mobilität des Sensors zur Ermöglichung des Einsatzes vor Ort war bereits durch das Vorgängermodell erreicht, so daß diesbezüglich keine weiteren Änderungen zu bewerkstelligen waren.

Die technischen Neuerungen beinhalten insbesondere die Verwendung einer alternativen Laserdiode mit einer Emissionswellenlänge von 680 nm bei einer Ausgangsleistung von 250 mW und das komplette Neudesign der photoakustischen Resonanzzelle und der optischen Komponenten. Zusätzlich wurden elektronische Komponenten wie etwa Funktionsgenerator, Mikrophonverstärker und *Lock-In*-Verstärker ausgetauscht. Die durchgeführten Modifikationen bewirken eine Steigerung der Empfindlichkeit des PASS, die mit einer verbesserten Nachweisgrenze von ca. $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ atmosphärischem Ruß verbunden ist. Die Selektivität des Sensors konnte durch Nutzung eines differentiellen Betriebs gesteigert werden, was die unabhängige Bestimmung partikulärer und gasförmiger Bestandteile erlaubt. Quereinflüsse, die durch Wasserdampf oder Stickstoffdioxid hervorgerufen werden, können so eliminiert werden. Die Quereinflüsse von partikulären Bestandteilen der Atmosphäre, wie etwa streuenden Salzpartikeln, Wüstenstaub oder Huminsäure, sind im Bereich typischer atmosphärischer Konzentrationen auszuschließen, wie in Labormessungen gezeigt werden konnte. Die praktische Ansprechzeit des Sensors liegt im Bereich von wenigen Sekunden und die Zeitauflösung des Sensors liegt bei Verwendung des softwaregesteuerten Meßprogramms zur Bestimmung niedriger Rußkonzentrationen in der Atmosphäre im Bereich von 5 Minuten.

Der PASS wurde in mehreren Meßkampagnen auf seine Tauglichkeit als Feldmeßgerät getestet. An verschiedenen Meßorten wurde der Sensor als Bestimmungsinstrument für atmosphärischen Ruß (München-Großhadern, Kleiner Feldberg) und Dieselruß (AIDA, Forschungszentrum Karlsruhe; Motorenprüfstand, DaimlerChrysler) eingesetzt. Aus den Messungen ergibt sich, daß eine rußquellenabhängige Kalibrierung der Bestimmungsmethode erforderlich ist. In Verbindung mit der Referenzmethode gemäß VDI Richtlinie 2465, Blatt 1, konnte der PASS als Bestimmungsinstrument für die Massenkonzentrationen von Rußaerosol validiert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- Ackerman, T. P. (1988) Aerosols in Climate Modeling. In: *Aerosols and Climate*. Hobbs, P. V. and McCormick, M. P. (Eds.), Deepak, Hampton.
- Adachi, M., Kousaka, Y. and Okuyama, K. (1985) Unipolar and Bipolar Diffusion Charging of Ultrafine Aerosol Particles. *J. Aerosol Sci.* **16**, 109 - 123.
- Adams, K. M. (1989) Real-Time, *In Situ* Measurements of Atmospheric Optical Absorption in the Visible via Photoacoustic Spectroscopy - I. Evaluation of Photoacoustic Cells. *Appl. Opt.* **27**, 4052 - 4056.
- Adams, K. M., Davies, L. I., Japar, S. M. and Cray, R. A. (1990 A) Measurement of Atmospheric Elemental Carbon: Real-Time Data for Los Angeles During Summer 1987. *Atmos. Environ.* **24A**, 597 - 604.
- Adams, K. M., Davies, L. I., Japar, S. M. and Finley, D. R. (1990 B) Real-Time, *In Situ* Measurements of Atmospheric Optical Absorption in the Visible via Photoacoustic Spectroscopy - IV. Visibility Degradation and Aerosol Optical Properties in Los Angeles. *Atmos. Environ.* **24A**, 605 - 610.
- Adams, K. M., Davies, L. I., Japar, S. M. and Pierson, W. R. (1989) Real-Time, *In Situ* Measurements of Atmospheric Optical Absorption in the Visible via Photoacoustic Spectroscopy - II. Validation for Atmospheric Elemental Carbon. *Atmos. Environ.* **23**, 693 - 700.
- Adams, M. J., Beadle, B. C., King, A. A. and Kirkbright, G. F. (1976) Analytical Photoacoustic Spectrometry. Part II: Ultraviolet and Visible Photoacoustic Spectra of Some Inorganic, Biochemical and Phytochemical Samples. *Analyst* **101**, 553 - 561.
- Agarwal, J. K. and Sem, G. J. (1980) Continuous Flow, Single-Particle-Counting Condensation Nucleus Counter. *J. Aerosol Sci.* **13**, 513 - 527.
- Alofs, D. J. and Balakumar, P. (1982) Inversion to Obtain Aerosol Size Distributions from Measurement with a Differential Mobility Analyzer. *J. Aerosol Sci.* **13**, 513 - 527.
- Alofs, D. J., Trueblood, M. B., White, D. R. and Behr, V. L. (1979) Nucleation Experiments with Monodisperse NaCl Aerosols. *J. Appl. Meteorol.* **18**, 1106 - 1117.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H. and Rogers, C. F. (2000 B) Photoacoustic Measurements of Black Carbon: Visibility and Vehicle Exhaust Applications at 532 nm and 1047 nm Wavelengths. *Proc. 7th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, San Juan.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H. and Walker, J. W. (2000 A) Nitrogen Dioxide and Kerosene-Flame Soot Calibration of Photoacoustic Instruments for Measurement of Light Absorption by Aerosols. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4545 - 4552.

- Arnott, W. P., Moosmüller, H., Rogers, C. F., Jin, T. and Bruch, R. (1999) Photoacoustic Spectrometer for Measuring Light Absorption by Aerosol: Instrument Description. *Atmos. Environ.* **33**, 2845 – 2852.
- Ballach, J., Schultz, E., Jaeschke, W. and Hitzenberger, R. (2000) Development of an Improved Optical Transmission Technique for Black Carbon Analysis. *Proc. 7th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, San Juan.
- Baumbach, G. (1992) *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer Verlag, Berlin.
- Baumbach, G. (1993) Verkehrsbedingte Schadstoffemissionsbelastung in Städten und an Autobahnen. *Staubreinhaltung der Luft* **53**, 267 - 274.
- Bell, G. A. (1880) Article 34 on the Production and Reproduction of Sound by Light. *Am. J. Sci.* **20**, 305 - 324.
- Belton, P. S., Wilson, R. H. and Saffa, A. M. (1987) Effects of Particle Size on Quantitative Photoacoustic Spectroscopy Using a Gas-Microphone Cell. *Anal. Chem.* **59**, 2378 - 2382.
- Bennett, C. A., Patty, R. R., and McClenny, W. A. (1981) Photoacoustic Detection of Carbonaceous Particles. *Appl. Opt.* **20**, 3475 - 3477.
- Bergstrom, R. W., Ackerman, T. P. and Richards, L. W. (1982) The Optical Properties of Particulate Elemental Carbon. In: *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. Wolff, G. T. and Klimisch, R. L. (Eds.), Plenum Press, New York.
- Berner, A. and Sidla, S. (1996) Modal Character of Atmospheric Black Carbon Size Distributions. *J. Geophys. Res.* **101**, 19559 - 19565.
- Berner, A., Reischl, G. und Puxbaum, H. (1984) Size Distribution of Traffic Derived Aerosols. *Sci. Total Environ.* **36**, 299 - 303.
- Berry, M. V. and Percival, I. C. (1986) Optics of Fractal Clusters Such as Smoke. *Opt. Acta* **33**, 577 - 591.
- Bérubé, K. A., Jones, T. P., Williamson, B. J., Winters, C., Morgan, A. J. and Richards, R. J. (1999) Physicochemical Characterisation of Diesel Exhaust Particles: Factors for Assessing Biological Activity. *Atmos. Environ.* **33**, 1599 - 1614.
- Bevington, P. R. (1969) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York.
- Blum, K. and Fissan, H. (1984) Optical Properties of Carbonaceous Particles from Fires. *Sci. Total Environ.* **36**, 147 - 152.

- Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1983) Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley, New York.
- Bonczyk, P. A. and Hall, R. J. (1991) Fractal Properties of Soot Agglomerates. *Langmuir* **7**, 1274 - 1280.
- Bozoki, Z., Sneider, J., Gingl, Z., Mohacsi, A., Szakall, M., Bor, Z. and Szabo, G. (1999) A High-Sensitivity, Near-Infrared Tunable-Diode-Laser-Based Photoacoustic Water-Vapour-Detection System for Automated Operation. *Meas. Sci. Technol.* **10**, 1 - 5.
- Brockmann, J. E. and Rader, D. J. (1990) APS Response to Nonspherical Particles and Experimental Determination of Dynamic Shape Factor. *Aerosol Sci. Technol.* **13**, 162 - 172.
- Bruce, C. W., Stromberg, T. F., Gurton, K. P. and Mozer, J. B. (1991) Trans-Spectral Absorption and Scattering of Electromagnetic Radiation by Diesel Soot. *Appl. Opt.* **30**, 1537 - 1546.
- Brunn, J., Grosse, P. and Wynands, R. (1988) Quantitative Analysis of Photoacoustic IR Spectra. *Appl. Phys. B* **47**, 343 - 348.
- Bunz, H., Möhler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., Schöck, W. and Schurath, U. (1996) The Novel Aerosol Facility AIDA: Status and First Results. *Proc. EU Symposium Physico-Chemical Behaviour Atmos. Pollutants*, Venice.
- Burtscher, H. (1992) Measurement and Characteristics of Combustion Aerosols with Special Consideration of Photoelectric Charging and Charging by Flame Ions. *J. Aerosol Sci.* **23**, 549 - 595.
- Cai, J., Lu, N. and Sorensen, C. M. (1993) Comparison of Size and Morphology of Soot Aggregates As Determined by Light Scattering and Electron Microscope Analysis. *Langmuir*. **9**, 2861 - 2866.
- Charlson, R. J. and Ogren, J. A. (1982) The Atmospheric Cycle of Elemental Carbon. In: Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle. Wolff, G. T. and Klimisch, R. L. (Eds.), Plenum Press, New York.
- Chen, H. Y., Iskander, M. F. and Penner, J. E. (1991) Empirical Formula for Optical Absorption by Fractal Aerosol Agglomerates. *Appl. Opt.* **30**, 1547 - 1551.
- Chylek, P. and Hallett, J. (1992) Enhanced Absorption of Solar Radiation by Cloud Droplets Containing Soot Particles in Their Surface. *Q. J. R. Met. Soc.* **118**, 167 - 173.
- Chylek, P., Ramaswamy, V. and Srivastava, V. (1984) Graphitic Carbon Content of Aerosols, Clouds and Snow, and its Climatic Implications. *Sci. Total Environ.* **36**, 117 - 120.
- Chylek, P., Ramaswamy, V., Cheng, R. and Pinnik, R. G. (1981) Optical Properties and Mass Concentration of Carbonaceous Smokes. *Appl. Opt.* **20**, 2980 - 2985.

- Chylek, P., Srivastava, V., Pinnick, R. G. and Wang, R. T. (1988) Scattering of Electromagnetic Waves by Composite Spherical Particles: Experiment and Effective Medium Approximation. *Appl. Opt.* **27**, 2396 - 2404.
- Chylek, P., Videen, G., Ngo, D. and Pinnick, R. G. (1994) Effect of Black Carbon on the Optical Properties of Sulfate Aerosols. *Abstracts of the 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, 23 - 26 August 1994, Berkeley.
- Chylek, P., Videen, G., Ngo, D., Pinnick, R. G. and Klett, J. D. (1995) Effect of Black Carbon on the Optical Properties and Climate Forcing of Sulfate Aerosols. *J. Geoph. Res.* **100**, D8, 16325 - 16332.
- Cinkotai, F. F. (1971) The Behaviour of Sodium Chloride Particles in Moist Air. *J. Aerosol Science* **2**, 325 - 329.
- Clarke, E. C. W. and Glew, D. N. (1985) Evaluation of the Thermodynamic Functions for Aqueous Sodium Chloride from Equilibrium and Calorimetric Measurements below 154°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 489 - 541.
- Colbeck, I., Appleby, L., Hardman, E. J., and Harrison, R. M. (1990) The Optical Properties and Morphology of Cloud-Processed Carbonaceous Smoke. *J. Aerosol Sci.* **21**, 527 - 538.
- Cole, S. (1996) Lung Damage Linked to Combined Fine-Particle, Ozone Exposure in New Toxicology Study. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 382A.
- Cooke, W. F. and Wilson, J. N. (1996) A Global Black Carbon Aerosol Model. *J. Geoph. Res.* **101**, 19395 - 19409.
- Coufal, H. (1986) Photothermal Spectroscopy: Applications in Surface Sciences and in Chemical Analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **324**, 456 - 462.
- Craig, A. and McIntosh, R. (1952) The Preparation of Sodium Chloride of Large Specific Surface. *Canadian Journal of Chemistry* **30**, 448 - 453.
- Cramer, O. (1993) The Variation of the Specific Heat Ratio and the Speed of Sound in Air with Temperature, Pressure, Humidity and CO₂ Concentration. *J. Acoust. Soc. Am.* **93**, 2510 - 2516.
- Da Silva, M. R. (1986) Theoretical Study of the Photoacoustic Signal Produced in a Relaxing Gas. *Can. J. Phys.* **64**, 1098 - 1106.
- Dialer, K., Leschonski, K. and Löffler, F. (1986) Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik. Carl Hanser Verlag, München.
- Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M. (1991) Absorption and Scattering of Light by Polydisperse Aggregates. *Appl. Opt.* **30**, 4747 - 4754.

