

Messverfahren zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in Umweltaerosolen

von der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Lars Hillemann

geboren am 21.01.1978

in Erlabrunn

Dresden 2013

Tag der Einreichung: 09.11.2012

Tag der Verteidigung: 02.07.2013

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klöden
Prof. Dr.-Ing. C. Helsper

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Weise

Vorwort

Während meiner Forschungstätigkeit in der Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik des Instituts für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Dresden konnte ich eine Reihe interessanter und anregender Projekte bearbeiten, die sich mit der Detektion, Quantifizierung und Eigenschaftsbestimmung luftgetragener Partikel beschäftigten. Eine der spannendsten Aufgaben, die Entwicklung eines Messgerätes zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in Umweltaerosolen, ergab sich aus der Kooperation mit der Topas GmbH. Die Ergebnisse dieser Entwicklung bilden den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Klöden und Herrn Prof. Helsper danke ich für die fachlichen Hinweise während der Anfertigung der Dissertation und deren Begutachtung.

Den Kollegen der Topas GmbH, Herrn Dr. Rudolph und Herrn Zschoppe, gilt mein Dank für die finanzielle und materielle Unterstützung der Geräteentwicklung sowie für die kompetente Hilfe und die kritischen Anregungen.

Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil am Erfolg der Arbeit hat das angenehme und kreative Arbeitsklima der Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. Stintz für die unermüdliche Akquise und Organisation von Forschungsprojekten, Herrn Dr. Babick für die stets kompetente Beantwortung meiner Fragen sowie Frau Hansel für die geduldige Betreuung unserer Arbeitsgruppe.

Gewisse Bücher scheinen geschrieben zu sein, nicht damit man daraus lerne, sondern damit man wisse, dass der Verfasser etwas gewusst hat.

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Inhaltsverzeichnis	iii
Symbolverzeichnis	vii
1 Einführung	1
1.1 Quantifizierung von Umweltaerosolen	1
1.2 Ziel der Arbeit	3
2 Stand der Technik	5
2.1 Bestimmung der Anzahlkonzentration in Aerosolen	5
2.1.1 Kondensationskernzähler (CPC)	5
2.1.2 Aerosolelektrometer	6
2.2 Elektrische Aufladung von Partikeln	7
2.2.1 Begriffsbestimmung	7
2.2.2 Mechanismen der Partikelaufladung	8
2.2.3 Ionengenerierung	10
2.2.4 Bauarten von Diffusionsaufladern	12
2.2.5 Partikelgenerierung im Koronabereich	13
2.2.6 Modellierung der unipolaren Diffusionsaufladung	14
2.3 Mobilitätsklassierung von Aerosolen	16
2.3.1 Bauarten von elektrostatischen Klassierern	16
2.3.2 Übertragungsverhalten des differentiellen Mobilitätsanalysators	18
2.4 Aerosolmobilitätsspektrometer	20
2.4.1 Funktionsprinzip	20
2.4.2 Sequentielle Aerosolmobilitätsspektrometer	23

2.4.3	Parallele Aerosolmobilitätsspektrometer	24
2.5	Regularisierungsverfahren zur Dateninversion	24
2.5.1	Problemstellung	24
2.5.2	Abgebrochene Singulärwertzerlegung	26
2.5.3	Tichonov-Regularisierung	27
2.6	Zusammenfassung des Entwicklungsbedarfs	28
3	Materialien und experimentelle Methoden	31
3.1	Verwendete Geräte	31
3.1.1	Aerosolmobilitätsspektrometer UFPM	31
3.1.2	Kondensationskernzähler CPC	31
3.1.3	Aerosolmobilitätsspektrometer SMPS	32
3.1.4	Aerosolektrometer AEM	32
3.1.5	Aerosolneutralisierer	32
3.1.6	Sonstige Messgeräte	32
3.2	Generierung von Prüfaerosolen	33
3.2.1	Begriffsbestimmung	33
3.2.2	Generierung von polydispersen Prüfaerosolen	33
3.2.3	Generierung von monodispersen Prüfaerosolen	34
3.3	Evaluierung von Konzentrationsmessverfahren	36
3.3.1	Vergleichsmessung mit Prüfaerosolen	36
3.3.2	Vergleichsmessung mit Umweltaerosolen	36
3.4	Quantifizierung des Ladungszustandes von Aerosolen	37
3.4.1	Mittlere Ladungsanzahl	37
3.4.2	Ladungsverteilung	38
3.5	Messung der Penetration von Komponenten	39
4	Beschreibung des entwickelten Aerosolmobilitätsspektrometers	41
4.1	Aufbau und Funktionsweise	41
4.2	Komponenten	43
4.2.1	Korona-Strahlaufloader	43
4.2.2	Elektrostatischer Klassierer	45
4.2.3	Aerosolektrometer	45
4.3	Arbeitsbereich	46

4.3.1	Partikelgröße / Auslegung der Volumenströme	46
4.3.2	Konzentration	50
4.4	Probenaufbereitung	51
4.5	Sensormodell	53
4.6	Ladungsverteilung des Korona-Strahlaufaders	56
4.6.1	Messung der Ladungsverteilung	56
4.6.2	Modell zur Berechnung der Ladungsverteilung	58
4.6.3	Modellparametrierung	59
4.7	Bestimmung der Kernmatrix	63
4.7.1	Messung der Kernmatrix	63
4.7.2	Präkonditionierung der Kernmatrix	66
4.7.3	Berechnung der Kernmatrix aus der Ladungsverteilung	69
4.8	Dateninversion	72
4.8.1	Analyse der Kernmatrix	72
4.8.2	Auswahl des Inversionsverfahrens	72
4.8.3	Anwendung der Tichonov-Regularisierung	74
4.8.4	Diskretisierung	75
4.8.5	Festlegung des Regularisierungsparameters	78
5	Vergleichsmessungen zum Referenzsystem	81
5.1	Zielstellung	81
5.2	Versuchsparameter	82
5.3	Vergleichsmessungen mit monodispersen Prüfaerosolen	83
5.4	Vergleichsmessungen mit polydispersen Prüfaerosolen	87
5.5	Vergleichsmessungen mit Umweltaerosol	89
5.6	Anwendung der präkonditionierten Kernmatrix	94
5.7	Variation des Partikelmaterials	95
5.8	Variation von Druck und Temperatur	99
5.8.1	Variation des Drucks	99
5.8.2	Variation der Temperatur	100
5.8.3	Korrektur des Einflusses von Druck und Temperatur	101
5.9	Diskussion der Ergebnisse	106
6	Zusammenfassung	109

7 Ausblick	111
Literaturverzeichnis	113
Abbildungsverzeichnis	123
Tabellenverzeichnis	129
A Technische Daten der verwendeten Geräte	131
B Diskretisierung	135
C Klassierspannungen zur Rohdatenaufnahme	137
D Einfluss von Druck und Temperatur auf den Aerosolvolumenstrom	139
E Verwendete Prüfaerosole	141
E.1 Monodisperse Prüfaerosole	141
E.2 Polydisperse Prüfaerosole	146
E.3 Monodisperse Prüfaerosole variierender Partikelmaterialien	147
E.4 Monodisperse Prüfaerosole zur Messung der Ladungsverteilung	150
F Vergleich der Ladungsverteilung aus Messung und Modellrechnung	151
G Gemessene Kernmatrix	155
H Grenzen der internen Partikelgrößenklassen	157
I Abschätzung des Regularisierungsparameters	159

Symbolverzeichnis

verwendete Einheiten

Lateinische Buchstaben

a	Korrekturfaktoren	-
b	Anpassungsparameter	-
c	Anzahlgrößenverteilung $c(d) = q_0(d) \cdot C_{ges}$	$1/(\text{cm}^3 \text{nm})$
c_{n_e}	Anzahlgrößenverteilung aller Partikel mit n_e Ladungen	$1/(\text{cm}^3 \text{nm})$
\mathbf{C}	Vektor von Partikelanzahlkonzentrationen	$1/\text{cm}^3$
\mathbf{CM}	Matrix aus mehreren \mathbf{C}	$1/\text{cm}^3$
C_{ges}	Gesamtpartikelanzahlkonzentration	$1/\text{cm}^3$
C_c	Cunningham-Korrekturfaktor	-
C_{Ion}	Anzahlkonzentration von Ionen	$1/\text{m}^3$
d	Partikeldurchmesser	nm
\mathbf{d}	Vektor der Mitten der internen Partikelgrößenklassen des UFPM	nm
$\check{\mathbf{d}}$	Vektor der Untergrenzen der internen Partikelgrößenklassen des UFPM	nm
$\hat{\mathbf{d}}$	Vektor der Obergrenzen der internen Partikelgrößenklassen des UFPM	nm
$\Delta \mathbf{d}$	Vektor der Breiten der internen Partikelgrößenklassen des UFPM	nm
D	Diffusionskoeffizient von Partikeln	m^2/s
D_{Ion}	Diffusionskoeffizient von Ionen	m^2/s
E	elektrische Feldstärke	V/m
E_1	elektrische Feldstärke an der Zentralelektrode des DMA	V/m
f_t	Ladungsverteilung	-
f	Ladungsverteilung f_t nach definierter Aufladedauer	-
\mathbf{f}	Mittelwerte von $f(d, n_e)$ für \mathbf{d} und \mathbf{n}_e	-
h	Kollisionsparameter	m
I	elektrische Stromstärke (Aerosolelektrometer)	aA

I	Vektor von elektrischen Stromstärken	aA
IM	Matrix aus mehreren I	aA
<i>K</i>	Kernfunktion	aA cm ³
K	Kernmatrix	aA cm ³
<i>Kn</i>	Knudsen-Zahl	-
<i>K₁</i>	Parameter der Transferfunktion des DMA	m ³ /s
<i>L</i>	effektive Länge des DMA	cm
<i>l_{char}</i>	charakteristische Abmessung	mm
L_{Reg}	Regularisierungsoperator	aA cm ³
<i>L_{Rohr}</i>	Länge eines verlustäquivalenten Rohres	mm
<i>m_{Ion}</i>	Masse von Ionen	ng
<i>m_{Luft}</i>	Masse von Luftmolekülen	ng
<i>n</i>	Partikelanzahl	-
<i>n_{n_e}</i>	Anzahl an Partikeln mit der Ladungszahl <i>n_e</i>	-
<i>n_e</i>	Ladungszahl	-
n_e	Vektor von Ladungszahlen	-
\bar{n}_e	mittlere Ladungszahl	-
\dot{n}	Partikelanzahlstrom	1/s
\dot{n}_{Ion,n_e}	Ionenanzahlstrom	1/s
<i>n_C</i>	Anzahl der internen Partikelgrößenklassen	-
<i>n_D</i>	Anzahl der Datensätze	-
<i>n_S</i>	Anzahl der Singulärwerte	-
<i>n_U</i>	Anzahl der Stufen der Klassierspannung	-
<i>p</i>	Druck	Pa
<i>P</i>	Penetration	-
P	Mittelwerte von $P(d)$ für d	-
Δp	Druckverlust	Pa
<i>Q</i>	Volumenstrom	L/min
<i>q₀</i>	Anzahlverteilungsdichte der Partikelgrößenverteilung	1/μm
<i>q_{0log}</i>	Anzahlverteilungsdichte für log. Abszisse	-
<i>r</i>	Abstand zwischen Ion und Partikel	m
<i>R₁</i>	Durchmesser der Zentralelektrode des DMA	cm
<i>R₂</i>	Durchmesser der Außenelektrode des DMA	cm

Re	Reynolds-Zahl	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Klassierspannung des DMA	V
\mathbf{U}	Vektor von Klassierspannungen	V
V_{KSA}	Volumen der Mischkammer des Korona-Strahlaufaders	m ³
w	Geschwindigkeit	m/s
w_{Ion}	mittlere thermische Geschwindigkeit von Ionen	m/s
Z	elektrische Mobilität von Partikeln	cm ² /(Vs)
ΔZ	Breite der Transferfunktion des DMA	cm ² /(Vs)
Z_{Ion}	elektrische Mobilität von Ionen	cm ² /(Vs)
\tilde{Z}	charakteristische Mobilität des DMA	cm ² /(Vs)
Griechische Buchstaben		
α	Regularisierungsparameter	-
β_{n_e}	Kombinationskoeffizienten zwischen Ion und Partikel	m ³ /s
β_Q	Teilungsverhältnis des Volumenstroms	-
δ	Radius der Grenzschicht eines Partikels	m
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	As/(Vm)
ϵ	dielektrische Leitfähigkeit	As/(Vm)
ϵ_{korr}	Korrekturfaktor	-
η	dynamische Viskosität des Gases	Pa s
η_C	Zählwirkungsgrad	-
γ	Kollisionswahrscheinlichkeit	-
λ_{Ion}	mittlere freie Weglänge von Ionen	nm
λ	mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen	nm
μ	Depositionsparameter	-
ν	Variationskoeffizient	-
Ω	Transferfunktion des DMA	-
$\mathbf{\Omega}$	Mittelwerte von $\Omega(Z(d, n_e), U)$ für \mathbf{d} , n_e und \mathbf{U}	-
Ω_{Reg}	Regularisierungsfunktion	aA
ϕ_{n_e}	potentielle Energie eines Ions im elektrischen Feld	J
ρ	Fluidichte	kg/m ³
τ	mittlere Verweilzeit	s

ξ Dichtefunktion der Verweilzeitverteilung 1/s

Indizes

* unter Standardbedingungen (101325 Pa, 293.15 K)

A Zweig A der KRK-Ersatzschaltung

Ae den Aerosolvolumenstromeingang des DMA und des Aufladers betreffend

amb die Umgebungsluft betreffend

aus Ausgang

B Zweig B der KRK-Ersatzschaltung

e den Abluftausgang des DMA betreffend

ein Eingang

ideal verlustfrei

K den Koronazweig des Korona-Strahlaufaders betreffend

krit kritisch

s den Probenausgang des DMA betreffend

Sh den Schleierlufteingang des DMA betreffend

Verlust verlustbedingt

Konstanten

e Elementarladung ($1.602177 \cdot 10^{-19}$ C)

k Boltzmann-Konstante ($1.3806 \cdot 10^{-23}$ J/K)

S Sutherland-Konstante (110 K)

Abkürzungen

AEM Aerosolelektrometer

CPC Kondensationskernzähler, engl.: Condensation Particle Counter

DMA Differentieller Mobilitätsanalysator

EAD Elektrischer Aerosoldetektor, engl.: Electrical Aerosol Detector

KRK Kontinuierlicher Rührkesselreaktor

KSA Korona-Strahlaufader

SMPS Scanning Mobility Particle Sizer

TSVD Abgebrochene Singulärwertzerlegung

UFPM Ultrafine Particle Monitor

Matrizen und vektorielle Größen sind im Druck **halbfett** dargestellt.

1 Einführung

1.1 Quantifizierung von Umweltaerosolen

Aerosole sind gasförmige Dispersionen, deren disperse Phase von festen oder flüssigen Partikeln gebildet wird. Bedeutendster Vertreter dieser Stoffgruppe ist die Umgebungsluft, welche neben Gasen feste und flüssige Partikel enthält. Die Zusammensetzung und die Größe der Partikel eines Umweltaerosols variieren in Abhängigkeit der Quellen. Von den natürlichen Partikelquellen sind Seesalzemissionen der Ozeane, Bodenerosion, Vulkanismus und die Verbrennung von Biomasse bedeutsam. Anthropogene Quellen sind Industrieprozesse, Abrieb im Straßenverkehr und Abgase aus Straßenverkehr, Kraftwerken und Haushalten. Hinzu kommen aus der Gasphase gebildete Partikel [1]. Der Schwerpunkt der anthropogenen Quellen liegt auf den Verbrennungsprozessen einschließlich der Emissionen von Verbrennungsmotoren [2, 3]. Umweltaerosole im urbanen Hintergrund enthalten daher im Wesentlichen organischen und elementaren Kohlenstoff sowie Salze (Nitrate, Sulfate) und Metalle [1].

Die Angabe der Konzentration von Partikeln in der Umgebungsluft erfolgt in verschiedenen Fraktionen der Partikelgröße. Gesamtstaub umfasst alle festen Partikel in der Luft. Dessen Fraktion der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $10\ \mu\text{m}$ wird als Feinstaub oder PM10 (Particulate Matter) bezeichnet. Daneben wird noch die Fraktion mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $2.5\ \mu\text{m}$ (PM2.5) verwendet. Die Fraktion der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $100\ \text{nm}$ wird schließlich als ultrafeine Partikel bezeichnet.

Je nach Partikelgröße und Zusammensetzung zeigen Umweltaerosole unterschiedliche Wirkungen auf die menschliche Gesundheit. Epidemiologische Studien zeigen einen Zusammenhang zwischen der Feinstaubbelastung und der Mortalität sowie der Häufigkeit von Erkrankungen der Herzgefäße und der Atemwege [4, 5]. Diese Korrelation ist besonders ausgeprägt, wenn die

Feinstaubbelastung aus dem Straßenverkehr stammt [6]. Dabei ist die Korrelation zu PM_{2.5} stärker als zu PM₁₀ [7, 8]. Dies legt die Vermutung nahe, dass insbesondere ultrafeine Partikel verantwortlich für die negative Wirkung von Umweltaerosolen auf die menschliche Gesundheit sind [9]. Die Mechanismen dieser Wirkungen sind noch nicht vollständig verstanden, die Größenabhängigkeit ist aber höchstwahrscheinlich auf die unterschiedliche Eindringtiefe von luftgetragenen Partikeln in die Lunge zurückzuführen. Während Partikel mit einer Größe von über 1 μm im oberen Atemtrakt abgeschieden werden, gelangen ultrafeine Partikel bis in die Alveolen der Lunge [10]. Ultrafeine Partikel liefern aufgrund ihrer geringen Masse nur einen geringen Beitrag zur Konzentration PM₁₀ und sind nicht separat gravimetrisch erfassbar. Sie werden besser durch eine andere Messgröße wie zum Beispiel die Anzahlkonzentration repräsentiert. Dies erklärt die Feststellung, dass bei Atemwegserkrankungen die negative Wirkung von Partikeln auf den Organismus stärker mit der Anzahl als mit der Masse der eingeatmeten Partikel korreliert [11–13].

Aufgrund der von erhöhten Partikelkonzentrationen in der Umgebungsluft ausgehenden Gesundheitsgefährdung der Bevölkerung wird die Umweltaerosolkonzentration parallel zur Konzentration anderer gasförmiger Luftschadstoffe in der Umgebungsluft erfasst. Zu diesem Zweck existiert ein Netz von über 400 Umweltmessstationen in Deutschland [1]. Aus der historischen Entwicklung sowie aufgrund der physikalischen Rückführbarkeit der Messgröße Masse wird in diesen Umweltmessstationen die Massekonzentration PM₁₀ des Umgebungsaerosols gravimetrisch erfasst. Dazu werden aus dem Aerosol mittels Trägheitsabscheidung Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von mehr als 10 μm abgetrennt. Die verbleibende Partikelmenge wird auf einem Faserfilter abgeschieden und durch Wägung quantifiziert. Verfahrensbedingt wird das Messergebnis von großen und damit massereichen Partikeln größer als 1 μm dominiert. In einigen Umweltmessstationen erprobt man daher die Einsetzbarkeit anzahlbewertender Messverfahren zur Erfassung der Partikelanzahlkonzentration in ausgewählten Größenklassen. Der zu erfassende Partikelgrößenbereich von wenigen Nanometern bis zu 1 μm engt dabei die Menge der anwendbaren Messprinzipien stark ein. Optische Methoden besitzen aufgrund der mit abnehmender Partikelgröße stark abnehmenden Streulichtintensität der Partikel eine untere Erfassungsgrenze von ca. 60 nm [14–17]. Methoden, die auf der Größenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Partikeln basieren, sind nicht sensitiv für Partikelgrößen oberhalb von etwa 200 nm [18–21].

In der Aerosolmesstechnik dient die elektrische Mobilität, also die Wanderungsgeschwindigkeit

keit von Partikeln im elektrischen Feld bezogen auf die Stärke des Feldes, als Messgröße zur Größenbestimmung von submikronen Aerosolen. Diese **Aerosolmobilitätsspektrometer** bestehen aus einem Auflader zur elektrischen Aufladung der Aerosolpartikel, einem elektrostatischen Klassierer zur Fraktionierung des Aerosols und einem nachgeschalteten Messgerät zur Konzentrationsbestimmung des fraktionierten Aerosols. Derzeit verfügbare Aerosolmobilitätsspektrometer sind allerdings nicht in Umweltmessstationen einsetzbar. Einerseits emittiert der als Partikeldetektor genutzte Kondensationskernzähler (CPC) organische Kohlenwasserstoffe, deren Konzentration in einigen Umweltmessstationen quantifiziert wird. Andererseits vermindert das im Auflader enthaltene Radionuklid aufgrund der Genehmigungspflicht des Transports die flexible Anwendung der Geräte. Aerosolmobilitätsspektrometer ohne radionuklidbasierten Auflader und ohne CPC sind derzeit nur für die zeitlich hochaufgelöste Aerosolquantifizierung verfügbar. Diese Systeme sind aber durch die parallele Anordnung mehrerer Aerosolelektrometer (AEM) sehr aufwendig und nicht zuletzt aus ökonomischen Gründen in Umweltmessnetzen nicht in großer Stückzahl einsetzbar. Das Fehlen geeigneter Aerosolmobilitätsspektrometer verhindert daher bis dato die flächendeckende Messung der Partikelanzahlkonzentration in Umweltmessnetzen.

1.2 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschreibt ein Aerosolmobilitätsspektrometer zur Quantifizierung von Partikeln in Umweltaerosolen. Das Aerosolmobilitätsspektrometer entspricht den Anforderungen an den Einsatz in Umweltmessnetzen, da es ohne einen CPC zur Partikeldetektion und ohne radionuklidbasierten Auflader zur elektrischen Aufladung der Partikel arbeitet. Die entsprechenden Funktionen werden durch ein Aerosolelektrometer bzw. durch einen Korona-Strahlaulader (KSA) übernommen.

Das Aerosolmobilitätsspektrometer erfüllt den Wunsch von Seiten der Umweltmessnetzbetreiber nach Erfassung der Partikelanzahlkonzentration in sechs Partikelgrößenklassen zwischen 20 und 720 nm. Es ermöglicht vier Messungen pro Stunde und misst die Anzahlkonzentration von 10^3 bis 10^6 cm^{-3} . Die Abweichung zum Referenzverfahren beträgt weniger als 20 % und ermöglicht die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Messverfahren.

Die Arbeit enthält die Lösung aller Teilaufgaben, welche zur Umsetzung des Gerätekonzepts in ein funktionierendes Messgerät zu bearbeiten waren. Zunächst wird geprüft, ob mit einem

Aerosolmobilitätsspektrometer, das einen Korona-Strahlaflader zur Partikelaufladung und ein Aerosolelektrometer zur Partikeldetektion nutzt, das Spektrum der elektrischen Mobilität von submikronen Aerosolen messbar ist und wie die Betriebsparameter zur Einstellung des angestrebten Messbereiches zu wählen sind. Das Sensormodell liefert die Struktur des Inversionsproblems als lineares Gleichungssystem, dessen Koeffizienten in einer Kernmatrix hinterlegt sind. Ein Verfahren zur Bestimmung dieser Kernmatrix und dessen praktische Anwendung werden vorgestellt. Zur Bestimmung der Abweichung der mit dem entwickelten Aerosolmobilitätsspektrometer bestimmten Anzahlkonzentration zu einem Referenzverfahren werden die Ergebnisse von Vergleichsmessungen mit Prüfaerosolen gezeigt. Den Nachweis der praktischen Eignung für die Quantifizierung von Umweltaerosolen liefern die Ergebnisse einer Vergleichsmessung mit Umweltaerosolen.

Die Realisierung des Aerosolmobilitätsspektrometers erfolgte in Kooperation mit einer Herstellerfirma von Aerosolmesstechnik. Diese übernahm die praktische Umsetzung des entworfenen Gerätekonzepts in einen Prototypen, welcher für die experimentellen Arbeiten genutzt wurde. Im Interesse des Herstellers sollten kommerziell verfügbare Komponenten genutzt und deren Bereiche der Betriebsparameter eingehalten werden.

2 Stand der Technik

2.1 Bestimmung der Anzahlkonzentration in Aerosolen

2.1.1 Kondensationskernzähler (CPC)

Ein CPC dient zur Messung der Partikelanzahlkonzentration in Aerosolen. Grundprinzip dieses Verfahrens ist die Vergrößerung der Partikel durch heterogene Kondensation von Flüssigkeit an den Partikeln in einer übersättigten Atmosphäre und die anschließende Detektion der Tröpfchen mit einem Zählverfahren. Die untere Grenze des Arbeitsbereiches eines CPC wird durch den Kelvin-Effekt definiert. Dieser Effekt bezeichnet die notwendige Veränderung des Dampfdrucks an einer gekrümmten Fläche zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Dampf- und Flüssigphase. In der praktischen Anwendung sind Übersättigungsverhältnisse von 2 bis 4 möglich, was einer unteren Detektionsgrenze von ca. 2 nm entspricht. Höhere Übersättigungsverhältnisse sind nicht anwendbar, da dann homogene Kondensation auftreten kann. Die Größe der generierten Tröpfchen liegt bei 5 bis 15 μm . Als Betriebsstoff zur Generierung des Dampfes wird Butanol oder Wasser genutzt. Bei der Detektion von Partikelmaterialien, die im verwendeten Betriebsfluid löslich sind, ist die Erniedrigung des Gleichgewichtsdampfdrucks über der Phasengrenzfläche der Lösung zu beachten. In der praktischen Anwendung bedeutet das eine Abhängigkeit der unteren Detektionsgrenze des CPC vom Material der analysierten Partikel [10, 22].

Kontinuierlich arbeitende CPC basieren auf der sequentiellen Sättigung und Kühlung eines Gasstroms. Dabei existieren zwei verschiedene Strategien zur Sättigung des Gases. Zur Anwendung im Laborbereich ist der sog. Conductive-Cooling-Type-CPC weit verbreitet. Diese Systeme leiten das Aerosol direkt über ein beheiztes Flüssigkeitsbad in einer Sättigungskammer und detektieren die Partikel nach der Abkühlung des Gasstroms in einer Kondensationsröhre. Die Partikeldetektion kann dabei anhand einer Transmissionsmessung [23] oder durch Auswertung

der Einzelimpulse erfolgen [24,25]. Infolge der langen Wegstrecke durch die Sättigungskammer treten bei dieser CPC-Bauart besonders im Feinpartikelbereich Diffusionswandverluste auf. Für spezielle Anwendungen im Bereich der Atmosphärenmessung findet daher der Mixing-Type-CPC Anwendung. Hier wird zur Übersättigung des Aerosols ein Teil des angesaugten Gassstroms gefiltert, separat aufgeheizt und gesättigt. Unmittelbar vor der Kondensationsröhre wird dieser Volumenstrom mit dem Aerosol gemischt. Der Aerosolvolumenstrom kann daher auf einem kürzeren Weg zum Detektor transportiert werden, was die Verluste minimiert [26].

Die untere Grenze des Arbeitsbereiches eines CPC hinsichtlich der Partikelgröße liegt je nach Gerätetyp bei 2 bis 10 nm. Eine definierte Obergrenze existiert nicht, allerdings bedingen Sedimentationsverluste eine praktische Einsatzgrenze im Bereich von ca. 3 μm . Im Konzentrationsbereich begrenzt der Koinzidenzfehler die maximal detektierbare Anzahlkonzentration. Je nach Gerätekonfiguration liegt diese Obergrenze bei 1000 bis 50000 cm^{-3} . Die untere Konzentrationsgrenze wird durch das Detektoreigenrauschen definiert und liegt bei modernen Geräten bei weniger als 10^{-5}cm^{-3} .

In einer Vergleichsmessung zwischen drei Gerätetypen von CPC, welche die Vorgängergeneration der in dieser Arbeit verwendeten Geräte darstellen, liefern die Geräte für Partikelgrößen oberhalb von 20 nm Anzahlkonzentrationen, welche bei 90 bis 110 % von denen des als Referenz genutzten Aerosolelektrometers liegen [27].

2.1.2 Aerosolelektrometer

Faraday-Cup-Aerosolelektrometer dienen zur Quantifizierung elektrisch geladener Aerosole. Sie bestehen aus einem elektrisch nicht leitenden Faserfilter, welcher sich innerhalb einer als Faradayschen Käfig dienenden Metallhülse befindet. Das Aerosol wird durch das Filtermaterial geleitet, wodurch die Partikel im Filtermaterial abgeschieden werden. Aufgrund der elektrischen Isolationseigenschaften sind diese Ladungen ortsgebunden und für eine Strommessung zunächst nicht zugänglich. Der Verschiebungsfluss des elektrischen Feldes zwischen den Partikeln und dem Bezugspotential führt jedoch zu einer Influenz im umgebenden Leitermaterial des Faradayschen Käfigs. Diese Ladungstrennung erzeugt ein elektrisches Feld zwischen den in Richtung des äußeren Randes des Käfigs geschobenen, zur Ladung des Partikels gleichsinigen Ladungen und dem Bezugspotential. Eine hochohmige Erdung des Faradayschen Käfigs ermöglicht die Messung von zu- bzw. abfließenden Ladungsmengen, die mit den in den Filter

eingelagerten partikelgebundenen Ladungsmengen übereinstimmen. Die minimal detektierbare Konzentration wird durch das Rauschen der Aerosolelektrometerstromstärke begrenzt. Bei derzeit üblichen Geräten liegt dieser Wert bei $2 \cdot 10^{-15}$ A, was bei einem einfach geladenen Aerosol mit einem Volumenstrom von 5L/min einer Anzahlkonzentration von 150 cm^{-3} entspricht. Da freie Ionen im Trägergas des Aerosols ebenfalls ein Stromsignal erzeugen, darf das zu vermessende Aerosol keine Ionen enthalten.

Zum Rückschluss von der gemessenen elektrischen Stromstärke auf die Partikelanzahl muss der Ladungszustand der Partikel bekannt sein. Aus der Stromstärke I ergibt sich anhand der Elementarladung e und der mittleren Ladungsanzahl \bar{n}_e der Partikelanzahlstrom \dot{n} zu:

$$\dot{n} = \frac{I}{\bar{n}_e e} \quad (2.1)$$

In den folgenden Abschnitten soll diese Messmethode als Aerosolelektrometer bezeichnet werden.

2.2 Elektrische Aufladung von Partikeln

2.2.1 Begriffsbestimmung

Die **Ladungsverteilung** eines Aerosols $f(d, n_e)$ gibt für ein Partikel der Größe d die Wahrscheinlichkeit an, eine Anzahl n_e Ladungsträger zu besitzen. Für hinreichend große Partikelanzahlen kann mit der Ladungsverteilung die in Gleichung 2.2 angegebene Anzahlkonzentration $c_{n_e}(d, n_e)$ von Partikeln mit n_e Ladungen an der Gesamtanzahlkonzentration $c(d)$ einer Partikelgröße d bestimmt werden.

$$f(d, n_e) = \frac{c_{n_e}(d, n_e)}{c(d)} \quad (2.2)$$

Die Messung der Ladungsverteilung am Auslass eines Aufladers liefert die **externe Ladungsverteilung**. Davon unterscheidet sich die **intrinsische Ladungsverteilung**, welche den Ladungszustand des Aerosols direkt am Ort der Aufladung ohne Berücksichtigung von Partikelverlusten beschreibt. Die intrinsische Ladungsverteilung ist aufgrund der Partikelverluste messtechnisch nicht zugänglich [28].

Die **mittlere Ladungsanzahl** $\bar{n}_e(d)$ der Partikel der Größe d ist der Erwartungswert der Ladungsanzahl n_e und wird bestimmt aus der Ladungsverteilung $f(d, n_e)$:

$$\bar{n}_e(d) = \sum_{n_e=0}^{\infty} n_e f(d, n_e) \quad (2.3)$$

Die Partikelverluste im Auflader werden durch die **Penetration** $P^*(d)$ beschrieben, die sich aus den Partikelanzahlkonzentrationen am Einlass $c_{ein}^*(d)$ bzw. Auslass $c_{aus}^*(d)$ ergibt:

$$P^*(d) = \frac{\dot{n}_{aus}(d)}{\dot{n}_{ein}(d)} = \frac{c_{aus}^*(d)}{c_{ein}^*(d)} \quad (2.4)$$

2.2.2 Mechanismen der Partikelaufladung

In der technischen Anwendung existieren mehrere Verfahren zur elektrischen Aufladung von Partikeln. Die praktisch nutzbaren Verfahren zur definierten Aufladung von Aerosolen basieren auf der Anlagerung von luftgetragenen Ladungsträgern (Ionen) an die Partikeloberfläche. Der Polaritätscharakter der Atmosphäre bestimmt die dabei entstehende Ladungsverteilung. Eine bipolare Ionenatmosphäre führt zu einem bipolar geladenen Aerosol. Eine unipolare Ionenatmosphäre führt nur dann zu einer entsprechend unipolaren Ladungsverteilung, wenn Ionenkonzentration und Verweildauer hinreichend groß sind.

Luftgetragene Ionen unterliegen aufgrund ihrer geringen Masse einer sehr hohen Diffusionsgeschwindigkeit. Diese Bewegung führt zur Anlagerung von Ionen auf der Oberfläche von Partikeln. Wird dieser Prozess nicht durch die Kraftwirkung eines elektrischen Feldes auf die Ionen überlagert, spricht man von **Diffusionsaufladung**. Ein auf der Partikeloberfläche angelagertes Ion bildet ein elektrisches Feld aus, dessen Kraftwirkung die Anlagerung weiterer Ionen gleicher Polarität erschwert. Nur Ionen mit ausreichend hoher kinetischer Energie zur Überwindung des Gegenfelds gelangen weiterhin an die Partikeloberfläche. Die Ladungsverteilung eines durch Diffusionsaufladung geladenen Aerosols unterliegt damit nach kurzer Verweilzeit in der Ionenatmosphäre nur noch geringer Veränderung. Der quasistatische Zustand eines dynamischen Gleichgewichts wird jedoch nicht erreicht, da die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen keine obere Grenze besitzt (Boltzmann-Verteilung). Die mittels Diffusionsaufladung eingestellte Ladungsverteilung eines Partikels hängt ab von der Partikelgröße, dem Produkt von Ionenkonzentration und Aufladedauer, der Gastemperatur und der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Ionen. Die Diffusionsaufladung eines Aerosols kann sowohl in einer unipolaren als

auch bipolaren Ionenatmosphäre stattfinden. Ergebnis ist dann jeweils eine unipolare bzw. bipolare Ladungsverteilung der Partikel. Wird ein Aerosol von einem hohen Ladungsniveau durch Kontakt mit einer bipolaren Ionenatmosphäre in Richtung einer bipolaren Ladungsverteilung entladen, spricht man von der Neutralisation des Aerosols.

Findet der Anlagerungsprozess von Ionen an die Partikeloberfläche in einem von außen angelegtem elektrischen Feld statt, spricht man von **Feldaufladung**. Bei diesem Aufladeprozess bewegen sich die Ionen infolge der Kraftwirkung des elektrischen Feldes. Die Partikel im elektrischen Feld werden in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Partikelmaterials polarisiert. Dadurch entsteht eine direkte Kraftwirkung zwischen den Ionen und der Partikeloberfläche, welche zur Anlagerung entsprechend geladener Ionen führt. Die angelagerten Ionen schwächen wiederum die Wechselwirkung zwischen dem äußeren elektrischen Feld und dem Partikel. Damit kann eine Sättigungsladung angegeben werden, für die das elektrische Feld des Partikels das äußere Feld völlig aufhebt. Da die zur Partikelaufladung notwendigen Ionen durch das elektrische Feld in die Ladungszone hineintransportiert werden müssen, stehen zur Aufladung nur Ionen einer Polarität zur Verfügung. Ergebnis einer Feldaufladung ist daher bei ausreichender Prozessdauer immer eine unipolare Ladungsverteilung.

Neben den oben beschriebenen Verfahren zur elektrischen Aufladung von Partikeln wird technisch noch die **Photoionisation** genutzt. Dieses Verfahren basiert auf der Wechselwirkung zwischen Photonen einer auf die Partikeloberfläche auftreffenden Strahlung und dem Partikelmaterial. Übersteigt die Energie des Photons die Elektronen-Austrittsarbeit des Materials, so wird ein Elektron von der Partikeloberfläche herausgelöst. Das zurückbleibende Partikel ist damit elektrisch geladen. Die Abhängigkeit dieses Prozesses von der materialspezifischen Austrittsarbeit macht dieses Aufladeverfahren sehr sensitiv für das Material der Partikeloberfläche bzw. für adsorbierte Schichten. Das Verfahren wird daher zur materialelektiven Detektion von Partikeln eingesetzt. Eine Anwendung in Aerosolmobilitätsspektrometern ist dagegen nicht sinnvoll.

Weiterhin existieren Mechanismen, die zur elektrischen Aufladung von Partikeln führen, die jedoch für eine gezielte Aerosolaufladung aufgrund ihres Wirkmechanismus nicht nutzbar sind. Dazu zählen die **Flammenaufladung** von Partikeln beim Kontakt mit der Ionenatmosphäre in einer Flamme, sowie die **Sprühpolarisation** und die **triboelektrische Aufladung** bei der Aerosolgenerierung aus der flüssigen Phase bzw. aus Haufwerken.

2.2.3 Ionengenerierung

Normale Umgebungsluft enthält infolge der radioaktiven Strahlung von Radionukliden in Boden und Luft sowie infolge der kosmischen Hintergrundstrahlung Ionen in einer Konzentration von ca. 1000 cm^{-3} . Für die gezielte Aufladung von Partikeln werden dagegen Ionenkonzentrationen in der Größenordnung von 10^5 bis 10^7 cm^{-3} benötigt [29]. Zur Generierung von Ionen stehen zwei technisch nutzbare Verfahren zur Verfügung.

Das erste Verfahren ist die **Korona-Entladung**, welche auf der Ausbildung einer Ladungsträgerlawine in einem elektrischen Feld basiert. Dazu wird ein elektrisches Feld mit Zonen unterschiedlicher Feldstärke erzeugt. Üblicherweise werden dazu Rohraufbauten mit einer Zentralelektrode oder eine Nadel-Platte-Kombination genutzt. Während die niedrige Feldstärke in der Nähe der äußeren Rohrelektrode einen Funkenüberschlag verhindert, ist die kinetische Energie von freien Elektronen in der Nähe der Zentralelektrode (aktive Zone) ausreichend hoch, um bei einer Kollision mit Luftmolekülen weitere Elektronen und zurückbleibende, positiv geladene Ionen freizusetzen. Das führt zu einer Kettenreaktion, die große Mengen an Elektronen und positiven Ionen erzeugt. Im Falle einer positiven Polung der Zentralelektrode (positive Korona) werden die Elektronen von dieser absorbiert. Die positiv geladenen Ionen wandern zur äußeren Rohrelektrode. Im Falle einer negativen Korona wandern die generierten Elektronen in Richtung der äußeren, positiv gepolten Rohrelektrode und lagern sich dabei an Gasmoleküle an. Die so entstehenden negativ geladenen Ionen können ebenso mit der Gasströmung ausgetragen werden. Voraussetzung für die Ionengenerierung in einer negativen Korona ist das Vorhandensein von elektronegativen Gasmolekülen, die aufgrund ihrer Molekülstruktur die Anlagerung von Ionen ermöglichen. Beispiele für Gase mit einer solchen Elektronenaffinität sind Sauerstoff, Chlor und Schwefeldioxid. Andere Gase, wie z. B. Stickstoff, Wasserstoff, Helium und Argon, besitzen keine Elektronenaffinität. Liegen diese Gas frei von Verunreinigungen vor, ist die Ausbildung einer Korona nicht möglich, es kommt zum Funkenüberschlag. Für eine positive Korona gilt diese Einschränkung nicht, da die Ionen direkt in der aktiven Zone der Korona gebildet werden [30]. Bei beiden Varianten der Korona-Entladung entstehen also immer nur unipolare Ionen der gewählten Polarität. In der industriellen Anwendung wird die negative Korona bevorzugt, da sie bei höheren Feldstärken betrieben werden kann. Zur Ionengenerierung in der Labor- und Messgerätetechnik wird die positive Korona genutzt, da sie im Vergleich zur negativen Korona weniger Ozon produziert [10]. Das Zünden der Korona-Entladung beruht auf der sehr hohen elektrischen Feldstärke in der Nähe der Zentralelektrode. Zur Überwindung der

Durchbruchfeldstärke muss ihr Durchmesser sehr dünn gewählt werden, um die anzulegende Hochspannung auf ein technisch realisierbares Maß zu begrenzen.

Ein zweites Verfahren zur Generierung von luftgetragenen Ionen ist die Ionisierung durch **radioaktive Strahlung** von Radionukliden. Bei deren Zerfall werden α - bzw. β -Teilchen freigesetzt und kollidieren mit den Molekülen des Gases. Dabei entstehen positiv geladene Ionen und freie Elektronen. Diese lagern sich an andere Moleküle des Gases an und bilden negativ geladene Ionen. In der Aerosoltechnik sind die Radionuklide ^{85}Kr (β -Strahlung) und ^{241}Am (α -Strahlung) üblich.

Die folgende Zusammenstellung der physikalischen **Eigenschaften von Ionen** soll auf positive Ionen in nicht wasserfreier Luft beschränkt bleiben. Positive Ionen sind Protonen, an die sich eine variierende Anzahl von Wassermolekülen angelagert hat [31, 32]. Die mittlere Ionenmasse beträgt $m_{\text{Ion}} = 109 \text{ amu} = 1.81 \cdot 10^{-13} \text{ ng}$, was einem hydratisierten Proton $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ entspricht [33]. Um die Abhängigkeit der Eigenschaften der Ionen von Druck und Temperatur des Gases zu beschreiben, kann ausgehend von der Ionenmasse, der mittleren Masse der Luftmoleküle $m_{\text{Luft}} = 28.97 \text{ amu} = 4.81 \cdot 10^{-14} \text{ ng}$ [33, 34] und der elektrischen Mobilität der Ionen mittels der Maxwell–Chapman–Enskog-Theorie die mittlere freie Weglänge der Ionen bei Standardbedingungen bestimmt werden [35, 36]:

$$\lambda_{\text{Ion}}^* = \frac{8\sqrt{kT^*}}{3\sqrt{\pi}e(1 + \varepsilon_{\text{korr}})} \cdot Z_{\text{Ion}}^* \cdot \sqrt{\frac{m_{\text{Ion}}m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Ion}} + m_{\text{Luft}}}} \quad (2.5)$$

Der Korrekturfaktor $\varepsilon_{\text{korr}}$ beträgt für inelastische Kugeln unterschiedlicher Masse 0.132 [34]. Den Einfluss von Temperatur und Druck auf die mittlere freie Weglänge von Gasen liefert der Sutherland-Ansatz mit $S = 110 \text{ K}$ [37]:

$$\lambda_{\text{Ion}} = \lambda_{\text{Ion}}^* \cdot \frac{p^*T}{pT^*} \cdot \frac{1 + S/T^*}{1 + S/T} \quad (2.6)$$

Mittels Gleichung 2.5 ist aus λ_{Ion} die Bestimmung der elektrischen Mobilität der Ionen für beliebige Bedingungen p und T möglich:

$$Z_{\text{Ion}} = \frac{3\sqrt{\pi}e(1 + \varepsilon_{\text{korr}})}{8\sqrt{kT}} \cdot \lambda_{\text{Ion}} \cdot \sqrt{\frac{m_{\text{Ion}} + m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Ion}}m_{\text{Luft}}}} \quad (2.7)$$

Aus der elektrischen Mobilität der Ionen bestimmt die Stokes-Einstein-Gleichung den Diffusionskoeffizient der Ionen [10]:

$$D_{\text{Ion}} = \frac{Z_{\text{Ion}}kT}{e} \quad (2.8)$$

Die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen wird aus der kinetischen Energie der Moleküle bestimmt [38]:

$$w_{Ion} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{Ion}}} \quad (2.9)$$

Die physikalischen Eigenschaften der Ionen unter Standardbedingungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von positiv geladenen Ionen in feuchter Luft unter Standardbedingungen

Ionenmasse	$m_{Ion} = 1.81 \cdot 10^{-13} \text{ ng}$
Mittlere freie Weglänge	$\lambda_{Ion}^* = 14.4 \text{ nm}$
Mittlere thermische Geschwindigkeit	$w_{Ion}^* = 238.7 \text{ m/s}$
Elektrische Mobilität	$Z_{Ion}^* = 1.4 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
Diffusionskoeffizient	$D_{Ion}^* = 3.54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

2.2.4 Bauarten von Diffusionsaufladern

Zur elektrischen Aufladung von Partikeln durch Diffusionsaufladung existieren verschiedene Bauarten von Aufladern, welche sich durch die verwendete Methode der Ionengenerierung und des Ionen-transportes unterscheiden. Gemeinsam ist allen Aufladerbauarten, dass der Bereich, in welchem der Aufladeprozess durch Diffusion stattfindet, nicht von einem wirksamen elektrischen Feld durchsetzt ist. Anhand der Art der Ionengenerierung können die Aufladerbauarten in Aerosolneutralisierer und Korona-Auflader unterschieden werden [39, 40].

Aerosolneutralisierer enthalten ein Radionuklid innerhalb eines abgeschirmten Volumens, durch dessen radioaktive Strahlung positive und negative Ionen gebildet werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Diese lagern sich durch Diffusion an den Partikeln an. Die resultierende Ladungsverteilung der Partikel ist bipolar, da sowohl negativ als auch positiv geladene Partikel vorkommen. In Summe ist das Aerosol näherungsweise elektrisch neutral [41–46].

In Korona-Aufladern werden die Ionen durch eine Korona-Entladung gebildet. Aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke können Partikel nicht im Bereich zwischen den Elektroden geladen werden, da hier Feldaufladung wirksam werden würde. Die Ionen müssen daher aus der Korona in ein Mischvolumen transportiert werden, in welchem sie mit den Partikeln in Kontakt kommen. Anhand des Verfahrens zum Transport der Ionen können die Korona-Auflader

unterschieden werden in Korona-Drahtauflader (engl: corona-wire charger, auch Hewitt-type charger) und Korona-Strahlaufleger (engl: corona-jet charger).

Korona-Drahtauflader bestehen aus einer zylindrischen Anordnung einer äußeren Rohrelektrode und einer inneren drahtförmigen Zentralelektrode zur Ausbildung einer Korona-Entladung. Außerhalb der Rohrelektrode befindet sich das zu ladende Aerosol. Die Rohrelektrode ist perforiert, sodass mit einem schwachen elektrischen Feld Ladungsträger an der Elektrode vorbei in den aerosolführenden Bereich transportiert werden können. Zur Vermeidung von Felddaufladung und der Abscheidung von Partikeln wird dazu eine geringe Wechselspannung gewählt. Für die verfügbaren Korona-Drahtauflader sei auf weiterführende Literatur verwiesen: [29, 36, 47–51].

Ein weiterer Ansatz zur Trennung zwischen Ionengenerierung und Partikelauflegung besteht im Transport der Ionen durch einen Gasstrom. Die Elektroden solcher **Korona-Strahlaufleger** sind als Kombination von Nadel und durchbohrter Platte angeordnet, wobei die Nadelelektrode auf die Bohrung in der Plattenelektrode ausgerichtet ist. Ein partikelfreier Volumenstrom durch die Bohrung transportiert die Ionen in eine nachgeschaltete Mischkammer, wo eine Vermischung mit dem Aerosol stattfindet. Der Volumenstrom durch die Bohrung kann durch deren Betrieb als kritische Düse [52–54] oder durch Festlegung mittels Blenden bei definiertem Gesamtvolumenstrom durch den Auflader eingestellt werden [55–57]. Korona-Strahlaufleger sind Gegenstand von Untersuchungen in [58–63]. Bei ähnlichen Aufladerbauarten wie z. B. in [64–67] wird die Koronazone mit Aerosol durchströmt. Dabei findet der Aufladeprozess der Partikel in Gegenwart des elektrischen Feldes der Korona statt. Aufgrund der hohen Feldstärke wird die dort generierte Ladungsverteilung durch Felddaufladung bestimmt.

2.2.5 Partikelgenerierung im Koronabereich

Die Generierung von Partikeln in einer Koronazone ist bisher nur phänomenologisch beschrieben worden, da die Mechanismen zur Bildung von Partikeln insbesondere aus der Gasphase noch nicht abschließend geklärt sind. Eine mögliche Ursache von Partikeln in der Koronazone ist der Einschlag von Elektronen auf den Elektroden, was zur Ablösung von Ablagerungen oder zur Erosion des Materials führen kann [66]. Eine weitere Ursache kann die Umsetzung von gasförmigen Verunreinigungen oder Dämpfen in der Gasphase zu festen Partikeln oder Tropfen sein [66]. Die Größe dieser Partikel liegt allerdings unterhalb von 20 nm [68]. Ablagerungen

an thoriumbeschichteten Wolframelektroden zur Ionengenerierung in Reinräumen wurden als Ammoniumnitrat identifiziert [69].

2.2.6 Modellierung der unipolaren Diffusionsaufladung

Die in der Literatur vorhandenen Modelle zur unipolaren Diffusionsaufladung quantifizieren die Anlagerung von Ionen an gasgetragene Partikel und die damit generierte Ladungsverteilung des Aerosols. Der mehrere Zehnerpotenzen umfassende Bereich der abzudeckenden Partikelgröße verhindert die allgemeingültige Beschreibung des Problems für alle Partikeldimensionen. Es werden daher drei Größenregime unterschieden, die anhand der Knudsen-Zahl, also der Relation des Partikelradius $d/2$ zur mittleren freien Weglänge der Ionen λ_{Ion} klassifiziert werden.

$$Kn = 2\lambda_{Ion}/d \quad (2.10)$$

Freimolekularbereich ($Kn \gg 1$): Die Partikel werden in diesem Größenbereich wie die sie umgebenden Ionen als Moleküle behandelt. Ihre Bewegung kann damit anhand der thermischen Geschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge beschrieben werden.

Kontinuum-Bereich ($Kn \ll 1$): Im Bereich großer Partikel kann die thermische Eigenbewegung der Partikel gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen vernachlässigt werden. Die Partikel können damit als fest im Raum positioniert betrachtet werden. Die Bewegung der Ionen wird beschrieben durch die Diffusion und die Wirkung der elektrischen Feldkraft.

Übergangsbereich ($Kn \approx 1$): Der Übergangsbereich ist hinsichtlich der technischen Anwendung der Partikelaufladung in der Aerosolmesstechnik bedeutend, da er unter Standardbedingungen den Partikelgrößenbereich von Umweltaerosolen einschließt ($\lambda_{Ion}^* = 14.4 \text{ nm}$).

Der wichtigste Ansatz zur Beschreibung der Ionenanlagerung an Partikel im Übergangsbereich ist die Limiting-Sphere Theorie [70, 71]. Diese definiert eine kugelförmige Grenzschicht in der Nähe der Partikeloberfläche. Innerhalb dieser Grenzschicht wird die Ionenbewegung durch deren thermische Geschwindigkeit und die Wechselwirkung mit dem Partikel beschrieben. Außerhalb der kugelförmigen Grenzschicht bestimmt die Diffusion die Bewegungsbahn der Ionen [36].

Der Radius des Grenzschichtbereiches δ ergibt sich in Gleichung 2.11 aus der mittleren freien Weglänge der Ionen λ_{Ion} und dem Partikeldurchmesser d [36].

$$\delta = \frac{d^3}{8\lambda_{Ion}^2} \left[\frac{(1 + 2\lambda_{Ion}/d)^5}{5} - \frac{(1 + 4\lambda_{Ion}^2/d^2)(1 + 2\lambda_{Ion}/d)^3}{3} + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{4\lambda_{Ion}^2}{d^2} \right)^{5/2} \right] \quad (2.11)$$

Die Wahrscheinlichkeit γ , dass ein in die Grenzschicht eintretendes Ion die Partikeloberfläche erreicht, beträgt für den Fall des ungeladenen Partikels $\gamma = (d/2)^2/\delta^2$. Im Fall eines bereits geladenen Partikels muss die Wechselwirkung zwischen Partikel und Ion berücksichtigt werden. Die Kollisionswahrscheinlichkeit ergibt sich aus dem Minimum des Kollisionsparameters h in Abhängigkeit des Bahnabstandes r zwischen Ion und Partikel zu $\gamma = h_{min}^2/\delta^2$ [70]. Die Beschreibung der Bewegungsbahn einer Punktmasse liefert die Gleichung 2.12 für den Kollisionsparameter [70]. h_{min} ist der Funktionswert des Minimums dieser Funktion.

$$h^2(r) = r^2 \left\{ 1 + \frac{2}{3kT} [\phi_{n_e}(\delta) - \phi_{n_e}(r)] \right\} \quad (2.12)$$

Die Funktion $\phi_{n_e}(r)$ in Gleichung 2.13 mit $\kappa = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 1)$ und $K_E = 1/4\pi\varepsilon_0$ bezeichnet die potenzielle Energie des Ions im elektrischen Feld des geladenen Partikels [36].

$$\phi_{n_e}(r) = K_E \left[\frac{n_e e^2}{r} - \kappa \frac{e^2 d^3}{16r^2(r^2 - d^2/4)} \right] \quad (2.13)$$

Den Anzahlstrom \dot{n}_{Ion,n_e} an Ionen, welche an die Oberfläche eines Partikels mit n_e Ladungen angelagert werden, liefert Gleichung 2.14 [36].

$$\dot{n}_{Ion,n_e} = \frac{\pi\gamma w_{Ion} \delta^2 C_{Ion} \exp(-\phi_{n_e}(\delta)/kT)}{1 + \exp(-\phi_{n_e}(\delta)/kT) \gamma w_{Ion} \delta^2 / 4D_{Ion} \int_{\infty}^r 1/r^2 \exp(-\phi_{n_e}(\delta)/kT) dr} \quad (2.14)$$

w_{Ion} bezeichnet die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen, C_{Ion} ist die Ionenkonzentration außerhalb der Partikelgrenzschicht. Der Bezug des Ionenstromes auf diese Gesamtkonzentration führt auf die Angabe des von der Ionenkonzentration unabhängigen Kombinationskoeffizienten für die Ionenanlagerung:

$$\beta_{n_e} = \frac{\dot{n}_{Ion,n_e}}{C_{Ion}} \quad (2.15)$$

Der Kombinationskoeffizient β_{n_e} beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung eines Ions an ein Partikel, welches bereits n_e Ladungen trägt.

