

Bestimmung der klimarelevanten Absorptions- und Streueigenschaften von Verbrennungsrußaerosolen

Diplomarbeit
im Studiengang Umweltplanung/Umwelttechnik

vorgelegt von Melanie Gimmler

Matr. Nr.: 929.092

angefertigt am Institut für Meteorologie und Klimaforschung

-Atmosphärische Aerosolforschung-

Forschungszentrum Karlsruhe

unter Anleitung von Herrn Prof. Schurath (Koreferent),

für die Fachhochschule Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld,

unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Bronder

November 2003

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Strukturelle Eigenschaften von Verbrennungsruß.....	3
1.2 Optische Eigenschaften von Ruß.....	6
1.3 Problemstellung.....	10
2 Experimenteller Aufbau	12
2.1 Propanbrenner (CAST).....	13
2.2 Aerosolbehälter (NAUA).....	15
2.3 Physikalisch-chemische Aerosolcharakterisierung.....	16
2.3.1 Größenverteilung (SMPS).....	16
2.3.2 Anzahlkonzentration (CPC).....	17
2.3.3 Partikelmorphologie (REM, TEM).....	17
2.3.4 Innerer struktureller Aufbau (HRTEM).....	18
2.4 Optische Messverfahren.....	19
2.4.1 Extinktionsspektrometer.....	19
2.4.2 Streulichtspektrometer (Nephelometer).....	21
2.4.3 Differenzmethode.....	25
2.5 Rußmassenbestimmung (OC, EC, TC).....	26
3 Durchgeführte Experimente	30
3.1 Ablauf.....	30
3.1.1 Rußexperimente direkt am Propanbrenner (CAST).....	32
3.1.2 Experimente mit den Quarzglaskügelchen (Monospheres).....	32
3.1.3 Rußexperimente am NAUA.....	34
3.2 Überblick.....	36
4 Ergebnisse und Diskussion	38
4.1 Charakterisierung des Propanbrenners (CAST).....	38
4.1.1 Rußexperimente direkt am Propanbrenner (CAST).....	39
4.1.2 Rußexperimente am NAUA.....	46

4.2 Streueigenschaften der Verbrennungsaerosole.....	51
4.2.1 Streualbedo.....	51
4.2.2 Rückstreuverhältnis.....	52
4.2.3 Wellenlängenabhängigkeit (Ångströmxponent).....	54
4.3 Spezifische optische Eigenschaften der Verbrennungsaerosole.....	60
4.4 Experimentelle Charakterisierung des systematischen Nephelometer- fehlers mittels Monosphere-Standards.....	71
4.5 Fehlerbetrachtung.....	77
4.5.1 Statistische Fehler.....	77
4.5.2 Systematische Fehler.....	79
5 Zusammenfassung.....	81
6 Anhang.....	85
6.1 Abbildungsverzeichnis.....	85
6.2 Tabellenverzeichnis.....	87
7 Literaturverzeichnis.....	88

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AIDA	Aerosol Interaktion und Dynamik in der Atmosphäre
BC	black carbon
CAST	combustion aerosol standard
CMD	count median diameter
C/O	Brennstoff-zu-Luft-Verhältnis
CPC	condensation particle counter
DMA	differentieller Mobilitätsanalysator
EC	elemental carbon
HEPA	high efficiency particulate-free air
HRTEM	high resolution transmission electron microscope
KF	Kleinflansch
MFC	mass flow controller
NAUA	Nachunfallatmosphäre
NDIR	nichtdispersives Infrarot
NIR	nahes infrarot
OC	organic carbon
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
REM	Rasterelektronenmikroskop
SLM	Standardliter pro Minute
SMPS	scanning mobility particle sizer
TC	total carbon
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV	ultraviolett
VIS	visible

Symbole

α	Ångströmxponent
β	Rückstreuverhältnis
b_{abs}	Absorptionskoeffizient in m^{-1}
b_{ext}	Extinktionskoeffizient in m^{-1}
b_{ges}	Gesamtstreuoeffizient in m^{-1}
$b_{\text{rück}}$	hemisphärischer Rückstreuoeffizient in m^{-1}
b_{streu}	Streuoeffizient in m^{-1}
C_{ts}	total scatter correction factor
d oder D_p	Partikeldurchmesser in nm
$dN/d\log D_p$	Anzahlgrößenverteilung in logarithmischer Darstellung
I	Intensität nach Durchlaufen der Strecke l durch ein partikelbeladenes Medium
I_0	Intensität der eingestrahlten Strahlung (z.B. Lampenintensität)
l	optischer Weg in m
λ	Wellenlänge in nm
m	komplexer Brechungsindex
ω	gemittelte Streualbedo
ω_0	(Einfach-) Streualbedo
σ_{abs}	spezifischer Wirkungsquerschnitt der Absorption in m^2g^{-1}
σ_{ext}	spezifischer Wirkungsquerschnitt der Extinktion in m^2g^{-1}
σ_g	geometrische Standardabweichung (Verteilungsbreite)
τ	optische Dicke
x	Größenparameter

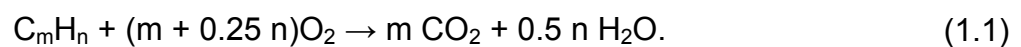
1 Einleitung

Atmosphärische Aerosole spielen eine wichtige Rolle bei der Regulierung der Sonneneinstrahlung, die teilweise durch die Erdatmosphäre absorbiert wird. Durch das Vorhandensein von Aerosolen wird einerseits die Solarstrahlung zurück in den Weltraum gestreut und andererseits durch Absorption und Streuung in der Atmosphäre gehalten. Je nach Materialbeschaffenheit streuen bzw. absorbieren die Aerosole. Die Regulierung der Sonneneinstrahlung durch Aerosolabsorption und -streuung wird als direkter Aerosoleffekt bezeichnet. Einige Aerosole dienen als Wolkenkondensationskerne, so dass sie die Wolkenbildung beeinflussen und deren optischen Eigenschaften und Niederschlagsbildung verändern. Dieser Klimaeinfluss wird als indirekter Aerosoleffekt bezeichnet [1].

Speziell kohlenstoffhaltige Aerosole, die durch Verbrennungsprozesse (fossile Brennstoffe, Biomasse oder natürliche Waldbrände) in die Atmosphäre emittiert werden, beeinflussen das Klima durch Veränderung des Strahlungsgleichgewichtes der Atmosphäre. Da sie vornehmlich in koagulierter Form mit Partikeldurchmessern von $0.1 < d < 1 \mu\text{m}$ vorkommen, können sie über weite Distanzen transportiert werden. Sie bestehen aus zwei Fraktionen: einer organischen, die als organischer Kohlenstoff bzw. „organic carbon“ (OC) bezeichnet wird, und einer stark polymerisierten, dunklen Fraktion, die beständig gegen Oxidation bei Temperaturen unter $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ist. Wenn beide Fraktionen hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität klassifiziert werden, wird die dunkle Fraktion als elementarer Kohlenstoff bzw. „elemental carbon“ (EC) definiert, da sie aufgrund ihrer thermischen Charakteristika mit reinem, elementarem Kohlenstoff vergleichbar ist. Der elementare Kohlenstoff wird häufig auch als schwarzer Kohlenstoff bzw. „black carbon“ (BC) bezeichnet [2].

Ein Teil des organischen Kohlenstoffs ist toxisch, mutagen und spielt sowohl in der Atmosphärenchemie als auch für die menschliche Gesundheit aufgrund seines Gefährdungspotentials eine wichtige Rolle. Hingegen besitzt der sichtbare, elementare Kohlenstoff eine große Adsorptionsoberfläche und katalytische Eigenschaften [3].

Als Nebenprodukt einer unvollständigen Verbrennung werden Rußpartikel in einer Flammenregion gebildet, wo nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, um das Brenngas vollständig in Kohlendioxid und Wasser umzuwandeln. Bei idealen Bedingungen würde das Brenngas vollständig oxidiert werden [4]:



In einem frühen Stadium der Rußbildung entstehen Partikel mit einer Größe von 5 bis 10 nm aufgrund der Reaktivkoagulation von Molekülen aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Im allgemeinen werden diese PAK in messbaren Mengen in Verbrennungssystemen produziert und stehen im Zusammenhang mit unerwünschten neurotoxischen, kanzerogenen und mutagenen Beeinträchtigungen des menschlichen Körpers. Aufgrund der adsorbierenden Fähigkeit auf Partikeloberflächen ist die Analyse der Rußaggregatmorphologie von großer Bedeutung. Sie bestimmt die Transportcharakteristika in die Atmosphäre und die Penetration in die menschlichen Lungen [5].

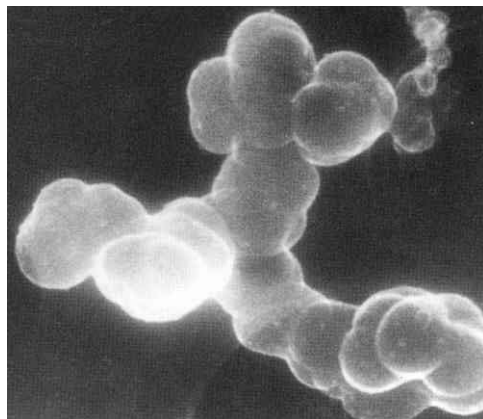
In der menschlichen Kultur hat Ruß eine lange Geschichte der Ächtung, aber auch der Nutzung hinter sich, da er sich einerseits negativ auf die Luftqualität und, wie bereits erwähnt, auf die Atemwege auswirkt und andererseits wegen seiner positiven Eigenschaft als lichtechtes Schwarzpigment, das zur Färbung und Materialstabilisierung (z.B. in der Reifenindustrie) verwendet wird. Aus diesem Grund ist er heute sowohl ein rentables großindustrielles Grundprodukt (6 Mio. t a^{-1}) als auch eine unangenehme Komponente der Luftverschmutzung [6].

Aus diesen Gründen ist es von großer Bedeutung die strukturellen (siehe Abschnitt 1.1) und optischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 1.2) zu kennen, die Auswirkungen von Rußemissionen auf das globale und regionale Klima als auch auf die menschl-

che Gesundheit abschätzen zu können und entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen.

1.1 Strukturelle Eigenschaften von Verbrennungsruß

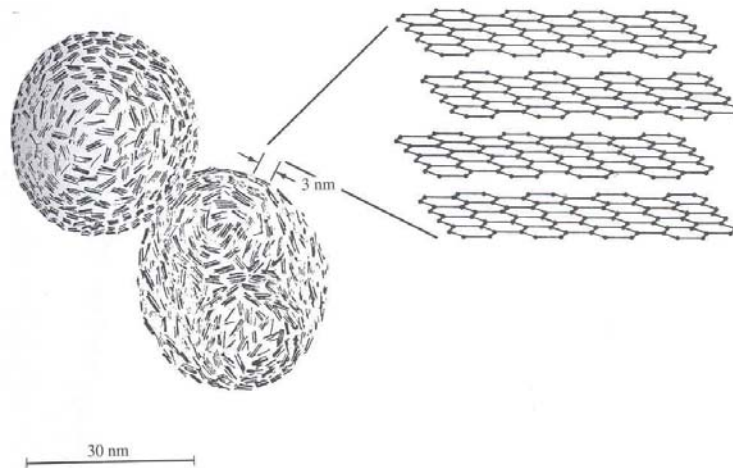
Ruß ist das bekannteste hochmolekulare Verbrennungsprodukt. Die Rußpartikel sind dreidimensional und besitzen teilweise eine fast perfekte Kugelform (siehe Abbildung 1.1), wobei nur die Primärpartikel diese Form aufweisen. Das Erreichen der Kugelform ist ein dynamischer Prozess, der zu anderen Formen führt, wenn die Partikel zwischenzeitlich koagulieren [7].



1.1 REM-Aufnahme eines Rußaggregats [8].

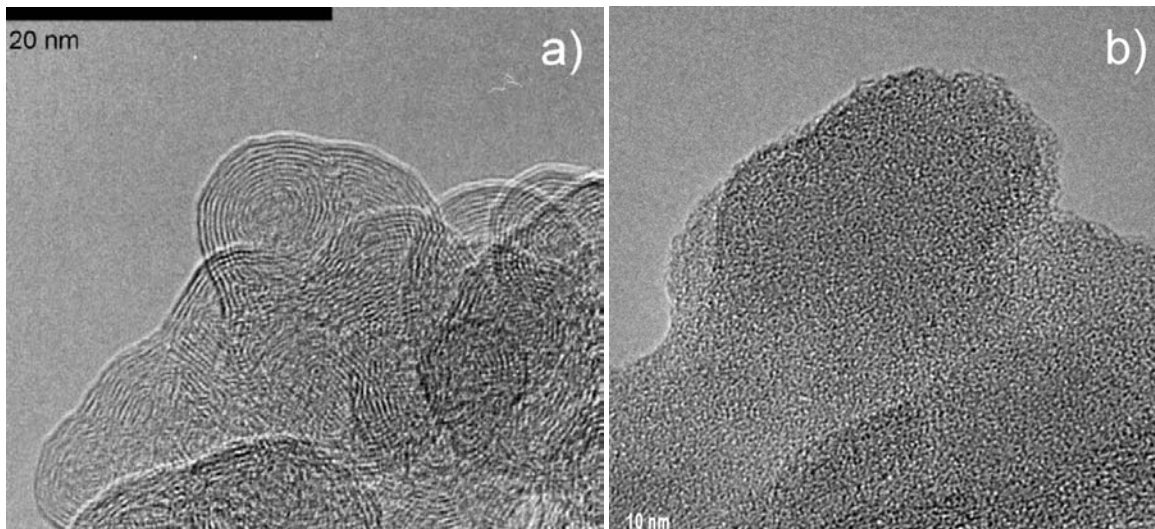
Die Primärpartikel von in der Atmosphäre gefundenen Rußpartikeln bestehen nicht aus einer Einheit von hochstrukturiertem reinem Grafit, sondern ähneln eher einer komplexen, dreidimensionalen Kohlenstoffanordnung, die noch eine geringe Menge

an anderen Elementen enthält. Dabei sind sie aus konzentrisch angeordneten, miteinander verwachsenen Kristalliten aufgebaut (siehe Abbildung 1.2). Der Durchmesser der Kristallite liegt zwischen 2 bis 3 nm, wobei jedes einzelne aus mehreren Kohlenstoffschichten mit der hexagonalen Struktur von Graphit besteht [4].



1.2 Schematischer Aufbau der Mikrostruktur der Primärpartikel [4].

Neben der in Abbildung 1.2 schematisch dargestellten Mikrostruktur können die Rußpartikel auch einen anderen strukturellen Aufbau besitzen (siehe Abbildung 1.3). Mit Hilfe eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops wurde die innere Struktur von Rußpartikeln in Abbildung 1.3 aufgenommen. Eine zwiebelartige Anordnung ist in Abbildung 1.3 a) [9] zu sehen, wogegen die Struktur in Abbildung 1.3 b) eher amorph wirkt.

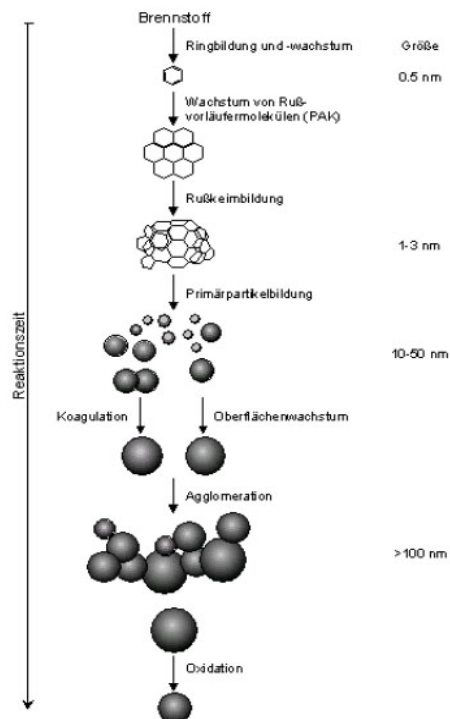


1.3 Innere Struktur von Rußpartikeln [9].

Die Struktur der fertigen Partikel ergibt sich durch Massenwachstum infolge Anlagerung und Zersetzung von kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen an der Oberfläche (siehe Abbildung 1.4), durch Temperprozesse im Innern unter Wasserstoffverlust und durch Koagulation mit anderen Rußteilchen [7].

Als eigentliche Rußstruktur wird der Grad der Verkettung bzw. Verzweigung der aus Primärpartikeln gebildeten Aggregate definiert. Dabei wird eine starke Verkettung als hohe Struktur und eine schwache Verkettung als niedrige Struktur bezeichnet [8].

Wie Abbildung 1.4 zeigt, ist es möglich den Bildungsprozess der Rußpartikel phasenweise zu beschreiben, der mit der Pyrolyse bzw. der Oxidation des Brennstoffes beginnt. Durch unvollständige Verbrennung, wie bereits erwähnt, bilden sich PAK, deren Vorstufe ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Acetylen) sind. Die Rußpartikel entstehen aufgrund der Reaktivkoagulation der PAK, wie schon bereits erwähnt wurde. Danach beginnen die Partikel durch Oberflächenwachstum und Koagulation zu wachsen. Agglomerationsvorgänge ermöglichen ein Weiterwachsen zu großen Aggregaten. Für den Fall, dass sie in sauerstoffreichere Flammenregionen gelangen sollten, können sie durch Pyrolyse wieder schrumpfen bzw. werden komplett verbrannt [10, 11].



1.4 Rußbildungsphasen [10, 11].

1.2 Optische Eigenschaften von Ruß

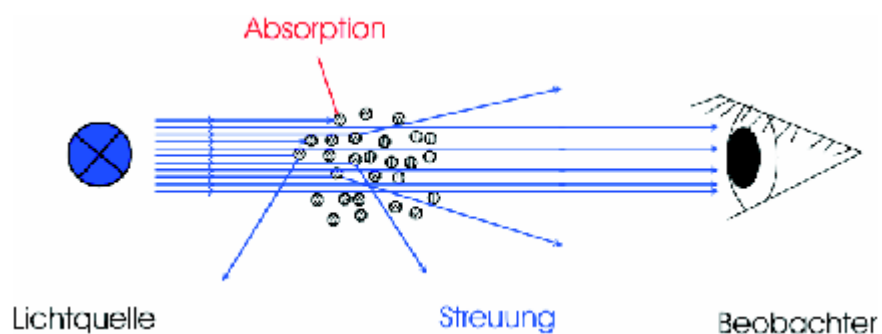
Im Unterschied zu Treibhausgasen haben Aerosolpartikel veränderliche optische Eigenschaften, die im Feld oder im Labor studiert werden müssen. Die Variabilität der chemischen und physikalischen Formen der Aerosolpartikel und die kurze Lebensdauer in der Atmosphäre erfordern Feldstudien über einen längeren Zeitraum und an verschiedenen Standorten [12].

Ruß und Staub sind in der Gruppe der atmosphärischen Aerosole die einzigen bedeutenden lichtabsorbierenden Komponenten. Für die Rußaerosole wird der stark

lichtabsorbierende Anteil als schwarzer Kohlenstoff (BC) bezeichnet. Ruß ist bei der Beeinträchtigung der Lichttransmission besonders optisch effizient, so dass selbst ein Bruchteil an Rußpartikeln genügt, um eine signifikante Lichtschwächung hervorzurufen [13]. Dabei ist von großer Bedeutung, dass absorbierende Partikel zur Atmosphärenerwärmung beitragen [14].

Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen produzieren Aerosole, die überwiegend die solare Strahlung absorbieren. Im Gegensatz dazu entstehen bei tiefen Temperaturen Aerosole, die das Sonnenlicht hauptsächlich streuen [15].

Abbildung 1.5 zeigt die Ausbreitung des Lichts durch ein partikelbeladenes Medium, das z.B. Rußpartikel enthält. Aufgrund der unterschiedlichen Bestandteile der Partikel wird durch sie das Licht einerseits gestreut und andererseits absorbiert, so dass nur ein abgeschwächter Teil des von der Lichtquelle ausgehenden Lichts vom Betrachter wahrgenommen werden kann.



1.5 Ausbreitung des Lichts durch ein partikelbeladenes Medium [16].

Unter der Zusammenfassung der Strahlungsabschwächung infolge der Absorption und Streuung versteht man die Extinktion:

$$\text{Extinktion} = \text{Streuung} + \text{Absorption}. \quad (1.2)$$

Sie wird im allgemeinen durch den Extinktionskoeffizienten b_{ext} beschrieben, der über das dimensionslose Lambert-Beer'sche Gesetz errechnet werden kann:

$$I = I_0 e^{-\tau}, \quad (1.3)$$

wobei I_0 die Intensität der eingestrahlten Strahlung (z.B. Lampenintensität), I die Intensität nach Durchlaufen der Strecke l durch ein partikelbeladenes Medium und τ die optische Dicke des Mediums darstellt.

Die optische Dicke τ ist definiert als:

$$\tau = b_{ext} l, \quad (1.4)$$

mit b_{ext} dem Extinktionskoeffizienten. Die optische Dicke ergibt sich durch Logarithmieren der Gleichung (1.3):

$$\tau = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (1.5)$$

so dass der Extinktionskoeffizient b_{ext} in m^{-1} über:

$$b_{ext} = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (1.6)$$

mit den Messgrößen I und I_0 sowie dem optischen Weg l verknüpft ist.

Mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten b_{ext} lässt sich bei gleichzeitiger Messung der Massenkonzentration m in $g\ m^{-3}$ der spezifische mittlere Wirkungsquerschnitt der Extinktion σ_{ext} in $m^2\ g^{-1}$ des Aerosols berechnen:

$$\sigma_{ext} = \frac{b_{ext}}{m}. \quad (1.7)$$

In gleicher Weise lassen sich die spezifischen Wirkungsquerschnitte der Streuung und der Absorption berechnen [4, 14].

Mit Hilfe von Messgeräten lassen sich die Koeffizienten der Extinktion, Streuung und Absorption detektieren, wobei in der vorliegenden Arbeit zwei optische Geräte zur Messung der Extinktion (Extinktionsspektrometer, Kapitel 2.4.1) und der Streuung (Streulichtspektrometer, Kapitel 2.4.2) verwendet wurden. Über den bereits bekannten Zusammenhang zwischen Extinktion, Streuung und Absorption in Gleichung (1.2) lässt sich daher der Absorptionskoeffizient aus diesen Messungen über die Differenzmethode (siehe Kapitel 2.4.3):

$$\text{Absorption} = \text{Extinktion} - \text{Streuung} \quad (1.8)$$

berechnen.

Die Absorption der Sonnenstrahlung ist die wichtigste Interaktionsform zwischen „black carbon“ und Wärmehaushalt der Atmosphäre. Die Stärke dieser Wechselwirkungen wird durch den spezifischen Wirkungsquerschnitt der Absorption charakterisiert [17].

1.3 Problemstellung

Aus der Ambivalenz zwischen großindustriellem Produkt und unangenehmer Komponente in Form von Luftverschmutzung ergibt sich das interdisziplinäre Interesse für die Rußpartikel, deren Emission im Zuge des Fortschreitens umweltfreundlicher Prozessentwicklungen reduziert wird. Da Klimaveränderungen zu einem längerfristigen Problem geworden sind, ist es wichtig, die genauen Auswirkungen von Aerosolen auf das Klima zu kennen.

Der bereits erwähnte direkte Aerosoleffekt drückt sich im Strahlungsantrieb ΔF_R in W m^{-2} einer optisch dünnen Aerosolsschicht aus [18]:

$$\Delta F_R = -\frac{S_0}{4} T_{atm}^2 (1-N) \left[\underbrace{(1-a)^2 2\beta\omega_0}_{\text{Kühlung}} - \underbrace{4a(1-a_0)}_{\text{Erwärmung}} \right] \cdot \tau_{ext} \quad , \quad (1.9)$$

Streuung
Absorption

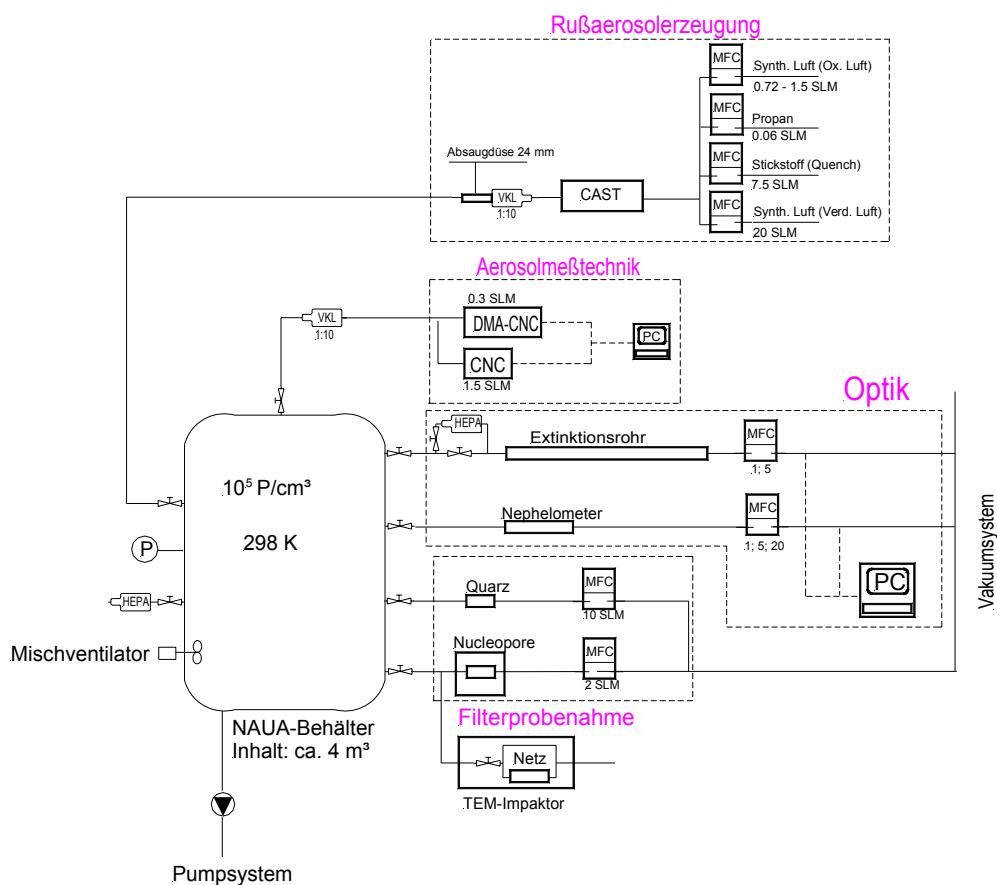
wobei in (1.9) von wolkenlosen Wetterverhältnissen ausgegangen wird („Clear Sky Forcing“). Die Gleichung (1.9) enthält die Solarkonstante S_0 , die Transmission der Atmosphäre über der Aerosolschicht T_{atm} , den Wolkenanteil N und die Albedo der Erdoberfläche a . Von zentraler Bedeutung sind die drei optischen Partikeleigenschaften sowie deren Wellenlängenabhängigkeit, also die Einfachstreueralbedo ω_0 als Streuanteil der Extinktion, die optische Dicke τ_{ext} als direkte Lichtschwächung durch Absorption und Streuung und das Rückstreuverhältnis β , welches die Winkelabhängigkeit der Streuung ausdrückt. Diese optischen Partikeleigenschaften haben also einen direkten Einfluss auf die Erwärmung bzw. Abkühlung der Atmosphäre [18]. Mit Hilfe von optischen Messgeräten können diese drei Parameter im Labor bestimmt werden. Die experimentelle Bestimmung dieser klimarelevanten, optischen Größen im Falle von Verbrennungsrußaerosolen war ein Hauptziel dieser Arbeit.