- Espenscheid, W. F., Matijevic, E. and Kerker, M. (1964) Aerosol Studies by Light Scattering III: Preparation and Particle Size Analysis of Sodium Chloride Aerosols of Narrow Size Distribution. *J. Phys. Chem.* **68**, 2831 - 2842.
- Even, A., Khlystov, A., Kos, G. P., ten Brink, H. M., Hoek, G., Oldenwening, M. and Hartog, J. (2000) Improvement of BC Measurement with the Ambient Carbon Particulate Monitor RP 5400. *J. Aerosol Sci.* **31**, S897 - S898.
- Faxvog, F. R. and Roessler, D. M. (1978) Carbon Aerosol Visibility vs. Particle Size Distribution. *Appl. Opt.* **17**, 2612 - 2616.
- Fenn, R. W. and Osner, H. (1965) Scattering Properties of Concentric Soot-Water Spheres for Visible and Infrared Light. *Appl. Opt.* **4**, 1504 - 1509.
- Ferron, G. (1977) The Size of Soluble Aerosol Particles as a Function of the Humidity of the Air. Application to the Human Respiratory Tract. *J. Aerosol Sci.* **8**, 251 - 267.
- Ferron, G. A. and Soderholm, S. C. (1990) Estimation of the Times for Evaporation of Pure Water Droplets and for Stabilization of Salt Solution Particles. *J. Aerosol Sci.* **21**, 415 - 429.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (1997) Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polyaromatic Hydrocarbons and Particles. *Science* **276**, 1045 - 1052.
- Fissan, H., Helsper, C. and Thielen, H. J. (1982) Determination of Particle Size Distributions by Means of an Electrostatic Classifier. *J. Aerosol Sci.* **14**, 354 - 357.
- Fletcher, N. H. (1958) Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **29**, 572 - 576.
- Fuchs, J. and Jaeschke, W. (2000) Development of a Soot Monitor with a Two-Stage Sampler (PM₁₀, PM_{2.5}). *Proc. 7th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, San Juan.
- Fuchs, N. A. (1963) On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere. *Geofis. Pura Appl.* **56**, 185 - 193.
- Fuller, K. A., Malm, W. C. and Kreidenweis, S. M. (1999) Effects of Mixing on Extinction by Carbonaceous Particles. *J. Geophys. Res. A* **104**, 15941 - 15954.
- Gaffney, J. S. and Marley, N. A.. (2000) Support for the Theory that Carbonaceous Soots Have Longer Residence Times than Sulfates in the Troposphere. *Proc. 7th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, San Juan.
- Ganguly, P. and Somasundaram, T. (1987) Experiments with Flowing Gases in an Open Photoacoustic Cell. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **98**, 305 - 309.
- Gormley, P. C. and Kennedy, M. (1949) Diffusion from a Stream Following through a Cylindrical Tube. *Proc. Royal Irish Acad.* **52A**, 163 - 169.

- Grassl, H. (1988) Radiative Effects of Atmospheric Aerosol Particles. In: *Aerosols and Climate*. Hobbs, P. V. and McCormick, M. P., Deepak, Hampton.
- Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Jacob, J., Misfeld, J., Mohr, U., Naujack, K. W. and Wenzel-Hartung, R. (1991) Relevance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Environmental Carcinogens. *Fres. J. Anal. Chem.* **339**, 792 - 795.
- Groblicki, P. R., Wolff and Countess, R. J. (1981) Visibility-Reducing Species in the Denver "Brown Cloud" - I. Relationship Between Extinction and Chemical Composition. *Atmos. Environ.* **15**, 2473 - 2484.
- Gundel, L. A., Dod, R. L., Rosen, H. and Novakov, T. (1984) The Relationship Between Optical Attenuation and Black Carbon Concentration for Ambient and Source Particles. *Sci. Total Environ.* **36**, 197 - 202.
- Gunn, R. and Woessher, R. H. (1956) Measurements Related to the Fundamental Processes of Aerosol Electrification. *J. Coll. Sci.* **11**, 69 - 76.
- Habenreich, T. and Horvath, H. (1984) Variability of Light Absorption in Vienna. *Sci. Total Environ.* **36**, 141 - 146.
- Haken, H. and Wolf, H. C. (1993) Molekülphysik und Quantenchemie. Springer, Berlin.
- Hallett, J., Gardiner, B., Hudson, J. and Rogers, F. (1986) Cloud Condensation and Ice Nucleation in a Range of Carbonaceous Aerosols. *Proc. Conf. Cloud Physics*, Snomass, Colorado.
- Hallett, J., Hudson, J. G. and Rogers, C. F. (1989) Characterization of Combustion Aerosols for Haze and Cloud Formation. *Aerosol Sci. Technol.* **10**, 70 - 83.
- Hansen, A. D. and Novakov, T. (1990) Real-Time Measurement of Aerosol Black Carbon During the Carbonaceous Species Methods Comparison Study. *Aerosol Sci. Technol.* **12**, 194 - 199.
- Hansen, A. D., Rosen, H. and Novakov, T. (1982) Real-Time Measurement of the Absorption Coefficient of Aerosol Particles. *Appl. Opt.* **21**, 3060 - 3062.
- Hansen, A. D., Rosen, H. and Novakov, T. (1984) The Aethalometer - An Instrument for the Real-Time Measurement of Optical Absorption by Aerosol Particles. *Sci. Total Environ.* **36**, 191 - 196.
- Hartemink, M. and Godfried, H. P. (1992) Resonance-Enhanced Low-Pressure Optoacoustic Cell. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3681 - 3693.
- Heintzenberg, J. (1989) Fine Particles in the Global Troposphere - A Review. *Tellus* **41B**, 149 - 160.
- Heintzenberg, J. and Winkler, P. (1991) Elemental Carbon in the Atmosphere: Challenges for the Trace Analyst. *Fres. J. Anal. Chem.* **340**, 540 - 543.

- Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S. und Wenninger, G. (1993) Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles. *Atmos. Environ.* **27A**, 1271 - 1275.
- Hess, P. (1983) Resonant Photoacoustic Spectroscopy. *Top. Curr. Chem.* **111**, 1 - 32.
- Hess, P. (1989) Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases. Springer, Berlin.
- Hess, P. and Pelzl, J. (1988) Photoacoustic and Photothermal Phenomena. *Springer Ser. Opt. Sci.* **58**, Springer, Berlin.
- Hewitt, G. S. (1957) The Charging of Small Particles for Electrostatic Precipitation. *Trans. Am. Inst. Elect. Engrs.* **76**, 300.
- Hinds, W. C. (1982) Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles. John Wiley & Sons, New York.
- Hitzenberger, R. (1993) Absorption Coefficients and Mass Concentrations of the Urban Aerosol of Vienna, Austria, During the Years 1985 and 1986. *Water Air Soil Poll.* **71**, 131 - 153.
- Holleman, A. F. and Wiberg, E. (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin.
- Hoppel, W. A. (1978) Determination of the Aerosol Size Distribution from the Mobility Distribution of the Charged Fraction of Aerosols. *J. Aerosol Sci.* **9**, 41 - 54.
- Horvath, H. (1994) Remarks and Suggestions on Nomenclature and Symbols in Atmospheric Optics. *Atmos. Environ.* **28**, 757 - 759.
- Houghton, J. T., Meira Filho, L. G., Callander, B. A., Harris, N., Kattenberg, A. and Maskell, K. (1996) Climate Change 1995. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge.
- Hussin, A., Scheibel, H. G., Becker, K. H. und Portstendörfer, J. (1983) Bipolar Diffusion Charging of Aerosol Particles - I: Experimental Results within a Diameter Range 4 - 30 nm. *J. Aerosol Sci.* **14**, 671 - 677.
- Iskander, M. F., Chen, H. Y. and Penner, J. E. (1989) Optical Scattering and Absorption by Branched Chains of Aerosols. *Appl. Opt.* **28**, 3083 - 3091.
- Iskander, M. F., Chen, H. Y. and Penner, J. E. (1991) Resonance Optical Absorption by Fractal Agglomerates of Smoke Aerosols. *Atmos. Environ.* **25A**, 2563 - 2569.
- Jackson, D. (1990) Photoacoustic Detection of Carbonaceous Atmospheric Aerosols. *Proc. Arkansas Acad. Sci.* **44**, 71 - 74.

- Jakubith, M. (1991) Chemische Verfahrenstechnik. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Japar, S. M. and Killinger, D. K. (1979) Photoacoustic and Absorption Spectrum of Airborne Carbon Particulate Using a Tunable Dye Laser. *Chem. Phys. Lett.* **66**, 207 - 209.
- Japar, S. M., Brachaczek, W. W., Gorse, R. A., Norbeck, J. M. and Pierson, W. R. (1986) The Contribution of Elemental Carbon to the Optical Properties of Rural Atmospheric Aerosols. *Atmos. Environ.* **20**, 1281 - 1289.
- Japar, S. M., Szkarlat, A. C. and Gorse, R. A. (1981) Optical Properties of Particulate Emissions from On-Road Vehicles. *Atmos. Environ.* **15**, 2063 - 2070.
- Japar, S. M., Szkarlat, A. C. and Pierson, R. W. (1984) The Determination of the Optical Properties of Airborne Particulate Emissions from Diesel Vehicles. *Sci. Total Environ.* **36**, 121 - 130.
- Johnson, R. H., Gerlach, R., Thomas, L. J. and Amer, N. A. (1982) Loss Mechanisms in resonant Spectrophones. *Appl. Opt.* **21**, 81 - 89.
- Jullien, R. and Botet, R. (1987) Aggregation and Fractal Aggregates. World Scientific Publishing Co., Singapore.
- Kamimoto, T. and Kobayashi, H. (1991) Combustion Processes in Diesel Engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* **17**, 163 - 189.
- Kamm, S. (2000) Kinetische Untersuchungen der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels ESR- und FTIR-Spektroskopie. Dissertation am Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Karbach, A. und Hess, P. (1985) Photoacoustic Signal in a Cylindrical Resonator: Theory and Laser Experiments for CH₄ and C₂H₆. *J. Chem. Phys.* **84**, 2945 - 2952.
- Karbach, A., Röper, J. and Hess, P. (1983) Study of Relaxation and Dissipation Processes by Photoacoustic Detection of Laser-Excited Acoustic Modes. *Chem. Phys.* **82**, 427 - 434.
- Kasper, G. (1977) On the Density of Sodium Chloride Aerosols Formed by Condensation. *J. Coll. Interface Sci.* **62**, 359 - 360.
- Kasper, G. and Berner, A. (1978) Ein Generator zur Erzeugung extrem monodisperser kugelförmiger Kochsalzaerosole. *Staub* **38**, 183 - 184.
- Kato, K. (1994) Development of a Real-Time Analysis Method for Atmospheric Elemental Carbon Particles by a Diode-Laser Photoacoustic Measurement. *Bunseki Kagaku* **43**, 317 - 323.
- Kaufmann, S. (1990) Untersuchung eines Graphit-Aerosol-Generators. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.

- Kaye, B. H. (1986) The Description of Two-Dimensional Rugged Boundaries in Fineparticle Science by Means of Fractal Dimensions. *Powder Technol.* **46**, 245 - 254.
- Kaye, B. H. (1989) A Random Walk Through Fractal Dimension. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Keady, P. B., Quant, F. R. and Sem, G. J. (1983) The Differential Mobility Particle Sizer: A New Instrument for High-Resolution Aerosol Size Distribution Measurement below 1 Micrometer. *TSI Journal of Particle Instrumentation* **9**, 1 - 9.
- Kerker, M. (1975) Laboratory Generation of Aerosols. *Adv. Colloid Interface Sci.* **5**, 105 - 172.
- Kerr, E. L. and Atwood, J. G. (1968) The Laser Illuminated Absorptivity Spectrophone: A Method for Measurement of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths. *Appl. Opt.* **7**, 915 - 922.
- Knutson, E. O. and Whitby, K. T. (1975) Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications. *J. Aerosol Sci.* **6**, 443 - 451.
- Koch, W. and Friedlander, S. K. (1990) Particle Growth by Coalescence and Agglomeration. *J. Aerosol Sci.* **21**, S73 - S76.
- Köhler, H. (1921) Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre. *Geophysische Publikationen* **2**, 3-15.
- Kotzick, R. (1998) Kondensationseigenschaften künstlich erzeugter und realer Rußaerosole. Dissertationsschrift, TU München.
- Kotzick, R. and Niessner, R. (1998) Atmospheric Black Carbon Measurements Using Photoacoustic Spectroscopy. *J. Aerosol Sci.* **29**, S629 – S630.
- Koulu, Ü. Ö., Faeth G. M., Farias T. L., and Carvalho M. G. (1995) Fractal and Projected Structure Properties of Soot Aggregates. *Combust. Flame.* **100**, 621 - 626.
- Kousaka, Y., Okuyama, K. and Adachi, M. (1985) Determination of Particle Size Distribution of Ultra-Fine Aerosols Using a Differential Mobility Analyzer. *Aerosol Sci. Technol.* **4**, 209 - 225.
- Krämer, L. (1998) Anwendungen der elektrostatischen Klassierung zur physikalisch-chemischen Charakterisierung ultrafeiner Aerosolsysteme. Diplomarbeit, TU München.
- Kreuzer, L. B. (1971) Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **42**, 2934 - 2943.
- Kreuzer, L. B. (1977) The Physics of Signal Generation and Detection. In: *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*. Pao, Y. H. (Ed.), Academic Press, New York.