Die Lösung der Populationsbilanz in Gleichung 2.16 liefert die Ladungsverteilung $f_t(d, n_e, t)$ einer Partikelgrößenfraktion der Partikelgröße d eines zum Zeitpunkt $t = 0$ ungeladenen Aerosols [36]. Der Ladungszustand wird maßgeblich durch das Produkt aus der Ionenkonzentration

C_{Ion} und der Verweilzeit t der Partikel in der Ionenatmosphäre bestimmt.

$$f_t(d, n_e, t) = \begin{cases} \exp(-\beta_{n_e} C_{Ion} t) & \text{für } n_e = 0 \\ -\sum_{j=0}^{n_e-1} k_{j, n_e-1} \frac{\beta_{n_e-1}}{\beta_j - \beta_{n_e}} [\exp(-\beta_j C_{Ion} t) - \exp(-\beta_{n_e} C_{Ion} t)] & \text{für } n_e \neq 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

Der in Gleichung 2.17 angegebene Koeffizient k kann in einer quadratischen Matrix der Dimension $n_e + 1$ hinterlegt werden [36].

$$k_{j, n_e} = \begin{cases} 1 & \text{für } j = n_e = 0 \\ -k_{j, n_e-1} \frac{\beta_{n_e-1}}{\beta_j - \beta_{n_e}} & \text{für } j < n_e \\ -\sum_{j=0}^{n_e-1} k_{j, n_e} & \text{für } j = n_e \neq 0 \\ 0 & \text{für } j > n_e \end{cases} \quad (2.17)$$

Die Gültigkeit der Limiting-Sphere Theorie wurde in mehreren experimentellen Vergleichen zwischen gemessener und berechneter Ladungsverteilung von monodispersen Prüfaerosolen im Partikelgrößenbereich von 10 bis 330 nm bestätigt [35, 36, 72–74].

2.3 Mobilitätsklassierung von Aerosolen

2.3.1 Bauarten von elektrostatischen Klassierern

Elektrostatische Klassierer nutzen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit eines elektrisch geladenen Partikels in einem elektrischen Feld von der Partikelgröße zur Fraktionierung von Aerosolen. Das Trennkriterium von elektrostatischen Klassierern ist die elektrische Mobilität Z der Partikel. Diese ist definiert als der Quotient aus der Wanderungsgeschwindigkeit des Partikels w im elektrischen Feld und der Feldstärke E und hängt gemäß Gleichung 2.18 vom Partikeldurchmesser d und der Anzahl der Ladungsträger n_e auf dem Partikel ab [10]. Der Cunningham-Korrekturfaktor $C_c(d)$ erweitert die Gültigkeit der Gleichung über das Stokes-Strömungsregime hinaus.

$$Z = \frac{w}{E} = \frac{n_e e C_c(d)}{3\pi\eta d} \quad (2.18)$$

Grundprinzip eines elektrostatischen Klassierers ist die laminare Durchströmung des Spaltes zwischen zwei Elektroden, zwischen denen ein elektrisches Feld zumeist rechtwinklig

zur Fluidströmungsrichtung ausgebildet ist. Die Aerosolpartikel wandern aufgrund der Überlagerung von elektrischer Feldkraft und Strömungskraft je nach Polarität in Richtung einer Elektrode und werden dort abgeschieden bzw. in einem Teilvolumenstrom abgeführt.

Gegenwärtig existieren zwei verschiedene Bauarten von elektrostatischen Klassierern. Die Strömung des Aerosols kann vom Rand eines Plattenkondensators radial ins Zentrum geführt werden. Dieser Radial-Klassierer weist aufgrund der niedrigen Verweilzeit sehr geringe Partikelverlusten im Bereich kleiner Partikel ($< 10\text{ nm}$) auf [75, 76]. Für eine tiefergehende Darstellung dieser Bauart sei auf die Literatur verwiesen [22].

Eine zweite Variante der Strömungsführung ist die in Abbildung 2.1 dargestellte axiale Durchströmung eines Zylinderkondensators, der eine Zentralelektrode und eine Außenelektrode besitzt. Der Ringspalt zwischen den Elektroden wird von partikelfreier Schleierluft durchströmt. Am äußeren Rand wird das zu vermessende polydisperse Aerosol zugegeben. Im elektrischen Feld bewegen sich die Partikel entsprechend ihrer elektrischen Mobilität, sodass abhängig von der angelegten Klassierspannung an jedem Ort der Zentralelektrode eine definierte Mobilitätsfraktion des Aufgabeaerosols abgeschieden wird. Am unteren Ende der Elektrode werden die Partikel mit der geringsten Mobilität abgeschieden. Alle Partikel mit einer geringeren als diese Trennmobilität Z^* werden am unteren Ende des Zylinderkondensators mit der Abluft (Excess Air) ausgetragen. Der Trenneffekt wird messtechnisch in zwei verschiedenen Klassiererbauarten genutzt. Ein **integrierender Klassierer** wird zur Abscheidung der Partikelfraktion mit einer Mobilität $Z > Z_{max}$ genutzt. Eine andere Möglichkeit ist der in Abbildung 2.1 gezeigte Abgriff eines Teilvolumenstroms am unteren Ende der Zentralelektrode. Dieser Probenvolumenstrom beinhaltet nur Partikel eines definierten Mobilitätsintervalls. Diese Bauart wird als **differentieller Mobilitätsanalysator (DMA)** bezeichnet. Im folgenden Abschnitt soll die Trennwirkung dieses Klassierers näher untersucht werden.

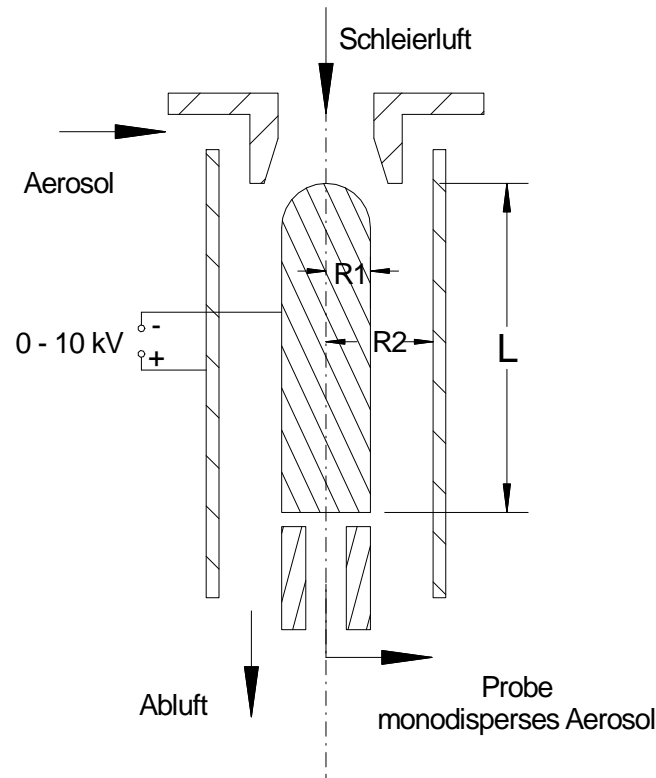


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip des differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA)

2.3.2 Übertragungsverhalten des differentiellen Mobilitätsanalysators

Der in Abbildung 2.1 dargestellte DMA nutzt die Trennwirkung der Partikelbewegung im elektrischen Feld zur Generierung einer hinsichtlich der elektrischen Mobilität eng verteilten Partikelfraktion. Abhängig von der gewählten Klassierspannung U ist dabei eine elektrische Mobilität angebar, mit der Partikel eine maximale Penetration des DMA erreichen. Diese auch als **charakteristische Mobilität** \tilde{Z} bezeichnete Trennmobilität ist als Gerätefunktion von der Geometrie des DMA (Durchmesser der Außenelektrode R_2 , Durchmesser der Zentralelektrode R_1 , effektive Länge des DMA L) und von den gewählten Betriebseinstellungen (Volumenstrom der Schleierluft Q_{Sh} , Volumenstrom der Abluft Q_e) abhängig [22]:

$$\tilde{Z} = \frac{(Q_{Sh} + Q_e) \ln(R_2/R_1)}{4\pi UL} \quad (2.19)$$

Für die übliche Wahl von $Q_{Sh} = Q_e$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\tilde{Z} = \frac{Q_{Sh} \ln(R_2/R_1)}{2\pi UL} \quad (2.20)$$

Die elektrische Mobilität der Partikel im Probenvolumenstrom reicht von $(\tilde{Z} - \Delta Z)$ bis $(\tilde{Z} + \Delta Z)$. Gemäß Gleichung 2.21 hängt ΔZ vom Probenvolumenstrom Q_s und dem Aerosolvolumenstrom Q_{Ae} ab.

$$\frac{\Delta Z}{\tilde{Z}} = \frac{Q_{Ae} + Q_s}{Q_{Sh} + Q_e} \quad (2.21)$$

Diese Gleichung vereinfacht sich wiederum für $Q_{Sh} = Q_e$ und $Q_{Ae} = Q_s$ zu:

$$\frac{\Delta Z}{\tilde{Z}} = \frac{Q_{Ae}}{Q_{Sh}} \quad (2.22)$$

Die **Transferfunktion** des elektrostatischen Klassierers in Gleichung 2.23 beschreibt die Wahrscheinlichkeit $\Omega(Z)$, dass ein Partikel mit der elektrischen Mobilität Z einen DMA mit der eingestellten Klassierspannung U passiert [77–79]:

$$\Omega(Z, U) = \max\left(0, \min\left(1, \frac{Q_s}{Q_{Ae}}, \frac{Q_s - Q_{Sh} + K_1(Z, U)}{Q_{Ae}}, \frac{Q_{Ae} + Q_{Sh} - K_1(Z, U)}{Q_{Ae}}\right)\right) \quad (2.23)$$

Der Parameter $K_1(Z, U) = -2\pi R_1 E_1(U) Z L$ beinhaltet die Feldstärke E_1 an der Oberfläche der Zentralelektrode. Diese kann anhand von Gleichung 2.24 bestimmt werden.

$$E_1(U) = -\frac{U}{R_1 \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (2.24)$$

Ein Beispiel für die Transferfunktion mit $Q_{Sh} = Q_e$ und $Q_{Ae} = Q_s$ ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

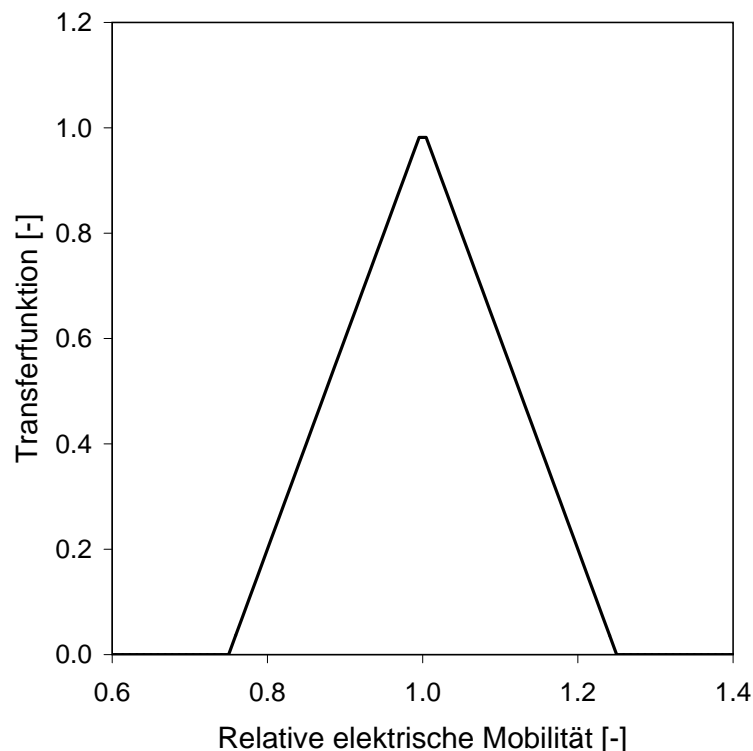


Abbildung 2.2: Transferfunktion eines differentiellen Mobilitätsanalysators

Bei bekannter Anzahl der Ladungsträger n_e auf einem Partikel kann aus der eingestellten charakteristischen Mobilität des DMA \tilde{Z} die dazugehörige Partikelgröße \tilde{d} bestimmt werden:

$$\frac{\tilde{d}}{C_c(\tilde{d})} = \frac{n_e e}{3\pi\eta\tilde{Z}} \quad (2.25)$$

Eine wichtige Annahme des in dieser Gleichung genutzten Stokes-Gesetzes ist, dass die Gasgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche null ist. Im Übergangsbereich ($\text{Kn} \approx 1$) kann das umgebende Gas jedoch nicht mehr als Kontinuum aufgefasst werden, da die Partikelabmessungen im Bereich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle liegen. Die Korrektur dieses Effekts ermöglicht der **Cunningham-Korrekturfaktor** $C_c(d)$ in Gleichung 2.26 [10, 80].

$$C_c(d) = 1 + \frac{\lambda}{d} \left(2.34 + 1.05 \exp \left[-0.39 \frac{d}{\lambda} \right] \right) \quad (2.26)$$

Die in den obigen Gleichungen genutzte **mittlere freie Weglänge** λ des Gases ist der im Mittel von einem Gasteilchen zurückgelegte Weg zwischen den Wechselwirkungen mit einem anderen Gasteilchen und beträgt für Luft unter Standardbedingungen $\lambda^* = 66 \text{ nm}$. Ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit kann anhand von Gleichung 2.27 berücksichtigt werden [37].

$$\lambda = \lambda^* \frac{p^*}{p} \frac{T}{T^*} \left(1 + \frac{S}{T^*} \right) \left(1 + \frac{S}{T} \right) \quad (2.27)$$

Auch die **dynamische Viskosität** des Trägergases ist abhängig von der Temperatur. Unter Standardbedingungen beträgt die dynamische Viskosität von Luft $\eta^* = 18.24 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$. Eine Umrechnung auf andere Gastemperaturen ermöglicht Gleichung 2.28 [10].

$$\eta = \eta^* \left(\frac{T}{T^*} \right)^{0.74} \quad (2.28)$$

2.4 Aerosolmobilitätsspektrometer

2.4.1 Funktionsprinzip

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Verfahren zur Konzentrationsbestimmung und zur Klassierung von Aerosolpartikeln lassen sich kombinieren und so zur Messung der Partikelgrößenverteilung einsetzen. Diese Aerosolmobilitätsspektrometer bestehen aus einer Reihenschaltung von drei Komponenten. Die erste Komponente dient zur Einstellung eines definierten Ladungszustandes des zu analysierenden Aerosols. Die zweite Komponente bildet ein

integrierender oder differentieller elektrostatischer Klassierer zur Partikelfraktionierung. Zur Quantifikation der den Klassierer verlassenden Partikel wird als dritte Gerätekomponente ein Kondensationskernzähler oder ein Aerosolelektrometer genutzt. Für den Betrieb von Aerosolmobilitätsspektrometern existieren zwei verschiedene Funktionsvarianten, die sequentielle und die parallele Betriebsweise. Die Funktionsweise von sequentiellen Aerosolmobilitätsspektrometern basiert auf der Variation der charakteristischen Mobilität des Klassierers durch Verändern der Feldstärke und die Aufzeichnung der Partikelkonzentration am Ausgang des Klassierers. Anhand der Veränderung der Partikelkonzentration mit der Klassiererfeldstärke kann auf die Verteilung der Partikelmobilität über der Partikelgröße geschlossen werden. Mittels geeigneter Dateninversionsverfahren ist daraus die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung möglich. Die verschiedenen Bauarten dieser Aerosolmobilitätsspektrometer werden in Abschnitt 2.4.2 erläutert.

Die Funktionsweise von parallelen Aerosolmobilitätsspektrometern basiert auf dem Betrieb eines elektrostatischen Klassierers bei konstanter Klassierspannung. Anstelle eines nachgeschalteten Detektors wird entlang der Außenelektrode des elektrostatischen Klassierers der abgeschiedene Partikelmengenstrom detektiert. Auf diese Aerosolmobilitätsspektrometer wird in Abschnitt 2.4.3 eingegangen.

Zur Bestimmung der Größe aus der elektrischen Mobilität eines Partikels muss jeder elektrischen Mobilität eindeutig eine Partikelgröße zugeordnet werden können. In Abbildung 2.3 ist dieser Zusammenhang aufgezeigt. Für die Diffusionsaufladung ergibt sich im Bereich $< 1000\text{nm}$ eine monoton fallende Kurve. Für die reine Feldaufladung ergibt sich eine monoton ansteigende Kurve. Allerdings existiert der Wirkmechanismus Feldaufladung in der praktischen Anwendung nie isoliert, da die Ionen im Aufladeprozess neben ihrer Bewegung infolge der elektrischen Feldkraft zusätzlich der Diffusion unterliegen. Die Summe dieser Ionenbewegungen führt immer zu einer Überlagerung von Feld- und Diffusionsaufladung. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 2.3 ergänzt. Diese Kurve zeigt ein Minimum zwischen 100 und 300 nm. Aufgrund dieser Mehrdeutigkeit ist die Feldaufladung nicht als Aufladeverfahren in Aerosolmobilitätsspektrometern für submikrone Partikel einsetzbar [10, 47, 53].

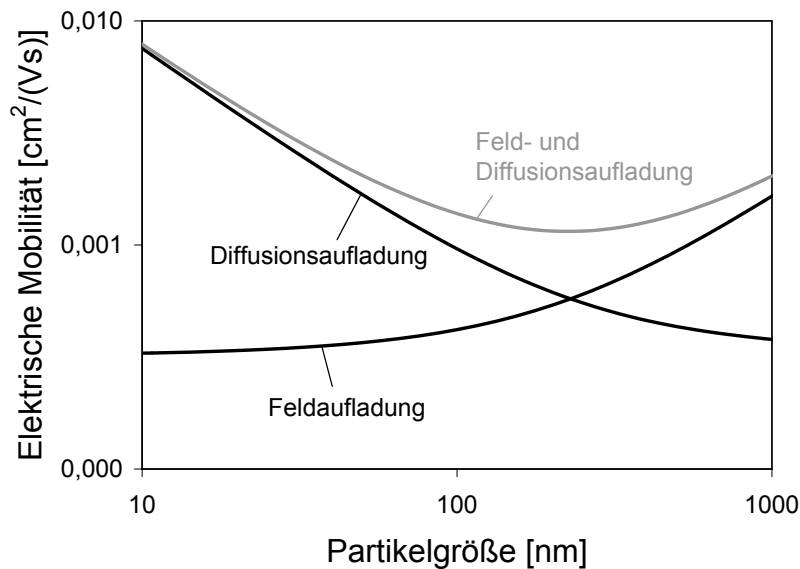


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen elektrischer Mobilität und Größe von Partikeln in Abhängigkeit des genutzten Aufladeverfahrens

Der Messbereich der Partikelgröße von Aerosolmobilitätsspektrometern wird durch verschiedene physikalische Randbedingungen begrenzt. Die obere Grenze des Messbereiches kann in Abbildung 2.3 an der Kurve für die Diffusionsaufladung abgelesen werden. Der Anstieg dieser Kurve nimmt mit zunehmender Partikelgröße ab, sodass für den hier zugrunde gelegten Fall der Diffusionsaufladung für Partikel $> 1 \mu\text{m}$ kein ausreichend großer Unterschied in der elektrischen Mobilität messbar ist, um die Partikelgröße zu bestimmen.

Die untere Grenze des Einsatzbereiches von Aerosolmobilitätsspektrometern wird bestimmt durch die folgenden zwei Effekte. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die auf ein Partikel aufbringbare Ladungsanzahl ab. Der für einen bestimmten Partikelstrom mit einem Aerosolelektrometer detektierbare elektrische Strom nimmt daher entsprechend ab und ist bei Unterschreiten der durch das Eigenrauschen des Aerosolelektrometers definierten unteren Empfindlichkeitsgrenze nicht mehr messbar. Beträgt die mittlere Ladungsanzahl für eine Partikelfraktion weniger als 1, dann trägt aufgrund des diskreten Charakters der Ladungen ein Anteil der Partikel keine Ladung. Diese sind dann mit elektrometerbasierten Verfahren nicht mehr detektierbar. Dieser Minderbefund kann durch einen entsprechenden Zählwirkungsgrad korrigiert werden. Bei sehr geringen Zählraten ist dabei aber der statistische Fehler zu beachten. Der zweite Effekt, der die untere Funktionsgrenze von Aerosolmobilitätsspektrometern bestimmt, ist der Verlust von Partikeln in den Transportleitungen des Gerätes. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser

steigt der Diffusionskoeffizient der Partikel an, was zu einem verstärkten Verlust von Partikeln im unteren Größenbereich führt [53].

2.4.2 Sequentielle Aerosolmobilitätsspektrometer

Die Entwicklung von sequentiellen Aerosolmobilitätsspektrometern basiert auf Arbeiten zur Detektion von luftgetragenen Ionen anhand ihrer elektrischen Mobilität im elektrischen Feld [81–83]. Die Übertragung dieses Prinzips auf die Quantifizierung von luftgetragenen Partikeln [47, 84, 85] führte zur Entwicklung einer Reihe von Aerosolmobilitätsspektrometern.

Der **Whitby Aerosol Analyzer (WAA)** besteht aus einem Korona-Strahlaufloader, einem integrierenden Klassierer und einem Aerosolelektrometer. Die Klassierspannung wird in 10 Stufen von 0 bis 30kV variiert. Bei einem Aerosolvolumenstrom von 28 bis 70L/min wird damit ein Messbereich von 15 nm bis 1 μm mit 9 Partikelgrößenklassen abgedeckt [52, 53].

Eine Verbesserung des WAA durch Reduktion der Volumenströme der Schleierluft und des Aerosols auf 45L/min bzw. 5L/min sowie die Erweiterung des Messbereichs auf 3 nm bis 1 μm bildet der **Electrical Aerosol Analyzer (EAA)** [86]. Als Auflader dient ein Korona-Drahtauflader.

Das **Differential Mobility Particle Sizer (DMPS)** besteht aus einem Aerosolneutralisierer, einem differentiellen Klassierer und einem CPC. Der Messbereich reicht von 10 nm bis 1 μm [87, 88]. Die Nutzung von DMA mit angepasster Länge erweitert den Messbereich bis 1 nm [89].

Das **Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)** besitzt den gleichen Aufbau wie das DMPS, ermöglicht aber die kontinuierliche Veränderung der Klassierspannung, was die Messdauer von 10 bis 60 min auf 1 bis 5 min reduziert [79].

Das **Electromobility Spectrometer (EMS)** kombiniert ein Aerosolelektrometer mit einem DMA und einem Aerosolneutralisierer. Der Messbereich reicht von 1 nm bis 1 μm [89]. Ähnliche Entwicklungen sind in [90–92] zu finden.

2.4.3 Parallele Aerosolmobilitätsspektrometer

Parallele Aerosolmobilitätsspektrometer ermöglichen die Aufnahme des gesamten Mobilitätsspektrums eines Aerosols in einem Zeittakt.

Das **Multichannel Electrical Aerosol Spectrometer** besteht aus einem zylindrischen elektrostatischen Klassierer, entlang dessen Außenelektrode ringförmige Aerosolelektrometer angeordnet sind, die das Auftreffen von elektrischen Ladungen auf einer Detektorfläche quantifizieren [93, 94]. An der Zentralelektrode wird der Aerosolvolumenstrom nach elektrischer Aufladung in einem Korona-Strahlaufloader zudosiert. Eine kommerzielle Weiterentwicklung ist als **Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS)** bzw. **Fast Mobility Particle Spectrometer (FMPS)** bekannt [95]. Diese Geräte erfassen Partikel im Größenbereich zwischen 5.6 und 560 nm und ermöglichen die Bestimmung der Anzahlverteilung der Partikelgröße mit einer Zeitauflösung von 10 Hz. Eine Erweiterung des Messbereiches auf 5 nm bis 1 µm ermöglicht das **Differential Mobility Spectrometer (DMS)** [96, 97]. Eine zusätzliche Erfassung grober Partikel ermöglicht das **Electrical Aerosol Spectrometer (EAS)** mit einem Messbereich von 10 nm bis 10 µm durch die parallele Aufnahme der Mobilitätsspektren von zwei Teilmengen des Aerosols, welche getrennt mittels Feld- bzw. Diffusionsaufladung geladen werden [98].

2.5 Regularisierungsverfahren zur Dateninversion

2.5.1 Problemstellung

Eine in der Messtechnik typische Aufgabenstellung ist die indirekte Quantifizierung des Spektrums einer physikalischen Größe. Dabei erfolgt die Bestimmung einer messtechnisch nicht zugänglichen Verteilung c durch Messung einer erfassbaren, ebenfalls als Verteilung vorliegenden, physikalischen Größe I . Der Zusammenhang zwischen beiden Größen kann durch die Operatorgleichung 2.29 beschrieben werden.

$$I = Kc \quad (2.29)$$

Je nach Art der Aufgabenstellung wird unterschieden in:

Direktes Problem	Berechnung von Modellwerten des Messwertes I aus vorgegebenen Werten der Lösung c bei bekanntem Abbildungsoperator K
------------------	--

Rekonstruktionsproblem	Bestimmung der Lösung c aus den Messwerten I bei bekanntem Abbildungsoperator K
Identifikationsproblem	Bestimmung des Abbildungsoperators K anhand vorliegender Lösungen c und Messwerten I

Rekonstruktionsprobleme und Identifikationsprobleme werden als **inverse Probleme** bezeichnet.

Bei der Bearbeitung eines Rekonstruktionsproblems interessiert die Korrektheit als Eigenschaft des mathematischen Problems im Sinne der Hadamardschen Korrektheitsdefinition [99]. Demnach erfüllt ein korrekt gestelltes Problem die folgenden Eigenschaften:

1. Existenz: Für jeden Messwert I existiert eine Lösung c .
2. Unität: Jedem Messwert I kann eine Lösung c eindeutig zugeordnet werden.
3. Stabilität: Die Lösung c hängt stetig vom Messwert I ab. Eine geringe Änderung des Messwertes I verursacht nur eine geringe Änderung der Lösung c .

Ist eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, so heißt das Problem **inkorrekt gestellt** (auch schlecht gestellt, engl: ill-posed). Dabei kann die Stabilitätsforderung auch auf die Stabilität der Lösung c gegenüber Störungen im Operator K ausgedehnt werden [99].

Einige inverse Probleme können mit einer Fredholmschen Integralgleichung 1. Art beschrieben werden, nämlich wenn der Zusammenhang zwischen Messung $I(U)$ und Lösung $c(d)$ durch die Gleichung 2.30 anhand der Kernfunktion $K(U, d)$ angegeben werden kann.

$$I(U) = \int_{\check{d}}^{\hat{d}} K(U, d) c(d) dd \quad \check{d} \leq d \leq \hat{d} \quad (2.30)$$

Liegen die Messwerte für $I(U)$ als diskrete Wertepaare vor, können nur Mittelwerte der Funktion $c(d)$ in Intervallen bestimmt werden. Damit kann das entstehende lineare Gleichungssystem in Matrixschreibweise entsprechend Gleichung 2.31 dargestellt werden.

$$\mathbf{I} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{C} \quad (2.31)$$

Die Koeffizientenmatrix \mathbf{K} dieses linearen Gleichungssystems wird als Kernmatrix bezeichnet. Die Bildung der Inversen bzw. der Pseudoinversen zur Lösung des Rekonstruktionsproblems führt bei fehlerbehafteten Kernmatrizen meist zu einer instabilen und physikalisch unsinnigen Lösung. Die Konditionszahl der Kernmatrix $\|\mathbf{K}\| \|\mathbf{K}^{-1}\|$ beschreibt gemäß Gleichung 2.32 das

Verhältnis zwischen dem maximal möglichen relativen Fehler in der Lösung und dem Fehler in den Messwerten [100] und ermöglicht so die Bewertung der Stabilität der Lösung.

$$\frac{\|\Delta \mathbf{C}\|}{\|\mathbf{C}\|} \leq \|\mathbf{K}\| \|\mathbf{K}^{-1}\| \frac{\|\Delta \mathbf{I}\|}{\|\mathbf{I}\|} \quad (2.32)$$

In der messtechnischen Praxis enthält \mathbf{K} meist Kalibrierdaten des Messsystems, welche durch fehlerbehaftete Messungen bestimmt werden. Dadurch sind die wahren Werte der Koeffizienten in \mathbf{K} nicht bekannt, sondern nur ihre Näherungswerte. Die Konditionszahl zur Beurteilung der Stabilität liegt daher auch nur fehlerbehaftet vor.

2.5.2 Abgebrochene Singulärwertzerlegung

Die abgebrochene Singulärwertzerlegung (TSVD) der Kernmatrix dient der Bildung einer Näherung für deren Inverse, die die Fehlerverstärkung bei der Inversion reduziert.

Die Singulärwertzerlegung ermöglicht die Darstellung der Kernmatrix \mathbf{K} als Produkt der Matrizen \mathbf{O} , \mathbf{V} und \mathbf{S} .

$$\mathbf{K} = \mathbf{O} \mathbf{S} \mathbf{V}^T = \sum_{i=1}^{n_O} \mathbf{o}_i \sigma_i \mathbf{v}_i^T \quad (2.33)$$

Die Matrizen \mathbf{O} und \mathbf{V} enthalten jeweils n_O Singulärvektoren \mathbf{o}_i und \mathbf{v}_i . Die Diagonalmatrix \mathbf{S} enthält n_O Singulärwerte σ_i [101]. Die Reziprokwerte dieser Singulärwerte in der Diagonalmatrix $\tilde{\mathbf{S}}$ liefern die in Gleichung 2.34 angegebene Näherung $\tilde{\mathbf{K}}$ für die Inverse der Kernmatrix [102].

$$\tilde{\mathbf{K}} = \mathbf{V} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{O}^T \quad (2.34)$$

Dieses Vorgehen entspricht der Bildung der Lösung aus der Überlagerung der Einzellösungen, die aus den Singulärvektoren hervorgehen.

$$\mathbf{C}_{n_S} = \sum_{i=1}^{n_S} \frac{\mathbf{o}_i^T \mathbf{I}}{\sigma_i} \mathbf{v}_i \quad (2.35)$$

Aufgrund der Wichtung der Singulärvektoren mit dem Reziproken der Singulärwerte bestimmen messfehlerbedingte Schwankungen in $\mathbf{o}_i^T \mathbf{I}$ für kleine σ_i diese Lösung [101]. Da die Größe des Singulärwertes ein Maß für den Informationsgehalt des zugehörigen Terms ist, besteht der Ansatz der abgebrochenen Singulärwertzerlegung in der Vernachlässigung von Termen mit niedrigem Informationsgehalt. In Gleichung 2.35 ist damit $n_S < n_O$ zu wählen.

Die Diagonalmatrix $\tilde{\mathbf{S}}$ ergibt sich analog mit der Berechnungsvorschrift in Gleichung 2.36.

$$\tilde{\mathbf{S}}_{i,i} = \begin{cases} \frac{1}{\sigma_i} & \text{für } i \leq n_S \\ 0 & \text{für } i > n_S \end{cases} \quad (2.36)$$

Werden zur Bildung von $\tilde{\mathbf{S}}$ alle Singulärwerte genutzt, ist $\tilde{\mathbf{K}}$ identisch mit der Pseudoinversen.

2.5.3 Tichonov-Regularisierung

Die Tichonov-Regularisierung ersetzt das schlecht gestellte Rekonstruktionsproblem durch das Tichonov-Funktional in Gleichung 2.37, welches die Minimierung der Abweichung zwischen den Modellwerten $\mathbf{K}\mathbf{C}$ und den Messwerten \mathbf{I} um den Regularisierungsparameter α und die Regularisierungsfunktion Ω_{Reg} zur Beschreibung der Qualität der Lösung \mathbf{C} ergänzt [103, 104].

$$\|\mathbf{K}\mathbf{C} - \mathbf{I}\|_2 + \alpha\Omega_{Reg}(\mathbf{C}) \Rightarrow Min \quad (2.37)$$

Für einige Regularisierungsfunktionen $\Omega_{Reg} = \|\mathbf{L}_{Reg}\mathbf{C}\|_2$ ist die in Gleichung 2.38 angegebene regularisierte Lösung nach Tichonov direkt angebar [103, 105].

$$\mathbf{C}(\alpha) = (\mathbf{K}^T\mathbf{K} + \alpha\mathbf{L}_{Reg}^T\mathbf{L}_{Reg})^{-1}\mathbf{K}^T\mathbf{I} \quad (2.38)$$

Anhand des Regularisierungsoperators \mathbf{L}_{Reg} können zur Bewertung der Glattheit der Lösung einfache oder höhere Differenzen der Komponenten des Lösungsvektors \mathbf{C} herangezogen werden.

Eine weitverbreitete Methode zur Wahl des Regularisierungsparameters α ist die Nutzung des sogenannten L-Kurven-Kriteriums [103]. Dazu wird der Wert der Regularisierungsfunktion Ω_{Reg} über der Norm des Residuenvektors $\|\mathbf{K}\mathbf{C}(\alpha) - \mathbf{I}\|_2$ für verschiedene Regularisierungsparameter α aufgetragen. Diese als L-Kurve bekannte Darstellung ermöglicht die Abwägung zwischen der Glättung der Lösung und deren Verfälschung durch die Regularisierung. Für niedrige Regularisierungsparameter α ist die Norm des Residuenvektors gering, während hohe Werte der Regularisierungsfunktion eine stark verrauschte Lösung signalisieren. Mit zunehmendem α werden diese geringer. Am Knickpunkt der L-Kurve wird der Einfluss der Regularisierung auf die Lösung spürbar. Die weitere Steigung von α führt zu einem starken Anstieg der Residuenorm, während der Wert der Regularisierungsfunktion nur noch wenig abnimmt. Der zu dem Wertepaar des Knickpunktes gehörende Regularisierungsparameter wird als Kompromiss gewählt.

2.6 Zusammenfassung des Entwicklungsbedarfs

Der in Abschnitt 2.4 gegebene Überblick zeigt, dass für die wissenschaftliche Anwendung eine Reihe von Aerosolmobilitätsspektrometern verfügbar ist. Die Aerosolmobilitätsspektrometer DMPS und SMPS nutzen einen DMA zur Klassierung und einen Aerosolneutralisierer zur elektrischen Aufladung, was eine sensitive Bestimmung der elektrischen Mobilität der im Wesentlichen einfach bis doppelt geladenen Partikel ermöglicht. Der als Detektor eingesetzte CPC ermöglicht die Erfassung sehr geringer Konzentrationen mit diesen Systemen. Eine Einschränkung ist die erforderliche Messdauer von mindestens einer Minute. Parallelspektrometer wie das FMPS überwinden diese Einschränkung durch eine parallele Anordnung von Aerosolelektrometern und erreichen eine Zeitauflösung von 10 Hz. Systeme wie WAA und EAA, welche die Aufladung in einem Korona-Auflader und die Detektion in einem Aerosolelektrometer nutzen, werden gegenwärtig nicht kommerziell realisiert, da sie hinsichtlich sowohl der Partikelgrößen- und Konzentrationsauflösung als auch der Messdauer nicht mit SMPS bzw. FMPS konkurrieren können. Es erscheint daher zunächst nicht sinnvoll, diese Entwicklungsrichtung weiter zu verfolgen. Der entscheidende Vorteil des Einsatzes eines Korona-Aufladers zur Aufladung und eines Aerosolelektrometers zur Partikeldetektion liegt in der Tatsache, dass ein damit konstruiertes Aerosolmobilitätsspektrometer keine radioaktive Quelle und keinen CPC benötigt. Dieser Unterschied ist beim Einsatz von Aerosolmobilitätsspektrometern in Umweltmessnetzen von entscheidender Bedeutung. Der Umgang mit einer radioaktiven Quelle erfordert behördliche Genehmigungen für den Transport, die Schulung von Mitarbeitern und besondere Sicherheitsvorkehrungen am Aufstellort. Der CPC erfordert eine regelmäßige Wartung, ist empfindlich gegenüber Belastungen beim Transport und emittiert den verwendeten Betriebsstoff Butanol mit der Abluft in die Umgebung der Umweltmessstation, wodurch die dortige Konzentrationsmessung von luftgetragenen Kohlenwasserstoffen verfälscht werden kann.

Ausgehend von den Anforderungen des Einsatzes eines Aerosolmobilitätsspektrometers in Umweltmessnetzen wird in der vorliegenden Arbeit die Realisierbarkeit eines als Partikelanzahlkonzentrationsmonitor (UFPM) dienenden Aerosolmobilitätsspektrometers geprüft, das die Kombination eines Korona-Strahlafladers, eines DMA und eines Aerosolelektrometers zur Partikelquantifizierung nutzt. Es wird weiterhin geprüft, ob und in welchen Grenzen damit Partikelmobilitätsspektren aufgenommen und zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Anzahlkonzentration genutzt werden können. Durch Auslegung der Betriebsparameter soll der Messbereich der elektrischen Mobilität so eingestellt werden, dass der für Umweltaerosole

relevante submikrone Partikelgrößenbereich abgedeckt wird. Da die Bauvariante des UFPM bisher nicht realisiert wurde, können Inversionsalgorithmen vorhandener Aerosolmobilitätsspektrometer nicht auf den UFPM übertragen werden. Die Aufladung der Partikel in einem Korona-Strahlaufloader führt zur Einstellung einer breiteren Ladungsverteilung im Vergleich zur Nutzung eines Aerosolneutralisierers. Da die Beziehung zwischen der elektrischen Mobilität und der Größe der Partikel unmittelbar von der Ladungszahl abhängt, muss die veränderte Ladungsverteilung bei der Dateninversion berücksichtigt werden. Inhalt der Arbeit sind daher die Auswahl, Parametrisierung und Prüfung eines Verfahrens zur Dateninversion. Dabei müssen sowohl die Anforderungen an die Qualität der Lösung als auch die technischen Randbedingungen beachtet werden.

Zur Messung der Kernmatrix existiert derzeit kein Verfahren zur Generierung eines Aerosols mit einer auf Normale rückführbaren Anzahlkonzentration. Es muss daher ein Verfahren entwickelt werden, das auf der parallelen Erfassung von Prüfaerosolen mit einem Referenzverfahren basiert. Der experimentelle Aufwand für dieses Verfahren ist möglichst niedrig zu halten, um die Messung der Kernmatrizen einzelner Geräte wirtschaftlich zu realisieren. Für einen Prototypen ist die Kernmatrix aufzunehmen, um Vergleichsmessungen durchzuführen.

Abschließend wird die Leistung des Aerosolmobilitätsspektrometers in Vergleichsmessungen mit Referenzverfahren an Prüfaerosolen bewertet. Dabei sind die Anforderungen an die Datenqualität beim Einsatz in Umweltmessnetzen im Vergleich zur wissenschaftlichen Anwendung geringer. Als Messgröße wird die Anzahlkonzentration in grob geteilten Partikelgrößenklassen benötigt, eine Abweichung von $\pm 20\%$ kann toleriert werden. Die praktische Erprobung soll durch Vergleichsmessungen mit Umweltaerosolen erfolgen. Auch hier wird eine Abweichung zum Referenzverfahren von maximal $\pm 20\%$ angestrebt.

3 Materialien und experimentelle Methoden

3.1 Verwendete Geräte

3.1.1 Aerosolmobilitätsspektrometer UFPM

Die Entwicklung des Aerosolmobilitätsspektrometers Ultrafine Particle Monitor (UFPM) bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit. Für alle Untersuchungen wurde das erste hergestellte Gerät genutzt, welches sich im Besitz des Staatsbetriebes Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft befindet. Die technischen Daten sind in Tabelle A.1 angegeben.

Das in der Arbeit entwickelte Verfahren zur Dateninversion wurde vom Hersteller in die Firmware des UFPM integriert. Um die hier genutzten Ergebnisse von der Entwicklung der Firmware unabhängig zu halten, wurde der UFPM nur zur Aufzeichnung der Rohdaten genutzt und die Dateninversion durch die Realisierung des Inversionsalgorithmuses in Matlab[®] extern durchgeführt.

3.1.2 Kondensationskernzähler CPC

Zur Bestimmung der Gesamtanzahlkonzentration wurde ein CPC der Bauart Conductive-Cooling-Type-CPC genutzt. Die technischen Daten sind in Tabelle A.2 angegeben.

3.1.3 Aerosolmobilitätsspektrometer SMPS

Als Referenzgerät zur Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung wurde ein Aerosolmobilitätsspektrometer in der Bauart eines Scanning Mobility Particle Sizers (SMPS) eingesetzt. Dieses besteht aus einem DMA, einem CPC und einem Aerosolneutralisierer. Deren technischen Daten sind in Tabelle A.3 bzw. A.5 angegeben.

3.1.4 Aerosolelektrometer AEM

Zur Quantifizierung der partikelgebundenen Ladungsmenge wurde das Aerosolelektrometer eines Elektrischen Aerosoldetektors genutzt. Dieses Gerät wurde dazu ohne Korona-Strahlaufleger betrieben. Die technischen Daten sind in Tabelle A.4 angegeben.

3.1.5 Aerosolneutralisierer

Zur Manipulation des elektrischen Ladungszustandes von Aerosolen wurden Aerosolneutralisierer eingesetzt. Diese Diffusionsauflader nutzen zur Generierung von Ionen die radioaktive Strahlung des Radionuklids ^{85}Kr . Die technischen Daten sind in Tabelle A.5 angegeben.

3.1.6 Sonstige Messgeräte

Zur Generierung von Prüfaerosolen wurde ein **Versprüher** (Typ ATM 220, Hersteller Topas GmbH, Seriennr. 220 05 04 003) genutzt. Dieses Gerät erzeugt in einer Zweistoffdüse aus einer Flüssigkeit ein Tröpfchenaerosol. Prüfaerosole können daher aus Lösungen oder Suspensionen erzeugt werden. In Abhängigkeit vom Stoffsystem und der Konzentration können Partikel im Größenbereich von 10 nm bis 2 μm generiert werden.

Zur Messung der Eingangsvolumenströme von UFPM, CPC, SMPS und AEM wurde ein thermischer **Massendurchflussmesser** (Typ 4140, Hersteller TSI Inc.) eingesetzt. Dieses Gerät setzt ein elektrisch beheiztes Bauteil der Strömung aus und bewertet den Volumenstrom anhand der erforderlichen Heizleistung zur Einstellung einer konstanten Temperatur an diesem Bauteil. Der Einfluss von Druck und Temperatur wird durch Messung dieser Größen intern korrigiert. Die technischen Daten sind in Tabelle A.6 angegeben.

3.2 Generierung von Prüfaerosolen

3.2.1 Begriffsbestimmung

Unter einem **Prüfaerosol** versteht man die Dispersion von Flüssigkeitströpfchen oder festen Partikeln in Luft, welche durch einen Partikelgenerator erzeugt wird. Konzentration und Partikelgrößenverteilung dieser Aerosole sind zeitlich konstant und durch die Betriebsbedingungen des Generators beeinflussbar. Das Material der Partikel ist wählbar.

Prüfaerosole werden in monodisperse und polydisperse Prüfaerosole anhand des Variationskoeffizienten der Partikelgrößenverteilung v unterschieden [106]. **Polydisperse Prüfaerosole** ($v \geq 0.14$) umfassen alle Prüfaerosole, welche durch einen Versprüher ohne nachgeschaltete Klassierung mit dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Verfahren erzeugt werden. Im Gegensatz dazu werden **monodisperse Prüfaerosole** ($v < 0.14$) einer dem Versprüher nachgeschalteten Klassierung in einem DMA unterworfen. Dieses Generierungsverfahren wird in Abschnitt 3.2.3 vorgestellt. Abbildung 3.3 zeigt die typische Partikelgrößenverteilung monodisperser und polydisperser Prüfaerosole.

Unter einem **Umweltaerosol** wird in dieser Arbeit ein Aerosol verstanden, welches durch Ansaugung von Außenluft außerhalb geschlossener Räume gewonnen wird. Konzentration und Partikelgrößenverteilung von Umweltaerosolen sind daher zeitlichen Änderungen unterworfen. Die Zusammensetzung wird von atmosphärischen Prozessen und der Wirkung von Quellen bestimmt.

3.2.2 Generierung von polydispersen Prüfaerosolen

Zur Generierung polydisperser Prüfaerosole wurde der in Abbildung 3.1 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Dieser besteht aus einem Versprüher zur Aerosolgenerierung, einer Verdünnungseinheit zur Einstellung der Konzentration und einem Aerosolneutralisierer zur Reduktion der Ladung der Partikel. Mit dem Versprüher können Prüfaerosole aus Suspensionen und Lösungen erzeugt werden. Zur Reduktion der Feuchte des Prüfaerosols wird trockene, partikelfreie Luft zugemischt. Mit dem Versuchsaufbau können polydisperse Prüfaerosole mit einer Gesamtanzahlkonzentration von bis zu 10^7 cm^{-3} im Partikelgrößenbereich von 10 nm bis $2 \mu\text{m}$ in einem Volumenstrom von bis zu 10 L/min erzeugt werden.

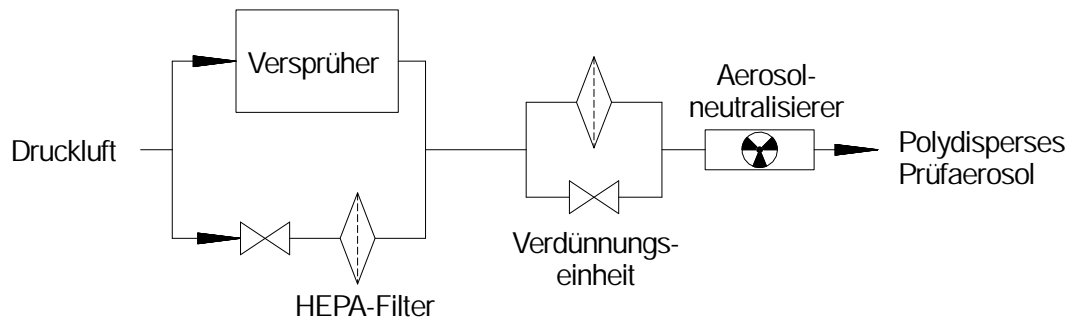


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur Generierung polydispenser Prüfaerosole

3.2.3 Generierung von monodispersen Prüfaerosolen

Zur Generierung monodisperser Aerosole wurde der in Abbildung 3.2 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Dieser kombiniert die Erzeugung eines polydispersen Aerosols mit einer Klassierung im DMA.

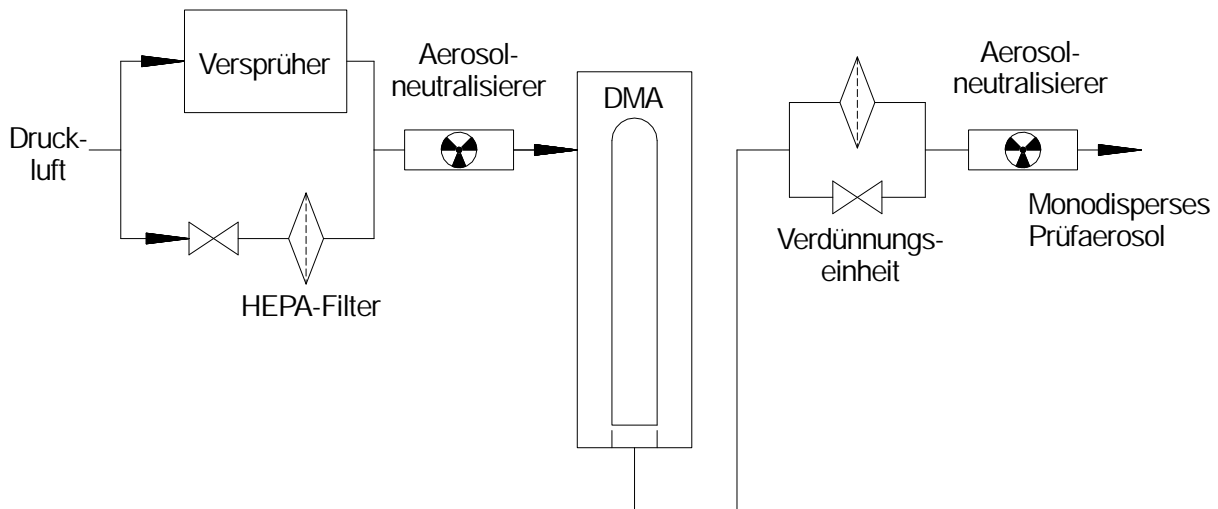


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau zur Generierung monodisperser Prüfaerosole

Der Versprüher erzeugt ein polydisperses Prüfaerosol, dessen Feuchte durch Zumischen trockener, partikelfreier Luft reduziert wird. Der vor dem DMA installierte Aerosolneutralisierer erzeugt eine definierte Ladungsverteilung des Aerosols. Das ist die Voraussetzung zur Gewinnung eines monodispersen Prüfaerosols durch Klassierung des polydispersen Prüfaerosols mit dem DMA. Gleichung 3.1 gibt die Klassierspannung U zur Einstellung der nominalen Partikelgröße d des Prüfaerosols für gleiche Ausgangs- und Eingangsvolumenströme des DMA

($Q_{Sh} = Q_e$) an. Aufgrund der Neutralisierung kann $n_e = 1$ angenommen werden. Größere Partikel mit Ladungszahlen $n_e > 1$, deren elektrische Mobilität innerhalb der Breite der Transferfunktion des DMA liegt, treten in der Partikelgrößenverteilung des monodispersen Prüfaerosols als sog. Mehrfachladungspartikel auf. Eine solche Partikelgrößenverteilung zeigt Abbildung 3.3.

$$U(d) = \frac{3\eta Q_{Sh} d}{2n_e e C_c(d) L} \ln(R_2/R_1) \quad (3.1)$$

Die Konzentration der Mehrfachladungspartikel wird minimiert durch die Wahl eines polydispersen Prüfaerosols, dessen Konzentration im Größenbereich der Mehrfachladungspartikel im Vergleich zur gewünschten Partikelgröße gering ist.

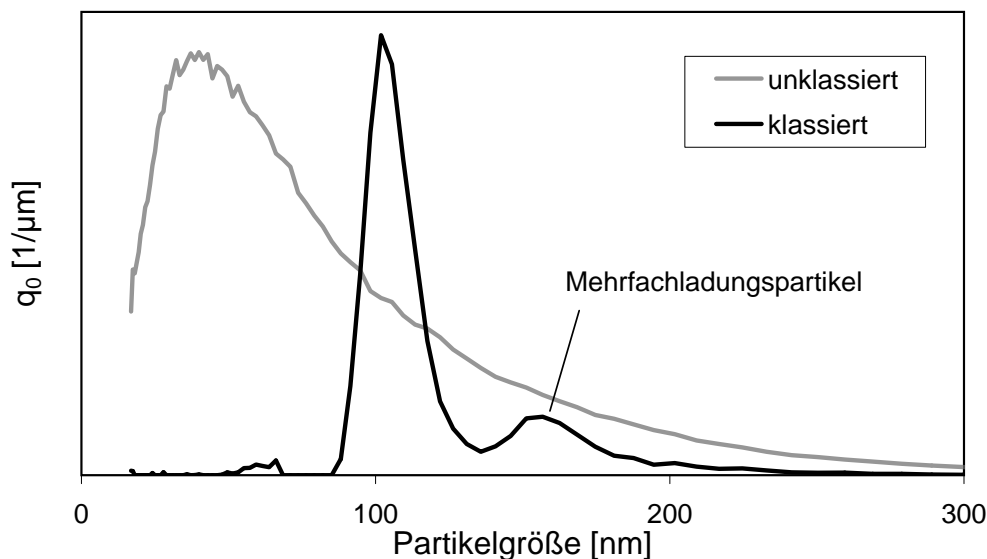


Abbildung 3.3: Typische Partikelgrößenverteilung eines polydispersen, unklassierten Prüfaerosols und eines monodispersen, durch Klassierung mit einem DMA gewonnenen Prüfaerosols

Der Variationskoeffizient der Partikelgrößenverteilung des monodispersen Prüfaerosols ist gemäß Gleichung 2.22 proportional zur Relation Q_{Ae}/Q_{Sh} zwischen Aerosol- und Schleierluftvolumenstrom des DMA. Mit dem maximalen Schleierluftvolumenstrom von $Q_{Sh} = 20\text{L/min}$ und einem Aerosolvolumenstrom von 1 bis 5L/min kann der Variationskoeffizient zwischen $v = 0.08$ und 0.10 variiert werden.

Nach der Klassierung im DMA wird das monodisperse Prüfaerosol verdünnt und neutralisiert. Mit dem Versuchsaufbau können monodisperse Prüfaerosole mit Partikelgrößen zwischen 10 und 500nm mit einer maximalen Konzentration von 10^5cm^{-3} in einem Volumenstrom von bis zu 5L/min erzeugt werden.

3.3 Evaluierung von Konzentrationsmessverfahren

3.3.1 Vergleichsmessung mit Prüfaerosolen

Die Versuchsaufbauten zur Generierung monodisperser und polydisperser Prüfaerosole liefern Volumenströme im Überdruck. Der in Abbildung 3.4 gezeigte Versuchsaufbau ermöglicht die isokinetische Zuführung dieser Prüfaerosole zu UFPM und SMPS unter Umgebungsdruck. Der maximale Volumenstrom partikelfreier Verdünnungsluft in den Mischkanal beträgt 300L/min.

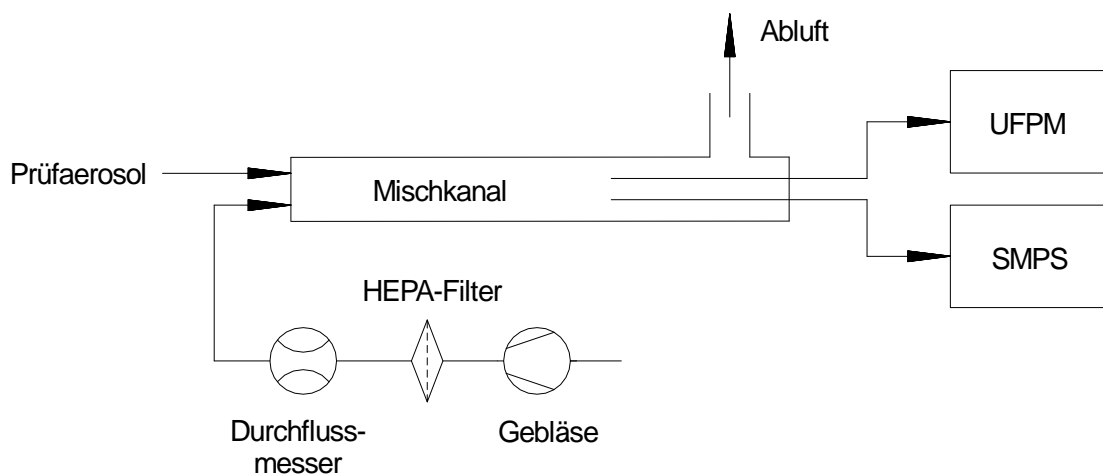


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau für Vergleichsmessungen mit monodispersen und polydispersen Prüfaerosolen

3.3.2 Vergleichsmessung mit Umweltaerosolen

Der in Abbildung 3.5 dargestellte Versuchsaufbau dient zur Durchführung von Vergleichsmessungen mit Umweltaerosolen. Dazu wird Umgebungsluft mit einem Trägheitsabscheider vor dem Fenster des Laborraumes angesaugt und den Messgeräten isokinetisch zugeführt. Der Ansaugvolumenstrom beträgt $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Einstellung einer Trenngrenze von $2.5 \mu\text{m}$. Die Förderung des Ansaugvolumenstroms durch das Gebläse führt nicht zur Freisetzung von Partikeln innerhalb dieses Gerätes. Dies wurde in Nullmessungen geprüft.