Des Weiteren wird die Massenkonzentration von schwarzem Kohlenstoff (BC) im Feld üblicherweise mit Hilfe von filterbasierten, optischen Messverfahren bestimmt. Diese Verfahren werden im Labor mit Ruß kalibriert, wobei die absorbierende Kohlenstoffmasse oft dem nach der VDI-Methode 2465 Blatt 2 [19] definierten elementaren Kohlenstoffanteil gleichgesetzt wird [2, 20]. In dieser Arbeit sollte diese Annahme an Ruß mit unterschiedlichen, elementaren Kohlenstoffgehalten überprüft werden. Dazu wurde mit Hilfe der VDI-Methode 2465 Blatt 2 [19] der elementare Kohlenstoffanteil in der Gesamtkohlenstoffmassenkonzentration bestimmt und dem mit der Differenzmethode bestimmten Absorptionskoeffizienten als Maß für die BC-Massenkonzentration gegenübergestellt.

Der bereits in einer vorhergehenden Arbeit [21] getestete Propanbrenner wurde hinsichtlich seiner Reproduzierbarkeit kontrolliert. Der Rußausstoß, dessen Zusammensetzung sowie Anzahl und Größenverteilung der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel wurde mit der vorangegangenen Arbeit [21] verglichen. Anhand der erzielten Resultate und Erkenntnisse konnten entsprechende Brennbedingungen für die optischen Messungen ausgewählt werden.

2 Experimenteller Aufbau

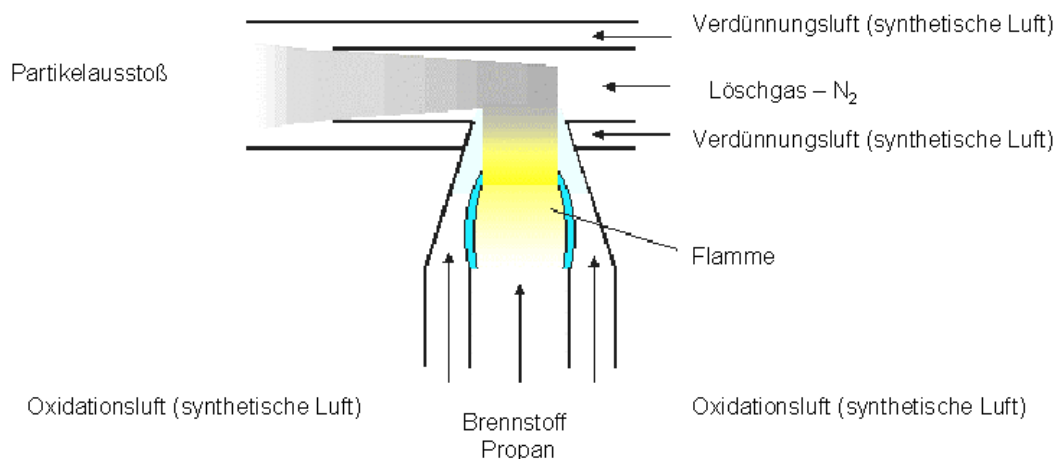
Nachfolgend wird der experimentelle Aufbau zur Rußaerosolerzeugung sowie der optischen und physikalisch-chemischen Aerosolcharakterisierung anhand Abbildung 2.1 beschrieben. Dabei wird insbesondere auf die optischen Messverfahren detaillierter eingegangen (2.4). Die Rußaerosolerzeugung (2.1), die Aerosolkammer (2.2), die Aerosolcharakterisierung (2.3) sowie die Rußmassenbestimmung (2.5) werden kurz behandelt und können in ausführlicher Weise in der Diplomarbeit von *N. Blatt* [21] nachgelesen werden.



2.1 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

2.1 Propanbrenner (CAST)

Der CAST-Brenner (**C**ombustion **A**erosol **S**tandard) als Generator zur Erzeugung realer Verbrennungsrußaerosole in einer Kohlenstoffdiffusionsflamme wurde von Dr. Lianpeng Jing am Schweizer Bundesamt für Metrologie und Akkreditierung mit dem Ziel entwickelt [22], kontrolliert Verbrennungsruße mit variabler Größe und Konzentration im Submikronbereich zu erzeugen. Mit dem CAST-Brenner soll ein neuer Rußstandard etabliert werden, der zur Kalibrierung von Russ- bzw. Partikelmessgeräten verwendet werden kann und eine dem im Dieselmotor entstehende Rußaerosol vergleichbare Struktur besitzt. Typischerweise wird eine Diffusionsflamme durch die Reaktion des Brenngases mit Luftsauerstoff im Grenzzonenbereich der Flammenfront charakterisiert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Reaktionspartner beeinflusst wird.



2.2 Schematische Darstellung der Brenneinheit [23].

Das Prinzip des Brenners besteht darin, die Sauerstoffzufuhr in einer bestimmten Flammenhöhe zu unterbinden, so dass Rußpartikel die Flamme verlassen können ohne eine Oxidation einzugehen. Das Brenngas (Propan) wird von einem Mantel aus synthetischer Luft umhüllt (siehe Abbildung 2.2). Das von der Umgebung abge-

schlossene Verbrennungsprodukt tritt durch eine Öffnung über der Flamme im Brennbereich aus. Mit den Flussverhältnissen von synthetischer Luft zu Propan können so hohe C/O-Verhältnisse (> 0.40) eingestellt werden, dass sich Partikelkondensate aus nicht vollständig verbranntem Brennstoff bilden, da die Oxidation schon im Brennerraum gestoppt wird. Die sich bildenden Partikel werden vom Abgas der Flamme beim Verlassen des Brennbereiches umhüllt, um ein Anlagern an die seitlich angrenzenden Wände des Brennraumes zu verhindern. Des Weiteren wird der Partikelstrom durch die Zufuhr von Stickstoff als sogenanntes Löschgas abgekühlt, der in einem Rohr, das mit dem Ende der Verbrennungskammer verbunden ist, rechtwinklig zur Flamme eingeleitet wird. Dieser Vorgang stabilisiert die Rußaerosole, unterbindet eine weitere Verbrennung und verdünnt die Partikel soweit, dass bei Raumtemperatur keine Kondensation von zum Beispiel Wasser auf den Teilchen stattfindet. Außerdem wird dadurch die weitere Koagulation der Rußaerosole reduziert. Eine zusätzliche Verdünnung wird durch die Zuführung von synthetischer Luft erzielt [22, 24].

Mit dem CAST-Brenner werden durch Veränderung der Flüsse Anzahlkonzentrationen zwischen 10^7 und 10^9 Partikel* cm^{-3} erreicht, bei gleichzeitiger Variation der mittleren Mobilitätsdurchmesser (CMD) zwischen 20 bis 250 nm. Dabei lassen sich mono- und bimodale Größenverteilungen mit verschiedenen CMDs in Abhängigkeit von den Brennbedingungen einstellen [24].

Tabelle 2.1: Verwendete Gase (Gasflaschen, Fa. Messer Griesheim) samt Durchflüssen in SLM.

Propan (C_3H_8)	Ox. Luft	Löschgas (N_2)	Verd. Luft
0.06	0.5 - 1.76	7.5	20

Die Zuleitung der einzelnen Gase wurde über Massenflussregler (Fa. Mykrolis, Millipore Tylan 2900 Serie) gesteuert. Durch Variation der Verbrennungsluft konnten verschiedene C/O-Verhältnisse eingestellt werden (siehe Tabelle 2.1 und Tabelle 3.2, Kapitel 3). Wie vom Hersteller empfohlen, wurde das Gerät vor Beginn jeder Messreihe 20 min betrieben bzw. nach Veränderung des Durchflusses der Oxidationsluft 15 min gewartet. Teilweise wurden für Kontrolluntersuchungen der Reproduzierbar-

keit des Brennerausstoßes Filterproben direkt hinter der Brenneinheit gezogen. Zur Filterprobennahme wurden am CAST ausschließlich Quarzfaserfilter (Fa. Munktell, Typ MK 360) mit einem Durchmesser von 47 mm in entsprechenden Filterhaltern (Fa. Sartorius AG mit KF 16 Anschlüssen aus Edelstahl) zur Rußmassenbestimmung (siehe Abschnitt 2.5) verwendet. Der Durchfluss zum Beladen einer ausreichenden Probenmenge auf den Filtern wurde über einen Massenflussregler gesteuert und lag zwischen 1 und 10 SLM (Standardliter pro Minute). Die Anzahlkonzentration und Größenverteilung wurde ebenfalls zur Kontrolle der Brennbedingungen gemessen. Hierzu wurde das Aerosol mit zwei Verdünnungsstufen (VKL 10, Fa. Palas) auf 1:100 verdünnt.

2.2 Aerosolbehälter (NAUA)

Die Abkürzung steht für **N**achunfall**a**tmosphäre und ist die Bezeichnung für einen Druckbehälter einer früheren Versuchsanlage am Forschungszentrum Karlsruhe, an der Versuche zur Reaktorsicherheit durchgeführt wurden.

Gemeinsam mit der großen kühlbaren Aerosolkammer AIDA (**A**erosol **I**nteraktion und **D**ynamik in der **A**tmosphäre) des Forschungszentrums wird er seit längerem als Aerosolkammer bei experimentellen Untersuchungen atmosphärischer Aerosole verwendet. Der Edelstahlzylinder des NAUA ist 1.5 m hoch und 1.5 m breit. Er hat eine Oberfläche von 11 m² bei einem Volumen von ca. 4 m³. Als Druckbehälter kann er über ein Pumpsystem evakuiert werden. Wegen seines großen Volumens werden stabile Aerosolbedingungen über einen längeren Zeitraum von typischerweise mehreren Stunden gewährleistet. Die Luft im Behälter wird mit einem Ventilator durchmischt, um homogene Temperaturen und Aerosolkonzentrationen im gesamten Volumen zu erreichen.

Während der Experimente wurde der NAUA als Aerosolspeicher des vom CAST-Brenner erzeugten Rußes genutzt. Aus dem Behälter wurden Aerosolproben für die Aerosolcharakterisierung, die Messung der optischen Eigenschaften sowie die Bestimmung der Massenkonzentration über Lanzen mit einer Eindringtiefe von etwa 30 cm entnommen. Außerdem bestand die Möglichkeit, die Aerosolkonzentration bei der Entnahme über Verdünnungsstufen zu reduzieren.

2.3 Physikalisch-chemische Aerosolcharakterisierung

Neben den optischen wurden folgende Partikeleigenschaften gemessen und analysiert: Die Größenverteilung (2.3.1), die Anzahlkonzentration (2.3.2), die Partikelmorphologie (2.3.3), sowie der innere strukturelle Aufbau (2.3.4) der Rußpartikel.

2.3.1 Größenverteilung (SMPS)

Ein SMPS-System (**S**canning **M**obility **P**article **S**izer) besteht aus einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA; Fa. TSI, Typ 3071) und einem Kondensationskernzähler (CPC; Fa. TSI, Typ 3010) und wird zur Bestimmung der Anzahlgrößenverteilungen verwendet, aus denen die Lognormal-Verteilungsmomente mittlerer Durchmesser (CMD) und geometrische Standardabweichung σ_g (Verteilungsbreite) abgeleitet werden können. Über einen Impaktor, der Partikel größer 1 μm abscheiden soll, gelangt das zu messende Aerosol in den differentiellen Mobilitätsanalysator. Nach Aufladung des Aerosols in einer ^{85}Kr -Quelle (β -Strahler) wird es dort hinsichtlich seiner mobilitätsrelevanten

ner mobilitätsrelevanten Größe elektrostatisch klassifiziert. Die Partikelkonzentration pro Größenklasse wird anschließend mit dem Kondensationskernzähler bestimmt. Der Messbereich liegt zwischen 14 und 800 nm. Die entsprechende TSI-Software ermöglicht eine Ladungskorrektur, die allerdings für Rußpartikel nicht gut definiert ist [25, 26].

Eine Verdünnungsstufe wurde vorgeschaltet, um den Aerosolstrom 1:10 zu verdünnen und einer Partikelablagerung vorzubeugen.

2.3.2 Anzahlkonzentration (CPC)

Zur Bestimmung der Partikelkonzentration des Aerosols wurde ein separater Kondensationskernzähler (CPC, Fa. TSI; Typ 3022 A) an der SMPS-Zuleitung betrieben. Auf diese Weise stand auch diesem Gerät eine 1:10 verdünnte Aerosolmenge zur Verfügung, wodurch gewährleistet werden konnte, dass der maximale Messbereich von 10^7 cm^{-3} nicht überschritten wird [25, 27].

2.3.3 Partikelmorphologie (REM, TEM)

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM, Fa. Jeol, Typ JSM-840, Auflösung von 4 nm) wurden die Analysen der Partikelmorphologie durchgeführt. Hierzu wurden Aerosolproben auf einen Nucleporefilter (Fa. Whatman, Nuclepore-track-Etch Membranfilter mit einer Porengröße von $0.2 \mu\text{m}$) abgeschieden. Ein Teilstück wurde dem Filter entnommen, auf einen Aluminiumprobenträger geklebt und ein dünner Goldfilm aufgedampft („besputtert“), um die für die elektronenmikroskopische Analyse nötige Leitfähigkeit der Probe zu erzielen.

Zusätzlich wurde mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM, Fa. Carl Zeiss, Typ EM 902 A, Beschleunigungsspannung von 80 kV) des Instituts für Ultra-

strukturforschung der Friedrich-Schiller-Universität in Jena der Agglomeratzustand, die Clustergrößen sowie die Teilchengrößenverteilung charakterisiert. Die Proben wurden dazu auf kleine Nickelnetze (Fa. Plano, $d = 3.05$ mm, Maschenweite von 300 nm) mit einem Lacey-Carbonfilm (ca. 50 nm dick), die in einen Impaktor eingespannt wurden, abgeschieden. Der Impaktor wurde speziell für die Probensammlung für TEM-Analysen am Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt entwickelt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

2.3.4 Innerer struktureller Aufbau (HRTEM)

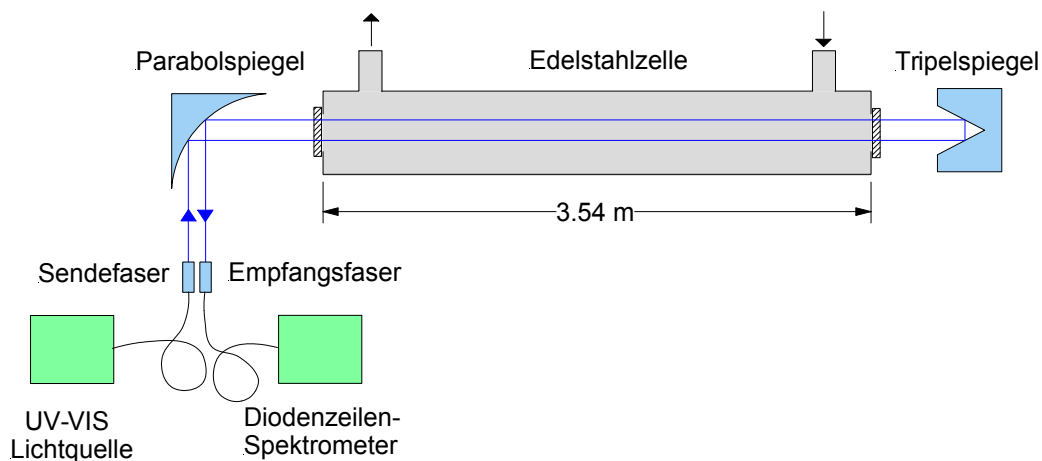
Zur Visualisierung des inneren strukturellen Aufbaus der Partikel wurde das hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM, Fa. Jeol, JEM 3010, Punktauflösung von 2.1 Ångström, Beschleunigungsspannung von 300 kV), das im Institut für Materialwissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität in Jena untergebracht ist, verwendet. Vorher wurden die Proben auf kleine Kupfernetze (Fa. Plano, $d = 3.05$ mm, Maschenweite von 300 nm) mit einem Lacey-Carbonfilm (ca. 50 nm dick), die ebenfalls in den Impaktor aus Darmstadt eingespannt wurden, abgeschieden. Diese Proben wurden direkt am CAST-Brenner gezogen.

2.4 Optische Messverfahren

Die optischen Eigenschaften der Rußpartikel konnten mit Hilfe eines Extinktionsspektrometers (2.4.1) und eines Streulichtspektrometers (2.4.2) analysiert werden. Über die Differenzmethode (2.4.3) wurde aus den Messungen die Absorption bestimmt. Außerdem konnte der systematische Fehler des Streulichtspektrometers charakterisiert werden.

2.4.1 Extinktionsspektrometer

Mit einer am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrum Karlsruhe entwickelter Extinktionszelle wurden die Extinktionsspektren der Rußaerosole im Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm vermessen und die durch Variation der Partikelmorphologie bzw. der chemischen Zusammensetzung verursachten Veränderungen im Extinktionsspektrum mit einer Nachweisgrenze von etwa 10^{-4} m^{-1} detektiert.



2.3 Schematische Darstellung des Extinktionsspektrometers [28].

Die verwendete Lichtquelle für den UV-VIS-NIR-Spektralbereich kombiniert eine Deuterium- und Halogen-Lampe (Fa. Avantes, Typ DH-2000, Spektralbereich von 195 bis 1500 nm) und ist über eine Sendefaser mit der Extinktionszelle verbunden. Ein Parabolspiegel (Fa. Coherent, 90°-Off-Axis mit einer Brennweite von 50.8 mm) koppelt das am Faserende divergent austretende Licht in eine Edelstahlzelle (siehe Abbildung 2.3) ein. Die speziell angefertigten Fasern (Fa. TransMit GmbH, UVMI-Faser mit SMA-Stecker) bestehen aus Quarz mit einem Kerndurchmesser von 400 μm und wurden unter Hochdruck interstitiell mit Wasserstoff dotiert, um die durch die Bestrahlung mit UV-C ($< 280 \text{ nm}$) Licht entstehenden Materialschädigungen (Farbzentren) in situ auszuheilen. Die Abkürzung UVMI bezeichnet die spezifischen Eigenschaften der Fasern, das heißt sie besitzen einen modifizierten Kern und weisen eine Einstrahlungsbeständigkeit auf. Das Licht wird durch das Extinktionsrohr (VA-Stahl, $L = 3.54 \text{ m}$, $d_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$) auf einen Retroreflektor (Fa. Melles Griot, Tripel- spiegel, $d = 25.4 \text{ mm}$) fokussiert. Er versetzt das Bild des Faserendes symmetrisch zur optischen Achse und reflektiert den Strahl zur Verdoppelung des optischen Weges (insgesamt 7.085 m) durch das Rohr zum Parabolspiegel zurück, wo er in die Empfangsfaser eingekoppelt wird. Diese Faser ist an ein Silizium-Diodenzeilenspektrometer (Fa. Tec5 AG, Typ MCS-UV-NIR, Spektralbereich von 187 bis 1026 nm, Auflösung von 16 Bit, Integrationsbereich von 3.5 ms bis 6.5 s) mit 1024 Kanälen gekoppelt. Es existieren für Lampenreferenz und Extinktionszelle zwei identische Spektrometersysteme mit zwei dazugehörigen PCI-Karten zur separaten Ansteuerung, so dass unterschiedliche Integrationszeiten für die beiden Kanäle eingestellt werden können. Das Faserpaar kann mittels eines 3-Achsen-Schiebetisches (Fa. Melles Griot) so justiert werden, dass die Faserendflächen und somit deren Bilder am Tripel- spiegel symmetrisch zur optischen Achse stehen. Die beiden aufgeschweißten Rohrstücke des Extinktionsrohres dienen der Verbindung mit dem NAUA-Behälter zur Aerosolbereitstellung bzw. mit dem Vakuumsystem, das über einen MFC einen Durchfluss von 5 SLM erzeugt. Des Weiteren ist an das Rohr ein Drucksensor (Fa. MKS, Baratron, Typ 627) samt Anzeigegerät (Fa. MKS, Typ PR-2000) zur Überprüfung von Leckagen angeschlossen.

Vor und nach jeder Probenmessung wird eine Referenzmessung mit partikelfreier Luft durchgeführt, indem der Aerosolstrom über einen „high efficiency particulate-free air“ (HEPA)-Filter (Fa. PALL Cooperation) geleitet wird. Der Wechsel zwischen Refe-

renz und Probe wird durch pneumatische Ventile erreicht, die über eine digitale I/O-Karte (Fa. National Instruments) mit Hilfe eines unter Labview entwickelten Steuerprogramms angesteuert werden. Auch die von den Spektrometern ausgegebenen Daten werden mit Hilfe des Labview-Programms verarbeitet und können mit einer variablen Zeitauflösung auf der Festplatte gespeichert werden. Dadurch kann der in Kapitel 3.1 beschriebene Messablauf mit Hilfe eines Zeitsynchronmoduls auch vollständig automatisch durchgeführt werden.

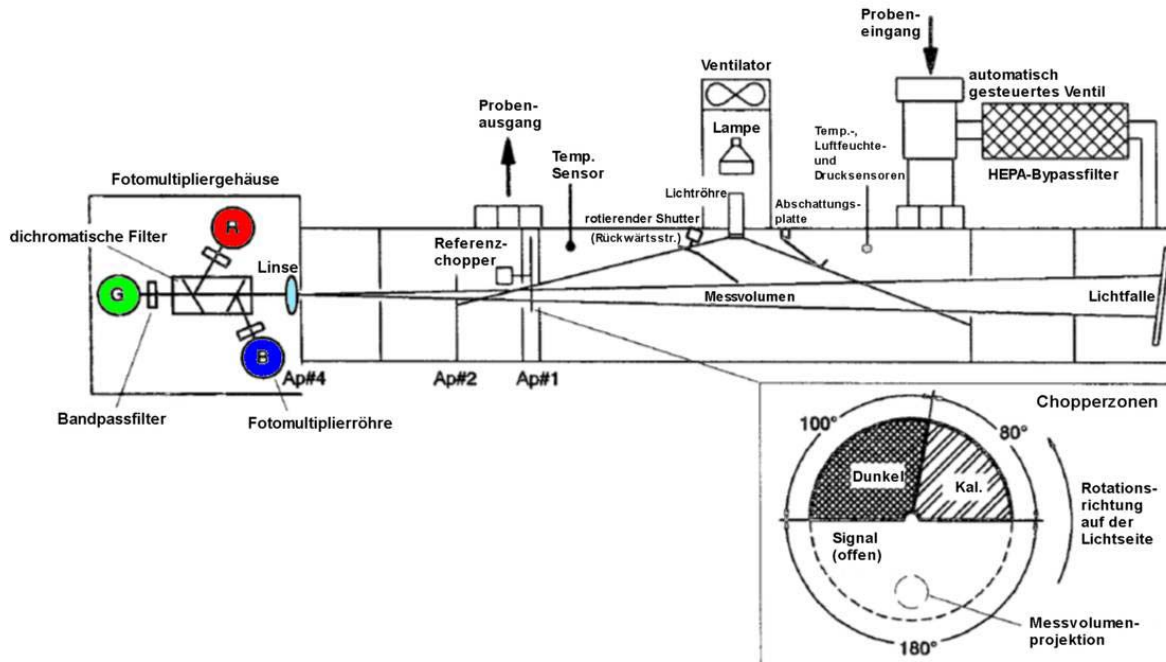
Zu Beginn jeder Messung erfolgt eine Dunkelstromkorrektur, indem der Shutter der UV-VIS-NIR-Lichtquelle geschlossen bleibt und die Dunkelstromzählraten aufgenommen werden. Der Shutter muss frühzeitig zur Belichtung der Fasern geöffnet werden, um die Bildung und das Ausheilen der UV-Farbzentren in Sättigung zu bringen. Während des Mess-Setups werden die beiden Kanäle aufeinander abgestimmt. Kanal 1 zeichnet die Extinktion bei einer Integrationszeit von 500 ms auf, bei der die Diodenzeile gut angesteuert wird. Da die Diodenzeile von Kanal 2 direkt mit der Lampe verbunden ist, wird sie schon bei einer Integrationszeit von 30 ms gut angesteuert. Beide Kanäle werden simultan ausgelesen, wodurch eventuell auftretende Lampendrifts korrigiert werden können.

2.4.2 Streulichtspektrometer (Nephelometer)

Die Lichtstreuungseigenschaften der Rußaerosole wurden mit einem kommerziellen, integrierenden Nephelometer (Fa. TSI, Modell 3563) untersucht. Das Gerät misst bei den 3 Wellenlängen 450, 550 und 700 nm die Gesamtstreuung sowie die Rückstreuung in die hintere Hemisphäre und ist aufgrund seiner speziellen Geometrie auf den Winkelbereich von 7 bis 170° beschränkt. Die Nachweisgrenze des Nephelometers liegt bei etwa 10^{-7} m^{-1} bis maximal 10^{-2} m^{-1} .

Der größte Teil des Nephelometers stellt eine dünnwandige Aluminiumröhre ($L = 90 \text{ cm}$, $d = 10 \text{ cm}$) dar (siehe Abbildung 2.4 auf der folgenden Seite). Die Empfangsoptik mit Fotomultipliern befindet sich in einem Ende der Röhre und am anderen Ende

sitzt eine Lichtfalle, die einen dunklen Hintergrund erzeugt, gegen die das gestreute Licht gemessen wird.



2.4 Schematische Darstellung des Nephelometers [29].

Mit einer Halogen-Lampe (75 W) mit eingebautem elliptischen Reflektor wird der Innenraum ausgeleuchtet. Der Reflektor kollimiert das Licht durch eine optische Röhre, deren Funktion in der thermischen Isolierung der Lampe vom Messvolumen besteht, auf einen Opalglasdiffusor zur Erzeugung einer nahezu idealen Lambert'schen Lichtquelle innerhalb des Nephelometervolumens. Entlang der optischen Achse sitzt ein Rohrsystem ($d = 8 \text{ cm}$) mit Lochblenden. Die erste Lochblende (Ap#1) begrenzt die Lichtintegration auf Winkel größer 7° , gemessen von der horizontalen Oberfläche des Diffusors. Auf der gegenüberliegenden Seite beschränkt eine Abschattungsplatte die Integration auf Winkel kleiner 170° . Das Messvolumen wird durch die Überlagerung des Lichtkegels der Lampe mit dem kegelförmigen Sichtbereich der Detektoroptik aufgespannt. Die vierte Lochblende (Ap#4) schließt eine Linse zur Kollimierung des Streulichts so ein, dass es nachfolgend in einzelne Wellenlängen durch dichromatische Filter (450 nm und 700 nm) und durch einen Bandpassfilter (550 nm) aufgespalten werden kann. Das so spektral zerlegte Licht wird mit Hilfe von Fotomultipliern

detektiert, deren Fotonenzählraten dann in Streukoeffizienten unter Verwendung von Kalibrierkonstanten (siehe Seite 24) umgerechnet werden. Die ausgegebenen Streukoeffizienten in m^{-1} wurden zur Berechnung der Streueigenschaften (siehe Kapitel 4.2) sowie der spezifischen optischen Eigenschaften der Verbrennungsaerosole (siehe Kapitel 4.3) und zur experimentellen Charakterisierung des systematischen Nephelometerfehlers mittels Monosphere-Standards (siehe Kapitel 4.4) verwendet.

