
Neue Ansätze zur Vereinheitlichung und Rückführung der Kalibrierung von Partikelanzahl-Messgeräten für die PKW-Typprüfung der Abgasemissionen

New concepts for standardization and traceability of the calibration of particle number counters for the type approval of automotive exhaust emissions

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Genehmigte Dissertation von Alexander Terres aus Hamburg

Tag der Einreichung: 4. Mai 2021, Tag der Prüfung: 2. November 2021

1. Gutachten: Prof. Dr. Dreizler

2. Gutachten: Prof. Dr. Beidl

3. Gutachten: Prof. Dr. Ebert

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Maschinenbau
Institut für reaktive
Strömungen und
Messtechnik

Neue Ansätze zur Vereinheitlichung und Rückführung der Kalibrierung von Partikelanzahl-Messgeräten für die PKW-Typprüfung der Abgasemissionen

New concepts for standardization and traceability of the calibration of particle number counters for the type approval of automotive exhaust emissions

Genehmigte Dissertation von Alexander Terres

1. Gutachten: Prof. Dr. Dreizler
2. Gutachten: Prof. Dr. Beidl
3. Gutachten: Prof. Dr. Ebert

Tag der Einreichung: 4. Mai 2021

Tag der Prüfung: 2. November 2021

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2022

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-201801

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/20180>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 4. Mai 2021

Alexander Terres

Zusammenfassung

Die europäische Abgasgesetzgebung für Partikelanzahl-(PN)-Emissionen bei der KFZ-Typprüfung (TP) basiert auf der detaillierten Definition und Charakterisierung des Abgaspartikelzählers (APZ). Der Gesetzgeber definiert dabei jedoch weder einen einheitlichen Kalibrierstandard, noch gibt es klare Anforderungen zur metrologischen Rückführung bzw. zur Bestimmung der Unsicherheit der Kalibrierung. Dies schränkt die Vergleichbarkeit und Rechtssicherheit der Messungen deutlich ein und erzeugt Hindernisse für die Durchsetzung von Emissionsstandards zum Schutz der Gesundheit, aber auch ein signifikantes wirtschaftliches Risiko für die PKW-Hersteller. Mit der Forderung einer „mobilen“ Emissions-TP (RDE) und der EU-Einführung der neuen PN-Geräteklasse des Portable Emission Measurement System (PEMS) gibt es in der TP unterschiedliche Kalibrieranforderungen und Geräte (stationäre APZ und mobile PN-PEMS) für denselben gesetzlichen PN-Grenzwert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kalibrierung der Hauptkomponenten des APZ, CPC (Condensation Particle Counter = optischer, zählender Partikelsensor) und VPR (Volatile particle remover = Verdünnungs- und Flüssigpartikelentfernungssystem) bezüglich ihrer Messunsicherheit untersucht und ein einheitlicher Kalibrierstandard entwickelt. Zudem wurde ein repräsentatives PN-PEMS umfassend messtechnisch charakterisiert. Erstmals wurde die Kalibrierunsicherheit des CPC für Abgas-Anwendungen in einem Ringvergleich zwischen verschiedenen Industrie- und Kalibrierlaboren ermittelt. In diesem Laborvergleich mit Rußaerosol wurde eine starke Abhängigkeit der PN-Messunsicherheit von der Partikelgröße festgestellt. Bei einem Partikeldurchmesser von 41 nm beträgt die Unsicherheit 4,5% (Variationskoeffizient, COV), bei 23 nm dagegen 11%. Als wichtigste Einflussfaktoren bei 41 nm wurden die Genauigkeit der Kalibrierung des Referenzzählers (min. 2,5% COV), die Wiederholbarkeit des Referenzgeräts (1%) und die genaue Definition und Standardisierung des Kalibrierrußes (2,6%) identifiziert. Bei 23 nm sind die Eigenschaften des Rußreferenzaerosols die dominierende Unsicherheitsquelle (min. 7,2%), die Größenklassierung trägt hier zusätzlich min. 1,4% COV zur Gesamtunsicherheit bei.

Für den VPR des APZ ist eine Bestimmung der Partikelverluste vorgeschrieben, aber die dazu erforderliche Unsicherheitsbetrachtung in der Gesetzgebung nicht definiert.

Die Unsicherheit und Wiederholbarkeit der VPR-Partikelverlust-Charakterisierung wurde erstmals über ein sehr großes Ensemble von 31 APZ bestimmt und erstmals hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität untersucht. Die gemessene Wiederholbarkeit liegt bei einem COV von 2%. Da kein Absolutwert kalibriert wird, bildet dieser Wert die Unsicherheit eines professionellen Labors ab. Die höchste Verdünnungsstufe des APZ zeigte eine deutlich reduzierte Wiederholbarkeit und sollte daher vermieden werden.

Für den direkten Vergleich mobiler und stationärer APZ wurde ein CPC-basiertes PN-PEMS in seinen Einzelkomponenten nach den Vorschriften für stationäre APZ und als System untersucht. Dabei zeigte sich eine deutlich andere Systemauslegung als bei stationären APZ. Die Partikelverluste im PEMS-VPR waren deutlich höher, was durch einen CPC mit höherer Sensitivität für kleine Partikel kompensiert wurde. Somit verhält sich das Gesamtgerät ähnlich wie ein stationärer APZ, die Einzelkomponenten müssen aber anders parametrisiert und kalibriert werden.

Die in dieser Arbeit im direkten Vergleich ermittelten Unterschiede zwischen APZ und PN-PEMS, die Kalibrierunsicherheit und wirtschaftliche Bedeutung der PN-Messungen für die PKW-TP begründen den dringenden Bedarf für ein harmonisiertes, vereinheitlichtes und metrologisch rückführbares Kalibrierverfahren für beide APZ-Geräteklassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren entwickelt, das erstmals eine harmonisierte, metrologisch abgestimmte Charakterisierung der Hauptkomponenten eines Kalibrierbaus einschließt. Diese Komponenten sind Kalibrier aerosol, Referenzzähler und Partikelgrößenklassierer. APZ werden mit einem vereinheitlichten Ansatz als Gesamtsystem charakterisiert, sodass die Kalibrierung direkt die Zähleffizienzcharakteristik beschreibt und einen direkten und genaueren Vergleich unterschiedlicher Messgeräte und Messszenarien erlaubt. Hierfür wurde erstmals auch die Reproduzierbarkeit der Messgeräte direkt messtechnisch untersucht, was bisher nicht als Information verfügbar war. Für das Standard-Ruß aerosol wurden die Temperaturbeständigkeit des Aerosols und die Reproduzierbarkeit des Referenz aerosols in Bezug auf Partikelkonzentration und Anzahlgrößenverteilung charakterisiert und dafür ein Validierverfahren entwickelt. Die in dieser Arbeit entwickelte Definition von Referenz-Zähler und Größenklassierer erfolgt unter Berücksichtigung der bestehenden ISO-Normen ISO 27891 für die Aerosol-Partikelanzahlkonzentration und ISO 15900 für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung. Außerdem wurde ein vereinheitlichter Kalibrierbau und -ablauf entwickelt und die Berechnung von Zähleffizienz und Linearität eindeutig festgelegt. Die neue Kalibrierprozedur wurde auf verschiedene, typprüfungsrelevante APZ und PN-PEMS angewandt und ein reduzierter Kalibrierbauaufwand bei gleichzeitig verbesserter Genauigkeit demonstriert. Die Reproduzierbarkeit lag dabei bei 5 Wiederholungen für 41 nm bei 0,7% COV für einen stationären APZ und 7% COV für ein mobiles PN-PEMS. Durch das neue, harmonisierte und rückführbare Kalibrierverfahren und die Beschreibung der Rückführbarkeit für



die Einzelkomponenten des Kalibrierbaus wurde in dieser Arbeit auch für das Endergebnis erstmals bei den beiden wichtigsten Automobil-PN-Geräteklassen (stationärem APZ und mobilem PN -PEMS) Vergleichbarkeit und Rückführbarkeit ermöglicht, was sowohl die Messgüte erhöht als auch die Rechtssicherheit der TP ermöglicht.

Abstract

The European legislation of particulate number (PN) exhaust emissions during vehicle type approval (TA) is based on a detailed definition and characterization of the exhaust particle counter (EPC). At the same time there is no legal definition of a universal calibration standard, nor is there a description of metrological traceability for exhaust PN. The determination of the calibration uncertainty is not defined as well. This means that there is very limited comparability and legal certainty of these PN exhaust measurements which in turn hinders the enforcement of emission limits for the sake of public health. Also, it represents a significant economic risk for car manufacturers. The introduction of a “mobile” exhaust emissions TA in the EU has led to a new class of PN counter, the portable emission measurement system (PEMS). Now, there are different calibration requirements and device types (stationary EPC and mobile PN-PEMS) for the same legislated PN limit value.

In this thesis the calibration of the EPC’s main components, namely the CPC (Condensation Particle Counter = optical particle sensor) and VPR (Volatile particle remover = dilution and removal of liquid components) was investigated in terms of calibration uncertainty. From this, a universal calibration standard was developed. Furthermore was a representative PN-PEMS thoroughly characterised regarding PN counting efficiency and internal losses. For the first time, the calibration uncertainty of a CPC for automotive exhaust PN was determined in a round robin exercise of professional laboratories. This round robin showed, using soot calibration aerosols, a strong dependency of the counting efficiency measurement uncertainty on the calibration particle size. At a particle diameter of 41 nm, the uncertainty was 4.5% (coefficient of variation, COV), while it was 11% at 23 nm. The most important contributors to the uncertainty at 41 nm were the calibration of the reference counter (min. 2.5% COV), the repeatability of the reference counter (1%) and the definition and standardization of the soot calibration aerosol (2.6%). At 23 nm the properties of the reference soot aerosol are the major source of uncertainty (min. 7.2%), the size classification adds another 1.4% (min.) to the total uncertainty.

The VPR of the EPC requires a mandatory determination of particle losses, but the necessary definition of the uncertainty of this procedure is not defined by legislation. For the first time, the uncertainty and repeatability of the VPR loss calibration has been determined

by a long-term analysis of the calibration of a large pool of 31 EPC. The repeatability of the VPR loss calibration across all devices had a COV of 2%. Since the calibration is not an absolute but a relative value, this number is representative of the calibration uncertainty of a professional laboratory. The highest dilution stage of the EPC was found to have greatly reduced repeatability and should be avoided in practical use.

For a direct comparison of stationary and mobile EPC, a CPC-based PN-PEMS was investigated component-by-component, which were tested according to the legislation for stationary EPC. A calibration of the whole PN-PEMS was also done. The PN-PEMS showed a very different design concept from the stationary APC. Particle losses in the PEMS-VPR were found to be much higher, but these losses were compensated by a CPC with higher sensitivity for small particles. The whole system behaved very similar to the stationary EPC in terms of counting efficiency, but its individual components were designed and calibrated much differently.

The differences evident from the direct comparison of EPC and PN-PEMS shown in this work, the calibration uncertainty and the economic impact of PN-measurements for vehicle TA mean that there is a strong need for a harmonized, universal and metrologically traceable calibration procedure for both classes of PN counters. In this thesis, a procedure was developed that for the first time includes a harmonized, metrologically aligned characterization of the main calibration setup components. These components are calibration aerosol, reference counter and particle size classifier. With this universal approach, EPC are calibrated as a whole system. Therefore, the calibration directly yields its counting efficiency performance. This allows the direct comparison of different instruments and measurement environments. For a first time, the reproducibility of the instruments was investigated directly as well. This information was not available before. The universal soot calibration aerosol was characterized in terms of temperature stability and reproducibility of the particle number concentration and a validation procedure was proposed for this purpose. A definition of the reference counter and particle size classifier was developed that is building on the existing ISO standards ISO 27891 and ISO 15900 for aerosol particle number concentration and determination of particle number size distribution, respectively. Also, a universal calibration setup and procedure was developed which includes the calculation of linearity and counting efficiency parameters. The newly developed procedure was applied to different EPC and PN-PEMS for vehicle TA. An improved calibration uncertainty could be demonstrated alongside a reduction in calibration work. The reproducibility of 5 repetitions was 0.7% COV for a stationary EPC and 7% COV for a PN-PEMS at 41 nm. The newly developed harmonized and universal calibration procedure and the description of traceability of the individual components of the calibration setup have full traceability of the most important automotive PN counter, stationary EPC and mobile PN-PEMS. This leads to an improvement in measurement quality, but also enables legal certainty.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Regulatorischer, technischer und physikalischer Hintergrund	7
2.1	Historische Entwicklung der Gesetzgebung für Rußemissionen von Kraftfahrzeugen	7
2.1.1	Entwicklung der EU-Abgasgesetzgebung: Einführung von PN	8
2.1.2	Entwicklung der EU-Abgasgesetzgebung: Einführung von Real Driving Emissions (RDE)	11
2.2	Kalibrieranweisungen für PN-Messtechnik	12
2.3	Aktueller Stand der Umsetzung der Kalibrierung für Abgas-PN	15
2.4	Motorische Verbrennung: Entstehung von Partikelemissionen und Abgasnachbehandlung	17
2.5	Motorische Mechanismen der Rußbildung	18
2.6	Rußbildung auf molekularer Ebene	19
2.7	Abgasnachbehandlung für Rußemissionen: Diesel- und Ottopartikelfilter	21
2.8	Physikalische Grundlagen: Besondere Eigenschaften von Nanopartikel-Aerosolen	24
2.8.1	Ablagerung durch Impaktion und Diffusion	24
2.8.2	Verluste durch Thermophorese	28
2.8.3	Verluste durch Agglomeration	30
2.8.4	Kategorisierung von Partikeln zur Kalibrierung	31
2.9	Messgeräte und Aufbau zur Kalibrierung von PN-Emissionsmesstechnik für motorisches Abgas	33
2.9.1	Erzeugung von Prüfaerosolen	33
2.9.2	Größenklassierung von Aerosolen	36
2.10	Größenstatistik von Aerosolen	38
2.11	Referenz-Partikelzähler: Elektrometer und CPC	41

3	Ermittlung der Messunsicherheit und einheitliche Definition der Partikelanzahl-Kalibrierung für den Bereich PKW-Emissionen	45
3.1	Konzeption des Ringvergleichs zu Ruß-Kalibrier aerosol	47
3.1.1	Forschungsfragen des Ringvergleichs	48
3.1.2	Zirkulierte Geräte und Laboraus rüstung	49
3.2	Ergebnisse des Ringvergleichs zu Ruß-Kalibrier aerosol	53
3.2.1	Messergebnisse im Detail	54
3.2.2	Varianz nach Aerosolgeneratoren	58
3.2.3	Statistische Bewertung von Ausreißern	60
3.2.4	Einordnung der ermittelten Varianz	61
3.2.5	Kalibrierung der Linearität	63
3.3	Ursachenanalyse nach Quellen der Unsicherheit	64
3.3.1	Systematischer Unterschied zwischen AEM und CPC	65
3.3.2	Kalibrierfaktor KF des Referenzgeräts	67
3.3.3	Wiederholbarkeit des Referenzgeräts	67
3.3.4	Durchflussmessung	68
3.3.5	Elektrometer-Nullkorrektur	70
3.3.6	Korrektur von Mehrfachladungen	71
3.3.7	Einfluss der CAST Rußeigenschaften	73
3.3.8	Einfluss der Partikelgröße bzw. des DMA	74
3.3.9	Einfluss der Probennahme	75
3.3.10	Zusammenfassung der Unsicherheitsquellen	77
3.4	Anforderungen an eine CPC- Kalibrierprozedur auf Basis eines vergleichbaren Aerosols	80
3.5	Diskussion zur Vereinheitlichung des Aerosols	84
3.5.1	Rückführbarkeit der Kalibrierung	86
3.5.2	Fazit zur Verwendung von Ruß als vereinheitlichtes Kalibrier aerosol	88
4	Untersuchung der Kalibrierung von Verdünnungsfaktor (PCRF) und CPC: Wiederholbarkeit, Unsicherheit und Gesamtgerätemessung von Abgaspartikelzählern	91
4.1	Statistik von CPC-Kalibrierungen	91
4.1.1	Durchführung der CPC-Kalibrierung	92
4.1.2	Analyse: vor-Ort Kalibrierung von CPCs	94
4.1.3	Bewertung der CPC-Gerätsteuerung	95
4.2	Abgaspartikelzähler: Kalibrierung des PCRF und statistische Analyse . . .	97
4.2.1	Durchführung der PCRF-Kalibrierung	98

4.2.2	Analyse: PCRF Kalibrierung von PMP-kompatiblen Abgaspartikelzählern	102
4.2.3	Reproduzierbarkeit der PCRF-Kalibrierung	104
4.2.4	Vergleich mit PMP-Vorgaben	105
4.2.5	Kalibrierung einer Einheit zur Rohgasentnahme	106
4.3	Fehleraddition und Vergleich zur Kalibrierung des Gesamtgerätes	107
4.3.1	Abgleich mit der gemessenen Zähleffizienzkurve des Gesamtgerätes	109
4.3.2	Vergleich mit der idealisierten APZ-Zähleffizienzkurve	111
4.3.3	Wahl des Aerosols für die Kalibrierung eines APZ als Gesamtgerät .	112
4.3.4	Validierung der Temperaturstabilität des Aerosols	113
4.3.5	Diskussion: Kalibrierung von APZ als Gesamtgerät	115
4.4	Ausblick: sub-23 nm Messung und Kalibrierung	117
4.4.1	Mögliche Modifikationen der Abgaspartikelzähler zur sub-23 nm Messung	118
4.4.2	Bedeutung einer Zählgrenze sub-23nm für PN-PEMS	120
4.4.3	Ansätze zur Verlustkorrektur für den VPR	120
4.4.4	Herausforderungen für die sub-23nm Kalibrierung	123
4.4.5	Fazit zur sub-23nm Messung und Kalibrierung	124
5	Charakterisierung und Kalibrierung eines CPC-basierten PN-PEMS	125
5.1	Technische und gesetzliche Anforderungen an PN-PEMS	126
5.1.1	Gesetzliche Vorschriften und Unterschiede zum PMP	126
5.1.2	Technische Beschreibung und Unterschiede zum stationären APZ .	128
5.1.3	PN-PEMS auf Basis von Diffusionsladungszählern	129
5.1.4	PN-PEMS auf Basis von CPC	132
5.2	Kalibrierung eines PN-PEMS: Umsetzung und Ergebnisse	134
5.2.1	Herstellerekalibrierung des vorgestellten PN-PEMS	134
5.2.2	Umsetzung der Kalibrierung	136
5.2.3	Charakterisierung des im PEMS verbauten CPC	138
5.2.4	Charakterisierung der Partikelverluste im VPR	143
5.2.5	Charakterisierung der Zähleffizienz des PN-PEMS	144
5.3	Fazit zur Charakterisierung des PN-PEMS	147
5.4	Vorschlag einer Kalibrierprozedur für PN-PEMS	150
6	Zusammenfassung	153
7	Ausblick	159

1 Einleitung

Feinstaubbelastung in der Atemluft gefährdet besonders in urbanen Ballungsräumen die Gesundheit der Bevölkerung. Eine Hauptquelle der Feinstaubemissionen sind Kraftfahrzeuge mit Verbrennungsmotor (Cames und Helmers 2013). Die Rußemissionen von Verbrennungsmotoren haben nachweislich negative gesundheitliche Auswirkungen, insbesondere auf das respiratorische System und das Herz-Kreislauf-System (Sydbom u. a. 2001). Die gesundheitlichen Auswirkungen sind dabei insbesondere abhängig von der Partikelbelastung, der chemischen Zusammensetzung und Größe der Rußpartikel. So erhöhen an der Oberfläche angelagerte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) das toxische Potential deutlich. Gleichzeitig gelangen die Partikel umso tiefer in die Atemwege, je kleiner sie sind (Valavanidis, Fiotakis und Vlachogianni 2008).

Messtechnisch wird die Feinstaubmenge in der Atemluft als Massenfracht unterhalb einem bestimmten Partikelgrenzdurchmesser erfasst, und beispielsweise als Masseanteil (kg Partikel/kg Luft) von Partikeln kleiner als $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) bzw. von Partikeln kleiner als $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) Durchmesser angegeben. Besonders intensiv in Bezug auf ihre gesundheitliche Wirkung werden sogenannte ultrafeine Partikel (UFP) diskutiert. UFP sind definiert als Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $0,1\ \mu\text{m}$. Wegen Ihrer geringen Größe leisten sie bei gleicher Partikelanzahldichte im Vergleich zu größeren Partikeln keinen signifikanten Beitrag zur Massenfracht. Wie z.B. bei Asbestfasern geht man davon aus, dass jedes einzelne inkorporierte Nano-Partikel als Krankheitsverursacher wirken kann, so dass massenbezogene Grenzwerte für den Gesundheitsschutz wenig sinnvoll sind. Stattdessen sind dann Grenzwerte mit Bezug auf die Partikelanzahldichte bzw. inkorporierte Partikel pro Zeit erforderlich. Ultrafeine Partikel werden messtechnisch über die Partikelanzahldichte (Anzahl der Partikel pro Volumen Luft) erfasst. Verkürzt wird dies oft – wenn auch messtechnisch nicht korrekt – als PN (aus dem englischen *particle number*), gemeint ist jedoch immer die Partikelanzahldichte. UFP haben aufgrund ihrer großen Anzahl im Verhältnis zur Masse eine extrem große spezifische Oberfläche (effektive Partikeloberfläche pro Gramm UFP). An dieser großen Oberfläche können sich wesentlich leichter und effektiver aromatische Kohlenwasserstoffe anlagern, die bei Inhalation inflammatorisch wirksam und krebserregend sind. UFP haben daher einen erheblichen Anteil an

den gesundheitlichen Auswirkungen und unterscheiden sich in ihrer massenspezifischen oder anzahlsspezifischen Wirkung sehr deutlich von den, in der Regel als „PM“ definierten, größeren Partikeln (Oberdörster 2001; Ibaldo-Mulli u. a. 2002; Delfino, Sioutas und Malik 2005; Knibbs, Cole-Hunter und Morawska 2011). Eine Hauptursache hierfür ist die von der Partikelgröße stark abhängige Lungengängigkeit bzw. Eindringtiefe: Während PM₁₀ im Rachenraum und der Atemröhre abgeschieden werden, erreichen PM_{2.5} die Bronchien der Lunge. UFP passieren das respiratorische System bis zu den Alveolen der Lunge und können durch die Zellmembran in die Zellen und den Blutkreislauf eindringen (Emmett, Aitken und Hannan 1982; Rudolf u. a. 1994). Selbst in der Plazenta und in Hirnflüssigkeit wurden kleinste Rußpartikel im Bereich von einigen 10 nm nachgewiesen.

Die Erkenntnisse über die langfristige Wirkung der Feinstaubbelastung auf den Menschen resultieren aus epidemiologischen Studien, in denen die Mortalität einer großen Personengruppe in Abhängigkeit von der Luftschadstoffbelastung über den Zeitraum von einer Dekade und mehr beobachtet wurde. Hervorzuheben sind die Studie der „American Cancer Society“ (C. A. Pope u. a. 1995; C. Arden Pope u. a. 2002) und die „Harvard Six Cities“-Studie (Dockery u. a. 1993), die beide einen deutlichen Zusammenhang zwischen Feinstaubbelastung und Mortalität sowie dem Auftreten von Lungen- und kardiovaskulären Erkrankungen aufzeigen.

Die Bevölkerungszahl in urbanen und sub-urbanen Ballungsräumen nimmt weltweit zu, gleichzeitig steigt der motorisierte Straßenverkehr Jahr für Jahr. Die Fahrleistung des Straßenverkehrs in Deutschland beispielsweise ist zwischen 1991 und 2017 um 32% gestiegen (UBA 2019). Um die Gesundheit der Bevölkerung zu schützen, haben alle Industrienationen daher Grenzwerte für die Schadstoffbelastung der Umgebungsluft eingeführt. Diese werden ergänzt durch spezifische Regelungen zur Begrenzung der Schadstoffemissionen, z.B. für Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr, die die Hauptquelle der UFP-Belastung darstellen. Für die Europäische Union (EU) sind die Rahmenbedingungen in der EU-Richtlinie 46/2007/EG über die Genehmigung der Betriebserlaubnis für Kraftfahrzeuge festgehalten (EU 2007).

Die Effektivität und positive Wirkung der politischen Vorgaben zur Luftreinhaltung auf die Gesundheit der betroffenen Bevölkerung wurde in mehreren Studien bestätigt (Henschel u. a. 2012; van Erp u. a. 2012). Jedoch waren im Jahr 2017 immer noch 16% der Bevölkerung der EU einer jährlichen PM₁₀-Belastung oberhalb des gesetzlichen Grenzwerts ausgesetzt (Künzli 2017). Gleichzeitig empfiehlt die Weltgesundheitsorganisation (WHO) Grenzwerte, die nur halb so hoch sind wie die Europäischen – unter WHO-Vorgaben sind 50% der Europäer einer erhöhten PM₁₀-Belastung ausgesetzt (Kutlar Joss u. a. 2017). Bisherige Studien haben keinen Hinweis gegeben, dass eine sichere Untergrenze für die Feinstaubkonzentration existiert (WHO 2013). Somit muss eine Minimierung der Expo-

sition im Rahmen der technischen und ökonomischen Möglichkeiten das politische Ziel darstellen.

Zur Ermittlung und Limitierung der Partikelemissionen aus Verbrennungsmotoren schreibt der Gesetzgeber verschiedene Messverfahren vor. Das Älteste ist die Messung der sog. Trübungszahl für Dieselmotoren (EWG 1972). Diese Metrik basiert auf der direkten Messung von Absorption grünen Lichts durch die im Abgas enthaltenen Rußpartikel. Daneben existiert ein Verfahren zur direkten Bestimmung der gesamten emittierten Partikelmasse (PM), das u.a. in der EU und den USA zur Typzulassung angewandt wird (EWG 1988). Durch das Beladen eines Testfilters mit einem proportionalen Abgas-Teilstrom werden nicht nur Ruß, sondern alle nicht-gasförmigen Komponenten im Abgas (u.a. schwerflüchtige Flüssigkeiten) erfasst.

Um der hohen Toxizität von UFP bei geringem Massenbeitrag Rechnung zu tragen, ist in der EU neben PM auch die emittierte Partikelanzahl (PN) gesetzlich beschränkt (EU 2017c). Das PN-Messverfahren wurde von der Arbeitsgruppe „Particulate Measurement Programme“ (PMP) der United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) erarbeitet (Andersson 2015). Es definiert ein Messgerät, das ausschließlich feste Partikel im Abgas im Größenbereich von 23 nm bis 2,5 μm in einer kontinuierlichen Messung erfasst. Hierbei ist sicherzustellen, dass volatile, also verdampfbare Komponenten auf Partikeln oder flüssige Partikel vor der Zählung entfernt oder zerstört werden. Als verpflichtende Maßnahme zur Begrenzung der Rußpartikelemissionen wurde in der EU flächendeckend der Dieselpartikelfilter (DPF) eingeführt, der die Rußemissionen von Dieselmotoren um mehrere Größenordnungen reduziert. Zusätzlich werden inzwischen Ottomotoren mit Direkteinspritzung von der PN-Regulierung erfasst. Ottomotoren mit Saugrohreinspritzung sind hingegen aufgrund von typischerweise niedrigen PN-Emissionen bis auf weiteres davon ausgenommen.

Während global eine schrittweise Verschärfung der Emissionsgrenzwerte stattfand, wurde mit dem VW-Dieselskandal deutlich, dass Realemissionen und Prüfstandswerte voneinander entkoppelt wurden und nur sehr begrenzt vergleichbar sind. Um dies in der Zukunft zu verhindern, hat die EU ein Messverfahren zur Bestimmung der Emissionen im realen Fahrbetrieb (sog. Real Driving Emissions, RDE) vorgesehen (EU 2017a). Die RDE-Messung ergänzt als zusätzliches Messverfahren die Emissionsmessung auf dem stationären Abgasprüfstand. Bei RDE-messungen wird ein mobiles Messgerät, das „Portable Emissions Measurement System“ (PEMS) mitgeführt, das die Endrohremissionen von Stickoxiden (NO und NO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO), CO₂ und PN erfasst. Das PEMS ist durch den mobilen Betrieb deutlich höheren Geräteanforderungen unterworfen: Dazu gehören ein begrenzter Bauraum, niedriger Energieverbrauch, und wesentlich höhere Robustheit ge-

genüber wechselnden Einsatzbedingungen. Trotz der Unterschiede beziehen sich beide Messverfahren, Prüfstandsmessung und RDE, jedoch auf denselben in der Regulierung definierten Emissionsgrenzwert. Bei PN stellt die Sicherstellung der Vergleichbarkeit beider Messverfahren eine besondere nur sehr begrenzt untersuchte Herausforderung dar. Kritisch ist dabei insbesondere dass in beiden Messszenarios sehr unterschiedliche Messgeräte und Messprinzipien verwendet werden.

Die Einführung einer Regulierung für die Partikelanzahl erfordert eine Definition des *Partikels* im Sinne des Gesetzgebers. Im PMP wurde der Ansatz gewählt, diese Definition indirekt über eine ausführliche Beschreibung des (stationären) PN-Messgeräts vorzunehmen. Ein sog. PMP-konformer Abgaspartikelzähler (APZ) besteht aus festgeschriebenen Komponenten zur Probenentnahme, -aufbereitung und anschließenden Erfassung der einzelnen Partikel. Jedes Rußteilchen, das damit detektiert wird, ist ein Partikel im Sinne der Abgasgesetzgebung. Aufgrund der weitgehenden Standardisierung des PMP-APZ erschien es nicht erforderlich, eine eigentliche Kalibrierung des Zählverhaltens in Abhängigkeit von Partikelgröße und -konzentration in die Regulierung aufzunehmen. Damit ist die Ausgestaltung der Kalibrierung in großen Teilen dem Gerätehersteller überlassen. Mangels geeigneter Vergleiche zwischen den Herstellern bleibt unklar, ob zwischen verschiedenen Geräteanbietern systematische Unterschiede in den Messergebnissen bestehen, wie hoch diese ausfallen und wie sie parametrisiert werden können.

Mit der Einführung von PEMS für PN wurde ein alternativer, hinsichtlich der Zähltechnologie offener Ansatz zur Beschreibung des Geräts gewählt. Damit ist auch die Standardisierung der Messtechnik nicht mehr gegeben, da zwei völlig unterschiedliche Messprinzipien mit unterschiedlichen Charakteristika zum Einsatz kommen. Um die Vergleichbarkeit und gesetzliche Konformität der Messergebnisse auf dem Abgasprüfstand und auf der Straße sicherzustellen, besteht daher dringender Bedarf für einen allgemeingültigen Kalibrierstandard unabhängig vom Gerätehersteller und vom Zählprinzip.

Die Entwicklung und der Einsatz eines allgemeingültigen Kalibrierstandards sind in vielerlei Hinsicht Voraussetzung und Nachweis für das Erreichen der Ziele der Abgasgesetzgebung: Das ist zum Einen eine tatsächliche, genau quantifizierbare Reduktion der PN-Emissionen zum Schutz der Bevölkerung, zum Anderen die Sicherstellung der Vergleichbarkeit der Emissionswerte verschiedener Fahrzeughersteller, die für einen fairen Wettbewerb der Automobilhersteller um die beste Emissionsminderungs-Technologie erforderlich ist. Auch ermöglicht er den Vergleich von Messergebnissen aus dem gesamten Geltungsbereich der Gesetzgebung, z.B. von Automobilherstellern, technischen Diensten und Forschungseinrichtungen. Und ein Kalibrierstandard ist erforderlich für die konsequente Durchsetzung der Gesetzgebung. Nur auf Basis von vergleichbaren, oder noch strenger, auf Basis von rückführbaren Messergebnissen kann eine Regelverletzung auch ju-

ristisch bewertet und verfolgt werden. In diesem Sinne sichern eindeutige Messergebnisse der KFZ-Emissionswerte Rechtssicherheit und somit Planbarkeit für die Automobilindustrie.

In der Metrologie ist festgelegt, dass die Vergleichbarkeit von Kalibrierungen über die Rückführbarkeit auf einen primären Standard erreicht werden kann. Rückführbarkeit bedeutet, dass der Messwert eines zur Kalibrierung verwendeten Referenzgerätes direkt oder über eine Messkette an einen nationalen oder internationalen Standard angebunden ist. Es existiert also eine Kette von Kalibrierungen, an deren Anfang als genauestes Gerät der (international validierte) Primärstandard eines metrologischen Instituts steht. Die Rückführbarkeit schließt außerdem die Information mit ein, mit welcher Genauigkeit der metrologische Standard reproduziert werden kann und wie hoch die Messunsicherheit einer Gerätekalibration an diesem Standard ist. Diese Unsicherheit der Messwerte einer Feldmessung steigt damit an, je mehr Zwischenschritte bis zur Kalibrierung des Endgerätes erforderlich sind. Eine rückführbare Kalibrierung für PN erfordert neben einer Kalibration des Zählvorganges gleichzeitig auch rückgeführte Referenzwerte für Durchfluss, Partikelgröße und Partikelanzahl und ggf. weiterer Rußeigenschaften. Dies erklärt, weshalb rückgeführte Messungen in der Regel aufwendiger, teurer, aber auch genauer sind. Zusätzlich ist die eindeutige Beschreibung einer Kalibrierprozedur unverzichtbar, damit die Referenzgeräte stets gleich verwendet werden. Derzeit ist die Rückführbarkeit der PN-Kalibrierung, wie sie im europäischen Gesetz gefordert ist, nicht umgesetzt.

Die Aufgabe dieser Dissertation war daher:

- Eine Analyse der aktuellen Situation der Kalibrierung von PN-Messgeräten für PKW-Abgasemissionen im industriellen Umfeld.
- Eine detaillierte Unsicherheitsanalyse für eine CPC-Kalibrierprozedur, die derzeitiger „best practice“ entspricht.
- Die Entwicklung eines neuen Kalibrierstandardverfahrens, das nach Möglichkeit für alle PN-Messgerätetypen für PKW-Abgasemissionsmessungen anwendbar ist und das gleichzeitig die Kalibrierunsicherheit minimiert.
- Die Demonstration der Rückführbarkeit über die Anbindung an metrologische Normale.

Nach dieser Einleitung folgt in Kapitel 2 eine Einführung in grundlegende regulatorische, technische und physikalische Themen. Dazu gehört die aktuelle EU-Emissionsgesetzgebung für PKW mit Real Driving Emissions (RDE), ergänzt durch Normen und Veröffentlichungen zum derzeitigen Stand der Technik. Ebenso wird die Entstehung der Partikelemissionen im Verbrennungsmotor und die Funktionsweise der Abgasnachbehandlung mit einem

Diesel- oder Ottopartikelfilter vorgestellt.

Außerdem erfolgt eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften von Rußaerosolen. Die Mechanismen für Partikelverluste oder Größenveränderungen sind Grundvoraussetzungen für das Verständnis der Messgeräte und der Kalibrierprozedur. Die benötigten Geräte für Aerosolerzeugung, Zählung und Größenauswahl werden in ihrer Funktionsweise vorgestellt und die zugrunde liegende Theorie erläutert.

Im darauffolgenden Kapitel 3 beginnt der experimentelle Teil der Arbeit mit der messtechnischen Bewertung der Kalibrierung des Kondensationskernpartikelzählers (CPC), der als Sensor das Herzstück jedes APZ darstellt. In einem internationalen Ringvergleich, dem ersten überhaupt im Bereich Automobil-PN, werden sieben professionelle Kalibrierlabore verglichen und die tatsächliche Unsicherheit der industriellen Kalibrierung von CPC *im Feld* quantifiziert. In einer Analyse werden systematische Trends aufgezeigt und die beobachtete Messunsicherheit in die wichtigsten Unsicherheitsquellen aufgeschlüsselt. Auf Basis dieser Untersuchungen wird ein Standardaerosol definiert, das einen der Grundpfeiler einer vereinheitlichten Kalibrierung bildet. Außerdem wird eine verbesserte Prozedur erarbeitet, um bestehende Unklarheiten durch eine eindeutige Definition zu vermeiden. Kapitel 4 behandelt den zweiten wichtigen Aspekt der APZ-Kalibrierung, die Ermittlung der Partikelverluste in der Probenentnahme und Probenaufbereitung. Die bisher unbekannte Unsicherheit und Wiederholbarkeit dieser Verlustkalibrierung wird quantifiziert. Dazu werden 30 APZ über einen Zeitraum von einem Jahr beobachtet und eine statistische Aussage abgeleitet. Es werden die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Genauigkeit der Verlustkalibrierung ermittelt und Strategien zur Minimierung der Unsicherheit entwickelt und verfeinert. Zusammen mit den Erkenntnissen aus der Kalibrierung des CPC, d.h. des Sensors, wird daraus eine vereinheitlichte Kalibrierprozedur für den gesamten stationären Abgaspartikelzähler entwickelt. Diese Prozedur ermöglicht die Rückführbarkeit und schafft eine eindeutige Basis für die internationale Vergleichbarkeit von PN-Messung im Automobilabgas.

Mit der Einführung von RDE existiert in der EU ein zusätzliches verpflichtendes und parallel gültiges Messszenario und Messgerät für PN neben der Messung auf dem Abgasprüfstand. Dieser Entwicklung wird in Kapitel 5 Rechnung getragen. Ein PN-PEMS wird in seine Teilsysteme zerlegt und systematisch untersucht, Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den stationären APZ werden herausgestellt. Eine Kalibrierung des PN-PEMS wird durchgeführt und mit den Methoden für stationäre Geräte verglichen. Die in dieser Arbeit in Kapitel 3 und 4 entwickelte Kalibrierprozedur wird auf PN-PEMS erweitert, mit dem Ziel über die standardisierte Kalibrierung eine Vergleichbarkeit von PN Messungen auf der Straße unter RDE und auf dem stationären Prüfstand herzustellen. Diese Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung und gibt in Kapitel 7 einen Ausblick auf zukünftige Themen wie die Erweiterung der unteren Zählgrenze von APZ unterhalb von 23 nm.

2 Regulatorischer, technischer und physikalischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die nachfolgenden Versuche und Analysen zur Kalibrierung von PN-Messtechnik gelegt. Es ist unterteilt in einen Abschnitt zum regulatorischen Hintergrund, zu der Entstehung und Abgasnachbehandlung für PN am Verbrennungsmotor, zu den physikalischen Eigenschaften von Rußaerosol und zum Stand der Technik der aktuell gebräuchlichen Messtechnik.

2.1 Historische Entwicklung der Gesetzgebung für Rußemissionen von Kraftfahrzeugen

Die gesetzliche Begrenzung der Emissionen von Kraftfahrzeugen hat ihren Anfang in Kalifornien, das durch die Kombination urbaner Ballungsräume mit hoher KFZ-Dichte (u.a. Los Angeles) und besonderen klimatischen Bedingungen mit Inversionswetterlagen früh unter einer massiven Luftverschmutzung mit negativen gesundheitlichen Konsequenzen zu leiden hatte (Reif, Tappe und Drühe 2014). Nachdem Verbrennungsmotoren als Hauptursache erkannt worden waren, wurde 1966 die erste Emissionsgesetzgebung mit Grenzwerten für Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC, Hydrocarbons) eingeführt. 1967 wurde das California Air Resources Board (CARB) gegründet, mit dem Ziel die Luftqualität stetig zu verbessern (CARB 2020). Bald darauf folgten weitere Industrieländer dem kalifornischen Vorbild, unter anderem Japan und die Europäische Wirtschaftsgemeinschaft (EWG), die sich mit der Richtlinie 70/220/EWG die erste gemeinsame Emissionsgesetzgebung gab (EWG 1970). Diese ersten Richtlinien betrafen nur Ottomotoren, die den größten Teil der PKW-Flotte ausmachten und ohne Lambda-regelung oder katalytische Abgasnachbehandlung ein weit höheres Emissionsniveau als Dieselmotoren hatten. Die EWG führte 1972 eine Richtlinie auch für Dieselmotoren ein, in der zum ersten Mal die Rußemissionen begrenzt werden. Als Messverfahren kommt die Trübungsmessung zum Einsatz, bei dem die Extinktion eines definierten Lichtstrahls in einem abgasgefüllten Volumen bestimmt wird (EWG 1972).