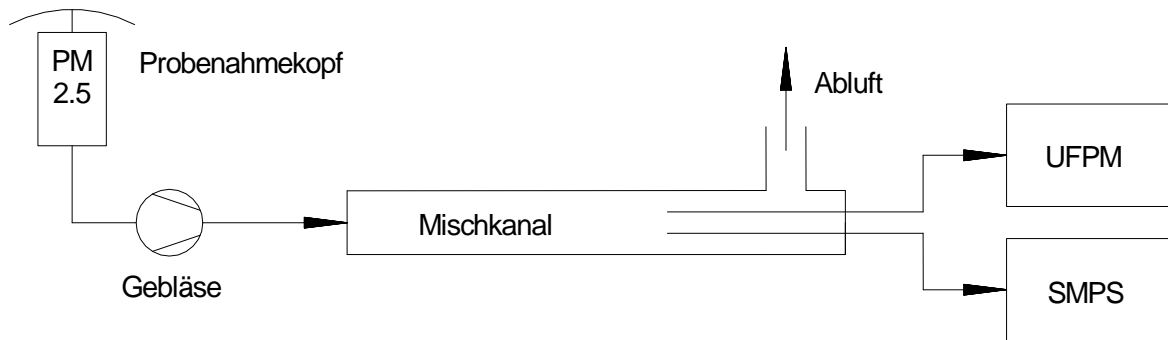


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau für Vergleichsmessungen mit Umweltaerosolen

3.4 Quantifizierung des Ladungszustandes von Aerosolen

3.4.1 Mittlere Ladungsanzahl

Zur experimentellen Bestimmung der mittleren Ladungsanzahl eines monodispersen Prüfaerosols nach Passage des Corona-Strahlauflders wurde der in Abbildung 3.6 dargestellte Versuchsaufbau genutzt.

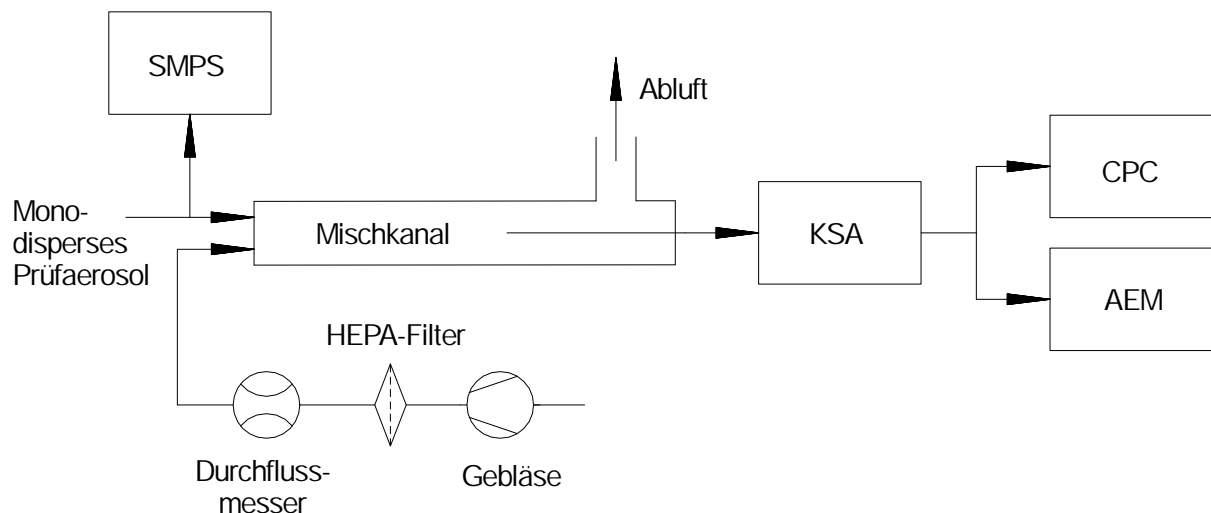


Abbildung 3.6: Versuchsaufbau zur Bestimmung der mittleren Ladungsanzahl von Partikeln eines monodispersen Prüfaerosols

Die mittlere Ladungsanzahl auf einem Partikel der Größe d ergibt sich aus der mit dem CPC gemessenen Anzahlkonzentration C_{ges} und der mit dem Aerosolelektrometer gemessenen elektri-

schen Stromstärke I unter Angabe des Ansaugvolumenstroms Q_{AEM} des Aerosolektrometers zu:

$$\bar{n}_e = \frac{I}{C_{ges} \epsilon Q_{AEM}} \quad (3.2)$$

3.4.2 Ladungsverteilung

Zur experimentellen Bestimmung der Ladungsverteilung eines monodispersen Prüfaerosols nach Passage des Korona-Strahlauflders wurde der in Abbildung 3.7 dargestellte Versuchsaufbau genutzt.

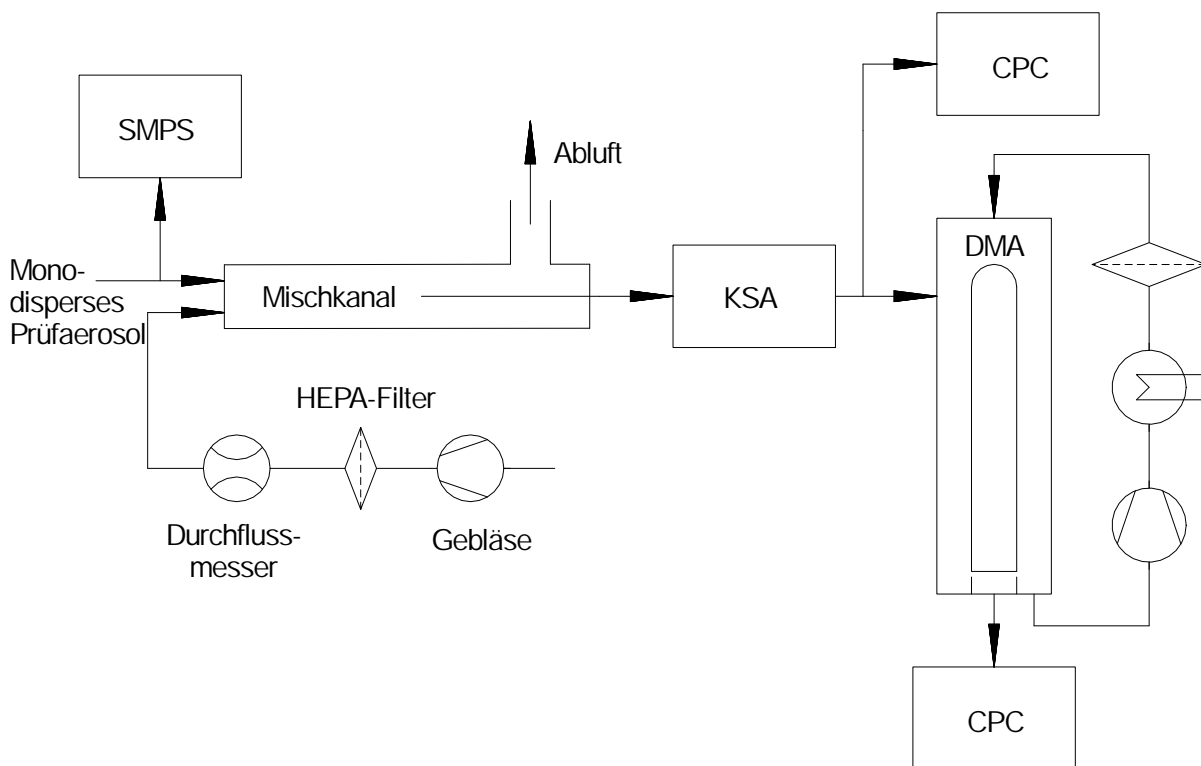


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Ladungsverteilung von Partikeln eines monodispersen Prüfaerosols

Die Anzahlkonzentration $C_{DMA, ein}$ des monodispersen Prüfaerosols wird nach dem Auflader mit einem CPC bestimmt. Ein parallel dazu angeordneter DMA klassiert das Prüfaerosol anhand der elektrischen Mobilität, sodass am Ausgang des DMA die Mobilitätsspektren der verschiedenen Ladungsfraktionen in Überlagerung vorliegen und als Anzahlkonzentration $C_{DMA, aus}(U)$ in Abhängigkeit der Klassierspannung U aufnehmbar sind. Das Verhältnis r dieser Anzahlkonzentrationen kann anhand der Penetration des DMA $P_{DMA}^*(d)$, der mit dem SMPS gemessenen anzahlgewichteten Dichtefunktion der Partikelgrößenverteilung des Prüfaerosols $q_{0, DMA, ein}(d)$,

der Ladungsverteilung $f(d, n_e)$ und der Transferfunktion des DMA $\Omega(Z(d, n_e), U)$ mit Gleichung 3.3 beschrieben werden:

$$r(U) = \frac{C_{DMA,aus}(U)}{C_{DMA,ein}} = \int_{d_{min}}^{d_{max}} P_{DMA}^*(d) q_{0,DMA,ein}(d) \sum_{n_e} f(d, n_e) \Omega(Z(d, n_e), U) dd \quad (3.3)$$

Mit Hilfe der in Anhang B aufgeführten Näherungen können die Mittelwerte der Funktionen $P_{DMA}^*(d)$, $q_{0,DMA,ein}(d)$, $f(d, n_e)$ und $\Omega(Z(d, n_e), U)$ in den Matrizen \mathbf{P}_{DMA}^* , $\Delta\mathbf{Q}$, \mathbf{f} und $\mathbf{\Omega}$ abgelegt werden. Die Gleichung 3.3 kann damit mit der in Gleichung 3.4 angegebenen Matrizen-schreibweise genutzt werden:

$$\mathbf{r}_i = r(\mathbf{U}_i) = \sum_j \left[(\mathbf{P}_{DMA,j}^* \Delta\mathbf{Q}_j) \cdot \sum_{n_e} \mathbf{f}_{j,n_e} \mathbf{\Omega}_{j,n_e,i} \right] \quad (3.4)$$

Mit Hilfe eines Minimierungsalgorithmus wird aus \mathbf{r} anhand von Gleichung 3.4 die Ladungsverteilung ermittelt. Abbildung 3.8 zeigt den Vergleich eines Messwertes von \mathbf{r} mit der Anpassung dieser Größe durch den Minimierungsalgorithmus für ein monodisperses Prüfaerosol mit einer nominalen Partikelgröße von 74.5 nm. Die Moden des Kurvenverlaufs korrespondieren mit den Signalbeiträgen der einfach bis vierfach geladenen Partikel.

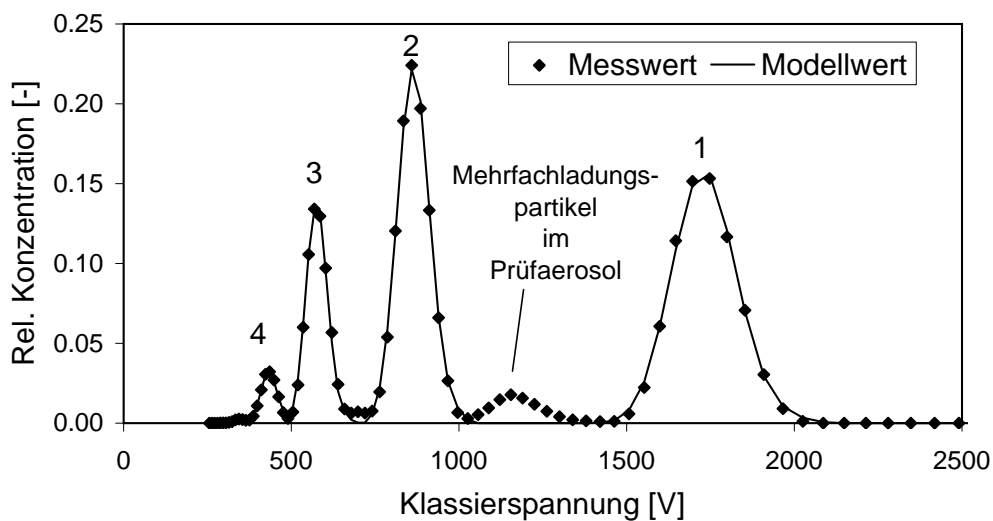


Abbildung 3.8: Konzentrationsverhältnis \mathbf{r} über der Klassierspannung des DMA zur Ermittlung der Ladungsverteilung eines monodispersen Prüfaerosols der Partikelgröße 74.5 nm mit den Signalbeiträgen der einfach bis vierfach geladenen Partikel

3.5 Messung der Penetration von Komponenten

Zur Quantifizierung von Partikelverlusten in aerosolführenden Gerätekomponenten als Penetration $P^*(d)$ wurde der in Abbildung 3.9 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Zur Messung

der Penetration werden monodisperse Aerosole mit einer nominalen Partikelgröße d erzeugt und das zu untersuchende Bauteil damit durchströmt. Der Volumenstrom wird dabei entsprechend den Betriebsbedingungen gewählt, da die Partikelverlustmechanismen volumenstromabhängig sind. Vor und nach dem Bauteil wird jeweils ein Teilstrom entnommen und einem CPC zur Bestimmung der Gesamtpartikelkonzentration $C_{ges, ein}^*$ bzw. $C_{ges, aus}^*$ zugeführt. Aufgrund der Mehrfachladungspartikel im Prüfaerosol liefert das Verhältnis dieser Konzentrationen nur eine Näherung für die Penetration des Bauteils für die Partikelgröße d :

$$P^*(d) \approx \frac{C_{ges, aus}^*}{C_{ges, ein}^*} \quad (3.5)$$

Bei hinreichender zeitlicher Konstanz des generierten Aerosols ist auch eine sequentielle Messung vor und nach dem Bauteil möglich.

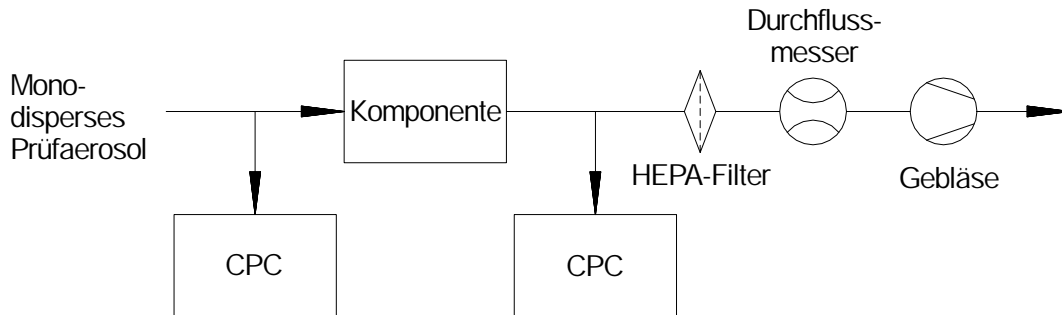


Abbildung 3.9: Versuchsaufbau zur Messung der Penetration mittels monodisperser Prüfaerosole

4 Beschreibung des entwickelten Aerosolmobilitätsspektrometers

4.1 Aufbau und Funktionsweise

Der Aufbau des entwickelten Aerosolmobilitätsspektrometers UFPM ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

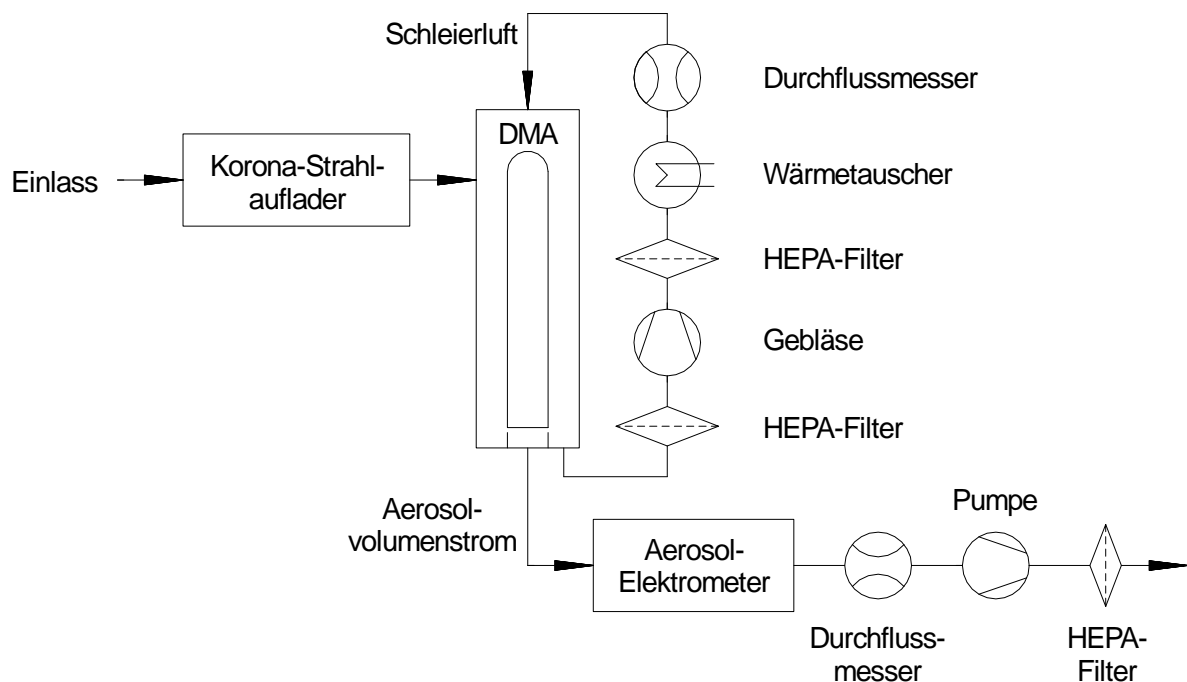


Abbildung 4.1: Aufbau des Aerosolmobilitätsspektrometers UFPM

Das angesaugte Aerosol wird zunächst in einem Korona-Strahlauflader elektrisch aufgeladen, sodass alle Partikel einer definierten Ladungsverteilung unterliegen. Nach dem Auflader wird das Aerosol in einen DMA geleitet. Diesen Klassierer passieren nur Partikel einer Partikelmobilitätsfraktion, welche durch die angelegte Klassierspannung bestimmt wird. Die Schleierluft des

DMA wird mit einem Gebläse im Kreislauf geführt und mit zwei HEPA-Filtern gereinigt. Der Wärmetauscher verhindert die Aufheizung der Schleierluft durch die Abwärme des Gebläses. Als Partikeldetektor wird ein Aerosolelektrometer genutzt.

Zur Aufnahme einer Messung wird die Klassierspannung des DMA stufenweise variiert und dazu die elektrische Stromstärke des Aerosolelektrometers aufgezeichnet. Die Klassierspannung wird in Form einer geometrischen Reihe mit einem Quotienten von 1.25 im Bereich von 30 bis 9926 V in 27 Stufen erhöht. Die dazu korrespondierenden Partikelmobilitätsklassen überlappen sich zur Hälfte, d.h. die nächsthöhere Mobilitätsklasse beginnt in der Mitte der vorangegangenen Klasse. In Anhang C befindet sich eine Aufstellung aller Klassierspannungen. Jede Klassierspannung wird für 20s konstant gehalten. Im Takt von einer Sekunde wird die Stromstärke mit dem Aerosolelektrometer gemessen. Die ersten drei Werte nach Einstellung einer neuen Klassierspannung werden verworfen, die verbleibenden 17 Werte werden zur Mittelwertbildung herangezogen. Die Gesamtdauer einer Messung beträgt 10min. Jeweils vor und nach einer Messung wird die Klassierspannung auf Null gesetzt. Die dabei gemessene Stromstärke wird zur Nullpunktkorrektur des Aerosolelektrometers genutzt. Ergebnis der Messung ist die Verteilung der Aerosolelektrometerstromstärke über der Klassierspannung des DMA. Mit dem in Abschnitt 4.8 diskutierten Dateninversionsverfahren wird daraus die Partikelanzahlkonzentration in den von den Messnetzbetreibern gewünschten sechs Klassen der Partikelgröße bestimmt. Die Grenzen dieser auch als Kanäle des UFPM bezeichneten Klassen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Zur internen Datenverarbeitung wird eine feinere Klasseneinteilung der Partikelgröße verwendet. Darauf wird im Abschnitt 4.8.4 weiter eingegangen.

Tabelle 4.1: Grenzen der Partikelgrößenkanäle des UFPM zur Ausgabe der gemessenen Anzahlkonzentration

Kanal Nr.	Untergrenze [nm]	Obergrenze [nm]
1	20	30
2	30	50
3	50	70
4	70	100
5	100	200
6	200	720

4.2 Komponenten

4.2.1 Korona-Strahlaufloader

Der verwendete Korona-Strahlaufloader zur elektrischen Aufladung der Partikel ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

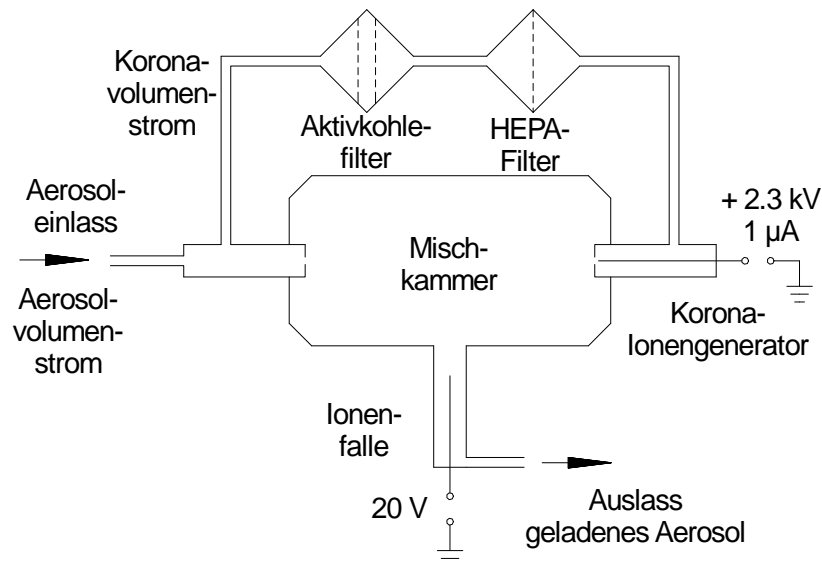


Abbildung 4.2: Aufbau des Korona-Strahlaufloaders

Von dem eintretenden Aerosolvolumenstrom von $Q_{Ae}^* = 5 \text{ SL/min}$ wird der Koronavolumenstrom $Q_K^* = 1.0 \text{ SL/min}$ entnommen und nach Abtrennung von Partikeln und gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen zur Durchströmung eines Korona-Ionengenerators genutzt. Dieser erzeugt unipolare positive Ionen durch die Ionisation von Luft mittels elektrischer Entladung in einer Nadel-Platte-Konfiguration. Die elektrische Stromstärke wird anhand der angelegten Spannung auf $1 \mu\text{A}$ stabilisiert. Die dazu notwendige Spannung liegt bei ca. 2.2 bis 2.3 kV. Die erzeugten Ionen werden mit dem Luftvolumenstrom aus dem elektrischen Feld der Korona ausgetragen und in der Mischkammer mit dem Aerosol turbulent vermischt, sodass ein unipolar positiv geladenes Aerosol entsteht. Der Mischkammer nachgeschaltet ist eine als Rohrkondensator ausgebildete Ionenfalle, die zur Abscheidung der überschüssigen Ionen dient. Die dazu genutzte Ablenkspannung beträgt 20 V. Die Volumenströme durch die beiden Strömungszweige des Aufladers werden durch den Druckverlust von Blenden eingestellt.

Das Volumen der Mischkammer beträgt $V_{KSA} = 11.22 \text{ cm}^3$. Die mittlere Verweilzeit der Mischkammer ergibt sich damit zu $\tau_{KSA} = V_{KSA}/Q_{Ae}^* = 0.13 \text{ s}$. Anhand des in Abschnitt 4.6 vorgestellten

ten Modells des Aufladeprozesses wurde die mittlere Ionenkonzentration in der Mischkammer zu $C_{Ion} = 3.25 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ ermittelt. Das Produkt von Ionenkonzentration und Verweilzeit als kennzeichnender Parameter des Aufladers beträgt damit $C_{Ion} \tau_{KSA} = 4.23 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3} \text{ s}$.

Infolge der Abtrennung und Reinigung des Volumenstroms zur Durchströmung des Korona-Ionengenerators wird die Partikelkonzentration des durch den Auflader strömenden Aerosols reduziert. Unter der Annahme, dass die Partikelgrößenverteilung des Aerosols beim Passieren des Aufladers nicht verändert wird, liefert Gleichung 4.1 die in Gleichung 2.4 definierte Penetration des Aufladers unter Vernachlässigung von Partikelverlusten.

$$P_{KSA,ideal}^*(d) = \frac{Q_{Ae}^* - Q_K^*}{Q_{Ae}^*} = 0.8 \quad (4.1)$$

Unter Berücksichtigung der partikelgrößenabhängigen Partikelverluste im Auflader infolge der Ablagerung von Partikeln an den Wänden ergibt sich die reale Penetrationsfunktion als Funktion der Partikelgröße zu:

$$\begin{aligned} P_{KSA}^*(d) &= P_{KSA,Verlust}(d) \cdot P_{KSA,ideal}^* \\ &= P_{KSA,Verlust}(d) \cdot \frac{Q_{Ae}^* - Q_K^*}{Q_{Ae}^*} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Im vom UFPM erfassten Partikelgrößenbereich wird die Abscheidung von Partikeln im Auflader im Wesentlichen durch die Diffusionsabscheidung verursacht. Dieser Effekt ist insbesondere bei kleinen Partikeln wirksam. Die Größenordnung der verlustbedingten Penetration des Aufladers $P_{KSA,Verlust}$ kann daher durch die Berechnung der Penetration der kleinsten Partikel des Messbereiches (20 nm) in einem Rohr abgeschätzt werden. Die Länge dieses „verlustäquivalenten“ Rohres $L_{Rohr} = 125 \text{ mm}$ wird dazu identisch zur Länge des vom Aerosol durchströmten Weges im Auflader gewählt.

Gleichung 4.3 liefert die Penetration des Rohres mit dem in Gleichung 4.4 angegebenen Depositionsparameter μ [10].

$$P_{KSA,Verlust} = 1 - 5.50\mu^{2/3} + 3.77\mu \quad (4.3)$$

$$\mu = \frac{D(d)L_{Rohr}}{Q_{Ae}} \quad (4.4)$$

Für Partikel der Größe 20 nm ergibt sich die Penetration zu $P_{KSA,Verlust} = 0.996$. Die Partikelverluste im Auflader können daher vernachlässigt werden, sodass für die Penetration des Aufladers insgesamt $P_{KSA}^* = 0.80$ angegeben werden kann.

Zur Prüfung der Partikelfreisetzung des Korona-Strahlaufaders wurde die Partikelanzahlkonzentration vor und nach dem Auflader beim Betrieb des Aufladers mit partikelfreier Luft gemessen. Dafür wurde dem UFPM ein HEPA-Filter vorgeschaltet und ein Teilvolumenstrom

von 0.3 L/min nach dem Auflader entnommen und einem CPC zur Bestimmung der Anzahlkonzentration zugeführt. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen sind in der Tabelle 4.2 dargestellt. Die gemessenen Konzentrationen nach dem Auflader zeigen, dass keine Partikel freigesetzt werden.

Tabelle 4.2: Partikelanzahlkonzentration vor und nach dem Korona-Strahlaflader beim Betrieb mit partikel-freier Luft (Messdauer 1 min)

Messung	Vor Auflader	Nach Auflader
1	0.000 cm ⁻³	0.007 cm ⁻³
2	0.003 cm ⁻³	0.000 cm ⁻³
3	0.003 cm ⁻³	0.000 cm ⁻³

4.2.2 Elektrostatischer Klassierer

Zur Mobilitätsfraktionierung der Partikel im UFPM wird ein kommerziell verfügbarer DMA (Typ 3080, Hersteller TSI Inc.) eingesetzt. Dessen charakteristische Abmessungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Charakteristische Abmessungen des DMA

Radius der Zentralelektrode	R1	9.37 mm
Radius der Außenelektrode	R2	19.61 mm
Effektive Länge des Klassierbereiches	L	443.7 mm

Die Annäherung des DMA durch ein „verlustäquivalentes“ Rohr mit $L_{Rohr} = 795$ mm liefert für Partikel der Größe 20 nm eine Penetration von $P_{DMA} = 0.986$. Die Partikelverluste im DMA können daher vernachlässigt werden.

4.2.3 Aerosolelektrometer

Zur Partikeldetektion wird ein Aerosolelektrometer (Hersteller TSI Inc.) eingesetzt. Das Gerät hat einen Messbereich von 0.002 bis 400 pA. Der Sensorbereich des Gerätes ist thermostatisiert auf 45 °C. Der Arbeitsbereich hinsichtlich der Aerosoltemperatur ist damit auf 10 bis 40 °C eingeschränkt. Die Integrationszeit beträgt eine Sekunde.

Abbildung 4.3 zeigt den experimentell bestimmten Zeitverlauf der mit dem Aerosolelektrometer gemessenen elektrischen Stromstärke bei plötzlicher Änderung der Aerosolkonzentration am Einlass des Aerosolelektrometers. Die Werte sind auf den Endwert normiert. Es ist ablesbar, dass das Aerosolelektrometer 3 s nach Einstellung einer neuen Klassierspannung im DMA verwertbare Messwerte liefert.

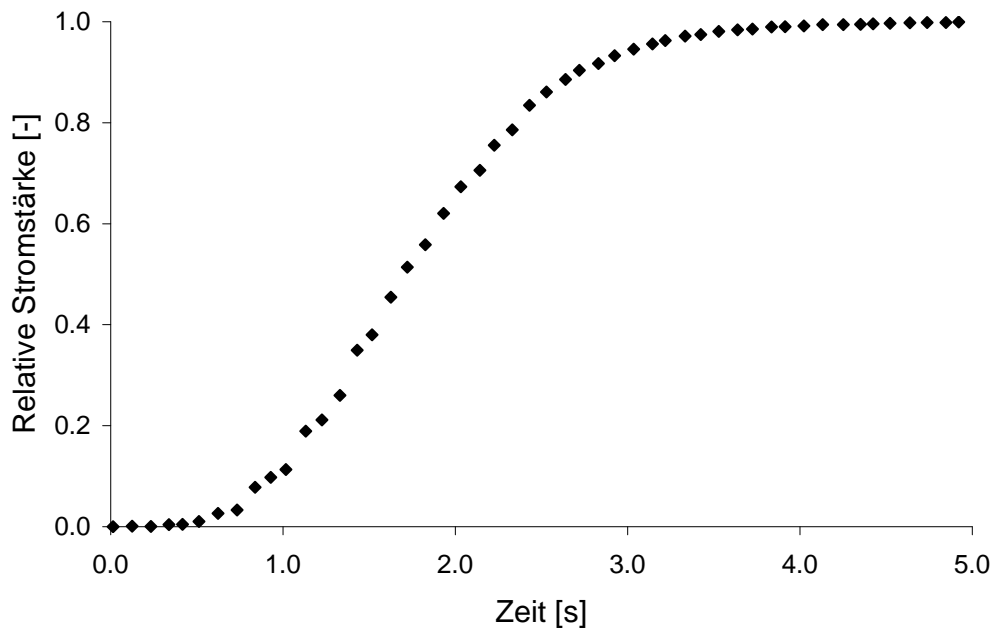


Abbildung 4.3: Zeitverlauf der auf den Endwert bezogenen Aerosolelektrometerstromstärke bei sprunghafter Veränderung der Aerosolkonzentration

4.3 Arbeitsbereich

4.3.1 Partikelgröße / Auslegung der Volumenströme

Der UFPM besitzt zwei Gasvolumenstromzweige, deren Volumenströme den erfassten Bereich der Partikelgröße bestimmen. Der Aerosolvolumenstrom dient zur Förderung des Aerosols durch Auflader und DMA zum Aerosolelektrometer. Der Schleierluftvolumenstrom liefert die Schleierluft des DMA und wird, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, im Kreislauf geführt. Damit können Aerosol- und Schleierluftvolumenstrom unabhängig voneinander eingestellt werden.

Der Aerosolvolumenstrom des UFPM wird durch eine Pumpe angetrieben, welche anhand des Druckverlusts einer röhrenförmigen Blende in der Ansaugleitung der Pumpe geregelt wird. Eine Korrektur des Einflusses von Druck und Temperatur auf den Aerosolvolumenstrom ist im

Anhang D angegeben. Die Leistung der Pumpe erlaubt einen maximalen Aerosolvolumenstrom von $Q_{Ae} = 5 \text{ SL/min}$. Gemäß Gleichung 4.15 sollte der Aerosolvolumenstrom möglichst hoch gewählt werden, um für ein vorliegendes Aerosol eine hohe Aerosolelektrometerstromstärke zu erreichen. Zudem verbreitert sich entsprechend Gleichung 2.22 mit wachsendem Aerosolvolumenstrom der Bereich der bei einer Klassierspannung erfassten elektrischen Mobilität, was ebenfalls die Aerosolelektrometerstromstärke erhöht. Für den Aerosolvolumenstrom wurde daher mit $Q_{Ae} = 5 \text{ SL/min}$ der technisch bedingte Maximalwert gewählt. Die Regelung der Pumpe hält den Aerosolvolumenstrom als Volumenstrom unter Standardbedingungen konstant. Die vom UFPM bestimmte Konzentrationsangabe ergibt sich damit als Partikelanzahl pro Volumeneinheit im Standardzustand, da das Aerosolelektrometer als die eigentliche Quantifizierungskomponente keine Anzahlkonzentration, sondern eine elektrische Stromstärke misst. Diese ist mit der Anzahlkonzentration und dem Probenvolumenstrom Q_{Ae} durch Gleichung 4.15 multiplikativ verknüpft. Diese Gleichung beschreibt mit dem Produkt von Q_{Ae} und der durch die Transferfunktion fraktionierten und mit der Ladungsverteilung gewichteten Anzahlkonzentration c_{AEM} den Anzahlstrom am Aerosolelektrometer. Die Multiplikation liefert nur gültige Ergebnisse, wenn die thermodynamischen Bedingungen für beide Größen identisch sind.

$$I(U) \sim c_{AEM} Q_{Ae} = c_{AEM}^* Q_{Ae}^* \quad (4.5)$$

Die Messung des Standardvolumenstroms an beliebiger Stelle in der Ansaugleitung zum UFPM ermöglicht damit die Einstellung des Aerosolvolumenstroms unabhängig von Druck und Temperatur an der Messstelle. Der Anwender kann mittels Gleichung 4.6 die vom UFPM bestimmte Konzentration auf die Umgebungsbedingungen p_{amb} und T_{amb} umrechnen .

$$c = \frac{p_{amb}}{p^*} \frac{T^*}{T_{amb}} c^* \quad (4.6)$$

Der Schleierluftvolumenstrom des UFPM wird von einem Gebläse im Kreislauf durch den DMA gefördert. Zur Regelung des Gebläses wird der Volumenstrom mit einem thermischen Massendurchflussmesser gemessen. Die Leistung des Gebläses erlaubt einen maximalen Schleierluftvolumenstrom von $Q_{Sh} = 20 \text{ SL/min}$. Gemäß Gleichung 2.22 verringert eine Erhöhung des Schleierluftvolumenstroms die Breite des erfassten Bereiches der elektrischen Mobilität der Partikel und verbessert damit die erreichbare Auflösung der Partikelgröße. Daher soll zunächst der Maximalwert für den Schleierluftvolumenstrom gewählt werden. Es ist nun zu prüfen, welcher Partikelgrößenbereich mit dieser Einstellung erfasst werden kann und ob die Strömung im DMA laminar ist.

Der UFPM erfasst bei einem Schleierluftvolumenstrom von $Q_{sh} = 20\text{L/min}$ Partikel mit einer elektrischen Mobilität von $6.67 \cdot 10^{-5}$ bis $3.68 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{V s})$. Dieser Spanne der elektrischen Mobilität kann mittels Abbildung 4.4 ein Partikelgrößenbereich zugeordnet werden, da die Mobilität eines Partikel entsprechend Gleichung 2.25 von der Größe und der Anzahl der Ladungsträger auf dem Partikel bestimmt wird und die Anzahl der Ladungsträger auf Partikeln einer Größe einer Verteilung unterliegt. Da diese Ladungsverteilung keine obere Grenze der Ladungsanzahl besitzt, lässt sich für das Spektrum der elektrischen Mobilität von Partikeln eine Untergrenze, aber keine Obergrenze angeben. Die Erfassung des Mobilitätsspektrums muss sich daher auf die Bereiche beschränken, deren Anteile in der Ladungsverteilung relevant sind. In Abbildung 4.4 ist ablesbar, dass mit dem UFPM bei $Q_{sh} = 20\text{L/min}$ für den Partikelgrößenbereich von 20 bis 720 nm alle relevanten Fraktionen der Ladungsverteilung erfasst werden.

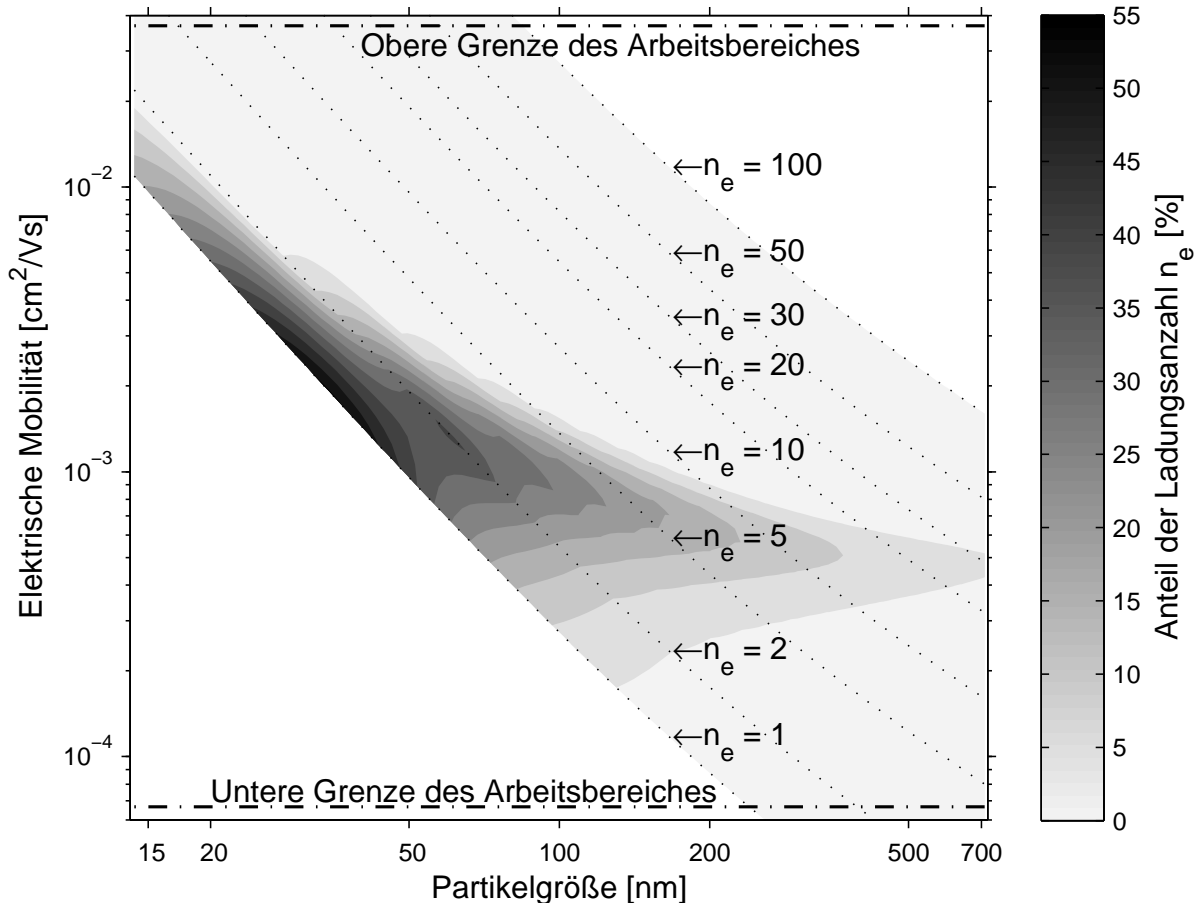


Abbildung 4.4: Zuordnung der vom UFPM erfassten elektrischen Mobilität zur Partikelgröße anhand der Ladungsanzahl n_e der Partikel

Da die Klassierwirkung des DMA auf der Bewegung von Partikeln in einer laminaren Strömung basiert, muss geprüft werden, ob die im Ringspalt des DMA erreichte Strömungsgeschwindigkeit

keit laminare Bedingungen erlaubt und ob die Vereinigung von Aerosol- und Schleierluftvolumenstrom verwirbelungsfrei erfolgt.

Für die Strömung im Ringspalt des DMA ergibt sich die Reynolds-Zahl für $Q_{Sh} = 20\text{L/min}$, $Q_{Ae} = 5\text{L/min}$ und der charakteristischen Abmessung $l_{char} = 4(R_2 - R_1)$ zu:

$$Re_{DMA,Ringspalt} = \frac{4(Q_{Ae} + Q_{Sh})\rho}{\pi\eta l_{char}} = 850 \quad (4.7)$$

Bei entsprechender Gestaltung des Schleierluftereinlasses kann daher für den Ringspalt im DMA von einer laminaren Strömung ausgegangen werden.

Eine Störung der Strömung im Ringspalt bildet der in Abbildung 4.5 dargestellte Einlass für den Aerosolvolumenstrom in den Schleierluftvolumenstrom. Dieser ist strömungstechnisch nicht als Trennschicht, sondern als ein seitlicher Schlitz ausgeführt. Das Kriterium einer isokinetischen Mischung der Volumenströme kann daher nicht zur Wahl der Volumenströme herangezogen werden. Sind beide Volumenströme vor der Mischung laminar, so ist mit einem verwirbelungsfreien Einlauf zu rechnen, wohingegen die Turbulenz einer der beiden Volumenströme die Laminarität des Mischvolumenstroms stören wird. Damit können die Reynolds-Zahlen des Aerosoleinlasses als Kriterium zur Prüfung der Laminarität herangezogen werden.

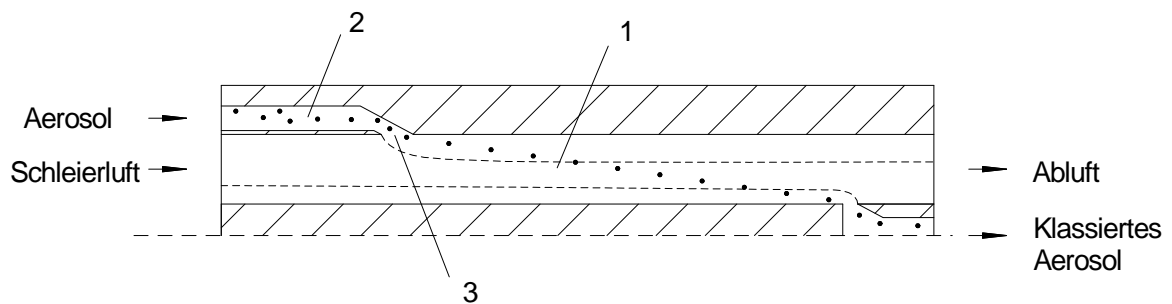


Abbildung 4.5: Strömungsführung im DMA mit Ringspalt (1), ringzylindrischen Zuleitungsbereich (2) und Einlassschlitz (3) für den Aerosolvolumenstrom in den Schleierluftvolumenstrom

Der Aerosoleinlass am DMA besteht aus einem ringzylindrischen Zuleitungsbereich ($l_{char} = 4s_a = 6.4\text{mm}$) und dem eigentlichen Mischbereich als ringförmigem Schlitz in der Außenelektrode des DMA ($l_{char} = 4s_{Schlitz} = 31.6\text{mm}$). Die kritischen Volumenströme, korrespondierend zu $Re_{krit} = 2320$, ergeben sich mit Gleichung 4.8 zu $Q_{Ae,krit} = 10.5\text{L/min}$ und $Q_{Schlitz,krit} = 52.3\text{L/min}$. Aus dieser theoretischen Betrachtung heraus ergibt sich als Maximalwert für den Aerosolvolumenstrom ein Wert von $Q_{Ae} = 10.5\text{L/min}$ bzw. ein minimales Volumenstromver-

hältnis Q_{Sh}/Q_{Ae} von ca. 2.

$$Q_{krit} = \frac{\pi \eta l_{char} Re_{krit}}{4\rho} \quad (4.8)$$

Der mögliche Bereich zur Einstellung des Aerosolvolumenstroms wurde weiterhin experimentell überprüft. Dazu wurde der DMA mit einem Schleierluftvolumenstrom von $Q_{Sh} = 20\text{L/min}$ betrieben und bei abgeschalteter Klassierspannung mit Aerosol beaufschlagt. Am Ausgang des DMA in der Zuleitung zum Aerosolelektrometer wurde die Partikelanzahlkonzentration mit einem CPC gemessen. Ein Ansteigen dieser Konzentration auf von Null verschiedene Werte bei Erhöhung des Aerosolvolumenstroms indiziert den Antransport von Partikeln an die Zentralelektrode des DMA aufgrund turbulenter Vermischung. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Es ist ablesbar, dass bei einer Unterschreitung des Volumenstromverhältnisses $Q_{Sh}/Q_{Ae} = 2$ eine turbulente Vermischung im DMA auftritt, was die oben angestellte Abschätzung bestätigt. Bei $Q_{Sh}/Q_{Ae} = 4$ ist keine turbulente Vermischung im DMA zu erwarten, sodass für den UFPM der Schleierluftvolumenstrom zu $Q_{Sh} = 20\text{L/min}$ und der Aerosolvolumenstrom zu $Q_{Ae} = 5\text{SL/min}$ gewählt wurde.

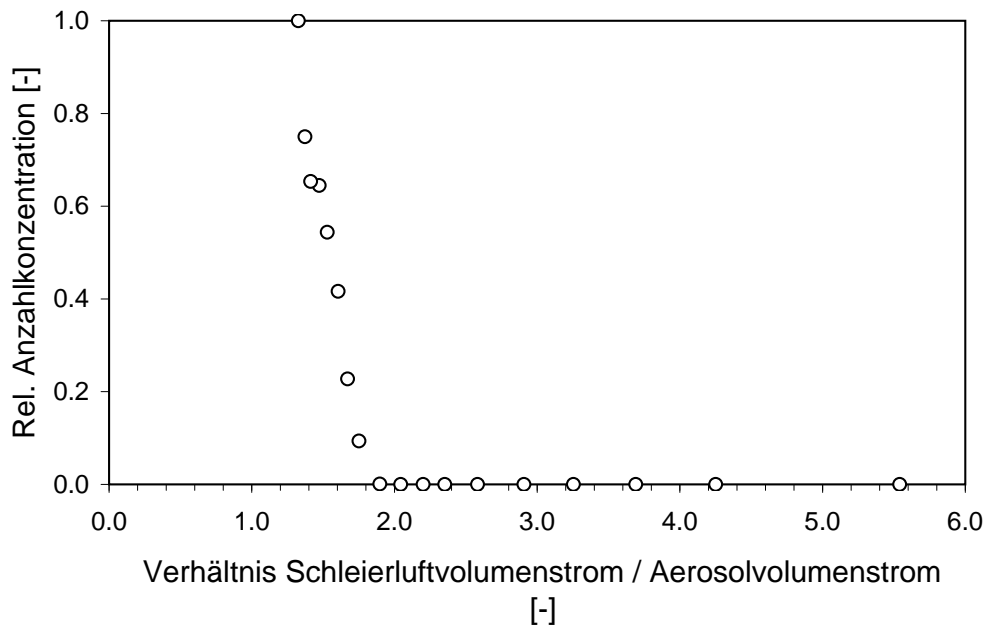


Abbildung 4.6: Am Probenausgang des DMA gemessene Konzentration bezogen auf die maximal mögliche Konzentration. Konzentrationswerte $\neq 0$ weisen auf eine Verwirbelung der Strömung im DMA hin.

4.3.2 Konzentration

Zur Detektion von Partikeln nutzt der UFPM ein Aerosolelektrometer. Dessen Eigenrauschen bedingt eine Mindestkonzentration zur Messung einer auswertbaren elektrischen Stromstärke.

Da die mittlere Ladungsanzahl von der Partikelgröße abhängt, gilt diese Abhängigkeit auch für die Mindestkonzentration. Zur Bestimmung der Mindestkonzentration wurde der UFPM mit partikelfreier Luft betrieben. Von den aufgenommenen Aerosolelektrometerstromstärken wurde die Standardabweichung zu $\sigma_I = 293 \text{ aA}$ bestimmt. Mit dieser Standardabweichung wurden künstliche Aerosolelektrometerstromstärkevektoren mit normalverteilten Zufallszahlen generiert. Aus diesen Rohdaten wurden durch die Inversion Vektoren der Anzahlkonzentration in den Kanälen des UFPM berechnet. Der 10-fache Wert der Standardabweichung der so bestimmten Konzentrationen wurde als Mindestkonzentration für den UFPM gewählt. Diese Werte sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Mindestanzahlkonzentration für die Messung mit dem UFPM

Kanal Nr.	Mindestkonzentration
1	450 cm^{-3}
2	287 cm^{-3}
3	129 cm^{-3}
4	83 cm^{-3}
5	58 cm^{-3}
6	41 cm^{-3}

Die Maximalkonzentration für den UFPM ist aus den Ergebnissen der Vergleichsmessungen zwischen UFPM und SMPS mit polydispersen Prüfaerosolen hoher Konzentration in Abbildung 5.4 ablesbar. Der dargestellte Zählwirkungsgrad des UFPM liegt bis zur Gesamtanzahlkonzentration von $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ bei Werten zwischen 0.8 und 1.2. Oberhalb dessen zeigt sich eine deutliche Abnahme. Die Obergrenze des Arbeitsbereiches der Gesamtanzahlkonzentration des UFPM muss daher mit $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ angegeben werden.

4.4 Probenaufbereitung

In einer Umweltmessstation muss der UFPM mit dem in Abbildung 4.7 dargestellten Probenahmesystem betrieben werden. Dieses System dient einerseits der Abscheidung von Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser über $1 \mu\text{m}$, da diese Partikel anhand ihrer elektrischen Mobilität nicht von submikronen Partikeln unterschieden werden können. Andererseits

dient das Probenahmesystem der Reduktion der Feuchte des Aerosols, um Kondensation zu vermeiden, wenn der Taupunkt der Außenluft die Innentemperatur der auf $20 \pm 5^\circ\text{C}$ temperierten Umweltmessstation überschreitet. Direkt am Einlass befindet sich ein PM10-Einlasskopf mit einer Trenngrenze von $10\ \mu\text{m}$ und ein Aerozyklon mit einer Trenngrenze von $1\ \mu\text{m}$. Die Trocknung des isokinetisch entnommenen Aerosolvolumenstroms erfolgt in einem Membrantrockner mit einer selektiv wasserdurchlässigen Membran aus dem Material Nafion[®]. Die notwendige Wasserdampfpartialdruckabsenkung der aus der angesaugten Außenluft entnommenen Spülluft wird durch eine Druckabsenkung an einer kritischen Düse erreicht. Diese dient zudem der Volumeneinstellung, da die Trenngrenzen der Partikelabscheider vom Volumenstrom abhängig sind. Der Ausgleichsbehälter mit einem Volumen von fünf Litern dämpft Konzentrationsschwankungen im Aerosol mit einer mittleren Verweilzeit von einer Minute.

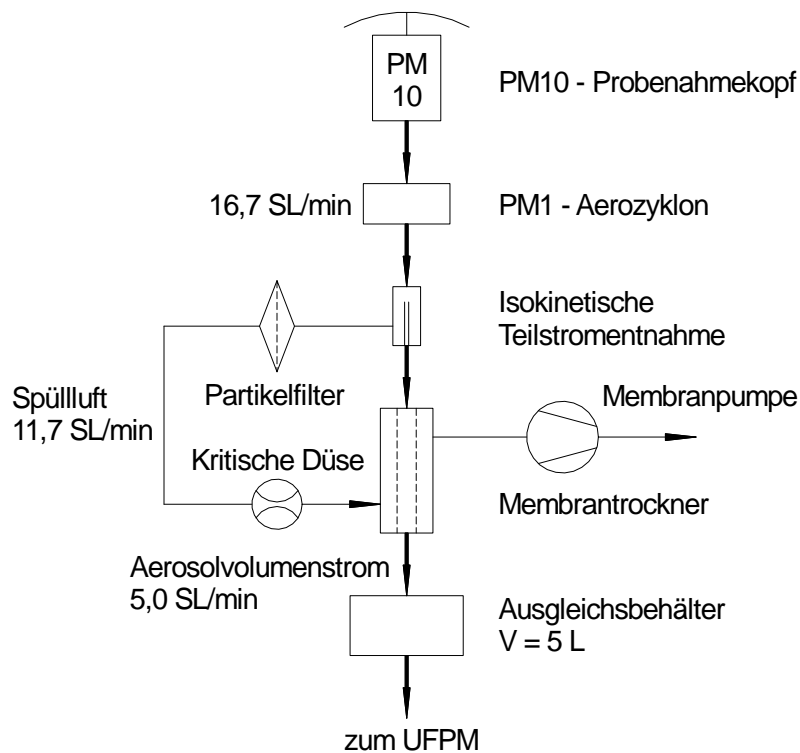


Abbildung 4.7: Probenahmesystem zum Betrieb des UFPM in Umweltmessnetzen

Zur Berücksichtigung der Partikelverluste wurde die Penetration der Komponenten des Probenahmesystems in Abhängigkeit von der Partikelgröße mit dem in Abschnitt 3.5 beschriebenen Versuchsaufbau unter Nutzung monodisperser Prüfaerosole aus Ammoniumsulfat im Größenbereich von 25 bis 150 nm bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.8 als Punkte dargestellt. Ergänzend sind als Linien die Ergebnisse einer Modellrechnung für Partikelverluste in einem „verlustäquivalenten“ Rohr angegeben (Gleichungen 4.3 und 4.4). Das Pro-

dukt der Penetrationswerte der Einzelkomponenten ergibt die Gesamtpenetration der in Reihe geschalteten Komponenten des Probenahmesystems. Durch Division mit diesen Werten können die vom UFPM gemessenen Konzentrationswerte um die Verluste korrigiert werden.