- Krivácsy, Z., Hoffer, A., Molnár, A., Sárvári, Z. S., Temési, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S., Jennings, S. G., Eleftheriadis, K. and Colbeck, I. (2000) Organic and Black Carbon in Background Atmospheric Aerosols. *J. Aerosol Sci.* **31**, S178 - S179.
- Kruis, F. E., Nielsch, K., Mühlbauer, H., Rellinghaus, B. and Fissan, H. (1997) Synthesis of Nano-Sized Lead Sulfide Particles. *J. Aerosol Sci.* **28**, S755 - S756.
- Kütz, S. and A. Schmidt-Ott (1992) Characterization of Agglomerates by Condensation-Induced Restructuring. *J. Aerosol Sci.* **23**, S357 - S360.
- Lahaye, J. (1992) Particulate Carbon from the Gas Phase. *Carbon* **30**, 309 - 314.
- Lahaye, J. and Ehrburger-Dolle, F. (1994) Mechanisms of Carbon Black Formation. Correlation with the Morphology of Aggregates. *Carbon* **32**, 1319 - 1324.
- Lammel, G. and Novakov, T. (1995) Water Nucleation of Carbon Black and Diesel Soot Particles. *Atmos. Environ.* **29**, 813 - 823.
- Landolt-Börnstein (1969) Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. In: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Springer Verlag, Berlin.
- Lawless, P. A., Rodes, C. E., Evans, G., Highsmith, R., Sheldon, L. and Creason, J. (2000) Aerosol Mass Concentrations from SMPS and LASX Measurements. *J. Aerosol Sci.* **31**, S196 - S197.
- Lee, W. M., Chen, C. Y., Huang, S. L. and Lee, C. T. (1996) The Deliquescent Growth of Inorganic-Salt Aerosols Observed by a Combined System of TDMA and Integrated Nephelometer. *J. Aerosol Sci.* **27**, S313 - S314.
- Li, W., Montassier, N. and Hopke, P. K. (1992) A System to Measure the Hygroscopicity of Aerosol Particles. *Aerosol Sci. Technol.* **17**, 25 - 35.
- Liousse, C., Cachier, H. and Jennings, S. G. (1993) Optical and Thermal Measurements of Black Carbon Aerosol Content in Different Environments: Variation of the Specific Attenuation Cross-Section, Sigma (σ). *Atmos. Environ.* **27A**, 1203 - 1211.
- Liu, B. Y. and Pui, D. Y. (1974) Electrical Neutralization of Aerosols. *J. Aerosol Sci.* **5**, 465 - 472.
- Liu, B. Y., Pui, D. Y., McKenzie, R. L., Agarwal, J. K., Jaenicke, R., Pohl, F. G., Preining, O., Reischl, G. P., Szymanski, W. W. and Wagner, P. E. (1982) Intercomparison of Different "Absolute" Instruments for Measurement of Aerosol Number Concentration. *J. Aerosol Sci.* **13**, 429 - 450.
- Liu, B. Y., Pui, D. Y., McKenzie, R. L., Agarwal, J. K., Jaenicke, R., Pohl, F. G., Preining, O., Reischl, G. P., Szymanski, W. W., Wagner, P. E. (1982) Intercomparison of Different

- “Absolute” Instruments for Measurement of Aerosol Number Concentration. *J. Aerosol Sci.* **13**, 429 - 450.
- Liu, B. Y., Pui, D. Y., Whitby, K. T., Kittelson, D. B., Kousaka, Y., McKenzie, R. L. (1978) The Aerosol Mobility Chromatograph: A New Detector for Sulfuric Acid Aerosols. *Atmos. Environ.* **12**, 99 - 107.
 - Lodge, J. P. and Tufts, B. J. (1955) An Electron Microscope Study of Sodium Chloride Particles as Used in Aerosol Generation. *J. Coll. Sci.* **10**, 256 - 262.
 - Mandelis, A. (1992) Principle and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena. Elsevier, New York.
 - Markel, V. A. and Shalaev, V. M. (1999) Absorption of Light by Soot Particles in Micro-Droplets of Water. *J.Q.S.R.T.* **63**, 321 – 339.
 - Marquardt, H. and Schäfer, S. G. (1997) Lehrbuch der Toxikologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
 - Mason, W. P. and Thuston, R. N. (1988) Physical Acoustics. **18**, Academic Press, New York.
 - Matijevic, E., Espenscheid, W. F. and Kerker, M. (1963) Aerosols Consisting of Spherical Particles of Sodium Chloride. *J. Coll. Sci.* **18**, 91 - 94.
 - McLauchlan, T. A., Sennett, R. S. and Scott, D. G. (1950) Continuous Observations with the Electron Microscope on the Formation of Evaporated Films of Silver, Gold, and Tin. *Can. J. Res.* **28A**, 530 - 534.
 - Mie, G. (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **25**, 377 - 445.
 - Mikhailov, E. F. and Vlasenko, S. S. (1995) The Generation of Fractal Structures in Gaseous Phase. *Physics-Usppek.* **38**, 252 - 259
 - Mikhailov, E. F., Vlasenko, S. S. and Kiselev, A. A. (1998) *Fractals and Beyond*. World Scientific Publishing Co., Singapore.
 - Mikhailov, E. F., Vlasenko, S. S., Kiselev, A. A. and Ryshkevich, T. I. (1997) The Structural Changes in Fractal Particles of Carbon Black under Effect of Capillary Forces: Experimental results. *Colloid Journal* (translated from *Kolloidny Zhurnal*, Russia) **59**, 176 - 178.
 - Mikhailov, E. F., Vlasenko, S. S., Krämer, L. and Niessner, R. (2001) Interaction of Soot Aerosol Particles with Water Droplets: Influence of Surface Hydrophilicity. *J. Aerosol Sci.* im Druck.
 - Miklos, A. and Lörincz, A. (1989) Windowless Resonant Acoustic Chamber for Laser-Photoacoustic Applications. *Appl. Phys. B* **48**, 213 - 218.