In den folgenden zwei Jahrzehnten geschah eine schrittweise Reduzierung der Emissionsgrenzwerte parallel mit einer deutlichen Verbesserung der Kraftstoffqualität – bleifreier und schwefelarmer Kraftstoff wurde eingeführt. Dies war eine Voraussetzung für den nächsten Meilenstein der Emissionsminderung, die Entwicklung des Drei-Wege-Katalysators im Jahr 1980 durch Falk und Mooney (1980). Dieser wurde sukzessive in allen Industrienationen eingeführt, so ab 1984 auch in Deutschland. Er erfordert den Betrieb des Ottomotors mit Lambdaregelung zur Einhaltung eines stöchiometrischen Gemischs und reduziert die drei Abgaskomponenten CO, HC und NO_x (Stickstoffoxide) um mehr als 95% gegenüber den Rohemissionen (List u. a. 2008, Kap. 9). Beim Dieselmotor kommt, da er mit Sauerstoffüberschuss betrieben wird, ein Dieseloxydationskatalysator zum Einsatz, der nur die Komponenten CO und HC entfernt (Schäfer und Basshuysen 1993).

Die Regulation der dieselmotorischen Emissionen in der EWG wurde mit der Einführung der Messung der Partikelmasse (PM) durch die Richtlinie 88/436/EWG im Jahr 1988 weiter verfeinert (EWG 1988). Gegenüber der Trübungsmessung bietet sie eine deutlich höhere Sensitivität als Voraussetzung für eine weitere Verschärfung der Grenzwerte. Bei der PM-Messung wird ein Filterplättchen mit einem festen Teilstrom des Abgases beaufschlagt. Vor dem Durchfahren eines Fahrzyklus wird das Gewicht des leeren Filterplättchens ermittelt, nach dem Test das des beladenen Filterplättchens. Aus dem Massegewinn des Filterplättchens und dem Verhältnis des Teilstroms durch den Filter zum Gesamt-Abgasstrom kann direkt die suspendierte Partikelmasse im Abgas bestimmt werden (EWG 1988). Durch die Eichung der Filterwaage in einem akkreditierten Labor ist zudem die Genauigkeit und Rückführbarkeit der PM-Messung sichergestellt. In der EU verwendete Fahrzyklen sind der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ) ab 1992 (EWG 1991) bzw. seit 01.09.2017 der Worldwide Harmonized Light Duty Test Cycle (WLTC, dt. etwa: „Weltweit einheitlicher Testzyklus für leichte KFZ“). Seit der Einführung von Euro 1 in 1992 bis zur aktuellsten Abgasnorm Euro 6d-ISC-FCM wurden die Emissionsgrenzwerte schrittweise weiter reduziert: so wurde PM von 140 mg/km bei Euro 1 (nur Diesel) auf heute 4,5 mg/km reduziert, CO von 2470 mg/km auf 500 mg/km (Diesel) bzw. 1000 mg/km (Otto) und HC von 970 mg/km HC+NO_x auf 100 mg/km (nur HC) + 80/60 mg/km (NO_x für Diesel/Otto).

2.1.1 Entwicklung der EU-Abgasgesetzgebung: Einführung von PN

Die Entwicklung der europäischen Abgasgesetzgebung seit der Einführung von Euro 4 im Jahr 2005 ist in Tabelle 2.1 (Ottomotor) und 2.2 (Dieselmotor) dargestellt. Der nächste Meilenstein der europäischen Abgasgesetzgebung und zugleich Ursprung dieser Arbeit ist die Einführung einer Regulierung für die Messgröße Partikelanzahl (PN, Particulate

Number). Eine deutliche Weiterentwicklung der Dieselmotoren im Bezug auf Dynamik und Leistung auf der einen Seite und finanzielle Anreize durch einen niedrigen Kraftstoffverbrauch und steuerliche Vorteile (z.B. Frankreich, Deutschland) auf der anderen Seite haben die Attraktivität dieser Antriebsform immens gesteigert. EU-weit hatten PKW mit Dieselmotor 1990 einen Anteil von 15% der Neuzulassungen, der 2000 bei ca. 33% lag und bis auf 58% in 2011 anstieg. Die europäische PKW-Flotte unterscheidet sich darin von der der USA oder Japan, wo Dieselmotoren für PKW praktisch keine Rolle spielen bzw. vom Markt entfernt wurden (Japan) (Cames und Helmers 2013).

Gleichzeitig haben neue Untersuchungen gezeigt, dass die geltenden Bestimmungen zur Luftqualität in der EU nicht ausreichen, um die Gesundheit der Bürger adäquat zu schützen (z.B. Dockery u. a. 1993; Katsouyanni u. a. 1997; Krzyzanowski und Kuna-Dibbert 2005; Dockery 2009; Ruckerl u. a. 2011). Daraufhin wurden ab 2005 neue Standards für die Luftqualität mit folgenden, heute (Stand 2019) gültigen Grenzwerten eingeführt (Cyrus, Peters u. a. 2014):

- Das jährliche Mittel der PM_{10} -Konzentration darf $40 \mu g \cdot m^{-3}$ nicht überschreiten.
- Das tägliche Mittel der PM_{10} -Konzentration darf einen Wert von $50 \mu g \cdot m^{-3}$ an nicht mehr als 35 Tagen überschreiten.

Diese neuen Grenzwerte wurden in vielen deutschen Großstädten verfehlt. PKW mit Dieselmotor waren als Verursacher für den Großteil der Rußemissionen aus dem Straßenverkehr bekannt (Büringer und Stenius 2006). Als Reaktion wurden, neben anderen Maßnahmen, Fahrverbote für ältere Dieselfahrzeuge verhängt, die mit der Einführung sog. Umweltzonen in 58 deutschen Städten (Stand Feb. 2018) durchgesetzt wurden (Cyrus, Wichmann u. a. 2018). Mit dem Dieselpartikelfilter (DPF) wurde jedoch eine Technologie verfügbar, die die Partikelemissionen um einen Faktor 100 bis 1000 reduzieren kann. Die Firma PSA Peugeot Citroën trieb die Einführung der DPF maßgeblich voran und begann ab dem Jahr 2000, DPF in Serienfahrzeugen zu verbauen (Salvat, Marez und Belot 2000). Mit dem Ziel, die Gesundheit der Bürger zu schützen und diese neue Technologie für alle Dieselfahrzeuge verpflichtend einzuführen, wurde die Arbeitsgruppe des „Particulate Measurement Programme“ (PMP) gegründet. Sie sollte ein Messverfahren mit geeigneter Sensitivität entwickeln, das die Wirksamkeit des DPF messtechnisch erfasst und die regulatorische Durchsetzung ermöglicht (Andersson 2015). Das Ergebnis der Arbeitsgruppe ist eine Regulierung für die Messgröße Partikelanzahl (PN), die ab September 2011 mit Euro 5b für neue Diesel-PKW eingeführt wurde. Der Grenzwert von $6 \cdot 10^{11} l \cdot km^{-1}$ wurde so gewählt, dass er nur von Diesel-PKW mit einem Wandstrompartikelfilter (auch „geschlossener Partikelfilter“) erreicht werden kann (Andersson 2015). Dazu wurde ein neues Messgerät, der Abgaspartikelzähler (APZ), definiert, der nur feste Partikel im Abgas ab

Tabelle 2.1: Jüngere Entwicklung der EU-Abgasgesetzgebung für PKW mit Ottomotor. HC steht für Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbons), NMHC für Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (Non-methane hydrocarbons). Alle Angaben in mg/km außer PN in 1/km. Aus Gründen der Übersicht sind nur die wichtigsten Zwischenstufen von Euro 6d aufgeführt.

Euro-Stufe	Einführung	Zyklus	CO	HC	NMHC	NO _x	PM	PN
4	01.01.2005	NEFZ	1000	100	-	80	-	-
5a	01.09.2009	NEFZ	1000	100	68	60	5	-
5b	01.09.2011	NEFZ	1000	100	68	60	4,5	-
6b	01.09.2014	NEFZ	1000	100	68	60	4,5	$6 * 10^{12}$
6c	01.09.2017	WLTC	1000	100	68	60	4,5	$6 * 10^{11}$
6d-TEMP	01.09.2017	WLTC+RDE	1000	100	68	60	4,5	$6 * 10^{11}$
6d-ISC-FCM	01.01.2020	WLTC+RDE	1000	100	68	60	4,5	$6 * 10^{11}$

einem Durchmesser von 23 nm zählen soll. Wichtig ist hierbei die Bemerkung, dass sich die Gesetzgebung auf die genaue Beschreibung des Messgeräts fokussiert hat. Die Definition eines *Standard-Partikels* im Sinne der Abgasgesetzgebung oder einer vollständigen Kalibriervorschrift blieben aus, ebenso wie die Ermittlung der tatsächlichen Messunsicherheit. Aufgrund von Vorteilen bei Verbrauch und Leistung verbreiteten sich Ottomotoren mit Direkteinspritzung (DI) zunehmend. Dieses Verfahren geht mit erhöhten Rußemissionen einher, da die Gemischbildung stark dem Dieselmotor ähnelt. Daher wurde der Grenzwert für PN mit Euro 6b auch auf PKW mit DI-Ottomotoren ausgeweitet, denen zur Einführung ein um Faktor 10 höherer Grenzwert von $6 * 10^{12} \text{ 1*km}^{-1}$ zugestanden wurde.

Die PN-Gesetzgebung stellte anfangs einen Alleingang der EU mit der Schweiz und Norwegen dar. Mittlerweile haben jedoch viele große Automobilmärkte die PN-Regulierung des PMP übernommen oder planen die Übernahme, so z.B. China, Indien, Südkorea. Prominente Ausnahme bleiben die USA (inkl. Kalifornien), die an der alleinigen Metrik PM festhalten, jedoch die Grenzwerte gegenüber der EU weiter verschärfen wollen. Unter der LEV III (Low Emission Vehicles, Niedrigemissions-Fahrzeuge)-Gesetzgebung in Kalifornien wird ab 2025 ein Grenzwert von 1 mg*mi^{-1} , d.h. $0,62 \text{ mg*km}^{-1}$ eingeführt (CARB 2012).

Tabelle 2.2: Jüngere Entwicklung der EU-Abgasgesetzgebung für PKW mit Dieselmotor.
Alle Angaben in mg/km außer PN in 1/km.

Euro-Stufe	Einführung	Zyklus	CO	HC	NO _x	HC+NO _x	PM	PN
4	01.01.2005	NEFZ	500	-	250	300	25	-
5a	01.09.2009	NEFZ	500	-	180	230	5	-
5b	01.09.2011	NEFZ	500	-	180	230	4,5	6 * 10 ¹¹
6b	01.09.2014	NEFZ	500	-	80	170	4,5	6 * 10 ¹¹
6c	01.09.2017	WLTC	500	-	80	170	4,5	6 * 10 ¹¹
6d-TEMP	01.09.2017	WLTC+RDE	500	-	80	170	4,5	6 * 10 ¹¹
6d-ISC-FCM	01.01.2020	WLTC+RDE	500	-	80	170	4,5	6 * 10 ¹¹

2.1.2 Entwicklung der EU-Abgasgesetzgebung: Einführung von Real Driving Emissions (RDE)

Ein bekanntes Problem der Abgasgesetzgebung ist die Diskrepanz zwischen den Emissionen in einem Fahrzyklus auf dem Prüfstand und den Realemissionen im Straßenverkehr. Zwar bietet der NEFZ-Fahrzyklus eine gute Vergleichbarkeit der Fahrzeuge, gute Reproduzierbarkeit und ist für alle PKW fahrbar. Mit der Forderung, realitätsnähere Kraftstoffverbräuche auszuweisen, war jedoch eine Revision des Prüfzyklus und der Prüfprozedur erforderlich. Eine weitere wichtige Motivation war, regionale Testverfahren zu vereinheitlichen und den weltweiten Zulassungsaufwand für PKW zu reduzieren. Daher wurde im Rahmen der UN-ECE (United Nations Economic Commission for Europe) die WLTP-Gesetzgebung geschaffen und mit Euro 6c in EU-Recht umgesetzt (UNECE 2015). Der WLTP-Fahrzyklus ist deutlich dynamischer und hochlastiger ausgelegt als der NEFZ, zudem wurden Schlupflöcher bei der Vorbereitung des Fahrzeugs geschlossen (Eckert, Brauer und Bunar 2019).

Dann wurde im September 2015 bekannt, dass der VW-Konzern systematisch die Abgaswerte der NO_x-Emissionen seiner Euro-5 Dieselmotoren auf dem Prüfstand manipuliert hat. Während die Abgasnachbehandlung im NEFZ-Fahrzyklus vollständig aktiv war, wurde sie im Straßenbetrieb weitgehend abgeschaltet. Im Verlauf der folgenden Untersuchungen wurden auch bei anderen Automobilherstellern (z.B. Renault Nissan, General Motors/Opel, Fiat Chrysler, Mercedes-Benz, Jaguar Land Rover, Kia-Hyundai) u.a. sog. „Thermofenster“ festgestellt, d.h. die Abgasnachbehandlung ist nur in einem eingeschränkten Bereich der Umgebungstemperatur vollständig aktiv. Dies wurde mit Maßnahmen zum Motorschutz begründet (BMVI 2016; O’Driscoll u. a. 2018). Im Schnitt liegen die realen NO_x-Emissionen von Dieselfahrzeugen mit Euro 4, 5 und 6 b/c um einen Faktor von 3 bis 6 oberhalb der Grenzwerte auf dem Prüfstand (Weiss u. a. 2012). Um diese Diskrepanz zu verringern und

einen Betrag erheblich zu erschweren, wurde in der europäischen Abgasgesetzgebung die RDE-Messung, also eine Emissionsmessung im realen Straßenverkehr eingeführt. Mit Inkrafttreten von Euro-6d-TEMP im September 2017 ergänzt RDE als zweite Säule die Emissions-Typzulassung neben dem WLTC-Zyklus auf dem Prüfstand (EU 2017a). Beide Messungen beziehen sich auf denselben Grenzwert, jedoch wird bei der RDE-Messung ein Messunsicherheitsfaktor (eng. Measurement Margin) aufgeschlagen. Zur Umsetzung von RDE wurde ein mobiles Messgerät, das sog. PEMS (Portable Emissions Measurement Device, Portables Emissions-Messgerät) entwickelt, das mit Analysatoren für die Abgas-komponenten CO, CO₂, NO, NO₂ und PN bestückt ist.

Das PN-PEMS stellt bei PN eine besondere Herausforderung in der Kalibrierung dar: Im Gegensatz zum APZ gibt es keine detaillierte Beschreibung des Geräts, sondern eine technologieoffene Definition der Geräteleistung (EU 2017b). Gleichzeitig bestehen die Schwachpunkte der bisherigen Legislation weiterhin – Mangel an einem standardisierten Kalibrierartikel, einer eindeutigen Prozedur und Rückführbarkeit der Kalibrierung. Somit ist die Kalibrierung als Brücke zwischen der WLTP- und RDE-Gesetzgebung für PN unfertig und die Vergleichbarkeit der Messgeräte und somit der Messverfahren nicht gegeben.

2.2 Kalibrieranweisungen für PN-Messtechnik

Kalibrieranweisungen PN für PMP-konforme APZ Die Grundlage der Kalibrierung von PN-Messgeräten für die Abgasmessung bildet die Regelung 83 der United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) (UNECE 2015). Dort sind die Anforderungen an den CPC sowie an den Kalibrieraufbau, das Aerosol und die Referenzgeräte dokumentiert. Dabei werden insbesondere folgende Anforderungen an den CPC gestellt:

- Es muss sich um einen Vollstrom-CPC handeln (der gesamte Probenfluss passiert den Sensor).
- Die Zählgenauigkeit muss $\pm 10\%$ zwischen 1 cm^{-3} und der oberen Grenze des Einzelzählmodus betragen und auf ein rückführbares Normal bezogen sein.
- Das Ansprechverhalten muss linear sein für alle Partikelkonzentrationen im Bereich des Einzelzählmodus.
- Es gibt keine Korrekturen der Zählung außer: 1) Eine Koinzidenzkorrektur bis zu einem Korrekturwert von 10% und 2) einen internen Kalibrierfaktor (KF), der bei der Kalibrierung bestimmt wird. Der KF korrigiert die Zähleffizienz des CPC auf den Wert eines rückgeführten Referenzgerätes.

-
- Der CPC soll eine Zählereffizienz von 50% ($\pm 12\%$) bei einem elektrischen Mobilitätsdurchmesser von 23 nm (± 1 nm) und $>90\%$ bei einem elektrischen Mobilitätsdurchmesser von 41 nm (± 1 nm) aufweisen.

Außerdem sind Anforderungen an die Kalibrierung festgelegt, damit der CPC für eine Emissionstypprüfung im Rahmen der Neufahrzeug-Typprüfung zulässig ist. Diese Kalibrierung muss mindestens alle 12 Monate sowie nach jeder größeren Wartung gegen einen rückführbaren Standard erfolgen. Als Methode sind zwei Varianten zulässig: Erstens, die Kalibrierung gegen ein kalibriertes Aerosol-Elektrometer (AEM) mit einem elektrostatisch klassierten Kalibrier aerosol. Zweitens, die Kalibrierung gegen einen weiteren CPC, der mit der ersten Methode kalibriert worden ist.

In beiden Fällen beinhaltet die Kalibrierung eine Nullmessung mit einem HEPA-Filter (High Efficiency Particulate Airfilter). Außerdem werden fünf weitere Partikelkonzentrationen gemessen, die gleichmäßig über den Messbereich des zu testenden CPC verteilt sind. Im Falle einer Messung gegen einen CPC müssen drei der Punkte unter einer Konzentration von 1000 cm^{-3} liegen. Ohne einen Korrekturfaktor muss jeder einzelne dieser Messpunkte innerhalb von $\pm 10\%$ des Referenzwertes liegen. Durch die aufgenommenen Punkte wird eine Regressionsgerade gelegt, die den Koordinatenursprung schneidet. Der Korrelationskoeffizient R^2 der Regression muss mindestens 0,97 betragen. Der Kehrwert der Steigung der Regressionsgeraden wird als KF für den Prüfling festgelegt.

Der technische Stand der Kalibrierung für PN zum Zeitpunkt der Erstellung des Gesetzes wurde von Marshall und Sandbach (2007a) für CPCs und Marshall und Sandbach (2007b) für den Volatile Particle Remover (VPR, Entferner für flüchtige Partikel) festgehalten. Diese beiden Berichte der damals zur *Atomic Energy Authority* des Vereinigten Königreichs gehörenden PN-Aerosol-Forschungsgruppe beschreiben die Kalibrierung eines CPC für die PKW-Abgasmessung sowie die Kalibrierung der Verluste in einem VPR als Komponente eines PMP-konformen Systems. Die Berichte beschreiben die praktische Umsetzung der gesetzlichen Anforderungen. Seit 2015 existiert außerdem die Norm ISO 27891, die die Kalibrierung eines CPC für Messungen von u.a. Umgebungsluft und Fahrzeug-Emission beschreibt. (ISO 27891 2015-03). Im Verlauf des Kapitels 3 wird der Fokus auf der Kalibrierung des CPC liegen. Die Kalibrierung des VPR wird in Kapitel 4 behandelt werden.

Kalibrieranweisungen PN für PEMS-Geräte Die Verwendung von PN-PEMS hat mit der Einführung von EURO 6d-TEMP im September 2017 Eingang in die PKW-Zulassung gefunden. Entsprechende Geräte sind daher zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit am Markt verfügbar. Ebenso existiert keine der ISO 27891 ähnliche Norm für solche Geräte. Die Anforderungen an die Geräte sowie

deren Kalibrierung sind in der 3. und 4. Ergänzung der Gesetzgebung zu RDE festgehalten, die sog. *RDE Package 3 und 4* (EU 2017b; EU 2018).

Es ist auffällig, dass die Anforderungen an PN-PEMS in einigen Punkten von denen für stationäre Geräte abweichen, was den unterschiedlichen Einsatzbedingungen geschuldet ist. Die mobilen Geräte sind vor allem hinsichtlich Größe und Energieverbrauch eingeschränkt. Gleichzeitig müssen sie unter deutlich weiteren Umgebungsbedingungen (Umgebungstemperatur, -druck, -feuchte) und Anwendungsbedingungen (Rohabgas, Vibrationen) funktionstüchtig sein. Daher ist die verbaute Messtechnik nicht identisch zu stationären Geräten und es muss ein Kompromiss hinsichtlich der Messgenauigkeit in Kauf genommen werden. Für PN-PEMS ist das Gesetz, im Gegensatz zu den stationären Geräten, technologieoffen gestaltet. Vorgeschriebene Bestandteile sind eine Entnahmeleitung, eine Vorkonditionierungseinheit und ein Partikeldetektor. Als PN-Detektor werden sowohl CPCs (z.B. Fa. AIP GmbH & Co. KG, HORIBA Ltd., Sensors Inc.) als auch Diffusionsladungszähler (DC, Diffusion Charge Sensor) (Fa. AVL LIST GmbH, Testo SE & Co. KGaA) am Markt verwendet. Für die Vorkonditionierungseinheit wird eine Verdünnung in Verbindung mit einem VPR gefordert, der eine Mindesttemperatur von 300 °C erreicht. Eine niedrigere Temperatur ist erlaubt, sofern eine äquivalente Entfernung volatiler Partikel demonstriert wird. Dafür werden Verdampfungsröhren analog zum PMP oder Oxidationskatalysatoren, sog. Catalytic Stripper (CS), (z.B. Amanatidis u. a. 2013) verwendet. Folgende Anforderungen werden an das Gerät gestellt:

- Der Mittelwert einer 2-minütigen Nullmessung muss unter 5000 cm⁻³ liegen
- Die absolute Nullpunkt-Drift muss unter 5000 cm⁻³ innerhalb von 4 h bleiben
- Die Linearität wird über eine Regressionsgerade $x * a_1 + a_0$ gegenüber einem Referenzgerät bestimmt. Es gelten folgende Anforderungen an die Linearität:
 - Der minimale Messwert, eingesetzt in die Gleichung der Regressionsgerade, muss weniger als 5% des maximalen Messwerts betragen $|x_{min} * (a_1 - 1) + a_0| \leq 5\% * y_{max}$
 - Die Steigung a_1 der Regressionsgeraden liegt zwischen 0,85 und 1,15
 - Der Standardfehler des Schätzwertes muss $\leq 10\%$ betragen
 - Der Korrelationskoeffizient R^2 der Regression muss mindestens 0,95 betragen
 - Die Residuen der Linearitätsprüfung müssen an jedem Messpunkt $\leq 15\%$ sein

Die Linearität soll mit Partikeln von einem Durchmesser größer 45 nm überprüft werden. Dafür kann sowohl größenklassiertes Aerosol mit einer einheitlichen Partikelgröße, als auch polydisperses Aerosol mit einer breiten Bandbreite an Partikelgrößen verwendet werden. Die maximale Breite einer polydispersen Verteilung ist nicht definiert, der

Median-Durchmesser muss ≥ 45 nm betragen. Die Anforderungen an die größenabhängige Zähleffizienz des Gesamtgerätes (Sensor, VPR und Probennahme) sind dargestellt in Tabelle 2.3. Bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zum stationären Gerät die Zähleffizienz des Gesamtgerätes vorgeschrieben ist anstatt der des Partikelsensors.

Den gegenüber PMP-Systemen reduzierten Anforderungen und erweiterten Einsatzbedingungen wird Rechnung getragen, indem im Gesetz ein Messunsicherheitsfaktor von 1,5 (Stand September 2018) gegenüber dem Typprüfungstest auf einem Rollenprüfstand mit PMP-Messtechnik vorgesehen ist (EU 2017a, Anhang III).

Die Kalibrierung der Geräte muss mindestens alle 12 Monate oder nach jeder Wartung, die Einfluss auf die Kalibrierung haben könnte, durchgeführt werden. Bezüglich des Kalibrieraerosols ist vorgeschrieben: „Das Material sollte thermisch stabil und rußähnlich sein“ (EU 2017b). Der Begriff „rußähnlich“ ist nicht weiter definiert, es sind zwei beispielhafte Aerosole gegeben: Funkenrußaerosol und Rußpartikel aus Propan-Diffusionsflammen.

Tabelle 2.3: Anforderungen an die Zähleffizienz von PN-PEMS in Abhängigkeit von der Partikelgröße (EU 2017b)

Partikeldurchmesser	23 nm	30 nm	50 nm	70 nm	100 nm	200 nm
Obere Grenze	0,6	1,2	1,3	1,3	1,3	2,0
Untere Grenze	0,2	0,3	0,6	0,7	0,7	0,5

2.3 Aktueller Stand der Umsetzung der Kalibrierung für Abgas-PN

Die Gesetzgebung zur Zulassung von PKW in Europa ist komplex und zeichnet sich seit der Einführung von RDE durch eine Erweiterung der Rollentests (WLTP) um Straßentests aus. Diese Erweiterung betrifft auch die PN-Messtechnik und ihre Kalibrierung. Angebote zu Kalibrierdienstleistungen gibt es hauptsächlich von den Herstellern der Messgeräte, für PMP-Messgeräte gibt es außerdem einige wenige unabhängige Labore. Für den CPC als trennbaren Bestandteil des Messgerätes besteht ein deutlich besseres Angebot an unabhängigen Kalibrierungen. Für PN-PEMS gibt es diese Möglichkeit bisher noch nicht. Dies liegt unter anderem darin begründet, dass es noch keinen technischen Standard gibt, nach dem eine Zertifizierung erfolgen könnte. Für die Kalibrierung von PN kommt als zweite Herausforderung hinzu, dass es aus der WLTP- und RDE- Gesetzgebung zwei unterschiedliche Anforderungen gibt. Die Unterschiede sind dabei im Wesentlichen:

-
1. Kalibrierung des Gesamtgerätes (PN-PEMS) gegenüber Kalibrierung der Einzelkomponenten (PMP-System). Die Anforderungen an Zähleffizienz und Linearität von PN-PEMS sind für das gesamte Gerät formuliert. Sie können auch durch Verrechnung der Einzelkomponenten bestimmt werden. Für PMP-Systeme sind diese Anforderungen hingegen nur für die Einzelteile CPC und VPR bestimmt, eine Berechnung der System-Werte findet nicht statt. Vergleicht man die Anforderungen, ergeben sich systematische Abweichungen zwischen den Geräte-Kategorien, siehe dazu Kapitel 5.
 2. Das Standard-Kalibrier aerosol für PN-PEMS soll rußähnlich sein, während es für PMP-Geräte keine Vorgaben gibt. In der Praxis wird eine Vielzahl an Aerosolen verwendet. Da der CPC einzeln kalibriert wird, besteht kein Bedarf für ein thermisch stabiles Aerosol. Neben dem Partikeldurchmesser hat jedoch auch das Aerosol-Material einen erheblichen Einfluss auf die Zähleffizienz des CPC.
 3. Das Referenzmessgerät für PMP-Systeme ist klar festgelegt als Aerosol-Elektrometer, das größenklassierte Partikel misst, oder ein davon abgeleiteter CPC. Beim PN-PEMS sind diese beiden ebenso zulässig, allerdings kann auch ein PMP-System als Referenz verwendet werden. Aufgrund der abweichenden Größenabhängigkeit eines PMP-Systems führt dies unter Umständen zu deutlich anderen Steigungen in der Linearitätsmessung. Dieser Umstand wird dadurch verstärkt, dass die Anforderungen an Aerosol-Eigenschaften in der PN-PEMS Gesetzgebung bezüglich der Partikelanzahl-Größenverteilung weit gefasst sind.

In beiden Fällen wird eine rückführbare Kalibrierung gefordert, die nicht vollständig umsetzbar ist. Denn es fehlt eine zugehörige Norm, die das Kalibrierverfahren für Partikelzähler für den Bereich Automobilabgas gesamthaft beschreibt. Für die zur Kalibrierung verwendeten Referenzgeräte, insbesondere Referenz-Zähler, Größenklassierer und Durchflussmessgeräte, ist eine Rückführbarkeit auf Basis von ISO-Normen gegeben. Für das Aerosol dagegen gibt es keine eindeutige Anforderung und es existieren mehrere konkurrierende Kalibrierverfahren. Gleichzeitig ist der erhebliche Einfluss des Aerosols auf die CPC-Zähleffizienz bekannt und dokumentiert (Xiaoliang Wang, Caldow u. a. 2010; Mamakos, Barouch Giechaskiel und Yannis Drossinos 2013; Tuch u. a. 2016, z.B.). Da es andererseits bereits akkreditierte Labore für Abgas-CPC (z.B. Ricardo Energy & Environment, Oxfordshire, GB) gibt, wird demnach das Aerosol aufgrund der fehlenden gesetzlichen Anforderung bei der Akkreditierung ausgeblendet.

Zusammenfassung der aktuellen Situation und Ansatzpunkte Trotz der unterschiedlichen Kalibrierung ist eine Vergleichbarkeit beider Gerätekategorien und Messverfahren gefordert, und diese beziehen sich auf denselben Emissions-Grenzwert. Durch eine eindeutige Beschreibung der Kalibrierung sollen alle PN-Messgeräte auf einen einheitlichen Standard bezogen werden. Davon ist zu erhoffen, dass die Messunsicherheit verringert und die Aussagekraft und die Beweiskraft insbesondere von PEMS-Messungen gestärkt wird. Eine zuverlässige und rückführbare PN-Messtechnik ist unverzichtbar für die Durchsetzung anspruchsvoller Abgas-Emissionsgrenzwerte für Kraftfahrzeuge in der EU. Erster Ansatzpunkt für eine einheitliche Kalibrierung ist die Untersuchung eines vergleichbaren Kalibriereraerosols. Die Nicht-Festlegung des Aerosols ist eine wichtige Ursache der vorhandenen Messunsicherheit. Zweiter Schritt muss dann die Definition einer einheitlichen Prozedur sein, die die direkte Vergleichbarkeit verschiedener Messgeräte herstellt.

2.4 Motorische Verbrennung: Entstehung von Partikelemissionen und Abgasnachbehandlung

Die Vorgänge zur Partikelentstehung im Verbrennungsmotor und die Veränderung der Partikel in der Abgasnachbehandlung werden im Folgenden dargestellt. Zum einen, um die Komplexität der Aufgabe „Partikel zählen“ besser verständlich zu machen, zum Anderen, um die Unterschiede zur Erzeugung von rußähnlichem Kalibriereraerosol aufzuzeigen. Generell umfassen die Partikelemissionen eines KFZ eine breite Reihe an Stoffen, wie in Tabelle 2.4 aufgeführt. Der überwiegende Teil davon und im Fokus der Gesetzgebung ist Ruß, also feste, verzweigte Kohlenstoffverbindungen. Daneben befinden sich Bestandteile des Motoröls, halbflüchtige Kohlenwasserstoffe, metallischer Abrieb aus dem Motor oder Fragmente von Trägermaterial aus Katalysator und Partikelfilter unter den Partikeln. Die Entstehung von Rußpartikeln als Haupt-Partikelquelle soll im Folgenden näher betrachtet werden.

Tabelle 2.4: Komponenten in Partikelemissionen nach Eckert und Rakowski (2019b).

		Organische Partikel		
		Kohlenwasserstoffe		Kondensiert
Ruß (Form und Größe variabel)		Sublimiert, kristallisiert		
		Anorganische Partikel		
		Aschen von Öladditiven	Rostpartikel, Salze	Metallspäne
		Wasser		

2.5 Motorische Mechanismen der Rußbildung

Unter der Annahme einer vollständigen, idealen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Luftsauerstoff entstehen keine Schadstoffe. Der im Kraftstoff enthaltene Kohlenstoff C würde in Kohlenstoffdioxid (CO_2) und der Wasserstoff H in Wasserdampf (H_2O) umgewandelt. Die reale Verbrennung jedoch weicht vom Ideal ab, weil räumlich begrenzt stets Bereiche einer ungünstigen Kraftstoff-Luft Mischung auftreten und die Zeit zur vollständigen Verbrennung nicht ausreicht. Bei einer unvollständigen Verbrennung entstehen CO und HC sowie die Nebenprodukte NO_x und Partikel. CO_2 ist ein Treibhausgas, jedoch kein Schadstoff, und wird im Rahmen der EU-Flottenemissionen kontinuierlich reduziert. Lokaler Sauerstoffmangel (Luftverhältnis $\lambda < 1$), also ein hohes Verhältnis C/O, und der Temperaturbereich über 1500 K sind besonders förderlich für die Entstehung von Partikeln (siehe Abbildung 2.1). (Eckert und Rakowski 2019b)

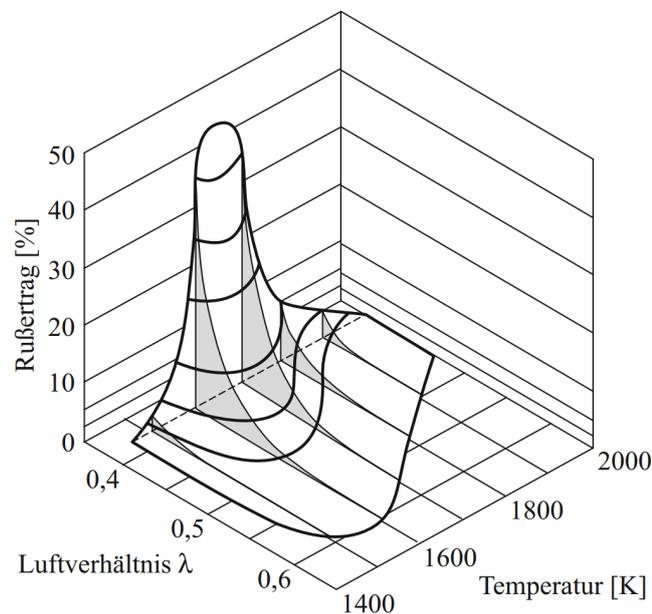


Abbildung 2.1: Rußbildung in Abhängigkeit von Luftverhältnis λ und Verbrennungstemperatur nach Pischinger, Schulte und Hansen (1988).

Nach Mlejnek (2006) wird lokal ein niedriges Luftverhältnis vor allem durch folgende Mechanismen begünstigt:

- Bauteilbenetzung und unzureichendes Abdampfen: Bei Motoren mit Direktein-

spritzung führen u.a. kalte Wände (Motorstart) oder eine falsche Einstellung des Injektors (Positionierung, Beschädigung, Steuerzeiten) beim Einspritzen zum Aufbringen eines Kraftstofffilms auf Zylinder- oder Kolbenwände, der nicht genug Zeit zum Verdampfen hat (Kim u. a. 2016). Auch an der Injektorspitze wurde die Bildung eines Kraftstofffilms beobachtet. An den Stellen des Kraftstofffilms liegt während der Verbrennung ein lokaler Sauerstoffmangel vor (Stevens und Steeper 2001).

- Zu kurze Gemischbildungszeit: Die Zeit zur Durchmischung von Kraftstoff und Luft bis zur Zündung reicht nicht aus, um ein homogenes Gemisch zu erzeugen.
- Mangelnde Gemischaufbereitung: Durch Schäden am Injektor oder der Kraftstoffpumpe wird der Kraftstoff unzureichend zerstäubt, es entstehen große Tropfen die nicht vollständig verdampfen.
- Nacheinspritzung durch Nadelprellen des Injektors: Diese ungewollte Fehlfunktion des Injektors führt zu einer zusätzlichen späten Einspritzung, so dass der Kraftstoff nicht genügend Zeit zum Verdampfen hat.

Diese Ereignisse führen bei direkteinspritzenden Ottomotoren sowie Dieselmotoren lokal zu einem ungünstigen C/O-Verhältnis, so dass bei passender Temperatur Rußpartikel entstehen. Ottomotoren mit Saugrohreinspritzung sind davon nicht betroffen, da die Gemischbildung in der Regel vor dem Eintritt in den Zylinder abgeschlossen und der Kraftstoff verdampft ist.

2.6 Rußbildung auf molekularer Ebene

Der Prozess der Rußbildung auf molekularer Ebene kann nach heutigem Verständnis mit dem in Abbildung 2.2 gezeigten Modell erklärt werden (Bockhorn 1994). Generell lässt es sich in den Bereich der Gasphasenreaktion, in dem einzelne Moleküle vorliegen, und den Bereich der Partikelbildung, in dem Partikel als agglomerierte Feststoffe vorliegen, unterteilen. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden kurz ausgeführt.

Bildung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) Durch die Verbrennung unter Sauerstoffmangel bilden sich kleine Kohlenwasserstoffe, wobei Ethin (sog: Acetylen, C_2H_2) als Hauptvorläufer der PAKs eine wichtige Rolle beim Schluss der Benzolringe (C_6H_6) spielt. Ethin entsteht dabei aus der Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffs. D.h. unter Sauerstoffmangel und hoher Temperatur ($>1100\text{ K}$) werden Kohlenwasserstoffe in Radikale mit ein bis zwei C-Atomen aufgespalten, die sich zu stabilen Endprodukten wie Ethin verbinden (Beckert u. a. 2015). Durch Polymerisation entstehen

aus den Benzolringen komplexe PAKs (Warnatz, Maas und Dibble 2001). Vermutete Prozesse des Ringwachstums sind der HACA-Mechanismus (H Abstraction C₂H₂ Addition, etwa: Entfernen von H, Hinzufügen von C₂H₂) sowie der direkte Zusammenschluss eines Benzolrings mit einem Phenyl-Radikal (C₆H₅) (Bockhorn 1994).

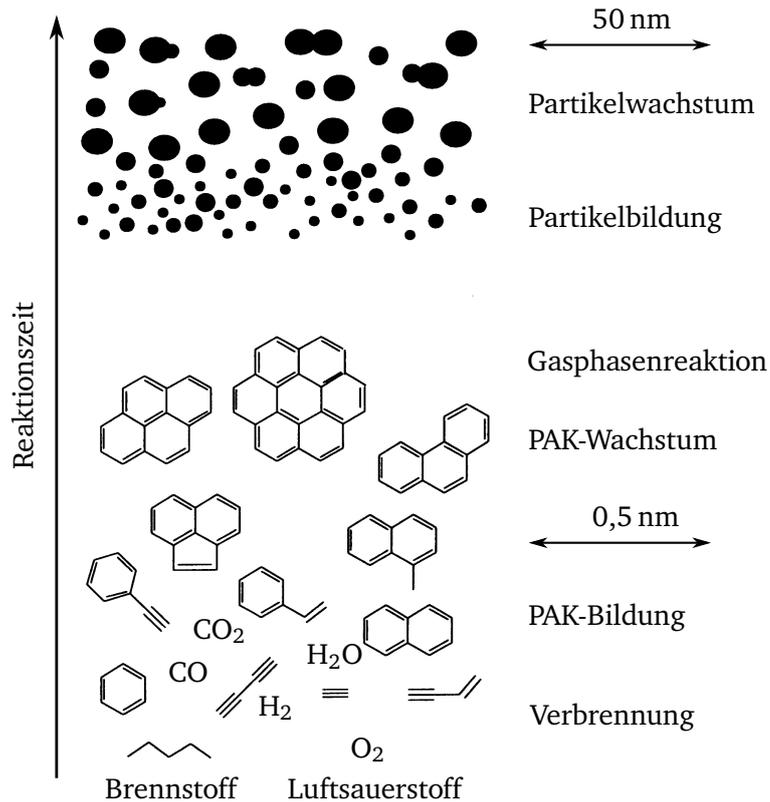


Abbildung 2.2: Prinzipskizze der Rußbildung nach Bockhorn (1994).