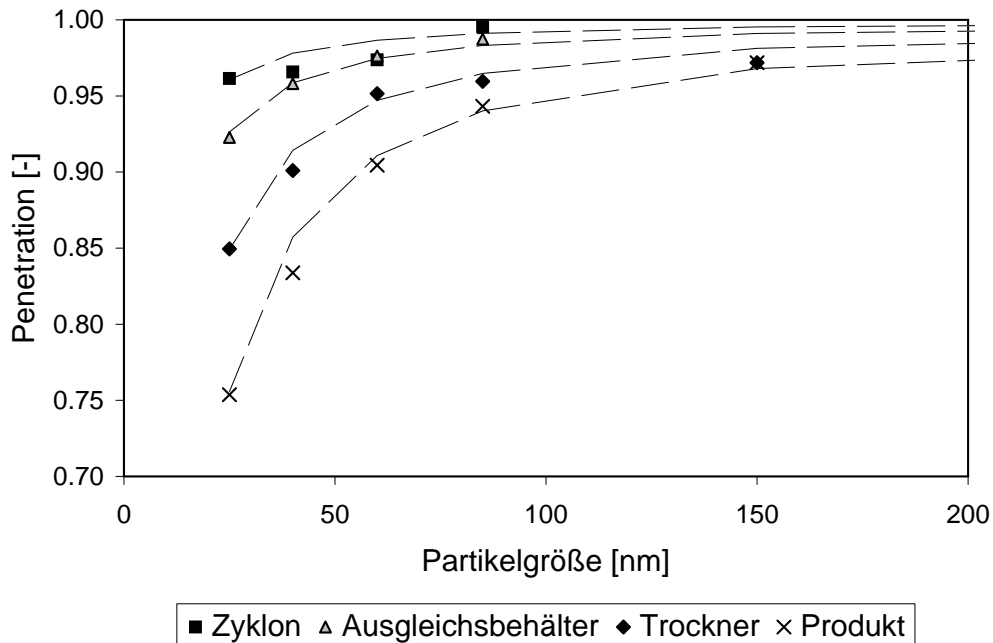


Abbildung 4.8: Penetration der Komponenten des Probenahmesystems in Abhängigkeit von der Partikelgröße; die Punkte repräsentieren Messwerte, die dazugehörigen Linien stellen Modellwerte für ein verlustäquivalentes Rohr dar

4.5 Sensormodell

Ergebnis der Messung des UFPM ist die Verteilung der Aerosolelektrometerstromstärke $I(U)$ über der Klassierspannung des DMA. Der Algorithmus zur Dateninversion gewinnt daraus die Anzahlgrößenverteilung $c^*(d) = q_0(d) \cdot C_{ges}^*$. Aus $I(U)$ kann $c^*(d)$ nicht direkt bestimmt werden, da das Klassierkriterium des DMA nicht die Partikelgröße, sondern die elektrische Mobilität der Partikel ist. Der Zusammenhang zwischen Größe und elektrischer Mobilität eines Partikels wird bestimmt durch die Anzahl der Ladungsträger auf dem Partikel. Jede einzelne Partikelgrößenklasse liefert damit, infolge des breiten Spektrums an auftretenden Ladungsträgeranzahlen, einen Signalbeitrag zur Aerosolelektrometerstromstärke bei verschiedenen Klassierspannungen U .

Die Quantifizierung der mit dem Aerosolmobilitätsspektrometer zu detektierenden Partikel erfolgt in einem Aerosolelektrometer anhand der partikelgebundenen Ladungsträger in Form

eines elektrischen Stroms. Für eine Fraktion der Breite dd einer Anzahlgrößenverteilung $c_{n_e}^*(d, n_e)$ aller Partikel mit der Ladungsanzahl n_e ergibt sich die differentielle elektrische Stromstärke $dI_{n_e}(U, n_e)$ mit dem Aerosolvolumenstrom Q_{Ae}^* des UFPM und der Elementarladung e zu:

$$dI_{n_e}(U, n_e) = n_e e Q_{Ae}^* c_{n_e, DMA, aus}^*(d, n_e, U) dd \quad (4.9)$$

Die am Eingang des Aerosolelektrometers bzw. am Ausgang des DMA vorliegende Anzahlgrößenverteilung $c_{n_e, DMA, aus}^*$ wird durch die Klassierspannung U des DMA bestimmt. Das Messsignal $I_{n_e}(U, n_e)$ ist daher eine Funktion der Klassierspannung.

Die Summation der Gleichung 4.9 über alle Ladungsanzahlen liefert den Beitrag der infinitesimalen Fraktion dd zur elektrischen Stromstärke dI bei der Klassierspannung U :

$$dI(U) = \sum_{n_e} dI_{n_e}(U, n_e) = e Q_{Ae}^* \sum_{n_e} n_e c_{n_e, DMA, aus}^*(d, n_e, U) dd \quad (4.10)$$

Die Manipulation eines Aerosols im DMA wird durch die in Gleichung 2.23 angegebene Transferfunktion $\Omega(Z(d, n_e), U)$ charakterisiert. Diese beschreibt unter Vernachlässigung von Partikelverlusten die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel mit der elektrischen Mobilität $Z(d, n_e)$ den DMA mit der eingestellten Klassierspannung U passiert. Mit Gleichung 2.18 kann die Transferfunktion als Funktion der Partikelgröße d , der Ladungsanzahl n_e und der Klassierspannung angegeben werden. Unter Berücksichtigung von Partikelverlusten in Form einer Penetrationsfunktion $P_{DMA}^*(d)$ kann das Konzentrationsverhältnis zwischen Eingang und Ausgang des DMA mit Gleichung 4.11 beschrieben werden:

$$\Omega(Z(d, n_e), U) \cdot P_{DMA}^*(d) = \frac{c_{n_e, DMA, aus}^*(d, n_e, U)}{c_{n_e, DMA, ein}^*(d, n_e)} \quad (4.11)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.11 in Gleichung 4.10 folgt:

$$dI(U) = e Q_{Ae}^* \sum_{n_e} n_e \Omega(Z(d, n_e), U) P_{DMA}^*(d) c_{n_e, DMA, ein}^*(d, n_e) dd \quad (4.12)$$

Mit der in Gleichung 2.2 definierten Ladungsverteilung $f(d, n_e)$ folgt:

$$dI(U) = e Q_{Ae}^* \sum_{n_e} f(d, n_e) n_e \Omega(Z(d, n_e), U) P_{DMA}^*(d) c_{DMA, ein}^*(d) dd \quad (4.13)$$

Mit der in Gleichung 2.4 eingeführten Penetrationsfunktion des Korona-Strahlauflders $P_{KSA}^*(d)$ und mit $c_{KSA, aus}^*(d) = c_{DMA, ein}^*(d)$ kann schließlich die Anzahlgrößenverteilung $c^*(d)$ am Einlass des UFPM eingesetzt werden:

$$dI(U) = e Q_{Ae}^* \sum_{n_e} f(d, n_e) n_e \Omega(Z(d, n_e), U) P_{DMA}^*(d) P_{KSA}^*(d) c^*(d) dd \quad (4.14)$$

Die Integration von Gleichung 4.14 über der Größe aller im Aerosol auftretenden Partikel von d_{min} bis d_{max} führt auf die mit dem Aerosolektrometer gemessene elektrische Stromstärke bei einer Klassierspannung des DMA.

$$I(U) = \int_{d_{min}}^{d_{max}} eQ_{Ae}^* P_{DMA}^*(d) P_{KSA}^*(d) \sum_{n_e} f(d, n_e) n_e \Omega(Z(d, n_e), U) c^*(d) dd \quad (4.15)$$

Diese Gleichung verbindet die Rohmessdaten $I(U)$ mit dem zu bestimmenden Messergebnis $c^*(d)$ und stellt eine Fredholmsche Integralgleichung erster Art dar. Die Kernfunktion wird gebildet durch

$$K(U, d) = eQ_{Ae}^* P_{DMA}^*(d) P_{KSA}^*(d) \sum_{n_e} f(d, n_e) n_e \Omega(Z(d, n_e), U) \quad (4.16)$$

und enthält neben den Eigenschaften des Aerosols (Ladungsverteilung) die Geräteparameter des Aerosolmobilitätsspektrometers (Transferfunktion des DMA, Penetration der Komponenten und Aerosolvolumenstrom). Gleichung 4.15 lautet damit:

$$I(U) = \int_{d_{min}}^{d_{max}} K(U, d) \cdot c^*(d) dd \quad (4.17)$$

Aufgrund der sequentiellen Betriebsweise des Aerosolmobilitätsspektrometers mit stufenweiser Verstellung der Klassierspannung des DMA liegen die Rohmessdaten $I(U)$ nicht als kontinuierliche Funktion, sondern diskret in Form eines Messwertvektors \mathbf{I} vor. Dieser enthält die Stromstärke für die im Vektor \mathbf{U} hinterlegten Klassierspannungen. Die Lösung von Gleichung 4.17 ist zudem nur in ausgewählten Bereichen der Partikelgröße, den internen Partikelgrößenklassen, gefordert, welche durch die Mittelwerte \mathbf{d} , die Untergrenzen $\check{\mathbf{d}}$, die Obergrenzen $\hat{\mathbf{d}}$ und die Klassenbreiten $\Delta\mathbf{d}$ charakterisiert werden. Die Werte des Aerosolektrometerstromstärkevektors ergeben sich durch Einsetzen der Klassierspannung in Gleichung 4.17 zu:

$$\mathbf{I}_i = I(\mathbf{U}_i) = \int_{d_{min}}^{d_{max}} K(\mathbf{U}_i, d) \cdot c^*(d) dd \quad (4.18)$$

Dieses Integral über dem gesamten Partikelgrößenbereich von d_{min} bis d_{max} kann zerlegt werden in überlappungsfreie Teilintegrale entsprechend der internen Partikelgrößenklassen von $\check{\mathbf{d}}_j$ bis $\hat{\mathbf{d}}_j$ mit $\hat{\mathbf{d}}_j = \check{\mathbf{d}}_{j+1}$.

$$\mathbf{I}_i = \sum_j \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} K(\mathbf{U}_i, d) \cdot c^*(d) dd \quad (4.19)$$

Die Anzahlgrößenverteilung $c^*(d)$ kann innerhalb einer internen Partikelgrößenklasse des UFPM näherungsweise als konstant angenommen werden und mit der Anzahlkonzentration \mathbf{C}_j^* in diesen Partikelgrößenklassen sowie deren Breite $\Delta\mathbf{d}_j$ beschrieben werden.

$$c^*(d) \approx c^*(\mathbf{d}_j) = \mathbf{C}_j^* / \Delta\mathbf{d}_j \quad \text{für } d \in [\check{\mathbf{d}}_j, \hat{\mathbf{d}}_j] \quad (4.20)$$

Die Gleichung 4.19 lautet damit:

$$\mathbf{I}_i = \sum_j \frac{\mathbf{C}_j^*}{\Delta \mathbf{d}_j} \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} K(\mathbf{U}_i, d) dd \quad (4.21)$$

Die Integration der Kernfunktion $K(\mathbf{U}_i, d)$ für die gewählte Spannung \mathbf{U}_i über dem Partikelgrößenbereich $\check{\mathbf{d}}_j \dots \hat{\mathbf{d}}_j$ der Partikelgrößenklasse j liefert den Mittelwert der Kernfunktion innerhalb dieses Bereichs. Dieser Mittelwert wird zweckmäßigerweise für alle Partikelgrößenklassen j in einer Matrix, der Kernmatrix \mathbf{K} , abgelegt:

$$\mathbf{K}_{i,j} = \frac{1}{\Delta \mathbf{d}_j} \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} K(\mathbf{U}_i, d) dd \quad (4.22)$$

Gleichung 4.21 vereinfacht sich damit und liefert die Aerosolelektrometerstromstärke einer Spannung \mathbf{U}_i als Skalarprodukt der Zeile i der Kernmatrix mit dem Vektor der Anzahlkonzentration \mathbf{C}^* :

$$\mathbf{I}_i = \sum_j \mathbf{K}_{i,j} \mathbf{C}_j^* \quad (4.23)$$

Für alle \mathbf{U}_i aus \mathbf{U} ergibt sich damit der Vektor der Aerosolelektrometerstromstärke \mathbf{I} aus der Multiplikation der Kernmatrix \mathbf{K} mit dem Vektor der Anzahlkonzentration \mathbf{C}^* :

$$\mathbf{I} = \mathbf{K} \mathbf{C}^* \quad (4.24)$$

Liegt die Ladungsverteilung $f(d, n_e)$ in Form von Mittelwerten \mathbf{f} für alle internen Partikelgrößenklassen vor, so vereinfacht sich die in den Gleichungen 4.16 und 4.22 angegebene Berechnungsvorschrift für die Kernmatrix zu einer Matrizenoperation:

$$\mathbf{K}_{i,j} = e Q_{Ae}^* \sum_j \left[\left(\mathbf{P}_{DMA,j}^* \mathbf{P}_{KSA,j}^* \right) \cdot \sum_{n_e} \mathbf{f}_{j,n_e} n_e \boldsymbol{\Omega}_{j,n_e,i} \right] \quad (4.25)$$

Für die Mittelwerte der Transferfunktion in $\boldsymbol{\Omega}$ sei auf den Anhang B verwiesen. Die Penetrationen von Auflader und DMA sind bereits im Abschnitt 4.2 in erster Näherung größenunabhängig zu $\mathbf{P}_{KSA}^* = 0.80$ und $\mathbf{P}_{DMA} = 1$ bestimmt worden.

4.6 Ladungsverteilung des Korona-Strahlauflders

4.6.1 Messung der Ladungsverteilung

In diesem Abschnitt wird die gemessene Ladungsverteilung des Korona-Strahlauflders vorgestellt. Die durch mathematische Beschreibung des Prozesses der Anlagerung von Ladungsträgern an die Partikeloberfläche bestimmte Ladungsverteilung wird im Abschnitt 4.6.2 diskutiert und im Abschnitt 4.6.3 mit den Messergebnissen verglichen.

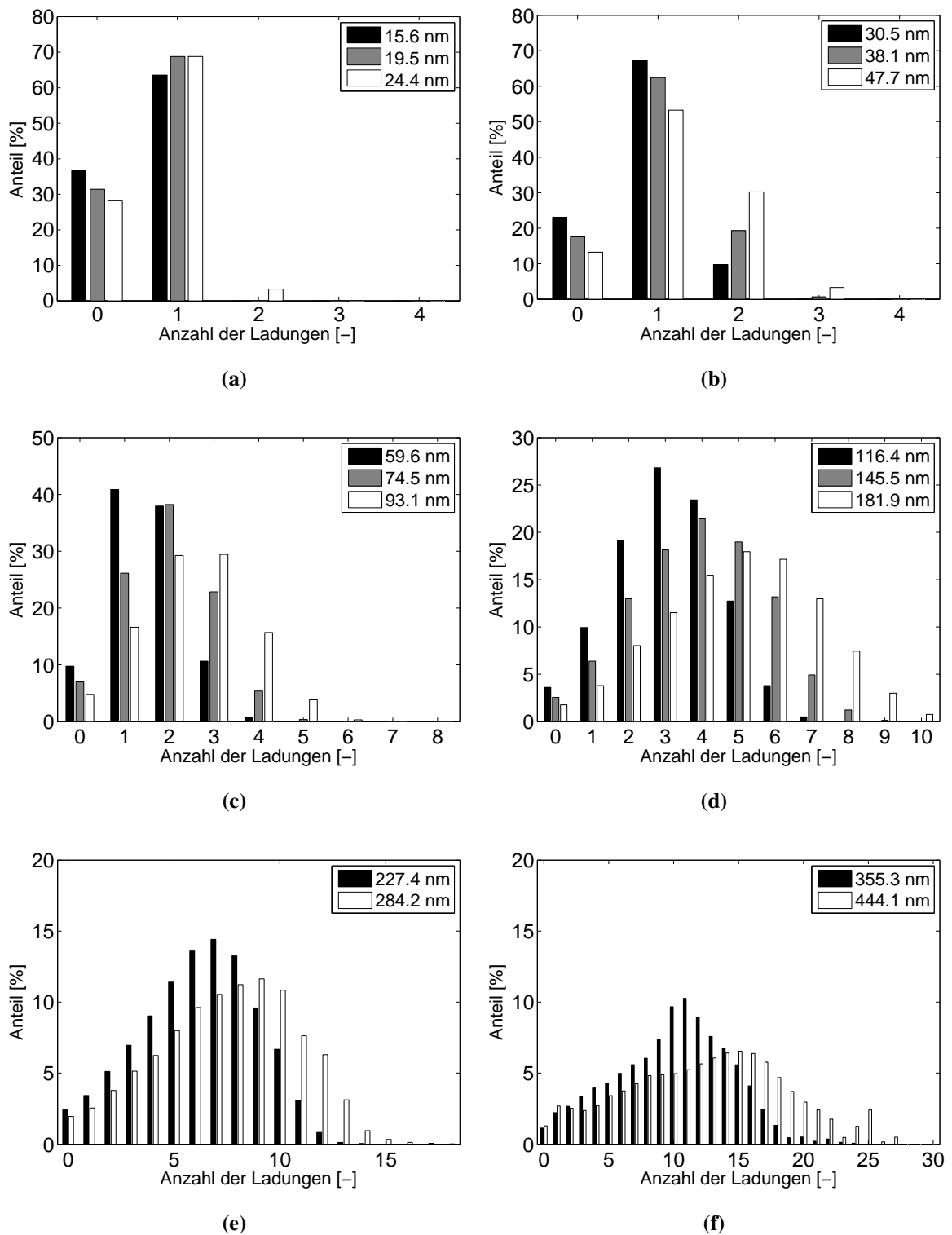


Abbildung 4.9: Gemessene (externe) Ladungsverteilung von monodispersen Prüfaerosolen mit nominalen Partikelgrößen zwischen 15.6 und 444.1 nm am Ausgang des KSA

Die vom Korona-Strahlaufklärer erzeugte externe Ladungsverteilung wurde mit dem in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Verfahren mit 16 monodispersen Prüfaerosolen gemessen. In Abbildung 4.9 sind die gemessenen Ladungsverteilungen unter Angabe der nominalen Partikelgröße

des Prüfaerosols dargestellt. Weitere Angaben zu den Prüfaerosolen sind im Anhang E.4 zusammengefasst.

Die mittlere Ladungsanzahl kann aus der Ladungsverteilung mittels Gleichung 2.3 berechnet oder mit dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Verfahren gemessen werden. Der Vergleich der Ergebnisse von Berechnung und Messung in Abbildung 4.13 zeigt eine gute Übereinstimmung der Werte.

4.6.2 Modell zur Berechnung der Ladungsverteilung

Das in Abschnitt 2.2.6 beschriebene Modell der Ladungsaufnahme von Partikeln liefert nach Lösung der Populationsbilanz in Gleichung 2.16 den Anzahlanteil an Partikeln $f_t(d, n_e, t)$ mit n_e Ladungen nach einer Kontaktzeit t mit der Ionenatmosphäre [36]. Im Korona-Strahlaufloader ist diese Kontaktzeit nicht für alle Partikel identisch, sondern unterliegt der Verweilzeitverteilung der Mischkammer. Unter Annahme vollständiger Rückvermischung kann die Dichtefunktion der Verweilzeitverteilung der Mischkammer mit dem Modell des Kontinuierlichen Rührkesselreaktors (KRK) in Gleichung 4.26 beschrieben werden [107]. Die mittlere Verweilzeit von Volumenelementen im KRK ergibt sich aus dem Volumen des Kessels und dem durchgesetzten Volumenstrom zu $\tau_{KRK} = V_{KRK}/Q_{KRK}$.

$$\xi_{KRK}(t) = \frac{1}{\tau_{KRK}} \exp(-t/\tau_{KRK}) \quad (4.26)$$

Reale Systeme weichen aufgrund von Totvolumina und unvollständiger Rückvermischung von Idealverhalten des KRK ab. Aufgrund dessen soll für die Beschreibung des Verweilzeitverhaltens der Mischkammer des Korona-Strahlaufloaders eine Ersatzschaltung aus drei idealen KRK genutzt werden. Diese Ersatzschaltung ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

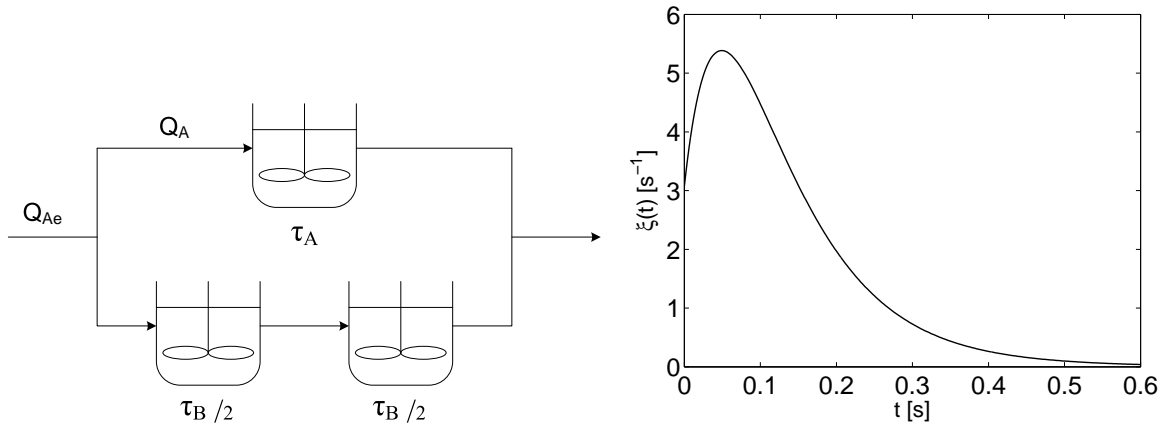


Abbildung 4.10: Ersatzschaltung von drei KRK zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens der Mischkammer des Korona-Strahlaufaders

Abbildung 4.11: Dichtefunktion der Verweilzeitverteilung der Ersatzschaltung in Abbildung 4.10

Die Verweilzeitverteilung der Ersatzschaltung ergibt sich aus den mittleren Verweilzeiten τ_A und τ_B und dem Volumenstromverhältnis $\beta_Q = Q_A/Q_{Ae}$ anhand von Gleichung 4.27. Diese Funktion beschreibt den Anteil der Partikel, die die Mischkammer mit der Verweilzeit t passieren.

$$\xi(t) = \beta_Q \frac{1}{\tau_A} \exp(-t/\tau_A) + (1 - \beta_Q) \frac{4t}{\tau_B^2} \exp(-2t/\tau_B) \quad (4.27)$$

In Kombination mit Gleichung 2.16 kann damit die Ladungsverteilung der Partikel nach Verlassen der Ersatzschaltung bestimmt werden:

$$f(d, n_e) = \int_{t=0}^{\infty} f_t(d, n_e, t) \xi(t) dt \quad (4.28)$$

Die Parameter der Ersatzschaltung zur Anpassung des Modells an gemessene Ladungsverteilungen sind die mittleren Verweilzeiten τ_A und τ_B und das Volumenstromverhältnis β_Q . Aus dem Vergleich zu Messdaten kann zudem die Ionenkonzentration in der Mischkammer bestimmt werden.

4.6.3 Modellparametrierung

Gleichung 4.28 liefert die durch den Aufladeprozess generierte intrinsische Ladungsverteilung direkt am Ort der Aufladung. Dieser Ort ist für jede Ladungsaufnahme ein Punkt innerhalb der Mischkammer. Messtechnisch zugänglich ist jedoch nur die externe Ladungsverteilung am Auslass des Korona-Strahlaufaders. Ein Vergleich beider Größen erfordert die Diskussion der Partikelverluste im Auflader und deren Einfluss auf die Ladungsverteilung.

Für den untersuchten Partikelgrößenbereich sind zwei Verlustmechanismen relevant. Die Diffusionsabscheidung basiert auf der thermischen Eigenbewegung der Partikel und ist unabhängig vom Ladungszustand der Partikel. Diffusionsverluste wirken daher auf alle Ladungsfraktionen eines Aerosols gleichermaßen, wodurch die Ladungsverteilung unverändert bleibt. Diffusionsverluste im Korona-Strahlaflader führen daher nicht zu Unterschieden zwischen intrinsischer und externer Ladungsverteilung.

Der zweite wirksame Verlustmechanismus ist die elektrostatische Abscheidung von Partikeln. Die Ablenkung der Partikel durch die elektrische Feldkraft wirkt dabei nur auf geladene Partikel und ist abhängig vom Ladungszustand des Partikels. Im hier verwendeten Korona-Strahlaflader wirken neben dem Raumladungsfeld der vorhandenen Ladungsträger keine externen elektrischen Felder auf das Aerosol. Das elektrische Feld zwischen den positiv geladenen Ionen und der geerdeten Kammerwand verursacht eine Kraftwirkung auf die Ladungsträger in Richtung Kammerwand. Diese wird überlagert durch die Widerstandskraft der turbulenten Gasströmung. Für den baugleichen Korona-Strahlaflader des Aerosolelektrometersensors EAD betragen die Partikelverluste 20% für 20nm und 10% für 50nm Partikelgröße [61]. Da der Korona-Strahlaflader des UFPM mit dem doppelten Volumenstrom betrieben wird, sollten die Verluste etwa die Hälfte betragen. Im Rahmen dieser Fehler ist der in Abbildung 4.12 für ausgewählte Partikelgrößen dargestellte Vergleich zwischen errechneter intrinsischer Ladungsverteilung und gemessener externer Ladungsverteilung möglich. Eine Darstellung für alle untersuchten Partikelgrößen ist im Anhang F zu finden.

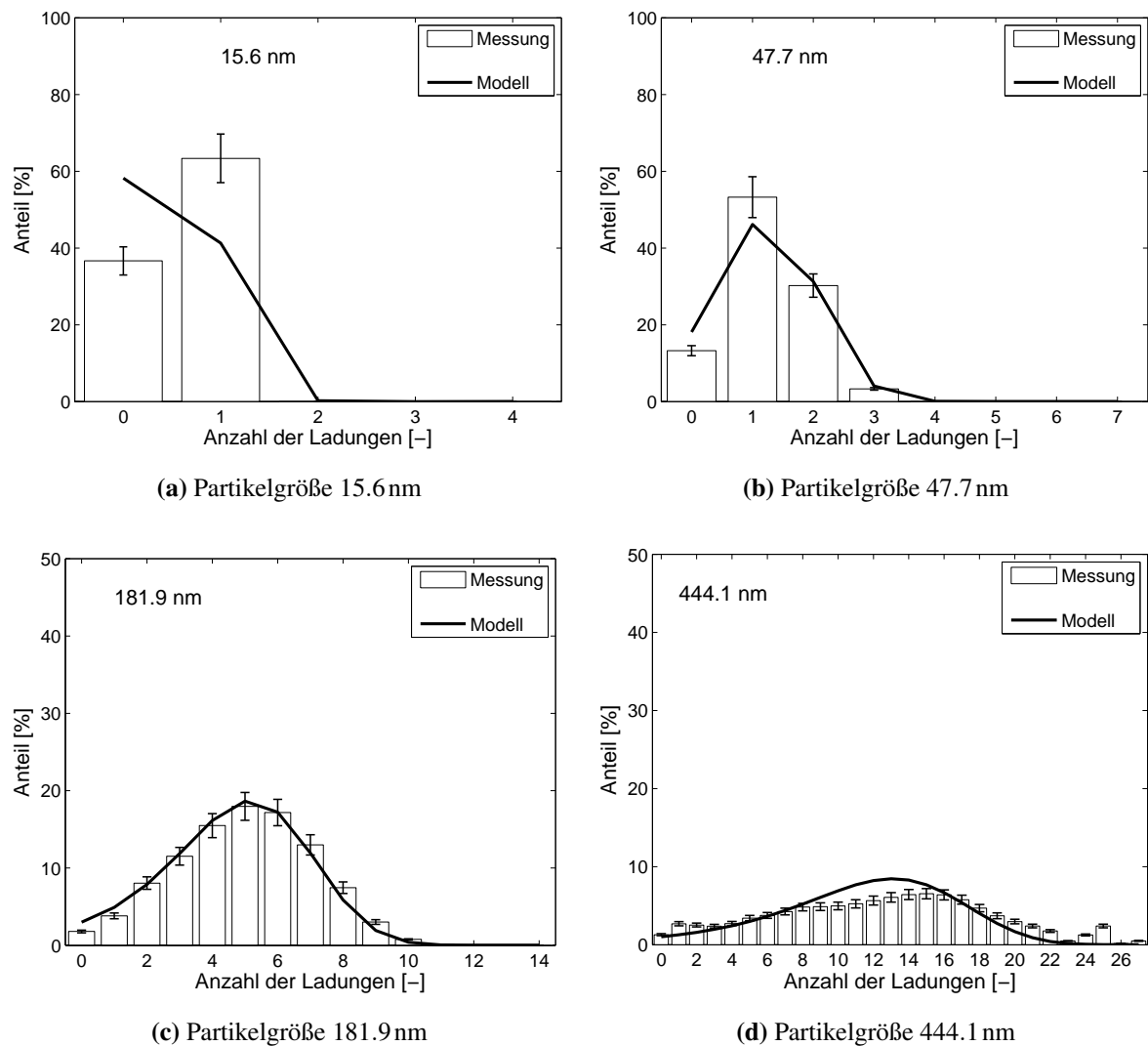


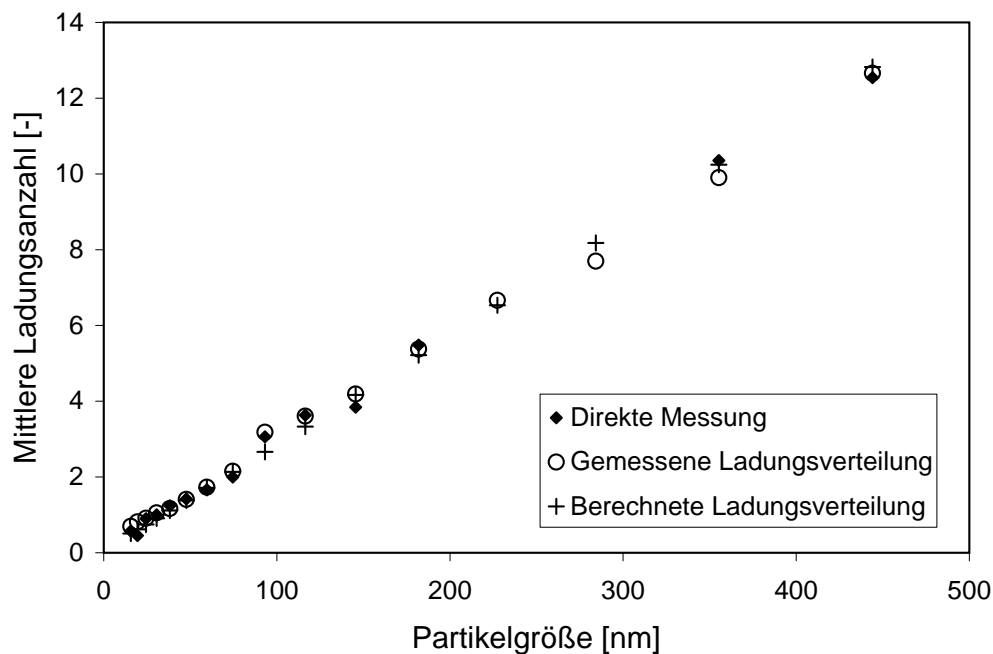
Abbildung 4.12: Vergleich zwischen der berechneten intrinsischen und der gemessenen externen Ladungsverteilung von monodispersen Prüfaerosolen mit nominalen Partikelgrößen zwischen 15.6 und 444.1 nm am Ausgang des KSA

Die anhand der besten Übereinstimmung zwischen Modell und Messung bestimmten Modellparameter Ionenkonzentration C_{Ion} und Volumenstromverhältnis β_Q sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die mittleren Verweilzeiten der KRK in der Ersatzschaltung wurden gleich der mittleren Verweilzeit der Mischkammer des Korona-Strahlauflders gewählt.

Tabelle 4.5: Gewählte Modellparameter zur Beschreibung der Ladungsverteilung des Korona-Strahlauflders

Bezeichnung	Parameter
Ionenkonzentration	$C_{Ion} = 3.250 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$
Volumenstromverhältnis	$\beta_Q = 0.4$
Mittlere Verweilzeiten	$\tau_A = \tau_B = 0.13 \text{ s}$

In Abbildung 4.13 werden die Mittelwerte der errechneten und gemessenen Ladungsverteilung mit den Ergebnissen der direkten Messung verglichen. Die aufgeführten Daten zeigen eine gute Übereinstimmung der mittleren Ladungszahl.

**Abbildung 4.13:** Vergleich der gemessenen mittleren Ladungszahl mit den Mittelwerten der gemessenen und der berechneten Ladungsverteilung

In der Literatur existieren keine Vergleichswerte, da der Korona-Strahlauflders mit den für den UFPM gewählten Volumenströmen bislang nicht Gegenstand von Untersuchungen war.

4.7 Bestimmung der Kernmatrix

4.7.1 Messung der Kernmatrix

Die Kernmatrix des UFPM kann durch Messung und durch Berechnung mittels Gleichung 4.25 bestimmt werden. Hier soll zunächst die Messung beschrieben werden, die Ergebnisse der Berechnung werden damit in Abschnitt 4.7.3 verglichen.

Die Spalten der Kernmatrix \mathbf{K} enthalten den Aerosolelektrometerstromstärkevektor, welchen ein Partikel der betreffenden Partikelgrößenklasse bei der Quantifizierung mit dem UFPM hervorrufen würde. Die Anzahl der Zeilen $n_U = 27$ entspricht der Anzahl der im Abschnitt 4.1 festgelegten Klassierspannungen. Die Festlegung der Anzahl der Spalten auf $n_C = 27$ wird im Abschnitt 4.8.4 diskutiert. Die Größe der Kernmatrix beträgt damit 27×27 Werte.

Zur Messung der Kernmatrix werden mit dem UFPM und dem Referenzverfahren SMPS monodisperse Prüfaerosole verschiedener nominaler Partikelgrößen quantifiziert. Dazu werden die in den Abschnitten 3.3.1 und 3.2.3 beschriebenen Versuchsaufbauten eingesetzt. Ein Datensatz dieser Messungen enthält jeweils einen Vektor der Partikelanzahlkonzentration $\mathbf{C}^{n_C \times 1}$ als Ergebnis des Referenzverfahrens und einen Vektor der mit dem UFPM gemessenen Aerosolelektrometerstromstärke $\mathbf{I}^{n_U \times 1}$. Die zu Matrizen zusammengefassten Messwerte $\mathbf{I}^{n_U \times n_D}$ bzw. $\mathbf{C}^{n_C \times n_D}$ aller n_D Datensätze ermöglichen bei ausreichender Anzahl von Messungen mit signifikant verschiedenen nominalen Partikelgrößen der Prüfaerosole die Bestimmung der Kernmatrix $\mathbf{K}^{n_U \times n_C}$ aus der Minimierung von

$$\|\mathbf{K} \cdot \mathbf{C} \mathbf{M}^* - \mathbf{I}\|_2 \Rightarrow \text{Min} \quad (4.29)$$

Die Struktur dieser Matrizengleichung zeigt, dass die Ermittlung der Kernmatrix zeilenweise möglich ist. Die Zeile i der Kernmatrix $\mathbf{K}\{i\}$ ergibt sich aus der Matrix der Konzentrationsvektoren $\mathbf{C} \mathbf{M}^*$ und der Zeile i der Matrix der Aerosolelektrometerstromvektoren $\mathbf{I}\{i\}$ durch Minimierung von:

$$\|\mathbf{K}\{i\} \cdot \mathbf{C} \mathbf{M}^* - \mathbf{I}\{i\}\|_2 \Rightarrow \text{Min} \quad (4.30)$$

Hierfür wird ein Minimierungsalgorithmus mit der Beschränkung auf nichtnegative Werte eingesetzt.

Aufgrund der in Gleichung 4.5 angegebenen Proportionalität muss die Angabe der Konzentration des Referenzverfahrens unter Standardbedingungen erfolgen.

Zur Bestimmung der Kernmatrix wurden die Messreihen 1 bis 4 der im Abschnitt 5.3 diskutierten Vergleichsmessung zwischen UFPM und SMPS mit monodispersen Prüfaerosolen herangezogen. Die nominale Partikelgröße der Prüfaerosole wurde zwischen 10 und 330 nm variiert. Die Anzahlkonzentration der Prüfaerosole lag zwischen 1200 und 64000 cm^{-3} . Mit einem konstanten Prüfaerosol wurden drei Datensätze aufgenommen, deren Mittelwerte für die Bestimmung der Kernmatrix genutzt wurde, um den Messfehler zu reduzieren. Aus den 354 Datensätzen der Vergleichsmessung standen damit 112 Datensätze für die Bestimmung der Kernmatrix zur Verfügung. Die Konzentrationsvektoren und Aerosolelektrometerstromstärkevektoren dieser Datensätze sind in spaltenweiser Anordnung in Abbildung 4.14 und 4.15 dargestellt. Die daraus ermittelte Kernmatrix ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Zahlenwerte dieser Kernmatrix sind in Anhang G angegeben.

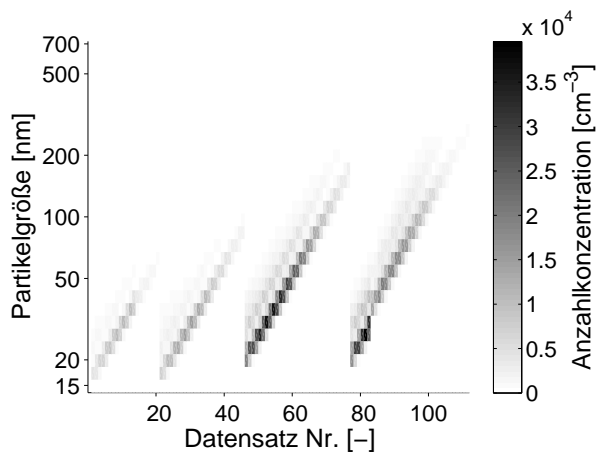


Abbildung 4.14: Zur Bestimmung der Kernmatrix genutzte Anzahlkonzentrationsvektoren in spaltenweiser Anordnung

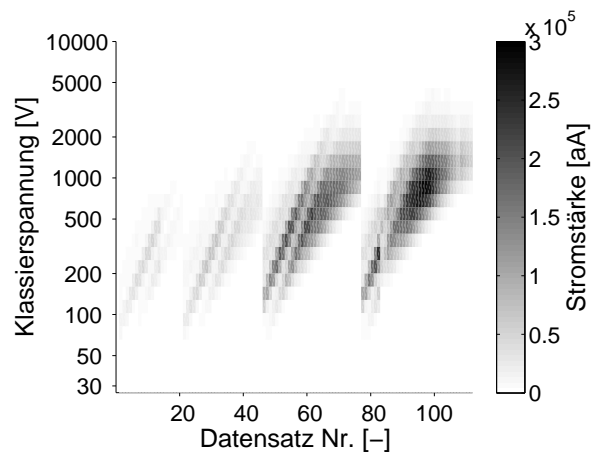


Abbildung 4.15: Zur Bestimmung der Kernmatrix genutzte Aerosolelektrometerstromstärkevektoren in spaltenweiser Anordnung

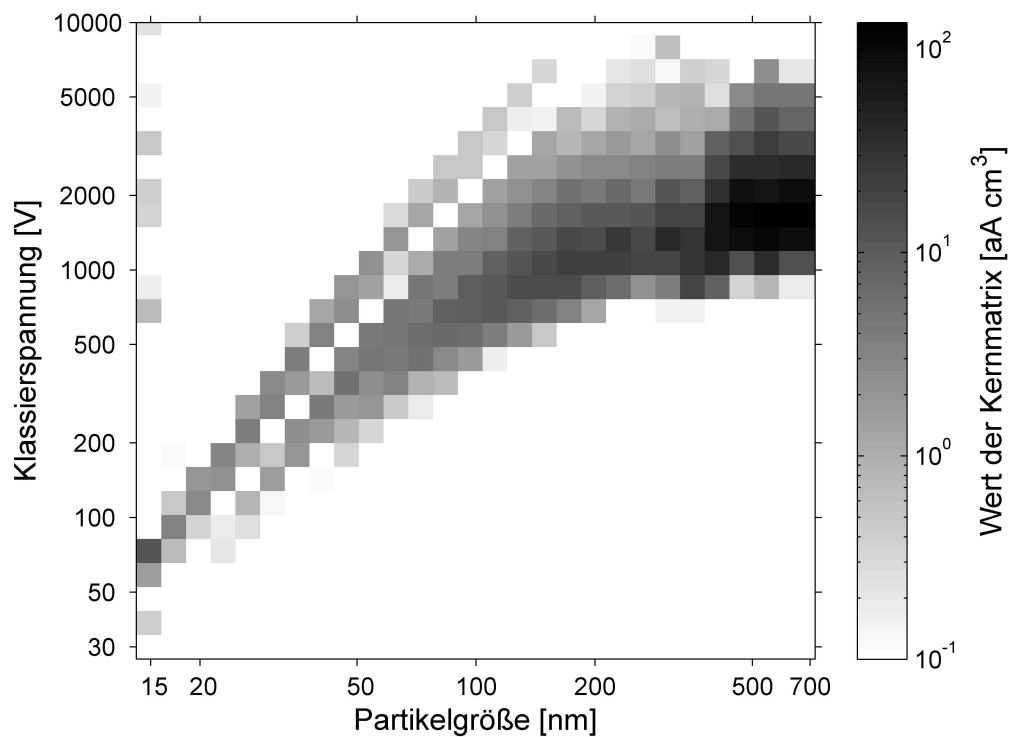


Abbildung 4.16: Experimentell bestimmte Kernmatrix

Um den Aufwand zur Messung einer Kernmatrix auf ein notwendiges Maß zu begrenzen, soll geklärt werden, welche Anzahl an Datensätzen notwendig ist, um die Berechnung der Kernmatrix durchzuführen. Die Berechnung der Kernmatrix wurde daher ausgehend von 112 Datensätzen mit stetig verringerter Anzahl an zufällig ausgewählten Datensätzen wiederholt. Von den bestimmten Kernmatrizen sind der Mittelwert und der Maximalwert der Koeffizienten in Abbildung 4.17 über der Anzahl der genutzten Datensätze aufgetragen. Es wird deutlich, dass mit abnehmender Anzahl der genutzten Datensätze die Abweichungen zwischen den bestimmten Kernmatrizen zunehmen. Unter der Voraussetzung, dass sich alle Datensätze hinreichend voneinander unterscheiden, sind zur Bestimmung der Kernmatrix mindestens 27 Datensätze notwendig. Werden in die Berechnung mehr Datensätze einbezogen, wird das Ergebnis im Sinne einer Ausgleichsrechnung verbessert. Aus Abbildung 4.17 ist ablesbar, dass bei der Nutzung von mehr als 50 Datensätzen keine Verbesserung der errechneten Kernmatrix mehr eintritt.

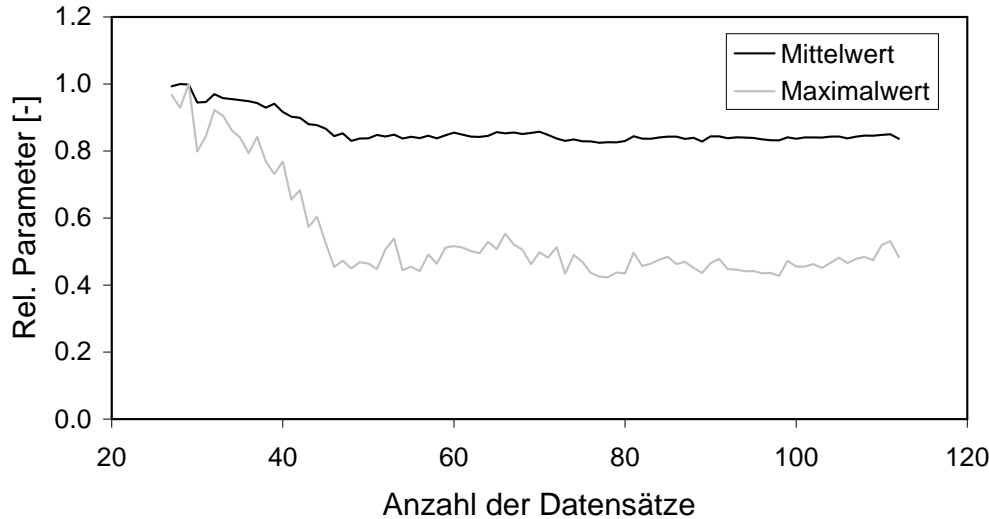


Abbildung 4.17: Maximalwert und Mittelwert der Kernmatrix in Abhängigkeit von der Anzahl der zur Bestimmung der Kernmatrix genutzten Datensätze

4.7.2 Präkonditionierung der Kernmatrix

Bei der in Abschnitt 4.7.1 beschriebenen Messung der Kernmatrix basieren die Ränder der Matrix auf geringen Werten der Partikelkonzentration und der Aerosolelektrometerstromstärke, wodurch mit größeren Fehlern zu rechnen ist als im Zentrum der Kernmatrix. Eine Möglichkeit zur Dämpfung dieses Fehlers bietet das in Abschnitt 4.6.2 beschriebene Modell zur Partikelaufladung. Aus einer damit bestimmten und modellbasiert geglätteten Ladungsverteilung wird mit Gleichung 4.25 eine präkonditionierte Kernmatrix berechnet.

Die Berechnung der Ladungsverteilung aus Datensätzen einer Vergleichsmessung mit monodispersen Prüfaerosolen ist nicht wie die Bestimmung der Kernmatrix zeilenweise zerlegbar, sodass die Ladungsverteilung nicht unmittelbar gewonnen werden kann. Vielmehr werden die Parameter des in Abschnitt 4.6.2 vorgestellten Modells zur Beschreibung der Ladungsverteilung bestimmt. Mit den im Abschnitt 4.7.1 zur Bestimmung der Kernmatrix genutzten Datensätzen wird die in Abbildung 4.31 dargestellte Abhängigkeit des Modellparameters Ionenkonzentration C_{Ion} von der Partikelgröße ermittelt. Gleichung 4.31 gibt die dafür gefundene empirische Näherungsfunktion für diese Abhängigkeit an.

$$\frac{C_{Ion,fit}(d)}{\text{m}^{-3}} = \frac{C_{Ion,max}}{\text{m}^{-3}} \cdot \left[\frac{b_3}{100 \text{ nm}} \frac{d}{\text{nm}} + b_4 \right] \cdot \left[1 - \exp \left(-b_1 \left(\frac{d}{\text{nm}} \right)^{b_2} \right) \right] \quad (4.31)$$

Die ermittelten Anpassungsparameter der empirischen Näherungsfunktion sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Gleichung 4.31)

Parameter	$C_{Ion,max}$	b_1	b_2	b_3	b_4
Wert	$6.894 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0161	1.0956	0.0852	0.7328

Die weiteren Modellparameter, die mittleren Verweilzeiten $\tau_A = \tau_B = 0.13 \text{ s}$ und das Volumenstromverhältnis $\beta_Q = 0.4$, basieren auf der Geometrie des Korona-Strahlaufaders und können daher als unveränderlich angesehen werden. Es zeigt sich, dass Fehler in der Klassierspannung und des Schleierluftvolumenstroms des DMA durch die in den Gleichungen 4.32 und 4.33 angegebenen Korrekturfunktionen berücksichtigt werden müssen.

$$\frac{U_{korr}}{V} = a_1 \cdot \frac{U}{V} + a_2; \quad (4.32)$$

$$\frac{Q_{Sh,korr}}{\text{L/min}} = a_3 \cdot \frac{Q_{Sh}}{\text{L/min}} \quad (4.33)$$

Die zur Bestimmung der Kernmatrix genutzten Datensätze führen auf die in Tabelle 4.7 zusammengefassten Parameter der Korrekturfunktionen für die Klassierspannung und den Schleierluftvolumenstrom.

Tabelle 4.7: Parameter der Korrekturfunktionen für die Klassierspannung und des Schleierluftvolumenstroms

Parameter	a_1	a_2	a_3
Wert	1.0975	28.2633	1.0365

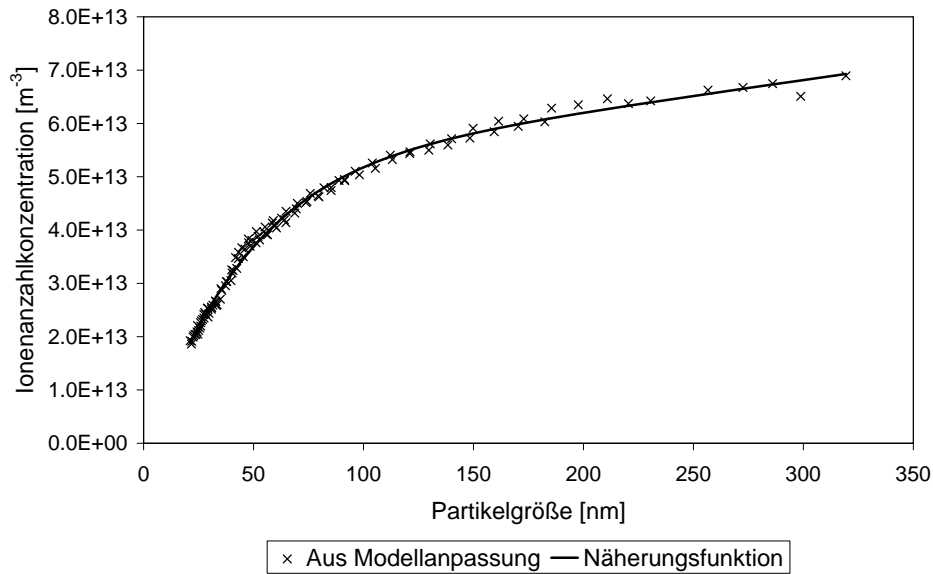


Abbildung 4.18: Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße des zur Messung der Kernmatrix genutzten Prüfaerosols

Die Nutzung dieser Näherungsfunktionen zur Berechnung der Ladungsverteilung (Gleichung 4.28) führt mit Gleichung 4.22 auf die in Abbildung 4.19 dargestellte präkonditionierte Kernmatrix.

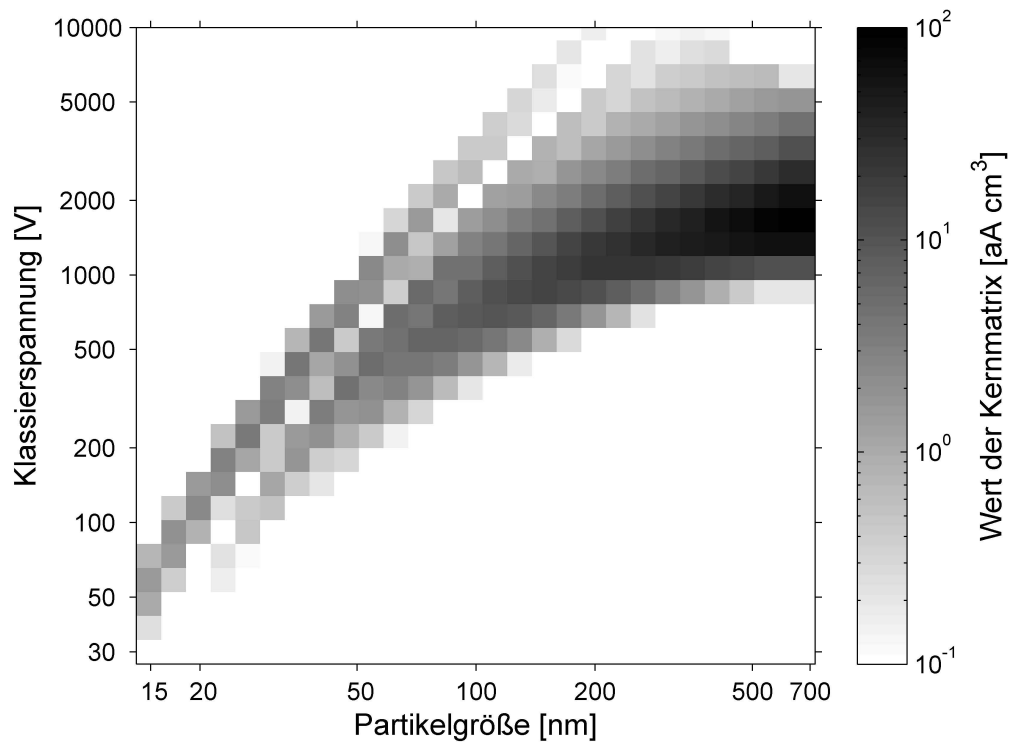


Abbildung 4.19: Präkonditionierte Kernmatrix

Die Ergebnisse von Vergleichsmessungen unter Anwendung der präkonditionierten Kernmatrix sind im Abschnitt 5.6 zusammengefasst.

Der Verlauf der Ionenkonzentrationen aus der Modellanpassung in Abbildung 4.18 zeigt, dass mit dem Verfahren zur Präkonditionierung die Bestimmung einer Kernmatrix mit verringerter Anzahl an Datensätzen möglich ist. Damit wird der Messaufwand deutlich verringert. Anwendung findet dieser Ansatz im Abschnitt 5.8.3 zur Korrektur des Einflusses des Gaszustandes auf das Inversionsergebnis des UFPM.

4.7.3 Berechnung der Kernmatrix aus der Ladungsverteilung

Die Gleichung 4.25 ermöglicht die Berechnung der Kernmatrix aus der in Abschnitt 4.6.1 gemessenen Ladungsverteilung. Erforderlich für diese Berechnung ist die Ladungsverteilung in den Partikelgrößenklassen der Kernmatrix. Da nur Messwerte der Ladungsverteilung für 16 nominale Prüfaerosolpartikelgrößen vorliegen, muss das Modell zur Bestimmung der Ladungsverteilung aus Abschnitt 4.6.2 genutzt werden. Die Parametrierung des Modells erfolgt analog zum Abschnitt 4.6.3 mit $\beta_Q = 0.4$ und $\tau_A = \tau_B = 0.13$ s. Der Modellparameter der Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der Partikelgröße ist in Abbildung 4.20 angegeben.