- Miklos, A., Hess, P., Mohacsi, A., Sneider, J., Kamm, S. and Schäfer, S. (1998) Improved Photoacoustic Detector for Monitoring Polar Molecules such as Ammonia with a 1.53 μm DFB Diode Laser. *Proc. 10th Int. Conf. Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, Rom, 23 - 25.
- Minutolo, P., Gambi, G., D'Anna, A. and D'Alessio, A. (1993) Two Classes of Aerosols Detected in Rich Methane/Oxygen Premixed Flames Above and Below Soot Theshold Limit. *J. Aerosol Sci.* **24**, S375 - S376.
- Möller, F. (1973) Einführung in die Meteorologie, Band 1 und 2. Bibliographisches Institut, Mannheim.
- Morse, P. M. (1976) Vibration and Sound. Acoustical Society of America, New York.
- Morse, P. M. and Ingard, K. U. (1968) Theoretical Acoustics. McGraw-Hill, New York.
- Nelson, G. O. (1980) Controlled Test Atmospheres. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor.
- Nemmer, M. (1994) Entwicklung eines Photoakustischen Rußsensors. Diplomarbeit, FH München, Studienrichtung Allgemeine Feinwerktechnik.
- Nicholson, K. W. (1988) The Dry Deposition of Small Particles: A Review of Experimental Measurements. *Atmos. Environ.* **22**, 2653 - 2666.
- Niessner R., Däumer, B. and Klockow, D. (1990) Investigation of Surface Properties of Ultrafine Particles by Application of a Multistep Condensation Nucleus Counter. *Aerosol Sci. Technol.* **12**, 953 – 963.
- Nießner, R. (1981) Ein neuer Weg zur Bestimmung starker Säuren und ihrer Salze in der Atmosphäre. Dissertationsschrift, Universität Dortmund.
- Nießner, R. (1986) Beiträge zur Aerosolcharakterisierung. Habilitationsschrift, Universität Dortmund.
- Niessner, R. and Helsper, C. (1985) Application of a Multistep Condensation Nuclei Counter as a Detector for Particle Surface Composition. *J. Aerosol Sci.* **16**, 201 – 209.
- Niessner, R., Däumer, B. and Klockow, D. (1988) Laboratory Investigations on Reactivity and Condensation Nuclei Properties of Coated and Uncoated Ultrafine Particles. In: Lecture Notes in Physics, **309**, 538, *Proc. 12th Conf. Atmos. Aerosols Nucleation*, Springer-Verlag, Berlin.
- Niessner, R., Däumer, B. and Klockow, D. (1989) Investigations on the Surface Properties of Ultrafine Aerosols by Means of a Multistep Condensation Nuclei Counter. *Fres. Z. Anal. Chem.* **333**, 437 – 438.

- Niessner, R., Klockow, D., Fissan, H. and Kapitzka, F. (1982) Combination of a Screen-Diffusion-Battery with a Single-Stage Impactor for Size Selective Aerosol Sampling. *J. Aerosol Sci.* **13**, 223 - 226.
- Nyeki, S. and Colbeck, I. (1995) Fractal Dimension Analysis of Single, In-Situ, Restructured Carbonaceous Aggregates. *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 109 – 120.
- Oberstdörfer, G. and Yu, C. (1990) The Carcinogenic Potential of Inhaled Diesel Exhaust: A Particle Effect? *J. Aerosol Sci.* **21**, S397 - S401.
- Okita, T. (1988) Formation of Aerosols in the Atmosphere. *Physica Scripta* **37**, 245 - 251.
- Orr, C., Hurd, F. K. and Corbett, W. J. (1958) Aerosol Size and Relative Humidity. *J. Coll. Sci.* **13**, 472 - 482.
- Osada, H., Okayama, J., Ishida, K. and Saitoh, O. (1982) Real-Time Measurement of Diesel Particulate Emissions by the PAS Method Using a CO₂ Laser. *SAE* **820461**, 245 - 251.
- Oumiette, J. R. and Flagan, R. C. (1982) The Extinction Coefficient of Multicomponent Aerosols. *Atmos. Environ.* **16**, 2405 - 2419.
- Pao, Y. H. (1977) Optoacoustic Spectroscopy and Detection. Academic Press, New York.
- Patel, C. K. N. and Tam, A. C. (1981) Pulsed Optoacoustic Spectroscopy of Condensed Matter. *Rev. Modern Phys.* **53**, 517 - 550.
- Patterson, E. M. and Marshall, B. T. (1982) Diffuse Reflectance and Diffuse Transmission Measurements of Aerosol Absorption at the First International Workshop on Light Absorption by Aerosol Particles. *Appl. Opt.* **21**, 387 - 393.
- Penner, J. E. and Zhang, Y. (2000) An Assessment of the Temperature Change Associated with Carbonaceous Aerosols. *Proc. 7th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, San Juan.
- Petzold, A. (1995) Messung von Rußimmissionen: Der Photoakustische Rußsensor zur *in-situ*-Detektion und eine Thermische Methode zur Analyse von Filterproben. Dissertationsschrift, TU München.
- Petzold, A. and Niessner, R. (1995) Method Comparison Study on Soot-Selective Techniques. *Mikrochim. Acta* **117**, 215 - 237.
- Petzold, A. and Niessner, R. (1996) Photoacoustic Soot Sensor for *In-Situ* Black Carbon Monitoring. *Appl. Phys. B* **63**, 191 - 197.
- Pinsky, M. B. and Khain, A. P. (1997) Turbulence Effects on Droplet Growth and Size Distribution in Clouds - A Review. *J. Aerosol Sci.* **28**, 1177 - 1214.
- Pitzer, K. S. and Peiper, J. C. (1984) Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 1 - 85.

- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D. (1997) *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer, Dordrecht.
- Puxbaum, H. and Wopenka, B. (1984) Chemical Composition of Nucleation and Accumulation Mode Particles Collected in Vienna, Austria. *Atmos. Environ.* **18**, 573 - 580.
- Quimby, R. S. (1984) Real-Time Photoacoustic Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1037 - 1039.
- Rader, D. J. (1985) Application of the Tandem Differential Mobility Analyzer to Studies of or Growth. Dissertation, University of Minnesota.
- Rader, D. J. and McMurry, P. H. (1986) Application of the Tandem Differential Mobility Analyzer to Studies of Droplet Growth or Evaporation. *J. Aerosol Sci.* **17**, 771 - 787.
- Rader, D. J., McMurry, P. H. and Smith, S. (1987) Evaporation Rates of Monodisperse Organic Aerosols in the 0.02- to 0.2- μm -Diameter Range. *Aerosol Sci. Technol.* **6**, 247 - 260.
- Ramachandran, G. and Reist, P. C. (1995) Characterization of Morphological Changes in Agglomerates Subject to Condensation and Evaporation Using Multiple Fractal Dimensions. *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 431 - 442.
- Ramanathan, V. (2000) The Significance of Carbonaceous Aerosols to Radiation Budget and Climate. *Proc. 7th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, San Juan.
- Reichardt, T. (1995) Weighing the Health Risks of Airborne Particulates. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 360A - 364A.
- Reineking, A. and Porstendörfer, J. (1986) Measurements of Particle Loss Functions in a Differential Mobility Analyzer (TSI, Model 3071) for Different Flow Rates. *Aerosol Sci. Technol.* **5**, 483 - 486.
- Reischl, G. P. (1991) Measurement of Ambient Aerosols by the Differential Mobility Analyzer Method: Concepts and Realization Criteria for the Size Range between 2 and 500 nm. *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 5 - 24.
- Reischl, G. P. (1991) The Relationship of Input and Output Aerosol Characteristics for an Ideal Differential Mobility Analyser Particle Standard. *J. Aerosol Sci.* **22**, 297 - 312.
- Reist, P. C. (1984) *Aerosol Science and Technology*. McGraw-Hill Inc., New York.
- Richards, L. W., Bergstrom, R. W. and Ackerman, T. P. (1986) The Optical Effects of Fine-Particle Elemental Carbon on Urban Atmospheres. *Atmos. Environ.* **20**, 387 - 396.
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H. (1968) *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London.