Partikelbildung und Partikelwachstum Sind die PAKs soweit gewachsen, dass Ringstrukturen nicht mehr nur in einer Ebene, sondern räumlich vorliegen, spricht man von den ersten Partikeln. Sie wachsen zu kugelförmigen Strukturen von <2 nm Durchmesser an, die man als Primärpartikel bezeichnet (Mlejnek 2006). Die Primärpartikel wachsen durch die beiden Prozesse Oberflächenwachstum und Koagulation weiter an: Das Erstere ist

die Anlagerung kleiner Kohlenwasserstoffe, u.a. Ethin sowie PAKs an der Oberfläche, die schließlich eine Bindung mit dem Primärpartikel eingehen (Warnatz, Maas und Dibble 2001). Koagulation bezeichnet die Verschmelzung zweier Primärpartikel zu einem neuen, kugelförmigen Partikel, dessen Volumen der Summe der Volumina der beiden Vorläuferpartikel entspricht (Hu 2002). In der letzten Phase des Wachstums herrscht die Agglomeration vor. Das ist die Verbindung von kugelförmigen Partikeln zu verzweigten Strukturen von >20 nm Durchmesser, die bei der Abgasmessung erfasst werden (Hinds 2012). Parallel findet bei Vorhandensein von Sauerstoff und Temperaturen über 1200 K auch eine Oxidation statt, so dass bis zu 96% des entstandenen Rußes direkt wieder verbrannt wird (Pungs u. a. 2000).

2.7 Abgasnachbehandlung für Rußemissionen: Diesel- und Ottopartikelfilter

Durch innermotorische, thermodynamische Maßnahmen zur Vermeidung von Rußemissionen allein ist es bei Dieselmotoren nicht möglich, den mit Euro 5b eingeführten PN-Grenzwert einzuhalten. Daher verfügt jedes moderne Dieselfahrzeug über einen DPF als Teil der Abgasnachbehandlung. Zu dieser gehören zusätzlich ein Oxidationskatalysator für die Komponenten CO und HC sowie ein SCR-System (Selektive Katalytische Reduktion) zur Entfernung von NO_x unter Zusatz der Harnstofflösung AdBlue (Eckert und Rakowski 2019a). Die Einführung von RDE-Messungen im Jahr 2017 hat dazu geführt, dass auch moderne DI-Ottomotoren zur Reduktion der PN-Emissionen mit einem Ottopartikelfilter (OPF) ausgerüstet werden.

Im grundsätzlichen Aufbau unterscheiden sich DPF und OPF nicht, jedoch ist die Auslegung und Wirksamkeit unterschiedlich. Das Grundmaterial eines DPF/OPF ist i.d.R. ein poröser keramischer Träger (siehe Abb. 2.4). Die am häufigsten verwendeten Materialien sind Cordierit, Siliziumcarbid und Aluminiumtitanat. Das Trägermaterial ist in Längsrichtung von Kanälen durchzogen, die wechselseitig am Ein- bzw. Ausgang verschlossen sind. Das Abgas muss beim Durchströmen des Filters also von einem Kanal in einen anderen Übertreten und die poröse Wand passieren. Dabei werden Rußpartikel über die Mechanismen Impaktion und Diffusion abgeschieden, die im nachfolgenden Abschnitt 2.8 erläutert werden. Nach kurzer Betriebszeit des DPF (hier: <1 h, Zhong u. a. 2012) bildet sich ein Rußkuchen auf der Oberfläche des Trägermaterials, der die Filtration verbessert und hauptsächlich für die hohe Filtrationseffizienz des DPF verantwortlich ist. (Konstandopoulos u. a. 2000)

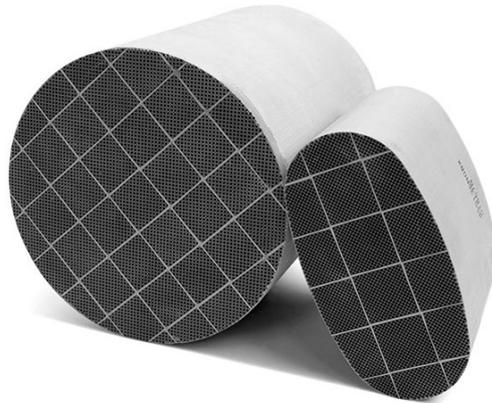


Abbildung 2.3: Dieselpartikelfilter des Herstellers Johnson Matthey plc in runder und ovaler Bauform (Johnson Matthey plc 2019).

Wirkungsweise des Dieselpartikelfilters Die in Hinblick auf PN-Emissionen wichtigste Eigenschaft eines DPF ist die Filtrationseffizienz. Geometrische Merkmale des Trägermaterials, insbesondere eine größere Wandstärke und kleinere Porosität sowie Porendichte erhöhen die Filtrationseffizienz des unbeladenen Filters. Sie führen jedoch gleichzeitig zu erhöhtem Abgasgedruck und somit Effizienzeinbußen und negativem Einfluss auf das dynamische Ansprechverhalten des Verbrennungsmotors. Bei modernen DPF ist außerdem eine katalytische Beschichtung zur Unterstützung der Regeneration in Form eines Washcoat aufgetragen, die als Nebenprodukt die Filtration verbessert. (Boger u. a. 2005) Der enorme Einfluss der Filterbeladung auf die Filtration ist in Abbildung 2.4 zu sehen: nach 10 Minuten Betrieb wird eine Filtrationseffizienz von >99% erreicht. Die Filtrationseffizienz des Filters ist außerdem stark von der Partikelgröße abhängig. Sehr kleine Partikel (<20 nm) werden durch Diffusion, sehr große Partikel (>200 nm) durch Impaktion wirkungsvoll im beladenen Filter abgeschieden. Zwischen diesen Abscheidemechanismen entsteht ein „Tal“, das den Bereich der niedrigsten Filtrationseffizienz markiert (vgl. Abb.2.5). Dieser nichtlineare Abscheidegrad hat zur Folge, dass die am Endrohr gemessene Partikelgrößenverteilung gegenüber den Motor-Rohemissionen verschoben ist. Steigt die Rußbeladung des DPF zu hoch, wird der Motorbetrieb durch einen erhöhten Abgasgedruck beeinträchtigt: Eine Regeneration des DPF muss erfolgen, bei der der angesammelte Ruß oxidiert wird. Beschichtete DPF betreiben eine sog. „kontinuierliche Regeneration“, die ab einer Temperatur von 250 °C den Ruß unter Zuhilfenahme von NO₂ oxidiert. Wird z.B. im Kurzstreckenbetrieb diese Temperatur nicht erreicht, veranlasst die Motorsteuerung eine aktive Regeneration. Dann wird durch zusätzlich eingebrachten

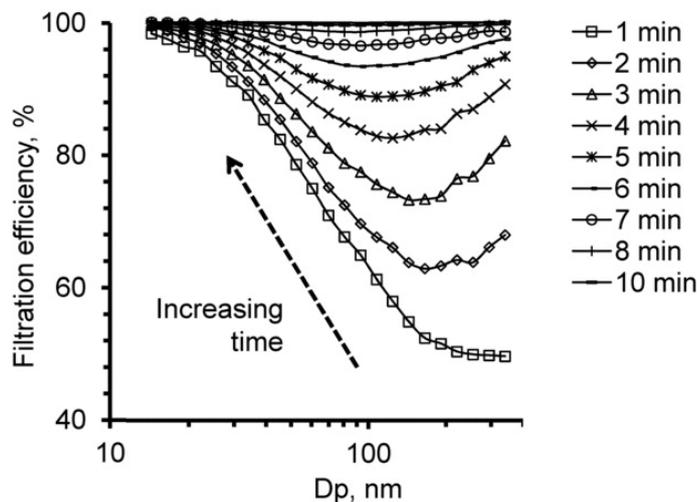


Abbildung 2.4: Filtrationseffizienz für einen unbeladenen DPF aus Siliziumkarbid in Abhängigkeit von der Partikelgröße (D_p) in nm. Mit der Betriebsdauer, gezeigt in der Legende, steigt die Filtration aufgrund der Bildung eines Filterkuchens. Rußquelle ist ein 129 kW Nutzfahrzeug-Dieselmotor in einem konstanten Betriebspunkt bei mittlerer Drehzahl/Last. Darstellung nach Swanson u. a. (2013).

Kraftstoff die Temperatur im DPF auf über 550 °C erhöht, so dass der Ruß exotherm mit Sauerstoff verbrennt (Eckert und Rakowski 2019a). Die aktive Regeneration führt zu einer vernachlässigbaren Erhöhung der regulären PN-Emissionen. Es entstehen jedoch semi-volatile Partikel bei einer Größe von etwa 10 nm, deren Anzahl die der festen Partikel um mehrere Größenordnungen übersteigt (Mamakos und Martini 2011). Diese Partikel werden von den PMP-konformen APZ aufgrund der Geräteauslegung nicht erfasst.

Besonderheiten beim Ottopartikelfilter (OPF) Grundsätzlich ist die Auslegung eines OPF anders als beim DPF: Die Effizienz des Ottomotors ist aufgrund seines Brennverfahrens deutlich abhängiger vom Abgasgedruck. Bei der Optimierung der Geometrie des Trägermaterials entsteht so ein starker Trade-Off zwischen Kraftstoffverbrauch und Filtrationseffizienz. Zudem wird durch die für einen Ottomotor typischen hohen Abgastemperaturen der Ruß im OPF immer wieder abgebrannt, sobald leichter Sauerstoffüberschuss vorhanden ist (z.B. durch Kraftstoffabschaltung im Schubbetrieb). Es kann sich somit kein Rußkuchen wie beim DPF aufbauen, der die Filtration unterstützt. Jedoch wird im Laufe

der Betriebsdauer Asche eingelagert. Die Filtrationseffizienz für einen frischen OPF liegt bei 50-60%, bei einem gealterten, aschebeladenen OPF bei 80-90% (D. Nowak 2018). Die Filtrationseffizienz selbst eines gealterten OPF liegt also zwei Größenordnungen unter der eines DPF. Grob lässt sich sagen: Im Vergleich zu einem modernen DI-Ottomotor ohne OPF liegen die PN-Emissionen mit OPF etwa eine Größenordnung niedriger, ein Dieselmotor mit DPF liegt noch einmal eine Größenordnung darunter.

2.8 Physikalische Grundlagen: Besondere Eigenschaften von Nanopartikel-Aerosolen

Die Kalibrierung von Partikelmesstechnik stellt den Anwender vor spezielle Herausforderungen. Insbesondere ist das Kalibrier aerosol „Partikel in Luft“ nicht beständig und somit nicht lagerfähig, es muss stets *in situ* erzeugt werden. Ein kalibrierter Referenz-Partikelzähler ist zusätzlich zu dem Prüfling erforderlich, um die absolut vorhandenen Partikelkonzentration zu bestimmen.

Im Folgenden soll auf die besonderen Eigenschaften von Rußpartikeln eingegangen werden, die bei der Kalibrierung berücksichtigt werden müssen. Dabei wird zuerst auf vorherrschende Verlustmechanismen, dann auf die Partikeleigenschaften eingegangen.

2.8.1 Ablagerung durch Impaktion und Diffusion

Bei einem strömenden Aerosol geschehen Verluste durch Ablagerung an den Systemwänden. Die ursächlichen Effekte nennt man Diffusion und Impaktion. Zudem setzen sich Partikel durch die Gravitationskraft langsam am Boden ab. Aufgrund der sehr niedrigen Sinkgeschwindigkeiten von Partikeln im sub-Mikrometerbereich spielt das Setzen auf einer Zeitskala von Minuten keine Rolle. Kleine Partikel sind stärker von Diffusion betroffen, während größere Partikel eher durch Impaktion abgelagert werden. Dieses Verhältnis ist qualitativ in Abbildung 2.5 dargestellt (Wilcox u. a. 2010).

Impaktion tritt auf, wenn Partikel stark umgelenkt werden, aufgrund ihrer Massenträgheit nicht der Bewegung des Gases folgen können und dann die (Leitungs-) Wände berühren. Dort haften sich die Partikel an. Dieses Phänomen macht sich ein sog. Impaktor zunutze, um Partikel oberhalb einer definierten Größe durch eine scharfe Umlenkung abzuscheiden (siehe Abbildung 2.6). Eben solche Phänomene treten in scharfen Biegungen von Rohrleitungen oder in T-Stücken auf, daher sind diese in Kalibrier aufbauten zu vermeiden. Die untere Einsatzgrenze für gewöhnliche Impaktoren liegt bei $0,2 - 0,3 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser. Durch besondere Konstruktionen wie Mikrodüsen oder einen deutlich abgelenkten

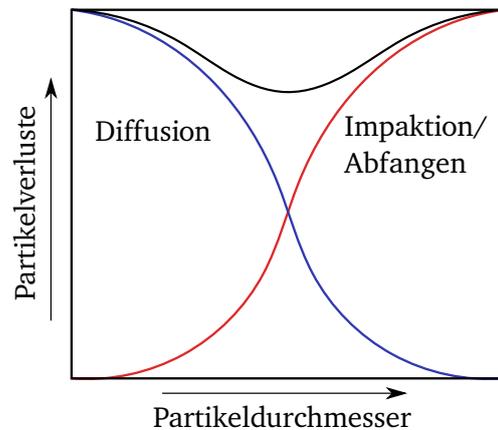


Abbildung 2.5: Mechanismen des Partikelverlusts durch Ablagerung oder Impaktion, adaptiert von Wilcox u. a. (2010)

Arbeitsdruck lässt sich dieser Durchmesser auf bis zu $0,05 \mu m$ senken (Hinds 2012, Kapitel 5).

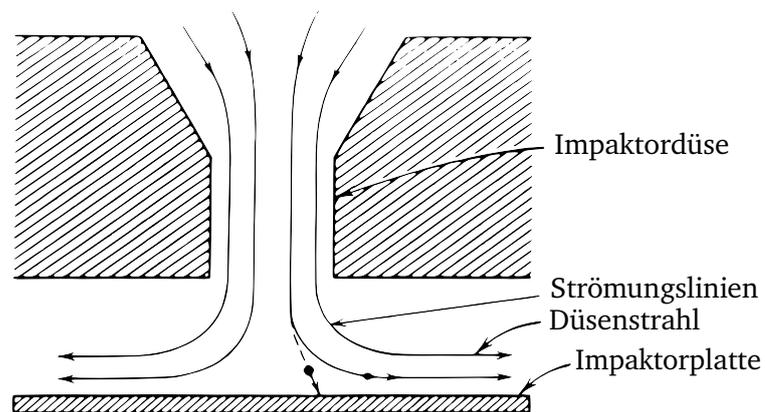


Abbildung 2.6: Schema eines Impaktors, nach Hinds (2012)

Im Bereich unterhalb von 100 nm ist Ablagerung durch Diffusion der eindeutig vorherrschende Verlustmechanismus (Hinds 2012, Kapitel 7). Gleichzeitig liegen die PN-Emissionen von Otto- und Dieselmotoren für PKW fast ausschließlich in diesem Größenbereich (vgl. Kapitel 2). Daher soll dieser im Folgenden näher betrachtet werden. Da bei einer Kalibrierung alle Messgeräte mit Schläuchen oder Rohren an eine Partikelquelle

angeschlossen sind, spielen Diffusionsverluste in den Zuleitungen zu den Einzelgeräten eine Rolle. Dabei beschreibt Diffusion eine zufällige Bewegung der Partikel ähnlich der Brown'schen Teilchenbewegung für Gasmoleküle. Durch die ständige Kollision mit umgebenden Gasmolekülen werden die Partikel zu ungerichteten Bewegungen angeregt. Diffusionsverluste entstehen, weil sich Partikel - anders als Gase - an die Wände des Systems anhaften, wenn sie durch Diffusionsbewegungen in die Nähe einer Wand geraten. Die Diffusion D wird von Gleichung 2.1 beschrieben (Hinds 2012, Kapitel 7) und enthält die Boltzmann-Konstante k sowie die dynamische Viskosität η . Die Diffusionsbewegung wird stärker, analog zur Brown'schen Teilchenbewegung, mit der Aerosoltemperatur T und ist antiproportional zum Partikeldurchmesser d .

$$D = \frac{kTC_C}{3\pi\eta d} \quad (2.1)$$

Für Nanopartikel gilt die Annahme des Stoke'schen Gesetzes, dass die Strömungsgeschwindigkeit direkt an der Oberfläche eines Körpers null ist, nicht: Es findet ein „Schlupf“ statt. Daher ist der Luftwiderstand der Partikel kleiner und sie bewegen sich schneller als erwartet. Eine Korrektur des Luftwiderstandes muss vorgenommen werden, die 1910 von E. Cunningham eingeführt wurde: Die sog. Cunningham Slip-Korrektur C_C , Gleichung 2.2, als Funktion der mittleren freien Weglänge λ (Cunningham 1910). Diese ist anwendbar für die Bewegung von Partikeln ab 100 nm Durchmesser. Eine empirische Erweiterung der Cunningham Slip-Korrektur für Partikeldurchmesser unter 100 nm (Gleichung 2.3) wird in Übereinstimmung mit den Messungen von Allen und Raabe (1985) zur Bewegung von festen Partikeln verwendet.

$$C_C = 1 + \frac{2,25\lambda}{d} \quad \text{für } d \geq 100 \text{ nm} \quad (2.2)$$

$$C_C = 1 + \frac{\lambda}{d} \left(2,34 + 1,05e^{-0,39\frac{d}{\lambda}} \right) \quad \text{für } d < 100 \text{ nm} \quad (2.3)$$

Als praktisches Beispiel sollen die Ablagerungsverluste durch Diffusion in einer Leitung mit einem runden Querschnitt und idealer laminarer Strömung betrachtet werden. Für diesen Sonderfall existiert eine mathematische Lösung des Problems. Die Verluste werden durch die Penetration P angegeben, das ist der Quotient aus Partikeln am Eintritt und am Austritt der Leitung. Die Penetration ist abhängig von dem dimensionslosen Verlustparameter μ (Gleichung 2.4). Dieser ist eine Funktion der Leitungslänge L , des Diffusionskoeffizienten der Partikel D (Gleichung 2.1) und des Volumenstroms Q . Interessanterweise sind die Verluste nicht abhängig vom Durchmesser der Leitung. Die längere Aufenthaltsdauer in einer Leitung mit höherem Durchmesser wird gerade dadurch ausgeglichen, dass die

Partikel über eine weitere Strecke bis an die Wand diffundieren müssen.

$$\mu = \frac{D * L}{Q} \quad (2.4)$$

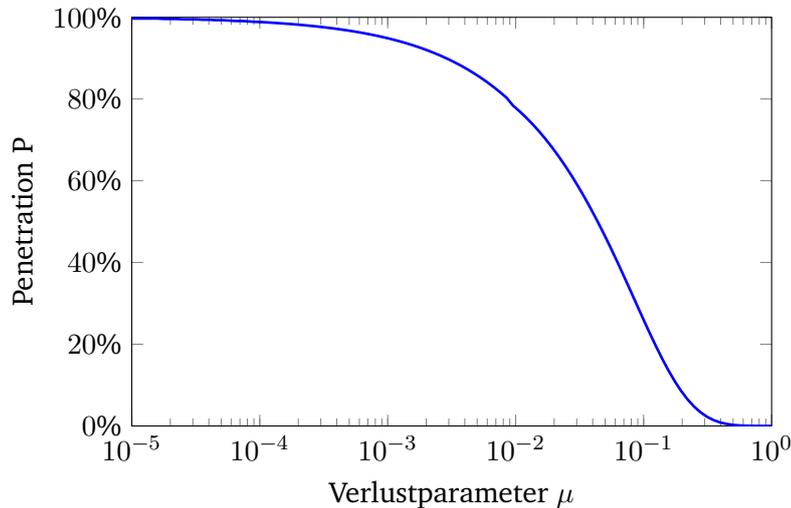


Abbildung 2.7: Penetration in Abhängigkeit vom dimensionslosen Verlustparameter μ für den Fall einer runden Leitung. Die Kurve — ist berechnet nach den Gleichungen 2.5 und 2.6 abhängig vom Wert von μ .

Die Penetration P ergibt sich damit für $\mu < 0,009$ nach Gleichung 2.5 und für größere μ nach Gleichung 2.6. Abbildung 2.7 zeigt die Penetration durch eine runde Leitung in Abhängigkeit von μ . Ab einem Wert von $\mu = 3 * 10^{-2}$ sind die Verluste größer als 50%. Bei einer Leitungslänge L von 1 m, einem Volumenstrom Q von $11 * \text{min}^{-1}$ und Umgebungsbedingungen von 20°C sowie $101,3 \text{ kPa}$ wird diese Grenze bei $d \sim 3 \text{ nm}$ Partikeldurchmesser erreicht. Ist die Leitungslänge 10 m, erreichen schon 10 nm-Partikel eine Penetration von nur ca. 50%. Unter den o.g. Bedingungen ($L = 1 \text{ m}$) ergibt sich für Partikel mit $d = 50 \text{ nm}$ ein Wert von $\mu = 1,4 * 10^{-4}$. Die Penetration P ist dann 98,6% nach Gleichung 2.5.

$$P = 1 - 5,50\mu^{\frac{2}{3}} + 3,77\mu \quad \text{für } \mu < 0,009 \quad (2.5)$$

$$P = 0,819e^{-11,5\mu} + 0,0975e^{-70,1\mu} \quad \text{für } \mu \geq 0,009 \quad (2.6)$$

Die bisherige Betrachtung ist vom Fall der laminaren Strömung ausgegangen. Für turbulente Strömungen wird die Annahme getroffen, dass es eine dünne Grenzschicht an der Leitungswand gibt, in der sich ein Konzentrationsprofil bis hin zu 0 cm^{-3} direkt an der Wand einstellt, während ansonsten in der turbulenten Strömung eine gleichmäßige Partikelkonzentration herrscht. Für die Ablagerungsgeschwindigkeit V_{abl} durch die Diffusionsbewegung durch die Grenzschicht hindurch verwendet man die empirische Lösung nach Wells und Chamberlain (1967) (Gleichung 2.7). Dabei ist \bar{U} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Leitung, Re die Reynolds-Zahl und ρ_g die Dichte des Gases. Daraus lässt sich nach Lee und Gieseke (1994) die Penetration im Falle einer turbulenten oder einer Strömung im Übergangsbereich zwischen laminar und turbulent berechnen (Gleichung 2.8). Die Diffusionsverluste sind generell höher für den Fall turbulenter Strömungen, daher sollte dieser unbedingt vermieden werden. Bei typischen Schlauchleitungen mit einem Innendurchmesser von 4 mm beginnt der Übergangsbereich zur turbulenten Strömung ($Re > 1200$) bei einem Durchfluss Q von ca. $3,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Dieser Wert wird aufgrund der niedrigen Probennahme-Flüsse von PN-Zählern (typisch $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) in der Regel nicht erreicht.

$$V_{abl} = \frac{0,04\bar{U}}{Re^{1/4}} \left(\frac{\rho_g D}{\eta} \right)^{2/3} \quad (2.7)$$

$$P = e^{-\frac{4V_{abl}L}{d_t\bar{U}}} \quad (2.8)$$

2.8.2 Verluste durch Thermophorese

Wenn ein Temperaturgradient im Trägergas vorliegt, bewirkt dieser eine Kraft auf die Partikel. Die Bewegung der Gasmoleküle, und damit die Stöße, die die Partikel erfahren, sind stärker auf der Seite höherer Temperatur und schwächer auf der kälteren Seite. Obwohl die einzelnen Stöße zufällig und ungerichtet sind, wirkt effektiv eine Kraft auf die Partikel, deren Richtung von der heißen zur kalten Seite zeigt. Im Fall eines heißen Aerosols, das durch ein kaltes Rohr strömt, werden die Partikel also zur Wand bewegt und lagern sich dort an. Dieser Mechanismus wird Thermophorese genannt und führt zu Verlusten durch Ablagerung. Er ist insbesondere relevant bei der Messung von Partikeln aus Verbrennung, die in der Regel aus einem heißen Abgasstrom entnommen werden. Im Falle der Kalibrierung ist Thermophorese weniger relevant, da durch den Rußgenerator wenig oder keine Wärme eingebracht wird und das Aerosol in der Regel Raumtemperatur hat.

$$E_{th\infty} = 1 - \frac{T_w}{T_0} Pr K_{th} \quad (2.9)$$

$$P_{th\infty} = \frac{T_w}{T_0} Pr K_{th} \quad (2.10)$$

Housiadas und Y. Drossinos (2005) stellen mit Gleichung 2.9 eine analytische Lösung für die Ablagerung durch Thermophorese in einer langen Leitung mit rundem Querschnitt vor, die sowohl im laminaren als auch im turbulenten Regime gültig ist. Diese ist in Einklang mit dem halb-empirischen Ansatz von Tsai u. a. (2004), geht aber über deren Gültigkeitsbereich deutlich hinaus. $E_{th\infty}$ ist dabei die Effizienz der thermophoretischen Ablagerung, entsprechend gilt für die Penetration: $P_{th\infty} = 1 - E_{th\infty}$ (Gleichung 2.10). Die Ablagerung durch Thermophorese stoppt, wenn sich ein Temperaturgleichgewicht zwischen Aerosol und Leitungswand einstellt. Daher ist nach einer gewissen Leitungslänge die maximale thermophoretische Deposition erreicht, die hier beschrieben ist. Diese ist lediglich abhängig von dem thermophoretischen Koeffizienten K_{th} und der Prandtl-Zahl Pr sowie der Wandtemperatur T_w und der initialen Aerosoltemperatur T_0 . Die Formel ist gültig, soweit eine 1D-Betrachtung sinnvoll ist, also im Fall laminarer Strömung oder im Fall turbulenter Strömung bei „moderaten“ Temperaturunterschieden zwischen Aerosol und Wand.

$$K_{th} = \frac{2C_s C_c}{1 + 3C_m Kn} * \frac{k_g/k_p + C_t Kn}{1 + 2k_g/k_p + 2C_t Kn} \quad (2.11)$$

$$C_c = 1 + Kn * (AA + BB e^{1-CC/Kn}) \quad (2.12)$$

$$Kn = \frac{2\lambda}{d} \quad (2.13)$$

Der thermophoretische Koeffizient K_{th} wird berechnet nach Talbot u. a. (1980) (Gleichung 2.11 mit dem Korrekturfaktor C_c (Gleichung 2.12)). Die Wärmeleitfähigkeit der Partikel bzw. Gasteilchen wird angegeben mit k_p bzw. k_g . Die verwendeten Konstanten AA, BB, CC, C_s, C_m und C_t sind dabei (1,2; 0,41; 0,88; 1,147; 1,146; 2,20) (Talbot u. a. 1980; Abarham u. a. 2010). Dabei wird die Knudsen-Zahl Kn nach Gleichung 2.13 mit der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen λ und dem Partikeldurchmesser d verwendet.

2.8.3 Verluste durch Agglomeration

Agglomeration nennt man den Prozess in Aerosolen, wenn Partikel miteinander kollidieren und aneinander haften bleiben. Dadurch reduziert sich im Laufe der Zeit die Partikelanzahl, während die mittlere Partikelgröße bei gleichbleibender Gesamtmasse wächst. Der Vorgang der Agglomeration wird durch die Brownsche Teilchenbewegung verursacht, die die Partikel zu zufälligen Bewegungen anregt. Die Anzahl der Kollisionsvorgänge ist in erster Linie abhängig von der Partikelkonzentration. Im einfachsten Fall, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ nur monodisperse Partikel vorliegen, wird die Agglomerationsrate beschrieben durch die Konzentration N als Funktion der Zeit t nach Gleichung 2.14 (Hinds 2012, Kapitel 12). Somit ist die Agglomeration proportional zum Quadrat der Partikelkonzentration, sowie abhängig von dem Agglomerations-Koeffizienten K_0 , nach Gleichung 2.15 für Luft bei 20 °C, 1013 kPa. Dieser Koeffizient ist weitgehend von der Partikelgröße unabhängig und wird nur indirekt beeinflusst durch den Cunningham-Korrekturfaktor C_C . Für Partikel mit $d < 100 \text{ nm}$, die in den Bereich der mittleren freien Weglänge der Luft kommen, wird eine weitere empirische Korrektur mit dem Faktor β nach Fuchs (1964) vorgenommen. Damit ergibt sich der Agglomerationskoeffizient K nach Gleichung 2.16.

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K_0 t} \quad (2.14)$$

$$K_0 = 3 * 10^{-10} * C_C \quad \text{für } d > 100 \text{ nm} \quad (2.15)$$

$$K = K_0 \beta \quad (2.16)$$

Generell hat Agglomeration einen sehr starken Effekt bei sehr hohen Konzentrationen und ist vernachlässigbar bei niedrigen. Für Labor-Experimente geht man davon aus, dass unterhalb einer Konzentration von $6 * 10^6 \text{ cm}^{-3}$ die Agglomeration vernachlässigbar ist (Hinds 2012, Kapitel 12). Größenklassiertes, monodisperses Aerosol liegt in der Regel in deutlich niedrigeren Konzentrationen vor, während Labor-Partikelgeneratoren polydisperses Aerosol mit Konzentrationen bis zu 10^8 cm^{-3} erzeugen können (eigene Versuche mit Rußgeneratoren). Zur Illustration zeigt Tabelle 2.5 den Einfluss der Anfangskonzentration für ein monodisperses Aerosol mit $d=40 \text{ nm}$.

Dieselben Überlegungen gelten auch für polydisperses Aerosol, dieses hat jedoch stets einen größeren Agglomerationskoeffizienten als im monodispersen Fall. Die Kombination aus kleinen Partikeln mit hoher Diffusionsbewegung und großen Partikeln mit langsamer Bewegung aber großer Oberfläche führt zu einer großen Agglomeration, als sie die kleinen Partikel alleine hätten. Nach Park u. a. (1999) und Otto u. a. (1999) lässt sich

Tabelle 2.5: Monodisperse Agglomeration: Zeit bis zum Halbieren der Partikelanzahl und zum Verdoppeln der Partikelgröße. Die Ausgangsgröße d_0 der Partikel ist 40 nm mit einem Agglomerationskoeffizienten K von $10,7 * 10^{10} \text{cm}^3/\text{s}$.

Anfangskonz. N_0 [cm^{-3}]	Zeit bis $1/2 * N_0$	-	Zeit bis $2 * d_0$	-
10^{12}	0,9	ms	6,5	ms
10^{10}	90	ms	650	ms
10^8	9	s	65	s
10^6	15	min	108	min
10^4	25	h	7,5	d
10^2	104	d	2	y

durch Integration der Agglomerationskoeffizient für eine logarithmisch normalverteilte Partikelanzahl-Größenverteilung bestimmen. Für die detaillierte Berechnung sei auf diese Quellen verwiesen. Es lässt sich beobachten, dass der Koeffizient mit steigender geometrischer Standardabweichung (GSD) zunimmt. Für eine GSD von 1,8 liegt er etwa doppelt so hoch wie für ein monodisperses Aerosol mit demselben Median-Durchmesser (CMD) (Hinds 2012). GSD und CMD werden in Kapitel 2.10 an einem Beispiel erläutert. Die Agglomeration muss bei der Kalibrierung von PN-PEMS mit polydisperssem Aerosol beachtet werden, da für die Linearitätsmessung Konzentrationen $> 10^7 \text{cm}^{-3}$ erreicht werden. Durch die richtige Wahl der Leitungslängen wird erreicht, dass die Transportdauer zu Messgeräten mit unterschiedlichen Probennahmeöffnungen und damit die Agglomerationsverluste identisch sind.

Auch Geschwindigkeitsunterschiede innerhalb des Fluids, insbesondere durch turbulente Strömung oder durch Zentrifugalkräfte, führen zu Agglomeration. Nach Hinds (2012) ist die sog. kinematische Agglomeration für Partikel mit $d > 1 \mu\text{m}$ wichtiger als die Agglomeration verursacht durch Diffusion. Unterhalb von 100 nm jedoch kann die kinematische Agglomeration vernachlässigt werden und wird daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

2.8.4 Kategorisierung von Partikeln zur Kalibrierung

Das Kalibriereraerosol ist eine Dispersion eines festen oder flüssigen Stoffes in einem Trägergas, in der Regel Luft oder Verbrennungsabgas. Zur Kategorisierung der dispergierten Phase werden dessen physikalische Eigenschaften oder der Herstellungsprozess herange-

zogen. Folgende physikalischen Kriterien können dabei angewendet werden:

- Aggregatzustand: flüssige Tropfen (rund, eher niedrige Verdampfungstemperatur) oder feste Partikel (Form material- und herstellungsabhängig, hohe Verdampfungstemperatur).
- Masse: Direkt ermittelbar durch Wägung von beladenen Filterplättchen. Da das Verfahren wenig Sensitivität für ultrafeine Partikel hat, wurde die europäische Gesetzgebung um PN ergänzt.
- Geometrische Eigenschaften: Durchmesser, Oberfläche und Volumen sind grundlegende Eigenschaften der Partikel, jedoch für Nanopartikel nur sehr schwer zu ermitteln. Stattdessen werden leichter messbare Vergleichsgrößen verwendet. So lässt sich der tatsächliche Durchmesser nur mühsam durch Vermessung aufgefangener Partikel im Rasterelektronenmikroskop ermitteln. Hingegen kann der *aerodynamische Durchmesser* durch einen vergleichsweise einfachen DMA (siehe Kapitel 2.9.2) bestimmt werden. Gleiches gilt für die Oberfläche: Mit vergleichsweise einfachen elektrostatischen Verfahren lässt sich direkt die in der Lunge abgelagerte Partikeloberfläche (LDSA, lung-deposited surface area) ermitteln (Geiss, Bianchi und Barrero-Moreno 2016).
- Materialeigenschaften: Diverse Charakteristika, je nachdem ob es sich um Reinstoffe (z.B. Flüssigkeitstropfen) oder komplexe Aggregate (wie Verbrennungspartikel) handelt. Wichtig für die Messung mit CPC ist die Benetzbarkeit der Partikeloberfläche mit dessen Arbeitsmedium (vgl. Kapitel ??, für die Ladungsmessung die Affinität der Partikeloberfläche zu Elektronen (vgl. Kapitel 2.9.2).
- „Rußähnlich“: Dieser Begriff (engl. „soot-like“) wird in der Gesetzgebung verwendet, jedoch ohne eine klare Definition, wobei ein Verhalten ähnlich dem von Abgaspartikeln gewünscht ist. Typischerweise werden damit Partikel von Labor-Rußgeneratoren bezeichnet. Die populärsten Verfahren basieren auf einer Propan-Diffusionsflamme bzw. der elektrischen Zerstäubung von Graphitelektroden.

Die folgende Betrachtung wird sich, analog zur Regulierung für PN-Emissionen, auf den aerodynamischen Durchmesser d konzentrieren. Daneben werden die Partikel nach Aggregatzustand und dem Herstellungsverfahren unterschieden. Die im Bereich „Automobilabgas-PN“ verwendeten Verfahren beschränken sich hauptsächlich auf das Folgende:

- Zerstäubung: Erzeugt ein Aerosol aus Tröpfchen, mit anschließender Trocknung wird es auch für in Flüssigkeit gelöste Feststoffe, z.B. Natriumchlorid (Kochsalz) oder Saccharose (Zucker) verwendet.

-
- **Verdampfung:** Durch Verdampfung in einem Röhrenofen werden u.a. Silberaerosole erzeugt. Eine andere Möglichkeit ist das Erhitzen eines drahtförmigen Materials (z.B. Silber, Wolfram) durch einen Stromfluss.
 - **Verbrennung:** Durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen Rußpartikel. Der Verbrennungsmotor als unerwünschte Rußquelle ist der Gegenstand der PKW-Emissionsmessungen. Im Labor werden Generatoren mit kontinuierlicher Verbrennung verwendet, siehe Kapitel 2.9.1.
 - **Funkenentladung:** Eine weitere Gruppe der Labor-Generatoren basiert auf der Herauslösung von Partikeln aus festen Elektroden durch Funkenentladung. Als Material kommt Graphit, Silber, Gold oder Kupfer zum Einsatz (vgl. Kapitel 2.9.1).

2.9 Messgeräte und Aufbau zur Kalibrierung von PN-Emissionsmesstechnik für motorisches Abgas

Generischer Aufbau zur Kalibrierung von PN Die Kalibrierung von PN-Zählern für Fahrzeug-Emissionen erfordert einen umfangreichen Messaufbau. Dies ist insbesondere darin begründet, dass sich das Prüfaerosol nicht lagern lässt, sondern stets vor Ort zum Zeitpunkt der Verwendung erzeugt werden muss. Abbildung 2.8 zeigt schematisch einen solchen Kalibrieraufbau. Ein Partikelgenerator erzeugt ein Aerosol aus festen Partikeln oder Tröpfchen und einem Trägergas, in der Regel getrocknete und gereinigte Luft. Handelt es sich um Verbrennungspartikel, ist eine thermische Konditionierung (bei 300 °C - 400 °C) nach dem Generator verbaut, die thermisch instabile Partikel entfernt. Für die Kalibrierung sind Partikel einer definierten Größe wünschenswert, während der Generator ein Spektrum an Partikelgrößen produziert. Daher wird in einem Größenklassierer (Differential Mobility Analyser, DMA) eine definierte Partikelgröße selektiert, so dass ein monodisperses Aerosol übrig bleibt. Das monodisperse Aerosol wird dann mittels eines Flussteilers zu einem Referenzgerät und einem oder mehreren Prüflingen geführt. Zusätzlicher Luftbedarf wird über HEPA-gefilterte, partikelfreie Luft gedeckt (HEPA: High Efficiency Particulate Airfilter). Überschüssiges Aerosol wird ggf. durch einen Überlauf abgeführt. Auf die grundsätzliche Funktionsweise der einzelnen Komponenten wird im Folgenden eingegangen.