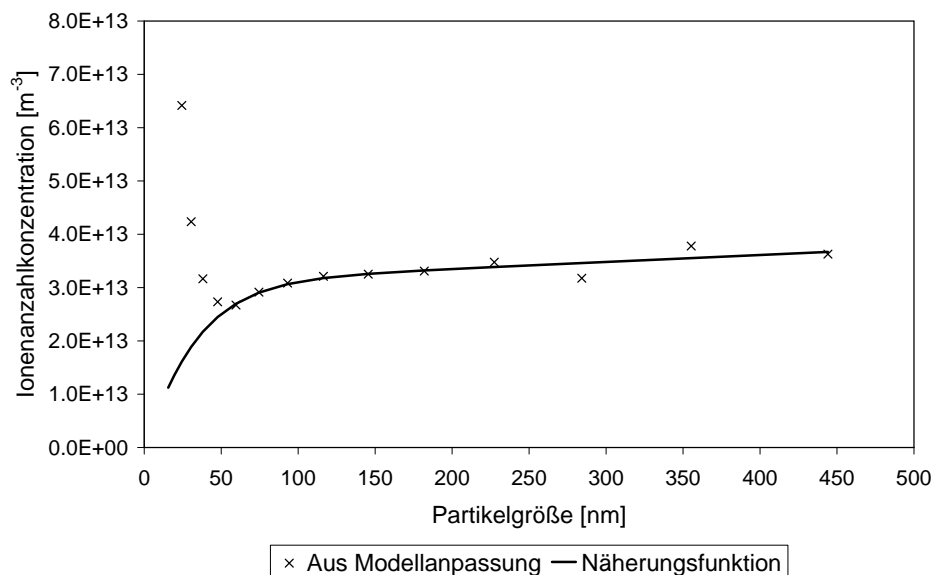


Abbildung 4.20: Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der nominalen Partikelgröße des zur Messung der Ladungsverteilung genutzten Prüfaerosols

Die Parameter der Näherungsfunktion in Gleichung 4.31 sind in Tabelle 4.8 angegeben. Die Parameter der Korrekturfunktionen für die Klassierspannung und den Schleierluftvolumenstrom

sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Gleichung 4.31)

Parameter	$C_{Ion,max}$	b_1	b_2	b_3	b_4
Wert	$3.779 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0229	1.0822	0.0345	0.8177

In Abbildung 4.21 ist die aus der Ladungsverteilung berechnete Kernmatrix dargestellt.

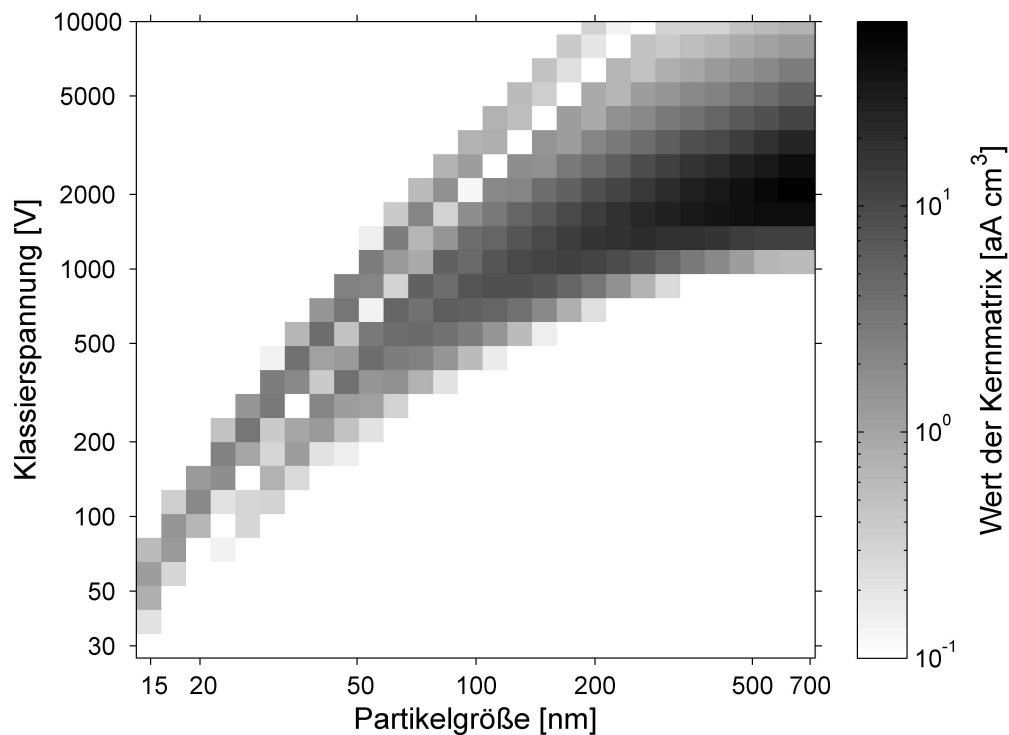


Abbildung 4.21: Aus der Ladungsverteilung berechnete Kernmatrix

Die Abweichungen der berechneten Kernmatrix aus Abbildung 4.21 zur gemessenen Kernmatrix (Abbildung 4.16) ist in der folgenden Abbildung 4.22 dargestellt. Dazu wurde der Betrag der Differenzen der Werte beider Matrizen bestimmt.

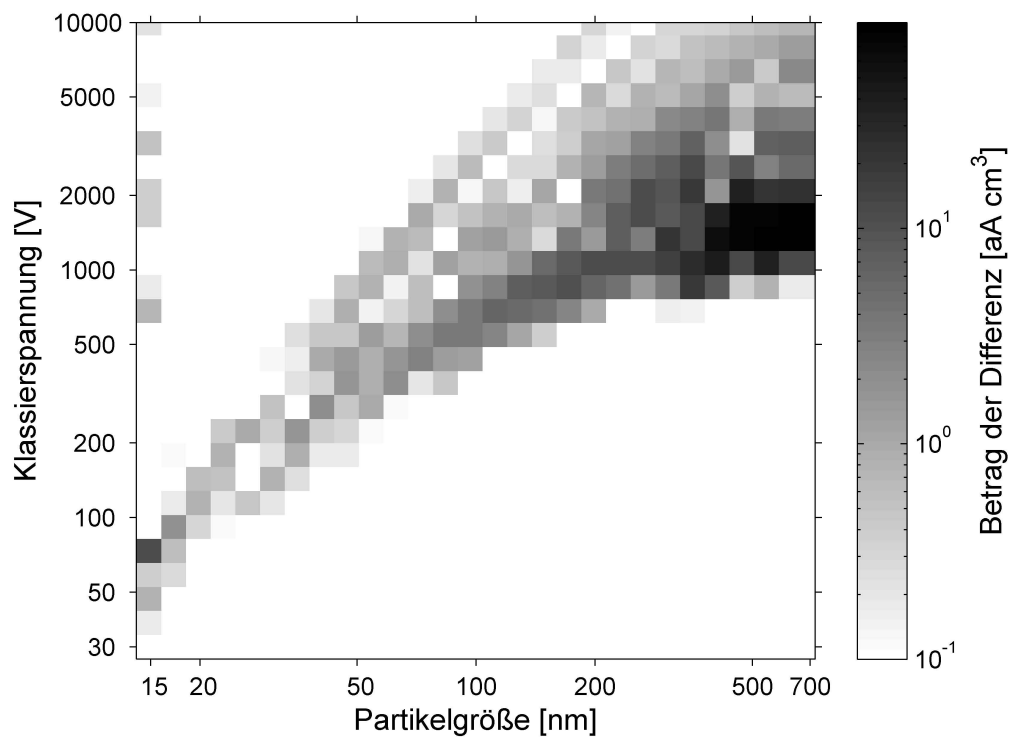


Abbildung 4.22: Betrag der Differenz zwischen der aus der Ladungsverteilung berechneten und der durch Messung gewonnenen Kernmatrix (Abbildung 4.16)

Der Vergleich der durch Berechnung und Messung gewonnenen Matrizen macht deutlich, dass beide eine identische Struktur aufweisen. Allerdings unterscheiden sich die Werte erheblich, da der Maximalwert der Matrixwerte für eine feste Partikelgröße bei der durch Berechnung bestimmten Kernmatrix im Vergleich zur gemessenen Kernmatrix erst bei höheren Klassierspannungen erreicht wird. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen ist die Tatsache, dass die Messung der Ladungsverteilung und die Messung der Kernmatrix an zwei verschiedenen bauartgleichen Korona-Strahlauf ladern erfolgte. Anhand der Ergebnisse kann jedoch gezeigt werden, dass die Berechnung einer Kernmatrix aus der Ladungsverteilung möglich ist und dass dafür die Ladungsverteilung nur für wenige Partikelgrößen innerhalb des Partikelgrößenbereichs der Kernmatrix bekannt sein muss.

4.8 Dateninversion

4.8.1 Analyse der Kernmatrix

Die gemessene Kernmatrix in Abbildung 4.16 wird in den Vergleichsmessungen in Kapitel 5 zur Dateninversion genutzt. Die Konditionszahl dieser Kernmatrix beträgt $9.39 \cdot 10^5$, was das Rekonstruktionsproblem des UFPM als schlecht gestelltes Problem einordnet.

Die Kernmatrix zeigt eine deutliche Diagonalstruktur. Dies ist auf den Beitrag der einzelnen Ladungsfractionen der Partikel zur Aerosolelektrometerstromstärke zurückzuführen. Die Struktur der Kernmatrix zeigt, dass kleine Partikel aufgrund ihrer hohen elektrischen Mobilität bei niedrigen Klassierspannungen detektiert werden. Mit zunehmender Klassierspannung werden größere Partikel erfasst. Diese haben eine geringere elektrische Mobilität im Vergleich zu kleineren Partikeln, auch wenn die Anzahl der Ladungen auf den Partikeln mit der Partikelgröße ansteigt. Zur Unterscheidung größerer von kleineren Partikel anhand ihrer elektrischen Mobilität ist es wichtig, dass unterschiedliche Partikelgrößen verschiedene elektrische Mobilitäten aufweisen. Die Beziehung zwischen Partikelgröße und elektrischer Mobilität muss monoton steigend oder fallend sein, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen. Die Struktur der Kernmatrix zeigt, dass diese Bedingung innerhalb des Messbereiches des UFPM erfüllt ist.

4.8.2 Auswahl des Inversionsverfahrens

Zum Vergleich der Tichonov-Regularisierung mit der abgebrochenen Singulärwertzerlegung (TSVD) wurde mit beiden Verfahren die Inversion von Aerosolelektrometerstromstärkevektoren durchgeführt, die in einer Vergleichsmessung mit einem Umweltaerosol (Abschnitt 5.5) gewonnen wurden.

Die Tichonov-Regularisierung wurde mit $\alpha = 1$ durchgeführt. Die TSVD wurde unter Berücksichtigung von $n_S = 12$ Singulärwerten durchgeführt. Zusätzlich sind in Abbildung 4.23 die Ergebnisse für $n_S = 14, 16$ und 18 dargestellt.

Für den Vergleich beider Inversionsverfahren an einem einzelnen Datensatz wurde der Mittelwert der Aerosolelektrometerstromstärkevektoren und der Anzahlkonzentrationsvektoren aller

Datensätze der Vergleichsmessung gebildet. Abbildung 4.23 zeigt die mit beiden Inversionsverfahren bestimmten Partikelgrößenverteilungen und den Mittelwert der gemessenen Partikelgrößenverteilungen. Es wird deutlich, dass die Tichonov-Regularisierung eine glattere Lösung im Vergleich zur TSVD liefert.

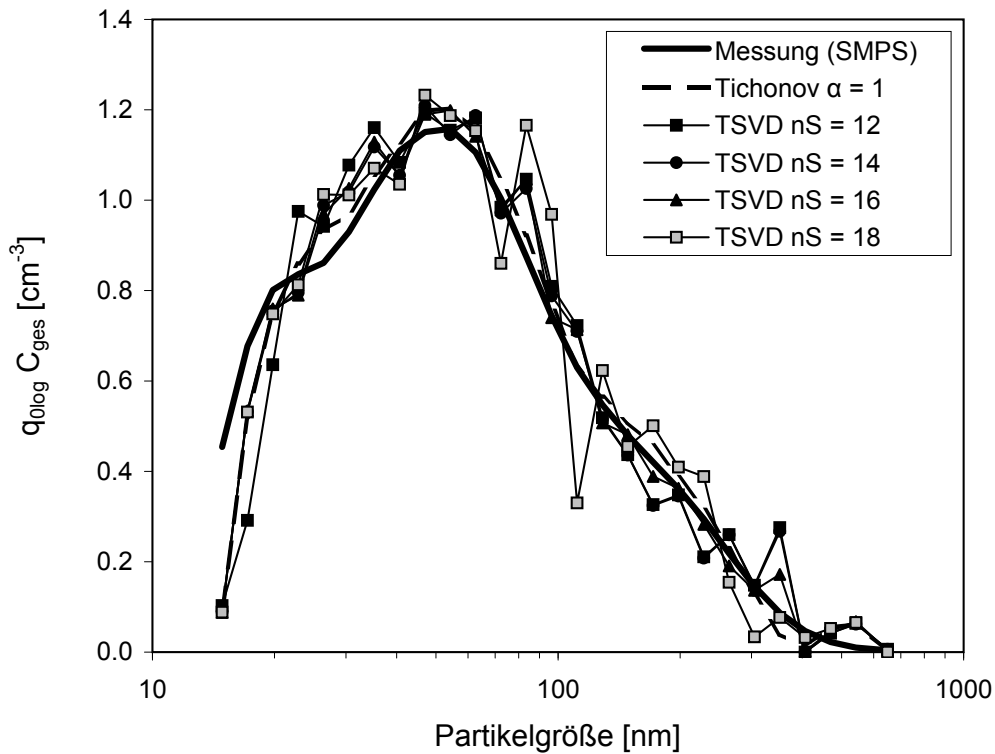


Abbildung 4.23: Vergleich der ermittelten Partikelgrößenverteilung eines typischen Umweltaerosols bei Nutzung der Tichonov-Regularisierung und der TSVD zur Dateninversion mit dem Messwert des SMPS

Die Inversion aller Aerosolelektrometerstromstärkevektoren der Vergleichsmessung liefert eine Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für beide Inversionsverfahren. In Abbildung 4.24 sind die Medianwerte sowie die durch die Fehlerbalken markierten oberen und unteren Quartile dieser Verteilungen verglichen. Es ist ablesbar, dass bei der Inversion der Daten der gewählten Vergleichsmessung keine Unterschiede zwischen der Tichonov-Regularisierung und der TSVD auftreten. Offensichtlich wird die Oszillation der mit TSVD bestimmten Lösung durch die Umrechnung der Anzahlkonzentration von 27 auf sechs Partikelgrößenklassen geglättet.

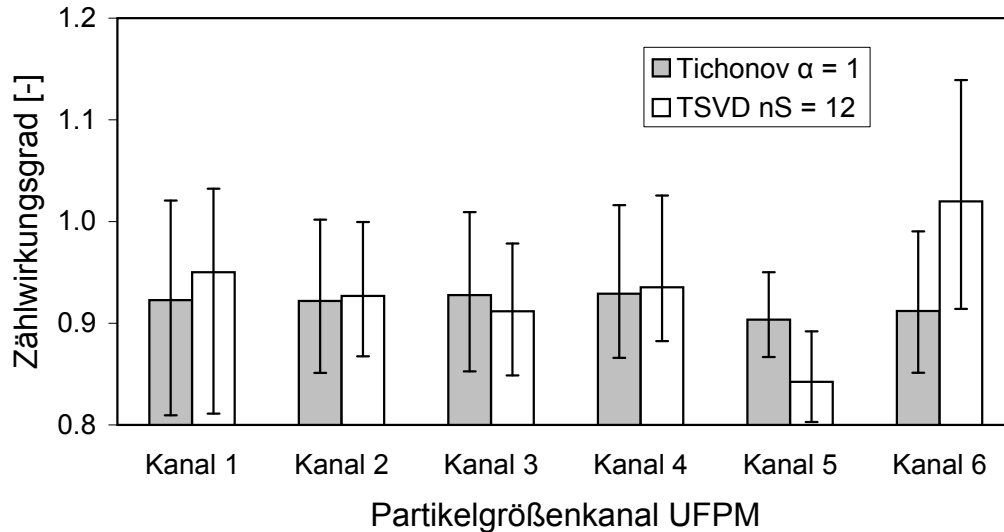


Abbildung 4.24: Vergleich der Medianwerte der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der Tichonov-Regularisierung und der TSVD zur Dateninversion. Die Fehlerbalken markieren die Lage der unteren und oberen Quartile der Verteilung.

Aus dem Vergleich der Inversionsverfahren kann abgeleitet werden, dass der verbleibende Fehler des Inversionsergebnisses in den Messfehlern der Rohdaten begründet liegt. Es können damit beide Verfahren genutzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Tichonov-Regularisierung genutzt.

4.8.3 Anwendung der Tichonov-Regularisierung

Für die Dateninversion wurde im Hinblick auf die einfache Umsetzbarkeit des Berechnungsverfahrens in die Firmware des Gerätes die regularisierte Lösung nach Tichonov (Gleichung 2.38) gewählt. Zur Sicherstellung der Nichtnegativität der Lösung wurde ein Unterraumverfahren genutzt, welches eine minimale Anzahl von Spalten der Kernmatrix unberücksichtigt lässt, bis alle Elemente des Anzahlkonzentrationsvektors positiv sind.

Als Regularisierungsoperator wurde L_{Reg} gemäß Gleichung 4.34 zur Bewertung der dritten Differenzen des Anzahlkonzentrationsvektors genutzt. Damit wird die Veränderung der zweiten

Differenzen, die eine Art „Krümmung“ der Partikelgrößenverteilung angeben, minimiert.

$$\mathbf{L}_{Reg} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 3 & -3 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 3 & -3 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \ddots & & & & \\ 0 & \dots & 0 & 0 & -1 & 3 & -3 & 1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -1 & -3 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

4.8.4 Diskretisierung

Für die Lösung des Rekonstruktionsproblems mittels Tichonov-Regularisierung müssen der Aerosolelektrometerstromstärkevektor und der Anzahlkonzentrationsvektor in hinreichender Auflösung vorliegen. Die Auflösung des gemessenen Aerosolelektrometerstromstärkevektors ist durch die Rohdatenaufnahme festgelegt, was bereits in Abschnitt 4.1 diskutiert wurde. Welche Auflösung für den Anzahlkonzentrationsvektor zu wählen ist, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die erste Randbedingung bei der Wahl der Anzahl der Partikelgrößenklassen ist die Partikelgrößenauflösung des verfügbaren Referenzverfahrens. Zur Bestimmung der Kernmatrix des UFPM wird ein SMPS genutzt, welches die Anzahlkonzentration im Messbereich von 14 bis 720 nm in 110 Partikelgrößenklassen liefert. Daher sind maximal 110 Partikelgrößenklassen für den UFPM möglich. Eine Reduktion der Klassenanzahl ist durch Zusammenfassen benachbarter Klassen möglich. Damit werden Fehler bei der Umrechnung der Anzahlkonzentrationswerte des SMPS auf andere Klassengrenzen vermieden. Als mögliche Klassenanzahlen sind daher 55, 27, 13 oder 6 wählbar.

Die zweite Randbedingung bei der Wahl der Anzahl der Partikelgrößenklassen besteht in der Lösbarkeit des vorliegenden Gleichungssystems. Die Anzahl der Messwerte bzw. der Stützstellen des Aerosolelektrometerstromstärkevektors beträgt 27. Es liegen damit 27 unabhängige Gleichungen vor, sodass die Ermittlung von maximal 27 Anzahlkonzentrationswerten in Partikelklassen möglich ist. Ob die Nutzung von geringeren Klassenanzahlen (13 bzw. 6) sinnvoll

ist, soll anhand der Hinrechnung von Daten einer Parallelmessung von UFPM und SMPS, d.h. die Bestimmung von Modellwerten des Aerosolelektrometerstromstärkevektors durch Multiplikation des Konzentrationsvektors mit der Kernmatrix ermittelt werden. Der Modellwert des Aerosolelektrometerstromstärkevektors sollte mit dem gemessenen Aerosolelektrometerstromstärkevektor im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit übereinstimmen. Wird keine Übereinstimmung erreicht, deutet dies auf eine mangelnde Auflösung hinsichtlich der Partikelgröße hin, sodass der gemessene Aerosolelektrometerstromstärkevektor nicht durch Hinrechnung darstellbar ist. Diese Prüfung soll hier anhand der im Abschnitt 5.3 aufgeführten Parallelmessung von UFPM und SMPS mit monodispersen Prüfaerosolen durchgeführt werden. Es wurden die Mittelwerte der Datensätze mit den nominalen Partikelgrößen 59.6 nm und 100.3 nm ausgewählt. Die dabei gewonnenen Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 4.25 in Auflösungen mit 110, 55, 27, 13 und 6 Partikelgrößenklassen aufgetragen.

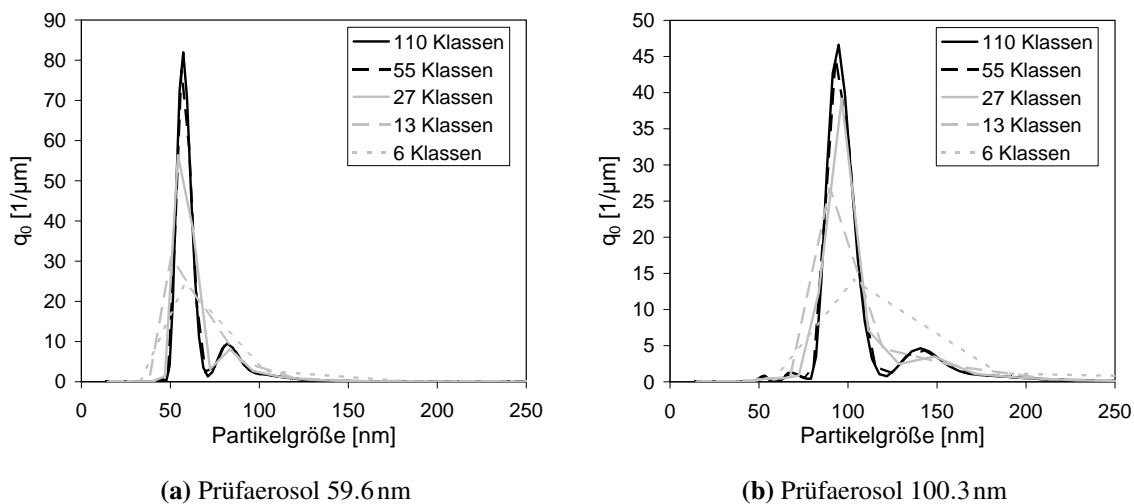


Abbildung 4.25: Partikelgrößenverteilung von Prüfaerosolen in Abhängigkeit der Auflösung der Partikelgrößenklassen

In Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse der Hinrechnung für die Partikelgrößenverteilungen aus Abbildung 4.25 mit dem Mittelwert der gemessenen Aerosolelektrometerstromstärkevektoren der gewählten Datensätze verglichen. Die für die Berechnung benötigte Reduktion der Auflösung der Kernmatrix erfolgte analog zu den Konzentrationsvektoren durch Mittelung der Partikelgrößenklassen.

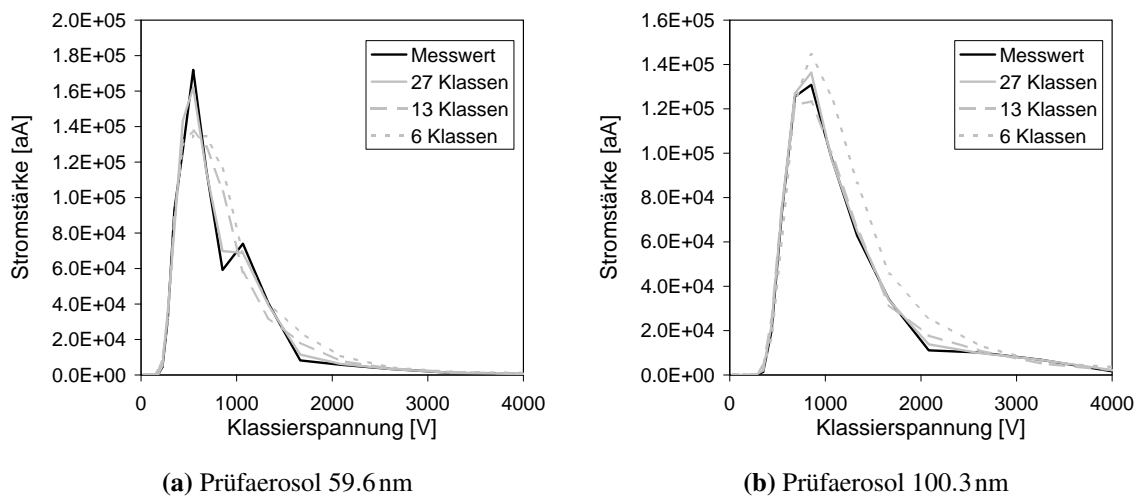


Abbildung 4.26: Vergleich zwischen den gemessenen und den aus den Partikelgrößenverteilungen berechneten Aerosolelektrometerstromstärkevektoren unter Nutzung unterschiedlicher Auflösungen der Partikelgrößenklassen

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Aerosolelektrometerstromstärkevektoren in Abbildung 4.26 zeigt, dass bei der Verwendung von 27 Partikelgrößenklassen das Ergebnis der Hinrechnung gut mit der Messung übereinstimmt. Insbesondere die Bimodalität des Aerosolelektrometerstromstärkevektors des ersten Prüfaerosols (59.6 nm) wird gut wiedergegeben. Nicht der Fall ist das bei den Berechnungsergebnissen unter Verwendung von 13 bzw. 6 Klassen. Die hier auftretende Diskrepanz zwischen den Aerosolelektrometerstromstärkevektoren erhöht den Fehler im Inversionsergebnis und verringert die Stabilität des Inversionsverfahrens, da eine bessere Anpassung des Hinrechnungsergebnisses an den Messwert als in Abbildung 4.26 nicht möglich ist.

Schlussfolgernd aus den Ergebnissen werden für die interne Verarbeitung der Anzahlkonzentration 27 Partikelgrößenklassen verwendet. Die Teilung der Partikelgrößenklassen wird analog zum SMPS-System als geometrische Reihe vorgenommen, sodass die Breite der Klassen auf einer logarithmischen Achse konstant ist. Die sich ergebenden Klassengrenzen sind in Tabelle H.1 im Anhang H aufgeführt. Die zur Ausgabe des Ergebnisses einer Messung des UFPM verwendeten Partikelgrößenkanäle in Tabelle 4.1 bleiben von dieser Diskussion unberührt, da diese Konzentrationswerte nach der Inversion durch Summation aus den Konzentrationen mit der internen Partikelgrößenauflösung gewonnen werden. Die direkte Ermittlung der Ausgabe Konzentrationswerte ist nicht möglich, da deren grobe Auflösung die Berechnung der Regularisierungsoperators in Gleichung 2.38 verhindert.

4.8.5 Festlegung des Regularisierungsparameters

Im Anhang I sind die L-Kurven für ausgewählte Inversionsergebnisse an monodispersen und polydispersen Prüfaerosolen sowie Umweltaerosolen dargestellt. Aus den Verläufen kann kein konkreter Wert für den Regularisierungsparameter α abgelesen werden. Lediglich der Wertebereich kann anhand des L-Kurven-Kriteriums auf 0.01 bis 10 eingegrenzt werden. Der Regularisierungsparameter wurde daher empirisch aus den Ergebnissen der Vergleichsmessungen in Kapitel 5 gewonnen.

Die Güte der Übereinstimmung der mit UFPM und SMPS bestimmten Konzentrationswerte liefert der Korrelationskoeffizient in Abhängigkeit des Regularisierungsparameters. Die Abbildung 4.27 zeigt den Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen von UFPM und SMPS für die untersuchten Aerosole als Mittelwert über alle Kanäle des UFPM. Der Vergleich der Mittelwerte der Korrelationskoeffizienten zeigt, dass für verschiedene Aerosole der passende Regularisierungsparameter unterschiedlich ist. Die Quantifizierung monodisperser Prüfaerosole erfordert die Wahl von $\alpha \leq 0.01$. Schmale Partikelgrößenverteilungen können nur mit schwacher Regularisierung reproduziert werden, da sonst die Verteilung zu stark geglättet wird. Im Gegensatz dazu erfordert die Quantifizierung von polydispersen Prüfaerosolen die Wahl von $\alpha \geq 0.1$. Breite Partikelgrößenverteilungen erlauben eine stärkere Regularisierung zur Glättung des Ergebnisses. Einen deutlich größeren Regularisierungsparameter von $\alpha = 1$ erfordert die Quantifizierung von Umweltaerosolen. Im Vergleich zu polydispersen Prüfaerosolen erfordern Umweltaerosole eine stärkere Glättung, vermutlich um den Einfluss von Konzentrationsschwankungen während der Messdauer zu dämpfen.

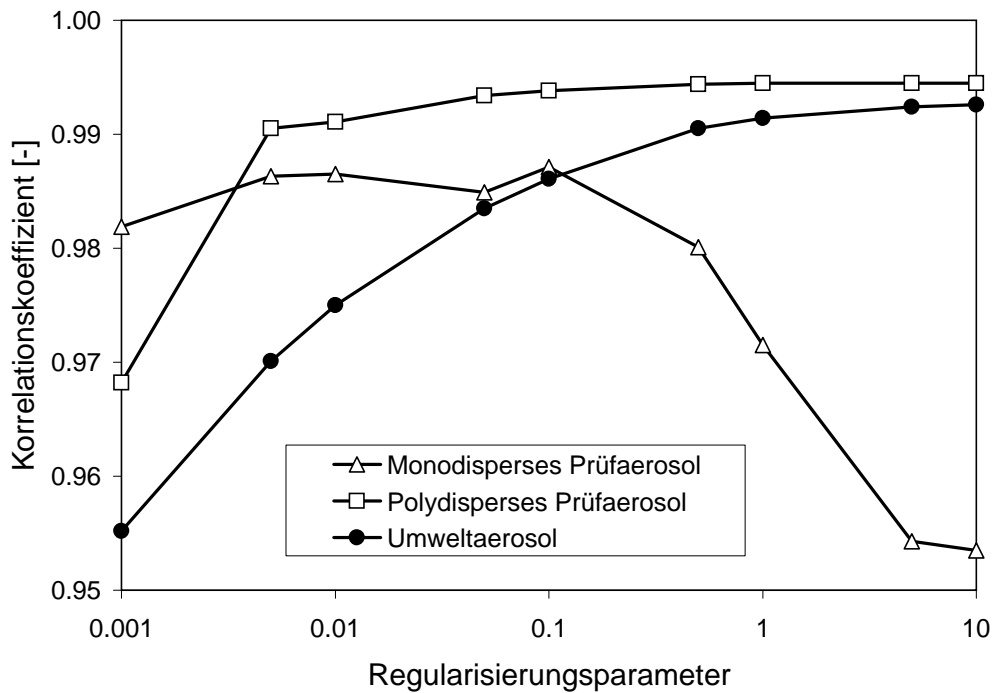


Abbildung 4.27: Mittelwerte der Korrelationskoeffizienten der vom UFPM gemessenen Anzahlkonzentration bezüglich der mit dem SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in Abhängigkeit des Regularisierungsparameters für verschiedene Aerosole

Da der UFPM zur Messung der Partikelkonzentration von Umweltaerosolen dient, ist der Regularisierungsparameter zu $\alpha = 1$ zu wählen. Bei Messung von monodispersen Prüfaerosolen ist eine Änderung des Regularisierungsparameter auf $\alpha = 0.01$ durch Bedieneringriff denkbar.

5 Vergleichsmessungen zum Referenzsystem

5.1 Zielstellung

Zur Prüfung der Übereinstimmung der mit UFPM und SMPS gemessenen Anzahlkonzentration wurden Vergleichsmessungen zwischen dem UFPM und dem Referenzsystem SMPS mit Prüfaerosolen und Umweltaerosolen durchgeführt. Monodisperse Prüfaerosole wurden zum Vergleich der mit UFPM und SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den Partikelgrößenkanälen des UFPM, zur Bewertung des Einflusses von Druck und Temperatur des Aerosols auf das Ergebnis des UFPM und zur Einschätzung des Einflusses verschiedener Partikelmaterialien auf das Ergebnis des UFPM genutzt. Polydisperse Prüfaerosole wurden zur Prüfung der Übereinstimmung zwischen UFPM und SMPS bei paralleler Quantifizierung hoher Partikelkonzentrationen in allen Partikelgrößenkanälen eingesetzt. Die Bestätigung der Übereinstimmung zwischen UFPM und SMPS im praktischen Einsatz erfolgte in einer Vergleichsmessung an Umweltaerosol.

Als Referenzsystem zur Bestimmung der Anzahlkonzentration diene in allen Messungen ein SMPS. Untersuchungsgegenstand war der UFPM, mit dem in Abschnitt 4.7.1 die Kernmatrix gemessen wurde. Diese gemessene Kernmatrix wurde zur Inversion der Daten des UFPM eingesetzt. Die technischen Daten aller Geräte sind in Anhang A aufgeführt.

Der Vergleich der mit UFPM und SMPS bestimmten Anzahlkonzentration erfolgt in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM. Der Quotient aus der mit dem UFPM gemessenen Anzahlkonzentration C_{UFPM}^* und der mit dem SMPS bestimmten Anzahlkonzentration C_{SMPS}^* liefert den in Gleichung 5.1 definierten Zählwirkungsgrad des UFPM im gewählten Partikelgrößenka-

nal.

$$\eta_C = \frac{C_{UFPM}^*}{C_{SMPS}^*} \quad (5.1)$$

Ausgehend von den Erfahrungen mit anderen Partikelspektrometern wird $0.8 \leq \eta_C \leq 1.2$ angestrebt.

Für sehr kleine Anzahlkonzentrationswerte weicht der Zählwirkungsgrad stark von 1 ab, da in diesem Bereich auch kleine absolute Abweichungen zu großen relativen Abweichungen führen. Daher werden zur Bestimmung des Zählwirkungsgrades nur Ergebnisse des UFPM herangezogen, welche oberhalb der in Abschnitt 4.3.2 bestimmten Mindestkonzentration des UFPM liegen.

5.2 Versuchsparameter

Die Messdauer des UFPM beträgt 10 min, die des SMPS 3.5 min. In der Messdauer des UFPM wurden daher mit dem SMPS 2 Partikelgrößenverteilungen aufgenommen und gemittelt zur Auswertung herangezogen. Der aus einer Messung gewonnene Datensatz besteht aus dem vom SMPS gemessenen Vektor der Anzahlkonzentration in 110 Partikelgrößenklassen und dem vom UFPM gemessenen Vektor der Aerosolektrometerstromstärke für 27 Klassierspannungen. Mittels Inversionsalgorithmus wird aus dem Aerosolektrometerstromstärkevektor die Anzahlkonzentration in 27 Partikelgrößenklassen gewonnen. Der Regularisierungsparameter wurde für monodisperse Prüfaerosole zu $\alpha = 0.01$, für polydisperse Prüfaerosole und Umweltaerosole zu $\alpha = 1$ gewählt. Nach Umrechnung der Anzahlkonzentrationswerte von UFPM und SMPS in die sechs Partikelgrößenkanäle des UFPM (Tabelle 4.1) können diese Werte direkt miteinander verglichen werden. Dieser Vergleich erfolgt durch die Auftragung des Zählwirkungsgrades über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration im betreffenden Partikelgrößenkanal. Ergebnisse unterhalb der Mindestkonzentration des UFPM sind dabei grau hinterlegt. Der Bereich des Zählwirkungsgrades zwischen 0.8 und 1.2 wird durch gestrichelte Linien markiert. Die Verteilung der Zählwirkungsgrade aller Datensätze wird in einem Boxplot dargestellt. Die Ränder der Box bezeichnen die Quartile, die innere Linie den Medianwert und die Whisker die Lage des entferntesten Punktes innerhalb des 1.5-fachen des Interquartilabstandes. Zur Bestimmung dieser Verteilungsparameter in Vergleichsmessungen mit monodispersen Prüfaerosolen werden nur Werte des Zählwirkungsgrades aus Partikelgrößenklassen herangezogen, in denen

die nominale Partikelgröße des Prüfaerosols liegt. Damit wird verhindert, dass die Verteilung von Datensätzen mit geringer Anzahlkonzentration dominiert wird.

5.3 Vergleichsmessungen mit monodispersen Prüfaerosolen

Zur Bestimmung des Zählwirkungsgrades des UFPM wurden sechs Vergleichsmessreihen mit monodispersen Prüfaerosolen im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 330 nm durchgeführt. Detaillierte Angaben zu den Prüfaerosolen sind im Anhang E.1 aufgeführt.

Die Ergebnisse der ersten vier Vergleichsmessreihen zwischen UFPM und SMPS zeigt die Abbildung 5.1 als Zählwirkungsgrad des UFPM über der Referenzanzahlkonzentration. Für Anzahlkonzentrationen größer als 2000 cm^{-3} liegt der Zählwirkungsgrad zwischen 0.8 und 1.2. Mit abnehmender Anzahlkonzentration ist ein Aufspreiten des Wertebereiches des Zählwirkungsgrades zu verzeichnen. Der Wertebereich erscheint allerdings symmetrisch und lässt keine systematische Abweichung zwischen UFPM und SMPS erkennen. Daher kann als Ursache das Eigenrauschen des Aerosolelektrometers angenommen werden.

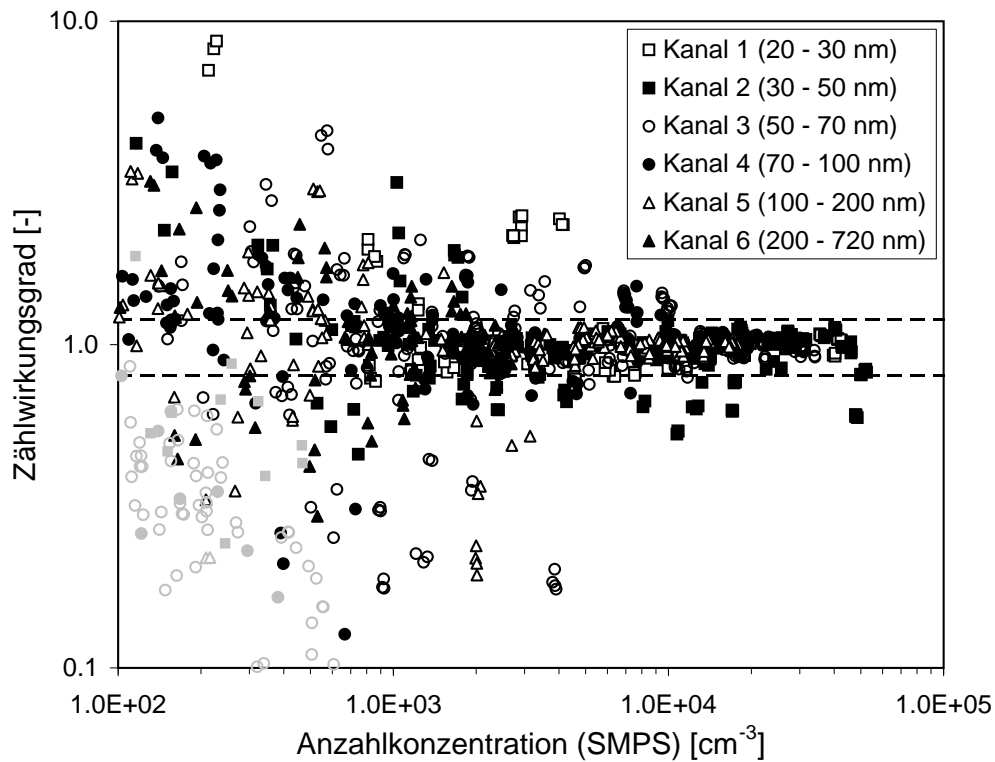


Abbildung 5.1: Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 1 bis 4)

Die Verteilung des Zählwirkungsgrades zeigt Abbildung 5.2. Die Medianwerte des Zählwirkungsgrades liegen zwischen 0.95 und 1.02, die Quartile innerhalb von 0.83 und 1.05, was eine gute Übereinstimmung der von UFPM bestimmten Anzahlkonzentration mit dem Ergebnis des SMPS bedeutet.

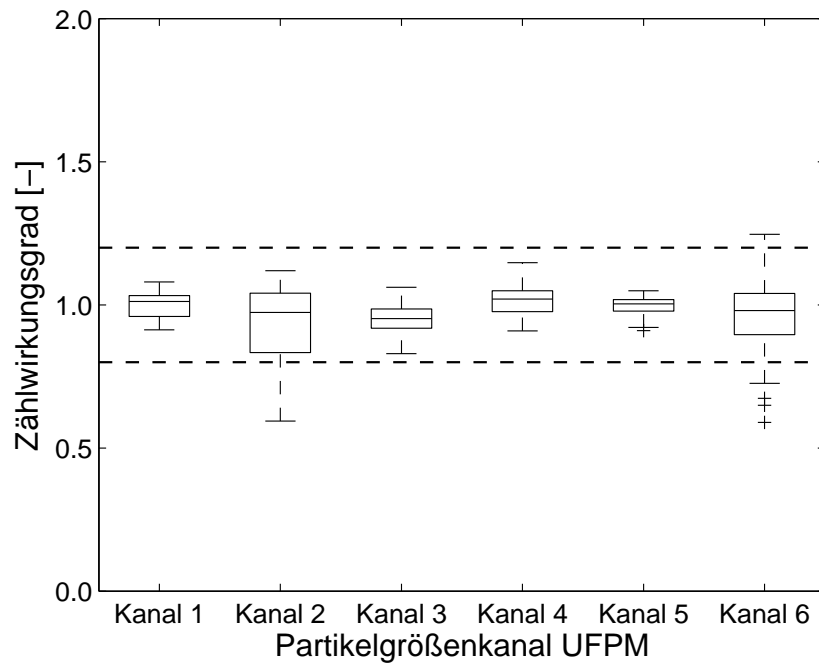


Abbildung 5.2: Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 1 bis 4)

Die Tabelle 5.1 gibt Medianwert, Quartile und die Standardabweichung der Verteilung sowie die zugrundeliegende Datensatzanzahl als Zahlenwerte wieder.

Tabelle 5.1: Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 1 bis 4)

Parameter	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
Anzahl	54	83	58	38	42	32
Oberes Quartil	1.03	1.04	0.99	1.05	1.02	1.04
Medianwert	1.01	0.97	0.95	1.02	1.00	0.98
Unteres Quartil	0.96	0.83	0.92	0.98	0.98	0.90
Standardabweichung	0.05	0.15	0.05	0.05	0.03	0.15

Die in den vorangegangenen Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigten Daten der Messreihen 1 bis 4 dienen der Bestimmung der zur Dateninversion genutzten Kernmatrix. Es ist ablesbar, dass die Kernmatrix das Verhalten des UFPM sehr gut beschreibt und zur Anwendung in der Inversionsrechnung geeignet ist. Es muss allerdings geprüft werden, ob diese Übereinstimmung auch mit Datensätzen erreicht werden kann, welche nicht zur Berechnung der Kernmatrix genutzt wurden. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Messreihen mit monodispersen Prüfaerosolen

durchgeführt, welche das gleiche Partikelmaterial aber andere nominale Partikelgrößen aufweisen. Die Abbildung 5.3 zeigt die dabei bestimmte Verteilung des Zählwirkungsgrades. Der Medianwert des Zählwirkungsgrades variiert in den Kanälen 1 bis 5 zwischen 0.91 und 1.00, was die Gültigkeit der Ergebnisse aus den ersten vier Messreihen bestätigt. Die Standardabweichung der Zählwirkungsgrade ist deutlich geringer als in den ersten vier Messreihen, da in den Messreihen fünf und sechs die mittlere Partikelgröße der Kanäle des UFPM als nominale Partikelgröße der Prüfaerosole gewählt wurde. Eine Lageabweichung des Modalwertes in der vom UFPM gemessenen Partikelgrößenverteilung hat damit einen geringeren Einfluss auf den Zählwirkungsgrad als bei der Verwendung von kanalüberschreitenden Prüfaerosolpartikelgrößenverteilungen. Für die Bewertung des Kanals 6 wurde das Prüfaerosol mit der nominalen Partikelgröße 181.9 nm genutzt. Aufgrund der geringen Anzahlkonzentration schwanken die bestimmten Zählwirkungsgrade stärker im Vergleich zu den übrigen Kanälen.

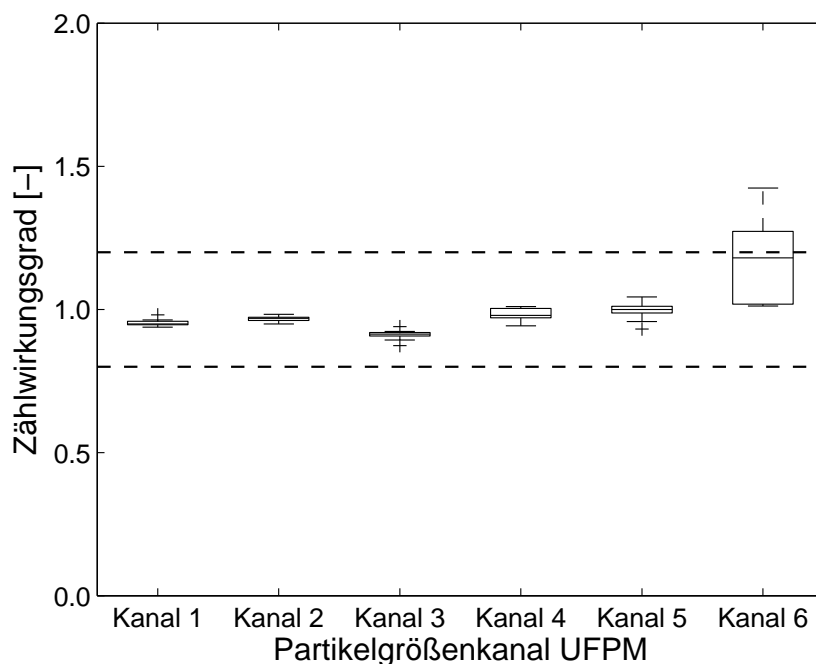


Abbildung 5.3: Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 5 und 6)

Die Tabelle 5.2 gibt Medianwert, Quartile und die Standardabweichung der Verteilung sowie die zugrundeliegende Datensatzanzahl als Zahlenwerte wieder.

Tabelle 5.2: Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 5 und 6)

Parameter	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
Anzahl	10	10	10	10	20	10
Oberes Quartil	0.96	0.97	0.92	1.00	1.01	1.27
Medianwert	0.95	0.97	0.91	0.98	1.00	1.18
Unteres Quartil	0.95	0.96	0.91	0.97	0.99	1.02
Standardabweichung	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.14

5.4 Vergleichsmessungen mit polydispersen

Prüfaerosolen

Kennzeichnend für die Messungen mit monodispersen Prüfaerosolen ist, dass hohe Partikelanzahlkonzentrationen nicht in allen Partikelgrößenkanälen auftreten. Diese Beschränkung soll in einer weiteren Vergleichsmessung mit einem polydispersen Prüfaerosol aufgehoben werden. Damit wird geprüft, ob die für monodisperse Prüfaerosole bestimmten Ergebnisse auf polydisperse Aerosole übertragbar sind.

Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf des Zählwirkungsgrades über der mit dem SMPS gemessenen Gesamtanzahlkonzentration. Bis zu einer Gesamtanzahlkonzentration von $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ liegt der Zählwirkungsgrad zwischen 0.8 und 1.2. Oberhalb dieser Konzentration sinkt der Zählwirkungsgrad für alle Kanäle deutlich ab.

Für die weitere Auswertung wurden nur Datensätze herangezogen, bei denen die Gesamtanzahlkonzentration des SMPS maximal $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ betrug.

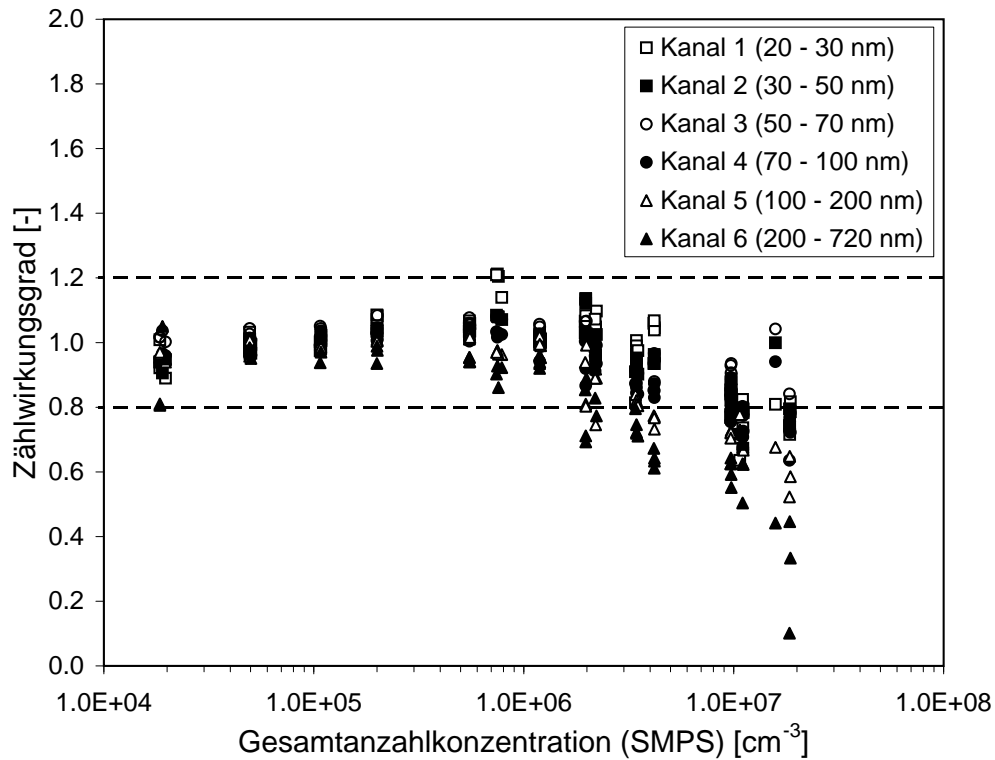


Abbildung 5.4: Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM für polydisperses Prüfaerosol

Abbildung 5.5 zeigt die Verteilung des Zählwirkungsgrades aus der Vergleichsmessung mit polydisperser Prüfaerosol. Die Medianwerte des Zählwirkungsgrades liegen zwischen 0.94 und 1.05, die Quartile innerhalb von 0.88 und 1.08. Die gute Übereinstimmung zwischen UFPM und SMPS für monodisperse Prüfaerosole gilt damit auch für polydisperse Prüfaerosole.

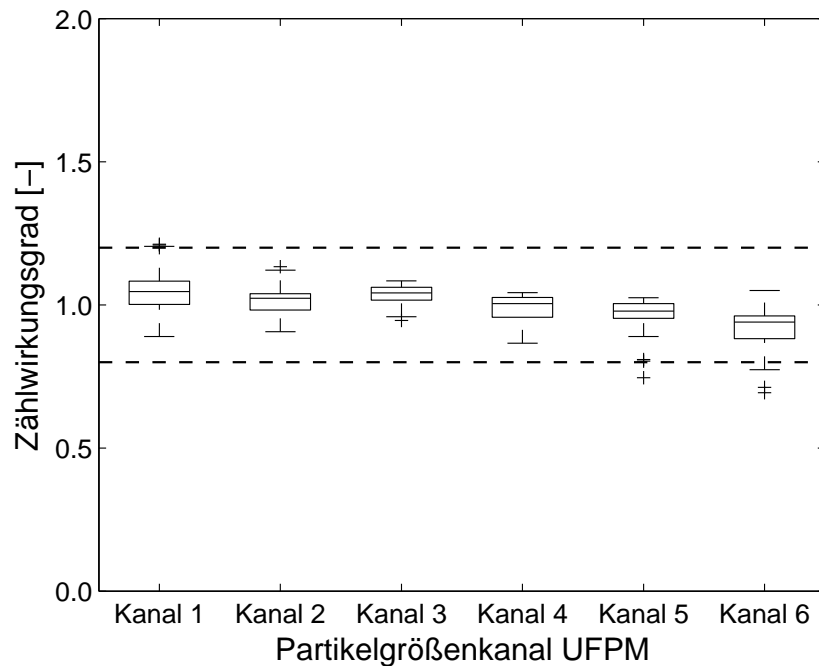


Abbildung 5.5: Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für polydisperses Prüfaerosol (Gesamtanzahlkonzentration $\leq 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$)

Die Tabelle 5.3 gibt Medianwert, Quartile und die Standardabweichung der Verteilung sowie die zugrundeliegende Datensatzanzahl als Zahlenwerte wieder.

Tabelle 5.3: Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für polydisperses Prüfaerosol (Gesamtanzahlkonzentration $\leq 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$)

Parameter	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
Anzahl	33	33	33	33	33	33
Oberes Quartil	1.08	1.04	1.06	1.03	1.00	0.96
Medianwert	1.05	1.02	1.04	1.00	0.98	0.94
Unteres Quartil	1.00	0.98	1.02	0.96	0.95	0.88
Standardabweichung	0.07	0.05	0.03	0.04	0.07	0.08

5.5 Vergleichsmessungen mit Umweltaerosol

Zur praktischen Prüfung des UFPM wurde eine Vergleichsmessung zum SMPS mit Umweltaerosol durchgeführt. Dafür wurde mit dem in Abbildung 3.5 dargestellten Versuchsaufbau Außenluft angesaugt. In unmittelbarer Nähe der Probenahmestelle (Raum A122, Schumann-Bau,

TU Dresden, Münchner Platz 3, 01187 Dresden) befindet sich keine Straße. Die Probenahme-
stelle kann daher als urbane Hintergrundmessstelle eingestuft werden. Der angesaugte Volu-
menstrom betrug 39.8L/min. Grobpartikel wurden mittels PM2.5-Probenahmekopf abgeschie-
den. Es wurden vom 20.5.2011 14:00 Uhr bis 23.5.2011 8:20 Uhr über 66 Stunden 399 Daten-
sätze aufgenommen. Die Lufttemperatur variierte zwischen 21.5 und 25.7°C, die Luftfeuchte
zwischen 31.8 und 47.2%. Die Gesamtanzahlkonzentration des Umweltaerosols variierte zwi-
schen $1.7 \cdot 10^3$ und $3.9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$, die mittlere Partikelgröße zwischen 32.8 und 121.8 nm.