- Robinson, R. J. and Yu, C. P. (1998) Theoretical Analysis of Hygroscopic Growth Rate of Mainstream and Sidestream Cigarette Smoke Particles in the Human Respiratory Tract. *Aerosol Sci. Technol.* **28**, 21.
- Roessler, D. M. (1984) Photoacoustic Insight on Diesel Exhaust Particles. *Appl. Opt.* **23**, 1148 - 1155.
- Roessler, D. M. and Faxvog, F. R. (1979) Opacity of Black Smoke: Calculated Variation with Particle Size and Refractive Index. *Appl. Opt.* **18**, 1399 - 1403.
- Röhl, R., McClenny, W. A. and Palmer, R. A. (1982) Photoacoustic Determination of Optical Properties of Aerosol Particles Collected on Filters: Development of a Method Taking into Account Substrate Reflectivity. *Appl. Opt.* **21**, 375 - 381.
- Römpf Chemie Lexikon (1992) Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Rosen, H. and Novakov, T. (1983) Optical Transmission Through Aerosol Deposits on Diffusely Reflective Filters: A Method for Measuring the Absorbing Component of Aerosol Particles. *Appl. Opt.* **22**, 1265 - 1267.
- Rosen, H., Hansen, A. D., Dod, R. L., Gundel, L. A. and Novakov, T. (1982) Analysis of Organic and Elemental Carbon in Urban Environments and the Arctic. In: Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle. Wolff, G. T. and Klimisch, R. L. (Eds.), Plenum Press, New York.
- Rosencwaig, A. (1980) Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. Wiley, New York.
- Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976) Theory of the Photoacoustic Effect with Solids. *J. Appl. Phys.* **47**, 64 - 69.
- Rothman, L.S., Rinsland, C. P., Goldman, A., Massie, S. T., Edwards, D. P., Flaud, J. M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.Y., Schroeder, J., McCann, A., Gamache, J. J., Wattson, R. B., Yoshino, K., Chance, K.V., Jucks, K. W., Brown, L. R., Nemtchinov, V. and Varanasi, P. (1996) The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition. *JQSRT* **60**, 665 - 710.
- Rupprecht, G., Patashnik, H., Beeson, D. E., Green, R. N. and Meyer, M. B. (1995) A New Automated Monitor for the Measurement of Particulate Carbon in the Atmosphere. *Proc. Particulate Matter: Health and Regulatory Issues*, Pittsburgh.
- Saathoff, H., Weingartner, E., Möhler, O., Naumann, K. H., Schnaiter, M., Schöck, W. and Schurath, U. (2000) The AIDA Soot Aerosol Campaign 1999: Dynamics and Optical Properties of Pure and Mixed Aerosols. *J. Aerosol Sci.* **31**, S979 - S980.
- Samson, R. J., Mulholland, G. W. and Gentry, J. W. (1987) Structural Analysis of Soot Agglomerates. *Langmuir* **3**, 272 - 281.

- Sauren, H., Regts, T., van Asselt, C. and Bicanic, D. (1991) Simplifying the Laser Photoacoustic Trace Detection of Ammonia by Effective Suppression of Water Vapour and of Carbon Dioxide as the Major Absorbing Atmospheric Constituents. *Environ. Technol.* **12**, 719 - 724.
- Schaefer, D. W. and Hurd, A. J. (1990) Growth and Structure of Combustion Aerosols. *Aerosol Sci. Technol.* **12**, 876 - 890.
- Scheibel, H. G. and Porstendörfer, J. (1983) Generation of Monodisperse Ag- and NaCl-Aerosols with Particle Diameters between 2 and 300 nm. *J. Aerosol Sci.* **14**, 113 - 126.
- Scheibel, H. G. and Porstendörfer, J. (1983) Generation of Monodisperse Ag- and NaCl-Aerosols with Particle Diameters between 2 and 300 nm. *J. Aerosol Sci.* **14**, 113 - 126.
- Scheibel, H. G., Hussin, A. and Porstendörfer, J. (1983) Application of New Charge Distribution Data in the Particle Size Analysis of Ultrafine Aerosol Particles ($30\text{nm} > d > 1\text{nm}$) with the Differential Mobility Method (DMM). *J. Aerosol Sci.* **15**, 372 - 375.
- Schmidt-Ott, A., Baltensberger, U., Gäggeler, H. W. and Jost, D. T. (1990) Scaling Behaviour of Physical Parameters Describing Agglomerates. *J. Aerosol Sci.* **21**, 711 - 717.
- Schnaiter, M. und Saathoff, H. (2001) Persönliche Mitteilung.
- Schraml, S., Will, S., Leipertz, A., Zens, T. and D'Alfonso, N. (2000) Performance Characteristics of TIRE-LII Soot Diagnostics in Exhaust Gases of Diesel Engines. *Soc. Automot. Eng.* **SP-1552**, 67 - 74.
- Schwyn, S., Garwin, E. and Schmidt-Ott, A. (1988) Technical Note: Aerosol Generation by Spark Discharge. *J. Aerosol Sci.* **19**, 639 - 642.
- Seinfeld, J. H. (1986) Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley, New York.
- Siegmann, K. (2000) Soot Formation in Flames. *J. Aerosol Sci.* **31**, S217 - S218.
- Siegmann, K., Burtscher, H. and Hepp, H. (1993) PAH-Profiles and Growth-Mechanism of Soot Particles in Diffusion Flames. *J. Aerosol Sci.* **24**, S373 - S374.
- Sigrist, M. W. (1994) Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Wiley, New York.
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Kerminen, V. M., Pakkanen, T., Salonen, R., Pennanen, A., Aarnio, P. and Koskentalo, T. (2000) Chemical Composition and Mass Balance of an Urban Aerosol During Various Seasons. *J. Aerosol Sci.* **31**, S309 - S310.
- Skinner, L. M. and Sambles, J. R. (1972) The Kelvin Equation - A Review. *Aerosol Science* **3**, 199 - 210.