2.9.1 Erzeugung von Prüfaerosolen

Zur Erzeugung von Nanopartikeln gibt es eine große Bandbreite an Technologien. Darunter sind Generatoren basierend auf Verdampfung und Kondensation von u.a. Natriumchlorid

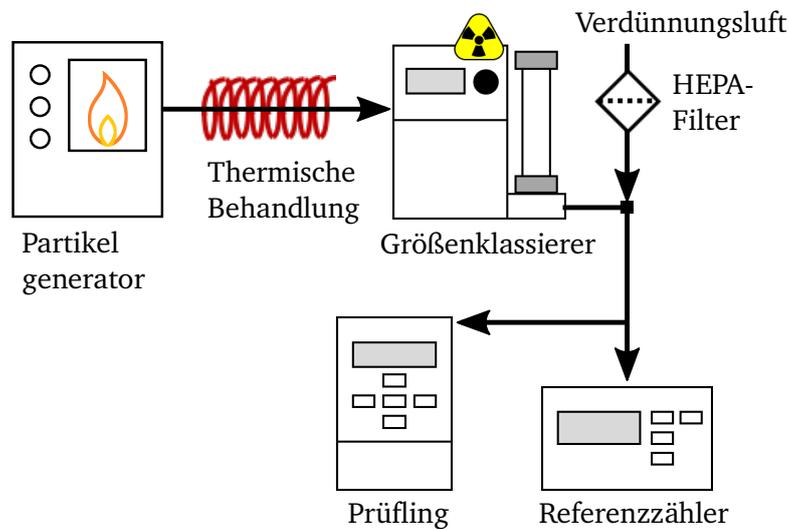


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau zur Kalibrierung eines CPC

(Linearity Check Unit, HORIBA Ltd.), Wolframoxid (Modell 7860 WOx Generator, GRIMM Aerosol Technik GmbH) oder Silber (A. Nowak 2015). Der größte Hersteller von CPCs, TSI Inc., nutzt Electro spray-Generatoren zur Herstellung von Tröpfchenaerosol (Modell 3480 & 3482 Electro spray Aerosol Generator, TSI Inc.). Als Flüssigkeit wird Emery Oil (dt. „Schmirgelöl“), wie es in der zerspanenden Industrie in Drehmaschinen und Fräsen eingesetzt wird, zerstäubt. Der Electro spray-Generator (Abbildung 2.9) basiert auf einem instabilen Taylor-Kegel (Taylor 1964): Eine Flüssigkeit, die einem starken elektrischen Feld ausgesetzt ist, deformiert sich zu einem Kegel. Ist das Feld zu stark, wird der Kegel instabil und es bildet sich an dessen Spitze ein Strahl, der zu einem feinen Spray aus monodispersen Tröpfchen mit starker elektrischer Ladung zerfällt.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der hohen Monodispersität und Reproduzierbarkeit. Jedoch ist es aufwendig, das stark einseitig geladene Aerosol für die weitere Verwendung in einen ausgeglichenen Ladungszustand zu bringen (sog. neutralisieren), z.B. durch radioaktives Polonium-210. Zudem kann das Verfahren nur Flüssigkeiten zu einem Aerosol dispergieren.

Bei Geräten zur Messung von Rußpartikeln ist es im Sinne der Vergleichbarkeit attraktiv, ein ähnliches Kalibrier aerosol zu verwenden. Daher werden im Bereich der Forschung (z.B. Maricq 2014) und professionellen Kalibrierung (z.B. Barouch Giechaskiel und Alexander Bergmann 2011) vermehrt Rußgeneratoren eingesetzt. Diese basieren i.d.R. auf einem von zwei Verfahren: Funkenentladung oder Diffusionsflamme. Funkenentladungs-

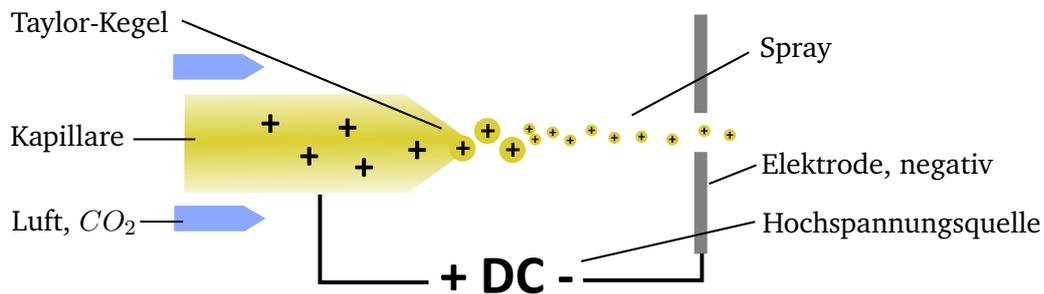


Abbildung 2.9: Grundlegende Funktionsweise eines Electro Spray-Aerosolgenerators

Generatoren (Schwyn, Garwin und A. Schmidt-Ott 1988; Helsper u. a. 1993; Meuller u. a. 2012) verwenden zwei Elektroden mit einem konstanten Abstand. Daran wird eine gepulste Hochspannung angelegt, die einen Lichtbogen zwischen den Elektroden erzeugt (Abbildung 2.10). Dieser löst Nanopartikel aus der Oberfläche der Elektrode, die von einem Inertgas herausgespült werden. Zur Erzeugung von rußähnlichen Partikeln werden Graphitelektroden verwendet.

Der Diffusionsflammen-Generator basiert auf dem Prinzip des CAST (Combustion Aerosol

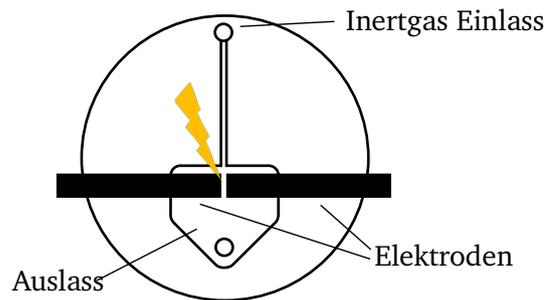


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines Funkenrußgenerators (nach Gerätehandbuch DNP, Palas GmbH)

Standard) (Jing 1999; Moore u. a. 2014). Ein Propanbrenner erzeugt eine Diffusionsflamme, die vor dem vollständigen Verbrennen von einem Inertgas gelöscht wird, das seitlich in die Flamme eingeblasen wird (Abbildung 2.11). Durch Variation des Luftgehalts in der Flamme und die optionale Beimischung von Stickstoff zum Propan lässt sich die Partikelgröße in einer Bandbreite von ca. 10-100 nm variieren.

Um mit dem CAST-Generator ein thermisch stabiles Aerosol zu erhalten, ist dem Brenner eine Verdünnung in Kombination mit einer thermischen Nachbehandlung nachgeschaltet.

Dazu werden folgende Verfahren verwendet:

1. Eine Heizstrecke mit einer Temperatur $\geq 300^\circ\text{C}$ und einer definierten Aufenthaltsdauer, ähnlich eines VPR.
2. Ein Catalytic Stripper, dabei handelt es sich um einen beheizten Oxidationskatalysator, der volatile Kohlenwasserstoffe zu CO_2 und H_2O oxidiert (Amanatidis u. a. 2013).
3. Ein Thermodenuder, der im ersten Abschnitt das Aerosol erhitzt und im zweiten Abschnitt an Aktivkohle vorbeileitet. Dort werden die verdampften Bestandteile angelagert und abgeschieden (Wehner, Philippin und Wiedensohler 2002).

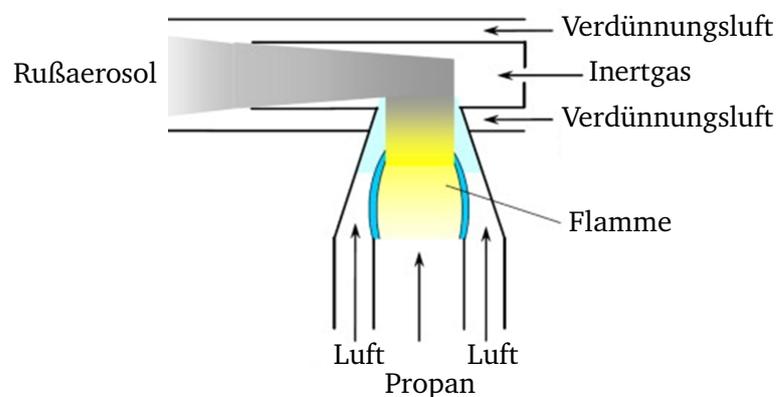


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines CAST-Brenners nach Jing (1999)

2.9.2 Größenklassierung von Aerosolen

Aerosolgeneratoren produzieren in der Regel polydisperses Aerosol. Zur Kalibrierung wird jedoch meistens monodisperses Aerosol einer definierten Größe benötigt, da die größenabhängige Charakteristik des Prüflings untersucht werden soll. Das bevorzugte Instrument zur Erzeugung von monodispersen Prüfaerosolen ist der elektrische Größenklassierer oder DMA (Differential mobility analyser) (Hewitt o. D.; Benjamin Y.H Liu und David Y.H Pui 1974). Im Prinzip ist dieser aufgebaut wie ein radialer Plattenkondensator (vgl. Abbildung 2.12). Zwischen einer Hochspannungs-Elektrode im Zentrum und der Außenwand wird ein elektrisches Feld mit definierter Stärke erzeugt. Polydisperses Aerosol

wird am äußeren Rand des Zylinders eingebracht. Die Flugbahn der Partikel wird durch das Verhältnis aus elektrischer Kraft und aerodynamischem Widerstand in der gefilterten Luft bestimmt. Die elektrische Kraft auf ein Partikel ist abhängig von der Feldstärke und der Anzahl der Ladungen, die das Partikel trägt. Der aerodynamische Widerstand wird durch die Größe des Partikels bestimmt. Diese Größe wird angegeben als Durchmesser einer Kugel mit äquivalentem Luftwiderstand, dem sog. aerodynamischen Durchmesser. Ist die Anzahl der Ladungen auf einem Partikel bekannt, so lässt sich die Feldstärke genau so einstellen, dass nur Partikel eines definierten aerodynamischen Durchmessers einen Auslass-Schlitz am Boden des Gerätes erreichen (Knutson und Whitby 1975). Alle anderen Partikel werden abgeschieden und herausgespült. Im Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff „Durchmesser“ stets im Sinne des elektrischen Mobilitätsdurchmessers verwendet, wie er mit einem DMA ermittelt wird.

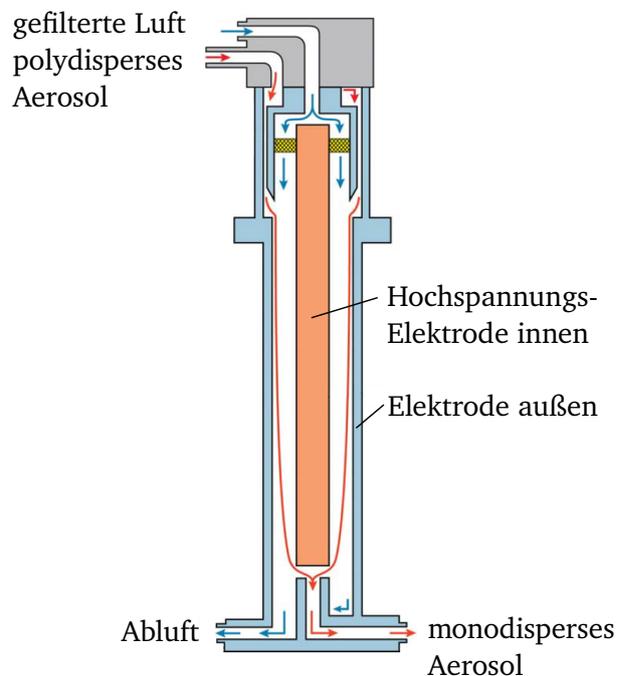


Abbildung 2.12: Grundlegende Funktionsweise eines DMA nach TSI Inc. (2009). Der DMA wird zusammen mit einem Aerosol-Neutralisator betrieben.

Da eine einheitliche Aufladung der Partikel essentiell ist, wird ein Aerosolneutralisator vor dem DMA verwendet. Dieser arbeitet entweder mit einer radioaktiven Quelle (z.B.

Krypton-85) oder einer Röntgenquelle und bringt die Partikel in ein bekanntes, bipolares Ladungsgleichgewicht (Wiedensohler u. a. 1986). Idealerweise tragen die Partikel nur eine einzelne Elementarladung. Mehrfach geladene Partikel verursachen einen Messfehler, dieser wird auf Basis der statistischen Ladungswahrscheinlichkeit nach Wiedensohler (1988) korrigiert. Formel 2.17 zeigt eine Annäherung der Ladungsanteile $Ant(n)$ für $n = -2$ bis $+2$ Ladungen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser d . Die Faktoren $a_0 \dots a_5$ sind der Tabelle 2.6 zu entnehmen (nach Fuchs 1963). Die Verwendung eines Aerosolneutralisators mit DMA führt zwangsläufig zu hohen Partikelverlusten verglichen mit dem Aerosol am Generator-Auslass. Bis zu einer Größe von 70 nm tragen mehr als 50% der Partikel überhaupt keine Ladung – diese werden demnach im DMA abgeschieden. Genauso scheidet ein DMA mit negativer Elektrodenspannung alle negativ geladenen Partikel ab, nur positiv geladene werden selektiert und umgekehrt. Durch die Ladungswahrscheinlichkeit im Neutralisator können selbst unter besten Bedingungen nie mehr als 22% aller Partikel einer Größe im DMA selektiert werden. Dies schränkt die Möglichkeit, eine hohe Konzentration monodisperser Partikel zu erzeugen, erheblich ein.

$$Ant(n) = 10^{\left[\sum_{i=0}^5 a_i(n) (\log(d * 10^{-9}))^i \right]} \quad \text{für } -2 \leq n \leq 2 \quad (2.17)$$

Tabelle 2.6: Parameter der Annäherung der Ladungsverteilung in Gleichung 2.17

	n=-2	n=-1	n=0	n=1	n=2
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

2.10 Größenstatistik von Aerosolen

Bei der Darstellung und Beschreibung von Nanopartikel-Aerosolen gibt es einige Besonderheiten. Während eine monodisperse Größenverteilung quasi nur aus Partikeln einer Größe besteht, enthält eine polydisperse Verteilung eine große Bandbreite an Partikelgrößen.

Diese Bandbreite kann mittels statistischer Kenngrößen beschrieben werden. Größenverteilungen, die einer einzelnen Quelle entstammen, haben typischerweise die Form einer logarithmischen Normalverteilung. Der physikalische Hintergrund dafür ist unbekannt, doch diese Eigenart wird in allen Anwendungen zu ihrer Beschreibung genutzt (Hinds 2012, Kapitel 4). Für die vorgestellten Untersuchungen ist die Partikelanzahlgrößenverteilung von Interesse, die im weiteren Text verkürzend als „Partikelgrößenverteilung“ bezeichnet wird. Analog existieren auch eine Verteilung der Partikeloberfläche als Funktion der Partikelgröße sowie der Partikelmasse als Funktion der Partikelgröße.

Eine Normalverteilung wird – für Partikel – durch die Größen *mittlerer Durchmesser* \bar{d} und *Standardabweichung* σ beschrieben. Zur Beschreibung der logarithmischen Normalverteilung werden diese in ihre Gegenstücke *mittlerer geometrischer Durchmesser* (GMD, geometric mean diameter) und *geometrische Standardabweichung* (GSD, geometric standard deviation) auf der logarithmischen Skala überführt. Der GMD wird berechnet nach Gleichung 2.18 mit der mittleren Partikelgröße einer Größenklasse d_i und der Anzahl der Partikel in dieser Größenklasse n_i , sowie der Gesamtzahl der Partikel N . Analog ist die GSD die Standardabweichung der Logarithmen, siehe Gleichung 2.19. Sie hat stets einen Wert $GSD \geq 1$. Üblicherweise wird der GMD in der Anwendung durch den Median-Durchmesser (CMD, count median diameter) ersetzt, da für eine ideale logarithmische Normalverteilung gilt $CMD = GMD$ (Hinds 2012).

$$\log GMD = \frac{1}{N} \sum n_i \log d_i \quad (2.18)$$

$$\log GSD = \left[\frac{\sum n_i (\log d_i - \log GMD)^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

Die GSD ist dabei ein Maß für die Streuung (oder „Breite“) der Größenverteilung, analog zu σ der Normalverteilung. Dort liegen 95,5% der Messwerte innerhalb von $-\sigma < \bar{d} < \sigma$. Bei der logarithmischen Normalverteilung hingegen liegen 95,5% der Partikeldurchmesser innerhalb des Intervalls $CMD * GSD^{-2} < CMD < CMD * GSD^2$. Polydisperse sind damit „breite“ Größenverteilungen mit großer GSD, monodisperse sind „schmale“ mit kleiner GSD. Als Orientierungswert gelten Verteilungen mit $GSD \leq 1,25$ als monodispers und $GSD > 1,25$ als polydispers (TSI Inc. 2010).

Die letzte verwendete Größe zur Beschreibung der Verteilung ist der sog. *Modus*, das ist die Partikelgröße mit der maximalen Konzentration. Oder bildlich gesprochen: Der Durchmesser am Anzahlmaximum der Größenverteilung. Dieser ist stets größer als der CMD (Hinds 2012).

Größenstatistik am Beispiel Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wird ein sog. SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) verwendet (TSI Inc. 2009). Das SMPS ist eine Kombination aus DMA und CPC mit einer geeigneten Software, die schrittweise die Partikelgröße am DMA ändert und die CPC-Konzentration aufzeichnet. Zur Messung werden Größenklassen gebildet, das verwendete Messgerät weist eine Auflösung von 64 Klassen pro 10er-Potenz (Dekade) auf (TSI Inc. 2010). Zwei Größenscans sind in Abbildung 2.13 dargestellt.

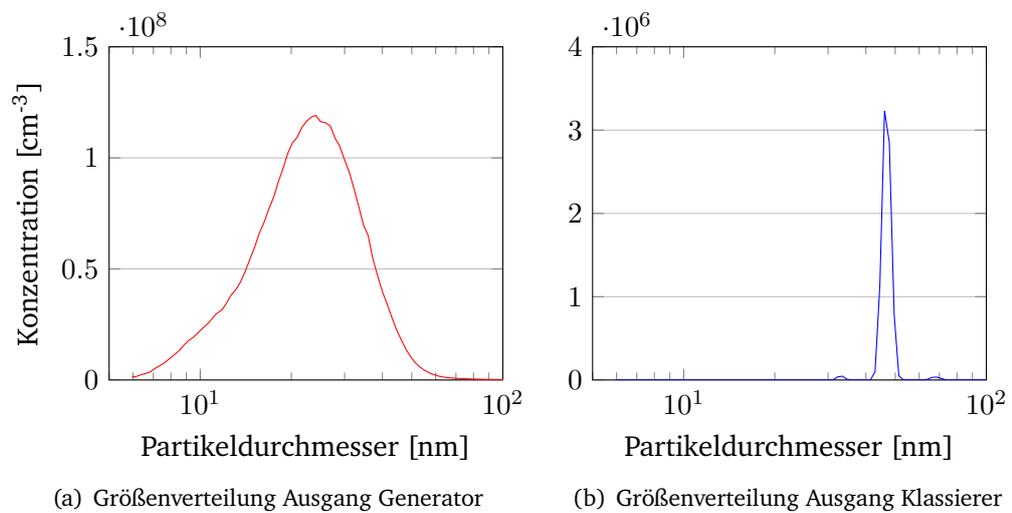


Abbildung 2.13: Vergleich einer a) polydispersen und einer b) monodispersen Größenverteilung, gemessen mit einem SMPS-System. Die Darstellung erfolgt mit der typischen logarithmischen Abszisse.

Die Messungen zeigen zum einen die polydisperse Größenverteilung am Ausgang des miniCAST-Rußgenerators nach thermischer Behandlung, zum anderen die daraus erzeugte monodisperse Größenverteilung durch die Klassierung im DMA (gemessen mit einem zweiten DMA). Die zugehörige statistische Beschreibung ist in Tabelle 2.7 gegeben. Auffällig ist die Veränderung der GSD, aber auch die deutliche Reduktion der Konzentration, u.a. durch Diffusionsverluste und eine weitere Neutralisierung.

Tabelle 2.7: Statistische Beschreibung von Partikelanzahl-Größenverteilungen am Beispiel der mono- und polydispersen Verteilung in Abbildung 2.13.

Ort der Messung	Ausgang Generator	Ausgang Klassierer
Qualitative Beschreibung	polydispers	monodispers
Modus	24,1 nm	46,1 nm
Median-Durchmesser CMD	22,8 nm	46,8 nm
Geometrische Standardabweichung GSD	1,51	1,07
Anzahl-Integral	$5,0 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^5$

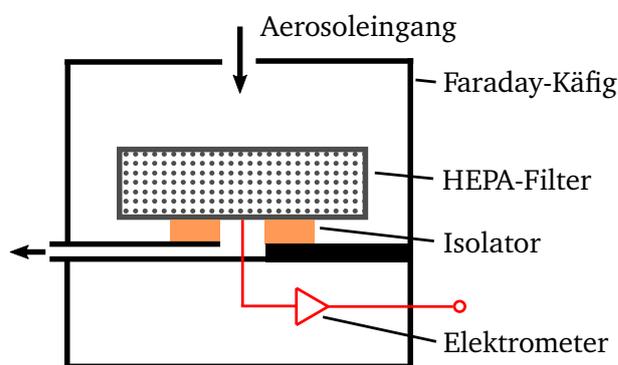


Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau eines AEM nach Intra, Yawootti und Tippayawong (2013)

2.11 Referenz-Partikelzähler: Elektrometer und CPC

Zur Messung der PN-Konzentration kommen zwei verschiedene Messverfahren zum Einsatz, die auf völlig unterschiedlichen Verfahren beruhen. Der Primärstandard ist das Aerosolelektrometer (AEM), das die Partikel indirekt über ihre elektrische Ladung misst (Benjamin Y.H. Liu und David Y.H. Pui 1975). Voraussetzung dafür ist eine bekannte Ladungsverteilung auf den Partikeln und eine definierte Polarität. Dazu wird ein DMA mit Neutralisator (siehe Seite 36) vorgeschaltet, um unipolare Partikel (gleicher Polarität) zu erhalten. Das Elektrometer besteht aus einem Faraday'schen Käfig als Schutz vor elektrischen Feldern, in dem sich ein von dem Käfig elektrisch isolierter HEPA-Filter befindet (Intra und Tippayawong 2015; Yang u. a. 2018). Der Filter ist zur Strommessung mit einem Elektrometer verbunden. Der Probenstrom aus geladenen Partikeln wird im Filter aufgefangen und neutralisiert (vgl. Abbildung 2.14). Bei negativ geladenen Partikeln fließt

also ein Elektrodenstrom ab, bei positiv geladenen Partikeln fließen Elektronen in den Filter. Der Strom, der im Elektrometer gemessen wird, hängt direkt ab von der Anzahl der Ladungen und damit (bei einfach aufgeladenen Partikeln) der Anzahl der Partikel im Filter.

Als Sekundärstandard werden Kondensationspartikelzähler (CPC) eingesetzt. Diese Gerä-

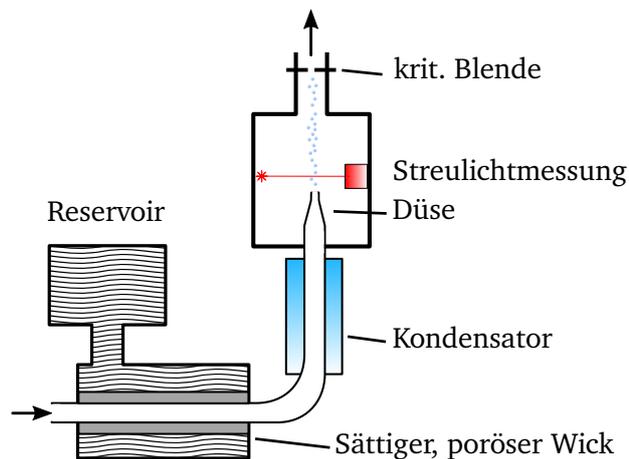


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau eines CPC nach Igors (2013)

te basieren auf einer Streulichtmessung der passierenden Partikel. Das Partikel wird durch Tropfenbildung eines Arbeitsmediums vergrößert, damit es eine optisch detektierbare Größe (wenige μm) erreicht. Das am weitesten verbreitete Arbeitsmedium ist 1-Butanol. CPC, wie sie heute verwendet werden, basieren auf der Kühlung und Nukleation des Arbeitsmediums durch Thermophorese (Bricard u. a. 1976; Sinclair und Hoopes 1975; Stolzenburg und McMurry 1991). Die Messung im CPC erfolgt in mehreren Schritten (vgl. Abbildung 2.15): Als erstes gelangt das Aerosol in den beheizten Sättiger, ein poröses Material, das mit 1-Butanol getränkt ist. Der nun mit Butanoldampf gesättigte Luftstrom wird dann im Kondensator durch Thermophorese abgekühlt. In dem übersättigten Dampf kondensiert das Butanol an den Partikeln als Kondensationskernen aus. Durch die Kontrolle der Temperaturen von Sättiger und Kondensator lässt sich die Tropfenbildung und damit der detektierbare Partikeldurchmesser einstellen. Dieser wird beim CPC als D_{50} und D_{90} bezeichnet, das ist der Durchmesser, bei dem 50% bzw. 90% aller eintretenden Partikel erfasst werden. Die Tropfen werden schließlich per Streulichtmessung gezählt. Bei hohen Konzentrationen kommt es vor, dass zwei Partikel gleichzeitig den Detektor passieren. Dieser Effekt wird *Koinzidenz* genannt und soweit möglich über eine statistische

Korrektur kompensiert. Der Durchfluss durch den CPC wird von einem externen Vakuum erzeugt und mithilfe einer kritischen Blende konstant gehalten.

Verwendung von Primär- und Sekundärstandard Marshall und Sandbach (2007a) unterscheiden, analog zu Regulierung 83 (UNECE 2015), zwischen dem Primärstandard AEM und dem Sekundärstandard CPC. Ein AEM lässt sich durch rückführbare Kalibrierung der Strommessung und der Durchflussmessung direkt auf SI-Einheiten (Ampere, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) zurückführen. Der CPC hingegen lässt sich nur indirekt kalibrieren, indem man ihn mit einem zurückgeführten AEM vergleicht. Eine CPC-Kalibrierung rückführbar auf NIST-Standards (National Institute of Standards and Technology; NMI der USA) ist bei Fletcher u. a. (2009) beschrieben. Da die Kalibrierung eines CPC von einem AEM abgeleitet wird, ist die Messunsicherheit des CPC stets größer als die des AEM.

3 Ermittlung der Messunsicherheit und einheitliche Definition der Partikelanzahl-Kalibrierung für den Bereich PKW-Emissionen

Zielbild einer robusten PN-Kalibrierung Als Zusammenfassung der Ausrichtung der vorliegenden Arbeit soll folgendes Zielbild (Abbildung 3.1) dienen. Zur Reduzierung der Messunsicherheit und Stärkung der Aussagekraft und Vergleichbarkeit müssen vier Themenfelder einbezogen werden: Erstens müssen eindeutig auszulegende rechtliche Bestimmungen vorliegen. Diese Arbeit betrachtet dazu ausschließlich die Regelungen der Europäischen Union. Zweitens müssen für die gemessenen Größen metrologisch rückführbare Standards existieren und angewendet werden. Drittens müssen diese in einer robusten, klar beschriebenen Kalibrierprozedur zusammengeführt sein. Schließlich muss diese universal gestaltet sein und einheitlich auf alle Geräteklassen angewendet werden, die zur Messung von PN im Bereich PKW-Abgasemissionen zum Einsatz kommen. Der Bereich der schweren Nutzfahrzeuge (LKW) bietet noch einmal völlig andere Testbedingungen und soll in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

Die Umsetzung dieses Zielbildes ist – je nach Kalibriergröße und Geräteklasse – unterschiedlich weit gediehen. Die gesetzlichen Regelungen für CPC sind teilweise mehrdeutig (bzgl. Korrekturfaktor) oder unvollständig (bzgl. Aerosol), dafür existiert in Form der ISO 27891 eine klare Kalibrierprozedur. Für die Verdünnung des PMP-Systems gibt es kaum Unklarheiten in der gesetzlichen Definition, die Kalibrierprozedur ist jedoch nicht ISO-standardisiert, lediglich der Stand der Technik ist schriftlich fixiert. Am wenigsten reif ist die Situation bei PN-PEMS: Die rechtliche Beschreibung ist bewusst weit gehalten, um verschiedene Technologien zu ermöglichen. Die Anforderungen an die Kalibrierung stehen zum Teil im Gegensatz zu denen für stationäre Geräte. Im Ergebnis ist die Kalibrierprozedur Hersteller-abhängig und es finden sich bisher keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu dem Thema.

Rückgeführte Standards für wichtige Komponenten des Kalibrieraufbaus, *Referenzzähler*

(zurzeit NPL, Großbritannien und METAS, Schweiz) und *Partikelgröße* (NIST, USA) sind vorhanden, werden aber noch nicht flächendeckend verwendet. Die Komponente *Aerosol-material*, die ebenfalls eine bedeutende Rolle spielt, wurde bisher nicht im Rahmen von Überlegungen zur Rückführbarkeit von PN-Kalibrierungen betrachtet. Somit ist festzustellen, dass noch keine vollständig rückführbare Kalibrierung von PN im Bereich PKW- (ebenso LKW-) Emissionen existiert.

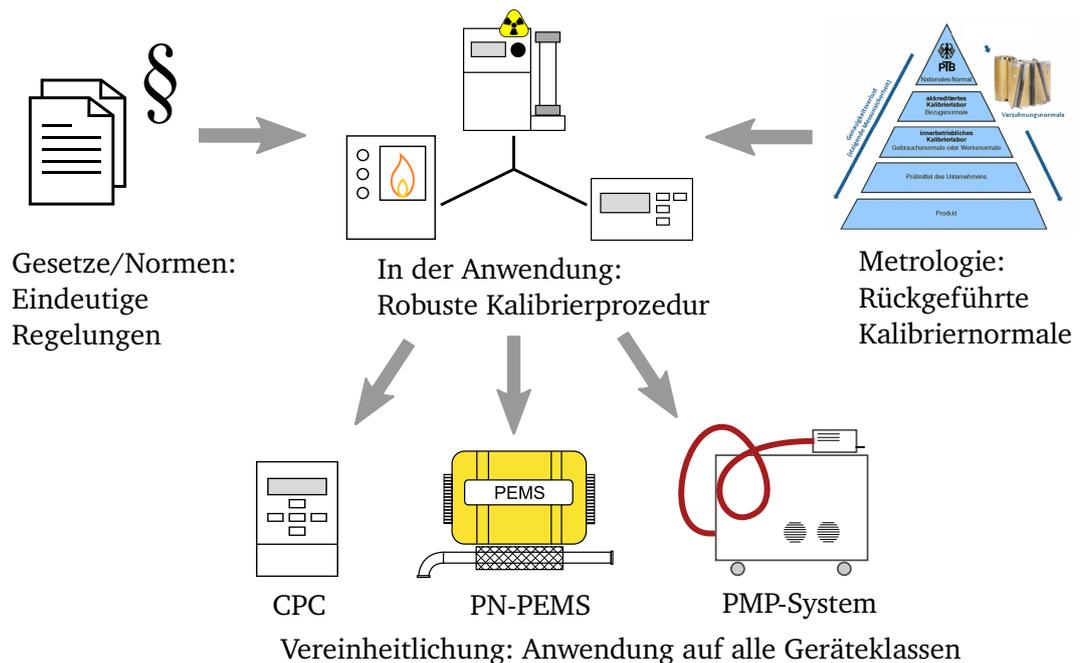


Abbildung 3.1: Zielbild einer robusten, rückgeführten Kalibrierung für PN zur Messung von motorischem Abgas

Im Rahmen dieser Arbeit wird im Kapitel 3 auf die Kalibrierung von CPC und insbesondere ein vergleichbares Aerosol eingegangen, das in einem europäischen Ringvergleich validiert wurde. Anschließend wird in Kapitel 4 eine Methode zur Kalibrierung der Verlustfaktoren von PMP-Systemen vorgestellt und für einen großen Gerätepark statistisch evaluiert. In Kapitel 5 wird auf die Kalibrierung von PN-PEMS eingegangen, grundsätzliche Eigenheiten beleuchtet und die Anwendbarkeit der vorher für stationäre Systeme entwickelten Methoden auf PN-PEMS bestätigt.

3.1 Konzeption des Ringvergleichs zu Ruß-Kalibriereraerosol

Motivation für einen Ringvergleich Für die Kalibrierung stationärer PN-Messtechnik existiert eine klare Gesetzgebung (UNECE 2015) und Normierung durch ISO 27891 (ISO 27891 2015-03), wie in Abschnitt 2.1 dargestellt. Die einzige Auslassung betrifft das Kalibriereraerosol, das weder vom Gesetz noch dem Stand der Technik definiert ist. Jüngere Untersuchungen mit CPCs für die Messung von Motorabgas haben gezeigt, dass das Kalibriereraerosol einen entscheidenden Einfluss auf die gemessene Zähleffizienz hat (B. Giechaskiel, X. Wang u. a. 2009). Dabei führen Rußpartikel aus Funkenentladung (Palas) und Diffusionsflammen (CAST) sowie Silberpartikel zu ähnlichen Zähleffizienzen, während es deutliche Unterschiede zu langkettigen Alkanen oder Schwefelsäuren gibt (Kiwull, Wolf und Niessner 2015). Dies ist bedingt durch die Funktionsweise des CPC, bei dem neben der Größe des Primärpartikels auch das Benetzungsvermögen der Oberfläche – und damit das Material – einen entscheidenden Einfluss auf die Zählung hat (z.B. Barouch Giechaskiel und Alexander Bergmann 2011; Mamakos, Barouch Giechaskiel und Yannis Drossinos 2013; Tuch u. a. 2016; Chen, Ma u. a. 2017; Chen, Zhang u. a. 2017). Die Parameter D_{50} und D_{90} eines CPC sind somit größen- und materialabhängig.

Bei Barouch Giechaskiel und Alexander Bergmann (2011) betrug der Unterschied zwischen Emery Oil und Ruß als Kalibriereraerosol bei 41 nm Durchmesser 6%, während es bei Xiaoliang Wang, Caldow u. a. (2010) 8% - 10% und bei B. Giechaskiel, X. Wang u. a. (2009) 4% - 7% waren. Das Kalibriereraerosol verändert das Messergebnis bei Verwendung des CPC zur Messung von Motorabgas um bis zu 9% (Xiaoliang Wang, Caldow u. a. 2010). Daher ist es dringend notwendig, ein einheitliches Kalibriereraerosol zu definieren.

Im Bereich der CPC-Kalibrierung ist Emery Oil der interne Standard von TSI Inc., des größten Anbieters von CPC. Andere Hersteller und Kalibrieranbieter verwenden außerdem Rußaerosol oder Silberpartikel.

Gleichzeitig wurde mit EURO 6d-TEMP das PEMS Teil der Emissionsmessung. Der PN-Teil des PEMS verlangt ein rußähnliches und temperaturstabiles Aerosol zur Kalibrierung. Dies ist technisch erforderlich, da die Zähleffizienz des Gesamtgerätes mit VPR gemessen wird, und ist so im Gesetz festgelegt. Da sich PEMS und PMP-Messtechnik auf denselben Grenzwert beziehen (EU 2017a), ist es wünschenswert, die Kalibrierung für beide Gerätetypen zu vereinheitlichen. Damit würde sich der Kalibrieraufwand reduzieren und die Vergleichbarkeit der Messungen verbessern.

Rußaerosol ist ein aussichtsreicher Kandidat für ein einheitliches Kalibriereraerosol. Es existiert jedoch keine systematische Untersuchung der Unsicherheit und Varianz von Kalibrierungen mit Rußgeneratoren. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen des PMP ein Ringvergleich vom Autor dieser Arbeit initiiert und federführend betreut, wobei die Datenhoheit aus Gründen der Compliance zu jeder Zeit beim JRC lag.

3.1.1 Forschungsfragen des Ringvergleichs

Der Ringvergleich zu Ruß als Kalibrier aerosol soll in erster Linie die Eignung der kommerziell vorhandenen Rußgeneratoren als Standard für die Kalibrierung von CPCs untersuchen. Der Fokus auf Ruß liegt dabei in der Verfügbarkeit der Generatoren, der Ähnlichkeit zum Motorabgas und den Forderungen der PEMS-Gesetzgebung begründet.

Im Rahmen des European Metrology Research Programme (EMRP) wurde Rußaerosol als temperaturbeständiger Standard untersucht (Andres, Schlatter u. a. 2013). Sowohl mit dem verwendeten Palas- als auch dem miniCAST-Generator mit thermischer Nachbehandlung konnte ein Aerosol erzeugt werden, das bei 400 °C temperaturstabil ist.

Im Fokus dieser Untersuchung liegt die Messunsicherheit verschiedener Laboraufbauten mit Rußgeneratoren bei Kalibrierung eines gemeinsamen Referenz-CPC (crCPC, common reference CPC). Außerdem wurde als Vergleich ein miniCAST zirkuliert. Die Teilnehmer haben die Zähleffizienz des CPC an definierten Punkten gemessen, dabei lag der Fokus auf dem D_{50} (23 nm) und dem D_{90} (41 nm), wie sie in der Gesetzgebung verankert sind. Als zweites Thema wurde die absolute Zähleffizienz sowie die Varianz mit anderen Aerosolen verglichen: Bei zwei Labors kam ein Generator für Silberpartikel zum Einsatz, und in drei Labors wurde zusätzlich mit Emery Oil getestet.

Die dritte Fragestellung betrifft die Linearität von CPCs mit D_{50} bei 23 nm und die gesetzlich vorgeschriebene Methode zur Bewertung der Linearität.

Konzeption des Ringvergleichs Zur Beantwortung der Forschungsfragen wurden ein Referenz-CPC (crCPC) und ein miniCAST Referenzgenerator reihum an die teilnehmenden Labors verteilt. Zur Benutzung der zirkulierten Geräte haben die Teilnehmer eine Anleitung erhalten, die eigenen Geräte wurden nach den Laborrichtlinien genutzt (A. Terres u. a. 2018). Der crCPC wurde am vorhandenen Aufbau mit den verfügbaren Aerosolquellen kalibriert. Die Tests im Detail sind im Folgenden aufgeführt:

Test 1 - crCPC Zähleffizienz Die Zähleffizienz des crCPC wird am hauseigenen Aufbau getestet, sowohl mit den vorhandenen Rußgeneratoren als auch dem Zirkulierten. Die gemessenen Durchmesser sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Neben den gesetzlich festgelegten Größen D_{50} und D_{90} wird die Performance des CPC außerdem an der Untergrenze der Detektionsfähigkeit (10 nm, 15 nm) und bei annähernd 100% Detektion (70 nm, 100 nm) charakterisiert.

Die Kalibrierung erfolgt dabei nach der laborinternen Routine, wobei die Einhaltung von ISO 27891 empfohlen ist. Zum Zeitpunkt des Ringvergleichs war die ISO-Anweisung noch in keinem Labor vollständig umgesetzt. Alle vorgenommenen Korrekturen müssen doku-

Tabelle 3.1: Partikeldurchmesser bei der Zähleffizienzmessung. D_0 und D_∞ beschreiben die minimale bzw. maximale Detektionsgrenze des CPC. Außerdem ist der Durchmesser der zweifach geladenen Partikel aufgeführt, der im Fall eines AEM als Referenz ebenfalls gemessen wird.

Durchmesser	10 nm	15 nm	23 nm	41 nm	70 nm	100 nm
Ziel	D_0	D_0	D_{50}	D_{90}	D_∞	D_∞
Zweifachladung bei			33 nm	59 nm	103 nm	150 nm

mentiert werden, um eine nachträgliche Auswertung zu ermöglichen. Als Vergleichsgerät dient jeweils der Referenzpartikelzähler des Labors, entweder CPC oder Elektrometer.

Test 2 - crCPC Zähleffizienz mit weiteren Aerosolen An demselben Aufbau wie für Test 1 werden zusätzliche Aerosolquellen verwendet: Dies sind Generatoren für Emery Oil sowie für Silberpartikel.

Test 3 - crCPC Linearität Die Linearität des CPC wird in Übereinstimmung mit dem PMP-Protokoll (UNECE 2015) kalibriert. Hierbei liegt das Interesse zum einen auf möglichen Komplikationen bei der Verwendung von Rußaerosol, zum anderen auf der Durchführung der Messung und der anschließenden rechnerischen Bewertung der Linearität.