Der in Abbildung 5.6 dargestellte Vergleich der von UFPM und SMPS bestimmten Anzahl-
konzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM zeigt, dass beide Werte sowohl
hinsichtlich des Absolutwertes als auch der Dynamik und des Zeitverlaufes sehr gut überein-
stimmen.

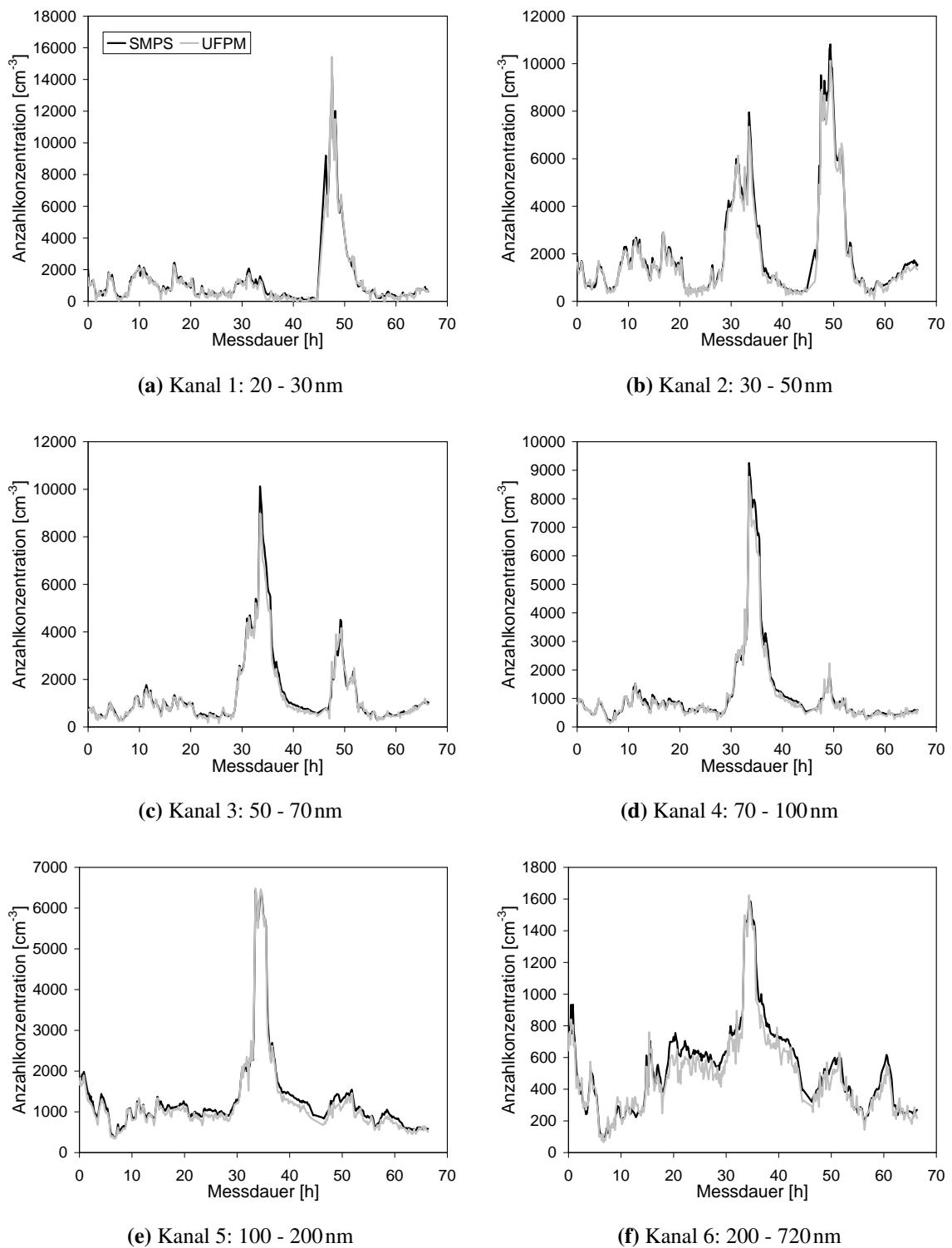


Abbildung 5.6: Zeitverlauf der mit SMPS und UFPM gemessenen Anzahlkonzentration des Umweltaerosols

In Abbildung 5.7 ist der Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration aufgetragen. Hier zeigt sich wie bei den Ergebnissen mit monodispersen Prüfaerosolen das Aufspreiten der Zählwirkungsgrade für abnehmende Aerosolkonzentrationen, da die Gesamtanzahlkonzentration des Umweltaerosols mit weniger als $3.9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ sehr gering

war.

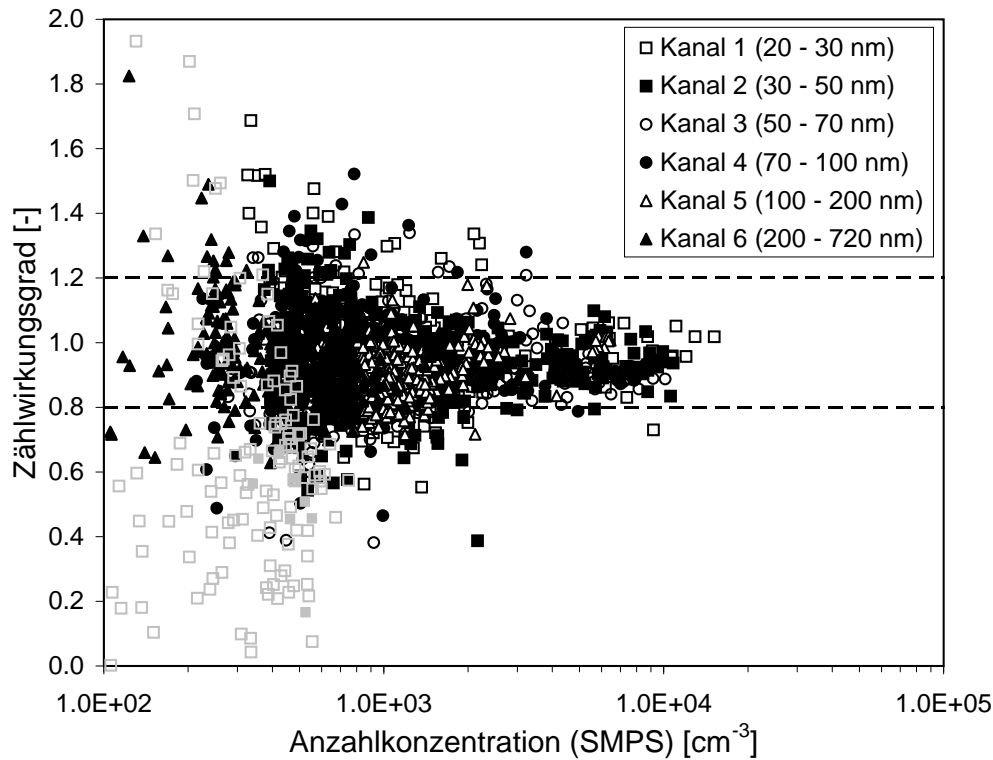


Abbildung 5.7: Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM für Umweltaerosol

Die Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM zeigt die Abbildung 5.8. Die Medianwerte des Zählwirkungsgrades liegen zwischen 0.90 und 0.93, die Quartile innerhalb von 0.81 und 1.02. Der Zählwirkungsgrad des UFPM liegt damit auch für Umweltaerosol innerhalb des angestrebten Bereiches von $0.8 \leq \eta_C \leq 1.2$. Auffällig ist das im Verhältnis zur Vergleichsmessung mit polydispersen Prüfaerosolen vermehrte Auftreten von Ausreißern. Ursache kann die geringe Gesamtanzahlkonzentration oder Schwankungen der Aerosolkonzentration innerhalb einer Messung sein, da Umweltaerosole nicht zeitlich konstant sind. Während integrierende Messverfahren wie z. B. die Gravimetrie gegenüber Konzentrationsschwankungen unempfindlich sind, beeinflussen diese die Vergleichbarkeit der Messergebnisse von UFPM und SMPS. Die Detektion der Partikel erfolgt bei beiden durch die sequentielle Erfassung von Partikelgrößenbereichen und anschließender Integration über den Messbereich. Bei der Erfassung von zeitlich schwankenden Aerosolkonzentrationen werden daher effektiv verschiedene Aerosolkonzentrationen vermessen.

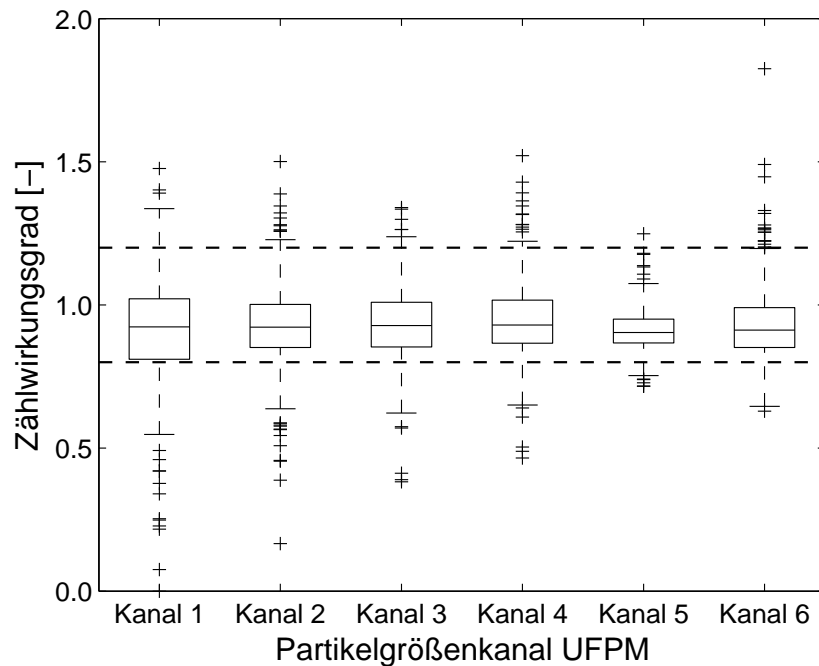


Abbildung 5.8: Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für Umweltaerosol

Die Tabelle 5.4 gibt Medianwert, Quartile und die Standardabweichung der Verteilung sowie die zugrundeliegende Datensatzanzahl als Zahlenwerte wieder.

Tabelle 5.4: Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für Umweltaerosol

Parameter	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
Anzahl	252	356	356	356	356	356
Oberes Quartil	1.02	1.00	1.01	1.02	0.95	0.99
Medianwert	0.92	0.92	0.93	0.93	0.90	0.91
Unteres Quartil	0.81	0.85	0.85	0.87	0.87	0.85
Standardabweichung	0.22	0.15	0.13	0.14	0.07	0.14

Zur Überprüfung der zeitlichen Konstanz des Zählwirkungsgrades wird dieser Wert in Abbildung 5.9 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Dazu wurde der Mittelwert des Zählwirkungsgrades in Intervallen der Messdauer von 10 Stunden für alle Partikelgrößenkanäle genutzt und nur Datensätze herangezogen, bei denen die vom UFPM ermittelte Anzahlkonzentration oberhalb der Mindestkonzentration lag. Im Zeitverlauf des Zählwirkungsgrades kann keine zeitliche Abhängigkeit erkannt werden.

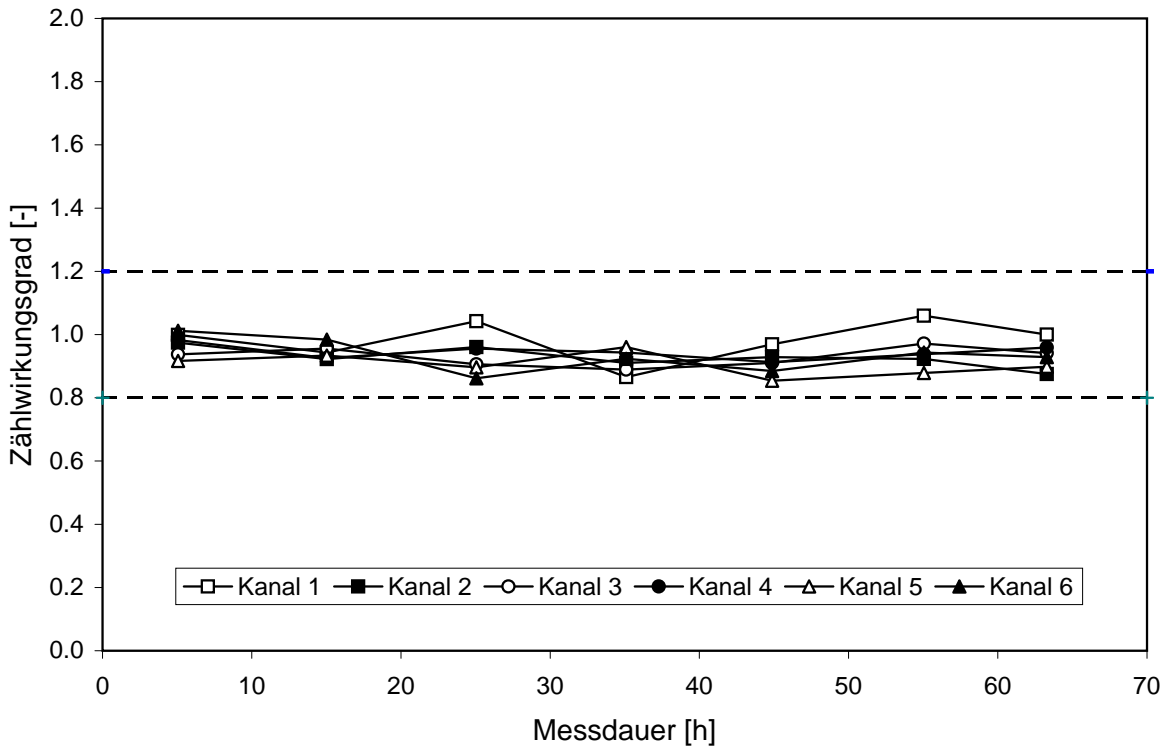


Abbildung 5.9: Zeitverlauf des Zählwirkungsgrades des UFPM für Umweltaerosol (Mittelung über 10h)

5.6 Anwendung der präkonditionierten Kernmatrix

Im Abschnitt 4.7.2 wurde ein Verfahren zur Präkonditionierung der Kernmatrix beschrieben. Unter Nutzung dieser präkonditionierten Kernmatrix zur Dateninversion wurden die Vergleichsmessungen mit monodispersen und polydispersen Prüfaerosolen sowie mit Umweltaerosolen erneut ausgewertet. Zur Beurteilung der Veränderung der bestimmten Anzahlkonzentrationen sollen die statistischen Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades dienen. In Abbildung 5.10 sind die Medianwerte der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der präkonditionierten Kernmatrix relativ zu den Werten für die gemessene Kernmatrix (Abschnitt 4.7.1) aufgetragen. In Abbildung 5.11 wird in analoger Weise die Veränderung der Standardabweichung des Zählwirkungsgrades dargestellt.

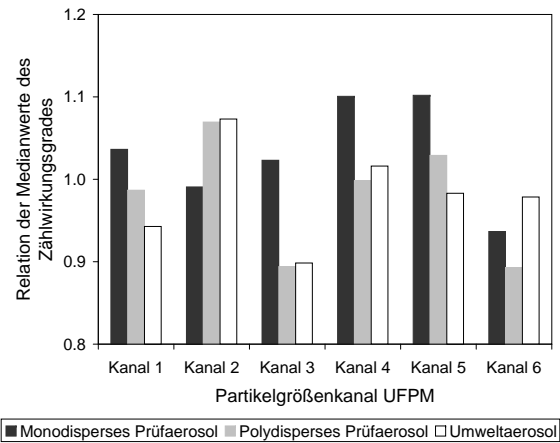


Abbildung 5.10: Relative Änderung der Medianwerte der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der präkonditionierten Kernmatrix im Vergleich zur Nutzung der gemessenen Kernmatrix

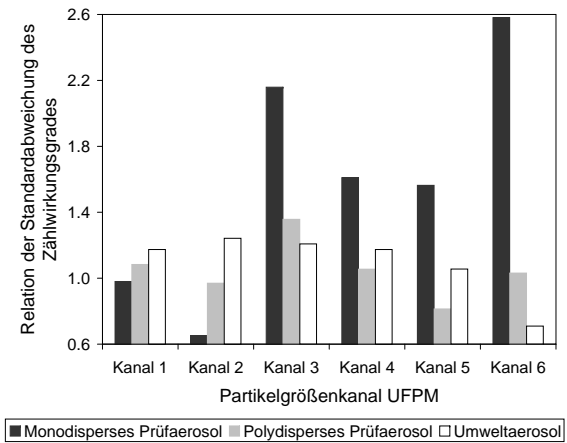


Abbildung 5.11: Relative Änderung der Standardabweichung der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der präkonditionierten Kernmatrix im Vergleich zur Nutzung der gemessenen Kernmatrix

Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen, dass die Präkonditionierung der Kernmatrix einen Einfluss auf das Inversionsergebnis des UFPM hat. Allerdings lässt sich kein Trend ablesen. Die Medianwerte der Verteilung der Zählwirkungsgrade werden für die untersuchten Aerosolarten in einigen Partikelgrößenklassen größer, in anderen kleiner. Die Standardabweichung tendiert zu größeren Werten. Der Nutzen des Verfahrens zur Präkonditionierung der Kernmatrix liegt damit weniger in der Verbesserung des Inversionsergebnisses als in der Möglichkeit, aus wenigen Datensätzen einer Vergleichsmessung zwischen SMPS und UFPM eine Kernmatrix bestimmen zu können. Eine Anwendung dieser Möglichkeit wird im Abschnitt 5.8.3 zur Korrektur des Einflusses des Gaszustandes auf das Inversionsergebnis des UFPM demonstriert.

5.7 Variation des Partikelmaterials

Der Einfluss des Partikelmaterials auf die vom UFPM bestimmte Partikelanzahlkonzentration wurde in Vergleichsmessungen zum SMPS abgeschätzt. Dazu wurden monodisperse Prüfaerosole in sechs nominalen Partikelgrößen von 25 bis 200 nm aus den Stoffsystemen Ammoniumsulfat, Polystyren, Natriumchlorid, Ruß und Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat (DEHS) generiert. Detaillierte Angaben zu den Prüfaerosolen sind im Anhang E.3 aufgeführt.

In Abbildung 5.12 ist der Zählwirkungsgrad des UFPM für den Partikelgrößenkanal des jeweiligen Prüfaerosols dargestellt. Der Zählwirkungsgrad liegt für Ammoniumsulfat, Polystyren und

Natriumchlorid bei Werten um 1. Die Anzahlkonzentration dieser Prüfaerosole wurde also vom UFPM in guter Übereinstimmung zum SMPS bestimmt. Diese Übereinstimmung gilt auch für die aus Ruß und DEHS generierten Prüfaerosole in der kleinsten und größten Partikelgrößenklasse. Die dazwischenliegenden Klassen zeigen dagegen Zählwirkungsgrade von 0.4 bis 0.6. Für die Partikelgrößen 25 und 60 nm waren mit dem Partikelmaterial Polystyren keine Daten aufnehmbar.

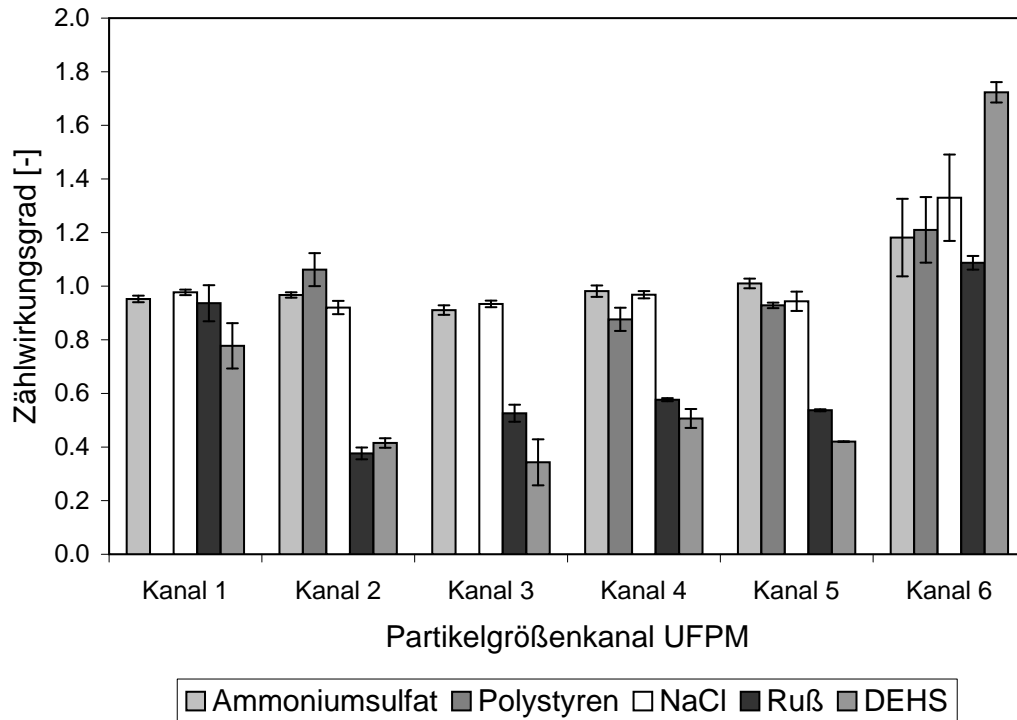


Abbildung 5.12: Zählwirkungsgrad des UFPM für Prüfaerosole variierender Materials. Aufgetragen ist der Zählwirkungsgrad des jeweiligen Partikelgrößenkanals des UFPM in dem die nominale Partikelgröße des Prüfaerosols liegt.

In Abbildung 5.13 ist das Verhältnis der von UFPM und SMPS bestimmten Gesamtanzahlkonzentration dargestellt. Der Zählwirkungsgrad der Gesamtanzahlkonzentration liegt für Ammoniumsulfat, Polystyren und Natriumchlorid bei Werten um 1. Ein Minderbefund tritt bei Ruß und DEHS auf, sodass der Zählwirkungsgrad der Gesamtanzahlkonzentration bei diesen Materialien auf bis zu 0.6 absinkt.

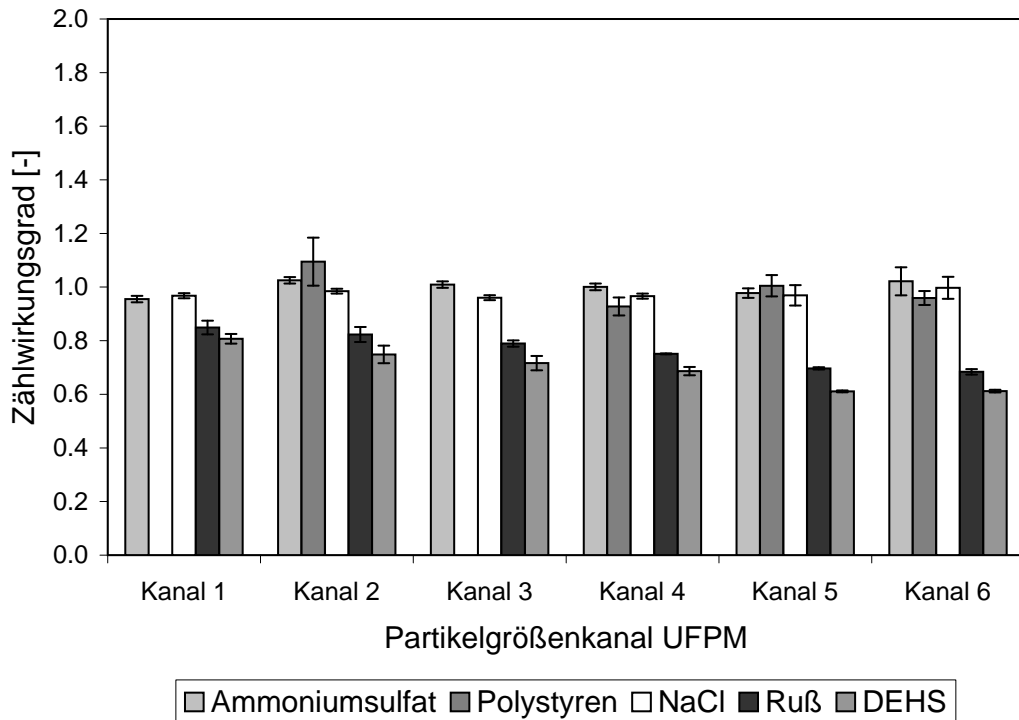


Abbildung 5.13: Verhältnis der von UFPM und SMPS bestimmten Gesamtanzahlkonzentration

Für die Prüfaerosole mit einer nominalen Partikelgröße von 200 nm sind die Partikelgrößenverteilungen und die Aerosolektrometerstromstärkevektoren in Abbildung 5.14 bzw. 5.15 relativ zum Maximalwert dargestellt. Es ist ablesbar, dass die Partikelgrößenverteilungen aller Materialien gut übereinstimmen, während die Aerosolektrometerstromstärkevektoren für Ruß und DEHS sich von denen für die Stoffsysteme Ammoniumsulfat, Natriumchlorid und Polystyren unterscheiden. Die Verschiebung der Verteilung der Aerosolektrometerstromstärke über der Klassierspannung hin zu größeren Klassierspannungen für die Stoffsysteme Ruß und DEHS zeigt, dass diese Partikel im Vergleich zu den übrigen Stoffsystemen bei gleichbleibender Partikelgrößenverteilung eine geringere elektrische Mobilität aufweisen. Da die elektrische Mobilität von Partikeln von ihrer Größe und ihrem Ladungszustand bestimmt wird, muss die Ladungsverteilung der Prüfaerosole aus den Stoffsystemen Ruß und DEHS verschieden sein von der Ladungsverteilung der Prüfaerosole aus den Stoffsystemen Ammoniumsulfat, Natriumchlorid und Polystyren. Aufgrund der Verringerung der elektrischen Mobilität kann auf eine Verringerung der Ladungsanzahl geschlossen werden.

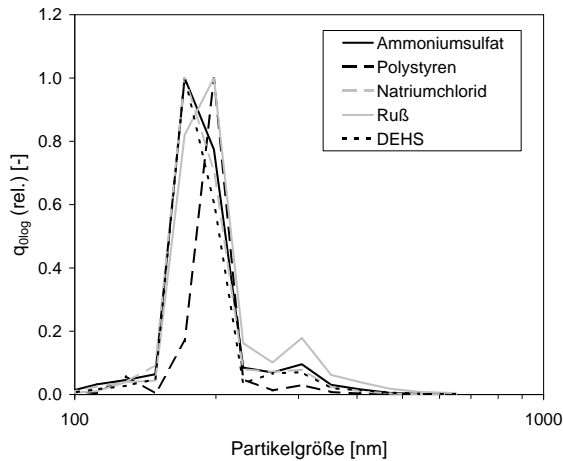


Abbildung 5.14: Partikelgrößenverteilungen der Prüfaerosole variierender Materialien

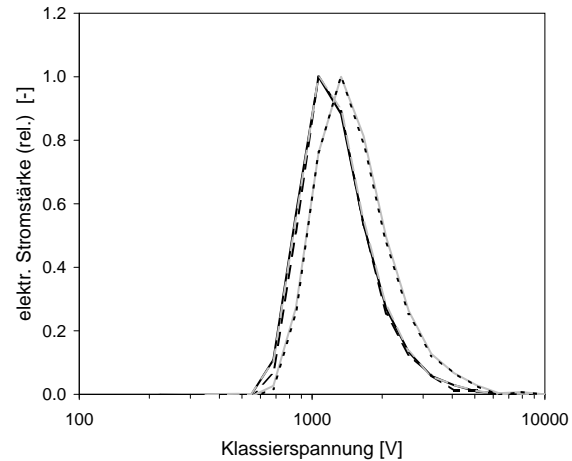


Abbildung 5.15: Aerosolelektrometerstromstärkevektoren der Prüfaerosole variierender Materialien

Als Ursache für die Veränderung des Aufladeverhaltens der Partikel kommt die Form oder das Material der Partikel in Betracht. Eine einfache Zuordnung ist experimentell nicht möglich, da beide Parameter nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Es gibt allerdings zwei Indizien, welche das Partikelmaterial als Haupteinflussfaktor auf das Aufladeverhalten wahrscheinlich erscheinen lassen. Polystyren und DEHS liegen im Aerosol als kugelförmige Partikel vor, da ersteres als kugelförmiges Referenzstoffsystem genutzt und letzteres eine Flüssigkeit ist. Der Unterschied im Zählwirkungsgrad zwischen beiden Prüfaerosolen kann daher auf Materialunterschiede zurückzuführen sein. Weiterhin unterscheiden sich Ruß und DEHS massiv in der Partikelform, da Ruß fraktal geformte Partikel bildet. Die Zählwirkungsgrade beider Materialien weisen aber einen ähnlichen Minderbefund auf.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die vom UFPM ermittelte Anzahlkonzentration vom Material der quantifizierten Partikel abhängt. Gute Übereinstimmung der Anzahlkonzentrationswerte von UFPM und SMPS mit Abweichungen von $\pm 10\%$ vom Messwert des SMPS wurden für die Partikelmaterialien Ammoniumsulfat, Polystyren und Natriumchlorid gemessen. Schlechtere Übereinstimmung der Anzahlkonzentrationswerte von UFPM und SMPS mit Abweichungen von bis zu 60% vom Messwert des SMPS wurden für Ruß und DEHS bestimmt.

Die Auswirkung der Materialabhängigkeit auf die Vergleichbarkeit des UFPM mit dem SMPS hängt ab von der Zusammensetzung des zu quantifizierenden Aerosols. Ein Umweltaerosol besteht aus verschiedenen Partikelmaterialien wie Salze (Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat), Ruß, Wasser und organischen Stoffen, deren Anteile stark vom Ort der Messung abhängen. Eine Untersuchung der Anteile für eine straßennahe Umweltmessstation gibt den Anteil von Ruß

im submikronen Partikelgrößenbereich mit 15 bis 40% an [3]. Zur Abschätzung der Auswirkungen auf Messungen mit Umweltaerosol sei auf die Vergleichsmessung mit Umweltaerosol in Abschnitt 5.5 verwiesen.

5.8 Variation von Druck und Temperatur

5.8.1 Variation des Drucks

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der vom UFPM gemessenen Anzahlkonzentration wurden monodisperse Prüfaerosole des Partikelmaterials Ammoniumsulfat genutzt. Für Angaben zu deren Generierung sei auf den Anhang E.3 verwiesen.

Zur Veränderung des Gasdrucks am Einlass des UFPM wurde dessen Zuleitungsschlauch verengt. Um die damit einhergehende Abscheidung von Partikeln zu minimieren, wurde dafür kein Ventil sondern eine Schlauchklemme eingesetzt. Es wurde eine Absenkung des Innendrucks im UFPM in drei Stufen eingestellt. Ausgehend von 93.58 kPa wurde der UFPM bei 88.95 kPa (−4.9%) und 84.94 kPa (−9.2%) betrieben. Der Volumenstrom des UFPM wurde jeweils auf 5 SL/min durch Messung mit einem Durchflussmesser nachgeregelt. Der Druck am Einlass des SMPS blieb unverändert. Da beide Messgeräte die Konzentration als Partikelanzahl bezogen auf das Gasvolumen im Standardzustand liefern, können beide Konzentrationswerte ohne Umrechnung miteinander verglichen werden.

Für die eingestellten Innendrucke ist der Zählwirkungsgrad des UFPM in Abbildung 5.16 dargestellt. Dabei wurde jeweils der Partikelgrößenkanal ausgewählt, in dem die nominale Partikelgröße lag. Auf die Darstellung der obersten Partikelgrößenklasse wird verzichtet, da in dieser nur geringe Konzentrationen gemessen wurden. Die Dateninversion wurde mit der gemessenen Kernmatrix durchgeführt. Die Zählwirkungsgrade liegen für das Ausgangsniveau des Drucks (93.6 kPa) bei ca. 1. Mit sinkendem Druck am Einlass des UFPM verringert sich der Zählwirkungsgrad auf 0.88 (88.95 kPa) und 0.72 (84.94 kPa).

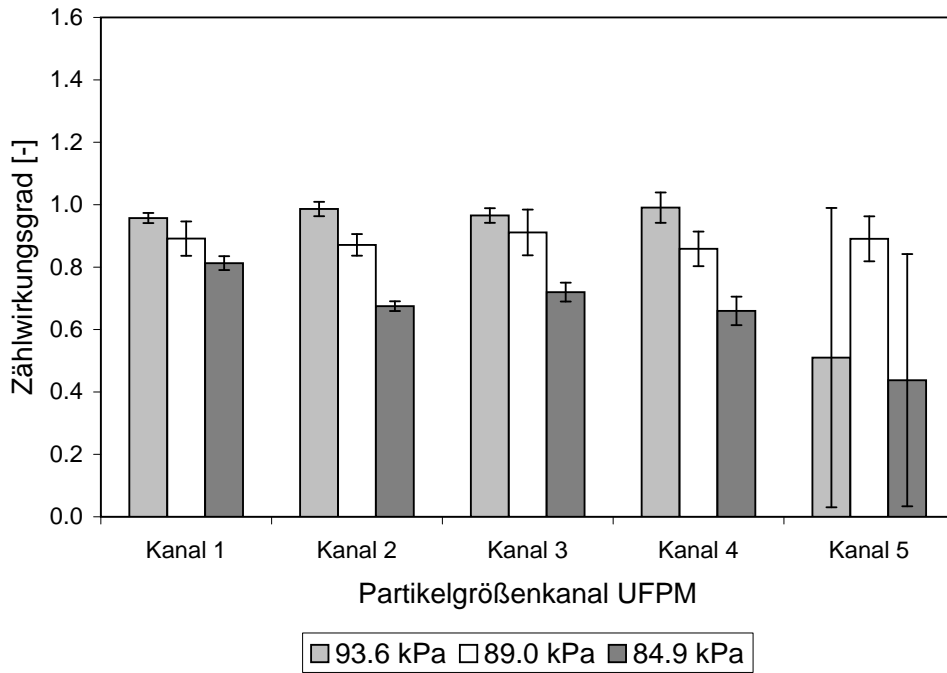


Abbildung 5.16: Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation des Drucks des Aerosols und Nutzung der gemessenen Kernmatrix zur Dateninversion

5.8.2 Variation der Temperatur

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der vom UFPM gemessenen Anzahlkonzentration wurden monodisperse Prüfaerosole des Partikelmaterials Ammoniumsulfat genutzt. Für Angaben zu deren Generierung sei auf den Anhang E.3 verwiesen.

Das Aufheizen des Aerosols erfolgte durch den Einbau einer regelbaren Heizung in den Zuleitungsschlauch des UFPM. Es wurden vier Temperaturstufen mit Solltemperaturen von 30, 50, 70 und 90 °C absolviert. Die direkt am Einlass des UFPM gemessenen Gastemperaturen lagen bei 28.1, 39.0, 49.6 und 60.0 °C. Da der Schleierluftkreislauf des DMA zur Ableitung der Gebläseabwärme in die Umgebung mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist, beschränkt sich die Aufheizung auf den Auflader. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss daher beachtet werden, dass der untersuchte Temperatureinfluss nur den des Aufladers bewertet.

Für die eingestellten Temperaturen ist der Zählwirkungsgrad des UFPM in Abbildung 5.17 dargestellt. Dabei wurde jeweils der Partikelgrößenkanal ausgewählt, in dem die nominale Partikelgröße lag. Auf die Darstellung des obersten Partikelgrößenkanals wird verzichtet, da in diesem nur geringe Konzentrationen gemessen wurden. Die Zählwirkungsgrade liegen für die geringste Temperatur bei Werten zwischen 1.05 und 1.19. Die Erhöhung der Temperatur um

10.6% (60.0 °C) reduziert die gemessenen Zählwirkungsgrade auf Werte zwischen 0.95 und 1.07.

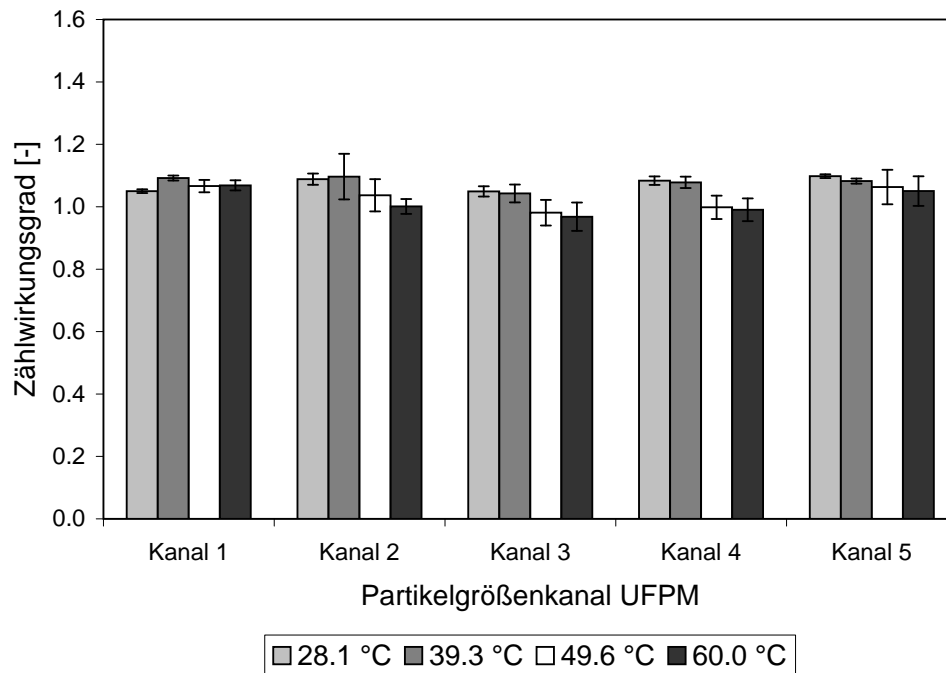


Abbildung 5.17: Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation der Temperatur des Aerosols und Nutzung der gemessenen Kernmatrix zur Dateninversion

5.8.3 Korrektur des Einflusses von Druck und Temperatur

Eine Korrektur des Einflusses von Druck und Temperatur des Aerosols kann durch die Anpassung der Kernmatrix an die aktuellen Bedingungen erfolgen. Diese Matrizen können für gewählte Abstufungen von Druck und Temperatur im Gerät hinterlegt und zur Dateninversion herangezogen werden. Die Aufnahme dieser Matrizen durch die in Abschnitt 4.7.1 beschriebene Messung scheidet allerdings aufwandsbedingt aus. Zielführender ist die Ermittlung der Ionenkonzentration im Auflader und die damit mögliche Berechnung der Kernmatrix mit dem in Abschnitt 4.7.3 beschriebenen Verfahren. Dies soll hier für die in der Vergleichsmessung gewählten Drücke und Temperaturen durchgeführt werden.

Die Vergleichsmessung unter veränderten Druckbedingungen in Abschnitt 5.8.1 lieferte Vektoren der Aerosolelektrometerstromstärke und der Anzahlkonzentration für die Partikelgrößen der genutzten monodispersen Prüfaerosole. Die aus diesen Daten ermittelten Parameter der Näherungsfunktion für die Abhängigkeit der Ionenkonzentration von der Partikelgröße (Gleichung 4.31) sind in Tabelle 5.5 für 93.6, 89.0 und 84.9 kPa angegeben. Die Parameter der

Korrekturfunktionen für die Klassierspannung und den Schleierluftvolumenstrom (Gleichungen 4.32 und 4.33) wurden nicht verändert.

Tabelle 5.5: Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Vergleichsmessung unter Variation des Drucks)

Druck	$C_{Ion,max}$	b_1	b_2	b_3	b_4
93.6 kPa	$4.884 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0145	1.0641	0.0359	0.9706
89.0 kPa	$4.221 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0117	1.0704	0.0089	1.0399
84.9 kPa	$3.668 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0077	1.1586	-0.0039	1.0572

Die aus der Modellanpassung gewonnenen Ionenkonzentrationswerte und die parametrisierten Näherungsfunktionen für die drei untersuchten Drücke sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

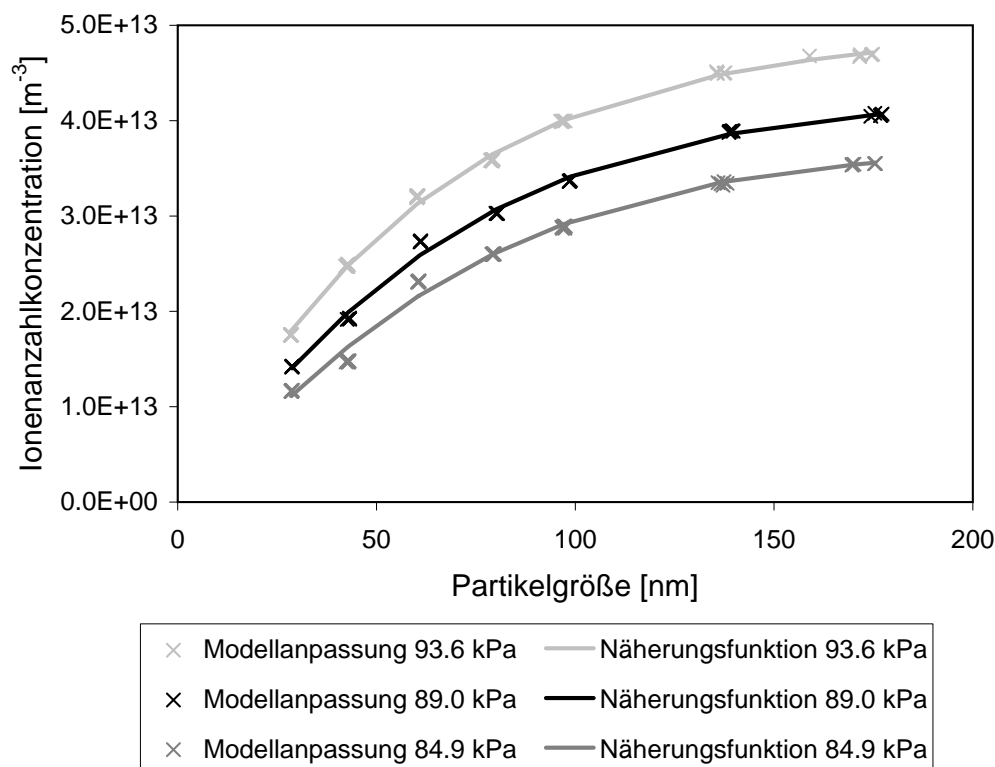


Abbildung 5.18: Aus den Datensätzen der Vergleichsmessung bei verändertem Druck bestimmter Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße des Prüfaerosols

Die Anwendung der Näherungsfunktion für die Abhängigkeit der Ionenkonzentration von der Partikelgröße zur Berechnung von Kernmatrizen für die untersuchten Aerosoldrücke und die Anwendung dieser Kernmatrizen zur Inversion der Daten des UFPM führt auf die in Abbildung 5.19 dargestellten Zählwirkungsgrade des UFPM.

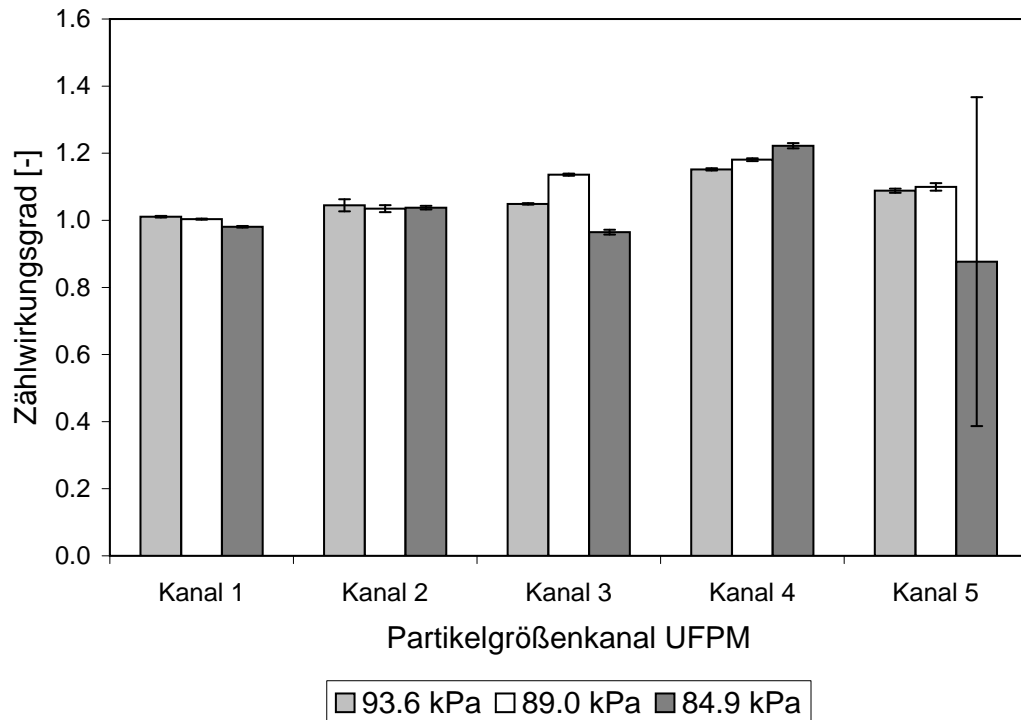


Abbildung 5.19: Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation des Drucks des Aerosols und Nutzung einer druckkorrigierten Kernmatrix zur Dateninversion

Der Vergleich der mit der gemessenen Kernmatrix erzielten Zählwirkungsgrade des UFPM (Abbildung 5.16) mit denen durch Druckkorrektur der Kernmatrix bestimmten Zählwirkungsgrade (Abbildung 5.19) zeigt, dass der Einfluss des Drucks der Gasphase des Aerosols auf den Messwert des UFPM durch Anpassung der Kernmatrix korrigiert wird.

Die Vergleichsmessung unter veränderten Aerosoltemperaturen in Abschnitt 5.8.2 lieferte Vektoren der Aerosolelektrometerstromstärke und der Anzahlkonzentration für die Partikelgrößen der genutzten monodispersen Prüfaerosole. Die aus diesen Daten ermittelten Parameter der Näherungsfunktion für die Abhängigkeit der Ionenkonzentration von der Partikelgröße (Gleichung 4.31) sind in Tabelle 5.6 für die Temperaturen des Aerosols 28.1, 39.0, 49.6 und 60.0 °C angegeben. Für die Berechnung der Aerosoltemperatur im Auflader wurde angenommen, dass der Teilstrom des Eingangsaerosols zur Durchströmung des Corona-Ionengenerators aufgrund der Leitungslänge auf Umgebungstemperatur abkühlt. Zur Berechnung wurden daher die Temperaturen 27.6, 36.3, 44.8 und 53.1 °C genutzt. Die Parameter der Korrekturfunktionen für die Klassierspannung und den Schleierluftvolumenstrom (Gleichungen 4.32 und 4.33) wurden nicht verändert.

Tabelle 5.6: Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Vergleichsmessung unter Variation der Temperatur)

Temperatur	$C_{Ion,max}$	b_1	b_2	b_3	b_4
28.1 °C	$4.932 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0172	1.1740	0.1837	0.6468
39.0 °C	$4.236 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0255	0.9947	0.1159	0.7948
49.6 °C	$3.785 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0342	0.8754	0.1046	0.8272
60.0 °C	$3.256 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	0.0264	0.8644	0.0177	1.0600

Die aus der Modellanpassung gewonnenen Ionenkonzentrationswerte und die parametrisierten Näherungsfunktionen für die vier untersuchten Temperaturniveaus sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

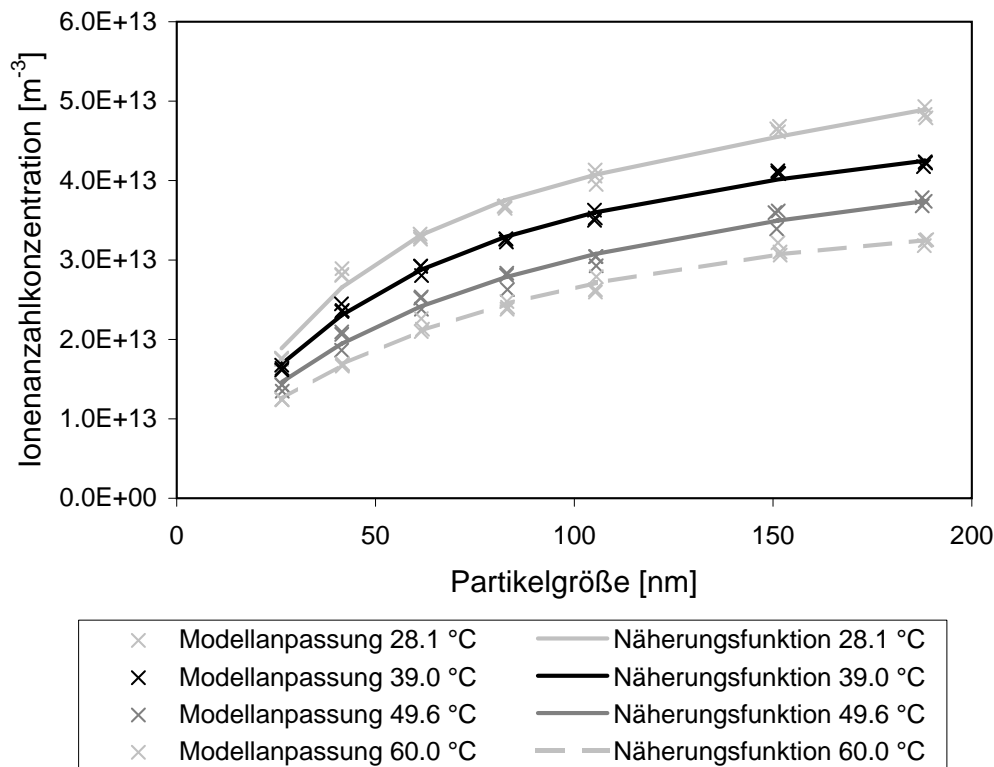


Abbildung 5.20: Aus den Datensätzen der Vergleichsmessung bei veränderter Aerosoltemperatur bestimmter Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße des Prüfaerosols

Die Anwendung der Näherungsfunktion für die Abhängigkeit der Ionenkonzentration von der Partikelgröße zur Berechnung von Kernmatrizen für die untersuchten Aerosoltemperaturen und die Anwendung dieser Kernmatrizen zur Inversion der Daten des UFPM führt auf die in Abbildung 5.21 dargestellten Zählwirkungsgrade des UFPM.

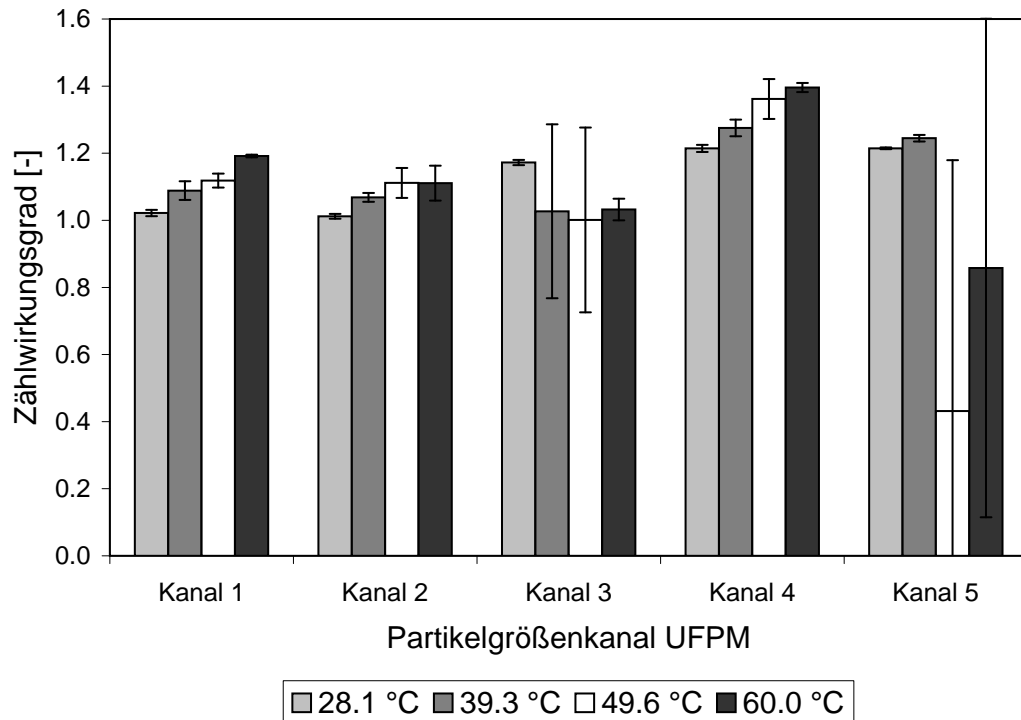


Abbildung 5.21: Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation der Temperatur des Aerosols und Nutzung einer temperaturkorrigierten Kernmatrix zur Dateninversion

Der Vergleich der mit der gemessenen Kernmatrix erzielten Zählwirkungsgrade des UFPM (Abbildungen 5.17) mit denen durch Temperaturkorrektur der Kernmatrix bestimmten Zählwirkungsgrade (Abbildung 5.21) zeigt, dass der Einfluss der Temperatur auf das Ergebnis durch die Temperaturkorrektur der Kernmatrix verändert werden kann. Während im unkorrigierten Zustand die Zählwirkungsgrade des UFPM in allen Partikelgrößenklassen mit steigender Temperatur abnehmen, führt die Temperaturkorrektur zu einer Zunahme. Naheliegende Ursache für diese Überkompensation sind Unzulänglichkeiten im Versuchsaufbau, welche zur Abkühlung des Aerosols zwischen Einlass und Aufladzone des Aufladers führen. Die für die Aufladung wirksame Aerosoltemperatur liegt damit unter der Temperatur am Einlass. Belastbarere Daten müssen durch eine Vergleichsmessung in einer Klimakammer erzielt werden.