Der Referenzchopper mit einer Drehzahl von 23 Hz dient zur Dunkelstromkorrektur und Referenzierung der gestreuten Signale und enthält die 3 Zonen Signal, Dunkelmessung und Lampenstabilität (siehe Abbildung 2.4).

Der 180° -Bereich der Signalzone lässt Licht unverändert durch und dient der Detektion des unkorrigierten Streulichts. Die dunkle Zone mit einer 100° -Abdeckung besteht aus einem schwarzen Hintergrund und verhindert jegliches Eindringen von Licht zur Messung des Dunkelstromrauschens der Fotomultiplier. Die restlichen 80° werden von der Kalibrierzone abgedeckt. Zur Messung der Lampenintensität wird dieser Bereich direkt durch die Lichtquelle ausgeleuchtet. Der Bereich enthält einen Neutraldichtefilter, der etwa 99.9 % des einfallenden Lichtes abblockt, so dass die Lampenintensität auf ein Niveau reduziert wird, mit dem eine Übersättigung der Fotomultiplier verhindert wird. Somit kann das gemessene Streulichtsignal hinsichtlich Dunkelstrom und Lampenstabilität korrigiert werden.

Das durch die Innenfläche des Nephelometers und durch das Gas gestreute Hintergrundlicht wird bei partikelfreien Bedingungen erfasst und korrigiert. Dazu wird ein HEPA-Bypassfilter in periodischen Abständen vor den Probeneingang geschaltet, wodurch eine Korrektur von Hintergrundschwankungen erreicht werden kann. Ein automatisch gesteuertes Ventil ermöglicht das Vorschalten des HEPA-Filters. Bei Betrieb ohne den vorgeschalteten HEPA-Filter strömt eine geringe Menge von gefilterter Luft durch die Lichtfalle, so dass die Lochblenden und die Lichtfalle partikelfrei bleiben. Ein weiterer, kleinerer HEPA-Filter lässt ebenfalls eine kleine Menge an gereinigter Luft in das Sensorende der Kammer zwischen der Linse und der zweiten Lochblende strömen, wodurch die Linse partikelfrei bleibt. Temperatur- und Drucksensoren detektieren regelmäßig Veränderungen der Gasdichte, die bei der Korrektur des Rayleigh-Streununtergrundes berücksichtigt werden. Zusätzlich wird die relati-

ve Feuchte des Probevolumens festgehalten und ein zweiter Temperatursensor in der Aerosolzuleitung kontrolliert die Probenerwärmung. Zur Messung der hemisphärischen Rückwärtsstreuung von 90 bis 170° sowie der Gesamtstreuung von 7 bis 170° wird ein rotierender Shutter für die Rückwärtsstreuung eingesetzt, der periodisch die Beleuchtung in dem sensorseitigen Halbraum des Nephelometers unterbricht [29, 30, 31].

Die Kalibrierung des Nephelometers sollte zu Beginn und am Ende einer längeren Messreihe durchgeführt werden, da sich im Laufe der Zeit die Nephelometercharakteristik und damit die Kalibrierkonstanten verändern. Mittels eines separaten Kalibrierprogramms wird das Gerät kalibriert. Es werden die Gase Luft und Kohlendioxid wegen ihrer unterschiedlichen, aber bekannten Rayleigh-Streueigenschaften eingesetzt. Zuerst erfolgt die Kalibrierung mit Luft, die einen vergleichsweise geringen Streuquerschnitt besitzt. Im Anschluss wird Kohlendioxid mit einer hohen Streuwirkung verwendet. Aus der gleichzeitigen Messung der Gastemperatur und des Druckes werden aus den gemessenen Fotonenzählraten die Kalibrierkonstanten für die Gesamt- und die Rückstreuung errechnet.

Das Nephelometer besitzt aufgrund seiner Bauweise zwei systematische Fehlerquellen, die im Anschluss kurz aufgezeigt werden.

Aufgrund des begrenzten Winkelbereichs von 7 bis 170° wird ein Teil des am Aerosol gestreuten Lichts nicht erfasst. Dies führt insbesondere für größere Partikel ($\geq 1 \mu\text{m}$) aufgrund ihrer stark vorwärtsgerichteten Streucharakteristik zu einem signifikanten systematischen Fehler, der für supermikrometergroße Partikel 20 bis 50 % in der Gesamtstreuung betragen kann. Im Falle von submikrometergroßen Partikeln ist dieser Fehler kleiner 10 % [29].

Eine weitere Fehlerquelle stellt der Opalglasdiffusor dar, der idealerweise mit einer Kosinuscharakteristik abstrahlt. Dadurch wird auch bei der zylinderförmigen Nephelometergeometrie die azimutale Winkelintegration und damit die vollständige 4π -Raumwinkelintegration erreicht. Abweichungen von der Kosinusverteilung führen natürlich zu einer fehlerhaften Raumwinkelintegration. Dieser Fehler wurde empirisch für das TSI 3563 Nephelometer [12] bestimmt und hebt den systematischen Fehler

insbesondere im Submikrometerbereich deutlich an (z. B. von kleiner 10 % auf größer 10 % für Partikel im Größenbereich von 0.5 bis 1 μm).

Der systematische Fehler im hemisphärischen Rückstreukoeffizient ist aufgrund der stark asymmetrischen Aerosolcharakteristik weniger größenabhängig und liegt unter 10 % [29].

Die untersuchten Rußpartikel lagen immer deutlich unter der 1 μm -Grenze. Der systematische Nephelometerfehler wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von monodispersen Quarzglaskügelchen (sog. Monospheres) unterschiedlicher Größe (0.5 bis 1.8 μm) charakterisiert (siehe Kapitel 3.1.2 und 4.4).

2.4.3 Differenzmethode

Die Extinktion ergibt sich aus der Summe von Absorption und Streuung wie schon in Kapitel 1.2 erwähnt. Die Extinktion wurde mittels des Extinktionsspektrometers (siehe Abschnitt 2.4.1) gemessen und entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz (siehe Kapitel 1.2) in Extinktionskoeffizienten in m^{-1} umgerechnet. Das Streulichtspektrometer (siehe Abschnitt 2.4.2) liefert die Streukoeffizienten in m^{-1} an den diskreten Wellenlängen 450, 550 und 700 nm, so dass die Absorption bzw. die Absorptionskoeffizienten aus der Differenz von Extinktions- und Streukoeffizienten bei den entsprechenden Nephelometerwellenlängen berechnet werden kann (**Differenzmethode**).

Diese Methode wurde zur Charakterisierung des systematischen Nephelometerfehlers angewendet (siehe Kapitel 4.4). Die Kenntnis der Messfehler ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn mittels der Differenzmethode kleine Absorptionsbeiträge in von Streuung dominierten Aerosolsystemen quantifiziert werden sollen, da in diesem Fall zwei große, fehlerbehaftete Größen subtrahiert werden.

2.5 Rußmassenbestimmung (OC, EC, TC)

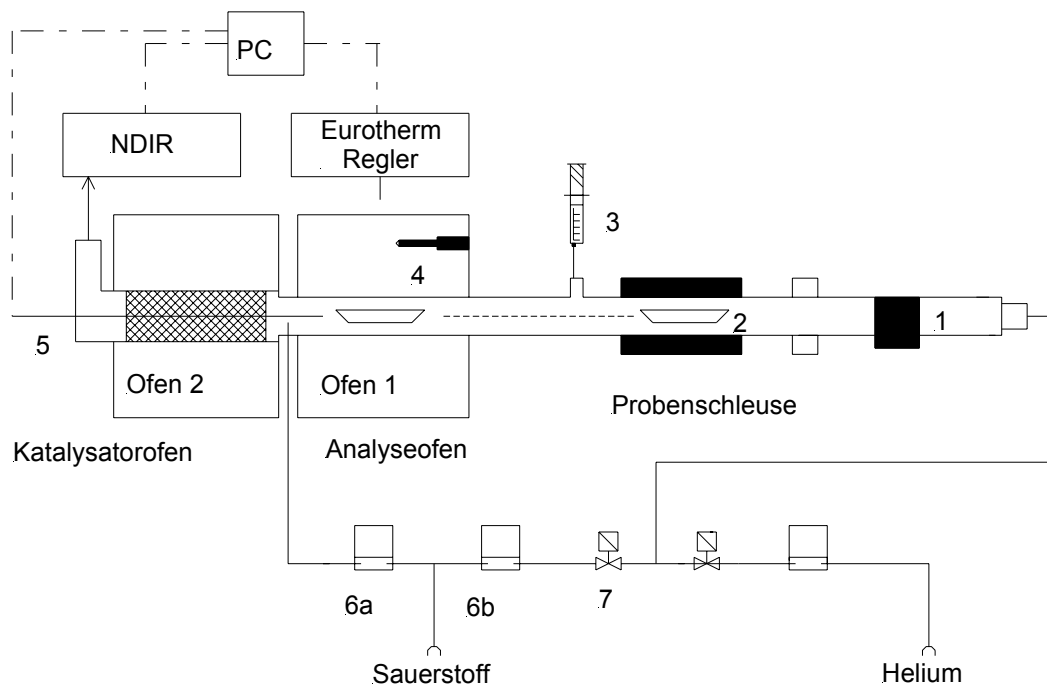
Die Verwendung des Thermographen (Rußanalysator RA 10m), entwickelt an der TU Berlin, ermöglichte die Massenbestimmung der Kohlenstoffanteile der einzelnen Filterproben [32].

Das Analyseprinzip des Thermographen beruht auf der thermischen Kohlenstoffdesorption von auf Quarzfaserfiltern abgeschiedenen Partikeln, wobei der Kohlenstoff als CO₂ nachgewiesen wird. Organischer (OC), elementarer (EC) und der Gesamtkohlenstoff (TC) werden dabei mittels eines achtminütigen Temperaturprogramms (siehe Tabelle 2.2) bestimmt [32].

Tabelle 2.2: Ablauf des Temperaturprogramms [21].

Temperatur		Integrationszeit
30 – 60 °C	Probenaufgabe	0 – 1.5 min
80 °C	Anfangstemperatur für OC I Analyse (Heliumstrom)	OC I
350 °C	Endtemperatur für OC I Analyse	
350 - 650 °C	OC II Analyse (Heliumstrom)	1.5 – 4.5 min
650 °C	Endtemperatur der OC-Fraktion	OC II
650 – 300 °C	Abkühlen und Umschalten auf Sauerstoffstrom	
300 °C	Anfangstemperatur der EC-Fraktion	4.5 – 8.0 min
650 °C	Endtemperatur für EC Analyse	EC

Der Messablauf findet in zwei Schritten statt. Während des ersten Schrittes wird der organische Kohlenstoffanteil der Probe charakterisiert, indem die Probe in einem Heliumstrom (Fa. Messer Griesheim, 5.0) bei 350 °C verdampft (OC I-Fraktion) und danach bei 650 °C pyrolysiert (OC II-Fraktion) wird. Im sich anschließenden Oxidationskatalysator (siehe Abbildung 2.5 auf der folgenden Seite) werden die beiden Kohlenstofffraktionen über einen separaten Sauerstoffzufluss zu CO₂ oxidiert und mit dem „nichtdispersiven Infrarot“ (NDIR)-Detektor (Fa. Fischer-Rosemont, Typ NGA 2000) bestimmt [3, 32].



- | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1) Führung für Probenzylinder | 6a) MFC – O ₂ (100 ml/min) |
| 2) Probenzylinder | 6b) MFC – O ₂ (100 ml/min) |
| 3) Kalibriergasaufgabe | 6c) MFC – He (500 ml/min) |
| 4) Halogenlampe | 7) Umschaltventil |
| 5) Thermoelement | |

2.5 Schematische Darstellung des Thermographen (RA 10 m) [21].

Nach der organischen Kohlenstoffanalyse wird die Probe auf unter 300 °C abgekühlt. Im zweiten Schritt wird auf Sauerstoff (Fa. Messer Griesheim, 4.8) umgeschaltet und das Gerät wieder auf eine Temperatur von 650 °C gebracht, um den noch auf dem Filter befindlichen Kohlenstoff (EC-Fraktion) kontrolliert zu verbrennen und ebenfalls nach Oxidation mit Hilfe des Katalysatorofens als CO₂ nachzuweisen. Dieser analysierte Kohlenstoffanteil stellt den elementaren Kohlenstoff der Probe dar und ergibt zusammen mit den beiden OC-Fractionen den Gesamtkohlenstoff (TC), die in einem Thermogramm jeweils in µg C angegeben werden. Die Thermogramme (CO₂-Konzentration vs. Zeit) werden durch eine entsprechende Software (Labview) über eine Flächenintegration der Peaks ausgewertet. Mittels der Kalibriergeraden wird der sich ergebende Wert in ppm CO₂*s in µg C umgerechnet. Das eigentliche Messer-

gebnis wird durch die Einbeziehung der Probenahmedaten in mg C/ m^3 ausgegeben [3, 32].

Die Temperaturänderung und die Umschaltung der Gasströme wird über zwei Eurotherm Regler (Fa. Eurotherm, Typ 2704 und 2216 e) gewährleistet [32].

Neben den Rußproben wurden Blindproben zur Korrektur des Hintergrundwertes der beladenen Filter mit der gleichen Prozedur analysiert. Die gewonnenen Daten wurden gemittelt und die dazugehörige Standardabweichung bestimmt.

Vor der Filterbeladung und Analyse wurden die Quarzfaserfilter entsprechend präpariert (siehe unten) und sowohl beladen als auch unbeladen in einem Exsikkator bei einer konstanten Temperatur von $24\text{ }^\circ\text{C}$ sowie einer Feuchte von weniger 5 bzw. 10 % aufbewahrt. Das Filtermaterial wurde vor der Probenahme in einem Muffelofen bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens 12 Stunden ausgeheizt, um alle möglichen flüchtigen Rückstände zu entfernen. Danach wurden die Filter einzeln in mit Aceton gereinigte Petrischalen gelegt und bis zum Gebrauch in einem Gefrierschrank bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um eine Nachkontaminierung der Filter so gering wie möglich zu halten.

Zur Beladung wurden die Filter in die Filterhalter unter einem Luftabzug eingelegt und nach Beladung in gleicher Weise wieder entnommen. Bei allen Arbeitsschritten wurde eine Pinzette verwendet, die mit fuselfreien Tüchern und bidestilliertem Wasser gereinigt wurde.

Der Thermograph wurde vor jeder Messreihe samt Probenzylinder („Schiffchen“) zweimal vorgeglüht, um Kohlenstoffreste zu entfernen. Danach wurden die ausgestanzten Proben mit einer Pinzette in das Schiffchen mit der beladenen Seite nach oben gelegt und zur Analyse in das Gerät geschoben. Zum Ausstanzen der Proben wurde ein Stanzmesser aus Stahl mit einem Durchmesser von 11 mm verwendet. Pro Filter wurden auf diese Weise 5 ausgestanzte Filter gewonnen.

Die Kalibrierung des Gesamtsystems wird mit reinem Kohlendioxid durchgeführt und hat die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen den Messgrößen und den vorgegeben Kohlenstoffanteilen der Standards herzustellen. Dabei wird das CO_2 mit einer

gasdichten Spritze (Fa. Hamilton, Typ CR-700-20) aus einer Druckgasflasche (Fa. AGA Gas GmbH, 4.5) entnommen und durch ein Septum in das Analyserohr eingespritzt. Die Kohlenstoffmenge wird über Flächenintegration errechnet. Für jede Fraktion (OC I, OC II und EC) wird bei der entsprechenden Temperatur viermal die gleiche Volumenkonzentration eingespritzt. Die vier Injektionen stellen zusammen die Kohlenstoffmenge für eine Fraktion dar, auf die die gemessene CO₂-Konzentration bezogen wird [3, 32].

Es wurde mit vier verschiedenen Einspritzungen gearbeitet (2.5 µL, 5 µL, 7.5 µL und 10 µL), so dass mit den gewonnenen Daten eine adäquate Kalibriergerade erstellt werden konnte. Die Injektionen erfolgten auf den Temperaturplateaus der Thermogramme, das heißt im Heliumstrom bei 350 °C (Endtemperatur der OC I-Fraktion), bei 650 °C (OC II-Fraktion) und im Sauerstoffstrom bei 650 °C (EC).

3 Durchgeführte Experimente

In diesem Teil der Arbeit wird die Vorgehensweise während der Experimente kurz beschrieben (3.1) und ein Überblick über alle durchgeführten Experimente samt wichtiger Eckdaten gegeben (3.2).

3.1 Ablauf

Die folgenden Abschnitte erläutern den Ablauf der Rußexperimente direkt am Propanbrenner (3.1.1), der Experimente mit den Quarzglaskügelchen (3.1.2) und der Rußexperimente am NAUA (Nachunfallatmosphäre) (3.1.3).

Tabelle 3.1: Experimentenfolge.

Experimenttyp	Experimentanzahl	Messung pro Experiment	Wiederholung
1 Rußexperimente (CAST direkt) C/O: 0.25 – 0.88	9	—	> 1
2 Quarzglaskügelchen (Monospheres) d: 500, 800, 1200, 1800 nm	4	4 – 6	—
3 Rußexperimente (NAUA) C/O: 0.29 - 0.61	6	4 – 6	1

Tabelle 3.1 stellt eine kurze Zusammenfassung der Experimente dar. Der Schwerpunkt lag auf den Rußexperimenten, die am NAUA-Behälter durchgeführt wurden.

Die Rußexperimente direkt am Propanbrenner galten der Kontrolle der Brennerreproduzierbarkeit durch Filterprobenbeladung mit nachfolgender EC/OC-Massenanalyse sowie Bestimmung der Größenverteilung und der Anzahlkonzentration. Dabei wurde innerhalb der C/O-Verhältnisse 0.25 bis 0.88 variiert.

Die Monosphere-Experimente wurden zur Korrektur des systematischen Nephelometerfehlers durchgeführt. Vier verschiedene Größen wurden verwendet, zum einen im Submikrometerbereich (0.5 und 0.8 μm) und zum anderen im Supermikrometerbereich (1.2 und 1.8 μm). Bei jeder Größe wurden 4 bis 6 Messzyklen (Referenz-Probe-Referenz) entsprechend des Messablaufs (3.1.2) durchgeführt.

Mit einer Dichte von 2 g/cm^3 sind die Monospheres durch ihre Kugelform gekennzeichnet. Ihre starke Streuwirkung bewirkt die reine, weiße Farbe des Partikelpulvers, wie es vom Hersteller geliefert wird. Des weiteren sind sie monodispers und unporös. Die nachfolgende Tabelle 3.2 enthält die verwendeten Quarzglaskügelchen samt Hersteller, Typ und tatsächlicher Durchmesser.

Tabelle 3.2: Verwendete Quarzglaskügelchen.

Größenklasse [nm]	Hersteller	Typ	tatsächl. Durchmesser [nm]
500	Merck KGaA	Monospher ^R 500	470 – 490
800	Merck KGaA	Monospher ^R 800	ca. 750
1200	Micromod GmbH	Sicastar ^R	1200
1800	Bangs Laboratories, Inc.	Silica microspheres	1800

Von den verschiedenen, einzustellenden C/O-Verhältnissen am Propanbrenner wurden für die NAUA-Rußexperimente 6 Verhältnisse ausgewählt, bei denen der Brenner stabil läuft. Hierzu zählte die Standardbedingung mit einem C/O-Verhältnis von 0.29 sowie 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 und 0.61. Es wurde in 4 bis 6 Messzyklen gemessen.

3.1.1 Rußexperimente direkt am Propanbrenner (CAST)

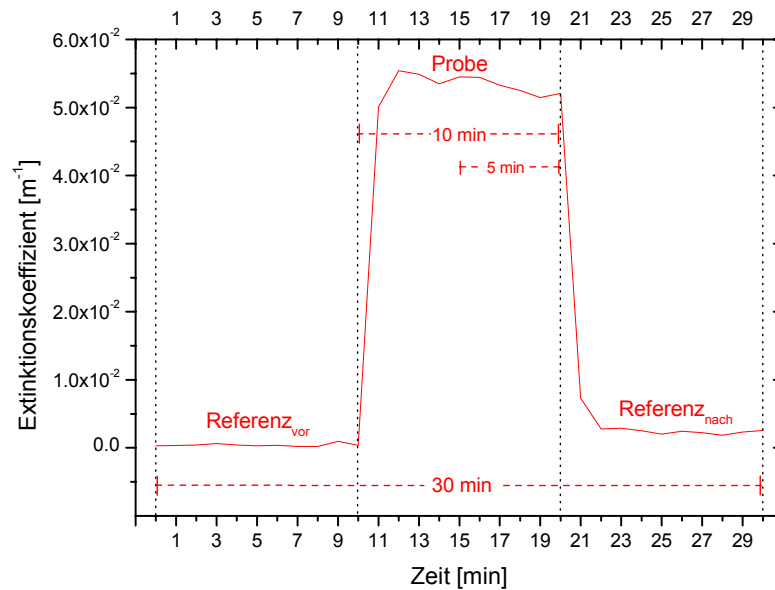
Zu Beginn der Experimente wurde zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit des Brennerausstoßes ohne Verwendung der optischen Geräte nach einer 1:100 Verdünnung über zwei Verdünnungsstufen (1 bar Vordruck) die Größenverteilung und die Anzahlkonzentration gemessen. Filterproben zur Rußmassenbestimmung wurden direkt am Brenner gezogen.

Das Gerät wurde zur Stabilisierung 20 min betrieben, ohne dass die Messgeräte angeschlossen waren. Danach konnte entweder bei Standardbedingungen gemessen werden oder die Verdünnungsluft variiert werden, wobei nach jeder Veränderung eine Stabilisationszeit von 15 min abgewartet wurde.

3.1.2 Experimente mit den Quarzglaskügelchen (Monospheres)

Wie schon in Kapitel 2.4.2 erwähnt, wurden die Quarzglaskügelchen als Referenzexperiment zur empirischen Bestimmung des systematischen Nephelometerfehlers verwendet.

Zu Beginn jeder Messreihe wurde der Aerosolbehälter auf 1.9 mbar evakuiert, mit synthetischer Luft auf 850 mbar befüllt und eine einstündige Aufwärmphase der UV-VIS-NIR-Lichtquelle abgewartet. Das Monosphere-Pulver wurde danach mit einem Bürstengenerator (Feststoffdosierer, Fa. Palas, Typ RBG-1000) dispergiert und bei Unterdruck in den NAUA eingeleitet. Nach der Einleitung wurde über einen HEPA-Filter zum Druckausgleich partikelfreie Luft zugeführt und der Mischventilator zur homogenen Durchmischung des Behälters eingeschaltet.



3.1 Messzyklus einer Extinktionsmessung.

Abbildung 3.1 zeigt den typischen zeitlichen Verlauf eines Messzyklus zur Bestimmung des UV-VIS-NIR-Extinktionsspektrums. Dabei ist die Probenmessung durch ein Plateau gekennzeichnet. Die beiden Referenzmessungen verlaufen entlang des Nullpunktes. Das Steuerprogramm wird zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet und endet nach 30 min (siehe nachfolgender Absatz).

Die Messung der optischen und aerosolcharakteristischen Eigenschaften erfolgte parallel, dabei wurde die Extinktionsmessung automatisch über ein Automatisierungsprogramm bei einem Fluss von 5 SLM gesteuert. Dieses Programm regelt das Umschalten von Referenz auf Probe und umgekehrt. Der Messzyklus (siehe Abbildung 3.1) von Referenz-Probe-Referenz dauert insgesamt 30 min bei einer Verweilzeit von 10 min für die Referenz vor der Probe, die Probe selbst bzw. die Referenz nach der Probe. Während der 10-minütigen Schaltphase werden über die letzten 5 min Spektren mit einer Zeitauflösung von 1 min aufgezeichnet und gemittelt. Der zeitliche Verlauf der Extinktion bei 450, 550 und 700 nm wurde stetig mit einer Zeitauflösung von 1 min aufgezeichnet.

Das Automatisierungsprogramm gibt für die Proben- und Referenzmessungen während der Spektrenaufnahme jeweils Files aus, aus denen die Endzeit der entsprechenden Messung, die Wellenlängen, die dazugehörigen Lampenkorrekturfaktoren sowie die digitalisierte Intensität zu entnehmen ist und mit deren Hilfe die Extinktionskoeffizienten nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (siehe Gleichung 1.3, Kapitel 1.2) ermittelt wurden. Dabei wurden die beiden Referenzspektren vor und nach der Probenmessung gemittelt, um das Referenzspektrum zum Zeitpunkt der Probenmessung zu erhalten.

Der SMPS-Messzyklus wurde 15 min später als das Automatisierungsprogramm gestartet, um eine Messung der Größenverteilung während der jeweiligen Probenplateaus zu erhalten. Die Partikelkonzentration wurde über den gesamten Messzeitraum mit dem CPC aufgezeichnet.

Um das durch das Nephelometer (5 SLM) und das Extinktionsspektrometer (5 SLM) aus dem Behälter entnommene Aerosolvolumen zu kompensieren, wurde der Verlust durch den Druckausgleich über einen HEPA-Filter mit partikelfreier Luft ausgeglichen.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wurde entsprechend der kontinuierlichen Messung der Extinktionskoeffizienten synchron der zeitliche Verlauf der Streukoeffizienten bei 450, 550 und 700 nm mit dem Nephelometer aufgezeichnet.

Eine Hintergrundkorrektur des Nephelometers erfolgte immer vor Experimentbeginn durch partikelfreie Luft.

3.1.3 Rußexperimente am NAUA

Der Propanbrenner wurde 20 min bei Standardbedingungen betrieben, um stabile Brennbedingungen zu erreichen. Je nach gewünschtem C/O-Verhältnis (0.29, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 und 0.61) wurde dann die Oxidationsluft in einem Bereich zwischen 0.72 und 1.50 SLM variiert. Alle anderen Parameter blieben unverändert.

Entsprechend des großen Rußausstoßes bei kleinen C/O-Verhältnissen von 0.29, 0.35, 0.40 und 0.45 wurde vor dem Einleiten das Aerosol direkt hinter dem Brenner über eine Verdünnungsstufe 1:10 (2 bar Vordruck, Absaugdüse mit $d = 24$ mm) verdünnt. Die Rußaerosole bei den C/O-Verhältnissen 0.50 und 0.61 konnten aufgrund der geringeren Massenkonzentration am Brennerausgang (siehe Abbildung 4.2, Kapitel 4.1.1) ohne Verdünnung eingeleitet werden.

Über ein Rohrsystem gelangte der Verbrennungsruß in den Aerosolbehälter, der zuvor mit synthetischer Luft auf Atmosphärendruck befüllt worden war. Während des Einleitens wurde bereits das Messsignal des Nephelometers aufgezeichnet, um den Einleiteprozess anhand des zeitlichen Anstiegs der Streukoeffizienten zu kontrollieren. Bei Erreichen eines Streukoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-3} m^{-1} im blauen Kanal wurde der Einleiteprozess beendet. In diesem Zeitraum wurde das Nephelometer mit einem Fluss von 20 SLM betrieben, d.h. das Rußaerosol wurde mit diesem Fluss aus dem Brenner in den NAUA-Behälter abgezogen.