3.1.2 Zirkulierte Geräte und Laborausrüstung

Referenz-CPC (crCPC) Als Referenz-Zähler wurde ein CPC Modell 3791 der Firma TSI Inc. verwendet. Dieser CPC entspricht den gesetzlichen Anforderungen für PKW-Emissionsmessungen. Es handelt sich also um einen Vollstrom-CPC, der bis mindestens 10000 cm^{-3} im Einzelzählmodus arbeitet. Der D_{50} des crCPC liegt bei 23 nm, der D_{90} bei 41 nm. Das Betriebsmedium Butanol wurde von den Teilnehmern selbst bereitgestellt.

Referenz-CAST Zusammen mit dem CPC wurde ein AVL Particle Generator (APG) der Firma AVL List GmbH zirkuliert. Dieser basiert auf einem miniCAST (Brenner Modell 6203C) der Firma Jing Ltd. Nach dem Brenner ist ein VPR sowie ein Ejektor-Verdünner installiert. Im Ringvergleich wurde das Aerosol stets am Ausgang des Verdünners entnommen. Die nötigen Gase für den Betrieb des APG, N_2 und Propan, wurden von den

Teilnehmern vor Ort gestellt.

Weitere Geräte Neben dem Referenz-CPC wurden zwei weitere CPC zu den Teilnehmern geschickt. Ein CPC Modell 3792E der Firma TSI Inc. mit einem D_{50} bei 10 nm sollte ursprünglich als zweites Referenzgerät dienen. Im Laufe der Kampagne ergaben sich jedoch technische Probleme mit dem Gerät und es musste zur Reparatur zum Hersteller gesendet werden. Daher werden dessen Daten nicht für den Laborvergleich verwendet. In einigen Labors wurde außerdem ein Vorserienmodell eines PMP-konformen CPC der Firma AVL List GmbH getestet. Dort, wo er eingesetzt wurde, hat er die Messungen des Referenz-CPC bestätigt. Aufgrund der kleineren Zahl an Test liegt er jedoch nicht im Fokus der Auswertung.

Teilnehmer des Ringvergleiches Sieben europäische Labore aus verschiedenen Bereichen der PN-Kalibrierung haben im Rahmen des PMP an dem vorgestellten Ringvergleich teilgenommen. Darunter waren: Messgerätehersteller (AVL List GmbH, im Weiteren „AVL“, TSI Inc., im Weiteren „TSI“), Automobilhersteller (VW AG, im Weiteren „VW“, BMW AG, im Weiteren „BMW“), eine Forschungseinrichtung (JRC), ein Kalibrierservice (Ricardo Energy and Environment, Ricardo plc., im Weiteren „Ricardo“) und das Nationale Metrologische Institut (NMI) von Deutschland, die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB). Im Folgenden sollen die Teilnehmer und ihre spezifische Ausstattung näher vorgestellt werden, die in Tabelle 3.2 für die Aerosolgeneratoren und in Tabelle 3.3 für die Anzahl- und Größenreferenzen zusammengefasst ist.

Referenzzähler Es kommen drei Kategorien von Referenzzählern zum Einsatz. Das meistverwendete Gerät ist ein Vollstrom-CPC mit einem D_{50} bei 10 nm, Typ 3772 der Firma TSI Inc. Zwei Labore verwenden ein AEM als Referenz, in beiden Fällen handelt es sich um das Modell 3068B der Firma TSI Inc. An der PTB wird es bei einem Probenfluss von $3\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ betrieben, bei AVL mit $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Am JRC wird ein CPC Modell 3025A (D_{50} : 3 nm) der Firma TSI Inc. verwendet. Dabei handelt es sich als einziges Gerät um einen Teilstrom-CPC, d.h. nur ein Teilstrom des Probenvolumens wird durch die Messzelle geleitet. Aufgrund der nötigen internen Flussteilung, die nicht überprüfbar ist, besitzt dieses Gerät eine größere Messunsicherheit als ein Vollstrom-CPC.

CAST-Varianten Das Prinzip des CAST wurde in den 90er Jahren publiziert (Jing 1999), seitdem wurden mehrere Evolutionen des Brenners vermarktet. Die meisten Labore setzen

Tabelle 3.2: Teilnehmer des Ringvergleichs mit den verwendeten Aerosolgeneratoren. Beim VPR steht *Th* für eine thermische Behandlung der Partikel, *1V* und *2V* stehen für einen primären Verdünner vor der thermischen Behandlung bzw. einen sekundären Verdünner danach. *Ag* bezeichnet einen Generator für Silberpartikel.

Labor	Land	Kategorie	CAST	VPR	Palas	Weitere
TSI	DE	Messtechnik				Emery Oil
JRC	IT	Forschung			DNP3000	Emery Oil, Ag
AVL	AT	Messtechnik	6203C	Th-2V	DNP3000	Emery Oil
PTB	DE	NMI	5203C	1V-Th-2V		Ag
BMW	DE	Automobil	6204C	Th-2V	DNP3000 dig.	
Ricardo	GB	Kalibrierung	6203C	1V-Th-2V		
VW	DE	Automobil	6203C	Th-2V	DNP3000	
Ref.-CAST			6203C	1V-Th-2V		

Tabelle 3.3: Teilnehmer des Ringvergleichs mit den verwendeten Referenzgeräten für Partikelanzahl und Größe und den wichtigsten Betriebsparametern.

Labor	Anz.-Referenz	Ref.-Fluss [l*min ⁻¹]	DMA Sample/Sheath [l*min ⁻¹]	DMA-Betrieb
TSI	CPC 10 nm	3	n.b.	Unterdruck
JRC	CPC <10 nm	1,5	10/1,5	Unterdruck
AVL	AEM	1	15/2,0	Unterdruck
PTB	AEM	3	15/1,5	Überdruck
BMW	CPC 10 nm	1	15/1,5	Überdruck
Ricardo	CPC 10 nm	1	10/1,0	Unterdruck
VW	CPC 10 nm	1	10/1,0	Unterdruck

auf einen miniCAST (Modellnummer mit 6000), der in mindestens zwei Varianten Verwendung findet. An der PTB wird ein anderer CAST-Brenner verwendet, der einen etwa dreifach größeren Abgasstrom erzeugt. An den meisten Geräten wurden Modifikationen vorgenommen, die jedoch nicht die Brennkammer selbst betreffen, z.B. für eine digitale Steuerung der Brenngas- und Verdünnungsluftströme. Generell liegen keine zwei gleichen Geräte vor. Diese Unterschiede setzen sich in der thermischen Nachbehandlung fort.

Thermische Nachbehandlung Bei Einsatz eines CAST ist es erforderlich, eine thermische Nachbehandlung in Kombination mit einer Verdünnung einzusetzen, damit ein temperaturstabiles Aerosol entsteht (siehe Abschnitt 2.9.1). Die Umsetzung ist bei den Teilnehmern jeweils sehr unterschiedlich, jedoch in ausgiebigen Tests erprobt. Die Anordnung ist in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Emery Oil Drei Labore setzen Emery Oil für Vergleichsmessungen ein. Dabei verwendet jeder Teilnehmer sein eigenes Material, das im Folgenden aufgelistet ist:

- TSI : INEOS Durasyn 125
- JRC: Synfluid PAO 4 cSt
- AVL: INEOS Durasyn 164

Die drei Mischungen unterscheiden sich zum Teil deutlich in physikalischen Eigenschaften wie der Viskosität (16,8 - 24,7 cSt bei 40 °C) oder dem Flammpunkt (222 - 250 °C), so dass von einer unterschiedlichen Zusammensetzung ausgegangen werden muss. Bisher gibt es in der Literatur keine Untersuchungen zum Einfluss der Zusammensetzung des Emery Oil. Im Rahmen dieses Ringvergleiches konnten keine Unterschiede festgestellt werden, da andere Unsicherheiten das Ergebnis dominiert haben.

TSI und AVL verwenden einen Electrospray-Generator (vergleiche Abschnitt 2.9.1). Am JRC hingegen wird ein Verdampfungs/Kondensations-Generator benutzt. Dieser ist sehr einfach im Aufbau: Emery Oil in einer wässrigen Lösung wird mit Druckluft vernebelt und anschließend in einem Kondensator zu Tröpfchen kondensiert. Die entstehende Größenverteilung ist dabei deutlich breiter als bei Electrospray. Die breite Größenverteilung erhöht die Unsicherheit des Messverfahrens vor allem wegen der größeren Anzahl mehrfach geladener Partikel. Da am JRC kein AEM verwendet wird, ist dieser Fehler jedoch klein in seiner Auswirkung.

Silber-Generatoren Als weiteres Vergleichsaerosol werden Silberpartikel verwendet. Diese finden hauptsächlich in der Forschung, z.B. im Bereich Atmosphärenpartikel, Verwendung. Außerdem ist Silber als Kalibrierstandard für die PN-Emissionsmessung von

Flugzeugturbinen vorgeschrieben (SAE 2013). An der PTB steht ein Silber-Nukleationsofen zur Verfügung. Dort wird festes Silber verdampft, das durch eine mehrstufige Abkühlung zu runden Partikeln auskondensiert und gesintert wird, um temperaturstabil zu sein. Eine besondere Eigenschaft ist die homogen runde Form der Partikel sowie sehr kleine erreichbare Partikelgrößen (Beschreibung in Andres, Schlatter u. a. 2013).

Ein zweites, einfacheres Prinzip findet am JRC Verwendung. Der dortige Generator besteht aus einem Silberdraht, der elektrisch beheizt und von dem Inertgas N_2 umspült wird. Durch die Erhitzung lösen sich Partikel aus dem Draht, das Inertgas dient gleichzeitig als Trägertgas. Der Betriebsbereich des Generators ist deutlich kleiner (Anzahlmaximum bei ca. 20 nm) als ein Nukleationsofen, außerdem sind die so erzeugten Partikel weniger uniform.

Größenklassierer Zur Größenklassierung wird stets ein DMA, beschrieben in Abschnitt 2.9.2, benutzt. In allen Laboren (Ausnahme: JRC) handelt es sich dabei um einen TSI 3080 Controller mit einem TSI Modell 3081 Long-DMA. Dieses Modell weist einen großen Größenbereich von 3-1000 nm auf, der jedoch, abhängig von dem gewählten Proben- und Schleierluftstrom, nur teilweise genutzt werden kann. Die Elektrode des DMA hat eine negative Polarität, somit sind die abgeschiedenen Partikel ausschließlich positiv geladen. Im Gegensatz dazu kommt an der PTB ein DMA Typ „Hauke“ zum Einsatz, der mit einer positiven Elektrode arbeitet. Entsprechend sind die klassierten Partikel negativ geladen. Dies ist bei der Korrektur von Mehrfachladungen zu berücksichtigen, da es leichte Unterschiede in der Ladungsverteilung zwischen positiven und negativen Ladungen gibt.

3.2 Ergebnisse des Ringvergleiches zu Ruß-Kalibrier aerosol

Auswertung und Korrektur der Ergebnisse Die Auswertung der Messergebnisse konzentriert sich auf zwei Aspekte: Nach einer standardisierten Korrektur folgt eine qualitative Darstellung der Ergebnisse, kategorisiert nach Labor und Aerosolgenerator. In einem zweiten Schritt erfolgt die statistische Bewertung der Varianz zwischen den Laboren in Abhängigkeit vom Aerosol und der Partikelgröße.

Alle Messergebnisse wurden zentral gesammelt und nach einer einheitlichen Prozedur ausgewertet, um die Vergleichbarkeit sicherzustellen. Die Korrektur erfolgte dabei in vier Schritten:

1. Nullkorrektur: Bei Verwendung eines AEM wird das ermittelte Nullniveau vom eigentlichen Messwert abgezogen. Die Nullmessung wurde in den Laboren sehr unterschiedlich gehandhabt: Bei AVL wurde, wie in ISO 27891 empfohlen, eine

alternierende Nullmessung durchgeführt. In den anderen Laboren wurde lediglich eine Nullmessung am Anfang oder Ende der Messreihe vorgenommen. Damit ist die Messunsicherheit bei niedrigen Konzentrationen dort höher.

2. Kalibrierfaktoren: Falls für die Geräte vor Ort ein Kalibrierfaktor vorhanden ist, wird dieser nach Kalibrierzertifikat angewandt. Auf den zirkulierten crCPC wird kein Kalibrierfaktor angewandt.
3. Flusskorrektur: An allen Geräten wird regelmäßig der tatsächliche Probenfluss gemessen. Der Messwert der Geräte vor Ort wird mit der Abweichung von nominellem zu gemessenem Wert korrigiert. Wenn der Kalibrierfaktor (Punkt 2) bereits den Durchfluss mit einschließt, wird keine weitere Korrektur vorgenommen. Der crCPC wird nach PMP-Vorgabe nicht Durchfluss-korrigiert, Abweichungen vom Durchfluss gehen in den Kalibrierwert mit ein.
4. Zweifachladungen: Bei Verwendung eines AEM wird eine Korrektur für Partikel mit zweifacher Ladung durchgeführt. Zur Korrektur wird die Konzentrationsmessung bei dem jeweiligen Durchmesser, an dem doppelte Ladungen auftreten, verwendet. Eine bipolare Ladungsverteilung nach Wiedensohler (1988) wird angenommen. Dreifach geladene Partikel werden nicht korrigiert, weil der Einfluss in jedem Test kleiner als 1% ist. Alle Labore verwenden optimierte Partikelanzahl-Größenverteilungen, um den Anteil der Mehrfachladungen zu minimieren. Die Korrektur der Zweifachladungen lag bei Ruß mit 70 nm Durchmesser im Bereich von 2% - 6% (in-house Generatoren) bzw. bis zu 10% mit dem APG.

3.2.1 Messergebnisse im Detail

Der crCPC wurde zu Beginn und Ende der Kampagne beim Hersteller TSI vermessen (TSI Start/TSI Ende). Am JRC wurde eine zweite Messreihe durchgeführt, die der Autor ohne Kenntnis der vorangegangenen Messungen und des dabei genutzten Aufbaus ausgeführt hat (JRC BMW). In Bild 3.2, das die Kalibrierkurven zeigt, finden sich somit 9 Einträge. Hat ein Labor mehrere Messungen durchgeführt, so ist der Mittelwert angegeben. Die wichtigsten Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

Messungen unter 23 nm: Die Messungen bei 10 nm und 15 nm zeigen, dass die Zähl-effizienz des crCPC unterhalb von 23 nm steil abfällt. Der dort gemessene Mittelwert ist bei allen Aerosolen $\leq 2\%$, der höchste gemessene Wert in einem Labor liegt bei 4%. Die Messungen unterhalb von 23 nm werden daher im Folgenden für den crCPC nicht mehr betrachtet.

Die wichtigsten Partikelgrößen: Der Fokus der Untersuchung liegt auf den regulierten

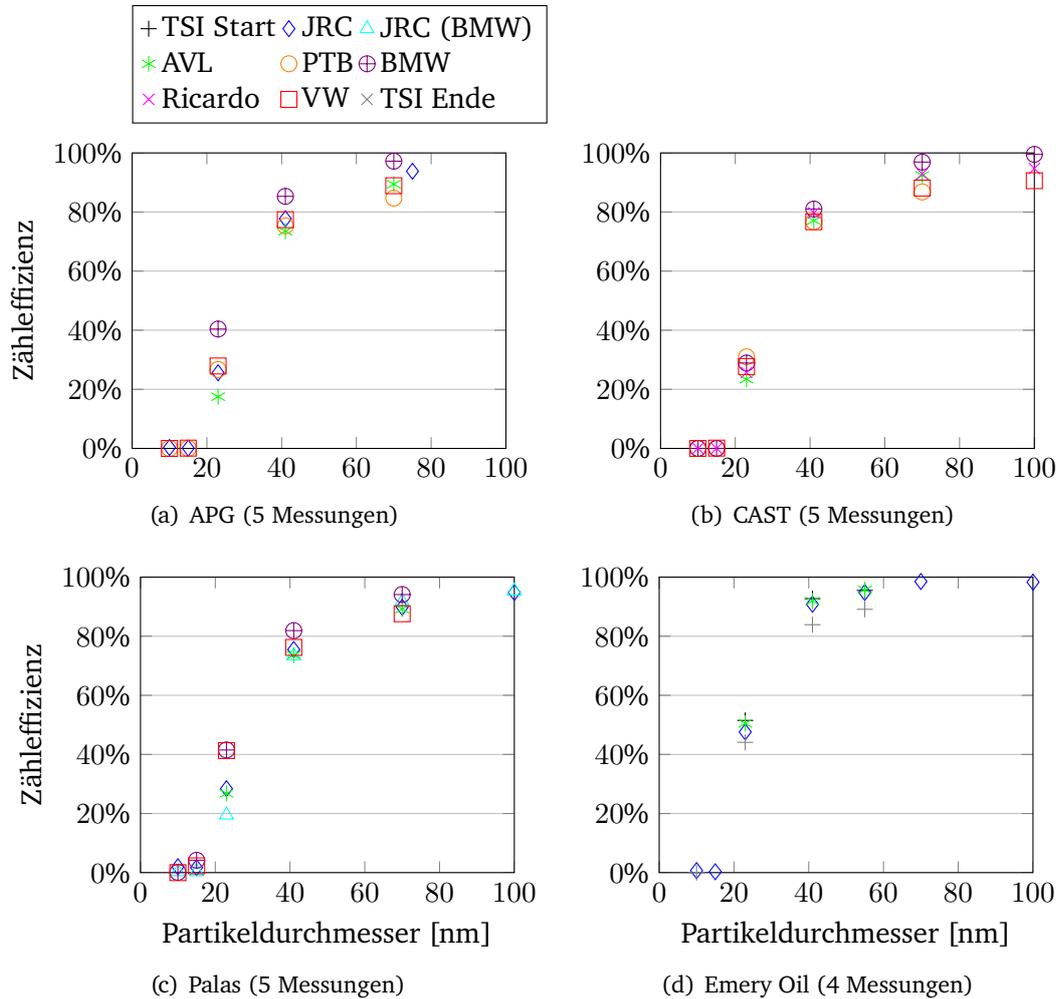


Abbildung 3.2: Alle Kalibrierungen zur Zähleffizienz des crCPC, gruppiert nach Aerosol-generator

Größen 23 nm und 41 nm, gezeigt in Abbildung 3.3. Der crCPC erreicht das gesetzliche Ziel von $50\% \pm 12\%$ im Kalibrierzertifikat der Herstellerkalibrierung mit Emery Oil mit einem Wert von 51% (TSI Start). Die weiteren Messungen mit Emery Oil liegen ebenfalls innerhalb dieses Rahmens. Von den Messungen mit Ruß hingegen sind alle bis auf drei, davon zwei bei BMW und eine bei VW, unterhalb der gesetzlichen Anforderungen. Noch

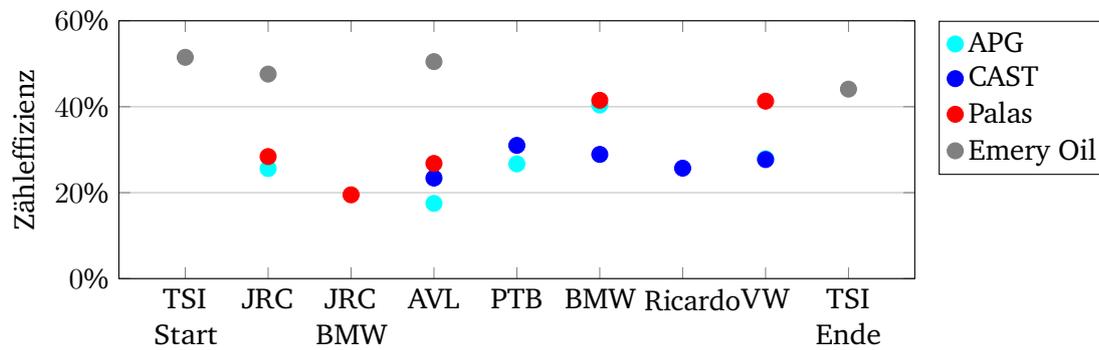
deutlicher ist das Bild bei 41 nm, wo der Gesetzgeber $\geq 90\%$ fordert: Im Herstellerzertifikat (TSI Start) erreicht das Gerät 93%, ähnlich sind die Messungen mit Emery Oil bei AVL und am JRC. Von den Messungen mit Ruß erreicht jedoch keine die gesetzlich geforderte Zähleffizienz.

Chronologischer Trend und Drift: Betrachtet man die Messungen beim Hersteller zu Anfang und zu Ende, fällt auf, dass ein deutlicher Einbruch in der Performance gemessen wurde (vgl. Bild 3.3). Der crCPC fällt von 51% auf 44% bei 23 nm, von 93% auf 84% bei 41 nm und von 95% auf 89% bei 55 nm. Jedoch lässt sich in den Messungen mit Ruß kein chronologischer Trend erkennen. Falls der crCPC einer Varianz oder einem Drift unterworfen war, so ist diese Teil aller nachfolgenden Analysen. Ein Teil des beobachteten Verlusts in der Zähleffizienz ist auf eine Reduktion des Durchflusses zurückzuführen, siehe dazu auch den Abschnitt „Durchflussmessung“ in Kapitel 3.3. Es ist außerdem zu beachten, dass in der Zwischenzeit eine Rekalibrierung der Referenzmesstechnik bei TSI stattfand. Mangels weiterer Nachmessungen bei TSI lässt sich dieses Phänomen nicht weiter eingrenzen.

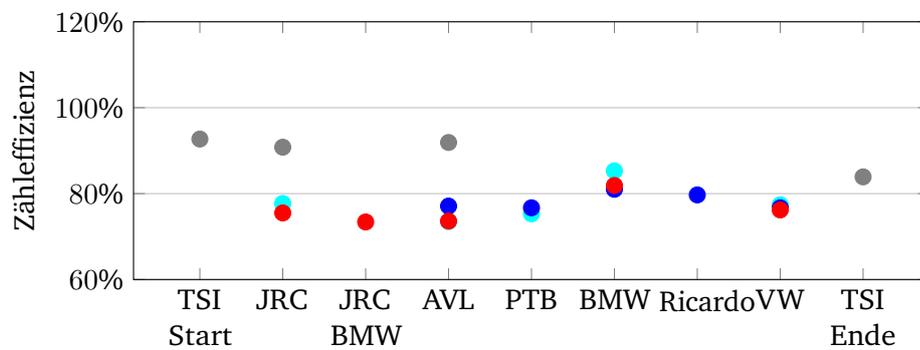
Einfluss des Aerosolgenerators: Die gemittelte Zähleffizienzkurve nach Aerosol ist in Bild 3.4 dargestellt. Auf dem Plateau der Kurve bei 100 nm (Emery Oil: 55 nm) gibt es nur kleine Unterschiede zwischen Rußaerosolen (Mittelwert 92%) und Emery Oil (95%). Bei 70 nm ist der crCPC mit Ruß 2% - 3% unterhalb seiner maximalen Zähleffizienz. Bei 23 nm bzw. 41 nm gab es einen deutlichen Unterschied zwischen Rußaerosolen und Emery Oil, dem Standard des Geräteherstellers. Die Zähleffizienz des crCPC wurde deutlich vom Kalibrieraerosol beeinflusst. Bei 41 nm liegt der Mittelwert der Rußgeneratoren bei 77% gegenüber 90% mit Emery Oil, bei 23 nm sind es 29% zu 48%. Diese Unterschiede liegen in einem ähnlichen Rahmen wie in vorherigen Publikationen berichtet (Kiwull, Wolf und Niessner 2015; Andres, Lüönd u. a. 2014; Mamakos, Barouch Giechaskiel und Yannis Drossinos 2013).

Vergleich der Rußgeneratoren: Im direkten Vergleich der Rußgeneratoren zeigen sich nur kleine Unterschiede, die im Bereich der experimentellen Unsicherheit liegen. Am kleinsten sind die Unterschiede bei 70 nm, hier liegen alle Typen im Mittel (über alle Labore) bei 91%. Bei 41 nm sind beide CAST (APG, Laborgeräte) bei 78% und Palas bei 76%. Die größten Unterschiede finden sich bei 23 nm, dort ist die Zähleffizienz mit APG im Mittel 28%, mit CAST 27% und mit Palas 31%. Es ist festzuhalten, dass Funkenruß- und Diffusionsflammengeneratoren trotz des unterschiedlichen Funktionsprinzips in diesem Vergleich äquivalent sind. Kiwull, Wolf und Niessner (2015) stellen ebenfalls fest, dass zwei getestete Typen von Palas Funkenrußgeneratoren innerhalb einer Standardabweichung vergleichbar mit einem CAST-Generator sind.

Vergleichs-CPC: Der ebenfalls zirkulierte CPC-Prototyp der Firma AVL List GmbH bestätigt die Ergebnisse mit dem Referenzgerät. Der Verlauf der Zähleffizienzkurven ist



(a) 23 nm



(b) 41 nm

Abbildung 3.3: Zähleffizienz des crCPC, gruppiert nach Partikelgröße für (a) 23 nm und (b) 41 nm. Labore in chronologischer Reihenfolge.

sehr ähnlich und die Mittelwerte der verschiedenen Rußgenerator-Typen liegen innerhalb weniger Prozentpunkte voneinander. Emery Oil wurde nur in einem Labor (AVL) gemessen, dort ist die Zähleffizienz bei 23 nm und ca. 50% und bei 41 nm ca. 14% höher als mit den Rußaerosolen. Generell liegen die Messwerte des AVL CPC auf einem höheren Niveau: Die Zähleffizienzkurve ist, unabhängig vom Aerosol, 6% - 10% über der Kurve des crCPC der Firma TSI Inc, bei 23 nm sogar 30%.

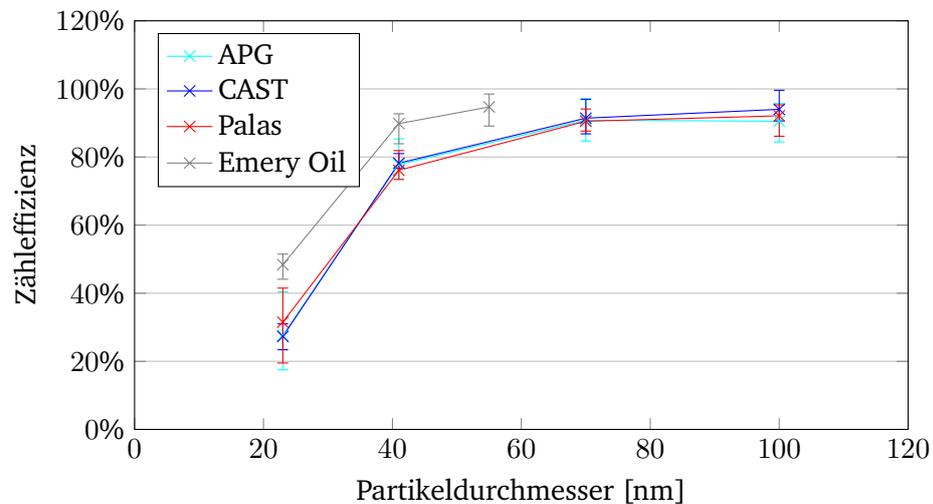


Abbildung 3.4: Kalibrierkurve des crCPC nach Aerosol, über alle Labore gemittelt. Fehlerbalken zeigen min-/max-Werte.

3.2.2 Varianz nach Aerosolgeneratoren

Zur Bewertung der Rußgeneratoren soll in erster Linie die Varianz zwischen den einzelnen Labor-Kalibrierungen betrachtet werden. Hier gibt es deutliche Unterschiede, sowohl abhängig von der Partikelgröße als auch vom Generatortyp. Eine detaillierte Varianzanalyse oder „ANOVA“ nach ISO 5752-2 (ISO 5725 2002-12) wurde durchgeführt, bringt aber aufgrund der Datenlage mit wenigen Einzelmessungen keine zusätzlichen Erkenntnisse. Insbesondere fehlen von einigen Laboren Wiederholmessungen derselben Kalibrierung. Daher wird der Variationskoeffizient (CV, coefficient of variation), das ist die Standardabweichung dividiert durch den Mittelwert der einzelnen Labormessungen, sowie die Bandbreite der Messergebnisse als Maß der Streuung verwendet.

Varianz nach Partikelgröße Die Fehlerbalken mit den Min/Max-Werten in Abbildung 3.4 zeigen bereits, dass das Streuband abnimmt mit zunehmender Partikelgröße. Die Standardabweichung σ zwischen den Laboren ist in Tabelle 3.4 aufgelistet. Nahe dem Plateau der Zähleffizienz bei 70 nm ist das Streuband der Rußaerosole 85% - 97% mit einem Variationskoeffizient zwischen 2,8% und 5,3%, bei Emery Oil ist es 89% - 99% bei CV = 4,2%. Bei 41 nm ist der Variationskoeffizient ähnlich mit 2,5% bis 5,8% bei den Rußaerosolen (Streuband: 73% - 85%) und 4,5% bei Emery Oil (84% - 93%). Im steilen

Tabelle 3.4: Kalibrierung des crCPC. Labor-zu-Labor Variationskoeffizient nach Aerosol-generator bei 23 nm, 41 nm und 70 nm (Emery Oil: 70 nm und 55 nm sind zusammengefasst)

	APG	CAST	Palas	Emery Oil
23 nm	29,8%	10,7%	30,6%	6,9%
41 nm	5,8%	2,5%	4,5%	4,5%
70 nm	5,3%	4,5%	2,8%	4,2%

Bereich der Zähleffizienzkurve bei 23 nm zeigt sich jedoch ein deutlich anderes Bild: Der Variationskoeffizient mit Ruß reicht von 10,7% bis zu 30,6% (Streuband: 17% - 42%), je nach Generator, mit Emery Oil sind es 6,9% (44% - 51%).

Varianz nach Aerosol Vergleicht man die unterschiedlichen Rußgeneratoren, schneiden die CAST der Labore am besten ab. Der Variationskoeffizient liegt hier bei 10,7%, 2,5% und 45% bei 23, 41 und 70 nm. Dies ist insofern bemerkenswert, da es sich um fünf unterschiedliche Geräte handelt. Die Geräte sind jedoch erprobt und die Benutzer im Umgang erfahren.

Verglichen mit den CAST zeigt der zirkulierte APG eine größere Varianz mit einem Variationskoeffizient von 29,8%, 5,8% und 5,3% bei 23, 41 und 70 nm. Er wurde in 6 Laboren genutzt, von denen in 5 auch ein eigener CAST zur Verfügung stand. Die höhere Standardabweichung wird jedoch nicht durch das zusätzliche Labor (JRC) verursacht, dessen Messungen in der Mitte der anderen Labore liegen. Vielmehr wurde klar, dass der APG im Laufe der Kampagne durch Ablagerungen verstopft wurde, was zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung und zu Stabilitätsproblemen führte. Nach Reinigung bei VW war die Geräteleistung (die Partikelgrößenverteilungen der vorgegebenen Betriebspunkte) wieder wie zu Beginn. Die Messungen mit APG bei Ricardo wurden von der Auswertung ausgeschlossen, da dort kein stabiler Betrieb und keine verlässliche Messung mehr möglich war.

Die Varianz des PALAS Funkenrußgenerators liegt mit 30,6%, 4,5% und 2,8% bei 23, 41 und 70 nm zwischen diesen beiden. Bei 41 und 70 nm ist er ähnlich gut wie der CAST. Möglicher Grund für die hohe Streuung bei 23 nm ist die Tatsache, dass es nicht möglich war, eine Größenverteilung mit einem Modus bei 23 nm oder darunter darzustellen. Eine PGV mit Modus kleiner als der klassierte Partikeldurchmesser hilft bei der Reduktion von mehrfach geladenen Partikeln (B. Giechaskiel, X. Wang u. a. 2009). Der kleinste in einem Versuch erreichte Modus lag bei 30 nm (BMW).

In drei Laboren wurde Emery Oil verwendet, allerdings werden die Messungen bei TSI zu Start und Ende des Ringvergleiches aufgrund der langen Zeitspanne als unabhängige Versuche betrachtet. So erklärt sich die Zahl von 4 Messungen. Diese waren konsistent mit einem Variationskoeffizient von 6,9%, 4,5% und 4,2% bei 23/41/55 nm. Dabei ist die letzte Messung „TSI Ende“ deutlich niedriger als die Vorangegangenen. Führt man eine Korrektur des (gesunkenen) Durchflusses vor, so ist der Unterschied noch 2% bei 55 nm, jedoch deutlich größer bei 23 und 41 nm. Dies ist ein Anzeichen für einen Drift oder eine Fehlfunktion des Referenz-CPC, eine andere mögliche Ursache ist z.B. die Neukalibrierung der TSI-Referenzgeräte zwischen den beiden Messungen. Aufgrund der wenigen Messungen und des unklaren Verhaltens bei der Rückmessung sollen die Werte mit Emery Oil nur als Orientierung dienen, können aber nicht direkt mit den Rußmessungen verglichen werden. Blendet man die Rückmessung aus, ist die Varianz von Emery Oil die kleinste im gesamten Feld, man betrachtet jedoch nur drei Messwerte.

3.2.3 Statistische Bewertung von Ausreißern

Um die Plausibilität der Messungen zu verifizieren, erfolgt eine Untersuchung der erfassten Daten auf statistische Ausreißer. Dies geschieht für jeden Datensatz aus einer Partikelgröße und einem Aerosol (z.B. 23 nm/CAST).

In einem Datensatz sind nur sehr wenige Messpunkte (3-6) enthalten. Für diese Art von Daten bietet sich der modifizierte Z-Score an, der gegenüber dem normalen Z-Score robuster ist, da extreme Werte einen geringen Einfluss haben. Zudem ist der Score nicht durch die Größe des Datensatzes n beschränkt (NIST/SEMATECH 2003). Der jeweilige modifizierte Z-Score M_i berechnet sich nach Formel 3.1. Nach Iglewicz und Hoaglin (1993) sollte ein modifizierter Z-Score größer als $\pm 3,5$ als Ausreißer markiert und gründlicher untersucht werden.

$$M_i = \frac{0,6745(x_i - \tilde{x})}{MAD} \quad (3.1)$$

Dabei ist \tilde{x} der Median und MAD die mittlere absolute Abweichung (Median Absolute Deviation) des Datensatzes, die ein robustes Streuungsmaß darstellt. Sie wird berechnet nach Formel 3.2. In Worten ist die MAD der Median der absoluten Abweichungen vom Median in einem Datensatz.

$$MAD = \text{median}(|x_i - \tilde{x}|) \quad (3.2)$$

Tabelle 3.5 gibt eine Übersicht über die berechneten MAD. Die Aerosole befinden sich auf einem sehr ähnlichen Level, ebenso ist kein Einfluss des Partikeldurchmessers erkennbar. Die MAD liegt meist um 2 Prozentpunkte, mit einer Ausnahme bei 23 nm/Palas: Der

Tabelle 3.5: Kalibrierung des crCPC. Mittlere absolute Abweichung (MAD) nach Aerosol und Partikeldurchmesser in Prozentpunkten.

d	APG	CAST	Palas	Emery Oil
23 nm	1,2	1,9	8,9	2,0
41 nm	2,1	0,3	1,9	0,9
70 nm	4,5	4,3	2,0	1,5

Wert von 8,9 zeigt die große Streuung des Datensatzes. Außerdem sollte man beachten, dass die MAD bei 23 nm in einer ähnlichen Größenordnung (in Prozentpunkten) liegt wie bei 41/70 nm, damit ist die relative Abweichung jedoch doppelt so hoch wie bei diesen Größen.

Die modifizierten Z-Scores sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Für den APG liegen die Messungen von AVL und BMW bei 23 nm mit -5,0 bzw. 7,5 außerhalb der genannten Grenzen. Bei 23 nm ist allgemein eine große Streuung festzustellen, da hier der steile Teil der Zähleffizienzkurve liegt. Es liegen von den Laboren keine Hinweise auf technische Schwierigkeiten vor, daher sind die Messungen also nicht als Ausreißer im Sinne von Messfehlern zu sehen.

Bei den CAST-Messungen liegen zwei auffällige Werte bei 41 nm vor: Ricardo (5,0) und BMW (7,7). Der Score ist hier durch die außerordentlich kleine MAD von 0,3 verzerrt. Die beiden Messungen liegen lediglich 2 bzw. 3 Prozentpunkte oberhalb des Mittelwertes, daher sind diese nicht als Ausreißer zu werten.

Bei den Messungen mit Palas wird mit dieser Methode kein Ausreißer hervorgehoben.

Bei Emery Oil ist die TSI Ende-Messung bei 41 nm ein möglicher Ausreißer (-5,3), und auch der Wert bei 70 nm ist niedrig (-2,8). Dies bestätigt die bereits erwähnte Beobachtung, dass die TSI-Rückmessung durch niedrige Werte auffällt und hier ein Geräte-Fehler oder eine Veränderung des Kalibrieraufbaus vorliegen könnte.

3.2.4 Einordnung der ermittelten Varianz

Die Varianz innerhalb eines Labors dient als Maß für die Reproduzierbarkeit der Kalibrierung an demselben Aufbau. Hierzu wurden bei BMW (41 nm + 70 nm, je 4x), AVL (50 nm, 2x) und Ricardo (70 nm, 2x), jeweils mit CAST, Wiederholmessungen durchgeführt. Dabei lag der Variationskoeffizient zwischen 0,3% und 0,9%. Bei 23 nm (BMW, AVL) wurden Werte zwischen 0,9% und 6,3% erreicht. Wiederholmessungen mit den anderen Aerosolgeneratoren liegen in derselben Größenordnung.

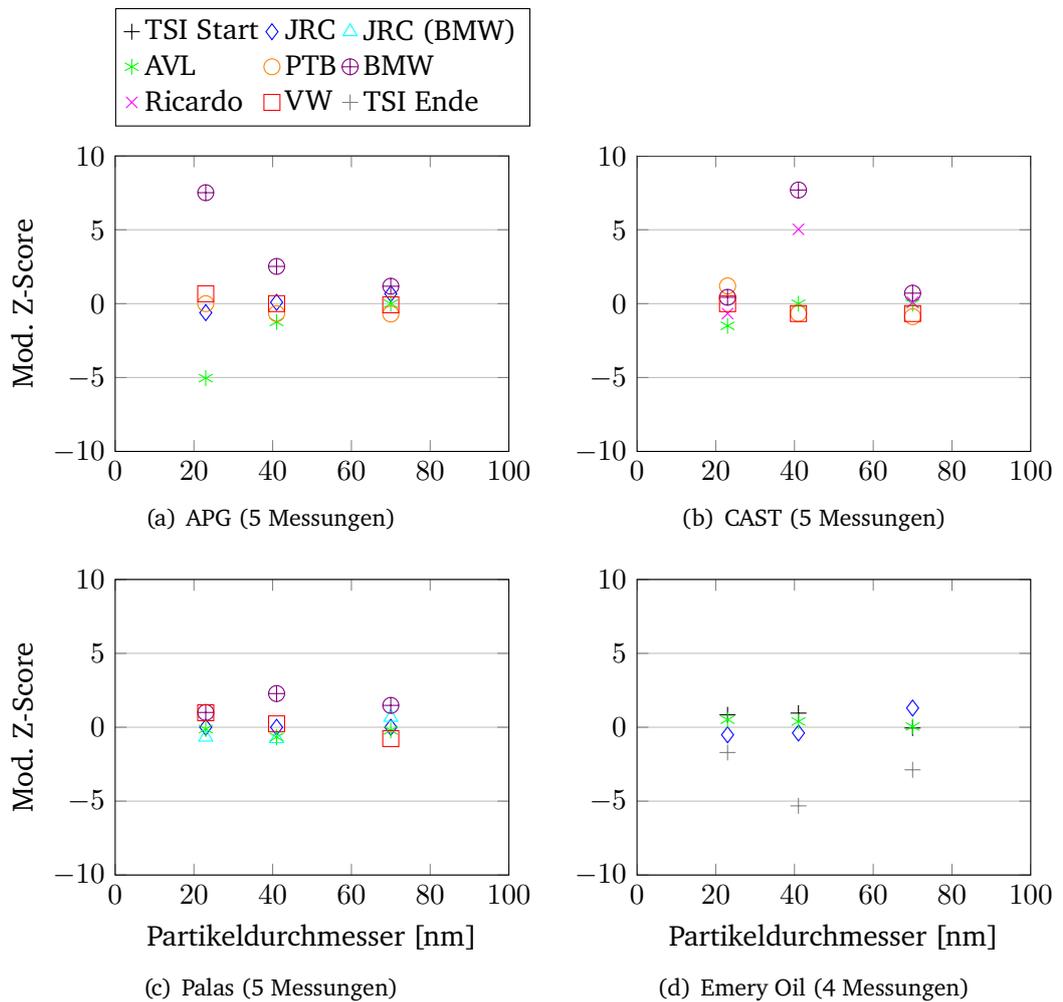


Abbildung 3.5: Kalibrierungen des crCPC, Analyse auf Ausreißer: Modifizierter Z-Score bei 23, 41 und 70 nm, gruppiert nach Aerosol.