5.9 Diskussion der Ergebnisse

Die Vergleichsmessungen mit dem UFPM und dem als Referenzverfahren genutzten SMPS haben eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Geräte für verschiedene Aerosole gezeigt. Die Daten der Vergleichsmessung mit monodispersen Prüfaerosolen zwischen 10 und 330nm wurden zur Bestimmung der Kernmatrix des UFPM herangezogen. Ein Vergleich von UFPM und SMPS anhand dieser Datensätze liefert erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung beider Geräte. Weitere, nicht zur Kernmatrixbestimmung genutzte Datensätze bestätigen diese Übereinstimmung mit Abweichungen von $\pm 10\%$ vom Messwert des SMPS. Die Variation des Partikelmaterials der monodispersen Prüfaerosole offenbarte dessen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von UFPM und SMPS. Eine schlechte Übereinstimmung der Anzahlkonzentrationswerte mit Abweichungen von bis zu 60% vom Messwert des SMPS wurde für Ruß und DEHS gemessen. Eine gute Übereinstimmung mit Abweichungen von $\pm 10\%$ vom Messwert des SMPS ergab sich für Ammoniumsulfat, Polystyren und Natriumchlorid. Weitere Einflussgrößen auf das Ergebnis des UFPM sind Druck und Temperatur des Aerosols. Eine Absenkung des Drucks im Prüfaerosol um 4.9% führte zur Verringerung der bestimmten Konzentration um 7.1%. Die Erhöhung der Temperatur um 10.6% führte gemittelt über alle Partikelgrößenklassen zu einer Reduktion der detektierten Konzentration um 7.9%. Eine Anpassung der Kernmatrix ermöglichte die Korrektur des Einflusses beider Größen.

In der Vergleichsmessung mit polydisperssem Prüfaerosol wurde die Gesamtanzahlkonzentration auf über 10^7 cm^{-3} erhöht. Bis zu einer Gesamtanzahlkonzentration von $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ lag der Zählwirkungsgrad zwischen 0.8 und 1.2. Oberhalb dieser Konzentration sank der Zählwirkungsgrad für alle Kanäle deutlich ab. Der Arbeitsbereich des Aerosolmobilitätsspektrometers wurde damit auf maximal $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eingeschränkt. Ursache für die Abnahme des Zählwirkungsgrades kann einerseits eine Unterbewertung der Konzentration durch den UFPM sein. Dies kann durch eine ungenügende Aufladung der Partikel verursacht werden, da die Partikelkonzentration oberhalb von $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ sich der Größenordnung der Ionenkonzentration ($3.25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, siehe Abschnitt 4.6.3) nähert. Andererseits kann die Ursache auch in einer Überbewertung der Konzentration durch das SMPS liegen, da dessen obere Einsatzgrenze mit 10^7 cm^{-3} vom Hersteller angegeben wird.

Die Vergleichsmessung mit einem Umweltaerosol erfolgte durch die Messung der Partikelkonzentration in Außenluft über zwei Tage. Die erzielten Ergebnisse sind nicht repräsentativ, da

Umweltaerosole hinsichtlich Konzentration, Zusammensetzung und thermodynamischen Zustand großen Schwankungen unterworfen sind. Dennoch lieferte dieser Funktionstest eine gute Übereinstimmung des UFPM zum Referenzverfahren mit Abweichungen von $\pm 20\%$ vom Messwert des SMPS. Die im Vergleich zu den Messungen mit Prüfaerosolen größere Abweichung ist höchstwahrscheinlich auf die sehr geringe Gesamtanzahlkonzentration von maximal $3.9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ zurückzuführen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt ein Aerosolmobilitätsspektrometer zur Messung der Partikelanzahlkonzentration von Umweltaerosolen in sechs Partikelgrößenklassen zwischen 20 und 720 nm über einen Konzentrationsbereich von $4.5 \cdot 10^2$ bis $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

Für den Einsatz von Aerosolmobilitätsspektrometern in Umweltmessnetzen gibt es zwei Randbedingungen, die die Nutzung herkömmlicher Systeme verhindern. Zum einen dürfen keine Stoffe emittiert werden, deren Konzentration ebenfalls in der Umweltmessstation erfasst werden. Zum anderen sollte auf einen radionuklidbasierten Auflader verzichtet werden, da dessen genehmigungspflichtiger Transport den flexiblen Einsatz des Aerosolmobilitätsspektrometers einschränkt. Das in dieser Arbeit vorgestellte Aerosolmobilitätsspektrometer erfüllt diese Randbedingungen, indem zur Aufladung der Partikel ein Korona-Strahlaulader und zur Mengenermittlung ein Aerosolelektrometer eingesetzt werden. Die Verknüpfung dieser Komponenten mit einem differentiellen Mobilitätsanalysator zur Partikelklassierung wurde bisher nicht realisiert. Daher wurde zunächst geprüft, ob und unter welchen Betriebsbedingungen der für Umweltmessungen relevante submikrone Partikelgrößenbereich mit diesem Aerosolmobilitätsspektrometer erfasst werden kann. Das erstellte Sensormodell zeigt, dass das Inversionsproblem durch eine Fredholmsche Integralgleichung erster Art beschreibbar ist. Aufgrund der Spezifik der in diese Gleichung eingehenden Ladungsverteilung des Aufladers konnten keine Dateninversionsalgorithmen von existierenden Aerosolmobilitätsspektrometern übernommen werden. Daher wurde das Regularisierungsverfahren nach Tichonov zur Lösung des Rekonstruktionsproblems in einen Inversionsalgorithmus umgesetzt. Es konnte in einem Vergleich an Umweltaerosolmessdaten gezeigt werden, dass das Regularisierungsverfahren nach Tichonov und das Verfahren der abgebrochenen Singulärwertzerlegung für diese Anwendung vergleichbare Ergebnisse liefern. Der erforderliche Regularisierungsparameter wurde anhand der Ergebnisse von Vergleichsmessungen zu einem Referenzverfahren für monodisperse Prüfaerosole sowie für polydisperse Prüf- und Umweltaerosole festgelegt.

Es wurde gezeigt, dass durch die Diskretisierung des Inversionsproblems die gemessenen Rohdaten und die Anzahlgrößenverteilung der Partikel mit einer Kernmatrix verknüpft werden können. Ein Verfahren zur Bestimmung dieser Kernmatrix aus Daten einer Vergleichsmessung zu einem Referenzverfahren an monodispersen Prüfaerosolen wurde entwickelt. Mit dem Sensormodell und einem Modell zur Beschreibung der Anlagerung von Ladungsträgern an Partikel konnte eine Präkonditionierung der Kernmatrix durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass die Präkonditionierung nicht zur Verbesserung des Inversionsergebnisses gegenüber der Nutzung der gemessenen Kernmatrix führt, aber die Bestimmung einer Kernmatrix mit deutlich reduziertem experimentellen Aufwand ermöglicht.

Die Erprobung des Aerosolmobilitätsspektrometers in Vergleichsmessungen mit Prüfaerosolen lieferte eine gute Übereinstimmung zum Referenzsystem bei monodispersen und polydispersen Prüfaerosolen mit Abweichungen von $\pm 10\%$ vom Referenzmesswert. Allerdings kann der Einfluss des Partikelmaterials auf die bestimmte Anzahlkonzentration Abweichungen bis 60% vom Referenzmesswert verursachen. Der Einfluss von Druck und Temperatur des Aerosols kann durch eine Anpassung der Kernmatrix korrigiert werden.

Die Erprobung des Aerosolmobilitätsspektrometers in einer Vergleichsmessung mit Umweltaerosolen lieferte eine gute Übereinstimmung der mit dem entwickelten Aerosolmobilitätsspektrometer und dem Referenzverfahren bestimmten Anzahlkonzentration von $\pm 20\%$ vom Referenzmesswert.

Mit der Entwicklung einer für Umweltmessnetze praktisch nutzbaren Messmethode zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in Umweltaerosolen leistet die Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Auswirkungen dieser Partikel auf die menschliche Gesundheit in epidemiologischen Studien. Die Nutzung der elektrischen Mobilität als Dispersitätsgröße sichert die Vergleichbarkeit der gemessenen Konzentrationen mit Ergebnissen von In-vitro-Studien.

7 Ausblick

Auf Basis der vorliegenden Arbeit hat die Firma Topas GmbH ein kommerzielles Aerosolmobilitätsspektrometer entwickelt, das von der Firma TSI Inc. weltweit vertrieben wird. Zum Zeitpunkt der Drucklegung der Arbeit waren bereits 43 Geräte in Umweltmessstationen in Betrieb.

Die hier diskutierten Messungen wurden nur mit einem Prototypen des Aerosolmobilitätsspektrometers durchgeführt. Herstellerseitige Vergleichsmessungen mit mehreren Geräten sollten daher Abweichungen zwischen den Geräten untereinander quantifizieren. Das Hauptaugenmerk sollte dabei auf die Unterschiede in der Ladungsverteilung von Aufladern der gleichen Baureihe liegen. Beeinflussen diese Unterschiede maßgeblich die mit mehreren UFPM bestimmten Anzahlkonzentrationen, muss eine individuelle Bestimmung der Kernmatrix erfolgen. Hierfür kann das in der Arbeit vorgestellte Verfahren genutzt werden. Insbesondere das Verfahren zur Präkonditionierung der Kernmatrix ermöglicht die Reduktion des experimentellen Aufwandes.

Ebenso gilt es, Erfahrung über die Langzeitstabilität und die erforderlichen Wartungsintervalle zu sammeln. Weiteren Forschungsbedarf gibt es zur Materialabhängigkeit der vom UFPM bestimmten Anzahlkonzentration, die sich auf die Materialabhängigkeit der Ladungsverteilung des Korona-Strahlauflders reduziert. Hierbei ist zu beachten, dass diese Aufladerbauart auch in anderen kommerziell verfügbaren Aerosolsensoren eingesetzt wird.

Nicht zuletzt sollte die Einsetzbarkeit des entwickelten Aerosolmobilitätsspektrometers für andere Anwendungsgebiete geprüft werden. Interessant sind hierbei insbesondere das Monitoring von Nanopartikelkonzentrationen an Arbeitsplätzen und die Freisetzung dieser Partikel aus Industrieanlagen.

Literaturverzeichnis

- [1] Zellner, R.; Gesellschaft Deutscher Chemiker: *Chemie über den Wolken: ... Und darunter*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [2] Lenschow, P., Abraham, H., Kutzner, K., Lutz, M., Preuss, J. und Reichenbacher, W.: *Some ideas about the sources of PM10*. Atmospheric Environment, 35 (1): S23–S33, 2001.
- [3] Gerwig, H., Bittner, H., Brüggemann, E., Gnauk, T., Herrmann, H. und Löschau, G.: *Quellgruppenquantifizierung von PM10 an einer Verkehrsmessstation in Dresden*. Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 66 (4): 175–180, 2006.
- [4] Samet, J., Dominici, F., Curriero, F., Coursac, I. und Zeger, S.: *Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, 1987-1994*. New England Journal of Medicine, 343 (24): 1742–1749, 2000.
- [5] Katsouyanni, K., Touloumi, G., Samoli, E., Gryparis, A., Le Tertre, A., Monopoli, Y., Rossi, G., Zmirou, D., Ballester, F., Boumghar, A., Anderson, H., Wojtyniak, B., Paldy, A., Braunstein, R., Pekkanen, J., Schindler, C. und Schwartz, J.: *Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 european cities within the APHEA2 project*. Epidemiology, 12 (5): 521–531, 2001.
- [6] Rosenlund, M., Berglind, N., Pershagen, G., Hallqvist, J., Jonson, T. und Bellander, T.: *Long-term exposure to urban air pollution and myocardial infarction*. Epidemiology, 17 (4): 383–390, 2006.
- [7] Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. und Speizer, F.E.: *An association between air pollution and mortality in six U.S. cities*. New England Journal of Medicine, 329 (24): 1753–1759, 1993.

- [8] Schulz, H., Harder, V., Ibaldo-Mulli, A., Khandoga, A., Koenig, W., Krombach, F., Radkiewicz, R., Stampfl, A., Thorand, B. und Peters, A.: *Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles*. *Journal of Aerosol Medicine*, 18 (1): 1–22, 2005.
- [9] Bröske-Hohlfeld, I. und Peters, A.: *Epidemiological Studies on Particulate Air Pollution*. In: H.F. Krug, (Hg.) *Nanotechnology*, Band 2: Environmental Aspects, S. 267–290. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [10] Hinds, W.C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of airborne Particles*. John Wiley & Sons, Hoboken, 1999.
- [11] Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J. und Heyder, J.: *Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles*. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155 (4): 1376–1383, 1997.
- [12] Pekkanen, J., Timonen, K., Ruuskanen, J., Reponen, A. und Mirme, A.: *Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms*. *Environmental Research*, 74 (1): 24–33, 1997.
- [13] Oberdörster, G.: *Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 358 (1775): 2719–2740, 2000.
- [14] Szymanski, W. und Liu, B.: *On the size accuracy of laser optical particle counters*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 3 (1): 1–7, 1986.
- [15] Peters, C., Gebhart, J., Roth, C. und Sehart, S.: *Test of high sensitive laser particle counters with PSL-aerosols and a CNC reference*. *Journal of Aerosol Science*, 22 (S 1): 363–366, 1991.
- [16] Gebhart, J.: *Response of single-particle optical counters to particles of irregular shape*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 8 (1): 40–47, 1991.
- [17] Szymanski, W.W.: *Aerosol concentration measurement with multiple light scattering system and laser aerosol spectrometer*. *Atmospheric Research*, 62 (3-4): 255–265, 2002.
- [18] Cheng, Y. und Yeh, H.: *Theory of a screen-type diffusion battery*. *Journal of Aerosol Science*, 11 (3): 313–320, 1980.
- [19] Cheng, Y., Keating, J. und Kanapilly, G.: *Theory and calibration of a screen-type diffusion battery*. *Journal of Aerosol Science*, 11 (5-6): 549–556, 1980.

- [20] Knutson, E.O.: *History of diffusion batteries in aerosol measurements*. *Aerosol Science and Technology*, 31 (2-3): 83–128, 1999.
- [21] Fierz, M., Scherrer, L. und Burtscher, H.: *Real-time measurement of aerosol size distributions with an electrical diffusion battery*. *Journal of Aerosol Science*, 33 (7): 1049–1060, 2002.
- [22] Baron, P. und Willeke, K.: *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2001.
- [23] Sinclair, D. und Hoopes, G.S.: *A continuous flow condensation nucleus counter*. *Journal of Aerosol Science*, 6 (1): 1–7, 1975.
- [24] Bricard, J., Delattre, P., Madelaine, G. und Pourprix, M.: *Detection of ultra-fine particles by means of a continuous flux condensation nuclei counter*. In: B. Liu, (Hg.) *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement and Sampling*, S. 566 –580. Academic Press, New York, 1976.
- [25] Agarwal, J.K. und Sem, G.J.: *Continuous flow, single particle counting condensation nucleus counter*. *Journal of Aerosol Science*, 11 (4): 343–357, 1980.
- [26] Kousaka, Y., Niida, T., Okuyama, K. und Tanaka, H.: *Development of a mixing type condensation nucleus counter*. *Journal of Aerosol Science*, 13 (3): 231–240, 1982.
- [27] Sem, G.J.: *Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary*. *Atmospheric Research*, 62 (3-4): 267–294, 2002.
- [28] Marquard, A., Meyer, J. und Kasper, G.: *Characterization of unipolar electrical aerosol chargers - part I, A review of charger performance criteria*. *Journal of Aerosol Science*, 37 (9): 1052–1068, 2006.
- [29] Biskos, G., Reavell, K. und Collings, N.: *Electrostatic characterisation of corona-wire aerosol chargers*. *Journal of Electrostatics*, 63 (1): 69–82, 2005.
- [30] White, H.J.: *Entstaubung industrieller Gase mit Elektrofiltern*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969.
- [31] Knewstubb, P.F. und Tickner, A.W.: *Mass spectrometry of ions in glow discharges IV. water vapor*. *Journal of Chemical Physics*, 38 (2): 464–469, 1963.

- [32] Takebe, M.: *Positive ion species and their mobility in air*. Japanese Journal of Applied Physics, 3 (3): 207–217, 1974.
- [33] Pui, D.Y.H.: *Experimental study of diffusion charging*. Dissertation, Department of Mechanical Engineering, University of Minnesota, 1976.
- [34] Liu, B.Y.H. und Pui, D.Y.H.: *On unipolar diffusion charging of aerosols in the continuum regime*. Journal of Colloid and Interface Science, 58 (1): 142–149, 1977.
- [35] Pui, D.Y.H., Fruin, S. und McMurry, P.H.: *Unipolar diffusion charging of ultrafine aerosols*. Aerosol Science and Technology, 8 (2): 173–187, 1988.
- [36] Biskos, G., Reavell, K. und Collings, N.: *Unipolar diffusion charging of aerosol particles in the transition regime*. Journal of Aerosol Science, 36 (2): 247–265, 2005.
- [37] Willeke, K.: *Temperature dependence of particle slip in a gaseous medium*. Journal of Aerosol Science, 7 (5): 381–387, 1976.
- [38] Havemann, R.: *Einführung in die chemische Thermodynamik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957.
- [39] Intra, P. und Tippayawong, N.: *Progress in unipolar corona discharger designs for airborne particle charging: a literature review*. Journal of Electrostatics, 67 (4): 605–615, 2009.
- [40] Intra, P.: *An overview of unipolar charger developments for nanoparticle charging*. Aerosol and Air Quality Research, 11 (2): 187–209, 2011.
- [41] Adachi, M., Okuyama, K. und Kousaka, Y.: *Electrical neutralization of charged aerosol particles by bipolar ions*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 16 (3): 229–235, 1983.
- [42] Hussin, A.: *Bipolar diffusion charging of aerosol particles - I: experimental results within the diameter range 4-30 nm*. Journal of Aerosol Science, 14 (5): 671–677, 1983.
- [43] Kousaka, Y., Adachi, M., Okuyama, K., Kitada, N. und Motouchi, T.: *Bipolar charging of ultrafine aerosol particles*. Aerosol Science and Technology, 2 (4): 421–427, 1983.
- [44] Reischl, G., Scheibel, H. und Porstendörfer, J.: *The bipolar charging of aerosols: Experimental results in the size range below 20-nm particle diameter*. Journal of Colloid and Interface Science, 91 (1): 272–275, 1983.

- [45] Wiedensohler, A.: *An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicrometer size range*. Journal of Aerosol Science, 19 (3): 387–389, 1988.
- [46] Covert, D., Wiedensohler, A. und Russell, L.: *Particle charging and transmission efficiencies of aerosol charge neutralizers*. Aerosol Science and Technology, 27 (2): 206–214, 1997.
- [47] Hewitt, G.W.: *The charging of small particles for electrostatic precipitation*. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, 76: 300–306, 1957.
- [48] Liu, B.Y.H., Whitby, K.T. und Yu, H.H.S.: *On the theory of charging of aerosol particles by unipolar ions in the absence of an applied electric field*. Journal of Colloid and Interface Science, 23 (3): 367–378, 1967.
- [49] Büscher, P., Schmidt-Ott, A. und Wiedensohler, A.: *Performance of a unipolar ‘square wave’ diffusion charger with variable nt -product*. Journal of Aerosol Science, 25 (4): 651 – 663, 1994.
- [50] Kruis, F. und Fissan, H.: *Nanoparticle charging in a twin Hewitt charger*. Journal of Nanoparticle Research, 3 (1): 39–50, 2001.
- [51] Unger, L., Boulaud, D. und Borra, J.: *Unipolar field charging of particles by electrical discharge: effect of particle shape*. Journal of Aerosol Science, 35 (8): 965–979, 2004.
- [52] Whitby, K.T.: *Generator for producing high concentrations of small ions*. Review of Scientific Instruments, 32 (12): 1351–1355, 1961.
- [53] Whitby, K.T. und Clark, W.E.: *Electric aerosol particle counting and size distribution measuring system for the 0.015 to 1 μm size range*. Tellus, 18 (2): 573–586, 1966.
- [54] Romay, F.J., Liu, B.Y.H. und Pui, D.Y.H.: *A sonic jet corona ionizer for electrostatic discharge and aerosol neutralization*. Aerosol Science and Technology, 20 (1): 31–41, 1994.
- [55] Medved, A., Dorman, F., Kaufman, S.L. und Pöcher, A.: *A new corona-based charger for aerosol particles*. Journal of Aerosol Science, 31 (S 1): 616–617, 2000.
- [56] Qi, C., Chen, D.R. und Pui, D.Y.H.: *Experimental study of a new corona-based unipolar aerosol charger*. Journal of Aerosol Science, 38 (7): 775–792, 2007.

- [57] Kimoto, S., Saiki, K., Kanamaru, M. und Adachi, M.: *A small mixing-type unipolar charger (SMUC) for nanoparticles*. *Aerosol Science and Technology*, 44 (10): 872–880, 2010.
- [58] Marquard, A., Meyer, J. und Kasper, G.: *Characterization of unipolar electrical aerosol chargers - part II: Application of comparison criteria to various types of nanoaerosol charging devices*. *Journal of Aerosol Science*, 37 (9): 1069–1080, 2006.
- [59] Park, D., An, M. und Hwang, J.: *Development and performance test of a unipolar diffusion charger for real-time measurement of submicron aerosol particles having a log-normal size distribution*. *Journal of Aerosol Science*, 38 (4): 420–430, 2007.
- [60] Wilson, W.E., Stanek, J., Han, H.S.R., Johnson, T., Sakurai, H., Pui, D.Y.H., Turner, J., Chen, D.R. und Duthie, S.: *Use of the electrical aerosol detector as an indicator of the surface area of fine particles deposited in the lung*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57 (2): 211–220, 2007.
- [61] Qi, C., Asbach, C., Shin, W.G., Fissan, H. und Pui, D.Y.H.: *The effect of particle pre-existing charge on unipolar charging and its implication on electrical aerosol measurements*. *Aerosol Science and Technology*, 43 (3): 232–240, 2009.
- [62] Li, L., Chen, D.R. und Tsai, P.J.: *Evaluation of an electrical aerosol detector (EAD) for the aerosol integral parameter measurement*. *Journal of Electrostatics*, 67 (5): 765–773, 2009.
- [63] Li, L., Chen, D.R. und Tsai, P.J.: *Use of an electrical aerosol detector (EAD) for nanoparticle size distribution measurement*. *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (1): 111–120, 2009.
- [64] Hernandez-Sierra, A., Alguacil, F. und Alonso, M.: *Unipolar charging of nanometer aerosol particles in a corona ionizer*. *Journal of Aerosol Science*, 34 (6): 733–745, 2003.
- [65] Stommel, Y. und Riebel, U.: *A corona-discharge-based aerosol neutralizer designed for use with the SMPS-system*. *Journal of Electrostatics*, 63 (6-10): 917–921, 2005.
- [66] Alonso, M., Martin, M. und Alguacil, F.: *The measurement of charging efficiencies and losses of aerosol nanoparticles in a corona charger*. *Journal of Electrostatics*, 64 (3-4): 203–214, 2006.

- [67] Chien, C.L., Tsai, C.J., Chen, H.L., Lin, G.Y. und Wu, J.S.: *Modeling and validation of nanoparticle charging efficiency of a single-wire corona unipolar charger*. *Aerosol Science and Technology*, 45 (12): 1468–1479, 2011.
- [68] Ichitsubo, H., Alonso, M., Ishii, M., Endo, Y., Kousaka, Y. und Sato, K.: *Behavior of ultrafine particles generated from organic vapors by corona ionizers*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 13 (1): 41–46, 1996.
- [69] Murray, K.K., Ainsworth, G.F. und Gross, V.P.: *Hood ionization in semiconductor wafer processing: an evaluation*. In: *Electrical Overstress / Electrical Discharge Symposium Proceedings*. 1988.
- [70] Natanson, G.L.: *The theory of the charging of amicroscopic aerosol particles as a result of capture of gas ions*. *Soviet Physics - Technical Physics*, 5: 538–551, 1960.
- [71] Fuchs, N.A.: *On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere*. *Geofisica Pura e Applicata (Pure and Applied Geophysics)*, 56 (1): 185–193, 1963.
- [72] Kirsch, A.A. und Zagnit'ko, A.V.: *Diffusion charging of submicrometer aerosol-particles by unipolar ions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 80 (1): 111–117, 1981.
- [73] Adachi, M., Kousaka, Y. und Okuyama, K.: *Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol-particles*. *Journal of Aerosol Science*, 16 (2): 109–123, 1985.
- [74] Hwang, S., Gentry, J.W. und Davison, S.W.: *Unipolar charging of ultrafine aerosols*. *Journal of Aerosol Science*, 17 (2): 117–127, 1986.
- [75] Mesbah, B., Bouland, D., Pourprix, M. und Renoux, A.: *Circular electrical mobility spectrometer (S.M.E.C.)*. *Journal of Aerosol Science*, 24 (S 1): 219–220, 1993.
- [76] Zhang, S., Akutsu, Y., Russell, L., Flagan, R. und Seinfeld, J.: *Radial differential mobility analyzer*. *Aerosol Science and Technology*, 23 (3): 357–372, 1995.
- [77] Knutson, E.O. und Whitby, K.T.: *Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory and applications*. *Journal of Aerosol Science*, 6 (6): 443–451, 1975.
- [78] Stolzenburg, M.R.: *An ultrafine aerosol size distribution measuring system*. Dissertation, University of Minnesota, 1988.

- [79] Wang, S.C. und Flagan, R.C.: *Scanning electrical mobility spectrometer*. *Aerosol Science and Technology*, 13 (2): 230–240, 1990.
- [80] Allen, M.D. und Raabe, O.G.: *Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus*. *Aerosol Science and Technology*, 4 (3): 269–286, 1985.
- [81] Zeleny, J.: *The velocity of the ions produced in gases by Röntgen rays*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 195: 193–234, 1901.
- [82] Langevin, P. und Moulin, M.: *Elektromètre enregistreur des ions de l'atmosphère*. *Le Radium*, 4 (6): 218–229, 1907.
- [83] Erikson, H.A.: *The change of mobility of the positive ions in air with age*. *Physical Review*, 18 (2): 100–101, 1921.
- [84] Rohmann, H.: *Methode zur Messung der Größe von Schwebeteilchen*. *Zeitschrift für Physik*, 17 (1): 253–265, 1923.
- [85] Lipscomb, W.N., Rubin, T.R. und Sturdivant, J.H.: *An investigation of a method for the analysis of smokes according to particle size*. *Journal of Applied Physics*, 18 (1): 72–79, 1947.
- [86] Liu, B.Y.H., Whitby, K.T. und Pui, D.Y.H.: *A portable electrical analyser for size distribution measurement of submicron aerosols*. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 24 (11): 1067–1072, 1974.
- [87] Fissan, H.J., Helsper, C. und Thielen, H.J.: *Determination of particle size distributions by means of an electrostatic classifier*. *Journal of Aerosol Science*, 14 (3): 354–357, 1983.
- [88] ten Brink, H.M., Plomp, A., Spoelstra, H. und van de Vate, J.F.: *A high resolution electrical mobility aerosol spectrometer (MAS)*. *Journal of Aerosol Science*, 14 (5): 589–597, 1983.
- [89] Winklmayr, W., Reischl, G.P., Lindner, A. und Berner, A.: *A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm*. *Journal of Aerosol Science*, 22 (3): 289–296, 1991.

- [90] Han, H.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H. und Anderson, B.E.: *A nanometer aerosol size analyzer (nASA) for rapid measurement of high-concentration size distributions*. Journal of Nanoparticle Research, 2 (1): 43–52, 2000.
- [91] Seol, K., Tsutatan, Y., Camata, R., Yabumoto, J., Isomura, S., Okada, Y., Okuyama, K. und Takeuchi, K.: *A differential mobility analyzer and a Faraday cup electrometer for operation at 200-930 Pa pressure*. Journal of Aerosol Science, 31 (12): 1389–1395, 2000.
- [92] Shimada, M., Lee, H., Kim, C., Koyama, H., Myojo, T. und Okuyama, K.: *Development of an LDMA-FCE system for the measurement of submicron aerosol particles*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 38 (1): 34–44, 2005.
- [93] Mirme, A. und Peil, I.: *A multichannel electrical aerosol spectrometer with a changeable measuring range and resolving power*. Acta et comm. Univ. Tartuensis, 648: 73–79, 1983.
- [94] Mirme, A. und Tamm, E.: *Comparison of sequential and parallel measurement principles in aerosol spectrometry*. Journal of Aerosol Science, 22 (S 1): 331–334, 1991.
- [95] Johnson, T., Caldow, R., Pöcher, A., Mirme, A. und Kittelson, D.: *An Engine Exhaust Particle Sizer™ spectrometer for transient emission particle measurements*. In: 7. ETH Conference on Combustion Generated Particles. 2003.
- [96] Biskos, G., Reavell, K., Hands, T. und Collings, N.: *Fast measurement of aerosol spectra*. In: Abstracts of the European Aerosol Conference 2003, S. 67–68. 2003.
- [97] Biskos, G., Reavell, K. und Collings, N.: *Description and theoretical analysis of a differential mobility spectrometer*. Aerosol Science and Technology, 39 (6): 527–541, 2005.
- [98] Tammet, H., Mirme, A. und Tamm, E.: *Electrical aerosol spectrometer of Tartu University*. Atmospheric Research, 62 (3-4): 315–324, 2002.
- [99] von Wolfersdorf, L.: *Inverse und schlecht gestellte Probleme, eine Einführung*. Akademie-Verlag, Berlin, 1994.
- [100] Meister, A.: *Numerik linearer Gleichungssysteme*. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1999.
- [101] Hansen, P.C.: *Discrete inverse Problems: Insight and Algorithms*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 2010.

- [102] Kandlikar, M. und Ramachandran, G.: *Inverse methods for analyzing aerosol spectrometer measurements: a critical review*. Journal of Aerosol Science, 30 (4): 413–437, 1999.
- [103] Hofmann, B.: *Mathematik inverser Probleme*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1999.
- [104] Rieder, A.: *Keine Probleme mit Inversen Problemen*. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2003.
- [105] Twomey, S.: *Introduction to the Mathematics of Inversion in remote Sensing and indirect Measurement*. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [106] VDI 3491-1:1980. *Messen von Partikeln - Herstellungsverfahren für Prüfaerosole - Grundlagen und Übersicht*.
- [107] Emig, G. und Klemm, E.: *Technische Chemie, Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer Verlag, Luxemburg, 2005.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Funktionsprinzip des differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA)	18
2.2	Transferfunktion eines differentiellen Mobilitätsanalysators	19
2.3	Zusammenhang zwischen elektrischer Mobilität und Größe von Partikeln in Abhängigkeit des genutzten Aufladeverfahrens	22
3.1	Versuchsaufbau zur Generierung polydisperser Prüfaerosole	34
3.2	Versuchsaufbau zur Generierung monodisperser Prüfaerosole	34
3.3	Typische Partikelgrößenverteilung eines polydispersen, unklassierten Prüf- aerosols und eines monodispersen, durch Klassierung mit einem DMA gewon- nenen Prüfaerosols	35
3.4	Versuchsaufbau für Vergleichsmessungen mit monodispersen und poly- dispersen Prüfaerosolen	36
3.5	Versuchsaufbau für Vergleichsmessungen mit Umweltaerosolen	37
3.6	Versuchsaufbau zur Bestimmung der mittleren Ladungsanzahl von Partikeln ei- nes monodispersen Prüfaerosols	37
3.7	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Ladungsverteilung von Partikeln eines monodispersen Prüfaerosols	38
3.8	Konzentrationsverhältnis r über der Klassierspannung des DMA zur Ermitt- lung der Ladungsverteilung eines monodispersen Prüfaerosols der Partikelgrö- ße 74.5 nm mit den Signalbeiträgen der einfach bis vierfach geladenen Partikel .	39
3.9	Versuchsaufbau zur Messung der Penetration mittels monodisperser Prüfaerosole	40
4.1	Aufbau des Aerosolmobilitätsspektrometers UFPM	41
4.2	Aufbau des Korona-Strahlauflders	43
4.3	Zeitverlauf der auf den Endwert bezogenen Aerosolelektrometerstromstärke bei sprunghafter Veränderung der Aerosolkonzentration	46

4.4	Zuordnung der vom UFPM erfassten elektrischen Mobilität zur Partikelgröße anhand der Ladungsanzahl n_e der Partikel	48
4.5	Strömungsführung im DMA mit Ringspalt (1), ringzylindrischen Zuleitungsbe- reich (2) und Einlassschlitz (3) für den Aerosolvolumenstrom in den Schleier- luftvolumenstrom	49
4.6	Am Probenausgang des DMA gemessene Konzentration bezogen auf die maxi- mal mögliche Konzentration. Konzentrationswerte $\neq 0$ weisen auf eine Verwir- belung der Strömung im DMA hin.	50
4.7	Probenahmesystem zum Betrieb des UFPM in Umweltmessnetzen	52
4.8	Penetration der Komponenten des Probenahmesystems in Abhängigkeit von der Partikelgröße; die Punkte repräsentieren Messwerte, die dazugehörigen Linien stellen Modellwerte für ein verlustäquivalentes Rohr dar	53
4.9	Gemessene (externe) Ladungsverteilung von monodispersen Prüfaerosolen mit nominalen Partikelgrößen zwischen 15.6 und 444.1 nm am Ausgang des KSA .	57
4.10	Ersatzschaltung von drei KRK zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens der Mischkammer des Korona-Strahlaufaders	59
4.11	Dichtefunktion der Verweilzeitverteilung der Ersatzschaltung in Abbildung 4.10	59
4.12	Vergleich zwischen der berechneten intrinsischen und der gemessenen externen Ladungsverteilung von monodispersen Prüfaerosolen mit nominalen Partikel- größen zwischen 15.6 und 444.1 nm am Ausgang des KSA	61
4.13	Vergleich der gemessenen mittleren Ladungsanzahl mit den Mittelwerten der gemessenen und der berechneten Ladungsverteilung	62
4.14	Zur Bestimmung der Kernmatrix genutzte Anzahlkonzentrationsvektoren in spaltenweiser Anordnung	64
4.15	Zur Bestimmung der Kernmatrix genutzte Aerosolelektrometerstromstärkevek- toren in spaltenweiser Anordnung	64
4.16	Experimentell bestimmte Kernmatrix	65
4.17	Maximalwert und Mittelwert der Kernmatrix in Abhängigkeit von der Anzahl der zur Bestimmung der Kernmatrix genutzten Datensätze	66
4.18	Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Parti- kelgröße des zur Messung der Kernmatrix genutzten Prüfaerosols	68
4.19	Präkonditionierte Kernmatrix	68

4.20	Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der nominalen Partikelgröße des zur Messung der Ladungsverteilung genutzten Prüfaerosols . . .	69
4.21	Aus der Ladungsverteilung berechnete Kernmatrix	70
4.22	Betrag der Differenz zwischen der aus der Ladungsverteilung berechneten und der durch Messung gewonnenen Kernmatrix (Abbildung 4.16)	71
4.23	Vergleich der ermittelten Partikelgrößenverteilung eines typischen Umweltaerosols bei Nutzung der Tichonov-Regularisierung und der TSVD zur Dateninversion mit dem Messwert des SMPS	73
4.24	Vergleich der Medianwerte der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der Tichonov-Regularisierung und der TSVD zur Dateninversion. Die Fehlerbalken markieren die Lage der unteren und oberen Quartile der Verteilung. . . .	74
4.25	Partikelgrößenverteilung von Prüfaerosolen in Abhängigkeit der Auflösung der Partikelgrößenklassen	76
4.26	Vergleich zwischen den gemessenen und den aus den Partikelgrößenverteilungen berechneten Aerosolelektrometerstromstärkevektoren unter Nutzung unterschiedlicher Auflösungen der Partikelgrößenklassen	77
4.27	Mittelwerte der Korrelationskoeffizienten der vom UFPM gemessenen Anzahlkonzentration bezüglich der mit dem SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in Abhängigkeit des Regularisierungsparameters für verschiedene Aerosole . .	79
5.1	Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 1 bis 4)	84
5.2	Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 1 bis 4)	85
5.3	Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 5 und 6)	86
5.4	Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM für polydisperses Prüfaerosol	88
5.5	Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für polydisperses Prüfaerosol (Gesamtanzahlkonzentration $\leq 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$)	89

5.6	Zeitverlauf der mit SMPS und UFPM gemessenen Anzahlkonzentration des Umweltaerosols	91
5.7	Zählwirkungsgrad des UFPM über der vom SMPS bestimmten Anzahlkonzentration in den sechs Partikelgrößenkanälen des UFPM für Umweltaerosol	92
5.8	Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für Umweltaerosol	93
5.9	Zeitverlauf des Zählwirkungsgrades des UFPM für Umweltaerosol (Mittelung über 10h)	94
5.10	Relative Änderung der Medianwerte der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der präkonditionierten Kernmatrix im Vergleich zur Nutzung der gemessenen Kernmatrix	95
5.11	Relative Änderung der Standardabweichung der Verteilung des Zählwirkungsgrades bei Nutzung der präkonditionierten Kernmatrix im Vergleich zur Nutzung der gemessenen Kernmatrix	95
5.12	Zählwirkungsgrad des UFPM für Prüfaerosole variierender Materials. Aufgetragen ist der Zählwirkungsgrad des jeweiligen Partikelgrößenkanals des UFPM in dem die nominale Partikelgröße des Prüfaerosols liegt.	96
5.13	Verhältnis der von UFPM und SMPS bestimmten Gesamtanzahlkonzentration	97
5.14	Partikelgrößenverteilungen der Prüfaerosole variierender Materials	98
5.15	Aerosolelektrometerstromstärkevektoren der Prüfaerosole variierender Materials	98
5.16	Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation des Drucks des Aerosols und Nutzung der gemessenen Kernmatrix zur Dateninversion	100
5.17	Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation der Temperatur des Aerosols und Nutzung der gemessenen Kernmatrix zur Dateninversion	101
5.18	Aus den Datensätzen der Vergleichsmessung bei verändertem Druck bestimmter Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße des Prüfaerosols	102
5.19	Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation des Drucks des Aerosols und Nutzung einer druckkorrigierten Kernmatrix zur Dateninversion	103
5.20	Aus den Datensätzen der Vergleichsmessung bei veränderter Aerosoltemperatur bestimmter Modellparameter Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße des Prüfaerosols	104
5.21	Zählwirkungsgrad des UFPM unter Variation der Temperatur des Aerosols und Nutzung einer temperaturkorrigierten Kernmatrix zur Dateninversion	105

D.1	Abhängigkeit des Aerosolvolumenstroms (Standardvolumenstrom) vom Druck an der Blende zur Messung des Volumenstroms	140
D.2	Abhängigkeit des Aerosolvolumenstroms (Standardvolumenstrom) von der Temperatur an der Blende zur Messung des Volumenstroms	140
E.1	Partikelgrößenverteilung der monodispersen Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien	149
F.1	Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Ladungsverteilung von monodispersen Prüfaerosolen mit nominalen Partikelgrößen zwischen 15.6 und 30.5 nm am Ausgang des KSA	151
F.1	Fortsetzung des Vergleichs für Partikelgrößen zwischen 38.1 und 116.4 nm . . .	152
F.1	Fortsetzung des Vergleichs für Partikelgrößen zwischen 145.5 und 444.1 nm . .	153
G.1	Experimentell bestimmte Kernmatrix (Einheit: $\mu\text{A cm}^3$)	155
I.1	L-Kurven für ausgewählte Datensätze aus der Vergleichsmessung mit monodispersen Prüfaerosolen	160
I.2	L-Kurven für ausgewählte Datensätze aus der Vergleichsmessung mit polydispersen Prüfaerosolen	161
I.3	L-Kurven für ausgewählte Datensätze aus der Vergleichsmessung mit Umweltaerosol	162

Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische Eigenschaften von positiv geladenen Ionen in feuchter Luft unter Standardbedingungen	12
4.1	Grenzen der Partikelgrößenkanäle des UFPM zur Ausgabe der gemessenen Anzahlkonzentration	42
4.2	Partikelanzahlkonzentration vor und nach dem Korona-Strahlaflader beim Betrieb mit partikelfreier Luft (Messdauer 1 min)	45
4.3	Charakteristische Abmessungen des DMA	45
4.4	Mindestanzahlkonzentration für die Messung mit dem UFPM	51
4.5	Gewählte Modellparameter zur Beschreibung der Ladungsverteilung des Korona-Strahlafladers	62
4.6	Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Gleichung 4.31)	67
4.7	Parameter der Korrekturfunktionen für die Klassierspannung und des Schleierluftvolumenstroms	67
4.8	Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Gleichung 4.31)	70
5.1	Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 1 bis 4)	85
5.2	Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für monodisperses Prüfaerosol (Messreihen 5 und 6)	87
5.3	Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für polydisperses Prüfaerosol (Gesamtanzahlkonzentration $\leq 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$)	89
5.4	Statistische Parameter der Verteilung des Zählwirkungsgrades des UFPM für Umweltaerosol	93

5.5	Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Vergleichsmessung unter Variation des Drucks)	102
5.6	Anpassungsparameter für die Näherungsfunktion der Ionenkonzentration (Vergleichsmessung unter Variation der Temperatur)	104
A.1	Technische Daten des UFPM	131
A.2	Technische Daten des CPC	131
A.3	Technische Daten des SMPS	132
A.4	Technische Daten des AEM	133
A.5	Technische Daten der Aerosolneutralisierer	133
A.6	Technische Daten des thermischen Massendurchflussmessers	133
C.1	DMA-Klassierspannungen U des UFPM mit der korrespondierenden charakteristischen Mobilität \tilde{Z} und den Grenzen der Transferfunktion $\tilde{Z} + \Delta Z$ und $\tilde{Z} - \Delta Z$ des DMA	137
E.1	Versuchsparameter von Messreihe 1	142
E.2	Versuchsparameter von Messreihe 2	143
E.3	Versuchsparameter von Messreihe 3	144
E.4	Versuchsparameter von Messreihe 4	145
E.5	Versuchsparameter von Messreihe 5	146
E.6	Versuchsparameter von Messreihe 6	146
E.7	Versuchsparameter zur Generierung polydisperser Prüfaerosole	147
E.8	Stoffsysteme zur Generierung monodisperser Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien	147
E.9	Klassierspannungen des DMA zur Generierung monodisperser Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien	148
E.10	Versuchsparameter zur Generierung monodisperser Prüfaerosole zur Messung der Ladungsverteilung	150
H.1	Grenzen der internen Partikelgrößenklassen des UFPM	157

A Technische Daten der verwendeten Geräte

Die folgenden Tabellen enthalten die technischen Daten der verwendeten Messgeräte.

Tabelle A.1: Technische Daten des UFPM

Bezeichnung	UFPM
Messgröße	Anzahlkonzentration in 6 Partikelgrößenklassen
Messbereich	$4.5 \cdot 10^2$ bis $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Partikelgrößenbereich	20 bis 720 nm
Eingangsvolumenstrom	5 L/min
Zeitauflösung	600 s
Hersteller	Topas GmbH, TSI Inc.
Typ	3031
Seriennummer	3300 802 404

Tabelle A.2: Technische Daten des CPC

Bezeichnung	CPC
Messgröße	Gesamtanzahlkonzentration
Messbereich	0 bis 10^4 cm^{-3}
Partikelgrößenbereich	10 nm bis $> 3 \mu\text{m}$
Eingangsvolumenstrom	1 L/min
Zeitauflösung	1 s
Fehlergrenze	$\pm 10\%$
Betriebsstoff	n-Butanol
Hersteller	TSI Inc.
Typ	3772
Seriennummer	706 080 63

Tabelle A.3: Technische Daten des SMPS

Bezeichnung	SMPS
Messgröße	Verteilung der Anzahlkonzentration über der Partikelgröße
Messbereich	0 bis 10^7 cm^{-3}
Partikelgrößenbereich	13.8 bis 723.4 nm
Partikelgrößenauflösung	110 Klassen (64 Klassen pro Dekade)
Eingangsvolumenstrom	0.3 L/min
Zeitauflösung	180 s
Hersteller	TSI Inc.
Typ	3936L75
Bezeichnung	DMA (Komponente des SMPS)
Radius der Zentralelektrode	9.37 mm
Radius der Außenelektrode	19.61 mm
Länge des Klassierbereiches	443.7 mm
Schleierluftvolumenstrom	3 L/min
Aerosolvolumenstrom	0.3 L/min
Hersteller	TSI Inc.
Typ	3080L
Seriennummer	705 111 15
Bezeichnung	CPC (Komponente des SMPS)
Konzentrationsbereich	0 bis $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$
Eingangsvolumenstrom	0.3 L/min
Zeitauflösung	1 s
Fehlergrenze	$\pm 10\%$
Betriebsstoff	n-Butanol
Hersteller	TSI Inc.
Typ	3775
Seriennummer	710 400 70

Tabelle A.4: Technische Daten des AEM

Bezeichnung	AEM
Messgröße	Partikelgebundener Ladungsträgerstrom
Messbereich	0.002 bis 400 pA
Partikelgrößenbereich	10 nm bis > 3 µm
Eingangsvolumenstrom	2.5 L/min
Zeitauflösung	1 s
Hersteller	TSI Inc.
Typ	3070A
Seriennummer	705 150 86

Tabelle A.5: Technische Daten der Aerosolneutralisierer

Seriennr.	77A-0274	2707	2432	2002
Aktivität [MBq] (Herstelldatum)	370	74	74	74
Herstelldatum	04/2009	01/2000	03/1997	03/1992
Aktivität [MBq] (06/2011)	246	37	31	22
Einsatz	SMPS	DMA	Prüfaerosolgenerierung	
Hersteller				TSI Inc.
Typ				3077

Tabelle A.6: Technische Daten des thermischen Massendurchflussmessers

Bezeichnung	MFM
Messgröße	Volumenstrom, Massestrom
Messbereich	0.02 bis 20 L/min
Fehlergrenze	2%
Hersteller	TSI Inc.
Typ	4140
Seriennummer	4140 0408 008

B Diskretisierung

Zur Diskretisierung der Funktionen Ladungsverteilung $f(d, n_e)$, Penetration des DMA $P_{DMA}^*(d)$ und Penetration des Aufladers $P_{KSA}^*(d)$ werden die internen Partikelgrößenklassen des UFPM genutzt. Diese sind durch ihre Untergrenzen $\check{\mathbf{d}}$, Obergrenzen $\hat{\mathbf{d}}$, Klassenbreiten $\Delta\mathbf{d}$ und Klassenmitten $\mathbf{d} = \sqrt{\check{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{d}}}$ gekennzeichnet (Anhang H). Sind die Funktionen innerhalb der Partikelgrößenklassen näherungsweise konstant, so können sie durch die in den Gleichungen B.1 bis B.3 angegebenen integralen Mittelwerte \mathbf{f} , \mathbf{P}_{DMA}^* und \mathbf{P}_{KSA}^* beschrieben werden. Als Indizes werden j für die Partikelgröße und n_e für die Ladungszahl genutzt.

$$\mathbf{f}_{j,n_e} = \frac{1}{\Delta\mathbf{d}_j} \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} f(d, n_e) dd \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{P}_{DMA,j}^* = \frac{1}{\Delta\mathbf{d}_j} \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} P_{DMA}^*(d) dd \quad (\text{B.2})$$

$$\mathbf{P}_{KSA,j}^* = \frac{1}{\Delta\mathbf{d}_j} \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} P_{KSA}^*(d) dd \quad (\text{B.3})$$

Die integralen Mittelwerte $\mathbf{\Omega}$ der Transferfunktion des DMA $\Omega(Z(d, n_e), U)$ ergeben sich für die Klassierspannungen in \mathbf{U} zu:

$$\mathbf{\Omega}_{j,n_e,i} = \frac{1}{\Delta\mathbf{d}_j} \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} \Omega(Z(d, n_e), \mathbf{U}_i) dd \quad (\text{B.4})$$

Die Diskretisierung der anzahlgewichteten Dichtefunktion $q_0(d)$ erfolgt durch die Angabe des Anteils $\Delta\mathbf{Q}$ der Partikelanzahl in der Partikelgrößenklasse j :

$$\Delta\mathbf{Q}_j = \int_{\check{\mathbf{d}}_j}^{\hat{\mathbf{d}}_j} q_0(d) dd = \frac{\mathbf{C}_j^*}{\mathbf{C}_{ges}^*} \quad (\text{B.5})$$

C Klassierspannungen zur Rohdatenaufnahme

Tabelle C.1: DMA-Klassierspannungen U des UFPM mit der korrespondierenden charakteristischen Mobilität \tilde{Z} und den Grenzen der Transferfunktion $\tilde{Z} + \Delta Z$ und $\tilde{Z} - \Delta Z$ des DMA

Stufe Nr. -	U V	\tilde{Z} $cm^2/(Vs)$	$\tilde{Z} + \Delta Z$ $cm^2/(Vs)$	$\tilde{Z} - \Delta Z$ $cm^2/(Vs)$
1	30.0	$2.94 \cdot 10^{-02}$	$3.68 \cdot 10^{-02}$	$2.21 \cdot 10^{-02}$
2	37.5	$2.35 \cdot 10^{-02}$	$2.94 \cdot 10^{-02}$	$1.77 \cdot 10^{-02}$
3	46.9	$1.88 \cdot 10^{-02}$	$2.35 \cdot 10^{-02}$	$1.41 \cdot 10^{-02}$
4	58.6	$1.51 \cdot 10^{-02}$	$1.88 \cdot 10^{-02}$	$1.13 \cdot 10^{-02}$
5	73.2	$1.21 \cdot 10^{-02}$	$1.51 \cdot 10^{-02}$	$9.04 \cdot 10^{-03}$
6	91.6	$9.65 \cdot 10^{-03}$	$1.21 \cdot 10^{-02}$	$7.23 \cdot 10^{-03}$
7	114.4	$7.72 \cdot 10^{-03}$	$9.65 \cdot 10^{-03}$	$5.79 \cdot 10^{-03}$
8	143.1	$6.17 \cdot 10^{-03}$	$7.72 \cdot 10^{-03}$	$4.63 \cdot 10^{-03}$
9	178.8	$4.94 \cdot 10^{-03}$	$6.17 \cdot 10^{-03}$	$3.70 \cdot 10^{-03}$
10	223.5	$3.95 \cdot 10^{-03}$	$4.94 \cdot 10^{-03}$	$2.96 \cdot 10^{-03}$
11	279.4	$3.16 \cdot 10^{-03}$	$3.95 \cdot 10^{-03}$	$2.37 \cdot 10^{-03}$
12	349.2	$2.53 \cdot 10^{-03}$	$3.16 \cdot 10^{-03}$	$1.90 \cdot 10^{-03}$
13	436.6	$2.02 \cdot 10^{-03}$	$2.53 \cdot 10^{-03}$	$1.52 \cdot 10^{-03}$
14	545.7	$1.62 \cdot 10^{-03}$	$2.02 \cdot 10^{-03}$	$1.21 \cdot 10^{-03}$
15	682.1	$1.29 \cdot 10^{-03}$	$1.62 \cdot 10^{-03}$	$9.71 \cdot 10^{-04}$
16	852.7	$1.04 \cdot 10^{-03}$	$1.29 \cdot 10^{-03}$	$7.77 \cdot 10^{-04}$
17	1065.8	$8.29 \cdot 10^{-04}$	$1.04 \cdot 10^{-03}$	$6.21 \cdot 10^{-04}$
18	1332.3	$6.63 \cdot 10^{-04}$	$8.29 \cdot 10^{-04}$	$4.97 \cdot 10^{-04}$
19	1665.3	$5.30 \cdot 10^{-04}$	$6.63 \cdot 10^{-04}$	$3.98 \cdot 10^{-04}$
20	2081.7	$4.24 \cdot 10^{-04}$	$5.30 \cdot 10^{-04}$	$3.18 \cdot 10^{-04}$
21	2602.1	$3.39 \cdot 10^{-04}$	$4.24 \cdot 10^{-04}$	$2.55 \cdot 10^{-04}$
22	3252.6	$2.71 \cdot 10^{-04}$	$3.39 \cdot 10^{-04}$	$2.04 \cdot 10^{-04}$
23	4065.8	$2.17 \cdot 10^{-04}$	$2.71 \cdot 10^{-04}$	$1.63 \cdot 10^{-04}$
24	5082.2	$1.74 \cdot 10^{-04}$	$2.17 \cdot 10^{-04}$	$1.30 \cdot 10^{-04}$
25	6352.7	$1.39 \cdot 10^{-04}$	$1.74 \cdot 10^{-04}$	$1.04 \cdot 10^{-04}$
26	7940.9	$1.11 \cdot 10^{-04}$	$1.39 \cdot 10^{-04}$	$8.34 \cdot 10^{-05}$
27	9926.2	$8.90 \cdot 10^{-05}$	$1.11 \cdot 10^{-04}$	$6.67 \cdot 10^{-05}$

D Einfluss von Druck und Temperatur auf den Aerosolvolumenstrom

Der Aerosolvolumenstrom des UFPM wird durch eine Pumpe hinter dem Aerosolelektrometer durch alle Gerätekomponenten gesaugt. Zur Regelung der Pumpe wird der Druckverlust einer vorgeschalteten röhrenförmigen Blende verwendet. Da dieser Druckverlust von Druck und Temperatur des Gases abhängt, ist auch der Aerosolvolumenstrom von diesen Größen abhängig. Ausgehend von den Bedingungen p_{set} und T_{set} zum Zeitpunkt der Einstellung des Volumenstroms Q_{set}^* ergibt sich der aktuelle Volumenstrom Q^* bei p und T zu:

$$\frac{Q^*}{Q_{set}^*} = \left(\frac{p}{p_{set}} \right)^{0.571} \left(\frac{T}{T_{set}} \right)^{-0.677} \quad (\text{D.1})$$

Die Ergebnisse der experimentellen Prüfung dieser Gleichung sind in den Abbildungen D.1 und D.2 getrennt für beide Einflussgrößen dargestellt. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der theoretisch ermittelten Korrekturfunktion (Gleichung D.1) zeigt, dass diese mit den Messwerten sehr gut übereinstimmt. Die Funktion kann daher zur Korrektur des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Regelung des Aerosolvolumenstroms verwendet werden.