Die Einleitezeit schwankte zwischen 20 min und 2 Stunden je nach C/O-Verhältnis, im Sinne einer Verlängerung der Einleitezeit mit zunehmenden C/O-Verhältnis.

Nach dem Einleiten lag die Partikelkonzentration im Behälter typischerweise bei $> 10^5 \text{ cm}^{-3}$. In diesem Konzentrationsbereich verändert sich das Aerosol (z.B. die Größenverteilung) noch deutlich innerhalb weniger Minuten durch Koagulation. Um annähernd konstante Aerosoleigenschaften über den Extinktionsmesszyklus zu gewährleisten, wurde abgewartet bis die Anzahlkonzentration soweit durch Koagulation abgeklungen war, dass merkliche Veränderungen der Anzahlkonzentration sowie der Größenverteilung nur noch auf einer Zeitskala > 30 min zu beobachten war. Typischerweise war diese Bedingung nach einer Stunde erreicht. Während dieser Abwartezeit wurde das Nephelometer bei 1 SLM betrieben, um während der Aerosolcharakterisierung eine zu rasche Verdünnung des Aerosols im Behälter über den Druckausgleichsfilter zu vermeiden. Nach Stabilisierung der Bedingungen konnte das Nephelometer zum Messen auf den Standardfluss von 5 SLM gestellt werden.

Der Ablauf der Extinktionsmessung entsprach dem der Monospheres im vorherigen Abschnitt. Das SMPS wurde ebenfalls zeitsynchron zu den Extinktionsmessungen automatisch gestartet und der CPC während des gesamten Messzeitraums kontinu-

ierlich betrieben. Aufgrund der hohen Partikelkonzentrationen im Vergleich zu den Monospheres (siehe Tabelle 3.3) wurde vor die beiden Aerosolmessgeräte eine Verdünnungsstufe (1:10, 1 bar Vordruck) zur Vorbeugung von Partikelablagerungen in den Geräten geschaltet.

Zu Beginn und Ende jeder Messreihe wurden während der Probenplateaus gleichzeitig eine Quarzfilterprobe zur EC/OC-Rußmassenbestimmung bei einem Durchfluss von 10 SLM und eine Nucleporefilterprobe zur REM-Analyse bei 2 SLM gezogen. Pro Messreihe wurde ein Nickelnetz zur TEM-Analyse im Anschluss an den ersten Nucleporefilter über einen Bypass mit dem TEM-Impaktor bei 2 SLM beladen.

Nachträglich wurden für die C/O-Verhältnisse 0.29, 0.40 und 0.61 Kupfernetze für die HRTEM-Analyse präpariert, die nach einer 1:100-Verdünnung (1 bar Vordruck) direkt über die Brennerzuleitung mittels des TEM-Impaktors beladen wurden.

3.2 Überblick

Abschließend werden die Experimente mit ihren wichtigsten Informationen anhand der nachfolgenden Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Experimentenüberblick.

Experimentennr.	Experiment	C/O	NAUA-Partikelkonz. [10 ⁴ cm ⁻³]	Dauer [h]
1	Ruß	0.25	—	—
2	Ruß	0.29	—	—
3	Ruß	0.33	—	—
4	Ruß	0.37	—	—
5	Ruß	0.40	—	—
6	Ruß	0.44	—	—
7	Ruß	0.50	—	—
8	Ruß	0.55	—	—
9	Ruß	0.88	—	—
10	Quarzglaskügelchen (800 nm)	—	0.50	2.00
11	Quarzglaskügelchen (500 nm)	—	0.85	1.75
12	Quarzglaskügelchen (1200 nm)	—	0.50	1.80
13	Quarzglaskügelchen (1800 nm)	—	0.17	2.00
14	Ruß	0.29	5.7	3.5
15	Ruß	0.61	3.0	7.3
16	Ruß	0.35	7.0	3.5
17	Ruß	0.40	5.6	5.5
18	Ruß	0.45	8.6	4.75
19	Ruß	0.50	6.7	5.2
20	Ruß	0.29	7.0	5.0
21	Ruß	0.61	6.0	8.3
22	Ruß	0.35	7.15	5.5
23	Ruß	0.40	7.75	5.5
24	Ruß	0.45	6.8	5.7
25	Ruß	0.50	7.6	6.7

Es wurden 25 Experimente durchgeführt, bei denen das Rußaerosol direkt nach dem Propanbrenner zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit des Brennerausstoßes zu Beginn der Messreihe entnommen wurde.

Die Quarzglaskügelchen bildeten den Anfang der NAUA-Experimente zur systematischen Fehlercharakterisierung für das Nephelometer, an die sich die Rußexperimente als Schwerpunkt der Arbeit anschlossen.

Tabelle 3.3 enthält außer der Anzahl der Experimente sowie deren Reihenfolge die ausgesuchten Größen der Quarzglaskügelchen (Monospheres), die C/O-Verhältnisse, die Partikelkonzentrationen in 10⁴ cm⁻³ im Aerosolbehälter zu Messbeginn und den zeitlichen Aufwand in h der Experimente inklusive Einleite- und Koagulationszeit.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Teil der Arbeit widmet sich den während der Experimente gewonnenen Resultaten und Erkenntnissen. Dabei befasst sich der erste Abschnitt (4.1) mit der Charakterisierung des Propanbrenners, indem die gewonnenen Ergebnisse mit einer vorangegangenen Arbeit [21] verglichen werden (siehe Abschnitt 4.1.1). Auf dieser Basis wurden die NAUA-Experimente, gekoppelt mit dem Propanbrenner, zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der erzeugten Rußaerosole durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind Abschnitt 4.1.2 zu entnehmen. Danach stehen in Abschnitt 4.2 die Streueigenschaften der Rußaerosole mit den dazugehörigen Parametern aufgrund ihrer Klimarelevanz im Vordergrund. Die spezifischen optischen Eigenschaften schließen sich daran an (Abschnitt 4.3), die auf die gewonnenen Ergebnisse in Abschnitt 4.2 zurückgreifen. In Abschnitt 4.4 werden die bereits erwähnten systematischen Nephelometerfehler (siehe Kapitel 2.4.2) charakterisiert. Den Abschluss bildet die Fehlerbetrachtung in Abschnitt 4.5.

4.1 Charakterisierung des Propanbrenners (CAST)

Der Ruß des Propanbrenners wurde hinsichtlich der Rußmassenerzeugung, Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen bei den verschiedenen Brennstoff-zu-Luft-Verhältnissen (C/O) charakterisiert (siehe Kapitel 3.1.1). Diese Ergebnisse wurden mit denen in einer vorhergehenden Arbeit [21] verglichen und sind im nachfolgenden Abschnitt 4.1.1 aufgeführt. Anhand dieser Vergleiche wurden bestimmte gut

reproduzierbare Betriebsbedingungen (C/O-Verhältnisse) für die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Brennerrußes in Abhängigkeit der EC/OC-Zusammensetzung ausgewählt (siehe Kapitel 3.1.3). Die Ergebnisse der Rußmassenanalyse und die Bestimmung der Größenverteilungen sind in Abschnitt 4.1.2 dargestellt.

4.1.1 Rußexperimente direkt am Propanbrenner (CAST)

In Tabelle 4.1 sind alle Betriebsbedingungen aufgelistet unter denen der Propanbrenner bislang getestet wurde. Zusätzlich zu den von *N. Blatt* [21] untersuchten Bedingungen wurden in dieser Arbeit auch die C/O-Verhältnisse 0.33, 0.40 und 0.80 vermessen (siehe Experimentaufbau in Kapitel 2.1 und 3.1.1).

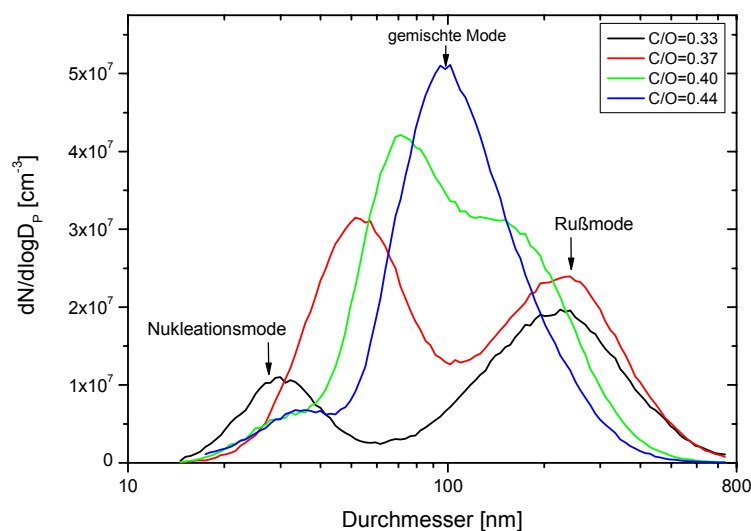
Tabelle 4.1: Getestete Betriebsbedingungen bzw. eingestellte Gasflüsse des Propanbrenners in SLM.

C/O-Verhältnis	Propan (C ₃ H ₈)	Ox. Luft	Löschgas (N ₂)	Verd. Luft
0.22	0.06	2.00	7.5	20
0.25	0.06	1.76	7.5	20
0.29	0.06	1.50	7.5	20
0.33	0.06	1.33	7.5	20
0.37	0.06	1.20	7.5	20
0.40	0.06	1.09	7.5	20
0.44	0.06	1.00	7.5	20
0.50	0.06	0.88	7.5	20
0.55	0.06	0.80	7.5	20
0.61	0.06	0.72	7.5	20
0.68	0.06	0.65	7.5	20
0.80	0.08	0.73	7.5	20
0.82	0.06	0.73	7.5	20
0.88	0.06	0.50	7.5	20
1.00	0.06	0.44	7.5	20

Die im Jahre 2002 in der Arbeit von *N. Blatt* [21] gewonnenen Erkenntnisse haben sich in dieser Arbeit grundsätzlich bestätigt. Allerdings wurden für die C/O-Verhältnisse 0.37 und 0.44 bi- bzw. trimodale Partikelgrößenverteilungen gefunden. Daher wurden weitere Untersuchungen im Bereich dieser C/O-Verhältnisse (0.33 und

0.40) zur Verteilungscharakterisierung nötig. Die C/O-Verhältnisse kleiner 0.33 und größer 0.44 besitzen eine monomodale Verteilung, wie es auch aus der Arbeit von 2002 [21] hervorgeht.

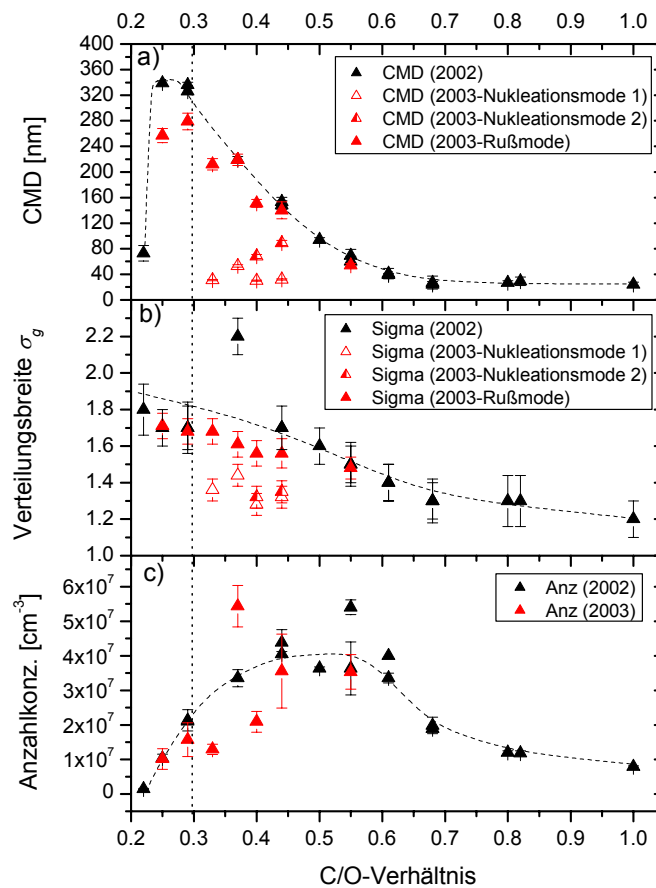
Abbildung 4.1 zeigt die bi- und trimodalen Größenverteilungen. Für die C/O-Verhältnisse 0.33 und 0.37 besitzen die Größenverteilungen zwei Verteilungsmaxima, die bei den C/O-Verhältnissen 0.40 und 0.44 in drei Verteilungsmaxima übergehen. Obwohl beim C/O-Verhältnis von 0.44 scheinbar nur zwei Maxima vorliegen, zeigt eine genauere Analyse, dass die Größenverteilung tatsächlich nur unter Annahme von drei Moden gefittet werden kann



4.1 Größenverteilungen ($dN/d\log D_p$) der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel für die C/O-Verhältnisse zwischen 0.33 und 0.44.

Bei den C/O-Verhältnissen zwischen 0.33 und 0.44 emittiert der Propanbrenner Rußpartikel, die keine monomodalen Größenverteilungen haben, da sich vermutlich durch Nukleation von unvollständig verbranntem Brennstoff weitere Partikelgrößen ergeben. Diese Größenverteilungen konnten mit bis zu 3 Log-Normal-Verteilungen beschrieben werden. In Abbildung 4.2 a) und b) sind die Parameter (CMD, σ_g) für alle 3 Moden dargestellt. Dabei bezeichnet die erste Mode der bimodalen Größenvertei-

lungen (C/O-Verhältnis 0.33 und 0.37) eine Nukleationsmode und die zweite die eigentlichen Rußpartikel (Rußmode). Die sich zusätzlich ergebende Mode der trimodalen Größenverteilungen (C/O-Verhältnis 0.40 und 0.44) wird ebenfalls einer Nukleation zugeschrieben. Da für das C/O-Verhältnis 0.44 die Rußmode mit der Nukleationsmode zusammenfällt, wird diese Mode als „gemischte Mode“ bezeichnet. Die Massenkonzentrationen der Nukleationsmoden sind allerdings vernachlässigbar, da sie maximal 2 % des Gesamtkohlenstoffs ausmachen.



4.2 Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße a), der Größenverteilungsbreite b) und der Anzahlkonzentration c) vom C/O-Verhältnis und Vergleich der in dieser Arbeit (2003) gewonnenen Resultate mit denen von *N. Blatt* [21] 2002.

Der mittlere Rußpartikeldurchmesser (CMD) nimmt mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab und erreicht ab dem C/O-Verhältnis 0.68 einen nahezu konstanten Wert von ca. 26 nm, wie in Abbildung 4.2 a) dargestellt ist.

Die multimodalen Größenverteilungen zwischen den C/O-Verhältnissen 0.33 und 0.44 wurden 2002 [21] nicht erkannt, wodurch sich der Ausreißer in der Verteilungsbreite σ_g beim C/O-Verhältnis von 0.37 erklären lässt (siehe Abbildung 4.2 b). Die Verteilungsbreite σ_g fällt mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab.

Die Anzahlkonzentration erreicht zwischen den C/O-Verhältnissen 0.44 und 0.55 ihr Maximum und nimmt danach ab (siehe Abbildung 4.2 c). Die Streuung der Werte erklärt sich z.T. durch Schwankungen in der Verdünnung, da sich die Verdünnungsstufen nach längerem Betrieb mit Rußablagerungen zusetzten und von Zeit zu Zeit gereinigt werden mussten.

In den nachfolgenden Tabellen 4.2 bis 4.4 sind die Ergebnisse aus den Messungen der mittleren Partikeldurchmesser, der Verteilungsbreite und der Anzahlkonzentration zusammengefasst und enthalten als Vergleich die Ergebnisse der vorangegangenen Arbeit [21].

Tabelle 4.2: Vergleich der mittlerer Partikeldurchmesser (CMD) in nm zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).

C/O-Verhältnis	CMD (2002)	CMD Nukleationsmode1 (2003)	CMD Nukleationsmode 2 (2003)	CMD Rußmode (2003)
0.22	69 ± 12	—	—	—
0.25	339 ± 3	—	—	257 ± 11
0.29	337 ± 1	—	—	279 ± 13
0.33	—	31 ± 1	—	212 ± 9
0.37	219 ± 4	53 ± 2	—	219 ± 9
0.40	—	30 ± 1	68.4 ± 3	151 ± 6
0.44	151 ± 7	32 ± 1	89.4 ± 4	140 ± 13
0.50	94 ± 3	—	—	—
0.55	65 ± 13	—	—	54 ± 3
0.61	40 ± 3	—	—	—
0.68	26 ± 4	—	—	—
0.80	27 ± 3	—	—	—
0.82	29 ± 5	—	—	—
1.00	24 ± 3	—	—	—

Die rotmarkierten Daten stehen im direkten Vergleich zueinander, d.h. aufgrund des Anfitzens der multimodalen Log-Normal-Verteilungen ergaben sich bis zu drei Werte, so dass die rotmarkierten Daten dieser Arbeit (2003) mit den vorherigen Messungen [21] verglichen werden sollten. Dies gilt auch für Tabelle 4.3.

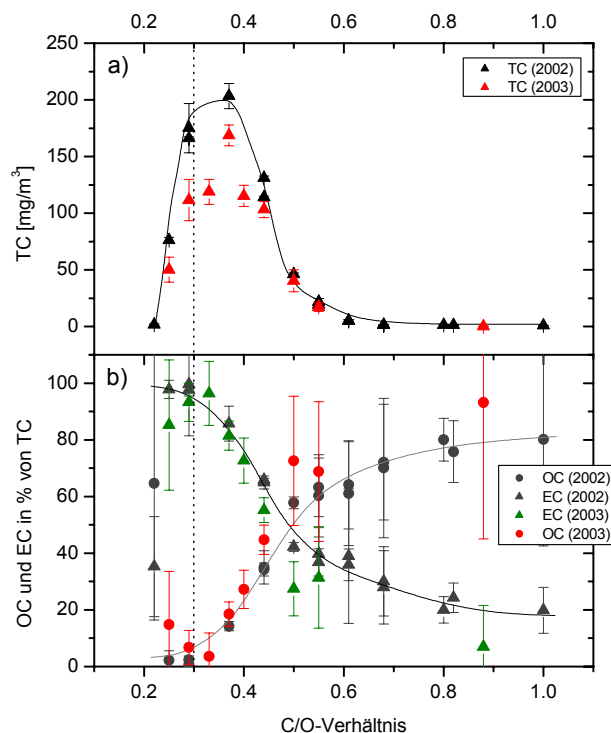
Tabelle 4.3: Vergleich der Verteilungsbreite σ_g zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).

C/O-Verhältnis	σ_g (2002)	σ_g Nukleationsmode 1 (2003)	σ_g Nukleationsmode 2 (2003)	σ_g Rußmode (2003)
0.22	1.8 ± 0.1	—	—	—
0.25	1.7 ± 0.1	—	—	1.71 ± 0.07
0.29	1.7 ± 0.1	—	—	1.68 ± 0.07
0.33	—	1.36 ± 0.06	—	1.68 ± 0.07
0.37	2.2 ± 0.1	1.44 ± 0.06	—	1.61 ± 0.07
0.40	—	1.28 ± 0.06	1.32 ± 0.06	1.56 ± 0.07
0.44	1.7 ± 0.1	1.32 ± 0.06	1.35 ± 0.06	1.56 ± 0.08
0.50	1.6 ± 0.1	—	—	—
0.55	1.5 ± 0.1	—	—	1.48 ± 0.06
0.61	1.4 ± 0.1	—	—	—
0.68	1.3 ± 0.1	—	—	—
0.80	1.3 ± 0.1	—	—	—
0.82	1.3 ± 0.1	—	—	—
1.00	1.2 ± 0.1	—	—	—

Tabelle 4.4: Vergleich der Anzahlkonzentration in 10^7 cm^{-3} zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).

C/O-Verhältnis	Anzahlkonzentration (2002)	Anzahlkonzentration (2003)
0.22	0.083 bis 0.15	—
0.25	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.3
0.29	2.1 ± 0.02	1.2 ± 0.5
0.33	—	1.3 ± 0.2
0.37	3.4 ± 0.2	5.4 ± 0.6
0.40	—	2.1 ± 0.3
0.44	4.3 ± 0.2	3.6 ± 1.1
0.50	3.6 ± 0.3	—
0.55	4.5 ± 2.5	3.5 ± 0.5
0.61	3.7 ± 0.9	—
0.68	1.9 ± 0.1	—
0.80	1.2 ± 0.4	—
0.82	0.012 ± 0.01	—
1.00	0.8 ± 0.2	—

Wie in Abbildung 4.3 a) dargestellt ist, erreicht der Ausstoß an Gesamtkohlenstoff sein Maximum bei einem C/O-Verhältnis von etwa 0.37. Danach fällt er mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab, da das Brenngas im Brenner aufgrund der Reduzierung der Oxidationsluft immer unvollständiger verbrannt wird und somit weniger Rußpartikel erzeugt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit entsprechen in ihrem Verlauf denen von 2002 [21].



4.3 Abhängigkeit des Ausstoßes an Gesamtkohlenstoff a) und der organischen und elementaren Kohlenstoffanteile vom C/O-Verhältnis b) sowie Vergleich der in dieser Arbeit (2003) gewonnenen Resultate mit denen von *N. Blatt* [21] 2002.

Der organische Anteil am Gesamtkohlenstoff (siehe Abbildung 4.3 b) steigt mit zunehmendem C/O-Verhältnis, da aufgrund der Reduzierung der Oxidationsluft der Brennstoff zunehmend unvollständiger verbrannt wird, so dass immer weniger Rußpartikel auf Kosten von Kondensaten aus unvollständig verbranntem Brennstoff erzeugt werden. Dies erklärt auch den stetigen Abfall des elementaren Kohlenstoffanteils. Die Ergebnisse dieser Arbeit entsprechen in etwa denen der vorhergehenden Arbeit [21].

Die beiden nachfolgenden Tabellen 4.5 und 4.6 fassen die Ergebnisse aus der Rußmassenbestimmung mit dem Thermographen (siehe Kapitel 2.5) zusammen. Tabelle 4.5 zeigt den Vergleich des Ausstoßes an Gesamtkohlenstoff zwischen den Analysen von 2002 [21] und 2003 und Tabelle 4.5 die organischen und elementaren Kohlenstoffanteile in % vom Gesamtkohlenstoff ebenfalls im Jahresvergleich.

Tabelle 4.5: Vergleich des Ausstoßes an Gesamtkohlenstoff in mg m^{-3} zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).

C/O-Verhältnis	TC (2002)	TC (2003)
0.22	1.5 ± 0.7	—
0.25	76.3 ± 2.4	50.2 ± 11.0
0.29	170.7 ± 12.3	111.6 ± 18.3
0.33	—	118.9 ± 11.1
0.37	203.4 ± 11.1	168.6 ± 9.2
0.40	—	115.4 ± 9.3
0.44	122.6 ± 24.5	103.2 ± 7.2
0.50	46.1 ± 1.3	40.3 ± 9.7
0.55	21.1 ± 5.2	17.19 ± 3.9
0.61	5.1 ± 0.1	—
0.68	1.5 ± 0.5	—
0.80	1.6 ± 0.1	—
0.82	1.4 ± 0.1	—
0.88	—	0.2 ± 0.1
1.00	0.9 ± 0.3	—

Tabelle 4.6: Vergleich der organischen und elementaren Kohlenstoffanteile in % vom Gesamtkohlenstoff zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).

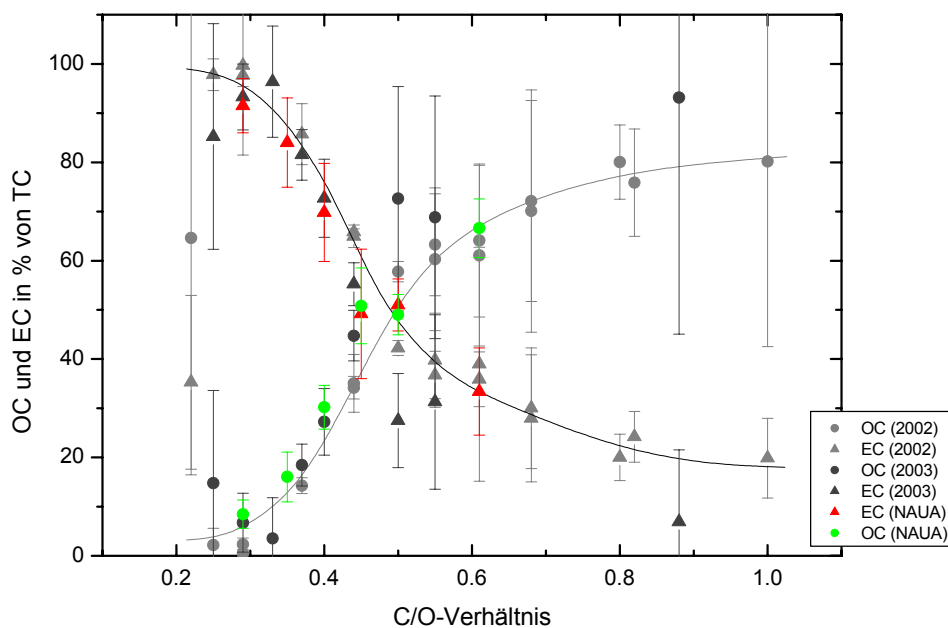
C/O-Verhältnis	OC (2002)	OC (2003)	EC (2002)	EC (2003)
0.22	75.4 ± 30.5	—	25.1 ± 28.7	—
0.25	2.2 ± 4.3	14.8 ± 18.8	97.8 ± 3.2	85.2 ± 22.9
0.29	0.5 ± 2.3	6.7 ± 5.9	98.7 ± 2.9	93.3 ± 6.7
0.33	—	3.5 ± 8.3	—	96.4 ± 11.3
0.37	14.3 ± 1.6	18.5 ± 4.3	85.7 ± 6.2	81.5 ± 5.1
0.40	—	27.3 ± 6.8	—	72.7 ± 7.9
0.44	34.6 ± 1.2	44.8 ± 5.1	65.4 ± 1.2	55.2 ± 4.4
0.50	57.8 ± 2.1	72.6 ± 22.8	42.2 ± 1.5	27.5 ± 9.6
0.55	61.8 ± 4.2	68.8 ± 24.7	38.3 ± 4.2	31.3 ± 17.7
0.61	62.6 ± 4.4	—	37.4 ± 4.3	—
0.68	71.1 ± 2.9	—	29.0 ± 2.9	—
0.80	80.0 ± 6.9	—	20.0 ± 4.4	—
0.82	75.8 ± 10.3	—	24.2 ± 4.9	—
0.88	—	93.1 ± 48.1	—	6.9 ± 14.6
1.00	80.2 ± 34.4	—	19.9 ± 7.4	—

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit denen der vorherigen [21] zeigen, dass der Brennerausstoß innerhalb der Messfehler reproduzierbar ist. Auf Basis dieser Erkenntnis ließ sich eine Auswahl von EC/OC-Zusammensetzungen zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften ohne Probleme treffen.