Die beobachtete Varianz zwischen den Laboren bei 41 nm und 70 nm liegt zwischen 2% und 5% und ist ähnlich für alle verwendeten Aerosole. Das Streuband der Messungen ist 4 bis 10 Prozentpunkte breit und lässt sich durch eine Korrektur des Durchflusses auf 3 - 7 reduzieren, wie später gezeigt wird.

Zum Vergleich kann die erste sog. „Key Comparison“ der Referenzgeräte einiger NMIs her-

angezogen werden (Högström u. a. 2014). Hier wurden die Labor-Referenzelektrometer miteinander an einem einzigen Aufbau verglichen. Als Kalibrier aerosol wurden Tropfen von Dioctylsebakat (DOS) verwendet, die ähnlich uniforme Eigenschaften aufweisen wie Emery Oil. Aus den veröffentlichten Daten lässt sich ein Variationskoeffizient von 1,3% - 1,5% bei 50, 80 und 100 nm berechnen. Diese Zahlen geben Aufschluss über die Varianz, die allein von den unterschiedlichen Labor-Referenzen verursacht wird. Sie liegt deutlich oberhalb der Reproduzierbarkeit eines Labors, aber unterhalb der beobachteten Varianz zwischen Labors.

Eine weitere metrologische Studie (Quincey u. a. 2014) vergleicht die Referenz-CPCs (div. Modelle, alle $D_{50} \leq 10$ nm) mehrerer NMIs und Forschungseinrichtungen an einem Aufbau an der Technischen Universität Tampere. Die gezeigten Messwerte mit CAST-Ruß und Partikeln ≥ 41 nm lagen innerhalb von $\pm 7\%$ vom Mittelwert, der Variationskoeffizient wurde nicht veröffentlicht. Die berichtete Bandbreite ist jedoch vergleichbar mit der des Ringvergleichs: CAST-Messungen bei 41 nm lagen innerhalb von $\pm 4\%$ und bei 70 nm innerhalb von $\pm 6\%$. Palas-Messungen lagen innerhalb von $\pm 8\%$ (41 nm) bzw. $\pm 4\%$ (70 nm).

3.2.5 Kalibrierung der Linearität

Neben der Messung der Zähleffizienz wurde auch eine Kalibrierung der Linearität vorgenommen. Die Linearitätsmessung erfolgt nach den Vorgaben der R83 (UNECE 2015). Mindestens fünf gleichmäßig verteilte Punkte wurden über einen Größenbereich von 0-10000 cm^{-3} gemessen, dazu eine Nullmessung. Die Messung mit Ruß wurde bei 70 nm durchgeführt, mit Emery Oil bei 55 nm. Die Korrekturen erfolgen analog zu der Zähleffizienzmessung. In drei Laboren, bei AVL, BMW und TSI, wird ein AEM als Referenz verwendet. Die Nullkorrektur des AEM hat bei niedrigen Konzentrationen einen starken Einfluss auf das Messergebnis.

Zur Auswertung der Linearität wird eine Ausgleichsgerade durch die CPC-Messwerte nach der Formel $y = a * x$ mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erzeugt. Die Gerade verläuft damit zwingend durch den Koordinatenursprung (0,0). Der Kehrwert der Steigung, $1/a$, ist als Faktor KF Teil der Kalibrierung und korrigiert den Zählwert des CPC auf die Referenz. Zur Bewertung der Linearität wird das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnet, das $> 0,97$ sein muss. Zum Vergleich lag R^2 im Ringvergleich zwischen 1,0000 und 0,9997. Zudem wird die relative Abweichung zu der Referenz an jedem Messpunkt außer dem Nullpunkt bestimmt. Diese muss immer kleiner $\pm 10\%$ sein. Dieses Kriterium wird, aufgrund der generell niedrigen Zähleffizienz des CPC bei 70 nm, von allen Messungen mit Ruß außer „JRC Palas“ (siehe Abbildung 3.6) verfehlt.

Zur besseren Bewertung der Linearität im Vergleich mit der Ausgleichsgeraden werden

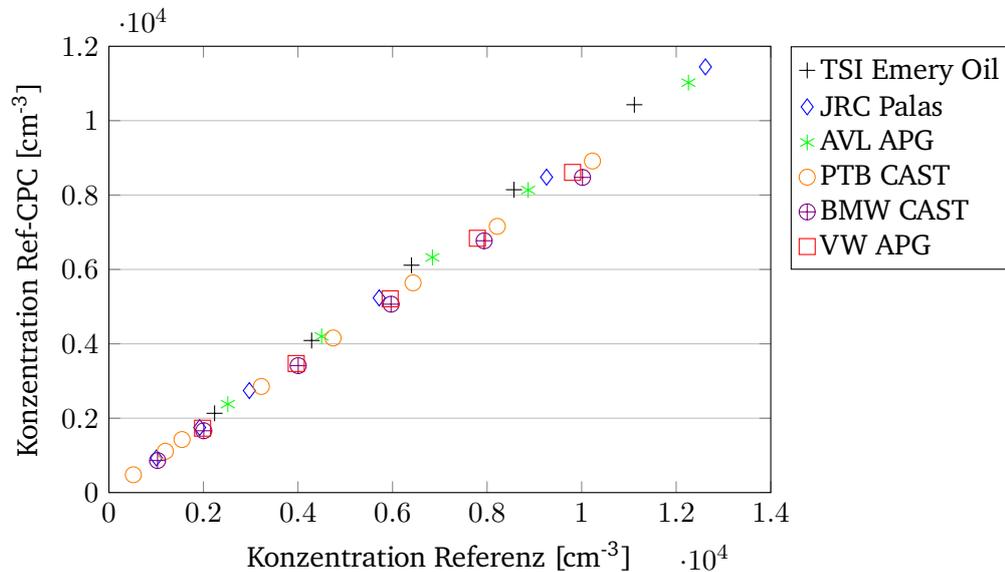


Abbildung 3.6: Kalibrierung der Linearität: crCPC über Labor-Referenz. AVL, PTB, BMW verwenden ein AEM als Referenz, die anderen Labore einen CPC.

die Residuen berechnet (Abbildung 3.7). Die Residuen zeigen, dass der CPC ein hohes Maß an Linearität aufweist. Sie liegen für $>2000 \text{ cm}^{-3}$ innerhalb von $\pm 4\%$, alle Kalibrierungen bis auf eine liegen sogar innerhalb von $\pm 2,5\%$ in diesem Bereich. Der Einfluss der Nullkorrektur bei AEM ist sichtbar, da sich dort ein größerer Fehler bei niedrigen Konzentrationen zeigt. Besonders auffällig ist dies bei der Messung „PTB CAST“. Da das Bestimmtheitsmaß durch die Korrelation bei großen Werten dominiert wird, hat diese Abweichung kaum Einfluss auf R^2 .

3.3 Ursachenanalyse nach Quellen der Unsicherheit

Es gibt viele mögliche Quellen für Unsicherheit in der Kalibrierung, die sich anhand ihres Entstehungsortes kategorisieren lassen. Abbildung 3.8 zeigt einen Fehlerbaum, in dem diese Quellen aufgeschlüsselt wurden. Ein Teil der Unsicherheit lässt sich auf die verwendeten Zähler, Referenzgerät und Prüfling, zurückführen. Dabei spielt vor allem der Probenfluss eine Rolle, bei dem sich Schwankungen direkt auf das Zählergebnis auswirken. Dieser wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Für das Referenzgerät kommt der Kalibrierfaktor hinzu, der das Gerät im Idealfall rückführbar an ein Normal anbindet. Handelt es sich um

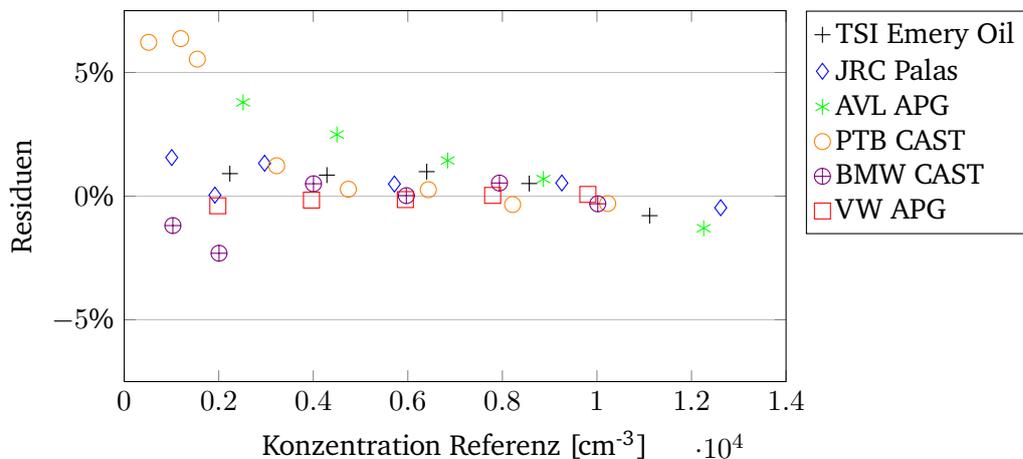


Abbildung 3.7: Kalibrierung der Linearität: Residuen ausgewählter Messungen. AVL, PTB, BMW verwenden ein AEM als Referenz, die anderen einen CPC.

ein AEM, muss außerdem eine Nullkorrektur vorgenommen werden, die in Abschnitt 3.3.5 behandelt wird.

Eine weitere wichtige Quelle der Unsicherheit ist das Prüfaerosol, das zum einen durch die Größenklassierung, zum anderen durch den Aerosolgenerator bestimmt wird. Die tatsächliche Größe der Partikel nach dem DMA und damit der kalibrierte Durchmesser unterliegt einer gewissen Unsicherheit, siehe Abschnitt 3.3.8. Die Eigenschaften der Partikel, bei Propanruß z.B. Morphologie und Zusammensetzung, beeinflussen die Detektionsfähigkeit des CPC und die Ladungswahrscheinlichkeiten. Der Einfluss einiger CAST-Parameter ist in Abschnitt 3.3.7 untersucht. Insbesondere bei Verwendung eines AEM muss das Auftreten von mehrfach geladenen Partikeln korrigiert werden, die von diversen Aerosolparametern beeinflusst werden (siehe Abschnitt 3.3.6).

Schließlich hat auch der Kalibrieraufbau einen Einfluss, der sich hauptsächlich aus Verlusten in den Leitungen und Unterschiede zwischen einzelnen Entnahmestellen für Partikel ergibt.

3.3.1 Systematischer Unterschied zwischen AEM und CPC

Die Teilnehmer verwenden entweder AEM oder CPC als Labor-Referenzgeräte, wie in Abschnitt 41 vorgestellt. Es soll überprüft werden, ob ein systematischer Einfluss des Gerätetyps vorhanden ist. Bei den Messungen mit APG und CAST sind 2 von 5 Laborgeräten ein AEM: Bei AVL und PTB. Zum Vergleich werden die Messungen der AEM-Labore mit dem

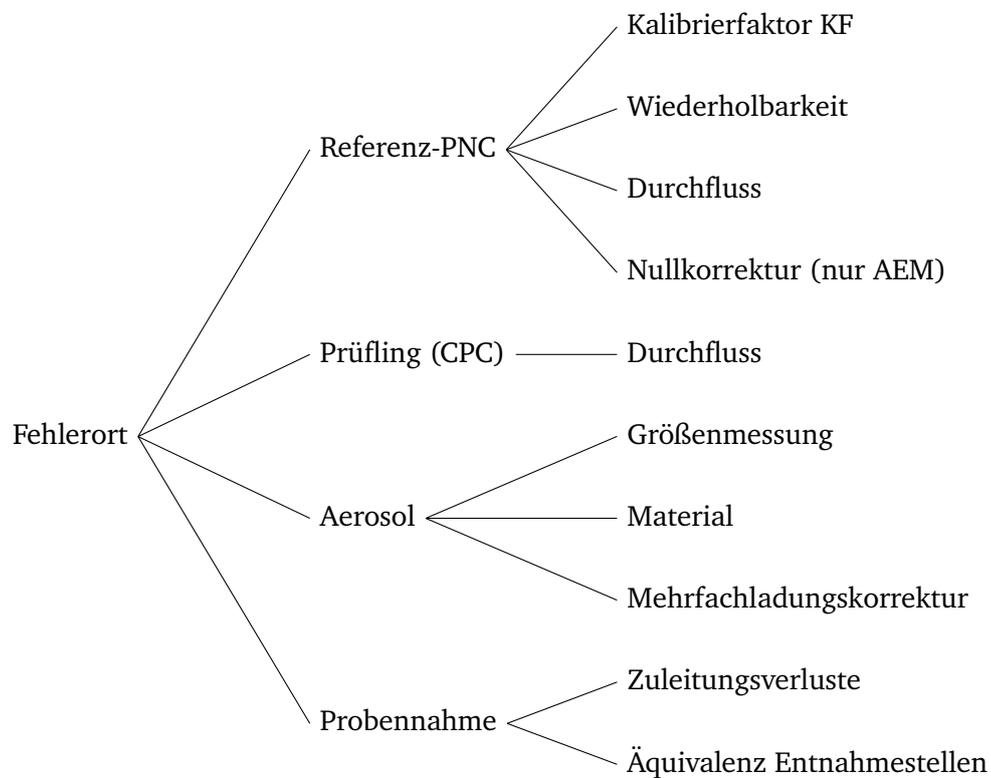


Abbildung 3.8: Schema der Fehlerquellen nach Entstehungsort in der Kalibrierung eines CPC für die Abgasmessung.

Mittelwert aller Labore verglichen, siehe Tabelle 3.6. Dabei wird die Durchfluss-Korrektur für den crCPC angewandt, um einen Einfluss des Durchflussmessgeräts auszuschließen. Der Mittelwert aus AVL und PTB ist jeweils 1% - 2% unter dem Gesamtmittel. Allerdings ist bei 41 nm PTB gleichauf mit dem Mittelwert und AVL misst deutlich weniger, bei 70 nm ist es umgekehrt. Aus dem Ringvergleich ist daher kein klarer Trend ableitbar. Die Referenzgeräte AEM und CPC waren somit in ihrem Mittelwert im Rahmen der Messunsicherheit identisch.

Tabelle 3.6: Vergleich Labor-Referenz AEM gegen CPC: Zähleffizienz des crCPC (mit Durchfluss-Korrektur) gegenüber den AEM-Laborgeräten bei AVL und PTB und dem Mittelwert aller Labore.

	APG	CAST	Palas
41 nm Mittelwert	79,1%	79,7%	77,3%
41 nm AVL	75,5%	77,8%	74,3%
41 nm PTB	79,0%	80,5%	
70 nm Mittelwert	92,3%	93,0%	91,9%
70 nm AVL	91,8%	93,3%	90,1%
70 nm PTB	88,9%	91,0%	

3.3.2 Kalibrierfaktor KF des Referenzgeräts

Der Kalibrierfaktor KF des Referenzgeräts wird bei der jährlichen Wartung ermittelt. Die Unsicherheit des KF und damit der Referenzgeräte-Kalibrierung ist ein wichtiger Unsicherheitsfaktor in der CPC-Kalibrierung. Als Referenzen für die Unsicherheit werden die Kalibrierservices des Schweizer NMI, METAS, und des britischen NMI, NPL, herangezogen. Das METAS gibt für die Kalibrierung mit monodispersen Verbrennungsaerosol im Konzentrationsbereich bis 10000 cm^{-3} eine erweiterte (2σ) Messunsicherheit von $<5\%$ an (METAS 2018). Die erweiterte Messunsicherheit des NPL für einen vergleichbaren Arbeitsbereich wird mit 7% angegeben (NPL 2013). Die einfache Unsicherheit (1σ) beträgt somit $2,5\%$ (METAS) bzw. $3,5\%$ (NPL).

In beiden Laboren wird ein im internationalen Vergleich (Högström u. a. 2014) validiertes AEM als Referenz verwendet. Diese Labore repräsentieren somit die kleinste derzeit verfügbare Unsicherheit. Eine Kalibrierung bei einem anderen Anbieter, z.B. dem Hersteller, muss stets eine höhere Unsicherheit beinhalten. Denn die dortige Referenz ist nur eine Sekundär-Referenz, die mit einem zusätzlichen Fehler an die primäre Referenz eines NMI angebunden ist. Als Beispiel ist Ricardo Energy & Environment mit einer Messunsicherheit von $3,65\%$ für die Kalibrierung von CPC akkreditiert, deren Referenzgerät an das des NPL angebunden ist.

3.3.3 Wiederholbarkeit des Referenzgeräts

Die Wiederholbarkeit der Messung mit dem Referenzgerät ist ein Maß für die zufällige, nicht systematische Streuung, die ebenfalls zur Messunsicherheit beiträgt. Um diese Wiederholbarkeit zu ermitteln, wurde bei BMW ein großer Datensatz von Wiederholungen

Tabelle 3.7: Labor-zu-Labor Varianz der Kalibrierung des crCPC sortiert nach Aerosolgenerator. Vergleich des Variationskoeffizienten ohne (Basis) und mit Flusskorrektur (+FK) des crCPC.

	APG	APG +FK	CAST	CAST +FK	Palas	Palas +FK	Emery Oil	Emery Oil +FK
23 nm	29,8%	28,5%	10,7%	11,9%	30,6%	30,8%	6,9%	5,1%
41 nm	5,8%	4,5%	2,5%	1,9%	4,5%	4,2%	4,5%	2,8%
70 nm	5,3%	4,1%	4,5%	2,8%	2,8%	2,3%	4,2%	3,2%

mern (JRC, VW) ist dieser nicht erkennbar. Jedoch zeigt die Durchflussmessung zwischen Laboren ein inkonsistentes Bild, das nicht auf den Einfluss der Umgebungstemperatur zurückzuführen ist. Sprünge zwischen den Laboren deuten auf einen systematischen Fehler und damit eine Abweichung in der Kalibrierung des Durchflussmessgerätes hin. Der Variationskoeffizient, der in Tabelle 3.4 bereits vorgestellt wurde, wird mit korrigiertem Durchfluss ein zweites Mal berechnet. Die Veränderungen zum Basiswert sind in Tabelle 3.7 gegeben. Bei 23 nm ist kein Trend ersichtlich, hier ist bei zwei Aerosolen eine Verbesserung, bei zwei eine Verschlechterung der Varianz zu beobachten. Wahrscheinlich überwiegen bei der Varianz bei 23 nm andere Faktoren gegenüber dem Durchfluss. Bei 41 nm und 70 nm hingegen findet eine deutliche Verbesserung des Variationskoeffizienten statt – bei allen getesteten Aerosolen.

Für dieses Ergebnis gibt es zwei mögliche Ursachen: Zum einen kann eine Abweichung des Durchflussmessgerätes die Ursache sein. Das Vergleichsgerät vor Ort (CPC/AEM) wurde stets auf den Nominal-Durchfluss korrigiert. Benutzt man denselben Durchflussmesser auch für den crCPC, so kürzt sich ein Fehler bei der Durchflussmessung bei der Berechnung der Zähleffizienz heraus. Zum zweiten ist es möglich, dass der Durchfluss des crCPC größeren Schwankungen unterliegt. Diese können z.B. durch Verschmutzungen der kritischen Düse verursacht werden. Einflüsse der Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck) wurden bei der Berechnung korrigiert. Wahrscheinlich ist eine Kombination dieser beiden Effekte die Ursache der zusätzlichen Varianz. Eine Reduktion im Durchfluss hat zumindest am Ende des Ringvergleichs (Messung TSI Ende) stattgefunden. Die Korrektur des Durchflusses an dieser Stelle bringt den Messwert näher an die Erstmessung bei TSI sowie die Messungen der anderen Labore.

Ein typischer Massendurchflussmesser (z.B. compact meter, Fa. Vögtlin) hat eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ vom Endwert, in Spezial-Ausführung $\pm 1\%$. Bei einem Messbereichs-Endwert von 21 min^{-1} ergibt dies einen Fehler von $\pm 2\%$ (Spezial) oder $\pm 4\%$ (Standard) (Vögtlin

2018). Ein Seifenblasenzähler (z.B. Gilibrator 2, Fa. Sensidyne) für die Volumenstrommessung erreicht eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ vom Messwert (Sensidyne 2008). Beide Gerätearten wurden von den Teilnehmern verwendet.

Um den Einfluss des Durchflussmessgerätes mit den anderen statistischen Größen der Kalibrierung vergleichen zu können, muss die Standardabweichung der Durchflussmessung ermittelt werden. Ohne Kenntnis der Gerätecharakteristik wird davon ausgegangen, dass die Genauigkeit auf dem Fehlerintervall ($\pm 1\% - \pm 4\%$) stetig gleichverteilt ist. Das bedeutet, dass jede Abweichung vom Erwartungswert gleich wahrscheinlich ist. Somit wird die Standardabweichung σ_{GV} mit der unteren Grenze a und der oberen Grenze b nach Gleichung 3.3 berechnet (MMStat 2018).

$$\sigma_{GV} = \frac{b - a}{2\sqrt{3}} \quad (3.3)$$

Daraus ergibt sich für die Volumenstrommessgerät eine Standardabweichung von 0,6% und für das Massenstrommessgerät von 1,2% bzw. 2,3%.

3.3.5 Elektrometer-Nullkorrektur

Ein AEM, das auf der Basis einer Strommessung arbeitet, hat kein absolutes Nullniveau. Daher muss regelmäßig eine Messung des Null-Stromes durchgeführt und der Messwert mit diesem Null-Offset korrigiert werden. Nach ISO 27891 (ISO 27891 2015-03) soll die Nullmessung alternierend, also im Wechsel mit einem Messpunkt, durchgeführt werden. Die Nullkorrektur ergibt sich aus dem Mittelwert der vorhergehenden und der nachfolgenden Nullmessung.

Ein typisches AEM (3068B, Fa. TSI Inc.) ist mit einem Drift von $\leq \pm 2 \text{ fA}$ über 24h zertifiziert. Bei einem Probenfluss von $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ entspricht dies einer Konzentration von $\pm 750 \text{ cm}^{-3}$ über 24 h. Da der Nulldrift absolut ist, wird der relative Fehler höher, wenn der Messwert klein ist. Als Mindestkonzentration wird die dreifache Standardabweichung einer Nullmessung (30 s) empfohlen (ISO 27891 2015-03). Zur Beurteilung der Nulldrift wurde eine Messreihe von AVL aus dem Ringvergleich ausgewertet (Abbildung 3.10). Über den Zeitraum von 6 h liegt ein Drift von etwa -125 cm^{-3} vor. Dieser Wert liegt unter dem angegebenen Maximalwert von $\pm 750 \text{ cm}^{-3}$ pro 24 h, was (bei linearem Drift) $187,5 \text{ cm}^{-3}$ innerhalb von 6 h entspräche. Kalibriermessungen mit AEM fanden in der Regel bei $\geq 5000 \text{ cm}^{-3}$ statt, Ausnahmen bilden die sehr kleinen Größen 10 nm und 15 nm. Der Fehler durch Nulldrift liegt bei einer Konzentration von 5000 cm^{-3} bei 2,5%, wenn nur eine Nullmessung zu Beginn (oder Ende) der Kalibrierung für einen ganzen Tag verwendet wird. Bei einer Gleichverteilung der Unsicherheit ergibt dies einen Beitrag von 0,7%.

Auch bei einer alternierenden Nullmessung ist, bedingt durch elektrisches Rauschen, ein gewisser Messfehler zu erwarten. Zur Bewertung des Fehlers wurden alternierende Nullmessungen über einen Zeitraum von 30 min ausgewertet. Bei diesen 2*9 Messungen war kein zeitlicher Trend offensichtlich, die Nullkorrektur (Mittelwert aus der jeweils vorausgehenden und nachfolgenden Nullmessung) hatte jedoch eine Streuung mit einer Standardabweichung von 20 cm^{-3} . Bei einem Konzentrationsniveau von 5000 cm^{-3} entspricht diese Streuung 0,4%.

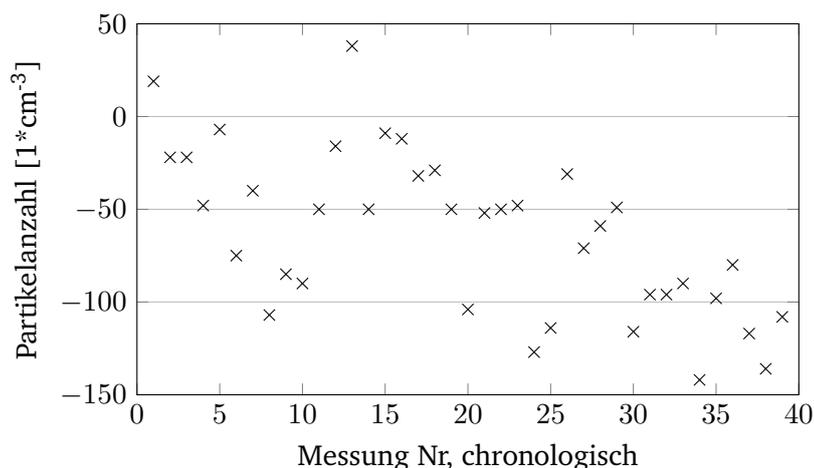


Abbildung 3.10: Verlauf regelmäßiger Nullmessungen, gemessen bei AVL über einen Zeitraum von 6 h im Rahmen des Ringvergleiches. Nullstrom umgewandelt in Partikel pro Kubikzentimeter.

3.3.6 Korrektur von Mehrfachladungen

Mehrfach geladene Partikel sind eine wichtige Quelle der Messunsicherheit bei einer Kalibrierung. Die bekannten Rußgeneratoren produzieren breite Größenverteilungen. Bei Verwendung eines DMA mit Neutralisator werden daher immer größere Partikel als die Gewünschten mit doppelter oder sogar dreifacher Ladung auftreten. Mit steigendem Partikeldurchmesser nimmt die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachladungen zu. Nach der Ladungsverteilung nach Wiedensohler (1988) sind bei 23 nm sehr geringe Mengen doppelt geladener Partikel bei 33 nm möglich, bei 15 nm gibt es praktisch keine Mehrfachladungen. Ab 70 nm sollte außerdem das Bestehen von Dreifachladungen überprüft werden. Die Partikelgrößen der Mehrfachladungen bei gegebener Zielgröße und deren Anteil sind

Tabelle 3.8: Partikeldurchmesser, bei dem zweifach und dreifach geladene Partikel zu einer gegebenen Zielgröße auftreten. Anteil der mehrfach geladenen Partikel bei der jeweiligen Größe nach Wiedensohler (1988).

Zielgröße	d 2x Geladene	Anteil 2x Geladene	d 3x Geladene	Anteil 3x Geladene
15 nm	21,4 nm	0,17%		
23 nm	32,9 nm	1,12%		
41 nm	59,2 nm	5,71%	73,9 nm	0,16%
70 nm	103,1 nm	15,54%	130,7 nm	2,25%
100 nm	150,7 nm	25,88%	194,7 nm	7,02%

in Tabelle 3.8 aufgelistet. Man minimiert das Problem der Mehrfachladungen, indem ein Aerosol verwendet wird, das bei dem Durchmesser der Zweifachladungen (z.B. 59,2 nm) eine deutlich niedrigere Konzentration aufweist als bei dem Zieldurchmesser (hier 41 nm). Die mehrfach geladenen Partikel können zwei Arten von Fehlern verursachen: Zum einen ist die gemessene Zähleffizienz bei der Kalibrierung des D_{50} zu hoch. Die größeren Partikel verfälschen die Zählung des CPC, da für sie eine höhere Zähleffizienz gilt. Zum anderen zählt ein AEM als Referenzgerät ein zweifach geladenes Partikel doppelt, der Zählwert des AEM ist also zu hoch.

Der erste Fehler (für $D_{50}=23$ nm) tritt nur bei sehr ungeeigneten Größenverteilungen (Modus $\gg 23$ nm) auf, da der Anteil der Mehrfachladungen aus der Ladungsverteilung klein ist. Vergleicht man also zwei CPCs miteinander, sind Mehrfachladungen i.d.R. ein vernachlässigbares Problem. Verwendet man aber ein AEM, sind sie eine Fehlerquelle die unbedingt beachtet werden muss.

Um die Größenordnung dieser Korrektur zu beurteilen, werden die Messungen von AVL und PTB betrachtet, die ein AEM verwenden. Dazu wird ein Ladungs-Korrekturfaktor bestimmt, der mit dem gemessenen Zählwert des AEM multipliziert wird und das Überschätzen des AEM aufgrund von Mehrfachladungen ausgleicht. Ein Faktor von 1 bedeutet, dass keine Korrektur stattfindet, je kleiner die Zahl ist, desto größer fällt die Korrektur aus. Mit dem Labor-CAST und einer Größe von 41 nm liegt der Korrekturfaktor für das AEM bei 0,95 (PTB) bzw. 1,00 (AVL) und bei 70 nm liegt er bei 0,94 (PTB) bzw. 0,98 (AVL). An der PTB bei 70 nm führen Mehrfachladungen also zu einer Überschätzung von $1/0,94 = 6,4\%$. Mit dem zirkulierten APG sind die Ladungs-Korrekturfaktoren noch deutlich höher und liegen bei 0,90 (PTB) bzw. 0,93 (AVL) bei einer Größe von 70 nm. Das heißt, bei dem APG ist die Partikelgrößenverteilung weniger optimal eingestellt als bei den eigenen Geräten der Labore.

Ein letzter Punkt betrifft die angenommene Ladungsverteilung, die der Neutralisator erzeugt. Die gewöhnlich angenommene Ladungsverteilung nach Wiedensohler (1988) wurde ermittelt für sphärische Partikel. Bei Ruß jedoch handelt es sich um unregelmäßige Agglomerate. Die von Mamakos (2016) veröffentlichte Methode ermöglicht die Messung der realen Ladungsverteilung im Aerosol mithilfe von zwei DMA. Im Rahmen des Ringvergleichs wurde die reale Ladungsverteilung des APG bei AVL ermittelt. Während es bei ≤ 41 nm keinen signifikanten Einfluss gab, so änderte sich der Korrekturfaktor für den APG bei 70 nm von 0,93 (Literaturwert) auf 0,91 (gemessen) und bei 80 nm von 0,94 auf 0,93. Die Anzahl der mehrfach geladenen Partikel wird mit der Literatur-Ladungsverteilung für CAST-Ruß unterschätzt und somit der Zählwert des AEM überschätzt. Der Unterschied zwischen gemessener und Literatur-Ladungsverteilung liegt hier im Bereich von 1% - 2%.

3.3.7 Einfluss der CAST Rußeigenschaften

Es ist aus der Literatur bekannt, dass ein PMP-konformer CPC bei 23 nm empfindlich auf Materialeigenschaften reagiert (Xiaoliang Wang, Caldow u. a. 2010; Mamakos, Barouch Giechaskiel und Yannis Drossinos 2013; Chen, Zhang u. a. 2017). Die Oberflächenbeschaffenheit des Rußpartikels beeinflusst dessen Benetzungsfähigkeit mit dem Arbeitsmedium (hier Butanol) und damit den Beginn des Kondensationsprozesses im CPC. Mit dem CAST-Rußgenerator lässt sich über die Variation der Brenngasflüsse eine große Bandbreite an Aerosolen erzeugen. Diese unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung, was sich u.a. im Verhältnis von organischem zu elementarem Kohlenstoff (OC/EC) ausdrückt (Mamakos, Khalek u. a. 2013). In drei Laboren wurde der Einfluss des CAST auf die Kalibrierung untersucht. Dabei lag der Fokus auf 23 nm, wo der größte Unterschied zu erwarten ist. In Abbildung 3.11 ist zu sehen, dass die Bandbreite der Zähleffizienz von 18% bis 31% reichte (AVL). Bei AVL wurden zwei Brenner, ein in-house Gerät und der zirkulierte APG, jeweils mit ET und CS verglichen. Der unterschiedliche Brenner, jeweils betrieben mit CS, verursacht einen Unterschied von bis zu 55%. Der Einfluss der thermischen Nachbehandlung war kleiner, er lag bei 11 - 28% mit APG und 21 - 29% mit in-house CAST. Ein Trend zum Einfluss der Konzentration lässt sich nicht erkennen. Am JRC wurden zwei Betriebspunkte des APG verglichen, die keinen Einfluss auf die Kalibrierung hatten. BMW hat 3 Betriebspunkte mit einem Durchmesser des Modus von 20, 35 und 55 nm verglichen. Kein Einfluss der Partikelgrößenverteilung war festzustellen. Dabei wurden diese drei Betriebspunkte mit einem sehr ähnlichen Brennstoff-Luft Verhältnis betrieben. Diese Untersuchungen bestätigen die Literatur zum Einfluss der Rußeigenschaften bei 23 nm. Der Wechsel des Brennermodells hatte einen sehr großen Einfluss (AVL), während eine Verschiebung der Größenverteilung kaum Einfluss hatte (BMW). Ebenso war ein großer Einfluss der thermischen Nachbehandlung zu beobachten. Mamakos, Khalek u. a.

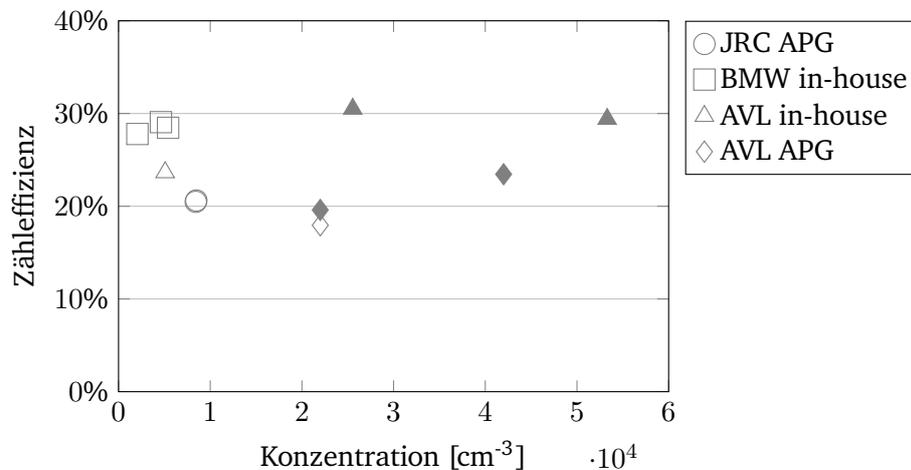


Abbildung 3.11: Vergleich diverser CAST-Betriebspunkte bei 23 nm. Leere Symbole stehen für eine thermische Behandlung mit Evaporation Tube, gefüllte Symbole mit Catalytic Stripper.

(2013) beschreiben einen ähnlichen Einfluss des CAST Brennstoff-Luft Verhältnisses auf die Kalibrierung eines TSI 3790 CPC (vergleichbar mit dem crCPC des Ringvergleichs) bei Verwendung eines CS. Der Unterschied in der Zähleffizienz war am größten bei 25 nm, wo er bei ca. 25% lag, und verringerte sich mit steigendem Durchmesser. Dabei haben Betriebspunkte mit einem niedrigen Kraftstoff-Luft-Verhältnis die jeweils niedrigste Zähleffizienz produziert. Bei 41 nm wurde noch eine Bandbreite von ca. 9% zwischen den CAST-Betriebspunkten gemessen, ab 50 nm war kein Einfluss mehr erkennbar. Eine Bandbreite von 9% ergibt unter Annahme einer Gleichverteilung eine Unsicherheit von 2,6% bei 41 nm, eine Bandbreite von 25% bei 23 nm eine Unsicherheit von 7,2%. Mit der maximalen im Ringvergleich beobachteten Bandbreite (55%) ergibt sich eine Unsicherheit von 15,9%.

3.3.8 Einfluss der Partikelgröße bzw. des DMA

Der CPC mit D_{50} bei 23 nm reagiert um diesen Punkt empfindlich auf Größenänderungen des Aerosols. In den Messungen von Mamakos, Barouch Giechaskiel und Yannis Drossinos (2013) bewirkt ein Unterschied von 2 nm in der Partikelgröße eine Veränderung der Zähleffizienz von bis zu 8 Prozentpunkten mit Emery Oil und Palas-Ruß. Daher müssen mögliche Unsicherheiten der Größenklassierung bei der Kalibrierung des D_{50} betrachtet

werden. Bei einer Zähleffizienz von 50% liegt der Unterschied also bei 16% bzw. 8% pro nm.

Kinney und David Y.H. Pui (1991) gibt eine berechnete Unsicherheit der Partikelgröße im DMA bei 100 nm von $\pm 3\%$ an. Nach ISO 27891 werden DMA bei mindestens 80 nm kalibriert, darunter wird nur die physikalische Berechnungsformel angewendet. Bei BMW haben Vergleichsmessungen von zwei DMA der Hersteller Grimm und TSI einen Größenunterschied von 3% bei 30 nm gezeigt, bei 50 nm und 100 nm war kein Unterschied messbar. Ein praktischer Versuch bei AVL im Rahmen des Ringvergleichs hat einen durchschnittlichen Unterschied in der Zähleffizienz des CPC von 9% (bzw. 5 Prozentpunkten) bei 23 nm bei Austausch des DMA gegen ein baugleiches Modell ergeben (gemessen mit Emery Oil). Bei Partikeln ≥ 41 nm war kein Einfluss des DMA mehr sichtbar. Ein vergleichbarer Versuch bei BMW hat einen Unterschied von 5% bei 23 nm gezeigt.

Zur Überprüfung sind im Handel rückgeführte Partikel aus PSL (Polystyrol-Latex) zur Kalibrierung bei 20 nm, 30 nm und 40 nm erhältlich (z.B. ThermoFisher 2018). Die Größengenauigkeit dieser Partikel ist auch mit ± 1 nm (2,5%-3,3%) angegeben, bei 20 nm sogar ± 2 nm (10%). Es lässt sich nicht abschätzen, welche Methode die genauere ist: den DMA mit 20 nm bzw. 30 nm-Partikeln zu kalibrieren oder bei 100 nm zu kalibrieren und die Funktion bei 23 nm über eine Formel zu extrapolieren (lt. ISO 27891).