- Smekens, A., Knupfer, M., Berghmans, P. and van Grieken, R. (2000) The Elemental Composition and Microstructure of Soot Emitted by Different Sources. *J. Aerosol Sci.* **31**, S917 - S918.
- Sneider, J., Bozoki, Z. Mohacsi, A., Szakali, M., Szabo, G. and Bor, Z. (1999) Development and Application of External Cavity Diode Laser Systems for Photoacoustic Gas Detection. *SPIE* **3573**, 256 - 259.
- Snelling, D. R., Smallwood, G. J., Sawchuk, R. A., Stuart, N. W., Gareau, D., Clavel, D. J., Chippior, W. L., Liu, F., Gulder, O. L. and Bachalo, W. D. (2000) In-Situ Real-Time Characterization of Particulate Emissions from a Diesel Engine Exhaust by Laser-Induced Incandescence. *Soc. Automot. Eng.* **SP-1552**, 1 - 12.
- Soontjens, C. D., Holmberg, K., Westerholm, R. N. and Rafter, J. J. (1997) Characterization of Polyaromatic Compounds in Diesel Exhaust Particulate Extract Responsible for Aryl Hydrocarbon Receptor Activity. *Atmos. Environ.* **31**, 219 - 225.
- Soontjens, C. D., Holmberg, K., Westerholm, R. N. and Rafter, J. J. (1997) Characterization of Polyaromatic Compounds in Diesel Exhaust Particulate Extract Responsible for Aryl Hydrocarbon Receptor Activity. *Atmos. Environ.* **31**, 219 - 225.
- Spurny, K. R. (1985) Grundlagen der Aerosolphysik und Aerosolchemie. In: Atmosphärische Spurenstoffe und physikalisch-chemisches Verhalten. Springer Verlag, Berlin.
- Stevenson, F. J. (1982) Humus Chemistry. John Wiley, New York.
- Szkarlat, A. C. and Japar, S. M. (1981) Light Absorption by Airborne Aerosols: Comparison of Integrating Plate and Spectrophone Techniques. *Appl. Opt.* **20**, 1151 - 1155.
- Szkarlat, A. C. and Japar, S. M. (1983) Optical and Chemical Properties of Particle Emissions from On-Road Vehicles. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **33**, 592 - 597.
- Tam, A. C. (1991) Photothermal Spectroscopy as a Sensitive Spectroscopic Tool. *SPIE* **435**, 114 - 127.
- Tang, I. N. and Munkelwitz, H. R. (1993) Composition and Temperature Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols. *Atmos. Environ.* **27A**, 467 - 473.
- Temkin, S. (1981) Elements of Acoustics. Wiley, New York.
- Tohno, S. and Hitzenberger, R. (2000) Comparison of Ambient Carbon Particulate Monitor and Filter Sampling for Black Carbon Measurement. *J. Aerosol Sci.* **31**, S315 - S316.
- Tokonami, S. and Knutson, E. O. (2000) The Scan Time Effect on the Particle Size Distribution Measurement in the Scanning Mobility Particle Sizer System. *Aerosol Sci. Technol.* **32**, 249 - 252.
- Toon, O. B. and Ackerman, T. P. (1981) Algorithms for the Calculation of Scattering by Stratified Spheres. *Appl. Opt.* **20**, 3657 - 3660.

- TRGS 900 (1996) Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz - MAK- und TRK-Werte. In: Technische Regeln (TRGS) und ergänzende Bestimmungen zur Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen. Weinmann, W. and Thomas, H. P. (Eds.), Carl Heynemanns, Köln.
- Trottier, R., Szalanski, J., Dobbs, C. and Alba, F. (1998) Acoustic Spectroscopy: Novel Technique for Particle Size Measurement in both High- and Low-Density Contrast Materials Over Wide Particle Size and Concentration Ranges. *ACS Symp. Ser.* **693**, 320 - 326.
- TSI Inc. (1979) Model 3071 Electrostatic Classifier - Instruction Manual. St. Paul.
- TSI Inc. (Rader, D. J. and P. H. McMurry) (1986) The Tandem Differential Mobility Analyzer. *TSI Journal of Particle Instrumentation* **1**, 3 - 18.
- Turpin, B. J., Huntzicker, J. J. and Adams, K. M. (1990) Intercomparison of Photoacoustic and Thermal-Optical Methods for the Measurement of Atmospheric Elemental Carbon. *Atmos. Environ.* **24A**, 1831 - 1835.
- Ulrich, P., Weller, M. G. and Niessner, R. (1996) Immunological Determination of Triazine Pesticides Bound to Soil Humic Acids (Bound Residues). *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**, 352 - 358.
- Umweltbundesamt (2000) Umweltdatenbank. <http://www.umweltdatenbank.de>.
- VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1 (1996) Messen von Ruß (Immission). Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes, Beuth Verlag, Berlin.
- Volmer, M. and Weber, A. P. (1926) Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. phys. Chem.* **119**, 277 - 301.
- Von Gersum, S. und Roth, P. (1990) High Temperature Oxidation of Soot Particles by O Atoms and OH Radicals. *J. Aerosol Sci.* **21**, S73 - S76.
- Waggoner, A. P., Weiss, R. E., Ahlquist, N. C., Covert, D. S., Will, S. and Charlson, R. J. (1981) Optical Characteristics of Atmospheric Aerosols. *Atmos. Environ.* **15**, 1891 - 1909.
- Wahls, M. W., Toutenhoofd, J. P., Leyte-Zuiderweg, L. H., de Bleijser, J. and Leyte, J. C. (1997) Step-Scan FT-IR Photoacoustic Spectroscopy: The Signal Phase. *Appl. Spectros.* **51**, 552 - 556.
- Wang, S. C. and Flagan, R. C. (1990) Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* **13**, 230 - 240.
- Weast, R. C. and M. J. Astle, Eds. (1983). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc., Boca Raton.

- Weingartner, E., Baltensperger, U. and Burtscher, H. (1995) Growth and Structural Change of Combustion Aerosols at High Relative Humidity. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2982 - 2986.
- Whitby, E. R. and McMurry, P. H. (1997) Modal Aerosol Dynamics Modeling. *Aerosol Sci. Technol.* **27**, 673 - 688.
- Wiedensohler, A. and Fissan, H. (1988) Aerosol Charging in High Purity Gases. *J. Aerosol Sci.* **19**, 867 - 870.
- Wiedensohler, A., Lütkeemeier, E., Feldpausch, M. and Helsper, C. (1986) Investigation of the Bipolar Charge Distribution at Various Gas Conditions. *J. Aerosol Sci.* **17**, 413 - 416.
- Wiedensohler, A., Lütkeemeier, E., Feldpausch, M. and Helsper, C. (1986) Investigation of the Bipolar Charge Distribution at Various Gas Conditions. *J. Aerosol Sci.* **17**, 413 - 416.
- Willeke, K. and Baron, P. A. (1993) *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Wilson, W. E. and Reist, P. C. (1994) A PC-Based Mie Scattering Program for Theoretical Investigations of the Optical Properties of Atmospheric Aerosols as a Function of Composition and Relative Humidity. *Atmos. Environ.* **28**, 803 - 809.
- Winkler, P. (1973) The Growth of Atmospheric Aerosol Particles as a Function of the Relative Humidity - II. An Improved Concept of Mixed Nuclei. *J. Aerosol Sci.* **4**, 373 - 387.
- Witze, P. O. (2000) Measurement of Particulate Matter Size and Volume Fraction Using LII and Rayleigh Scattering. *Prep. Am. Chem. Soc.* **45**, 32 - 34.
- Wolff, G. T. (1981) Particulate Elemental Carbon in the Atmosphere. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **31**, 935 - 938.
- Wolff, G. T. and Klimisch, R. L. (1982) *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, New York.
- Wolff, M. (1997) *Photoakustischer Nachweis von Spurengasen: Realisierung kompakter Gassensoren*. Dissertationsschrift, Universität der Bundeswehr Hamburg.
- Zharov, V. P. and Letokhov, V. S. (1986) *Laser Optoacoustic Spectroscopy*. Springer, Berlin.