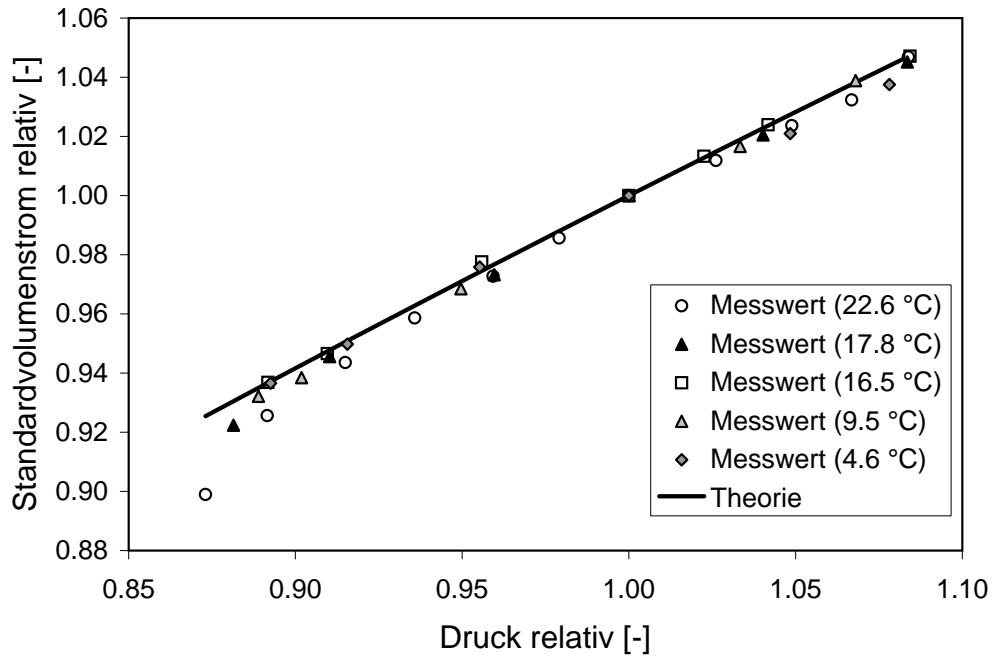


Abbildung D.1: Abhängigkeit des Aerosolvolumenstroms (Standardvolumenstrom) vom Druck an der Blende zur Messung des Volumenstroms

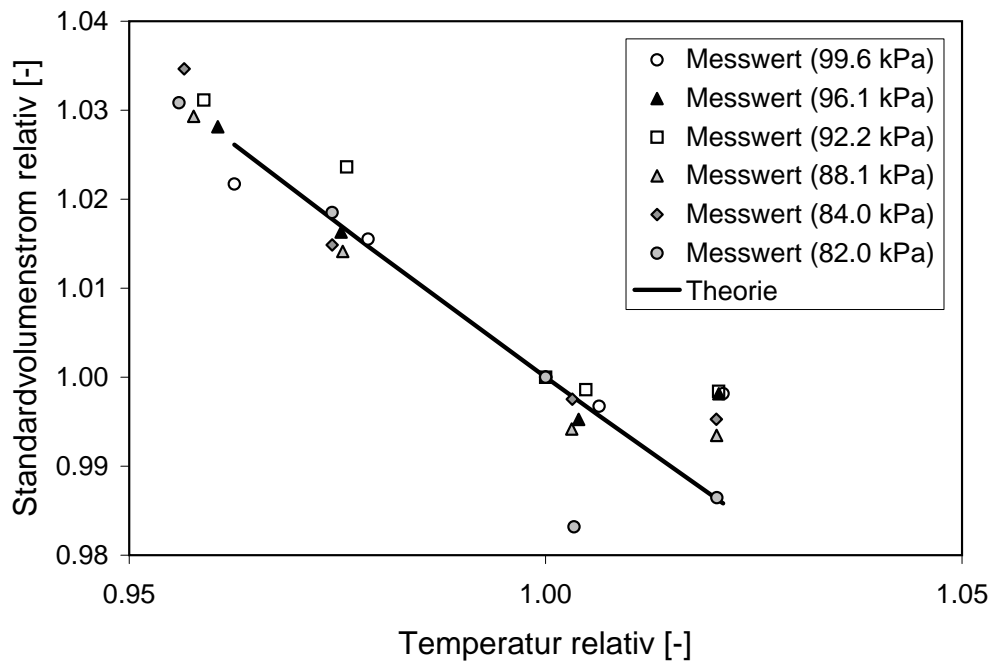


Abbildung D.2: Abhängigkeit des Aerosolvolumenstroms (Standardvolumenstrom) von der Temperatur an der Blende zur Messung des Volumenstroms

E Verwendete Prüfaerosole

E.1 Monodisperse Prüfaerosole

Für Vergleichsmessungen mit monodispersen Prüfaerosolen wurde der in Abbildung 3.2 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Der Verdünnungsvolumenstrom des Mischkanals betrug 20L/min. Der Versprüher wurde mit Lösungen von Ammoniumsulfat in Reinstwasser bei einem Versprühdruk von 1.8bar betrieben. Die Konzentration der Lösung wurde variiert. Die Einstellung der Partikelgröße der Prüfaerosole erfolgte durch einem DMA. Der DMA wurde mit einem Schleierluftvolumenstrom von 20L/min und einem Aerosolvolumenstrom von 5L/min betrieben. Die nominale Partikelgröße der Prüfaerosole wurde von 10 bis 330nm verändert. Die dazu notwendigen Klassierspannungen wurden mit Gleichung 3.1 bestimmt. Die Gesamtanzahlkonzentration der Prüfaerosole lag zwischen 1213 und 64198cm⁻³.

Es wurden sechs Messreihen absolviert. In der ersten Messreihe wurde der Versprüher mit einer Lösungskonzentration von 0.01 g/L betrieben. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle E.1 aufgeführt.

Tabelle E.1: Versuchsparameter von Messreihe 1

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikel- größe [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
1 .. 3	41.2	10.0	2229.7
4 .. 6	48.0	10.8	3305.4
7 .. 9	55.2	11.6	4524.9
10 .. 12	64.0	12.5	6146.4
13 .. 15	74.4	13.5	7563.1
16 .. 18	85.6	14.5	8880.9
19 .. 21	98.8	15.6	10217.9
22 .. 25	114.2	16.8	12246.9
26 .. 29	132.1	18.1	13297.4
30 .. 33	152.7	19.5	14791.3
34 .. 37	176.4	21.0	15653.2
38 .. 41	205.2	22.7	16300.6
42 .. 45	236.0	24.4	16608.8
46 .. 49	272.7	26.3	16890.3
50 .. 53	314.1	28.3	16710.6
54 .. 57	362.7	30.5	16632.7
58 .. 61	419.2	32.9	16103.7
62 .. 65	482.1	35.4	15468.4
66 .. 68	554.3	38.1	14973.2
69 .. 71	639.8	41.1	5584.8
72 .. 74	736.9	44.3	4660.4
75 .. 77	846.5	47.7	3899.3
78 .. 80	973.0	51.4	3293.5
81 .. 83	1114.4	55.3	2665.0
84 .. 86	1279.4	59.6	2169.7
87 .. 89	1466.1	64.2	1730.2

In der zweiten Messreihe wurde der Versprüher mit einer Lösungskonzentration von 0.1 g/L betrieben. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle E.2 aufgeführt.

Tabelle E.2: Versuchsparameter von Messreihe 2

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikel- größe [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
90 .. 92	98.8	15.6	17448.3
93 .. 95	114.2	16.8	18965.0
96 .. 98	132.1	18.1	20804.5
99 .. 101	152.7	19.5	22443.8
102 .. 104	176.4	21.0	23734.2
105 .. 108	205.2	22.7	24750.8
109 .. 112	236.0	24.4	25043.3
113 .. 116	272.7	26.3	24953.6
117 .. 119	314.1	28.3	24554.8
120 .. 122	362.7	30.5	23812.2
123 .. 125	419.2	32.9	22531.6
126 .. 128	482.1	35.4	21221.9
129 .. 131	554.3	38.1	19775.7
132 .. 134	639.8	41.1	17814.5
135 .. 137	736.9	44.3	16152.4
138 .. 140	846.5	47.7	14292.5
141 .. 143	973.0	51.4	12522.8
144 .. 146	1114.4	55.3	10987.7
147 .. 149	1279.4	59.6	9492.9
150 .. 152	1466.1	64.2	8139.7
153 .. 155	1680.4	69.2	6882.6
156 .. 158	1920.0	74.5	5809.0
159 .. 160	2196.0	80.3	4860.6
161 .. 163	2506.1	86.5	4065.3
164 .. 164	2852.5	93.1	3373.1

In der dritten Messreihe wurde der Versprüher mit einer Lösungskonzentration von 1.0g/L betrieben. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle E.3 aufgeführt.

Tabelle E.3: Versuchsparameter von Messreihe 3

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikel- größe [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
165 .. 166	152.7	19.5	48227.6
167 .. 169	176.4	21.0	51675.3
170 .. 172	205.2	22.7	55573.0
173 .. 175	236.0	24.4	58370.6
176 .. 178	272.7	26.3	60999.0
179 .. 182	314.1	28.3	63007.7
183 .. 186	362.7	30.5	63679.0
187 .. 190	419.2	32.9	63514.0
191 .. 194	482.1	35.4	63002.4
195 .. 197	554.3	38.1	61857.7
198 .. 200	639.8	41.1	59103.8
201 .. 203	736.9	44.3	56478.0
204 .. 206	846.5	47.7	54054.7
207 .. 209	973.0	51.4	51113.3
210 .. 212	1114.4	55.3	47582.5
213 .. 215	1279.4	59.6	44078.5
216 .. 218	1466.1	64.2	40442.1
219 .. 221	1680.4	69.2	36747.5
222 .. 224	1920.0	74.5	33256.4
225 .. 227	2196.0	80.3	29669.5
228 .. 230	2506.1	86.5	26343.1
231 .. 233	2852.5	93.1	23339.2
234 .. 236	3248.0	100.3	20490.2
237 .. 239	3696.1	108.1	17649.2
240 .. 242	4193.4	116.4	15317.4
243 .. 245	4754.8	125.4	13248.9
246 .. 248	5383.3	135.1	11219.8
249 .. 251	6081.7	145.5	9581.2
252 .. 254	6866.5	156.8	8031.2
255 .. 257	7733.6	168.9	6695.8
258 .. 258	8692.5	181.9	5581.4

In der vierten Messreihe wurde der Versprüher mit einer Lösungskonzentration von 10 g/L betrieben. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle E.4 aufgeführt.

Tabelle E.4: Versuchsparameter von Messreihe 4

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikel- größe [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
259 .. 262	277.2	38.1	29141.1
263 .. 265	319.9	41.1	28635.7
266 .. 268	368.4	44.3	41126.3
269 .. 272	423.2	47.7	41303.9
273 .. 276	486.5	51.4	40546.5
277 .. 277	557.2	55.3	42458.5
278 .. 281	639.7	59.6	42231.6
282 .. 285	733.0	64.2	41466.8
286 .. 288	840.2	69.2	41062.7
289 .. 293	960.0	74.5	39118.9
294 .. 297	1098.0	80.3	37493.6
298 .. 301	1253.1	86.5	35411.9
302 .. 305	1426.2	93.1	32971.9
306 .. 308	1624.0	100.3	30732.6
309 .. 311	1848.0	108.1	28178.6
312 .. 314	2096.7	116.4	24765.6
315 .. 317	2377.4	125.4	20761.4
318 .. 320	2691.6	135.1	16979.6
321 .. 323	3040.8	145.5	13926.9
324 .. 326	3433.2	156.8	10940.9
327 .. 329	3866.8	168.9	8620.4
330 .. 332	4346.2	181.9	6729.1
333 .. 335	4876.5	195.9	5219.5
336 .. 338	5466.4	211.1	4111.3
339 .. 339	6113.3	227.4	3117.3
340 .. 342	6821.7	244.9	3144.6
343 .. 345	7600.7	263.8	2473.4
346 .. 348	8455.0	284.2	1987.4
349 .. 351	9389.3	306.2	1672.2
352 .. 354	10404.1	329.8	1248.8

In der fünften Messreihe wurde der Versprüher mit einer Lösungskonzentration von 1 g/L betrieben. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle E.7 aufgeführt.

Tabelle E.5: Versuchsparameter von Messreihe 5

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikelgröße [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
1 .. 5	247.3	24.4	39633.6
6 .. 10	636.9	38.1	43419.4
11 .. 15	1295.2	59.6	32296.0
16 .. 20	2230.2	80.3	20948.1
21 .. 25	3344.0	100.3	13553.8
26 .. 30	6530.0	145.5	4676.9
31 .. 35	9914.3	181.9	1968.2

In der sechsten Messreihe wurde der Versprüher mit einer Lösungskonzentration von 1 g/L betrieben. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle E.6 aufgeführt.

Tabelle E.6: Versuchsparameter von Messreihe 6

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikelgröße [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
36 .. 40	247.3	24.4	37750.9
41 .. 45	636.9	38.1	45386.1
46 .. 50	1295.2	59.6	35267.3
51 .. 55	2230.2	80.3	23738.1
56 .. 60	3344.0	100.3	15838.5
61 .. 65	6530.0	145.5	5841.1
66 .. 70	9914.3	181.9	2527.8

E.2 Polydisperse Prüfaerosole

Zur Generierung polydisperser Prüfaerosole wurde der in Abbildung 3.1 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Der Versprüher wurde mit einer Lösung von Ammoniumsulfat in Reinstwasser betrieben. Die Konzentration dieser Lösung betrug 10 g/L. Der Versprühdruck des Versprühers wurde in vier Stufen zu 0.6, 1.5, 3.0 und 6.0 bar erhöht. Innerhalb dieser Stufen wurde der Verdünnungsvolumenstrom des Mischkanals in den Stufen 310, 115, 50 und 15 L/min verringert. Die Gesamtanzahlkonzentration des Prüfaerosols wurde damit im Verlauf der Messreihe zwischen $2.1 \cdot 10^4$ und $1.9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ variiert. Die Partikelgrößenverteilung der Prüfaerosole kann durch eine logarithmische Normalverteilung mit einem Medianwert zwischen 32.1 und

57.8 nm und einer logarithmischen Standardabweichung von 1.78 bis 2.18 beschrieben werden. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle E.7 aufgeführt.

Tabelle E.7: Versuchsparameter zur Generierung polydisperser Prüfaerosole

Datensatz Nr.	Versprühdruk [bar]	Verdünnungsvolumen strom [L/min]	Mittlere Partikelgröße [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
1 .. 4	0.6	310.0	40.9	21 685.5
5 .. 8	0.6	111.0	41.2	56 696.5
9 .. 11	0.6	50.0	41.2	123 118.3
12 .. 14	1.5	312.0	44.1	224 511.7
15 .. 18	1.5	114.0	44.2	619 611.8
19 .. 22	1.5	50.4	45.3	1 328 847.5
23 .. 27	1.5	14.5	51.2	3 718 084.0
28 .. 31	3.0	313.0	43.9	835 690.5
32 .. 35	3.0	114.0	46.2	2 151 565.0
36 .. 39	3.0	50.3	50.7	4 442 295.0
40 .. 44	3.0	14.1	56.3	10 032 040.0
45 .. 47	6.0	310.0	42.7	2 421 953.3
48 .. 51	6.0	49.6	51.1	11 441 925.0
52 .. 55	6.0	14.5	60.8	18 137 750.0

E.3 Monodisperse Prüfaerosole variierender Partikelmaterialien

Zur Generierung monodisperser Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien wurde der in Abbildung 3.2 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Die zu versprühenden Stoffsysteme wurden als Suspension oder Lösung zugeführt. Die jeweils genutzte Methode ist in Tabelle E.8 angegeben.

Tabelle E.8: Stoffsysteme zur Generierung monodisperser Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien

Stoffsystem	Vorlage	Konzentration [g/L]
Ammoniumsulfat	wässrige Lösung	1.0
Polystyren	wässrige Suspension	0.25
Natriumchlorid	wässrige Lösung	1.0
Ruß	Suspension in Ethanol	0.05
DEHS	Lösung in Ethanol	0.57

Es wurde Reinstwasser (Widerstand 18 M Ω) und unvergähtes Ethanol (Reinheitsgrad p. A.) ver-

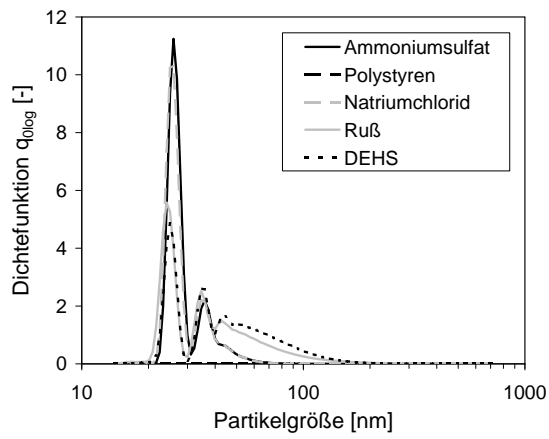
wendet. Die Einstellung der Partikelgröße erfolgte mit einem DMA. Der DMA wurde mit einem Schleierluftvolumenstrom von 20L/min und einem Aerosolvolumenstrom von 5L/min betrieben. Für alle Stoffsysteme wurden Prüfaerosole mit identischen nominalen Partikelgrößen genutzt. Die dafür mit dem DMA eingestellten Klassierspannungen sind in Tabelle E.9 aufgeführt. Der in den Mischkanal geförderte Verdünnungsluftvolumenstrom betrug 20L/min.

Tabelle E.9: Klassierspannungen des DMA zur Generierung monodisperser Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien

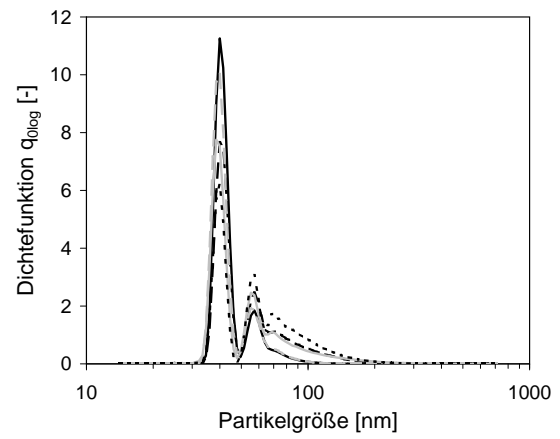
Prüfaerosol Nr.	Nominale Partikelgröße [nm]	Klassierspannung [V]
1	25	247.3
2	40	636.9
3	60	1295.2
4	80	2230.2
5	150	6530.0
6	200	9914.3

Polystyren-Suspensionen mit den Partikelgrößen 25 und 60nm waren nicht verfügbar.

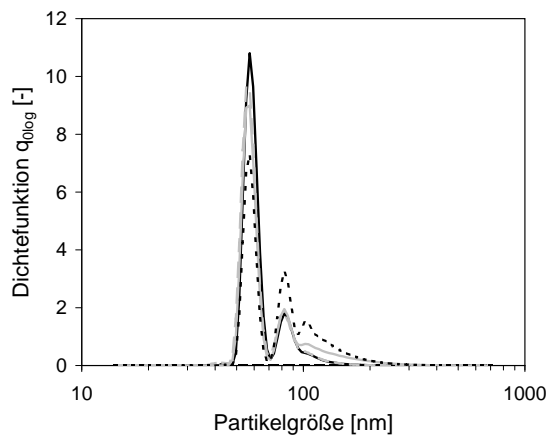
Die mit dem SMPS gemessenen Partikelgrößenverteilungen der monodispersen Prüfaerosole sind als transformierte Dichtefunktion in Abbildung E.1 dargestellt.



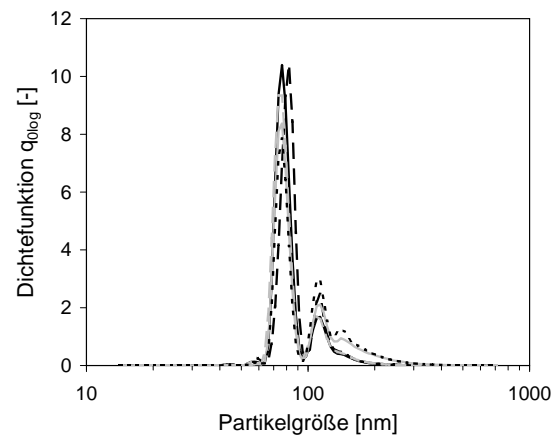
(a) Prüfaerosol 1: 25 nm



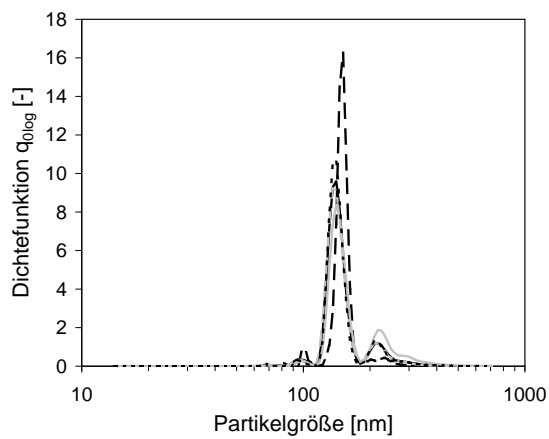
(b) Prüfaerosol 2: 40 nm



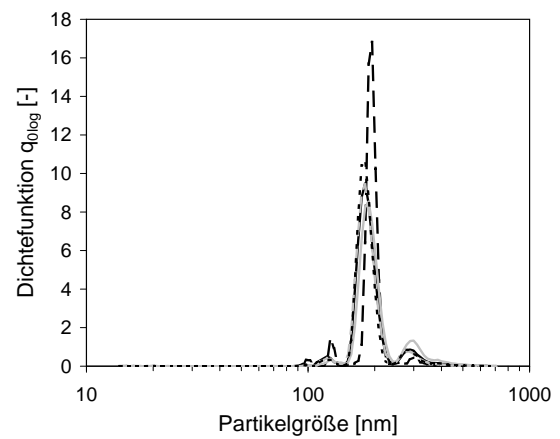
(c) Prüfaerosol 3: 60 nm



(d) Prüfaerosol 4: 80 nm



(e) Prüfaerosol 5: 150 nm



(f) Prüfaerosol 6: 200 nm

Abbildung E.1: Partikelgrößenverteilung der monodispersen Prüfaerosole aus verschiedenen Materialien

E.4 Monodisperse Prüfaerosole zur Messung der Ladungsverteilung

Für die Messung der Ladungsverteilung wurde der in Abbildung 3.7 dargestellte Versuchsaufbau genutzt. Dessen DMA wurde mit einem Schleierluftvolumenstrom von 20L/min und einem Aerosolvolumenstrom von 1.6L/min betrieben. Die monodispersen Prüfaerosole wurden mit dem in Abbildung 3.2 dargestellten Versuchsaufbau erzeugt. Der Verdünnungsvolumenstrom des Mischkanals betrug 10L/min. Der Versprüher wurde mit Lösungen von Ammoniumsulfat in Reinstwasser bei einem Versprühdruck von 1.0bar betrieben. Die Konzentration der Lösung wurde zwischen 0.1 und 2.0 g/L variiert. Die Einstellung der Partikelgröße der Prüfaerosole erfolgte mit einem DMA. Der DMA wurde mit einem Schleierluftvolumenstrom von 20L/min (Datensatz 13, 14: 10L/min, Datensatz 15, 16: 5L/min) und einem Aerosolvolumenstrom von 2L/min betrieben. Die nominale Partikelgröße der Prüfaerosole wurde von 15.6 bis 444 nm verändert. Die dazu notwendigen Klassierspannungen wurden mit Gleichung 3.1 bestimmt. Die Gesamtanzahlkonzentration der Prüfaerosole lag zwischen 218 und 6880 cm⁻³. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle E.10 aufgeführt.

Tabelle E.10: Versuchsparameter zur Generierung monodisperser Prüfaerosole zur Messung der Ladungsverteilung

Datensatz Nr.	Klassierspannung [V]	Nominale Partikelgröße [nm]	Anzahlkonzentration [cm ⁻³]
1	105.8	15.6	521.0
2	163.5	19.5	826.8
3	252.4	24.4	1320.1
4	387.4	30.5	1837.2
5	591.3	38.1	2288.8
6	901.3	47.7	2005.2
7	1359.2	59.6	1584.4
8	2034.3	74.5	1075.7
9	3012.7	93.1	1617.2
10	4412.3	116.4	1055.2
11	6371.8	145.5	614.0
12	9064.6	181.9	1272.3
13	6343.7	227.4	6765.5
14	8730.9	284.2	3258.5
15	5916.8	355.3	363.7
16	7903.4	444.1	218.5

F Vergleich der Ladungsverteilung aus Messung und Modellrechnung

Abbildung F.1 zeigt den in Abschnitt 4.6.3 diskutierten Vergleich zwischen der berechneten intrinsischen und der gemessenen externen Ladungsverteilung des Korona-Strahlaufaders des UFPM für alle untersuchten Partikelgrößen.

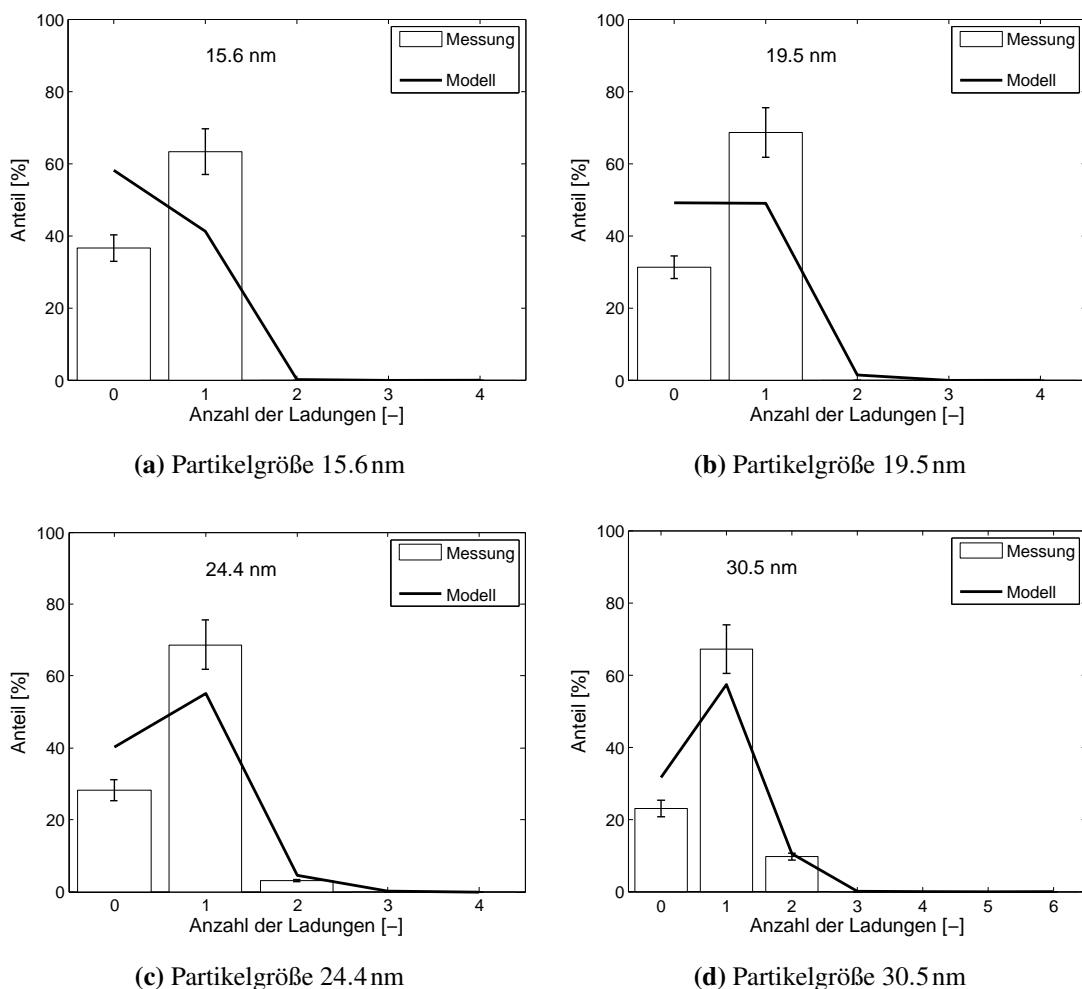
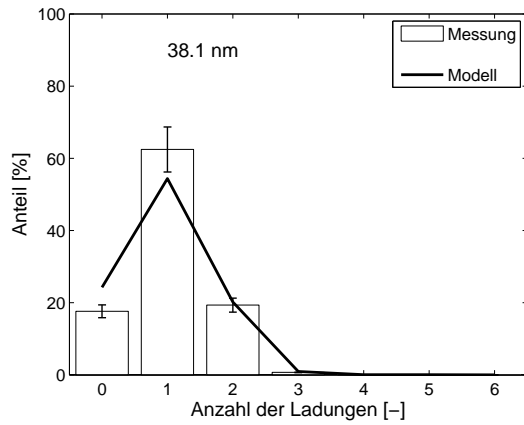
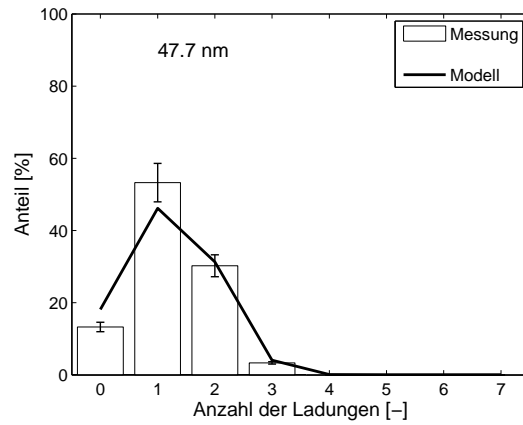


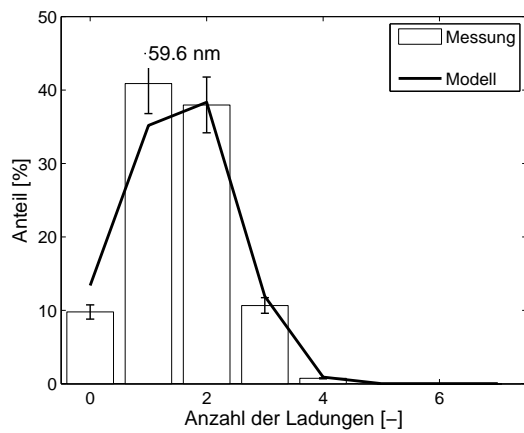
Abbildung F.1: Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Ladungsverteilung von mono-dispersen Prüfaerosolen mit nominalen Partikelgrößen zwischen 15.6 und 30.5 nm am Ausgang des KSA



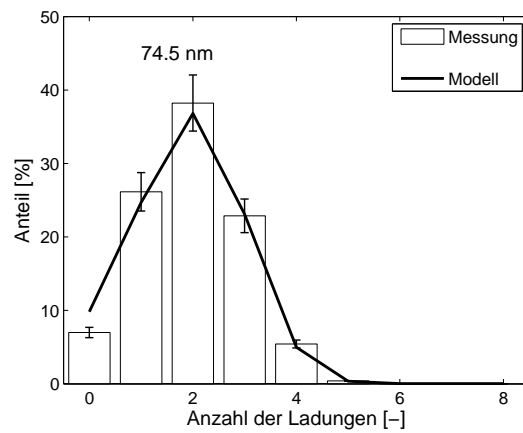
(e) Partikelgröße 38.1 nm



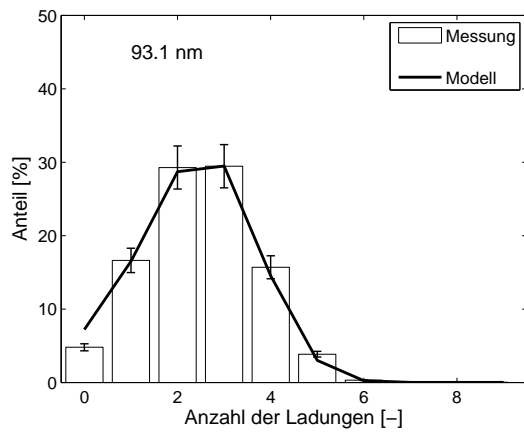
(f) Partikelgröße 47.7 nm



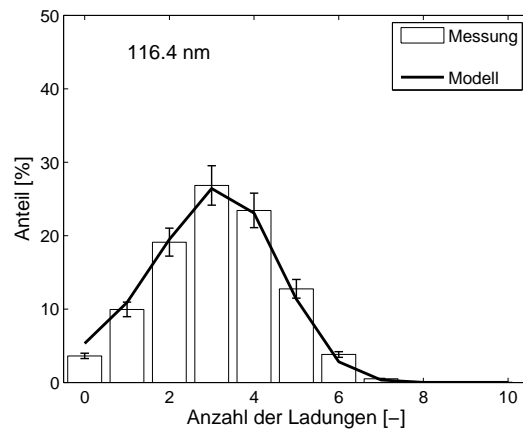
(g) Partikelgröße 59.6 nm



(h) Partikelgröße 74.5 nm

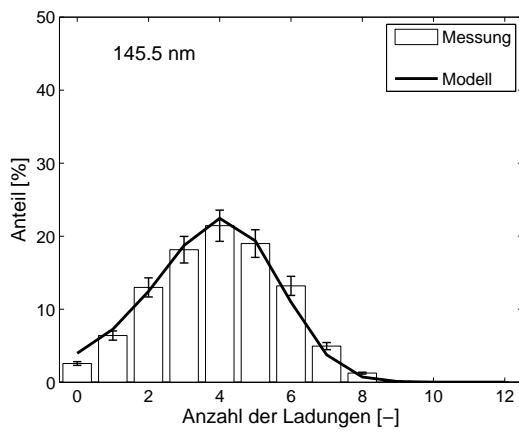


(i) Partikelgröße 93.1 nm

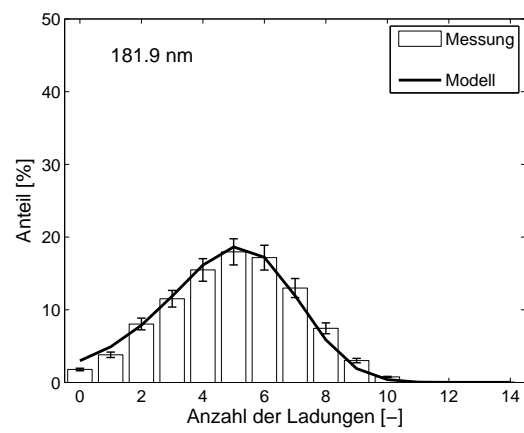


(j) Partikelgröße 116.4 nm

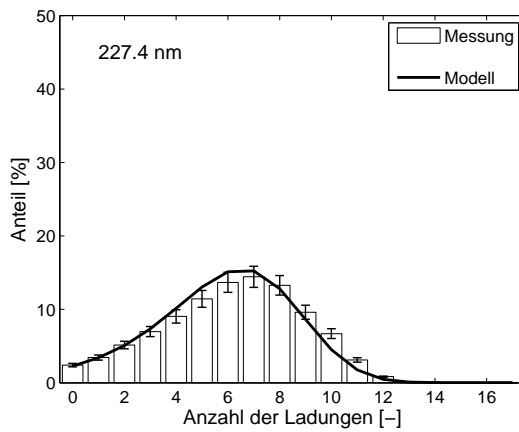
Abbildung F.1: Fortsetzung des Vergleichs für Partikelgrößen zwischen 38.1 und 116.4 nm



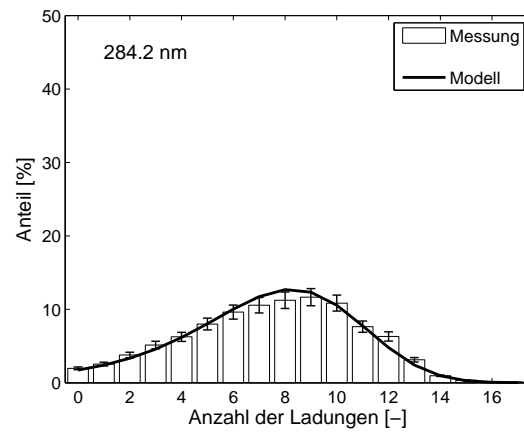
(k) Partikelgröße 145.5 nm



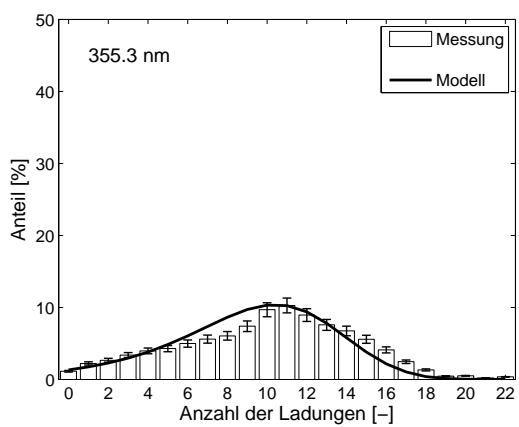
(l) Partikelgröße 181.9 nm



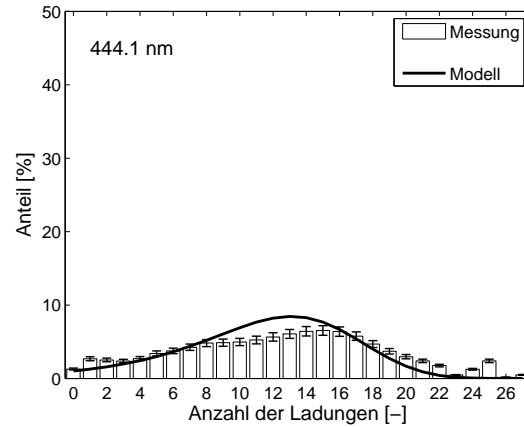
(m) Partikelgröße 227.4 nm



(n) Partikelgröße 284.2 nm



(o) Partikelgröße 355.3 nm



(p) Partikelgröße 444.1 nm

Abbildung F.1: Fortsetzung des Vergleichs für Partikelgrößen zwischen 145.5 und 444.1 nm

G Gemessene Kernmatrix

Klassierspannung [V]	Partikelgröße [nm]																											
	15	17	20	23	26	31	35	41	47	54	63	72	84	96	111	129	149	172	198	229	264	305	352	407	470	542	649	
30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
38	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
47	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
59	1.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
73	12.4	0.7	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
92	0.0	3.3	0.4	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
114	0.0	0.5	2.9	0.0	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
143	0.0	0.0	1.9	2.3	0.0	1.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
179	0.0	0.1	0.0	3.2	1.0	0.5	2.1	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
224	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	0.0	2.6	1.7	0.8	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
279	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	3.5	0.0	4.3	1.7	2.0	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
349	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	1.8	0.7	5.3	2.4	3.7	0.9	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
437	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9	0.1	3.0	5.1	4.2	5.2	2.8	1.8	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
546	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	3.5	0.0	4.4	4.7	6.4	7.2	6.2	4.1	1.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
682	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	2.5	0.0	5.1	4.2	8.3	9.4	10.7	9.0	6.4	3.4	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
853	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	1.5	0.2	5.0	3.9	9.1	10.7	15.3	15.4	15.5	9.4	6.1	2.3	4.0	18.9	8.6	0.4	0.8	0.2	0.0
1066	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.3	1.1	4.0	3.8	8.5	11.4	17.2	20.1	22.2	20.3	18.2	19.7	29.2	42.0	13.3	37.7	13.6	0.0
1332	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	1.4	3.0	3.5	8.2	10.2	17.5	15.1	26.2	16.2	41.7	30.1	76.9	87.6	103.1	95.3	0.0
1665	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.2	0.0	1.3	2.3	3.8	7.1	8.9	11.2	10.8	11.8	19.0	19.7	73.4	120.3	124.4	135.2	0.0	0.0
2082	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.9	0.0	1.4	2.1	3.0	5.3	4.5	7.1	4.5	11.8	8.7	33.2	78.6	75.1	89.4	0.0	0.0
2602	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	1.5	1.4	2.3	2.7	2.7	3.7	4.0	3.9	17.1	36.2	37.7	40.9	0.0
3253	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.3	0.1	1.2	0.8	1.2	1.7	1.3	2.4	1.4	8.3	13.9	24.3	16.3	0.0
4066	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2	0.1	0.7	0.3	0.9	1.2	0.7	1.0	1.2	5.6	11.9	8.0	0.0
5082	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8	0.9	0.3	2.8	4.8	4.6	0.0
6353	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	0.2	0.3	0.1	0.4	0.3	0.1	2.4	0.2	0.0
7941	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.7	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
9926	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Abbildung G.1: Experimentell bestimmte Kernmatrix (Einheit: aAcm³)

H Grenzen der internen Partikelgrößenklassen

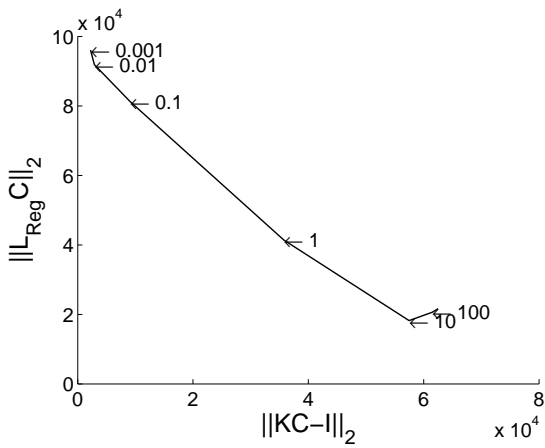
Die zur Dateninversion verwendeten internen 27 Partikelgrößenklassen des UFPM in Tabelle H.1 ergeben sich durch Zusammenfassung der 110 Partikelgrößenklassen des SMPS. Die oberste Klasse ist daher überproportional breiter als die anderen Klassen.

Tabelle H.1: Grenzen der internen Partikelgrößenklassen des UFPM

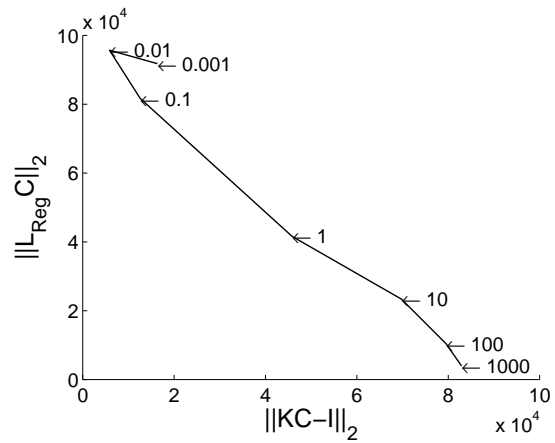
Klasse Nr.	Untergrenze [nm]	Obergrenze [nm]	Klassenbreite [nm]
1	13.82	15.96	2.14
2	15.96	18.43	2.47
3	18.43	21.29	2.85
4	21.29	24.58	3.29
5	24.58	28.39	3.80
6	28.39	32.78	4.39
7	32.78	37.86	5.07
8	37.86	43.71	5.86
9	43.71	50.48	6.77
10	50.48	58.29	7.81
11	58.29	67.32	9.02
12	67.32	77.74	10.42
13	77.74	89.77	12.03
14	89.77	103.66	13.89
15	103.66	119.71	16.05
16	119.71	138.24	18.53
17	138.24	159.63	21.40
18	159.63	184.34	24.71
19	184.34	212.87	28.53
20	212.87	245.82	32.95
21	245.82	283.87	38.05
22	283.87	327.81	43.94
23	327.81	378.55	50.74
24	378.55	437.14	58.59
25	437.14	504.81	67.66
26	504.81	582.94	78.13
27	582.94	723.39	140.45

I Abschätzung des Regularisierungsparameters

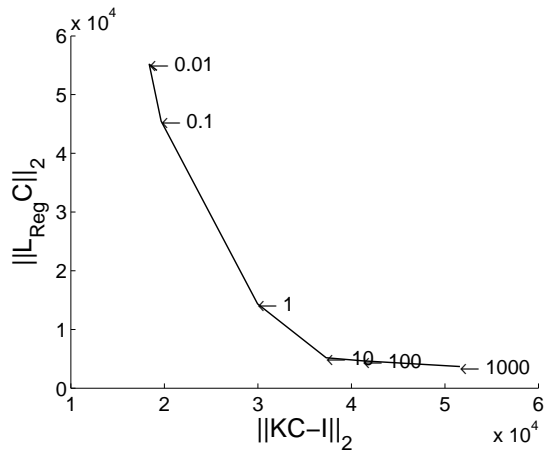
Abbildung I.1 zeigt die L-Kurven für ausgewählte Datensätze der Vergleichsmessung mit monodispersen Prüfaerosolen (Abschnitt 5.3). Der Wert des Regularisierungsparameters α ist jeweils neben dem betreffenden Datenpunkt angegeben. Die L-Kurven zeigen keinen deutlichen Knickpunkt. Eine Festlegung für α kann daher nicht getroffen, wohl aber der Bereich für monodisperse Aerosole auf 0.001 bis 100 eingegrenzt werden.



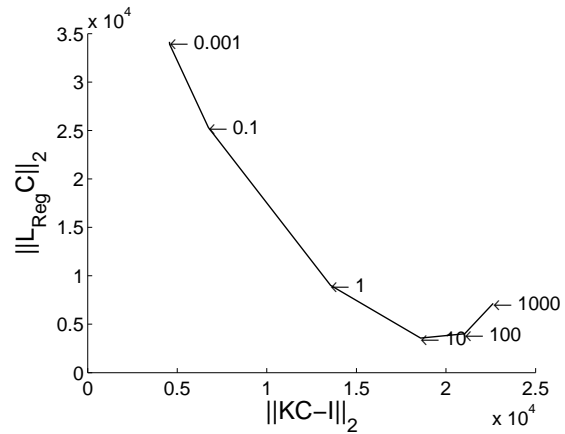
(a) Datensatz Nr. 3: 24.4 nm



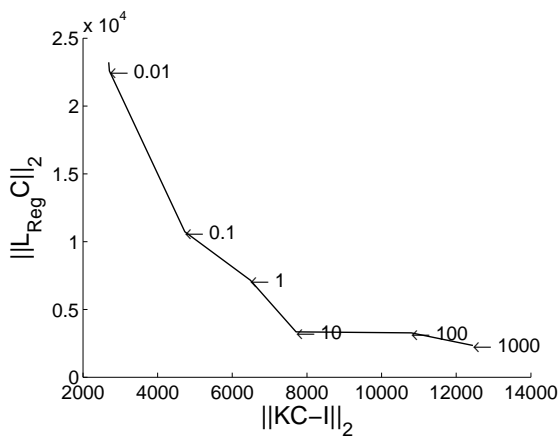
(b) Datensatz Nr. 8: 38.1 nm



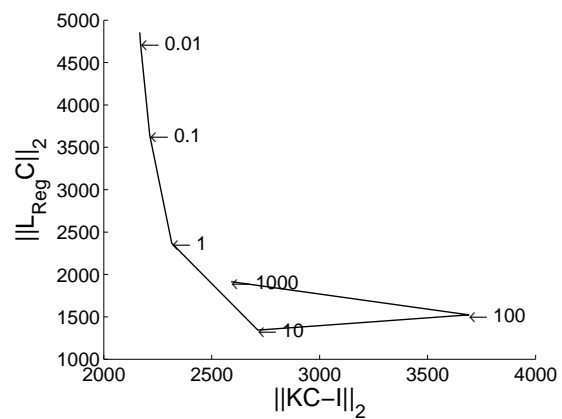
(c) Datensatz Nr. 13: 59.6 nm



(d) Datensatz Nr. 18: 80.3 nm



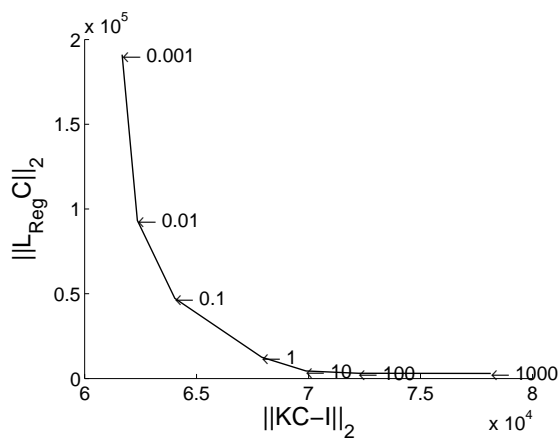
(e) Datensatz Nr. 23: 100.3 nm



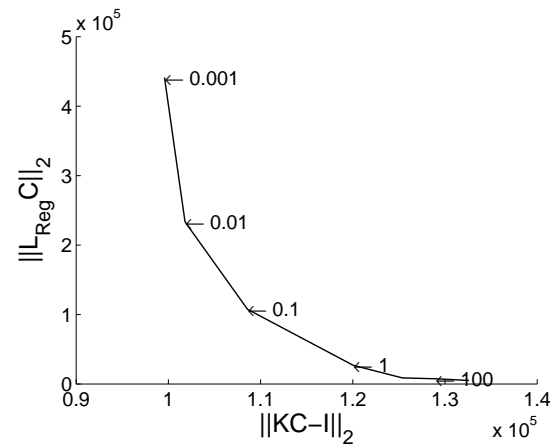
(f) Datensatz Nr. 28: 145.5 nm

Abbildung I.1: L-Kurven für ausgewählte Datensätze aus der Vergleichsmessung mit monodispersen Prüf-aerosolen

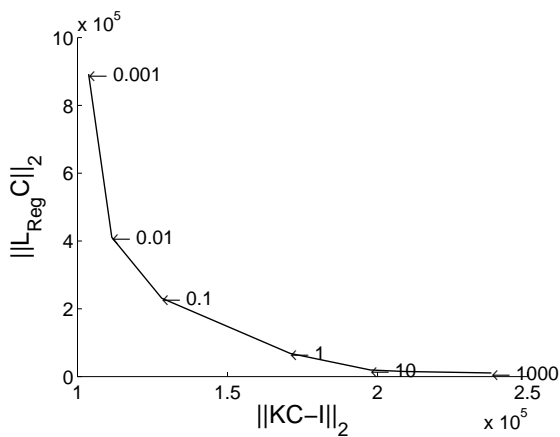
Abbildung I.2 zeigt die L-Kurven für ausgewählte Datensätze der Vergleichsmessung mit polydispersen Prüfaerosolen (Abschnitt 5.4). Die L-Kurven zeigen einen Knickpunkt anhand dessen Lage α für polydisperse Aerosole auf 0.01 bis 10 eingegrenzt werden kann.



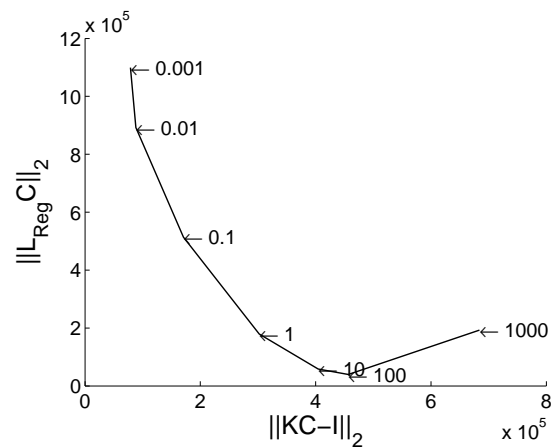
(a) Datensatz Nr. 29



(b) Datensatz Nr. 34



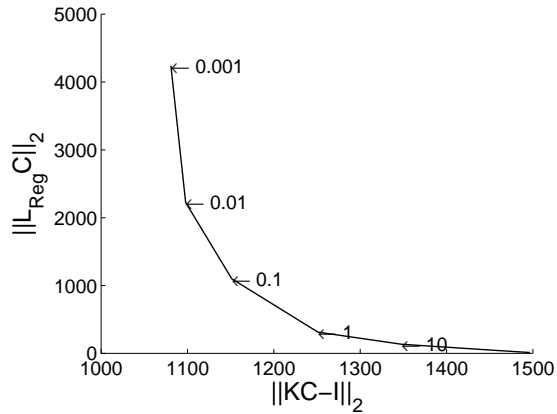
(c) Datensatz Nr. 38



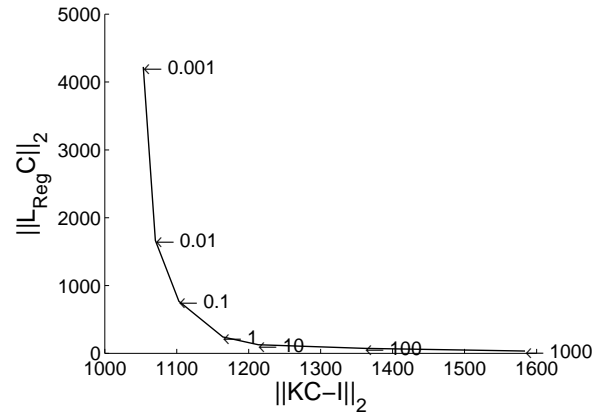
(d) Datensatz Nr. 43

Abbildung I.2: L-Kurven für ausgewählte Datensätze aus der Vergleichsmessung mit polydispersen Prüfaerosolen

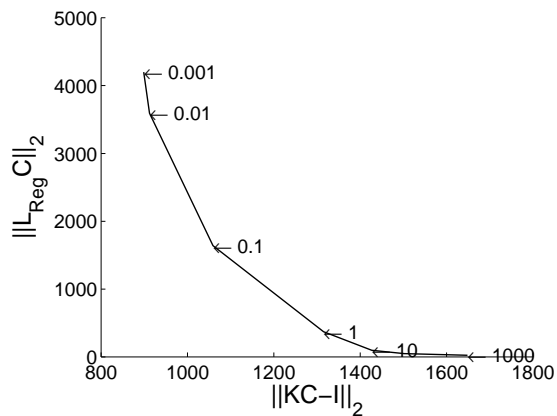
Abbildung I.3 zeigt die L-Kurven für ausgewählte Datensätze der Vergleichsmessung mit Umweltaerosolen (Abschnitt 5.5). Die L-Kurven zeigen erwartungsgemäß einen ähnlichen Verlauf wie die für polydisperse Prüfaerosole. Der Bereich für α kann ebenfalls nur auf 0.01 bis 10 eingegrenzt werden.



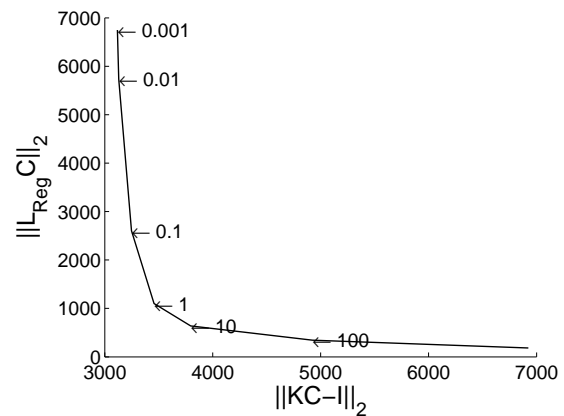
(a) Datensatz Nr. 62



(b) Datensatz Nr. 90



(c) Datensatz Nr. 97



(d) Datensatz Nr. 262

Abbildung I.3: L-Kurven für ausgewählte Datensätze aus der Vergleichsmessung mit Umweltaerosol