Somit liegt die Größenunsicherheit des DMA bei 23 nm bei mindestens $\pm 0,7$ nm (3%), eher ± 1 nm. Diese Streuung in der Partikelgröße führte bei Kalibrierung eines PMP-kompatiblen CPC in Versuchen zu einem Streuband von 5-9% für den D_{50} . Nimmt man eine gleichverteilte Unsicherheit an, ergibt sich daraus eine Unsicherheit von 1,4%-2,6% bei 23 nm. Leider gibt es in der Literatur bisher keine systematischen Untersuchungen zur Streuung von DMA im betrachteten Größenbereich. Bei ≥ 41 nm ist der Einfluss des DMA vernachlässigbar, die Sensitivität des CPC auf eine Größenänderung von 1 nm liegt im Bereich der Messunsicherheit.

3.3.9 Einfluss der Probennahme

Die Aerosolzuführung des Kalibrieraufbaus kann besonders an zwei Stellen das Kalibrierergebnis verfälschen: Durch unterschiedlich große Verluste in den Zuleitungen zu den PNCs und durch ungleiche Flussteilung an den Entnahmestellen des Aerosolverteilers. Dieser ist im einfachsten Fall ein Y-Stück, es kann sich aber auch um ein Mischvolumen handeln, von dem mehrere Ausgänge abgehen.

Die Partikelverluste in der Zuleitung werden von den Mechanismen Diffusion und Thermophorese bestimmt, die im Kapitel 2.8 beschrieben sind. Verluste durch Thermophorese entstehen bei einer Temperaturdifferenz zwischen Aerosol und Leitung. Zum Zeitpunkt der Flussteilung, nach einem DMA, hat das Aerosol die Umgebungstemperatur angenommen,

damit fallen Verluste durch Thermophorese weg. Eine weitere mögliche Verlustquelle ist elektrostatische Anziehung der geladenen Partikel. Um diese zu eliminieren ist es gängige Praxis, ausschließlich elektrisch leitfähige Aerosolleitungen zu verwenden – entweder Rohre aus Edelstahl oder spezielle, leitfähige Schläuche. Somit verbleibt Diffusion als Verlustmechanismus, der durch Gleichung 2.5 und 2.6 (laminarer Fall) sowie Gleichung 2.8 (turbulenter Fall) für ein Rohr mit rundem Querschnitt beschrieben ist. Daraus ergibt sich, dass die Diffusionsverluste von Leitungslänge und Durchfluss abhängen, jedoch nicht vom Leitungsquerschnitt. Das Verhältnis der Länge L der Zuleitungen muss also genau der Kehrwert des Verhältnisses der Durchflüsse Q von zwei Messgeräten sein, damit sich die Diffusionsverluste ausgleichen (siehe Gleichung 3.4).

$$\text{Diffusionsverluste } D_1 = D_2 \quad \text{wenn} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{L_2}{L_1} \quad (3.4)$$

Zu beachten ist, dass sich der Fluss in beiden Zuleitungen im Bereich laminarer Strömung befinden muss, denn für turbulente Strömungen sind die Verluste deutlich höher und die Beziehung gilt nicht mehr. Der turbulente Grenzbereich (ab $Re \approx 1200$) bei einem Rohr-Innendurchmesser von 5 mm wird bei einem Durchfluss von $4,3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ erreicht. In diesem Fall ist der Leitungsquerschnitt zu erhöhen, um die Strömungsgeschwindigkeit zu senken und eine laminare Strömung zu erreichen.

Zur Berechnung des Fehlereinflusses durch Leitungsverluste wird eine Ungenauigkeit von 10 cm (Länge 0,95 und 1,05 m) in der Leitungslänge zwischen zwei PNCs angenommen. Liegen ein Durchfluss von je $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ und Partikel von 41 nm Durchmesser vor, so bewirkt dies einen Konzentrationsunterschied von 0,12% an den Messgeräten. Bei Partikeln von 23 nm Durchmesser liegt dieser Unterschied bei 0,25%.

Flussteiler Der Einfluss des Flussteilers (engl. splitter bias) ist auf eine unsymmetrische Anströmung der Entnahmestellen zurückzuführen. Die Strömungsverhältnisse am Ort der Entnahmesonde oder Flussteilung können zum Über- oder Unterschätzen der Anzahl großer Partikel führen, wenn diese aufgrund ihrer Massenträgheit nicht der Strömung folgen können (vgl. Hinds 2012, Kapitel 10). Während es kompliziert ist, diesen Einfluss analytisch aus der Geometrie zu bestimmen, so lässt sich der Einfluss des Flussteilers leicht durch einen Kreuztausch messen. Ein Kreuztausch zur Charakterisierung des Flussteilers sollte regelmäßig, z.B. jährlich im Rahmen der Jahreswartung, durchgeführt und dokumentiert werden.

Zur Durchführung des Kreuztausches wird zuerst PNC 1 an Entnahmestelle A (A_1) angeschlossen und PNC 2 an Entnahmestelle B (B_2). Dann wird für diese Konstellation das Verhältnis der Messwerte bestimmt. Im Anschluss tauscht man die Entnahmestellen

der Messgeräte (zu A_2 und B_1) und bestimmt wieder das Verhältnis. Der Einfluss des Flussteilers $\eta_{B/A}$ (Entnahmestelle B gegenüber Entnahmestelle A) lässt sich nun nach Gleichung 3.5 berechnen.

$$\eta_{B/A} = \sqrt{\frac{A_1}{B_2} * \frac{A_2}{B_1}} \quad (3.5)$$

Zur Bewertung des Flussteiler-Einflusses werden die berichteten Werte der Teilnehmer des Ringvergleichs untersucht. Bei insgesamt drei Laboren (AVL, BMW, VW) wurde der Flussteiler charakterisiert. Dabei kam bei BMW ein Aufbau mit einem großen Mischvolumen, aus dem mit mehreren Sonden Aerosol entnommen wird, zum Einsatz, während AVL und VW einen 4-Wege Verteiler der Firma TSI Inc. benutzten. Für insgesamt 11 Messreihen wurde dabei der Einfluss des Flussteilers bestimmt. Bei 8 der 11 Vergleiche war die Abweichung zwischen den Entnahmestellen innerhalb von 0,1% - 0,5%. Dieser Wert liegt im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Kalibrierung (siehe Kapitel 3.2.4), es ist also kein Einfluss des Flussteilers feststellbar. Dies gilt u.a. für alle Untersuchungen an dem BMW-Verteilervolumen. Die Unsicherheit (1σ) der Flussteiler-Bestimmung lag bei 0,4% (Median aller Messungen). Eine detaillierte Unsicherheitsbestimmung des Flussteilers nach ISO 27891 konnte nur für eine Messung durchgeführt werden und ergab ebenfalls einen Wert von 0,4%.

In drei Fällen wurde eine Abweichung zwischen 1,4% und 1,8% berichtet, hier liegt also ein messbarer Unterschied der Entnahmestellen vor. Eine mögliche Erklärung liegt im verwendeten 4-Wege-Teiler: Zur Kalibrierung von zwei Geräten werden zwei der vier Ausgänge verschlossen. Es ist daher möglich, dass bei den Kalibrierungen unterschiedliche Ausgänge verwendet wurden, von denen manche zueinander symmetrisch sind, andere nicht. Eine Flussteiler-Abweichung über 0,5% sollte eine Überprüfung der Aerosolführung nach sich ziehen. In einigen Kalibrierungen bei AVL wurde der Flussteiler-Einfluss für verschiedene Partikelgrößen bestimmt, es war dabei keine Größenabhängigkeit zu beobachten.

3.3.10 Zusammenfassung der Unsicherheitsquellen

Hier werden die beschriebenen Unsicherheitsquellen für eine CPC-Kalibrierung mit Rußaerosol und die assoziierten Unsicherheiten übersichtlich zusammengefasst. Dafür wurde der D_{90} bei 41 nm, siehe Tabelle 3.9 und der D_{50} bei 23 nm, siehe Tabelle 3.10, ausgewählt, da diese Punkte in der EU-Gesetzgebung vorgegeben sind. Die Unsicherheit wird mit einer Standardabweichung (1σ) angegeben, damit sich die Einzelwerte nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung kombinieren lassen. In manchen Fällen ist eine Bandbreite von Unsi-

Tabelle 3.9: Kombination der Messunsicherheiten bei 41 nm für die Kalibrierung eines CPC mit D_{50} von 23 nm. Das Referenzgerät ist ein AEM.

Fehlerort	Komponente	Ursprüngliche Zufallsverteilung	Unsicherheit (1 Standardabw.)
Referenz	Kalibrierung	normal	2,5 (METAS) - 3,5 (NPL)
Referenz	Wiederholbarkeit	normal	1
Referenz	Durchfluss	gleichverteilt	0,6 (VFM) - 2,3 (MFM)
Referenz	Nullkorrektur AEM	normal/gleichv.	0,4 (altern.) - 0,7 (tägl.) ¹
Aerosol	Größenmessung	normal	~0
Aerosol	Material	gleichverteilt	2,6 (Lit.)
Aerosol	Mehrfachladungen	gleichverteilt	~0 ²
Probennahme	Leistungsverluste	gleichverteilt	0,03
Probennahme	Entnahmestellen	normal	0,4
Gesamt			3,8 - 5,0
Konfidenzintervall (k=2)			7,6 - 10,1

¹ Bereits enthalten in "Referenz - Wiederholbarkeit"

² Bei Anwendung von geeigneter Partikelgrößenverteilung und Korrektur

cherheiten angeben, wenn es mehrere Methoden oder Vergleichswerte gibt. In der Übersicht für 41 nm wird die Unsicherheit von zwei Faktoren dominiert: Der Kalibrierung des Referenzgerätes sowie den Materialeigenschaften des Rußgenerators. Es kommt noch ein dritter Faktor hinzu, wenn zur Durchflussmessung ein Massendurchflussmesser mit großer Fehlertoleranz verwendet wird. Alle anderen Faktoren lassen sich durch eine sorgfältige Ausführung (nach ISO 27891) der Kalibrierung auf ein vergleichsweise unbedeutendes Maß reduzieren. Ähnliche Unsicherheiten gelten auch für 70 nm, wo lediglich ein größerer Fehler durch Mehrfachladungen zu erwarten ist. Die im Ringvergleich beobachtete Standardabweichung für die Rußgeneratoren bestätigt die getroffene Abschätzung. Der APG lag mit 5,8% Unsicherheit noch darüber – durch die Unerfahrenheit der Benutzer sind größere Fehler (denkbar bei Aerosol-Material und Mehrfachladungen) aufgetreten. Die CAST-Laborgeräte hingegen hatten nur eine Streuung von 2,5%. Es ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Unsicherheit durch Materialeigenschaften deutlich kleiner ist, da alle Teilnehmer die Betriebspunkte ihrer CAST unter ähnlichen Prämissen optimiert haben (i.e. ideale Größenverteilung, Konzentration, Stabilität). Bei 23 nm stellt sich die Situation anders dar: Der Einfluss des Aerosolmaterials dominiert die gesamte Unsicherheit deutlich. Daneben spielt auch die Größenmessung im DMA eine Rolle für

Tabelle 3.10: Kombination der Messunsicherheiten bei 23 nm für die Kalibrierung eines CPC mit D_{50} von 23 nm. Das Referenzgerät ist ein AEM.

Fehlerort	Komponente	Ursprüngliche Zufallsverteilung	Unsicherheit (1 Standardabw.)
Referenz	Kalibrierung	normal	2,5 (METAS) - 3,5 (NPL)
Referenz	Wiederholbarkeit	normal	1
Referenz	Durchfluss	gleichverteilt	0,6 (VFM) - 2,3 (MFM)
Referenz	Nullkorrektur AEM	normal/gleichv.	0,4 (altern.) - 0,7 (einmal) ¹
Aerosol	Größenmessung	gleichverteilt	1,4 - 2,6
Aerosol	Material	gleichverteilt	7,2 (Lit.) - 15,9 (Ringvgl.)
Aerosol	Mehrfachladungen	gleichverteilt	~0
Probennahme	Leistungsverluste	gleichverteilt	0,07
Probennahme	Entnahmestellen	normal	0,4
Gesamt			7,8 - 16,7
Konfidenzintervall (k=2)			15,7 - 33,4

¹ bereits enthalten in "Referenz - Wiederholbarkeit"

das Messergebnis. Im Ringvergleich liegt die Streuung bei 11% für die CAST, auch hier führt die Optimierung der Labore zu einer Begrenzung des Materialeinflusses. Bei APG und Palas hingegen liegt die Streuung bei 30% bzw. 31% und damit noch oberhalb der pessimistischen Abschätzung.

Aus dieser Zusammenfassung lassen sich Konsequenzen für die Verbesserung der Kalibrierung ableiten. Der Fehler des Referenznormal (hier METAS und NPL) wird mittelfristig erhalten bleiben und bildet somit eine vorläufige „untere Schranke“ der erreichbaren Unsicherheit. Der Einfluss des Durchflussmessers ist ein einfach zu minimierender Fehler, denn es existieren geeignete Messgeräte am Markt. Bei einer Messunsicherheit des Durchflusses von $\leq \pm 1\%$ vom Messwert (entspricht der unteren Abschätzung) ist der Fehler vernachlässigbar. Damit bleibt das Aerosolmaterial als Fehlerquelle und wichtiger Ansatzpunkt für Verbesserungen. Die Bemühungen sollten sich dazu auf eine Standardisierung des Rußmaterials und der erwünschten Größenverteilung für die Kalibrierung konzentrieren. Die Standardisierung bei CAST kann z.B. über die Zusammensetzung der Brenngase erfolgen (z.B. ein bestimmtes Kraftstoff-Luft Verhältnis), oder über eine strenge Definition von thermischer Stabilität (z.B. getestet mit CS oder einem VPR bei hoher Temperatur sowie einem Größenscan). Bei Palas sollten sich die Bemühungen auf das Erreichen kleinerer Partikelgrößen und die sorgfältige Entfernung von Mehrfachladungen

konzentrieren.

Bei 23 nm spielt außerdem die Kalibrierung des DMA eine Rolle. Im Rahmen eines vor-Ort Vergleiches mehrerer Geräte sollte die tatsächliche Streuung von DMA ermittelt werden. Dies ist im Hinblick auf die Kalibrierung von noch kleineren Durchmessern wie 10 nm interessant, denn hier basiert die Messung lediglich auf der physikalischen Berechnung aus den DMA-Parametern. Die Gültigkeit der Kalibrierung bei 80 nm wird für die Zielgröße (z.B. 10 nm) ebenfalls angenommen. Die einzige Möglichkeit der Verifikation besteht im Quervergleich mit weiteren DMA, definierte Partikel dieser Größe sind nicht verfügbar.

3.4 Anforderungen an eine CPC- Kalibrierprozedur auf Basis eines vergleichbaren Aerosols

Es existieren verschiedenste technische Quellen der Messunsicherheit, wie im vorhergehenden Abschnitt 3.3 dargestellt. Diese lassen sich in großen Teilen durch geeignete Prozesse vermeiden. Als Richtlinie sollte dabei ISO 27891 dienen, die den Stand der Technik abbildet. Die verbleibende Unsicherheit lässt sich eingrenzen, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt.

Daneben existieren im Bereich der Abgasmessung konzeptionelle, „menschengemachte“ Quellen der Unsicherheit. Sie übertreffen die technisch Vermeidbaren in ihrer Auswirkung auf die Unsicherheit der CPC-Kalibrierung. Wichtigster Aspekt ist die Nicht-Definition des Kalibrier aerosols. Zur Vermeidung dieser Unsicherheiten sollen Vorschläge einer einheitlichen Definition gemacht werden.

Bestandteile der Prozedur auf Basis eines vereinheitlichten Aerosols Der Stand der Technik zur CPC-Kalibrierung ist in ISO 27891 festgehalten und minimiert die technisch vermeidbare Messunsicherheit. Die Bestimmung des aerodynamischen Partikeldurchmessers ist in einer eigenen Norm, ISO 15900 (ISO 15900 2009-05), beschrieben und sollte ebenso beachtet werden.

Allerdings ist die Aerosolerzeugung nicht genormt und wird von der Anwendung bestimmt. Die Definition eines vergleichbaren Aerosols ist unverzichtbar, um die Unsicherheit der Kalibrierung zu minimieren. Als vergleichbares Aerosol wird in dieser Arbeit Propan- und Funkenruß vorgeschlagen. Dies gründet sich auf vier Aspekte:

1. Das Aerosol besitzt alle nötigen Eigenschaften, um alle existierenden Automotive-PN-Messgeräte zu kalibrieren: Es ist thermisch stabil und kann einen weiten Größen- und Konzentrationsbereich abdecken.
2. Das Aerosol hat reproduzierbare, stabile Eigenschaften.

-
3. Das Aerosol ist ähnlich mit den gemessenen Emissionen aus Benzin- oder Dieselerbrennung und stellt so einen Bezug zum gesetzlichen Grenzwert her.
 4. Die Generatoren sind verbreitet, kommerziell verfügbar und finanziell erschwinglich sowohl in Anschaffung als auch Betrieb.

CAST Propanrußgenerator Der Vorteil des CAST Generators, sein weiter Betriebsbereich, ist gleichzeitig die größte Herausforderung: Ein thermisch stabiles Aerosol mit definierten Eigenschaften soll erzeugt werden.

Moore u. a. (2014) zeigen, dass die Bandbreite der Größenverteilung des miniCAST bei stöchiometrischer Brenngasmischung am größten ist. Zum Verständnis: eine Diffusionsflamme verbrennt, unabhängig von der Brenngasmischung, stets unter Sauerstoffmangel (fett). Gleichzeitig ist der Anteil der organischen Kohlenstoffe (OC) deutlich geringer als bei fetter Brenngasmischung (30% zu 60%-80%). Der OC-Anteil umfasst viele flüchtige (volatile) Komponenten, die bei unterschiedlichen Temperaturen verdampfen (Mamakos, Khalek u. a. 2013). Die Verdampfung führt bei der Kalibrierung von Geräten mit VPR (PEMS, PMP-System) zu Unsicherheiten. Durch die Wahl einer stöchiometrischen oder mageren Brenngasmischung reduziert sich der OC-Anteil im Rohabgas des CAST deutlich. In Kombination mit einer thermischen Nachbehandlung aus Catalytic Stripper, Verdampfer oder Thermodenuder wird so stabiles Aerosol erzeugt. Ein temperaturstabiles CAST-Aerosol bei 30, 50 und 100 nm mit einem Thermodenuder wird z.B. von Andres, Schlatter u. a. (2013) beschrieben.

In Abschnitt 3.3 wurde gezeigt, dass der Betriebspunkt des CAST einen starken Einfluss auf die Kalibrierung bei 23 nm hat. Daher ist eine Definition der Rußeigenschaften nötig, um den Einfluss zu minimieren. Diese Konvention sollte auf ein temperaturstabiles Aerosol aus stöchiometrischer oder magerer Brenngasmischung abzielen. Diese Definition muss auf Basis der Rußeigenschaften erfolgen, eine Festlegung auf konkrete Betriebspunkte, wie im Ringvergleich gezeigt, ist nicht zielführend.

Stabile Eigenschaften bei Partikelgrößen sub-23 nm stellen eine besondere Herausforderung dar. Diese sind im Hinblick auf die mögliche zukünftige Gesetzgebung in der EU interessant. Es werden, z.B. bei Daskalos u. a. (2018), Größenverteilungen mit einem Modus kleiner 10 nm erreicht. Dort ist, wegen des notwendigen fetten Betriebs, ein höherer OC-Anteil vorhanden. Volatile Komponenten wurden durch einen CS entfernt. Die laufende Forschung im Rahmen der Horizon2020-Projekte zu sub-23 nm PN-Emissionsmessung befasst sich u.a. mit temperaturstabilem CAST-Aerosol in diesem Bereich.

Palas Funkenrußgenerator Bei Verwendung eines Palas sind insbesondere die starke elektrische Aufladung der Partikel (Meuller u. a. 2012) und die Beschränkung bezüglich

kleiner Partikel zu beachten. Eine thermische Behandlung ist nicht nötig, da der Ruß keine volatilen Bestandteile enthält (Andres, Schlatter u. a. 2013).

Die elektrische Ladung der Partikel ist bei der gewünschten Partikelgröße sehr stark. Eigene Messungen haben gezeigt, dass ein einzelner Neutralisator (370 MBq, Alter: 2/3 der Halbwertszeit) nicht ausreicht, um eine bipolare Ladungsverteilung herzustellen. Die effektivste und gleichzeitig aufwendigste Strategie zur Vermeidung der Mehrfachladungen ist die Verwendung eines Tandem-DMA. Dies sind zwei DMA in Reihe geschaltet, jeweils mit einem Neutralisator ausgestattet und mit der gleichen Größeneinstellung betrieben. Dieser Aufbau wurde von AVL im Rahmen des Ringvergleichs mit Palas verwendet. Die verbleibende Mehrfachladungs-Korrektur war 0,0% bei 23 nm, 0,5% bei 41 nm und 1,5% bei 70 nm. Wird nur ein einzelner DMA benutzt, muss die Ladung der Partikel besonders beachtet und (wenn möglich mit einem zweitem DMA und SMPS-Scans) kontrolliert werden. Alternative Maßnahmen sind die Verwendung eines stärkeren Neutralisators oder die Verlängerung der Aufenthaltsdauer im Neutralisator durch eine Reduktion des Durchflusses.

Beim Betrieb mit Graphitelektroden und N_2 als Inertgas ist der Modus der PGV beim verwendeten Modell DNP3000 nach unten auf etwa 30 nm beschränkt. Dies macht zum einen die Kontrolle von Mehrfachladungen auch bei 23 nm und darunter erforderlich, zum anderen ist die erreichbare Konzentration bei ≤ 15 nm niedrig. Sie betrug bei BMW bei 15 nm noch etwa 20% des Maximums bei 30 nm.

Anwendung des Kalibrierfaktors KF Die Regulierung 83 (UNECE 2015) der europäischen Gesetzgebung ist unklar, was die Anwendung des Kalibrierfaktors KF betrifft. Der KF ist das Ergebnis der Linearitätsmessung und korrigiert die Abweichung des CPC zum Referenzgerät bei seiner maximalen Zähleffizienz. Der KF darf höchstens eine Korrektur von $\pm 10\%$ vornehmen. Es ist nicht klar, ob der KF bei der Bestimmung des D_{50} und D_{90} angewendet werden soll. Der KF ist fast immer $> 1,0$ für 23 nm-CPCs, deren max. Zähleffizienz unter der von 10 nm-CPCs und AEM liegt (z.B. Barouch Giechaskiel und Alexander Bergmann 2011).

Die zusätzliche Unsicherheit durch den KF beträgt daher bis zu 10%. Vergleicht man CPC-Kalibrierzertifikate (z.B. von TSI, Grimm, Horiba Europe, Ricardo Energy & Environment), stellt man fest, dass beide Varianten in der Praxis Verwendung finden. Also ist die Festlegung auf eine Variante erforderlich.

Während beide Varianten möglich sind, ist es aus technischer Sicht ratsam, den KF bei der Kalibrierung des D_{50} und D_{90} einzubeziehen. Diese Variante ist vorteilhafter, weil die Durchflusskorrektur je nach Hersteller unterschiedlich gestaltet ist. Bei manchen Geräten (z.B. Fa. TSI Inc.) ist der nominelle Durchfluss im Gerät hinterlegt (z.B. $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$), und

der tatsächliche Durchfluss wird mithilfe des KF korrigiert. Bei anderen Geräten (z.B. Fa. Grimm Aerosol) wird der tatsächliche Durchfluss im Gerät hinterlegt. Daher sind die CPCs nur dann gleichermaßen Durchfluss-korrigiert, wenn der KF bei der Zähleffizienz-Messung mit einbezogen wird.

Besonderheiten in der Linearitätsmessung Die Linearitätsprüfung, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, stellt keine Herausforderung für einen nicht-defekten CPC dar. Die Eigenschaft „Linearität“ sollte sauber definiert werden, da die Regelung für stationäre Geräte als Vorbild für PEMS dient, bei denen die Linearität durchaus eine Herausforderung ist. Zudem sollten die Anforderungen strenger gefasst werden, um zuverlässig fehlerhafte CPC zu erkennen.

Die Beschränkung des Korrelationskoeffizienten R^2 auf $<0,97$ ist sehr weit gefasst. Beispielsweise würde ein alternierendes Muster, abwechselnd $y = 1,08 * x$ und $y = 1,08/x$, bei 5 gleichmäßig verteilten Messpunkten noch im erlaubten Rahmen liegen. Ein Limit von R^2 auf $<0,99$ ist mit einem CPC erreichbar. Zum Vergleich ist der niedrigste gemessene Wert für R^2 in allen Linearitätstests des Ringvergleichs $R_{min}^2 = 0,9997$.

Auch die Begrenzung der Abweichung auf $\pm 10\%$ des Referenzwertes ist kein gut geeignetes Qualitätsmaß, da große Fehler – beispielsweise ein Null-Offset – möglich sind. Außerdem liegt so kein gleichmäßiges Toleranzband vor, weil der CPC in seiner Zähleffizienz generell unterhalb des Referenzgerätes liegt. Das Toleranzband nach unten ist somit deutlich kleiner als das nach oben. Als Alternative ist eine Beschränkung der Residuen denkbar, der relativen Abweichung von der Ausgleichsgerade. Oberhalb von 2000 cm^{-3} lagen alle Kalibrierungen im Ringvergleich innerhalb von $\pm 2,5\%$, ein Rahmen von $\pm 5\%$ erscheint also realistisch und ist gleichzeitig strenger als das Bestehende. Unterhalb von 2000 cm^{-3} hat eine Messreihe mit Referenz-AEM größere Residuen gezeigt, dies ist durch ein Null-Offset des AEM verursacht. Aufgrund der mit geringen Konzentrationen steigenden Messunsicherheit des AEM ist eine Kalibrierung in diesem Konzentrationsbereich technisch nicht sinnvoll und daher gesetzlich auch nicht vorgesehen.

Weiterhin sollte die Berechnung von R^2 angepasst werden. Derzeit ist die Nullpunkt-messung ein Teil der Linearitätsmessung: Es ist notwendig, den Nullpunkt eines CPC zu überprüfen, da nur so Undichtigkeiten gefunden werden. Dafür existiert ein eigenständiger Test. Ist der CPC in Ordnung, zeigt er bei einer Nullmessung eine Konzentration von weniger als $0,2 \text{ cm}^{-3}$ im Mittel. Für die Linearitätsmessung ist die Vorschrift jedoch dahingehend nicht sinnvoll, den gemessenen Nullpunkt in die Berechnung von R^2 einzubeziehen. Durch den zusätzlichen Punkt genau auf der Geraden verbessert sich das Bestimmtheitsmaß deutlich, ohne dass ein Gewinn an Information vorliegt, vgl. Beispielrechnung in Tabelle 3.11. Darum sollte der Nullpunkt bei der Berechnung ignoriert werden.

Tabelle 3.11: Beispiel der Berechnungsmethoden des Korrelationskoeffizienten R^2 für die Linearitätsmessung.

Messpunkt	#0	#1	#2	#3	#4	#5
Konzentration AEM	0	2000	4000	6000	8000	10000
Konzentration CPC	0	1857	3832	6230	8626	9625
R^2 ohne #0	0,9926					
R^2 mit #0	0,9957					
R^2_{alt} für Gerade durch (0,0)	0,9972					

Eine weitere Eigenart von R^2 wurde nicht beachtet: Es beschreibt die Güte eines linearen Zusammenhangs, dabei wird aber eine lineare Gleichung angenommen, die an beliebiger Stelle die y-Achse schneiden kann (nicht zwingend am Ursprung) (Kap. 3 Fahrmeir u. a. 2016). Für eine Gerade, die durch (0,0) gezwungen wird, gibt es eine alternative Definition von R^2_{alt} . Die alternative Definition produziert jedoch höhere Werte als die übliche Berechnung (siehe Tabelle 3.11). Der Wert von R^2_{alt} ändert sich dabei nicht, wenn der Nullpunkt in die Berechnung mit einbezogen wird. In der Praxis wird, obwohl inkorrekt, stets die normale Berechnung von R^2 verwendet. Die Berechnung von R^2 sollte in der Gesetzgebung durch Angabe der Formel eindeutig festgelegt werden.

3.5 Diskussion zur Vereinheitlichung des Aerosols

Die Festlegung auf ein Aerosol und damit die kostenintensive und aufwändige Veränderung des Status Quo muss durch eine Abwägung des Nutzens gerechtfertigt werden. Dazu kommt der schwer zu beziffernde Aspekt der Rechtssicherheit, der die Basis einer wirkungsvollen Emissionsgesetzgebung sein sollte. Nach dem heutigen Kenntnisstand ist die Rechtssicherheit bei PN nicht vollständig gegeben. Im Folgenden werden die praktischen Vor- und Nachteile einer Vereinheitlichung der Kalibrierung mit Rußaerosol diskutiert.

Nachteile einer Vereinheitlichung Die Festlegung auf einen einzelnen Aerosoltyp wird bei vielen Beteiligten zu zusätzlichen einmaligen Kosten für die Umstellung führen. Dies kann dadurch gemildert werden, dass die Vereinheitlichung zusammen mit einer größeren Gesetzesnovelle erfolgt, die neben Änderungen an der Messtechnik, dem Prozess oder den Grenzwerten auch eine Anpassung der Kalibrierung berücksichtigen kann. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass den Messgeräteherstellern und anderen Beteiligten

ausreichend Zeit für eine Anpassung gegeben wird. Die Verwendung alternativer Aerosole ist zudem möglich, wenn eine Transferfunktion zur Ruß-Kalibrierung angegeben wird. Das für CPC derzeit meistverwendete Aerosol Emery Oil (Electrospray) besitzt eine große Homogenität der Partikel. Sie haben stets Kugelform, und die schmale Größenverteilung (bei Verwendung von Electrospray) verhindert das Entstehen von mehrfach geladenen Partikeln. Betrachtet man also den Bereich *CPC-Kalibrierung* isoliert, ist die Unsicherheit einer Kalibrierung mit Ruß höher, da Mehrfachladungen und die Morphologie bei 23 nm beachtet werden müssen. Der Status Quo ist jedoch, dass alle vorgestellten Kalibriereroseole nebeneinander existieren, die große Homogenität von Emery Oil also de-facto ungenutzt bleibt.

Vorteile einer Vereinheitlichung Der große Vorteil einer Vereinheitlichung ergibt sich bei gesamtheitlicher Betrachtung der Kalibrierung. Ein einziges Aerosol stellt die Homogenität aller PN-Kalibrierungen her. Auch wenn für die Einzelanwendung nicht das genaueste denkbare Aerosol benutzt wird, so ergibt sich im Bezug auf den Grenzwert für PN-Emissionen eine deutlich größere Vergleichbarkeit. Obwohl die Möglichkeit besteht, dass sich die Unsicherheit der Einzelkomponente *CPC* vergrößert, verringert sich jedoch die Unsicherheit des Gesamtprozesses *PN-Emissionsmessung* dramatisch.

Insbesondere wird die Vergleichbarkeit mit PN-PEMS hergestellt. Ein temperaturstabiles Aerosol öffnet außerdem die Tür zu einer Kalibrierung des Gesamtgerätes für PMP-Systeme analog zum PEMS. Diese Möglichkeit wird im nächsten Kapitel der Arbeit behandelt.

Ein weiterer Vorteil betrifft die effizientere Nutzung der Kalibrieranlagen. Parallele Anlagen für verschiedene Geräte können entfallen, alle vorhandenen Geräte (CPC, PMP-System, PEMS) lassen sich an einem Aufbau kalibrieren.

Eine einheitliche Prozedur senkt zudem technische und finanzielle Hürden und erleichtert unabhängigen Anbietern von Kalibrierleistungen den Zugang zum Markt. Der geeignete Zeitpunkt für eine Vereinheitlichung in Europa könnte die Einführung des Nachfolgers der aktuellen Abgasnorm Euro 6d sein. Darin ist eine Änderung der PN-Regulierung zu erwarten, um auf den technologischen Fortschritt der Fahrzeuge (z.B. Ottopartikelfilter) zu reagieren. In deren Rahmen ließe sich die Kalibrierprozedur ebenfalls anpassen. Ein Eingriff in das bestehende System basierend auf der WLTP- und RDE-Gesetzgebung in Europa erscheint weniger sinnvoll, da zum einen alle Seiten die aktuelle Messunsicherheit akzeptiert haben und die Prozesse etabliert sind. Zum anderen wäre es schwierig einen Einführungsstermin zu definieren, der allen Parteien gerecht wird. Darüberhinaus wäre ein erheblicher Aufwand für eine ggf. erforderliche Rezertifizierung von Fahrzeugen notwendig.

Weiterführende Untersuchungen Aus dem vorgestellten Ringvergleich konnte keine genaue Aussage über den Beitrag des Generators zur gesamten beobachteten Messunsicherheit abgeleitet werden. Durch die Messung in unterschiedlichen Labors gab es zu viele weitere Einflussfaktoren, um einen einzelnen Effekt quantitativ zu isolieren, so dass nur Trends zwischen den Generatoren festgestellt werden konnten. Für den CAST wurde eine Abschätzung auf Basis der Versuche mehrerer Labore getroffen. Zwei Fragestellungen verdienen besonderer Beachtung: Zum einen die genaue, durch den Generator verursachte Messunsicherheit. Zur Beantwortung müssen unterschiedliche Laborgeräte, beispielsweise die der Ringvergleichsteilnehmer, an einem einzelnen Kalibrieraufbau verglichen werden. Zum anderen die Kalibrierung im sub-23 nm-Bereich. Von den Teilnehmern des Ringvergleichs wurde gezeigt, dass mit CAST Kalibrierungen bei 10 nm möglich sind, ebenso mit Emery Oil. Bei beiden Geräten ist die maximale Partikelanzahl deutlich kleiner als bei ≥ 23 nm-Kalibrierungen. Zur Standardisierung des Rußaerosols muss die zulässige Bandbreite der Aerosoleigenschaften definiert werden. Außerdem hat der Ringvergleich Hinweise geliefert, dass die systematische Abweichung zwischen Ruß und Emery Oil bei einem CPC mit D_{50} von 10 nm kleiner ausfällt als bei 23 nm.

Gesetzliche Perspektive Aus Sicht des Gesetzgebers kann eine robuste Kalibriervorschrift nicht hoch genug eingeschätzt werden: Sie ist das Bindeglied zwischen dem festgeschriebenen Grenzwert und dem gemessenen Prüfergebnis eines Fahrzeug-Emissionstests. Zwei verschiedene Messverfahren, die Messung am Rollenprüfstand mit CVS und PMP-System sowie die RDE-Messung mit PEMS, kontrollieren die Einhaltung desselben PN-Grenzwertes (EU 2017a). Daher muss es die Aufgabe der Kalibrierung sein, die Äquivalenz zwischen diesen beiden Messverfahren herzustellen. Eine andere Möglichkeit gibt es nicht. Aus Sicht des Gesetzgebers muss die Kalibrierung also mit einem einheitlichen Aerosol erfolgen. Ist ein Aerosol als Referenz festgelegt, so ist die Verwendung anderer Materialien möglich, sofern deren Äquivalenz bewiesen wird. Alternativ kann eine Übertragungsfunktion, sofern technisch sinnvoll, zur Herstellung der Äquivalenz dienen. Auf Basis des einheitlichen Aerosols muss dann eine einheitliche Kalibrierprozedur ihren Weg in die PN-Abgasgesetzgebung finden.

3.5.1 Rückführbarkeit der Kalibrierung

Die Rückführbarkeit, die routinemäßig in der Gesetzgebung gefordert wird (siehe UNECE 2015; EU 2017a), muss der Anspruch einer robusten Kalibrierung sein. Um eine vollständige Rückführbarkeit zu erreichen, müssen alle an der Kalibrierung beteiligten Komponenten rückführbar kalibriert sein (Ehara und Sakurai 2010; Högström 2014). Für

eine Laborakkreditierung ist die Rückführbarkeit der Kalibrierung ebenfalls notwendig. Über eine entsprechende Dokumentation wird die Gültigkeit und Langzeitstabilität der Rückführung gezeigt. Daraus ergibt sich, über die Rückführkette, ein Kalibrierwert und eine (größenabhängige) zugeordnete Messunsicherheit. Folgende Einzelkomponenten müssen kalibriert werden:

- Referenz-Partikelzähler: Eine rückgeführte Kalibrierung für AEM und CPC wird in Europa von folgenden Nationalen Metrologischen Instituten (NMI) angeboten: von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB, Deutschland), vom Eidgenössischen Institut für Metrologie (METAS, Schweiz) und dem National Physics Laboratory (NPL, Vereinigtes Königreich). Ricardo Energy and Environment (Vereinigtes Königreich) bietet diesen Dienst als unabhängiges Kalibrierlabor an. Die Kalibrierung erfolgt nach ISO 27891.
- Größenklassierer: Eine rückgeführte Kalibrierung des Größenklassierers wird mit rückgeführten PSL-Partikeln definierter Größe durchgeführt. Diese sind im Handel erhältlich, ein Kalibrierservice wird außerdem von den o.g. Institutionen angeboten. Die Größenmessung von Nanopartikeln ist in ISO 15900 definiert.
- Durchflussmessgerät: Der Durchfluss der Partikelzähler muss ebenfalls rückgeführt bestimmt werden. Ein entsprechender Kalibrierservice für Volumen- und Massendurchflussmessgeräte wird von diversen Firmen angeboten, u.a. Testo SE & Co. (Deutschland), TetraTec Instruments GmbH (Deutschland).
- Aerosolgenerator: Da das Aerosol einen Einfluss auf die Zähleffizienz des getesteten CPC hat, muss es Teil der Rückführung sein. Eine stabile und reproduzierbare Produktion kann durch entsprechende Dokumentation gezeigt werden. Die Herausforderung liegt in den Eigenschaften des Aerosols. Anders als bei zerstäubten Flüssigkeiten (z.B. Emery Oil) ist bei Ruß eine Standardisierung der Aerosoleigenschaften (Größenverteilung, Zusammensetzung) notwendig, um Vergleichbarkeit zu erreichen. Allerdings existiert bisher für die Aerosole weder ein Standard noch eine unabhängige Stelle, die Konformität eines Aerosols bescheinigen kann. Solange dies der Fall ist, ist aber keine vollständige Rückführung des PN-Messwertes möglich.

Dokumentationsumfang zur Rückführung Die regelmäßige Dokumentation der wichtigsten Parameter im Labor ist Teil der Qualitätssicherung im Rahmen einer rückführbaren Kalibrierung. Sie dient außerdem der Bewertung des eigenen Unsicherheitsbudgets. Zu den relevanten Dokumenten gehören die letzten Kalibrierzertifikate für alle oben aufgeführten Geräte, aus denen sich die Varianz z.B. des Durchflussmessers berechnen lässt. Außerdem sollen innerhalb des Labors Überprüfungen der Geräte erfolgen, die statt

im Jahresrhythmus der Kalibrierung im Monatsrhythmus erfolgen. Dazu gehören insbesondere der Abgleich des Referenzzählers mit einer sekundären Referenz, die Messung der Partikelanzahlgrößenverteilung und der Stabilität des Generators. Als Richtschnur kann der entsprechende Abschnitt von ISO 17025 (ISO 17025 2017-11) zur Akkreditierung von Prüflabors dienen, wobei die Anforderungen zur Akkreditierung noch weiter gehen.