4.1.2 Rußexperimente am NAUA

Auf der Basis der gewonnenen Resultate, die sich bei den Experimenten direkt am Propanbrenner ergaben (siehe Abschnitt 4.1.1), wurden für die Untersuchung der optischen Partikeleigenschaften 6 stabile Betriebsbedingungen (C/O: 0.29 bis 0.61) ausgewählt, die einen EC-Anteil von 40 bis 90 % ergeben (siehe Experimentaufbau Kapitel 2 und 3.1.3).

Abbildung 4.4 zeigt wie schon in Abbildung 4.3 b) den typischen Zusammenhang zwischen OC und EC. Die Zusammensetzung der Rußpartikel im NAUA-Behälter liegt innerhalb der Schwankungsbreite der direkt am Brenner bestimmten Werte. Die Ergebnisse der NAUA-Experimente liegen in den Fehlergrenzen von denen, die sich durch direktes Messen am CAST ergaben.



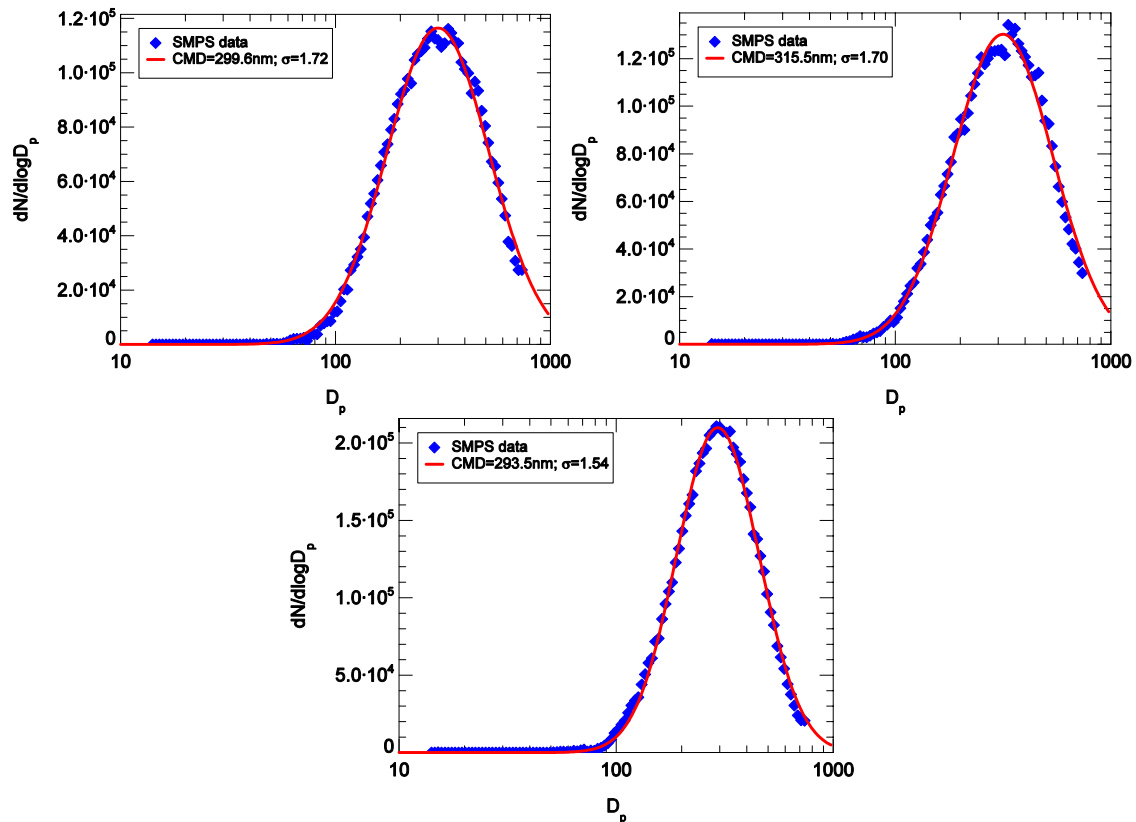
4.4 Abhängigkeit der Partikelzusammensetzung vom C/O-Verhältnis des Brenners.

Die Ergebnisse der Rußmassenbestimmung der NAUA-Experimente sind in der nachfolgenden Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die Schwankungsbreite während der Experimente ist angegeben.

Tabelle 4.7: Mittelwerte der organischen und elementaren Kohlenstoffanteile in % von Gesamtkohlenstoff, der in mg m^{-3} angegeben wird.

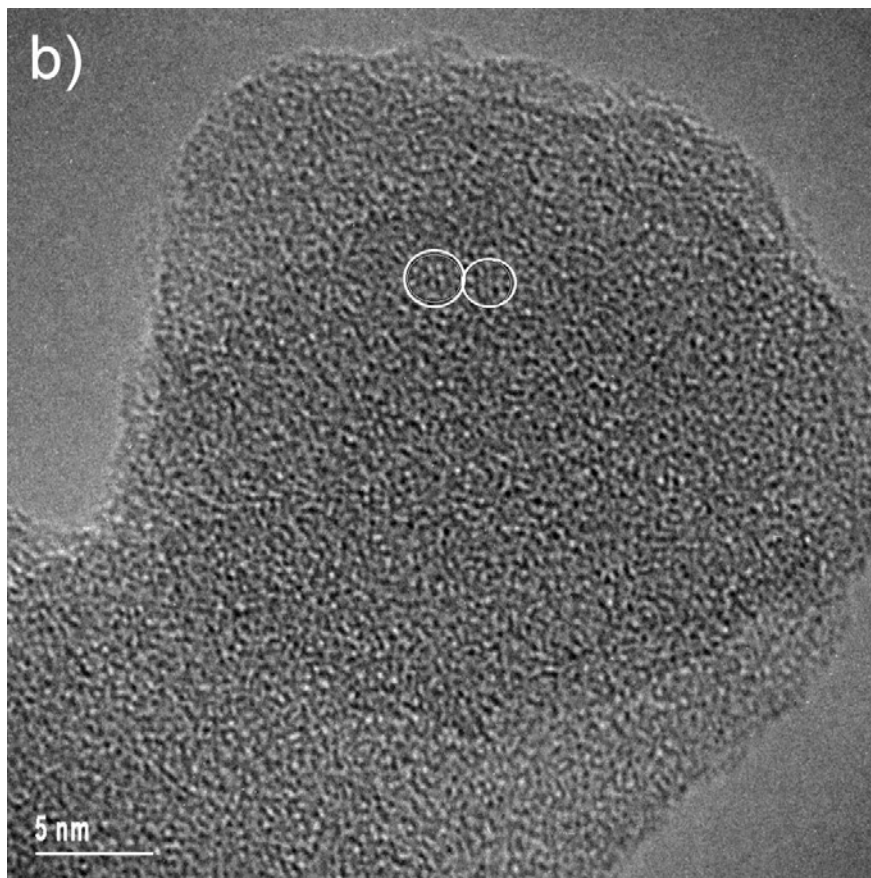
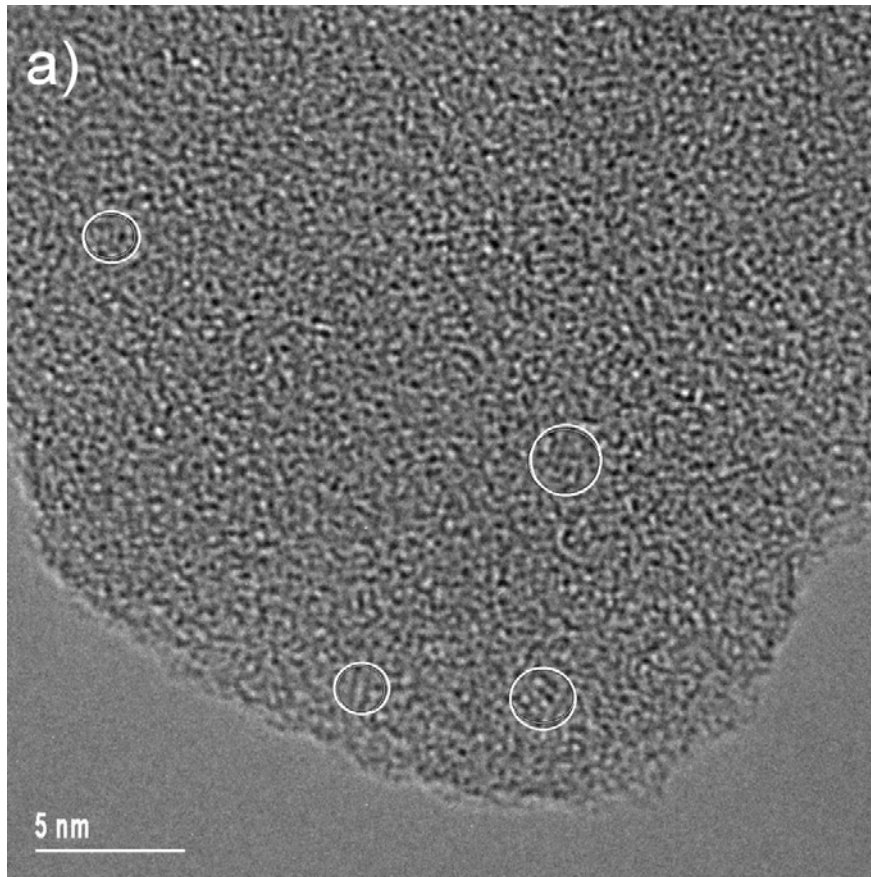
C/O-Verhältnis	OC	EC	TC
0.29	8.5 ± 2.9	91.5 ± 5.5	1.17 ± 0.55
0.35	16.0 ± 5.0	84.0 ± 9.1	1.11 ± 0.27
0.40	30.2 ± 4.5	69.8 ± 9.9	1.01 ± 0.37
0.45	50.8 ± 7.7	49.2 ± 16.2	0.42 ± 0.14
0.50	49.0 ± 4.1	51.0 ± 5.3	1.43 ± 0.45
0.61	66.6 ± 5.9	33.4 ± 8.9	0.60 ± 0.19

Aufgrund der langen Koagulationszeit im NAUA-Behälter wurden keine bi- und trimodalen Größenverteilungen beobachtet, wie auch die Abbildung 4.5 zeigt.



4.5 Größenverteilungen ($dN/d\log D_p$) bei den C/O-Verhältnissen 0.29 a), 0.40 b) und 0.50 c).

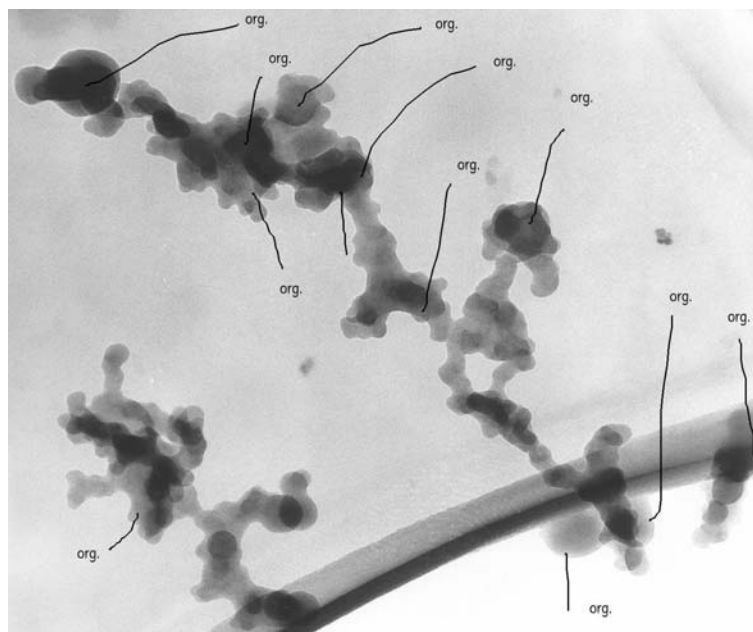
Abbildung 4.5 enthält die log-normal gefitteten Größenverteilungen sowie den mittleren Partikeldurchmesser und die Verteilungsbreite von den drei ausgesuchten C/O-Verhältnissen 0.29 a), 0.40 b) und 0.50 c). Im allgemeinen lag der Partikeldurchmesser (D_p) zwischen 250 und 350 nm, da sich aufgrund der langen Koagulationszeit eine gewisse Stabilität ergab. Die Verteilungsbreite schwankte zwischen 1.54 und 1.72.



4.6 Innere Partikelstruktur bei den C/O-Verhältnissen 0.29 a) und 0.61 b).

Abbildung 4.6 a) zeigt die innere Partikelstruktur bei dem C/O-Verhältnis 0.29, die mit Hilfe eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops sichtbar wird. Die Partikel sind im wesentlichen als amorph zu bezeichnen und beginnen erst sich zu ordnen, da teilweise sogenannte „Subunits“ (kleine graphitische Bereiche) zu sehen sind. Die in der Abbildung dargestellten weißen Kreise enthalten diese Subunits, die statisch angeordnet sind. Dabei sind etwa 3 bis 4 Graphenschichten übereinander gestapelt mit einem Abstand von 0.34 bis 0.39 nm, im Vergleich dazu beträgt der Abstand bei Graphit 0.335 nm. Zur Abbildung 4.6 b), die die innere Partikelstruktur bei dem C/O-Verhältnis 0.61 zeigt, besteht kein wesentlicher Unterschied, da sie ebenfalls amorph ist und zur Ordnung tendiert. Dies betrifft auch alle anderen C/O-Verhältnisse.

Die Aufnahme mittels des Transmissionselektronenmikroskops (siehe Abbildung 4.7) zeigt beispielhaft die Partikelmorphologie der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel. Sie sind durch ihre fraktale Struktur gekennzeichnet, wohingegen die organischen Anteile eher kugelförmig wirken. Außerdem sind sie weitaus größer und scheinen als separate Partikelklasse mit den Rußpartikel koaguliert zu sein, was mit den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilungen und insbesondere der beobachteten Nukleationsmoden im Einklang steht (siehe Abschnitt 4.1.1).



4.7 Partikelmorphologie der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel bei dem C/O-Verhältnis 0.45.

4.2 Streueigenschaften der Verbrennungsrußaerosole

Die Ergebnisse der Nephelometer- und Extinktionsmessungen werden nachfolgend anhand der Streualbedo in Abschnitt 4.2.1, des Rückstreuverhältnisses in Abschnitt 4.2.2 und des Ångströmxponenten in Abschnitt 4.2.3 dargestellt.

4.2.1 Streualbedo

Als wichtiger Parameter bei der Bestimmung des Einflusses von Aerosolen auf das Klima kann die Streualbedo laut Modellrechnungen eine Abkühlung der Atmosphäre hervorrufen, wenn sie einen hohen Wert annimmt, und andererseits die Atmosphäre erwärmen, wenn sie einen kleinen Wert annimmt [14].

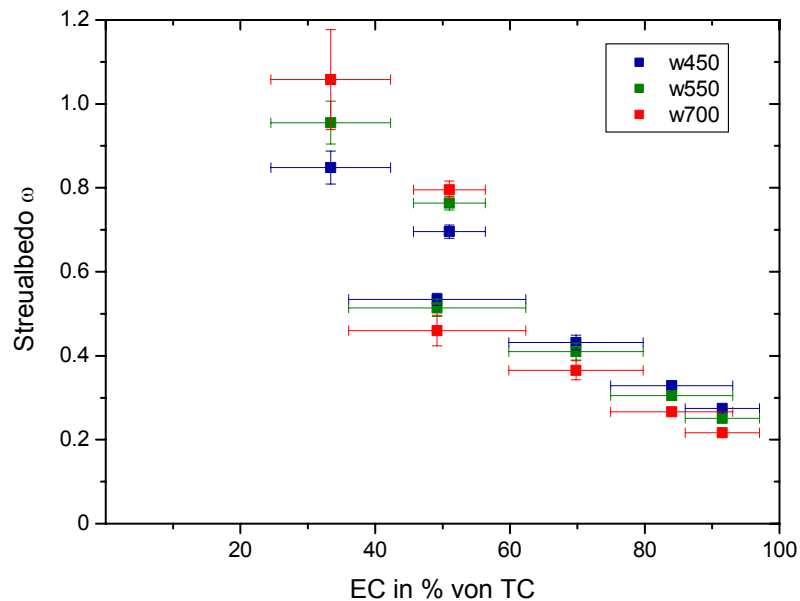
Die Streualbedo, als dimensionslose Größe, ergibt sich aus dem Verhältnis des Streukoeffizienten b_{streu} zu dem Extinktionskoeffizienten b_{ext} , wie die nachfolgende Gleichung zeigt [4]:

$$\omega_0 = \frac{b_{streu}}{b_{ext}}, \quad (4.1)$$

Die (Einfach-) Streualbedo ist stark von der Wellenlänge abhängig, da im allgemeinen Partikel im blauen Bereich (450 nm) aufgrund der kürzeren Wellenlänge das Licht stärker streuen als im roten (700 nm).

Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit der Streualbedo vom EC-Gehalt des Aerosols bei den drei Wellenlängen 450, 550 und 700 nm, die sich aus den Messwerten der jeweiligen Experimente durch Mittelwertbildung ergeben haben. Danach steigt mit abnehmendem EC-Anteil die Streualbedo an, da der Anteil der Streuung an der Extinktion mit abnehmendem EC-Anteil größer wird. Die Wellenlängenabhängigkeit der

Streualbedo ändert sich ebenfalls mit abnehmendem EC-Anteil, d.h. die Streualbedo zeigt eine weitaus stärkere Wellenlängenabhängigkeit bei kleinen EC-Anteilen im Vergleich zur eher schwachen Wellenlängenabhängigkeit bei großen EC-Anteilen. Dies wird in Abschnitt 4.2.3 näher diskutiert.



4.8 Streualbedo in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.8 sind in der Tabelle 4.8 bis 4.10 auf Seite 66 und 67 zusammengefasst. Zur Orientierung sind die entsprechenden C/O-Verhältnisse mit aufgeführt.

Auf den systematischen Nephelometerfehler zur Bestimmung der Streualbedo wird in Abschnitt 4.4 eingegangen.

4.2.2 Rückstreuverhältnis

Die Winkelabhängigkeit der Streuung, ausgedrückt durch das Rückstreuverhältnis bzw. das Streuverhältnis in die hintere Hemisphäre, stellt einen weiteren wichtigen

Parameter bei der Bestimmung der Klimarelevanz atmosphärischer Aerosole dar, denn die Streuung der Partikel in die hintere Hemisphäre bewirkt, dass weniger kurzwellige, solare Strahlung in der Atmosphäre bzw. am Boden in thermische Strahlung umgewandelt wird. Ein hohes Rückstreuverhältnis tendiert also zur Abkühlung der Atmosphäre [14].

Das Rückstreuverhältnis β , ebenfalls als dimensionslose Größe, ergibt sich aus [4]:

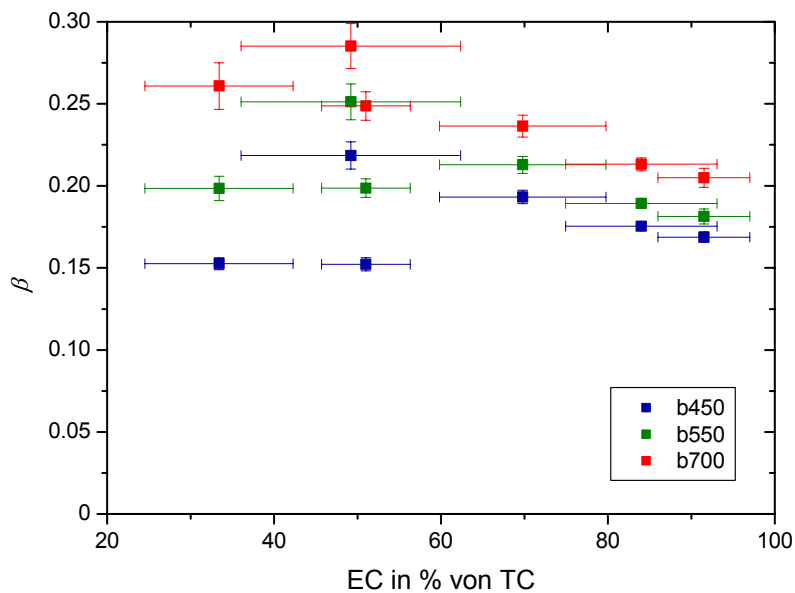
$$\beta = \frac{b_{rück}}{b_{ges}}, \quad (4.2)$$

wobei $b_{rück}$ den hemisphärischen Rückstreukoeffizienten und b_{ges} den Gesamtstreu-
koeffizienten bezeichnen.

Das Rückstreuverhältnis gibt die Fraktion der insgesamt gestreuten Strahlungsenergie an, die pro Volumen in die hintere Hemisphäre gestreut wird [33].

Wie die Streualbedo ist das Rückstreuverhältnis wellenlängenabhängig und ein Größenindikator, denn je größer die Partikel sind, desto mehr streuen sie in die Vorwärtsrichtung und desto kleiner ist das Rückstreuverhältnis. Partikel mit einer Größe von 1.2 μm (Monospheres, siehe Kapitel 3.1 und Abschnitt 4.5) besitzen z.B. ein Rückstreuverhältnis von unter 0.1. Die Größenabhängigkeit des Rückstreuverhältnisses drückt sich durch den Größenparameter x in Gleichung (4.6) aus und fällt bei kurzen Wellenlängen stärker ins Gewicht als bei langen, d.h. das Bestreben der Partikel in die Vorwärtsrichtung zu streuen äußert sich im blauen Wellenlängenbereich (450 nm) stärker als im roten (700 nm).

Wie in Abbildung 4.9 dargestellt, streuen die Partikel aufgrund ihrer Größe im Submikrometerbereich bis zu 30 % in die hintere Hemisphäre. Das Rückstreuverhältnis ergab sich dabei aus den gemittelten Rückstreu- und Gesamtstreu-
koeffizienten bei den einzelnen C/O-Verhältnissen. Vergleichbar zum Verhalten der Streualbedo erhöht sich mit absinkendem EC-Anteil die Wellenlängenabhängigkeit des Rückstreuverhältnisses.



4.9 Rückstreuverhältnis in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.

Tabelle 4.8 bis 4.10 auf Seite 66 und 67 enthalten die in Abbildung 4.9 dargestellten Resultate, zusätzlich wurde das entsprechende C/O-Verhältnis hinzugefügt.

4.2.3 Wellenlängenabhängigkeit (Ångströmexponent)

Wie oben schon erwähnt, streuen atmosphärische Aerosole im allgemeinen blaues Licht mehr als rotes, so dass der Streukoeffizient im blauen Licht größer als im roten bzw. grünen ist. Diese Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten wird durch den Ångströmexponenten ausgedrückt, der in dieser Arbeit den für die atmosphärische Aerosolstreuung wichtigen Wellenlängenbereich (ca. 400 bis 700 nm) umfasst [31].

Der dimensionslose Ångströmexponent α leitet sich aus dem „Ångström“-Potenzgesetz der Mie-Theorie (siehe Abschnitt 4.4, Seite 69) ab [31]:

$$b_{streu} \propto \lambda^{-\alpha}, \quad (4.3)$$

mit b_{streu} dem Streukoeffizienten und λ der Wellenlänge in nm. Die Gleichung (4.3) zeigt, dass der Streukoeffizient eine Funktion der Wellenlänge λ ist. Sie lässt sich aus der Theorie der Lichtstreuung an kugelförmigen Partikeln (Mie-Theorie, siehe Abschnitt 4.4) begründen.

Durch Logarithmieren der Gleichung (4.3) lässt sich der Ångströmxponent α durch einen Linear-Fit der Streukoeffizienten bei den drei Wellenlängen 450, 550 und 700 nm errechnen. Für den Fall, dass nur zwei der drei Streukoeffizienten zur Bestimmung des Ångströmxponenten herangezogen werden können, wird α mittels der nachfolgenden Gleichung direkt berechnet [12]:

$$\alpha = \frac{\log b_{streu}(\lambda_2) - \log b_{streu}(\lambda_1)}{\log \lambda_2 - \log \lambda_1} \quad (4.4)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4.3) und (4.4) lassen sich in gleicher Weise der Exponent für die Absorption aus den Absorptionskoeffizienten errechnen.

Abbildung 4.10 a) (Seite 56) zeigt den Ångströmxponenten der Streuung in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis. Mit steigendem C/O-Verhältnis erhöht sich der Exponent, da die Rußpartikel kleiner werden (siehe Abbildung 4.12, Seite 59). Es besteht eine direkte Abhängigkeit zwischen der Größe der Partikel und dem Ångströmxponenten, denn je kleiner die Partikel werden, desto größer wird der Exponent. Rayleigh-Partikel haben z.B. einen Ångströmxponenten von 4, der sich aus der nachfolgenden Gleichung (4.5) ableiten lässt [14]:

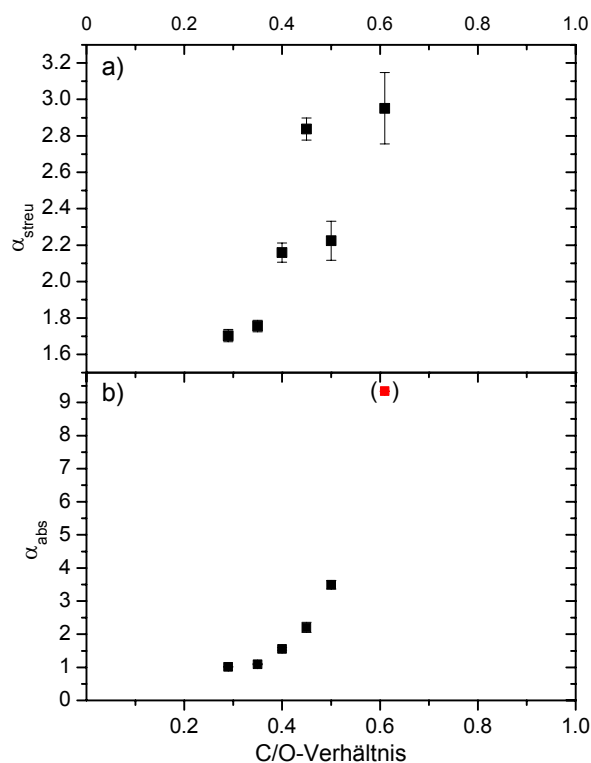
$$b_{streu} = 4\pi \frac{d^3}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad (4.5)$$

wobei b_{streu} den Streukoeffizienten, d den Partikeldurchmesser, λ die Wellenlänge und m den komplexen Brechungsindex darstellen. Diese Gleichung gilt nur für die

Rayleigh-Partikel, also für Partikel deren Größe im Vergleich zur Wellenlänge sehr klein ist (Größenparameter $x \ll 1$). Der Größenparameter ist definiert als [14]:

$$x = \frac{\pi d}{\lambda}, \quad (4.6)$$

wobei d den Partikeldurchmesser und λ die Wellenlänge darstellen. Der Größenparameter ist also immer abhängig von der Wellenlänge (Bsp.: $x \leq 0.1$ für $d \leq 15$ nm bei 500 nm). Aus Gleichung (4.5) geht hervor, dass für Rayleighpartikel der Streukoeffizient proportional dem Volumen der Partikel ist, in diesem Fall also als Maß für die Partikelmasse herangezogen werden kann. Außerdem sind die optischen Konstanten ebenfalls von der Wellenlänge abhängig, insbesondere in der Nähe starker Materialabsorptionen [14].



4.10 Ängströmxponent der Streuung a) und der Absorption b) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis.

Der Ångströmxponent der Absorption (siehe Abbildung 4.10 b) steigt mit zunehmendem C/O-Verhältnis. Da er im Gegensatz zum Ångströmxponenten der Streuung nur schwach größenabhängig ist (siehe Gleichung 4.7), kann der starke Anstieg in α_{abs} einer Veränderung der Wellenlängenabhängigkeit in den optischen Konstanten des Materials zugeschrieben werden. Dies zeigt sich schon daran, dass sich die beladenen Filter (siehe Abbildung 4.11) von schwarz nach gelb verändern.

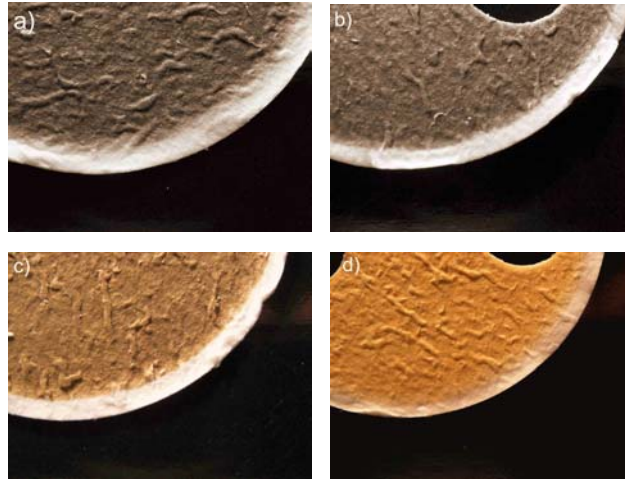
Die bereits erwähnten Rayleigh-Partikel haben für die Absorption einen Ångströmxponenten von 1, der sich aus der nachfolgenden Gleichung (4.7) ableiten lässt [14]:

$$b_{abs} = \frac{6\pi}{\lambda} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (4.7)$$

wobei b_{abs} den Absorptionskoeffizienten, λ die Wellenlänge, Im dem Imaginärteil und m den komplexen Brechungsindex darstellen. Die Absorption von Rayleigh-Partikel ist demnach größenabhängig.

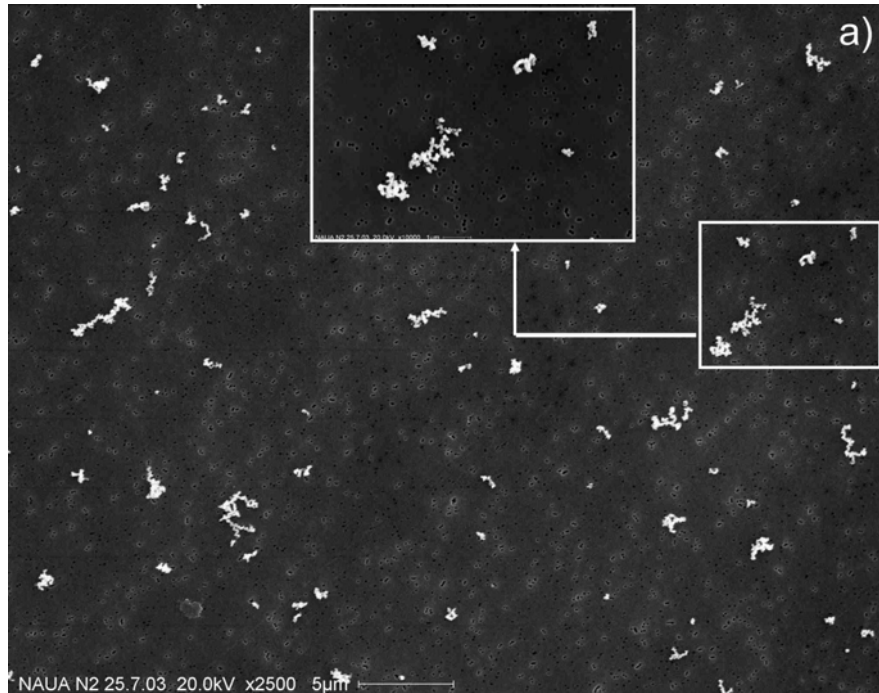
Der Ångströmxponent bei dem C/O-Verhältnis 0.61 wurde mit der Gleichung (4.4) berechnet. Die Streukoeffizienten dieses C/O-Verhältnisses konnten nicht gefittet werden, da sie bei 550 und 700 nm zum Teil im negativen Bereich lagen.

Die bereits erwähnte farbige Veränderung der beladenen Filter zeigt sich auf den Aufnahmen in Abbildung 4.11. Die Filter verändern sich von schwarz (C/O-Verhältnis 0.29 und 0.40), wie in Abbildung 4.11 a) und b) zu sehen ist, zu braun bei dem C/O-Verhältnis 0.50 (siehe Abbildung 4.11 c) sowie bei dem C/O-Verhältnis 0.61 zu gelb (siehe Abbildung 4.11 d).



4.11 Fotografische Aufnahmen der beladenen Quarzfilter bei den C/O-Verhältnissen 0.29 a), 0.40 b), 0.5 c) und 0.61 d).

Abbildung 4.12 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der C/O-Verhältnisse 0.35 a) und 0.61 b). Es zeigt sich eine Tendenz von großen, kettenförmigen (siehe Abbildung 4.12 a) zu kleinen kompakten Aggregaten (siehe Abbildung 4.12 b).



4.12 Vergleich zweier REM-Aufnahmen bei den C/O-Verhältnissen 0.35 a) und 0.61 b).

Die genaue Analyse der REM-Aufnahmen zeigt eine deutliche Abnahme der Agglomeratgröße mit zunehmendem C/O-Verhältnis.

4.3 Spezifische optische Eigenschaften der Verbrennungsrußaerosole

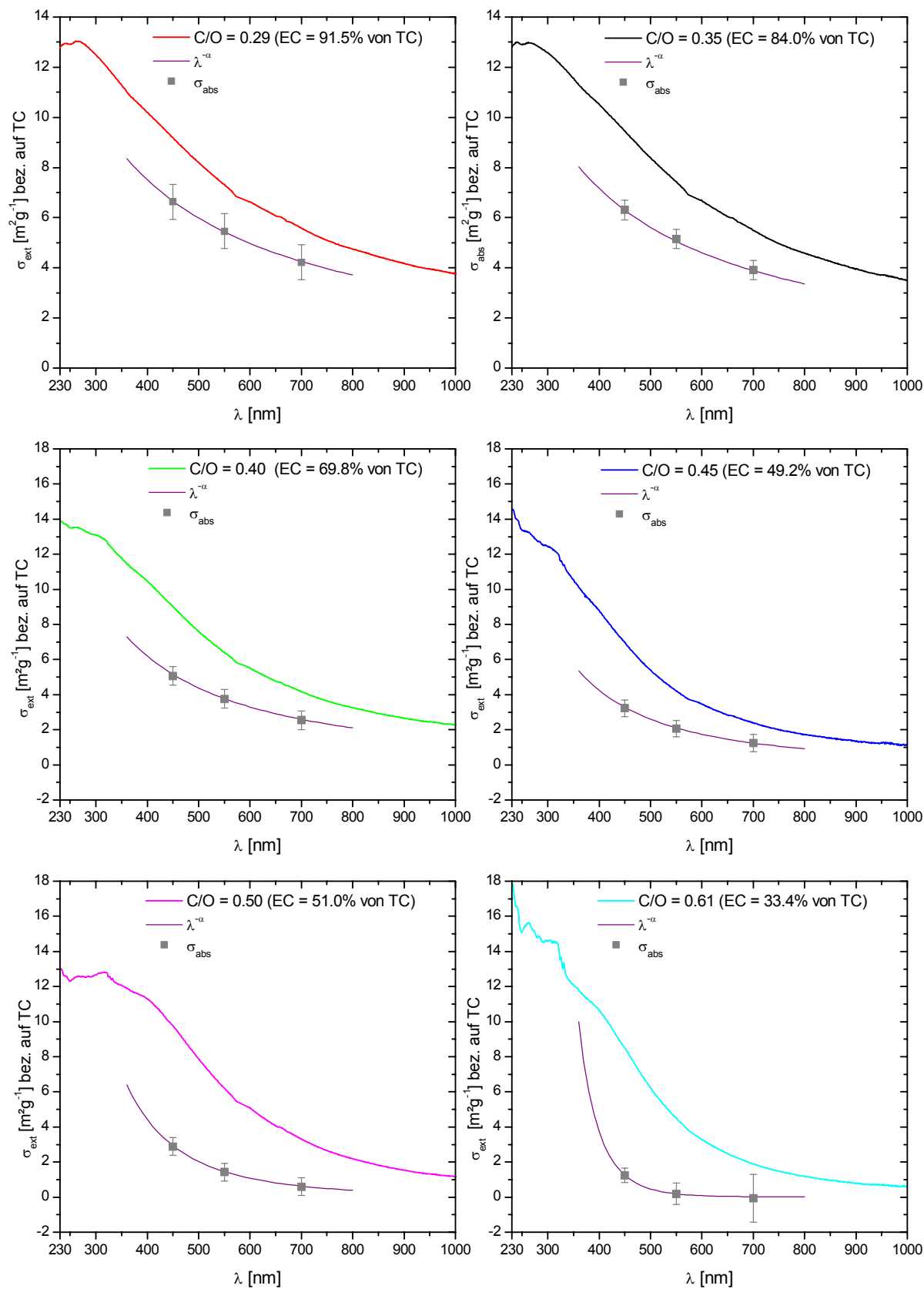
Innerhalb dieses Kapitels werden die spezifischen Wirkungsquerschnitte der Extinktion und der Absorption (siehe Gleichung 1.7, Kapitel 1.2) dargestellt, die sich während der Experimente ergaben.

Abbildung 4.13 (Seite 62) zeigt einen Überblick über die spezifischen optischen Eigenschaften für Rußexperimente am NAUA. Sie enthält die spezifischen Wirkungsquerschnitte der Extinktion σ_{ext} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bezogen auf den Gesamtkohlenstoff als Extinktionsspektren, die wie schon erwähnt, vom Extinktionsspektrometer in Form von Extinktionskoeffizienten in m^{-1} im Wellenlängenbereich von 230 bis 1000 nm vermessen wurden und durch den Bezug auf den Gesamtkohlenstoff in mg m^{-3} als spezifische Querschnitte über den gesamten Wellenlängenbereich dargestellt werden können. Weiterhin sind in der Abbildung die spezifischen Wirkungsquerschnitte der Absorption σ_{abs} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bezogen auf den Gesamtkohlenstoff bei den drei Wellenlängen 450, 550 und 750 nm eingezeichnet. Sie liegen unterhalb der Extinktionsspektren, da sie sich aus der Differenz von Extinktion zu Streuung ergeben. Die exponentielle Linie wird durch Anfitten der spezifischen Absorptionsquerschnitte mit dem „Ångström“-Potenzgesetz, Gleichung (4.3) (Seite 55), gewonnen.

Die Extinktionsspektren werden mit zunehmenden C/O-Verhältnis immer steiler und entwickeln im UV-Bereich diskrete Banden, die durch flüchtige organische Substanzen entstehen, welche vom HEPA-Filter nicht vollständig zurückgehalten werden (siehe Abbildung 4.14, Seite 63).

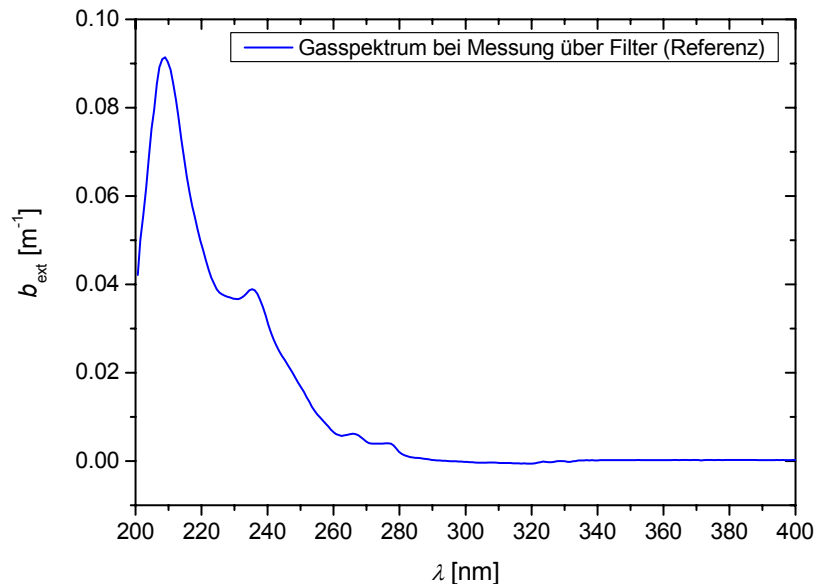
Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption wird ebenfalls steiler, da der Ångströmxponent mit zunehmendem C/O-Verhältnis größer wird (siehe Abschnitt 4.2.3, Abbildung 4.10, Seite 56).

Die spezifischen Absorptionsquerschnitte nehmen mit zunehmenden C/O-Verhältnis ab, da sich der Streuanteil der Partikel mit steigendem C/O-Verhältnis erhöht. Aufgrund des abnehmenden elementaren Kohlenstoff nimmt der absorbierende Teil ab und die Partikel werden transparenter, so dass sie mehr streuen. Die Fehlerbalken ergeben sich aufgrund einer Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Einzelmessungen der Extinktions- und Nephelometermessung sowie dem Fehler der Rußmassenbestimmung des Gesamtkohlenstoffs, der sich wiederum aus der Fehlerfortpflanzung der gemittelten Einzelmessungen zusammensetzt. Bei dem C/O-Verhältnis 0.61 ergeben sich für den Absorptionsquerschnitt bei 700 nm große Schwankungen aufgrund des großen Streuanteils in der Extinktionsmessung.



4.13 Überblick über die spezifischen optischen Eigenschaften der Rußexperimente am NAUA.

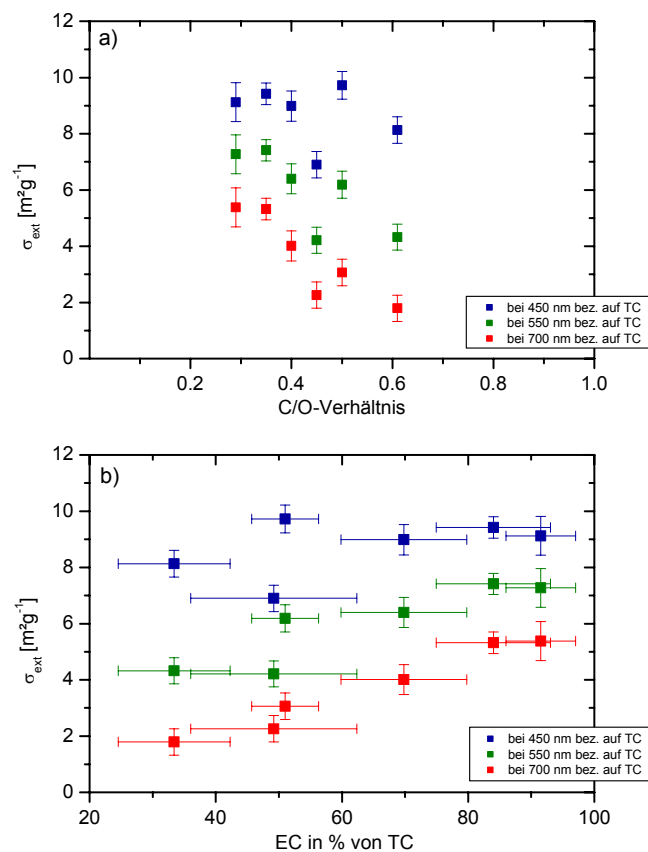
Abbildung 4.14 zeigt die bereits erwähnten diskreten UV-Banden, die durch flüchtige organische Substanzen verursacht und vom HEPA-Filter nicht zurückgehalten werden. Diese Banden entwickeln sich erst mit zunehmendem C/O-Verhältnis, wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist, da die Verbrennung immer unvollständiger abläuft. Ganz allgemein sind dafür Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen z.B. Ketone und geringere Mengen an Aldehyden verantwortlich. Anhand von Literaturrecherchen [34] ergab sich, dass es sich auch um eine Mischung aus aromatischen Verbindungen handelt, die unterhalb von 300 nm absorbieren wie z.B. Benzen oder Naphthalin.



4.14 Gasspektrum der flüchtigen organischen Substanzen, die bei der Referenzmessung über den HEPA-Filter nicht zurückgehalten wurden.

Die in Abbildung 4.13 als Spektren dargestellten, spezifischen Extinktionsquerschnitte werden in Abbildung 4.15 bei den drei Nephelometerwellenlängen in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis und dem elementaren Kohlenstoffanteil explizit aufgeführt. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit von den Brennbedingungen wurden die spezifischen Wirkungsquerschnitte auch über dem C/O-Verhältnis aufgetragen.

Sowohl in Abbildung 4.15 a) als auch in Abbildung 4.15 b) zeigt sich ein gewisser Abstiegstrend des Extinktionsquerschnitts mit zunehmendem C/O-Verhältnis bzw. abnehmendem EC-Anteil. Dieser Trend ist bei 700 nm weitaus stärker ausgeprägt als bei 450 nm, was zu einer Zunahme der Wellenlängenabhängigkeit entsprechend der steileren Verläufe in Abbildung 4.13 führt.



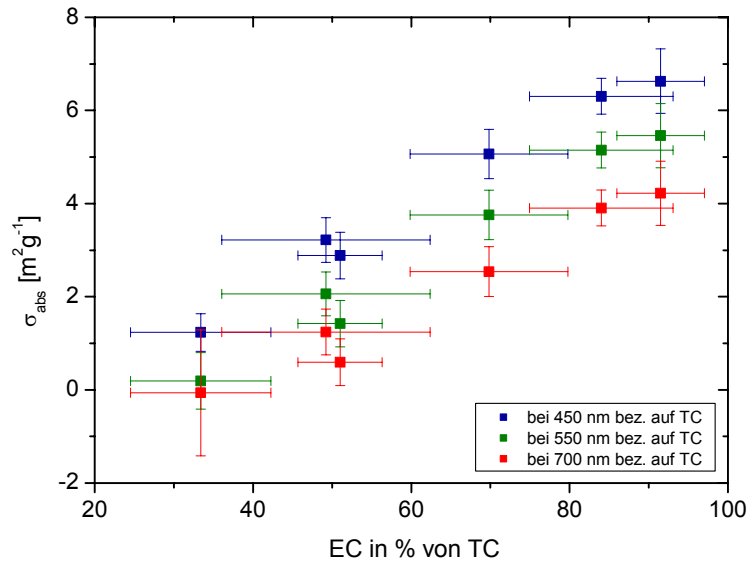
4.15 Spezifische Wirkungsquerschnitte der Extinktion bezogen auf den Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis a) und vom elementaren Kohlenstoffanteil b).

Die Ergebnisse können so interpretiert werden, dass mit zunehmendem C/O-Verhältnis bzw. abnehmendem elementarem Kohlenstoffanteil der Rußanteil im Aerosol abnimmt und sich dadurch die optischen Eigenschaften der Aerosole von absorptionsdominiert zu streudominiert entsprechend des Verlaufs der Einfachstreuung (siehe Abbildung 4.8, Seite 52) verändern.

Die Fehlerbalken der spezifischen Extinktionsquerschnitte ergeben sich aufgrund einer Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Einzelmessungen der Extinktionsmessung sowie dem Fehler der Rußmassenbestimmung des Gesamtkohlenstoffs, der sich wiederum aus der Fehlerfortpflanzung der gemittelten Einzelmessungen zusammensetzt. Die Fehlerbalken des elementaren Kohlenstoffanteils entstehen durch Fehlerfortpflanzung der gemittelten Einzelmessungen, die aufgrund unterschiedlicher Filterbeladung gewissen Schwankungen ausgesetzt sind.

Die in Abbildung 4.15 enthaltenen spezifischen Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 4.8 bis 4.10 auf Seite 66 und 67 zusammengefasst.

Die in die spektralen Verläufe der Abbildung 4.13 mit eingezeichneten spezifischen Absorptionsquerschnitte werden in Abbildung 4.16 ebenfalls bei den drei Nephelometerwellenlängen im Detail gezeigt.



4.16 Spezifische Wirkungsquerschnitte der Absorption bezogen auf den Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.

Mit steigendem C/O-Verhältnis bzw. sinkendem elementaren Kohlenstoffanteil nimmt die Absorption ab, da wie schon gezeigt wurde, der Massenanteil an absorbierendem

Material abnimmt und sich das Aerosol von absorptionsdominiert zu streudominiert verändert. Aus dem linearen Anstieg des auf den Gesamtkohlenstoff bezogenen Absorptionsquerschnitts mit zunehmendem elementarem Kohlenstoffanteil könnte man schließen, dass die für die Absorption verantwortliche Kohlenstoffmasse (BC) gleich der mit Hilfe der thermografischen Analyse bestimmten elementaren Kohlenstoffmasse ist. Dieser Zusammenhang wird bei Feldmessungen verwendet, um aus mit elementarem Kohlenstoff kalibrierten optischen Messinstrumenten den Massenanteil an absorbierendem Kohlenstoff zu bestimmen. Diese Schlussfolgerung trifft nicht zu, wie der Verlauf in Abbildung 4.17 (siehe Seite 68) zeigt.

Die nachfolgenden Tabellen 4.8 bis 4.10 zeigen die optischen Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. elementaren Kohlenstoffanteil bei den drei Nephelometerwellenlängen 450, 550 und 700 nm.

Tabelle 4.8: Optische Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. vom elementaren Kohlenstoffanteil bei der Nephelometerwellenlänge von 450 nm.

C/O-Verhältnis	EC in % von TC	$\bar{\omega}$	β	σ_{ext} [m ² g ⁻¹]	σ_{abs} [m ² g ⁻¹]
0.29	91.5 ± 5.5	0.27 ± 0.01	0.169 ± 0.003	9.1 ± 0.7	6.6 ± 0.7
0.35	84.0 ± 9.1	0.33 ± 0.01	0.175 ± 0.002	9.4 ± 0.4	6.3 ± 0.4
0.40	69.8 ± 9.9	0.43 ± 0.02	0.193 ± 0.004	9.0 ± 0.5	5.1 ± 0.5
0.45	49.2 ± 16.2	0.53 ± 0.01	0.218 ± 0.008	6.9 ± 0.5	3.2 ± 0.5
0.50	51.0 ± 5.3	0.70 ± 0.02	0.152 ± 0.004	9.7 ± 0.5	2.9 ± 0.5
0.61	33.4 ± 8.9	0.85 ± 0.04	0.153 ± 0.003	8.1 ± 0.5	1.2 ± 0.4

Tabelle 4.9: Optische Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. vom elementaren Kohlenstoffanteil bei der Nephelometerwellenlänge von 550 nm.

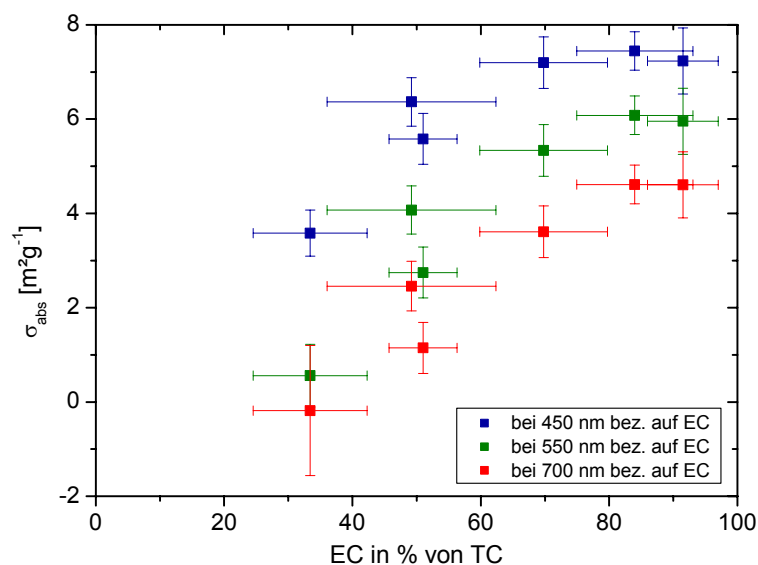
C/O-Verhältnis	EC in % von TC	$\bar{\omega}$	β	σ_{ext}^2 [m ² g ⁻¹]	σ_{abs}^2 [m ² g ⁻¹]
0.29	91.5 ± 5.5	0.25 ± 0.01	0.181 ± 0.005	7.3 ± 0.7	5.5 ± 0.7
0.35	84.0 ± 9.1	0.31 ± 0.01	0.189 ± 0.003	7.4 ± 0.4	5.2 ± 0.4
0.40	69.8 ± 9.9	0.41 ± 0.02	0.213 ± 0.005	6.4 ± 0.5	3.8 ± 0.5
0.45	49.2 ± 16.2	0.51 ± 0.02	0.251 ± 0.011	4.2 ± 0.5	2.1 ± 0.5
0.50	51.0 ± 5.3	0.76 ± 0.02	0.199 ± 0.006	6.2 ± 0.5	1.4 ± 0.5
0.61	33.4 ± 8.9	0.96 ± 0.05	0.199 ± 0.007	4.3 ± 0.5	0.2 ± 0.6

Tabelle 4.10: Optische Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. vom elementaren Kohlenstoffanteil bei der Nephelometerwellenlänge von 700 nm.

C/O-Verhältnis	EC in % von TC	$\bar{\omega}$	β	σ_{ext}^2 [m ² g ⁻¹]	σ_{abs}^2 [m ² g ⁻¹]
0.29	91.5 ± 5.5	0.22 ± 0.01	0.205 ± 0.006	5.4 ± 0.7	4.2 ± 0.7
0.35	84.0 ± 9.1	0.27 ± 0.01	0.213 ± 0.004	5.3 ± 0.4	3.9 ± 0.4
0.40	69.8 ± 9.9	0.37 ± 0.02	0.237 ± 0.007	4.0 ± 0.5	2.5 ± 0.5
0.45	49.2 ± 16.2	0.46 ± 0.04	0.285 ± 0.014	2.3 ± 0.5	1.2 ± 0.5
0.50	51.0 ± 5.3	0.80 ± 0.02	0.249 ± 0.009	3.1 ± 0.5	0.6 ± 0.5
0.61	33.4 ± 8.9	1.06 ± 0.12	0.261 ± 0.014	1.8 ± 0.5	-0.1 ± 1.4

Abbildung 4.17 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Absorptionsquerschnitte, die sich auf den elementaren Kohlenstoffanteil in % vom Gesamtkohlenstoff beziehen, vom elementaren Kohlenstoffanteil. Wäre der für die Absorption verantwortliche Kohlenstoffanteil gleich dem elementaren Kohlenstoffanteil, wie er bei der thermografischen Analyse definiert ist, so dürfte sich kein Trend des Absorptionsquerschnittes

mit dem elementaren Kohlenstoffanteil ergeben. Abbildung 4.17 zeigt hingegen, dass optisch nahezu nicht-absorbierendes, organisches Kohlenstoffmaterial einen signifikanten elementaren Kohlenstoffanteil bei der thermografischen Analyse verursacht. Folglich hat die EC/OC-Klassifizierung der thermografischen Analyse verständlicherweise wenig mit der optischen Klassifizierung in absorbierendes/ nicht-absorbierendes Kohlenstoffmaterial zu tun.



4.17 Spezifische Wirkungsquerschnitte der Absorption bezogen auf den elementaren Kohlenstoffanteil in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.

Die Fehlerbalken ergeben sich aufgrund einer Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Einzelmessungen der Extinktions- und Nephelometermessung sowie dem Fehler der Rußmassenbestimmung des elementaren Kohlenstoffs, der sich wiederum aus der Fehlerfortpflanzung der gemittelten Einzelmessungen zusammensetzt.

Die grafisch dargestellten Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 aufgeführt.

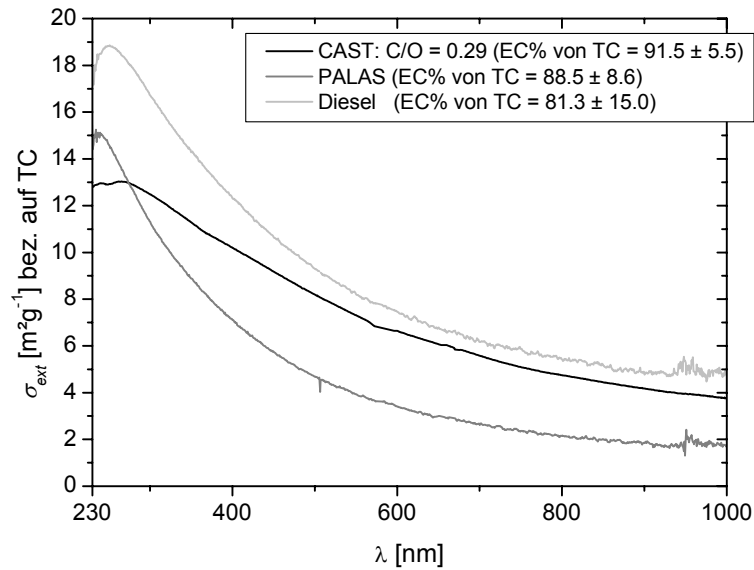
Tabelle 4.11: Spezifische Absorptionsquerschnitte in m^2g^{-1} bezogen auf den elementaren Kohlenstoffanteil.

C/O-Verhältnis	EC in % von TC	σ_{abs} bei 450 nm	σ_{abs} bei 550 nm	σ_{abs} bei 700 nm
0.29	91.5 ± 5.5	7.23 ± 0.70	5.96 ± 0.70	4.61 ± 0.70
0.35	84.0 ± 9.1	7.45 ± 0.41	6.08 ± 0.41	4.61 ± 0.41
0.40	69.8 ± 9.9	7.20 ± 0.55	5.34 ± 0.55	3.61 ± 0.55
0.45	49.2 ± 16.2	6.36 ± 0.52	4.07 ± 0.51	2.46 ± 0.53
0.50	51.0 ± 5.3	5.58 ± 0.54	2.75 ± 0.54	1.15 ± 0.54
0.61	33.4 ± 8.9	3.58 ± 0.49	0.56 ± 0.66	-0.18 ± 1.38

Zum Abschluss werden die optischen Eigenschaften der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel mit zwei anderen Rußarten verglichen, die während der Rußkampagne 1999 [35] untersucht wurden.

Abbildung 4.18 (Seite 70) zeigt einen Spektrenvergleich von drei verschiedenen Rußaerosolen. Die spektralen Verläufe der spezifischen Extinktion von Funkengeneratorruß (GfG 1000, Fa. Palas) und Dieselruß sind sehr vergleichbar und deutlich steiler als das vom Propanbrenner (CAST) emittierte Ruß. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion im Falle des PALAS-Rußes eher durch die Absorption, bei Diesel- und CAST-Ruß eher durch die Streuung bestimmt wird (siehe Tabelle 4.12, Seite 71). Hinsichtlich des durch das Rußmaterial bestimmten Absorptionsverhaltens im sichtbaren Spektralbereich ist der CAST-Ruß vergleichbar mit dem Dieselruß (siehe Tabelle 4.12, Seite 71). Der große Absorptionsquerschnitt und die geringe Wellenlängenabhängigkeit im sichtbaren Spektralbereich deuten auf ungeordnetes Kohlenstoffmaterial mit graphitischen Anteilen hin. Der sehr viel steilere Absorptionsverlauf des PALAS-Rußes deutet auf stark ungeordnetes Kohlenstoffmaterial mit wenig Graphitisierung hin.

Aufgrund der ähnlichen Entstehung von Diesel- und CAST-Ruß in einem Verbrennungsprozess scheinen ähnliche Absorptionseigenschaften der Rußpartikel im sichtbaren Spektralbereich zu resultieren.



4.18 Vergleich des Extinktionsspektrums des Propanbrenners (CAST) bei dem C/O-Verhältnis 0.29 mit denen vom Funkenrußgenerator (PALAS) und vom Dieselmotor (Diesel), die in der Rußkampagne von 1999 [35] gemessen worden waren.

Die Ergebnisse der optischen Eigenschaften sind in Tabelle 4.12 gegenübergestellt. Es wurden die Ergebnisse des C/O-Verhältnisses von 0.29 zum Vergleich ausgewählt, da die Rußzusammensetzung am ehesten mit der Zusammensetzung von PALAS- [21] und Dieselruß [21] mit einem hohen elementaren Kohlenstoffanteil vergleichbar ist.

Tabelle 4.12: Vergleich der optischen Eigenschaften des Propanbrenners (C/O-Verhältnis von 0.29) mit denen aus der Rußkampagne von 1999 [35].

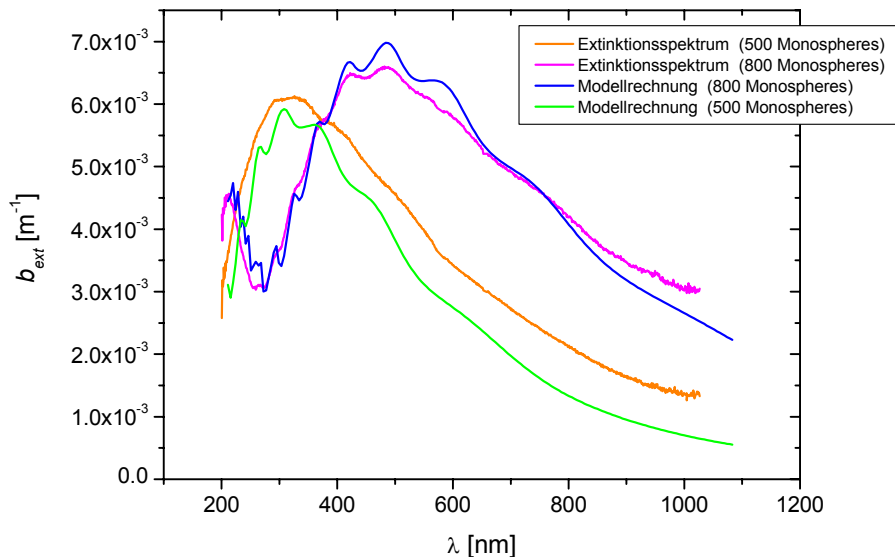
Optische Eigenschaften	CAST	Diesel	PALAS
σ_{ext} ($\lambda = 450$ nm) in m^2g^{-1}	9.1 ± 0.7	10.6 ± 0.5	5.7 ± 0.3
σ_{abs} ($\lambda = 450$ nm) in m^2g^{-1}	6.6 ± 0.7	$8.3 + (0.5 - 0.7)$	$4.5 + (0.3 - 0.2)$
ω ($\lambda = 450$ nm)	0.27 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.21 ± 0.03
σ_{ext} ($\lambda = 550$ nm) in m^2g^{-1}	7.3 ± 0.7	8.2 ± 0.4	3.9 ± 0.4
σ_{abs} ($\lambda = 550$ nm) in m^2g^{-1}	5.5 ± 0.7	6.6 ± 0.4	$2.9 + (0.4 - 0.5)$
ω ($\lambda = 550$ nm)	0.25 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.25 ± 0.04
σ_{ext} ($\lambda = 700$ nm) in m^2g^{-1}	5.4 ± 0.7	6.2 ± 0.3	2.6 ± 0.4
σ_{abs} ($\lambda = 700$ nm) in m^2g^{-1}	4.2 ± 0.7	5.2 ± 0.3	$1.8 + (0.4 - 0.5)$
ω ($\lambda = 700$ nm)	0.22 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.28 ± 0.05
α_{abs} ($\lambda = 450 - 700$ nm)	1.0	1.1	2.1
α_{streu} ($\lambda = 450 - 700$ nm)	1.7	1.9	0.9

4.4 Experimentelle Charakterisierung des systematischen Nephelometerfehlers mittels Monosphere-Standards

Wie bereits in Kapitel 2 und 3 erwähnt, wurden die Monosphere-Standards in Referenzexperimenten zur empirischen Bestimmung des systematischen Nephelometerfehlers verwendet. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im folgenden dargestellt.

Abbildung 4.19 enthält die Extinktionsspektren der Monospheres mit einer Größe von 500 und 800 nm, die zum einen vom Extinktionsspektrometer vermessen und zum anderen mittels einer Mie-Rechnung, die von Herrn Dr. Schnaiter erstellt wurde, be-

stimmt wurden. Die Bezeichnung „Mie“ geht auf Gustav Mie zurück, der 1908 erstmalig das Problem der Lichtstreuung an kleinen, kugelförmigen Partikeln theoretisch löste [14].



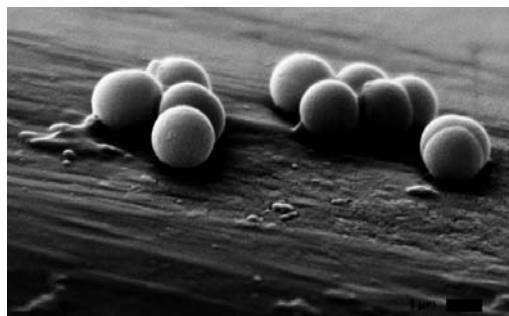
4.19 Vergleich zweier Monosphere-Spektren (500 und 800 nm) mit den entsprechenden Modellrechnungen.

Die errechneten Spektren entsprechen in ihrem Verlauf etwa den gemessenen Spektren und zeigen an der gleichen Stelle ihr Extinktionsmaximum. Auf Basis der optischen Konstanten von Quarzglas [36] und durch Variation der Aerosolparameter (Anzahlkonzentration, mittlerer Durchmesser und Verteilungsbreite, siehe Tabelle 4.13) konnten die gemessenen Spektren angefitet werden. Aufgrund der Partikelgröße verschiebt sich das Maximum nach rechts, d.h. je größer die Partikel sind, desto mehr verschiebt sich das Extinktionsmaximum in den roten Wellenlängenbereich. Die Amplitude der kleinskaligen Interferenzen charakterisiert die Monodispersität der Partikel, d.h. je deutlicher die Interferenzen in den Spektren auftreten, desto monodisperser ist das zugrundeliegende Aerosol. Im anderen Fall führt es zu einer Glättung der Spektren, da entweder die kugelförmigen Partikel nicht monodispers sind und/ oder zum Teil als Aggregate vorliegen.

Tabelle 4.13: Zusammenstellung der Größenparameter zur Erstellung der Mie-Rechnung.

Größe [nm]	CMD [nm]	σ_g	Anzahlkonzentration [10^3 cm^{-3}]
500	430	1.12	9.0
800	650	1.10	5.0

Beispielhaft für die Monospheres, mit denen experimentiert wurde, steht die nachfolgende Abbildung 4.20, die eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Monospheres mit einer Größe von 1800 nm zeigt.

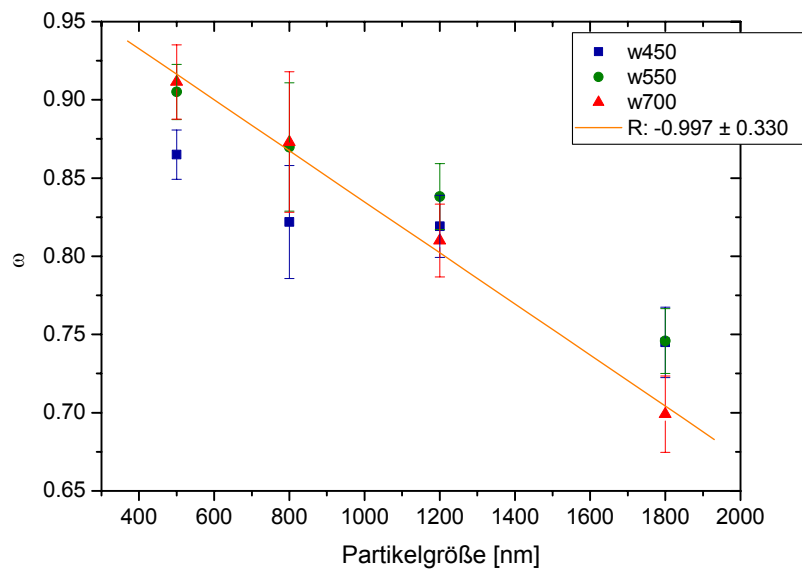


4.20 REM-Aufnahme der Monospheres mit einer Größe von 1800 nm [37].

Aufgrund ihres nicht-absorbierenden optischen Verhaltens ergab sich die Möglichkeit, den systematischen Nephelometerfehler zu bestimmen. Als rein streuende Partikel wurde eine Streualbedo von 1 als Ergebnis der Streu- und Extinktionsmessungen erwartet. Diese Annahme bestätigte sich allerdings im Experiment nicht, da das Nephelometer einen systematischen Fehler besitzt (siehe Abbildung 4.21, Seite 74).

Mit zunehmender Größe sinkt die Streualbedo aufgrund des größenabhängigen Nephelometerfehlers rapide, denn wie bereits in Kapitel 2 (siehe Abschnitt 2.4.2) erwähnt, schlägt sich der Nephelometerfehler besonders bei Partikeln im Supermikrometerbereich nieder. Die bei dieser Abnahme der Einfachstreualbedo auftretende Umkehrung der Wellenlängenabhängigkeit kann auf die Interferenzstruktur in der winkelabhängigen Streufunktion zurückgeführt werden, deren Größenabhängigkeit, ähnlich der Extinktion (siehe Abbildung 4.15), im blauen stärker ausgeprägt ist als im

roten. Dies ist auch der Grund für das Anfitzen der Datensätze bei 700 nm, da hier die Größenabhängigkeit der Interferenzstruktur weniger ins Gewicht fällt (lineare Regression von -0.997 ± 0.330 und einem y-Achsenabschnitt von 0.998 ± 0.032). Die Fehlerbalken enthalten sowohl die Einzelfehler der Extinktion als auch der Streuung, die sich über den Integrationszeitraum ergaben und gemittelt wurden, sowie eine Fehlerfortpflanzung, die sich aus dem Quotient der beiden Koeffizienten (Extinktion und Streuung) ergibt.



4.21 Gemittelte scheinbare Streualbeden der Monospheres in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

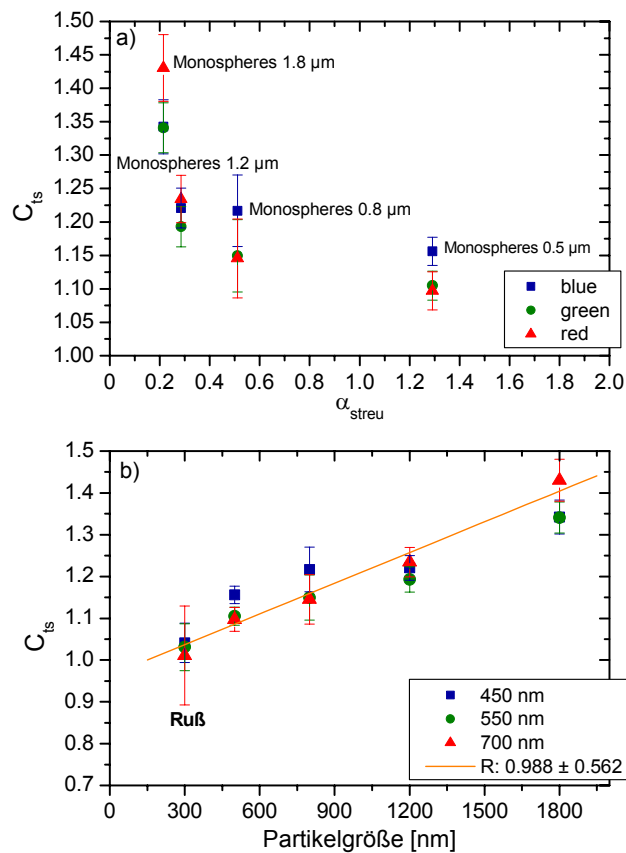
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in der Literatur recherchiert und entsprechend zwei Veröffentlichungen [12, 29] gefunden, die die Nephelometerfehler spezifizieren und Korrekturansätze liefern. In diesen Arbeiten wird, basierend auf der Geometrie und Messungen der Winkelverteilung der Strahlung im TSI 3563 Nephelometer, der Korrekturfaktor C_{ts} über Mie-Rechnungen verschiedener, atmosphärisch relevanter Größenverteilungen und Brechungsindices ermittelt [12]:

$$C_{ts} = \frac{b_{true}}{b_{neph}}, \quad (4.8)$$

wobei b_{true} der Streukoeffizient über den kompletten Winkelbereich, der sich aus einer Mie-Rechnung ergibt, und b_{neph} der Streukoeffizient, den das Nephelometer hypothetischerweise messen müsste, darstellen. Dieser Korrekturfaktor wurde in der vorliegenden Arbeit experimentell aus der gleichzeitigen Messung der Extinktionskoeffizienten als Kehrwert der bestimmten Einfachstreueralbedo (siehe Abbildung 4.21) ermittelt:

$$C_{ts} = \frac{1}{\omega_0}. \quad (4.9)$$

Abbildung 4.22 zeigt die Korrekturfaktoren der Gesamtstreuung für die Monospheres bezüglich ihres Ängströmexponenten a) und ihrer Größe b) bei den drei Wellenlängen 450, 550 und 700 nm.



4.22 Korrekturfaktor der Gesamtstreuung in Abhängigkeit vom Ängströmexponenten a) und von der Partikelgröße b).

Wie schon in Abschnitt 4.2.3 erwähnt, ist der Ångströmexponent abhängig von der Partikelgröße, was auch Abbildung 4.22 a) beweist, denn je kleiner die Monospheres sind, desto größer wird der Ångströmexponent. Im direkten Zusammenhang mit dem Exponenten steht der Korrekturfaktor der Gesamtstreuung, der mit abnehmendem Ångströmexponenten quasi exponentiell ansteigt. Auch hier lässt sich wieder eine Größenabhängigkeit erkennen, die sich im blauen stärker auswirkt als im roten, und die Wellenlängen kehren sich um, wie es auch schon bei der Streualbedo zu sehen war (siehe Abschnitt 4.2.1). Aus diesem Grund lässt sich eine Parametrisierung des Korrekturfaktors anhand der gemessenen Wellenlängenabhängigkeit im Fall der Monospheres nicht durchführen.

Die Größenabhängigkeit des Korrekturfaktors zeigt sich in Abbildung 4.22 b). Da sich auch hier wieder die Mie-Interferenzen im optischen Messwert bemerkbar machen, wurden wieder die Datensätze bei 700 nm angefitet (lineare Regression von -0.988 ± 0.562 und einem y-Achsenabschnitt von 0.963 ± 0.041). Nachträglich wurden die Rußexperimente ergänzt, für die stellvertretend das Experiment mit einem C/O-Verhältnis von 0.61 ausgesucht wurde, da in diesem Fall der Streuanteil und somit der durch das Nephelometer verursachte Fehler am stärksten wiegt. Der Korrekturfaktor wurde aus dem Verhältnis von korrigierter zu unkorrigierter Streualbedo bei den drei Wellenlängen berechnet, d.h. die „wahre“ Streualbedo wurde nach der von *Anderson et al.* bestimmten Korrektur für Partikel im Submikrometerbereich (siehe Abschnitt 4.5) ermittelt. Die Integration der Rußexperimente ergab, dass die Theorie bzw. die Korrekturberechnung nach *Anderson et al* [12] auf Partikel im Submikrometerbereich anwendbar ist, da sich der für die Rußexperimente ermittelte Korrekturfaktor sehr gut in den direkt aus den Monosphere-Experimenten bestimmten Trend der Größenabhängigkeit des Korrekturfaktors einfügt (siehe Abbildung 4.22 b).

Die Korrekturfaktoren zur Behebung des systematischen Nephelometerfehlers sind in Tabelle 4.14 nochmals zusammengefasst. Die Nephelometerkorrektur wurde bei der Auswertung der Rußexperimente nicht berücksichtigt, da sie vernachlässigbar klein ist (4 % im blauen, 3 % im grünen und 1 % im roten, um die die Streukoeffizienten hätten korrigiert werden müssen).

Tabelle 4.14: Zusammenfassung der Korrekturfaktoren im Bezug auf den Ängströmeexponenten und der Partikelgröße in nm.

Partikelgröße	α_{streu}	C_{ts} bei 450 nm	C_{ts} bei 550 nm	C_{ts} bei 700 nm
300 (Ruß)	—	1.04 ± 0.05	1.03 ± 0.06	1.01 ± 0.12
500	1.29	1.16 ± 0.02	1.10 ± 0.02	1.10 ± 0.03
800	0.51	1.22 ± 0.05	1.15 ± 0.05	1.15 ± 0.06
1200	0.29	1.22 ± 0.03	1.19 ± 0.03	1.23 ± 0.04
1800	0.21	1.34 ± 0.04	1.34 ± 0.04	1.43 ± 0.05

4.5 Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt werden kurz die statistischen (siehe Abschnitt 4.5.1) und systematischen Fehler (siehe Abschnitt 4.5.2) erwähnt, die bei der Berechnung der Ergebnisse berücksichtigt wurden.

4.5.1 Statistische Fehler

Die zufälligen Fehler unterliegen den Gesetzmäßigkeiten der Statistik, die sich immer bei einer begrenzten Anzahl von Einzelmessungen ergeben. Aus diesem Grund wurde von einer gemessenen Größe x der arithmetische Mittelwert \bar{x} und dessen Standardabweichung bestimmt [38, 39].

Der arithmetische Mittelwert ergab sich aus [39]:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4.10)$$

Die Standardabweichung s des Mittelwertes definiert den statistischen Fehler und errechnet sich nach der Formel [39]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (4.11)$$

Da sich Zufallsfehler eines Analyseverfahrens aus mehreren Teilfehlern zusammensetzen, wurde zur Berechnung des Gesamtfehlers das Gesetz der Fehlerfortpflanzung angewendet [39]:

$$s_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 s_y^2}. \quad (4.12)$$

Für die Rußmassenbestimmung wurde die Streuung der Blindproben, die zur Korrektur des Hintergrundwertes analysiert wurden (siehe Kapitel 2.5), direkt in die Berechnung der Rußmassen einbezogen, so dass sich die Streuung der Blindproben bei schwach beladenen Filtern entsprechend stärker auswirkt als bei stark beladenen.

Die bei den regelmäßigen Kalibrierungen des Nephelometers entstandenen Messwertschwankungen der Kalibrierkonstanten für die drei Wellenlängen 450, 550 und 700 nm wurde bei der Berechnung der Streukoeffizienten mit $\pm 3 \%$ berücksichtigt.

4.5.2 Systematische Fehler

Die systematischen Fehler beruhen auf ungenauen Meßmethoden, fehlerbehafteten Messinstrumenten und Aufbauten sowie unsachgemäßer Handhabung. Es wurde

versucht, soweit es möglich war, die Fehler der Aufbauten zu vermeiden bzw. entsprechend abzuschätzen und in der Analyse zu berücksichtigen.

Da bei den C/O-Verhältnissen 0.29 bis 0.45 viele Rußpartikel gebildet werden, wurden die Verdünnungsstufen regelmäßig kontrolliert und gereinigt, um mögliche Rußablagerungen, die zu Messwertverfälschung führen könnten, gering zu halten. Ein vom Hersteller für Verdünnungsstufen angegebener Fehler ($\pm 3 \%$) wurde bei den Fehlerberechnungen berücksichtigt.

Ein möglicher Fehler während den SMPS-Messungen konnte vernachlässigt werden, da die Flüsse vorher kontrolliert und eine Einarbeitung in die adäquate Bedienung des Geräts vor den Messungen durchgeführt worden war. Zusätzlich waren je nach Rußkonzentration ($> 10^5 \text{ cm}^{-3}$) eine bzw. zwei Verdünnungsstufen zur Verringerung von Rußablagerungen im Gerät vorgeschaltet worden.

Beim parallelgeschalteten CPC, dem über die SMPS-Zuleitung auch eine verdünnte Aerosolmenge zur Verfügung stand, wurde so eine Konzentration von 10^5 cm^{-3} nicht überschritten. Der vom Hersteller angegebene Fehler ($\pm 10 \%$) wurde in die Fehlerrechnung mit einbezogen.

Die Schwankungen der Filterflächenbeladung der Quarzfilter war vernachlässigbar, da durch Anwendung immer der gleichen Schließtechnik der Filterhalter die beladene Filterfläche konstant gehalten wurde. Die Fehler, die sich während der Probenahme sowie während der Lagerung und Handhabung ergaben, konnten als sehr klein abgeschätzt werden.

Die durchgeführte Kalibration des Thermographen (siehe Kapitel 2.5) stimmte mit den früheren Kalibrationen mit einer Abweichung von nicht mehr als 8% überein. Während der Kalibration war darauf geachtet worden, dass immer mit der gleichen Intensität eingespritzt und keine Luft mit in die Spritze gezogen wurde. Um dies zu gewährleisten, wurden die Spritze und die Leitungen vor jeder Injektion mit dem Kalibriergas (CO_2) gespült, so dass hier der Fehler vernachlässigt werden konnte. Details sind aus der Arbeit von *N. Blatt* [21] zu entnehmen.

Für das Extinktionsrohr wurde der Sedimentationsverlust im Rohr berechnet. Dieser lag aufgrund der Partikelgröße der Rußaerosole ($< 1 \mu\text{m}$) bei unter 1 %, so dass er keine Berücksichtigung fand. Der Diffusionsverlust an die Wand des Extinktionsrohres bei einer Rohrlänge von 3.54 m, einem Durchmesser von 25 mm und einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 SLM wurde unter Einbeziehung der Partikelgröße von Herrn Dr. Naumann modelliert, wobei sich Verluste im Promillebereich ergaben.

Das Nephelometer besitzt aufgrund seiner baulichen Charakteristika mehrere signifikante Fehlerquellen, die bereits in Kapitel 2.4.2 und in Abschnitt 4.5 angesprochen wurden.

Das Gerät erfasst wegen seines begrenzten Winkelmessbereiches von 7 bis 170° nicht den kompletten Streuanteil, so dass sich für Partikel im Supermikrometerbereich Fehler von 20 bis 50 % ergeben, da sie vermehrt in Vorwärtsrichtung (0 bis 7°) streuen. Der Fehler für Partikel, die kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind, liegt unter 10 % [29]. Für die Rußpartikel des C/O-Verhältnisses 0.61 war beispielhaft die von *Anderson et al.* angegebene Korrektur für Partikel im Submikrometerbereich abgeschätzt worden, da deren Streuanteil, wie die Ergebnisse in Abschnitt 4.2.1 gezeigt haben, am größten ist. Dabei ergab sich lediglich eine Trendverstärkung der Ergebnisse, d.h. die Streualbedo würde aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit bei 450 nm um 4 %, bei 550 nm um 3 % und bei 700 nm um 1 % ansteigen. Bezüglich der Absorption wären die Werte um etwa 15 % zu kleineren Werten zu korrigieren und das Rückstreuverhältnis sowie der Ängströmxponent hätten sich um etwa 3 % zu kleineren bzw. größeren Werten verändert. Daraus lässt sich schließen, dass dieser Nephelometerfehler für die Rußexperimente primär nicht von großer Bedeutung ist.

Des Weiteren ergibt sich ein Fehler durch die Abweichungen von der idealen Kosinusverteilung der Strahlung im Nephelometer, verursacht durch den Opalglasdiffusor. Dies führt zu einer fehlerhaften Raumwinkelintegration, so dass sich der Fehler vor allem innerhalb des Submikrometerbereiches von z.B. unter 10 % auf über 10 % für Partikel mit einer Größe von 0.5 bis $1 \mu\text{m}$ erhöht [29]. Da die Rußpartikel der NAUA-Experimente im Größenbereich von 0.25 bis $0.35 \mu\text{m}$ lagen, konnte dieser Fehler vernachlässigt werden.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Propanbrenner (CAST) hinsichtlich seiner Reproduzierbarkeit und darauf aufbauend die optischen Eigenschaften des im Brenner erzeugten Rußaerosols untersucht.

Es erfolgte eine Charakterisierung der Rußmassenerzeugung, Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen bei den Brennstoff-zu-Luft-Verhältnissen (C/O) von 0.25 bis 0.88 (siehe Kapitel 4.1.1). Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit denen in einer vorhergehenden Arbeit [21] verglichen und es zeigte sich, dass sich die dort gewonnenen Ergebnisse grundsätzlich bestätigen. Der mittlere Rußpartikeldurchmesser (CMD) nimmt mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab, bis ein konstanter Wert von 26 nm bei dem C/O-Verhältnis 0.68 erreicht wird. Auch für die Verteilungsbreite σ_g ergibt sich dieser Abfall. Für die C/O-Verhältnisse 0.33 bis 0.44 wurden in der vorhergehenden Arbeit [21] keine multimodalen Größenverteilungen erkannt, weshalb der Ausreißer in der Verteilungsbreite bei einem C/O-Verhältnis von 0.37 nicht abschließend erklärt werden konnte. Dieser Bereich wurde in dieser Arbeit näher charakterisiert, wodurch sich eine Entwicklung von einer bi- zu einer trimodalen Verteilung zeigte, was vermutlich auf durch Nukleation von unvollständig verbranntem Brennstoff entstandene Partikel zurückzuführen ist. Bei den C/O-Verhältnissen kleiner 0.33 und größer 0.44 zeigten sich keine multimodalen Größenverteilungen [21]. Die Anzahlkonzentration erreicht zwischen den C/O-Verhältnissen 0.44 und 0.55 ihr Maximum und nimmt danach ab. Durch Schwankungen in der Verdünnung ergab sich eine Wertestreuung.

Die Rußmassenanalyse ergab, dass der Ausstoß an Gesamtkohlenstoff sein Maximum bei einem C/O-Verhältnis von etwa 0.37 hat und danach mit zunehmendem C/O-Verhältnis abfällt, da aufgrund einer fortschreitenden, unvollständigen Verbrennung des Brenngases, hervorgerufen durch eine Minderung der Oxidationsluft, weniger Rußpartikel entstehen. Der organische Anteil am Gesamtkohlenstoff steigt mit

zunehmenden C/O-Verhältnis, da neben der Rußpartikelabnahme gleichzeitig Kondensate aus unvollständig verbranntem Brennstoff erzeugt werden. Dies erklärt auch den stetigen Abfall des elementaren Kohlenstoffanteils.

Auf Basis der obigen Resultate wurden die stabilen C/O-Verhältnisse 0.29 bis 0.61 zur Bestimmung der optischen Eigenschaften am NAUA-Behälter ausgewählt (siehe Kapitel 4.1.2). Die EC/OC-Zusammensetzungen liegen tendenziell unter denen, die sich für die direkt am Propanbrenner entnommenen Proben ergaben, was sich wohl auf eine Kontamination von flüchtigen Bestandteilen innerhalb des NAUA-Behälters zurückführen lässt. Die langen Koagulationszeiten im Behälter verhinderten das Auftreten von bi- bzw. trimodalen Größenverteilungen und führten zu einer Stabilisierung des mittleren Partikeldurchmesser zwischen 250 und 350 nm.

Die mit Hilfe des hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops untersuchte innere Partikelstruktur zeigt, dass die Rußpartikel einen amorphen Charakter besitzen und aufgrund von zum Teil erkennbaren, lokal begrenzten, graphitischen Bereichen zur Ordnung tendieren.

Die Bestimmung der Partikelmorphologie der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel mit dem Transmissionselektronenmikroskops ergab, dass sie eine fraktale Struktur aufweisen und die organischen Anteile als größere, kompakte Partikel mit einer eher runden Form erscheinen. Abgesehen von ihrer Größe und Form ergab sich der Eindruck, dass sie als separate Partikelklasse mit den Rußpartikel koaguliert sind. Dies begründet die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungen und insbesondere die beobachteten Nukleationsmoden.

Die Streueigenschaften der Rußaerosole veränderten sich mit steigendem C/O-Verhältnis bzw. sinkendem Anteil an elementarem Kohlenstoff (siehe Kapitel 4.2). Für die Einfachstreueralbedo (Verhältnis von Streuung zu Extinktion) bei den drei Nephelometerwellenlängen 450, 550 und 700 nm führt dies zu einem Anstieg auf bis zu 1.0 bei 700 nm, da der Streuanteil an der Extinktion mit abnehmendem elementarem Kohlenstoffanteil größer wird. Außerdem zeigt sie eine weitaus stärkere Wellenlängenabhängigkeit bei kleinen elementaren Kohlenstoffanteilen im Vergleich zur eher schwachen Wellenlängenabhängigkeit bei großen elementaren Kohlenstoffan-

teilen. Die Partikel streuen aufgrund ihrer Größe im Submikrometerbereich bis zu 30 % in die hintere Hemisphäre. Vergleichbar zum Verhalten der Streualbedo erhöht sich mit absinkendem Anteil an elementarem Kohlenstoff die Wellenlängenabhängigkeit des Rückstreuverhältnisses.

Mit steigendem C/O-Verhältnis erhöht sich der Ångströmexponent der Streuung von 1.7 auf fast 3.0, da die Aerosolpartikel bzw. Partikelaggregate kleiner werden. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass sich die Partikel von großen, kettenförmigen Aggregaten zu kleinen, kompakten Partikeln entwickeln. Zwischen der Größe der Partikel und dem Ångströmexponenten besteht eine direkte Abhängigkeit, denn je kleiner die Partikel werden, desto größer wird der Exponent. Der Ångströmexponent der Absorption steigt ebenfalls mit zunehmendem C/O-Verhältnis von 1.0 auf 9.3, ist aber nicht in dem Maße größenabhängig wie der Ångströmexponent der Streuung. Dafür fällt die Wellenlängenabhängigkeit der Materialabsorption stärker ins Gewicht, was sich durch den steilen Anstieg des Exponenten ergibt. Die Partikel werden transparenter aufgrund einer absinkenden Rußproduktion und es tritt eine farbige Komponente hinzu, da sich die beladenen Filter von schwarz nach gelb verändern.

Während der Extinktionsmessungen zeigten sich diskrete UV-Banden, die durch flüchtige organische Substanzen verursacht und vom HEPA-Filter des Referenzbypasses nicht zurückgehalten wurden (siehe Kapitel 4.3). Diese Banden entwickeln sich erst mit zunehmendem C/O-Verhältnis, da die Verbrennung immer unvollständiger abläuft, und werden von Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen verursacht.

Auch die spezifischen optischen Eigenschaften bei den drei Nephelometerwellenlängen 450, 550 und 700 nm stehen im direkten Zusammenhang mit dem ansteigenden C/O-Verhältnis bzw. dem sinkenden Anteil an elementarem Kohlenstoff (siehe Kapitel 4.3). Es ergibt sich ein Abstiegstrend des Extinktionsquerschnitts bezogen auf den Gesamtkohlenstoff, der bei 700 nm weitaus stärker ausgeprägt ist als bei 450 nm und der zu einer Zunahme der Wellenlängenabhängigkeit entsprechend der steileren, spektralen Extinktionsverläufe führt. Also scheint sich mit zunehmendem C/O-Verhältnis bzw. abnehmendem elementarem Kohlenstoffanteil der Rußanteil im Aerosol zu reduzieren und sich dadurch die optischen Eigenschaften der Aerosole von

absorptionsdominiert zu streudominiert entsprechend des Verlaufs der Einfachstreu-
albedo zu verändern. Daher nimmt der spezifische Absorptionsquerschnitt bezogen
auf den Gesamtkohlenstoff ebenfalls ab. Es zeigt sich, dass die für die Absorption
verantwortliche Kohlenstoffmasse (BC) nicht gleich der durch die thermografische
Analyse bestimmten elementaren Kohlenstoffmasse ist, wie es bei Feldmessungen
häufig angenommen wird, da sich ebenfalls ein Abstiegstrend für den Absorptions-
querschnitt bezogen auf den elementaren Kohlenstoff ergibt, der ansonsten konstant
bleiben sollte. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass im sichtbaren nahezu nicht-
absorbierendes, organisches Kohlenstoffmaterial (Absorptionsquerschnitt bei 550 nm
von $1.15 \pm 0.54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und bei 700 nm $-0.18 \pm 1.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das C/O-Verhältnis
0.61) einen signifikanten elementaren Kohlenstoffanteil von 33.4 % (organischer
Kohlenstoffanteil von 66.6 %) bei der thermografischen Analyse verursacht.

Der systematische Nephelometerfehler (siehe Kapitel 2.4.2 und 4.4) wurde mittels
der Monosphere-Standards mit Größen von 500 bis 1800 nm bestimmt. Dieser Feh-
ler tritt insbesondere bei Partikelgrößen im Supermikrometerbereich auf, da solche
Partikel ein stark vorwärtsgerichtetes Streuverhalten (0 bis 7°) besitzen und deren
Streulicht so nur teilweise vom Nephelometer detektiert wird. Die sich ergebenden
Korrekturfaktoren für die drei Nephelometerwellenlängen 450, 550 und 700 nm wur-
den mit den Ergebnissen in einer Veröffentlichung [12] verglichen. Es zeigte sich,
dass die Korrekturparametrisierung für Verbrennungsaerosole im Submikrometerbe-
reich anwendbar ist, da die so bestimmten Korrekturfaktoren für den Ruß mit den
extrapolierten Werten der experimentell bestimmten Monosphere-Korrekturfaktoren
übereinstimmen (1.04 bei 450 nm, 1.03 bei 550 nm und 1.01 bei 700 nm). Die Ruß-
partikelgröße wurde dabei mit einem mittleren Durchmesser von 300 nm angenom-
men.

6 Anhang

6.1 Abbildungsverzeichnis

1.1	REM-Aufnahme eines Rußaggregats [8].	3
1.2	Schematischer Aufbau der Mikrostruktur der Primärpartikel [4].	4
1.3	Innere Struktur von Rußpartikeln [9].	5
1.4	Rußbildungsphasen [10, 11].	6
1.5	Ausbreitung des Lichts durch ein partikelbeladenes Medium [16].	7
2.1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.	12
2.2	Schematische Darstellung der Brenneinheit [23].	13
2.3	Schematische Darstellung des Extinktionsspektrometers [28].	19
2.4	Schematische Darstellung des Nephelometers [29].	22
2.5	Schematische Darstellung des Thermographen (RA 10 m) [21].	27
3.1	Messzyklus einer Extinktionsmessung.	33
4.1	Größenverteilungen ($dN/d\log D_p$) der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel für die C/O-Verhältnisse zwischen 0.33 und 0.44.	40
4.2	Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße a), der Größenverteilungsbreite b) und der Anzahlkonzentration c) vom C/O-Verhältnis und Vergleich der in dieser Arbeit (2003) gewonnenen Resultate mit denen von <i>N. Blatt</i> [21] 2002.	41
4.3	Abhängigkeit des Ausstoßes an Gesamtkohlenstoff a) und der organischen und elementaren Kohlenstoffanteile vom C/O-Verhältnis b) sowie Vergleich der in dieser Arbeit (2003) gewonnenen Resultate mit denen von <i>N. Blatt</i> [21] 2002.	44
4.4	Abhängigkeit der Partikelzusammensetzung vom C/O-Verhältnis des Brenners.	47
4.5	Größenverteilungen ($dN/d\log D_p$) bei den C/O-Verhältnissen 0.29 a), 0.40 b) und 0.50 c).	48
4.6	Innere Partikelstruktur bei den C/O-Verhältnissen 0.29 a) und 0.61 b).	49
4.7	Partikelmorphologie der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel bei dem C/O-Verhältnis 0.45.	50
4.8	Streualbedo in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.	52
4.9	Rückstreuverhältnis in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.	54
4.10	Ängströmexponent der Streuung a) und der Absorption b) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis.	56
4.11	Fotografische Aufnahmen der beladenen Quarzfilter bei den C/O-Verhältnissen 0.29 a), 0.40 b), 0.5 c) und 0.61 d).	58
4.12	Vergleich zweier REM-Aufnahmen bei den C/O-Verhältnissen 0.35 a) und 0.61 b).	59
		85

4.13	Überblick über die spezifischen optischen Eigenschaften der Rußexperimente am NAUA.	62
4.14	Gasspektrum der flüchtigen organischen Substanzen, die bei der Referenzmessung über den HEPA-Filter nicht zurückgehalten wurden.	63
4.15	Spezifische Wirkungsquerschnitte der Extinktion bezogen auf den Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis a) und vom elementaren Kohlenstoffanteil b).	64
4.16	Spezifische Wirkungsquerschnitte der Absorption bezogen auf den Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.	65
4.17	Spezifische Wirkungsquerschnitte der Absorption bezogen auf den elementaren Kohlenstoffanteil in Abhängigkeit vom elementaren Kohlenstoffanteil.	68
4.18	Vergleich des Extinktionsspektrums des Propanbrenners (CAST) bei dem C/O-Verhältnis 0.29 mit denen vom Funkenrußgenerator (PALAS) und vom Dieselmotor (Diesel), die in der Rußkampagne von 1999 [35] gemessen worden waren.	70
4.19	Vergleich zweier Monosphere-Spektren (500 und 800 nm) mit den entsprechenden Modellrechnungen.	72
4.20	REM-Aufnahme der Monospheres mit einer Größe von 1800 nm [37].	73
4.21	Gemittelte scheinbare Streualbeden der Monospheres in Abhängigkeit von der Partikelgröße.	74
4.22	Korrekturfaktor der Gesamtstreuung in Abhängigkeit vom Ängströmxponenten a) und von der Partikelgröße b).	75

6.2 Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Gase (Gasflaschen, Fa. Messer Griesheim) samt Durchflüsse in SLM.	14
2.2	Ablauf des Temperaturprogramms [21].	26
3.1	Experimentenfolge.	30
3.2	Verwendete Glaskügelchen.	31
3.3	Experimentenüberblick.	37
4.1	Getestet Betriebsbedingungen bzw. eingestellte Gasflüsse des Propanbrenners in SLM.	39
4.2	Vergleich der mittlerer Partikeldurchmesser (CMD) in nm zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).	42
4.3	Vergleich der Verteilungsbreite σ_g zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).	43
4.4	Vergleich der Anzahlkonzentration in 10^7 cm^{-3} zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).	43
4.5	Vergleich des Ausstoßes an Gesamtkohlenstoff in mg m^{-3} zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).	45
4.6	Vergleich der organischen und elementaren Kohlenstoffanteile in % vom Gesamtkohlenstoff zwischen 2002 [21] und 2003 (diese Arbeit).	45
4.7	Mittelwerte der organischen und elementaren Kohlenstoffanteile in % von Gesamtkohlenstoff, der in mg m^{-3} angegeben wird.	47
4.8	Optische Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. vom elementaren Kohlenstoffanteil bei der Nephelometerwellenlänge von 450 nm.	66
4.9	Optische Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. vom elementaren Kohlenstoffanteil bei der Nephelometerwellenlänge von 550 nm.	67
4.10	Optische Eigenschaften (Einfachstreueralbedo, Rückstreuverhältnis, spezifischer Extinktions- und Absorptionsquerschnitt bezogen auf den Gesamtkohlenstoff) in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis bzw. vom elementaren Kohlenstoffanteil bei der Nephelometerwellenlänge von 700 nm.	67
4.11	Spezifische Absorptionsquerschnitte in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ bezogen auf den elementaren Kohlenstoffanteil.	69
4.12	Vergleich der optischen Eigenschaften des Propanbrenners (C/O-Verhältnis von 0.29) mit denen aus der Rußkampagne von 1999 [35].	71
4.13	Zusammenstellung der Größenparameter zur Erstellung der Mie-Rechnung.	73
4.14	Zusammenfassung der Korrekturfaktoren im Bezug auf den Ängströmxponenten und der Partikelgröße in nm.	77

7 Literaturverzeichnis

- [1] Chylek, P., Videen, G., Ngo, D., Pinnick, R.G., Klett, J.D., Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosols, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. 8D, 16325-16332, 1995.
- [2] Lavanchy, V.M.H., Gäggeler, H.W., Nyeki, S., Baltensperger, U., Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfrauoch, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, Issue 17, 2759-2769, 1999.
- [3] Ulrich, E., Beckmann, C., Israël, G., The characterization of carbon species in particulate matter by successive thermal desorption, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 21, Suppl. 1, 609-612, 1990.
- [4] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics, From air pollution to climate change*, Wiley, New York, 1998.
- [5] Onischuk, A.A., di Stasio, S., Karasev, V.V., Baklanov, A.M., Makhov, G.A., Vlasenko, A.L., Sadykova, A.R., Shipovalov, A.V., Panifilov, V.N., Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, No. 4, 383-403, 2003.
- [6] Jing, L., Forss, A.M., Bach, Ch., Eggenberger, U., Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselabgasen, *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, Nr. 56, Springer-Verlag, 139-145, 1996.
- [7] Homann, K.-H., Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen, *Angewandte Chemie*, Vol. 110, No. 18, 2572-2590, 1998.
- [8] Degussa AG, Füllstoffe und Pigmente, Geschäftsbereich Anorganische Chemie (Hrsg.), Was ist Ruß?
- [9] Jäger, C., Henning, Th., Schlögl, R., Spillecke, O., Spectral properties of carbon black, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 258, Issue 1-3, 161-179, 1999.
- [10] Bockhorn, H., Soot formation in combustion, Mechanisms and models, *Chemical Physics*, Nr. 59, Springer-Verlag, Heidelberg, 1994.
- [11] Kubach, H., Mayer, K., Spicher, U., Untersuchungen zur Realisierung einer rußarmen Verbrennung bei Benzin-Direkteinspritzung, *Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum*, Förderkennzeichen: PEF 398004, FZKA-BWplus, Karlsruhe, 2001.
- [12] Anderson, T.L., Ogren, J.A., Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 29, Issue 1, 57-69, 1998.
- [13] Wind, L., Szymanski, W.W., Influence of an absorbing core of a particle on aerosol light scattering characteristics, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 31, Suppl. 1, 291-292, 2000.
- [14] Bohren, C.F., Huffmann, D.R., *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, New York, 1998.
- [15] Colbeck, I., Atkinson, B., Johar, Y., The morphology and optical properties of soot produced by different fuels, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 28, No. 5, 715-723, 1997.
- [16] Abteilung Atmosphärische Aerosolforschung (Hrsg.), Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, Poster „Messung der optischen Eigenschaften von Aerosolen“, Juli 1998.
- [17] Chylek, P., Lesins, G.B., Videen, G., Wong, J.G.D., Pinnick, R.G., Ngo, D., Klett, J.D., Black carbon and absorption of solar radiation by clouds, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, No. D18, 23365-23371, 1996.

- [18] Chylek, P., Wong, J., Effect of absorbing aerosols on global radiation budget, *Geophysical Research Letters*, Vol. 22, No. 8, 929-931, 1995.
- [19] VDI 2465 Blatt 2, Messen von Ruß (Immissionen) – Thermografische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, Beuth Verlag, Berlin, 1997.
- [20] Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., Baltensperger, U., Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, No. 10, 1445-1463, 2003.
- [21] Blatt, N., Charakterisierung von Rußaerosolen durch thermische Analysen, Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, 2002.
- [22] Jing, L., Neuer Rußgenerator für Verbrennungsrußteilchen zur Kalibrierung von Partikelmessgeräten, *OFMET*, Vol. 7, No. 2, 2000.
- [23] Jing-CAST-Burner Operation Handbook (Jing-CAST Technology).
- [24] <http://www.sootgenerator.com>, Stand 14.08.03.
- [25] Hinds, W.C., *Aerosol Technology – Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1999.
- [26] TSI-Handbuch, Modell 3071, DMA.
- [27] TSI-Handbuch, Modell 3022 A, CPC.
- [28] Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft (Hrsg.), *FZK-Nachrichten, Atmosphären- und Klimaforschung*, Jahrgang 35, 1-2/ 2003.
- [29] Anderson, T.L., Covert, D.S., Marshal, S.F., Laucks, M.L., Charlson, R.J., Waggoner, A.P., Ogren, J.A., Caldow, R., Holm, R.L., Quant, F.R., Sem, G.J., Wiedensohler, A., Ahlquist, N.A., Bates, T.S., Performance of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter/ backscatter nephelometer, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol. 13, No. 5, 967-986, 1996.
- [30] http://www.cmdl.noaa.gov/aero/net/instrumentation/neph_desc.html, Stand 26.05.03.
- [31] TSI-Handbuch, Model 3550/ 3560 Serie, Integrating Nephelometer.
- [32] Ulrich, E., *Grundlagen der Kohlenstoffanalyse und Betriebsanleitung der Kohlenstoffmessanlage RA 10m*, 2.Auflage, Berlin/ Hamburg, 1995.
- [33] Heintzenberg, J., Charlson, R.J., Design and application of the integrating nephelometer: a review, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol. 13, No. 5, 987-1000, 1996.
- [34] Calvert, J.G., Pitts, J.N. Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1966.
- [35] Schnaiter, M., Horvath, H., Naumann, K.-H., Saathoff, H., Schöck, O.W., UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, No. 10, 1421-1444, 2003.
- [36] Palik, E.D., *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, Orlando Florida, 1985.
- [37] Astrophysikalisches Institut und Universitätssternwarte, Friedrich-Schiller Universität in Jena.
- [38] Papula, L., *Mathematik für Chemiker, Ein Lehrbuch für Studenten der Chemie und anderen Naturwissenschaften*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1991.
- [39] Doerffel, K., *Statistik in der analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1990.

Danksagung

Jetzt ist der Augenblick gekommen, um all denjenigen zu danken, ohne die ich nie so weit gekommen wäre und die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Bronder vermittelte mir die Stelle am Institut und betreute mich während der ganzen Zeit. Durch seine objektive Sicht erinnerte er mich immer an den roten Faden. Auch nahm er mir zum Teil meine Angst vorm Schreiben.

Prof. Dr. Schurath ermöglichte es mir, am IMK-AAF meine Diplomarbeit zu schreiben und erklärte sich bereit, als Korreferent zu fungieren. Er war ein hilfreicher Diskussionspartner und verhalf mir, einen Einblick in die Forschungsarbeiten des IMK-AAF zu bekommen.

Martin Schnaiter, mein Betreuer, war trotz familiärer Verpflichtungen immer für mich da und bemühte sich sehr, mir bei Problemen zu helfen. Und ich hoffe, dass mir Michaela verzeiht, dass ich öfters mal zuhause angerufen habe, wenn es technische Schwierigkeiten gab.

Claudia Linke zeigte mir die Funktionsweise des SMPS-Gerätes, unterstützte mich in der Anlaufphase der NAUA-Experimente und war mir überhaupt eine große Stütze.

Betty Kranz wies mich nicht nur in die Bedienung des Thermographen ein, sondern holte mich immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurück. Als „Mutter der Nation“ kümmerte sie sich sehr liebevoll um mich und ich sah in ihr eine sehr wichtige Gesprächspartnerin, da ich mit ihr über alles reden konnte.

Harald Saathoff unterstützte mich in der Anfangsphase und stand mir während der ganzen Zeit mit Rat und Tat zur Seite.

Ich hoffe, dass Rita Roselieb ihren „Grinsekeks“ nicht vergessen wird und den Sprung nach vorne schafft.

Olaf Stetzer („Origin-Helpline“), Robert Wagner und Simone Büttner halfen mir bei Softwareproblemen und waren immer bemüht, zu meiner Aufmunterung beizutragen.

Es wundert mich immer noch, dass Rainer Buschbacher mich als Zimmernachbarin ertragen hat. Die Gespräche während den Arbeitszeiten werde ich ziemlich vermissen. Bei handwerklichen Problemen jeglicher Art fand ich bei ihm immer eine helfende Hand.

Neben Rainer konnte ich bei handwerklichen Problemen auf Georg Scheurig zählen, der einen imposanten T-Shirt-Geschmack besitzt. Außerdem führte er die REM-Aufnahmen durch.

Herr Koyro gelang es immer wieder meine Computerprobleme zu lösen und erweiterte mein Wissen in Punkto PC-Anwendungen. Auch werde ich mir seinen Satz: „Jeder PC ist nur so intelligent, wie die Person die davor sitzt.“ zu Herzen nehmen, wenn ich mal wieder mit dem Computer Ärger haben sollte.

Steffen Vogt („Einem Ingenieur ist nichts zu schwer“) verhalf mir durch seine AUTOCAD-Erfahrungen zur Lösung meiner grafischen Probleme.

Thomas Chudy, Khaled Megahed, Helmut Bunz, Ottmar Möhler, Karl-Heinz Naumann und Werner Schöck möchte ich für die schönen Gespräche und Diskussionen danken, die mir die Zeit am Institut um so mehr verschönerten.

Den Externen Cornelia Jäger und Gabriele Born möchte ich ein ganz großes Dankeschön aussprechen, dass sie zu ihrer anderen Arbeit bereit waren, meine TEM- und HRTEM-Proben zu untersuchen.

Da Stephan Weinbruch dem Institut den TEM-Impaktor zur Verfügung gestellt hatte, war es mir überhaupt möglich gewesen, die TEM- und HRTEM-Proben zu ziehen.

Aber am wichtigsten war die Unterstützung von zuhause:

Meine Eltern speziell meine Mutter hatten mich immer ermutigt und mich angespornt, „am Ball zu bleiben“.

Meine Freunde, die meine Diplomarbeit als Lebenswerk ansahen, glaubten an mich und meine Fähigkeiten. Außerdem trugen sie gerade in der Endphase dazu bei, auf andere Gedanken zu kommen.

Auch wenn mein Freund Dirk hier als letztes genannt wird, ist er doch die Person, dank der ich meine Krisen während der Diplomarbeit überstanden habe, denn egal was auch kam, er war immer für mich da.