3.5.2 Fazit zur Verwendung von Ruß als vereinheitlichtes Kalibrier aerosol

Beseitigung der Unsicherheit, gesetzliche Eindeutigkeit, Vereinfachung und Zugänglichkeit sind die stärksten Argumente für die Vereinheitlichung des Kalibrier aerosols für Automotive-PN. Der lange Vorlauf einer solchen Einführung und die Möglichkeit, andere Aerosole über eine Transferfunktion anzubinden, minimieren negative technische und ökonomische Folgen. Es wurde gezeigt, dass Ruß aerosol zurzeit der vielversprechendste Kandidat zur Vereinheitlichung ist. Die aerosolbedingte Unsicherheit ist, bedingt durch die größere Bandbreite an Partikeleigenschaften, etwas höher als mit der Teillösung Emery Oil. Diese ist jedoch nicht geeignet für PN-PEMS (siehe auch Kapitel 5). Dafür wird die große Unsicherheit durch systematische Abweichungen zwischen Kalibrier aerosolen (im Ringvergleich lag Emery Oil 16% über Ruß bei 41 nm) aufgelöst, die derzeit vorliegt. Ist ein Standard definiert, so können über eine Transferfunktion andere Aerosole angebunden werden. Diese Transferfunktion muss statistisch fundiert sein und die Partikelgröße berücksichtigen.

Der vorgestellte Ringvergleich hat gezeigt, dass die Varianz mit Ruß bei ≥ 41 nm im Bereich von 4-5% und somit ähnlich wie mit Emery Oil liegt. NMI-Referenzgeräte alleine hatten im direkten Vergleich eine Streuung von 1,5% (Högström u. a. 2014). Die Messung bei 23 nm weist eine deutlich höhere Varianz auf (11% CAST, 31% Palas) und sollte daher im Fokus einer Standardisierung liegen. Die Betriebspunkte von CAST-Rußgeneratoren sollten im Bezug auf Rußeigenschaften und Partikelgrößenverteilung standardisiert werden. Ein erster Schritt ist die Beschränkung auf stöchiometrische und magere Brenngasmischungen, um den Anteil organischen Kohlenstoffs zu minimieren. Mithilfe einer eindeutigen Beschreibung kann der Aerosolgenerator in das System zur Rückführung eingebunden werden. Dies ist für das Aerosol bisher nicht möglich.

Es wurde gezeigt, welche Faktoren zur Unsicherheit der Kalibrierung beitragen und eine Quantifizierung der Gesamtunsicherheit, aufgegliedert nach den Orten der Entstehung, wurde vorgenommen. Dazu gehören insbesondere die Streuung der Referenzgeräte, die Messung des Geräte-Durchflusses, die Unsicherheit der Partikelgröße im DMA, die Korrektur von Mehrfachladungen sowie die Unsicherheit der Aerosoleigenschaften bei Verwendung von Ruß. Neben dem Aerosol gibt es für den CPC zwei weitere Definitionslücken, die in der nächsten Gesetzesnovelle angegangen werden sollten. Wie gezeigt, ist zum Einen

die Linearität ungeeignet definiert – der gewählte Toleranzbereich von $R^2 > 0,97$ und $\Delta_{Ref} \pm 10\%$ ist deutlich zu groß für CPC. Das gewählte Toleranzband ist faktisch unterschiedlich für Abweichungen nach oben und unten, da die Effizienz des CPC in der Regel unterhalb der Referenz liegt. Zum Anderen ist nicht klar definiert, wann der Kalibrierfaktor KF bei der Kalibrierung angewendet wird. Technische Argumente (unterschiedliche Umsetzung der Durchflusskorrektur) sprechen für die Anwendung des KF während der Kalibrierung der Zähleffizienz bei 23 nm (D_{50}) und 41 nm (D_{90}). Die Standardisierung des Aerosols und der Prozedur für CPC ist der erste Schritt zur Vereinheitlichung in der Automotive-PN-Messung. Im Folgenden werden das stationäre PMP-System, insbesondere dessen Faktor zur Verlustkorrektur *PCRf* (Kapitel 4) und das *PN-PEMS* (Kapitel 5) behandelt.

4 Untersuchung der Kalibrierung von Verdünnungsfaktor (PCRF) und CPC: Wiederholbarkeit, Unsicherheit und Gesamtgerätemessung von Abgaspartikelzählern

Der in Kapitel 3 vorgestellte Ringvergleich hat das Kalibrierereosol Ruß und die Varianz zwischen verschiedenen Laboren zum Gegenstand gehabt. Die Frage nach der Geräte-streuung von CPC und der Wiederholbarkeit ist jedoch offen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden im Antriebsprüffeld von BMW systematisch und automatisiert Messungen an allen frisch gewarteten CPC durchgeführt, die für den Einsatz in Abgaspartikelzählern vorgesehen sind.

Das zweite Ziel der Messungen ist die Kalibrierung des Verlustfaktors PCRF (Particle Count Reduction Factor) eines Abgaspartikelzählers. Hierzu wurde ein automatisiertes Verfahren entwickelt, das eine möglichst große Vergleichbarkeit der Kalibrierungen und somit eine minimale Gerätestreuung garantiert. Aus der großen Anzahl an Kalibrierungen lassen sich statistische Erkenntnisse über die Stabilität und Streuung des PCRF ableiten.

4.1 Statistik von CPC-Kalibrierungen

Im Rahmen der PCRF-Kalibrierung der Horiba SPCS Abgaspartikelzähler wurden die verbauten CPC zur Qualitätssicherung ebenfalls überprüft. So konnte eine Statistik über die Gerätestreuung der verwendeten, baugleichen CPC erstellt werden. Es handelt sich dabei nicht um eine Kalibrierung, sondern um eine Validierung der Hersteller-Kalibrierung. Die verwendeten CPC sind frisch vom Hersteller gewartet.

Das Objekt der Kalibrierung sind PMP-konforme CPC100 der Marke TSI mit einem D_{50} bei 23 nm. Dabei handelt es sich um einen modifizierten CPC auf Basis des Modells 3790 exklusiv für den Kunden Horiba, der diese CPC in seinem MEXA-2100SPCS Abgaspartikelzähler

verwendet. Zu den Änderungen gehört insbesondere das Weglassen des Displays und eine genauere Puls-Erkennung, die die Zählung im Einzelzählmodus bis zu einer Konzentration von $>20000 \text{ cm}^{-3}$ erlaubt. Damit ist das Gerät in den Spezifikationen identisch zu dem TSI CPC Modell 3791, der das Referenzgerät im Ringvergleich war.

Es gibt einen systematischen Unterschied zwischen Ruß und Emery Oil als Kalibrier aerosol, wie im Rahmen des Ringvergleichs gezeigt wurde. Um auch mit Ruß einen D_{50} bei 23 nm zu erreichen, haben die getesteten CPC100 eine größere Temperaturdifferenz von im Durchschnitt $\Delta T=7,9 \text{ K}$ zwischen Sättiger und Kondensator als der Hersteller-Standard ($\Delta T=6,6 \text{ K}$). Durch diese Maßnahme wird die Zähleffizienz des CPC insbesondere bei 23 nm angehoben.

4.1.1 Durchführung der CPC-Kalibrierung

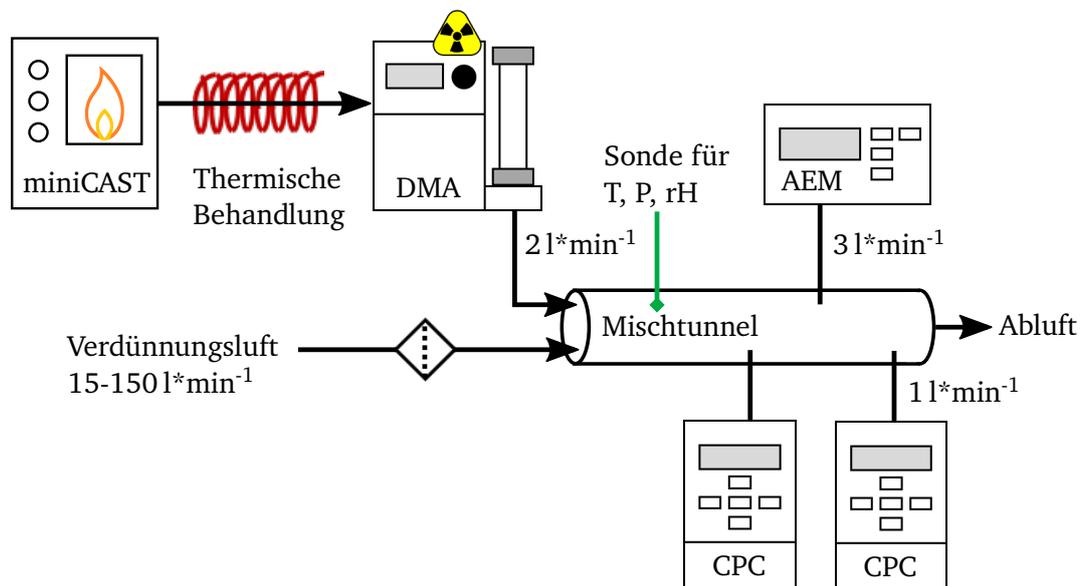


Abbildung 4.1: Schema des Aufbaus zur Kalibrierung von CPC gegen ein Referenz-AEM mit großklassiertem miniCAST-Rußaerosol.

Die Durchführung der Kalibrierung von CPC und PCRf erfolgt am automatisierten Aufbau bei BMW, der im Folgenden kurz vorgestellt wird (Schema siehe Abbildung 4.1). Bei den verwendeten Referenzgeräten handelt es sich um ein Aerosol-Elektrometer der Marke TSI, Modell 3068B, das mit einem Durchfluss von $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ betrieben wird. Als sekundäre

Referenz dient ein CPC Modell 3772 der Marke TSI. Es handelt sich bei diesem Gerät um einen Vollstrom-CPC mit einem Durchfluss von $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ und einem D_{50} bei 10 nm. Die Temperaturen von Sättiger und Kondensator sind bei den Standardwerten von $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ belassen. Die Geräte sind mit einem Schlauch von 3 m (AEM) bzw. 1 m Länge (CPC) gleichzeitig am Mischttunnel angeschlossen. Durch die Schlauchlänge ist eine identische Transferzeit und damit identische Diffusionsverluste gewährleistet. Der Prüfling ist ebenfalls mit einem Schlauch von 1 m Länge verbunden.

Prüfaerosol Das Prüfaerosol wird von einem miniCAST 6204C Propanruß-Generator erzeugt (Beschreibung siehe Kapitel 2.9.1). Für jede gemessene Partikelgröße ist ein definierter Betriebspunkt des Rußgenerators vorhanden, siehe Abbildung 4.2). Zur Reduktion mehrfach geladener Partikel wird stets auf der rechten, abfallenden Flanke der Größenverteilung klassiert. Zur Messung bei $\leq 15\text{ nm}$ kommt die Verteilung „Mode 12 nm“ zum Einsatz, für 23 und 30 nm die Verteilung „Mode 20 nm“, für 41, 50 und 70 nm die Verteilung „Mode 40 nm“ und bei 100 nm die Verteilung „Mode 50 nm“.

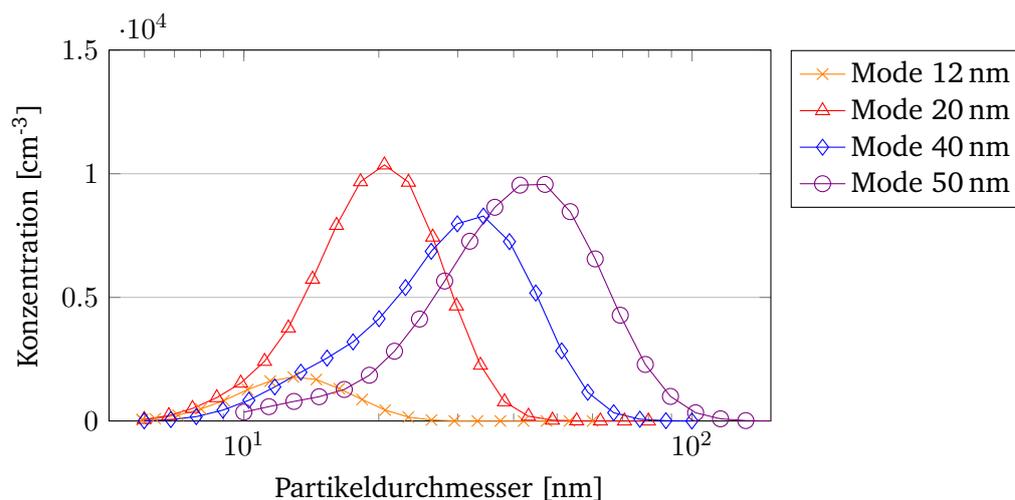


Abbildung 4.2: Schrittweise Größenmessung (DMPS) zu vier verschiedenen Einstellungen des miniCAST Rußgenerators mit thermischer Nachbehandlung.

Als Größenklassierer dient ein TSI 3080 Classifier mit einem Long-DMA Mod. 3081 und einer 370 MBq Krypton-85 Quelle als Aerosolneutralisator. Das klassierte Aerosol wird parallel zu einer regelbaren Verdünnungsluft ($15\text{-}200\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) in einen Mischttunnel ge-

leitet. Nach einer Durchmischungsstrecke von 50 cm Länge erfolgt die Entnahme des Aerosols durch 6 mm-Stechsonden aus Edelstahl. Ebenfalls im Mischttunnel befindet sich eine Messsonde der Firma Vaisala für die Bestimmung von Temperatur, Druck und Feuchte des Aerosols.

Alle Geräte – Generator, Klassierer, Verdünnung und Zähler – sind mit einem zentralen Rechner verbunden. Über das Automatisierungssystem *Xero* der Firma Amium werden die Versuche und deren Auswertung automatisiert durchgeführt. Eine automatische Nullkorrektur des AEM sowie eine Umrechnung in Normbedingungen auf Basis von Aerosoldruck und -temperatur sind ebenfalls in der Automatisierung hinterlegt.

4.1.2 Analyse: vor-Ort Kalibrierung von CPCs

Wiederholbarkeit des Kalibrieraufbaus anhand der Referenzgeräte Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit der CPC-Kalibrierprozedur vor Ort werden die beiden Referenzgeräte herangezogen: CPC und AEM sind stets parallel angeschlossen. Abbildung 4.3 zeigt alle Messungen des Referenz-CPC ($D_{50} = 10$ nm) gegen das AEM im Zeitraum Juni 2017 - Februar 2018. Der Zeitraum wurde so gewählt, dass währenddessen keine Hardware-Änderungen stattgefunden haben und keines der Geräte neu gewartet oder kalibriert wurde. Der Mittelwert der Messungen über diesen Zeitraum ist 94,6% bei 23 nm, 93,7% bei 41 nm, 94,1% bei 70 nm und 93,7% bei 100 nm. Die Höhe der Mehrfachladungskorrektur beträgt 1% bei 23, 41 und 70 nm und 3% bei 100 nm. Der Variationskoeffizient (COV) der Messung liegt bei 23-70 nm zwischen 0,7% und 1,0%, bei 100 nm ist er 1,4%. Somit liegt die Zähleffizienz bei allen Durchmessern innerhalb von $\pm 1\sigma$ zueinander. Dies entspricht der Erwartung, da der CPC bei diesen Größen auf dem Plateau der Zähleffizienzkurve ist. Bei 100 nm ist der COV am größten, da hier der stärkste Einfluss von Mehrfachladungen auftritt. Der sich ergebende COV von etwa 1% ist ein Maß für die Wiederholbarkeit eines Kalibrieraufbaus, in dem kein Gerät geändert wurde.

Gerätestreuung der getesteten CPC Im selben Zeitraum wie die Referenzgeräte wurden 15 Kalibrierungen von unterschiedlichen CPC100 durchgeführt, die in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Diese Geräte sind jeweils frisch beim Hersteller gewartet worden, ein KF wird nicht angewendet.

Der Mittelwert der Kalibrierungen liegt für 23 nm bei 42,3%, somit wird der Zielkorridor von $50 \pm 12\%$ auch mit Ruß erfüllt. Nur eines der Geräte liegt mit 28% unterhalb dieser Schwelle. Bei diesem CPC konnte kein Defekt festgestellt werden, die Zähleffizienz bei den weiteren Größen lag im Rahmen der Erwartungen, wenn auch niedrig im Vergleich. Der COV beträgt 11,3% (mit dem Gerät bei 28%) und ist bei 23 nm am größten. Die

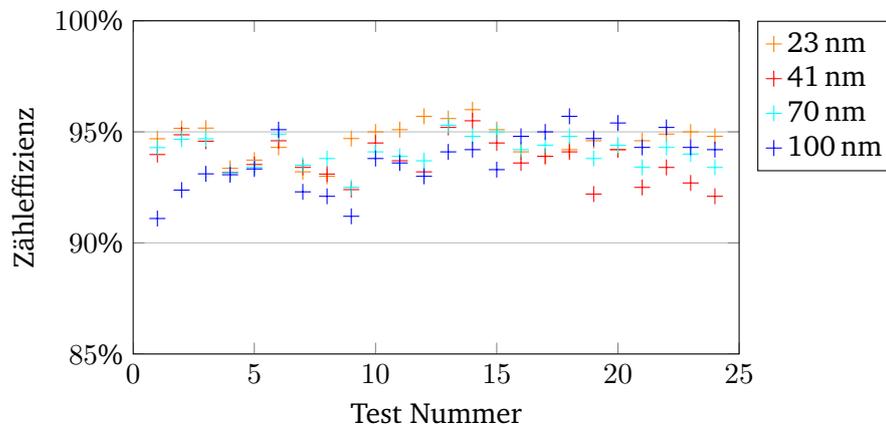


Abbildung 4.3: Kalibrierung des Referenz-CPC gegen Referenz-AEM im Zeitraum Juni 2017 - Februar 2018.

Kalibrierung für 41 nm ergibt einen Mittelwert von 80,4%, somit wird der Zielwert von >90% im Mittel klar verfehlt und auch von keinem einzelnen Gerät erreicht. Auch nach Anwendung eines KF würde der Großteil der CPC den Zielwert verfehlen, trotz Anhebung der Temperaturdifferenz im Gerät. Der COV beträgt hier 2,6%. Bei 70 und 100 nm zeigen die Geräte 91,6% bzw. 93,1% Zähleffizienz mit einem Variationskoeffizient von 2,0% bzw. 2,5%. Wie im Ringvergleich haben die CPC bei 70 nm noch nicht die maximale Zähleffizienz erreicht und es fehlen etwa 2 Prozentpunkte – dieser Trend gilt nicht nur im Mittel, sondern auch für den Großteil (12 von 15) der Einzelgeräte.

4.1.3 Bewertung der CPC-Gerätstreuung

Die ermittelte Streuung lässt sich mit den Messungen des vorangegangenen Ringvergleichs und Literaturwerten abgleichen. Die Analyse konzentriert sich auf die Partikelgrößen 41 nm, 70 nm und 100 nm, da dort eine vergleichbare Varianz beobachtet wurde. Für die Kalibrierung der CPC100 ist eine niedrigere Varianz als im Ringvergleich zu erwarten: In beiden Fällen wurden diverse CPC gegen eine Referenz kalibriert (Im Ringvergleich: Laborgeräte gegen crCPC, hier: CPC100 gegen Hersteller- und BMW-Referenz). Bei vielen Laboren (Ringvergleich) kommt jedoch eine Vielzahl von Setups (Generatoren, Klassierer) als Fehlerquelle hinzu. Bei 41 nm wurde im Ringvergleich mit miniCAST ein COV von 2,5% ermittelt, bei 70 und 100 nm waren es 4%. Dem CPC100-Gerätevergleich ähnliche Bedingungen herrschen jedoch bei der Herstellerkalibrierung oder einem Kalibrierservice.

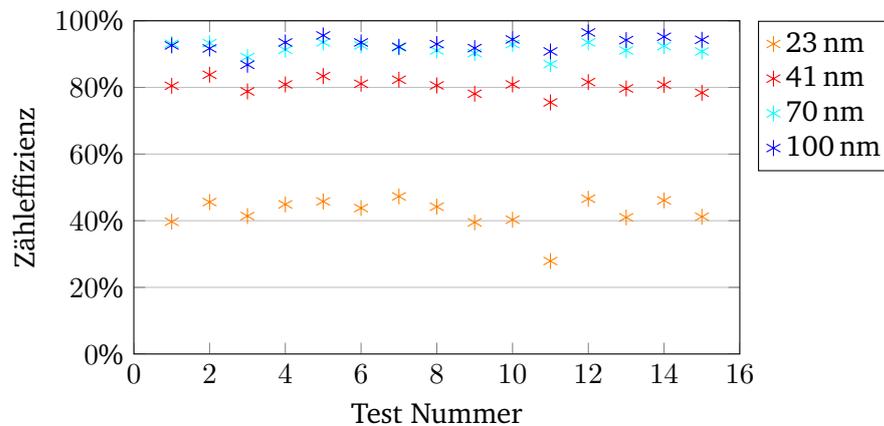


Abbildung 4.4: Kalibrierung diverser CPC100 gegen Referenz-AEM im Zeitraum Juni 2017 - Februar 2018.

So ist die Unsicherheit der NMIs METAS und NPL mit 2,5% bzw. 3,5% (1 Std. Abw.) angegeben. Dieser Wert entspricht dem beobachteten COV von 2,0%-2,6% für die Kalibrierung eines CPC und ist somit bestätigt. Im Gegensatz zu einem NMI wird hier jedoch nur eine Aussage über die Streuung und nicht die Genauigkeit des Absolutwerts der Kalibrierung getroffen.

In der Literatur gibt es wenig vergleichbare Publikationen zur Kalibrier- und Geräte-streuung. Barouch Giechaskiel und Alexander Bergmann (2011) verwenden thermisch behandeltes miniCAST Rußaerosol zur Kalibrierung von 14 TSI 3790 CPCs. Der Mittelwert aller Geräte liegt bei 40% bzw. 82% bei 23 nm und 41 nm mit einem COV von 25% bzw. 10%. Betrachtet man nur neue und frisch kalibrierte Geräte ohne Fehler und entfernt ein Gerät mit abweichender Referenz (es verbleiben 6), ist der Mittelwert 40% bzw. 87% und der COV sinkt auf 20% bzw. 6%. Trotz eines einheitlichen Versuchsaufbaus liegt die Gerätestreuung somit deutlich über den gezeigten Werten und noch über den Werten aus dem Ringvergleich.

Diverse NMI haben 2013 einen Vergleich an der TU Tampere durchgeführt. Bei der Kalibrierung von ≤ 10 nm-CPCs mit thermisch nachbehandeltem CAST-Ruß lag der Variationskoeffizient für 23, 41 und 100 nm bei 3,6-4,4% (Konzentration 5000 und 10000 cm^{-3} (Quincey u. a. 2014, COV aus veröffentlichten Daten berechnet). Diese 4% sind vergleichbar mit der Streuung des Ringvergleichs, jedoch viel verglichen mit etwa 2,0-2,6% aus dem Gerätevergleich bei BMW. Der Unterschied zwischen diesen Kampagnen besteht darin, dass alle bei BMW getesteten CPC davor von einem einzelnen Labor kalibriert wurden

(dem Hersteller), an der TU Tampere und dem Ringvergleich jedoch von unterschiedlichen Labors.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich für das Plateau der Zähleffizienzkurve die folgende Einordnung treffen: Die Kombination aus einem Kalibrier Aufbau mit Rußgenerator, Referenz-Elektrometer und zu testendem CPC hat eine Varianz von ca. 1% (BMW Referenz-Vergleich). Dies ist die Wiederholbarkeit der Kalibrierung in einem Labor. Viele unterschiedliche CPC, die in einem Labor kalibriert und in einem zweiten Labor mit Rußaerosol validiert werden, weisen eine Varianz von etwa 2,5% auf (Fall der PMP CPC-Validierung bei BMW). Eine systematische Abweichung zwischen den zwei Labors hat, sofern sie konstant ist, keinen Einfluss auf die Varianz, sondern nur auf den Absolutwert der Kalibrierung. Somit ist dies ein Maß für die Gerätestreuung der CPC (und beinhaltet die Varianz der Labore). Nimmt man eine Fehlerfortpflanzung zufälliger, unabhängiger Unsicherheiten an, so kann man die Gerätestreuung aus der Unsicherheit herausrechnen, indem man die Wiederholbarkeit des Labors von der Gesamtunsicherheit subtrahiert. Sie ergibt sich zu $\sqrt{2,5\%^2 - 1\%^2}$, also $\sqrt{5,25\%}$ oder 2,3%.

Die Varianz von diversen CPC, die in unterschiedlichen Laboren kalibriert wurden (Ringvergleich, NMI-Vergleich) und mit Rußaerosol und einer einzelnen Referenz verglichen werden, liegt bei etwa 4%. Dies beinhaltet die vorher beschriebene Gerätestreuung von ca. 2,3%. Dieser Wert steht für die Streuung der laboreigenen CPC. Nimmt man wie davor eine Fehlerfortpflanzung an, ist die Streuung der Labor-Setups (insbesondere Rußgenerator und Durchflussmessung) für den Rest der Varianz verantwortlich – das sind etwa $\sqrt{4\%^2 - 2,3\%^2}$ oder 3,3%. Die Abschätzung in Kapitel 3.3 ergibt nach Abzug des Referenzgerätes eine Unsicherheit von 2,9-3,6% (abhängig von der Genauigkeit des Durchflussmessgeräts). Die CPC-Vergleichsmessungen bei BMW bestätigen somit die getroffene Fehlerabschätzung für die Kalibrierung von CPC mit Rußaerosol.

4.2 Abgaspartikelzähler: Kalibrierung des PCRf und statistische Analyse

Das Probenaufbereitungssystem, insbesondere der VPR bestehend aus zweistufiger Verdünnung und Verdampferöhre, ist neben dem PNC die zweite Hauptkomponente eines PMP-kompatiblen Abgaspartikelzählers (APZ). In diesem System gibt es Partikelverluste (zu den Mechanismen siehe Kapitel 2.8), die für jedes Gerät individuell durch eine Kalibrierung korrigiert werden müssen. Das Ergebnis der Kalibrierung wird im sog. Particle Count Reduction Factor (PCRf) hinterlegt (UNECE 2015). Zur Bestimmung des PCRf werden die Partikelverluste von jeder Verdünnungsstufe des Aufbereitungssystems mit monodispersen Aerosol bei 30 nm, 50 nm und 100 nm bestimmt. Der finale PCRf berechnet sich

als Mittelwert dieser drei Partikelgrößen nach Gleichung 4.1.

$$PCRF = \frac{PCRF_{30} + PCRF_{50} + PCRF_{100}}{3} \quad (4.1)$$

Dabei gelten die folgenden Vorgaben für den $PCRF_{30}$: $0,95 \leq \frac{PCRF_{30}}{PCRF_{100}} \leq 1,3$ sowie für den $PCRF_{50}$: $0,95 \leq \frac{PCRF_{50}}{PCRF_{100}} \leq 1,2$. Bei 30 nm sind somit bis zu 30% höhere Verluste als bei 100 nm erlaubt, bei 50 nm noch 20%. Ein Minderbefund von 5% ist in beiden Fällen ebenfalls zugelassen, um einer Schwankung der Verdünnungsregelung und der Messunsicherheit Rechnung zu tragen. In der Theorie steigen die vorherrschenden Partikelverluste durch Diffusion (siehe Kapitel 2.8) mit abnehmender Partikelgröße an, ein Minderbefund gegenüber 100 nm ist rein physikalisch daher nicht zu erwarten.

Die Korrektur der eigentlich größenabhängigen Verluste über einen einzelnen Faktor wurde aufgrund der einfachen Umsetzbarkeit gewählt. Sie führt jedoch dazu, dass die Anzahl von Partikeln im Größenbereich von 100 nm und darüber stets leicht überschätzt wird, da der finale PCRf i.d.R. größer ist als der $PCRF_{100}$. Analog werden Partikel von 30 nm und kleiner unterschätzt, da der finale PCRf kleiner ist als der $PCRF_{30}$. Der PMP-kompatible Abgaspartikelzähler ist somit für die Messung von Aerosolen mit einem Anzahlsschwerpunkt um die 50 nm entworfen (mit einem bekannten Fehler im Bereich 30 nm - 100 nm). Dies ist passend für aktuelle PKW mit Benzin- und Dieselmotor (Karjalainen u. a. 2014), jedoch nicht für andere Verbrennungskraftmaschinen wie Gasturbinen, Gasmotoren (Anzahlsschwerpunkt < 30 nm) oder Großdieselmotoren (Anzahlsschwerpunkt > 100 nm). Im Folgenden wird die praktische Durchführung der PCRf-Kalibrierung erläutert und die Auswertung einer umfangreichen Messkampagne an den APZ im BMW-Antriebsprüffeld diskutiert.

4.2.1 Durchführung der PCRf-Kalibrierung

Die Veröffentlichung von Marshall und Sandbach (2007b) im Auftrag des britischen *Department for Transport* beschreibt den Stand der Technik zur Kalibrierung des PCRf nach den Prämissen der UNECE Regulierung 83. Es werden zwei Methoden zur Kalibrierung des PCRf vorgestellt. Grundsätzlicher Unterschied ist die Anzahl der verwendeten Referenzgeräte. In jedem Fall wird die Konzentration an klassierten Partikeln jeweils am Eingang und Ausgang des VPR gemessen. Der Quotient der beiden Konzentrationen ist der PCRf der eingestellten Partikelgröße und Verdünnungsstufe. Bei der ersten Methode (1-PNC-Methode) wird nacheinander die Eingangs- und Ausgangsmessung mit demselben PNC durchgeführt. Bei der zweiten Methode (2-PNC-Methode) befindet sich gleichzeitig jeweils ein PNC am Ein- und Ausgang des VPR. Ein schematischer Aufbau dieser Methode ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Kalibrierung läuft nach folgendem Schema ab (nach

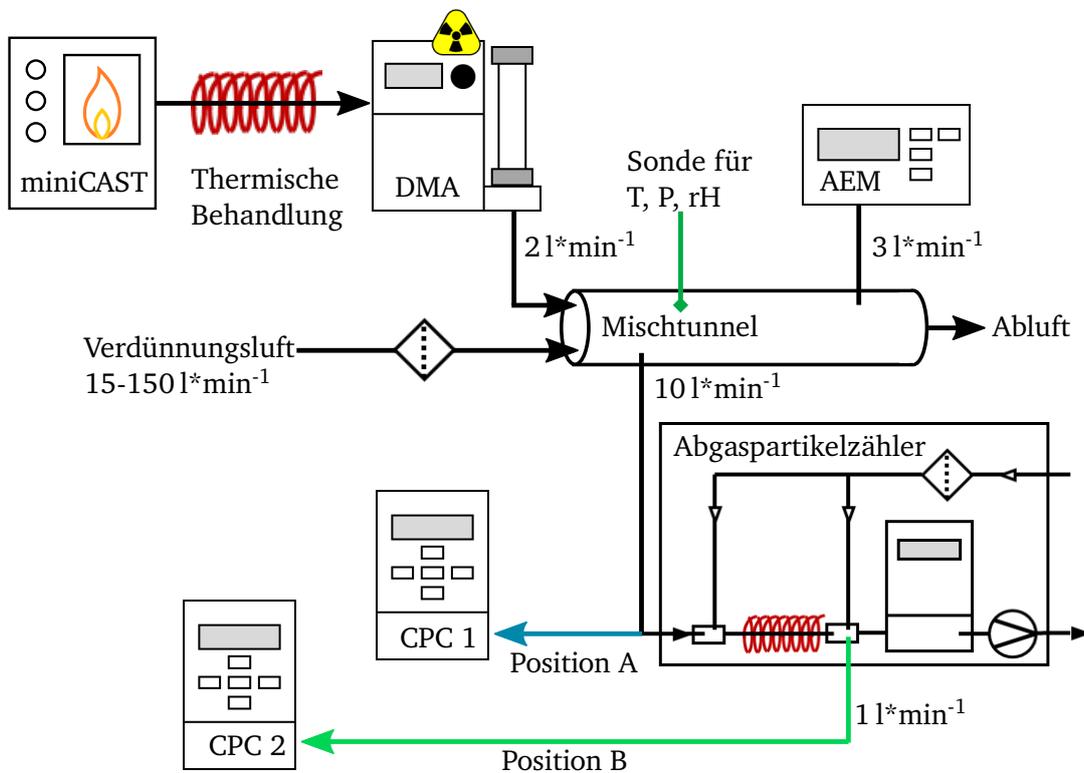


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau zur Kalibrierung des PCRf von eines APZ mit zwei Referenzgeräten gleichzeitig (2-PNC-Methode). Zur Kalibrierung mit nur einem Referenzgerät (1-PNC-Methode) wird der PNC nacheinander an Position A vor und Position B nach dem VPR angeschlossen.

Marshall und Sandbach 2007b):

1. Die Betriebsbereitschaft der Geräte wird hergestellt. Insbesondere muss sich die Betriebstemperatur der APZ und der CPCs stabilisiert haben.
2. Der Aerosolgenerator wird gestartet und betrieben, bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Das Aerosol muss thermisch stabil sein, dazu ist bei Rußaerosol eine thermische Konditionierung (optional mit CS) zu verwenden. Am Eingang des VPR muss die Konzentration mindestens 5000 cm^{-3} betragen.
3. Durch entsprechend gewählte Leitungslängen wird sichergestellt, dass die Verweilzeit des Aerosols zum Einlass des APZ und des Eingangs-PNC identisch ist.

-
4. Am DMA wird der gewünschte Durchmesser von 30, 50 oder 100 nm eingestellt.
 5. Eine Verdünnungsstufe des APZ wird gesetzt.
 6. Vor und nach dem VPR wird für jeweils 1 Minute (jedoch mindestens so lange, bis eine kumulierte Anzahl von 10000 cm^{-3} Partikeln erreicht wird) gemessen und der Mittelwert gebildet.
 7. Dieses Vorgehen wird für alle Verdünnungsstufen des APZ wiederholt.
 8. Im Anschluss wird der nächste Durchmesser am DMA eingestellt und der Vorgang wiederholt.
 9. Wird die 1-PNC-Methode verwendet, so wird zuerst die Eingangs- und dann die Ausgangskonzentration des VPR ermittelt. Anschließend wird ein weiteres Mal die Eingangskonzentration gemessen, um die Stabilität des Generators zu verifizieren. Die Messung ist gültig, wenn die Konzentration bei der Wiederholung innerhalb von $\pm 10\%$ der ersten Messung liegt.

Wird die 2-PNC-Methode verwendet, so muss vor Beginn der Kalibrierung ein Vergleich der beiden PNC bei allen drei Partikelgrößen stattfinden. Daraus ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor zwischen den Referenzgeräten, der bei der Berechnung des PCRF berücksichtigt werden muss. Außerdem sollten dieselben Aerosolschäuche wie zur PCRF-Bestimmung verwendet werden, damit ein möglicher Einfluss der Verweilzeit in dem Proportionalitätsfaktor enthalten ist.

Praktische Umsetzung der PCRF-Kalibrierung Im Rahmen dieser Dissertation wurden über 30 APZ vom Modell MEXA-2100SPCS (Horiba Ltd.) verschiedener Produktionsjahre kalibriert. Dabei kam ausschließlich die 2-PNC-Methode zum Einsatz. Hauptgrund für diese Entscheidung ist der automatisierte Ablauf der Kalibrierung. Wird nur ein PNC verwendet, so muss für jeden Messpunkt manuell die PNC-Leitung umgesteckt werden. Dies ließe sich durch automatisch schaltende Ventile lösen, doch nach wie vor ist pro Messpunkt die dreifache Anzahl an Messungen und damit die dreifache Zeit gegenüber der 2-PNC-Methode nötig. Bei der 2-PNC-Methode entfällt zudem die Stabilität des Aerosolgenerators als Unsicherheitsquelle.

Für die Zwei-PNC-Methode wird zu Beginn jeder Kalibrierung ein Abgleich der beiden Referenzgeräte vorgenommen. Dazu wird der PNC von Position B zuerst parallel zum ersten PNC an Position A an den Mischstunnel angeschlossen und beide direkt verglichen. Zur Messung der Eingangskonzentration dient ein TSI 3068B Elektrometer, zur Messung der VPR-Ausgangskonzentration ein Vollstrom-CPC der Marke TSI, der im SPCS verbaut ist und dessen D_{50} auf 10 nm gesenkt wird.

Tabelle 4.1: Schritte in der automatisierten Kalibrierung des PCRF mit Überprüfung des CPC für Horiba MEXA-2100SPCS Abgaspartikelzähler. Die Position von PNC1 (hier AEM) und PNC2 (hier TSI CPC100) ist analog zu Abbildung 4.5 angegeben. „RGE“ steht für die zusätzliche Verdünnung zur Rohgasentnahme (optional vorhanden).

Schritt	Position von PNC1	Position von PNC2	Vorgang
1	A	A	Überprüfung Zähleffizienzkurve ($D_{50}=23$ nm)
2	A	A	Änderung Temperaturdifferenz zu $\Delta T=17$ °C ($D_{50}=10$ nm)
3	A	A	Korrelation der Zähleffizienz mit Referenz-Elektrometer
4	A	B	Monodispers 30 nm, Kalibrierung aller Verdünnungsstufen
5	A	B	Monodispers 50 nm, Kalibrierung aller Verdünnungsstufen
6	A	B	Monodispers 100 nm, Kalibrierung aller Verdünnungsstufen
7	A	B	(opt.) RGE Kalibrierung, monodispers 30, 50, 100 nm
8	A	A	Rückstellung der Temperaturdifferenz ($D_{50}=23$ nm)
9	A	A	Überprüfung der Zähleffizienzkurve (Rückmessung)
10	-	-	Generierung eines Kalibrierprotokolls

Der Aerosolgenerator ist der eingangs beschriebene miniCAST 6402C mit einer thermischen Nachbehandlung bei 380 °C (siehe Kapitel 4.1.1). Für die Messungen bei 30, 50 und 100 nm liegen jeweils optimierte Größenverteilungen vor. Die Klassierung erfolgt mit dem ebenfalls beschriebenen TSI 3081 Long DMA, der bei dem maximalen Schleierluft-Durchfluss (Sheath Flow) von $20\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ und einem Probenfluss von $2\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ betrieben wird. So wird die größtmögliche Konzentration von monodispersen Aerosol vor dem VPR erreicht.

Die implementierte 2-PNC-Methode weist noch weitere Schritte auf, um Daten über den verbauten CPC und die zusätzliche Verdünnung zur Rohgasentnahme am APZ zu sammeln. Der Ablauf der Prozedur ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Als Besonderheit wird neben der Kalibrierung des PCRF auch die Zähleffizienzkurve des verbauten CPC überprüft. Außerdem wird der verbaute CPC als PNC nach dem VPR (Position B) in der PCRF-Kalibrierung verwendet. Dazu wird die Temperaturdifferenz auf die Standard-Werte eines CPC 3772 erhöht (Temperatur Sättiger 39 °C, Temperatur Kondensator 22 °C), der einen D_{50} von 10 nm aufweist. Dieser CPC ist mechanisch baugleich, allerdings ist die Software der CPC unterschiedlich. Nach Rücksprache mit dem Hersteller führt eine integrierte Korrekturfunktion zu einer erhöhten Nichtlinearität bei starker Änderung der Zählcharakteristik. Dieses

Phänomen wurde in eigenen Messungen bestätigt, für den Messbereich bis 6000 cm^{-3} (Konzentration bei der Korrelationsmessung) lag die gemessene Nichtlinearität bei 1-1,5%. Dieser Fehler wird aufgrund der kleinen Abweichung akzeptiert und im weiteren Verlauf nicht korrigiert.

Nach Ablauf der PCRF-Kalibrierung wird der CPC wieder auf die ursprünglich gespeicherten Temperatureinstellungen zurückgesetzt. Zum Erreichen der Zieltemperatur ist eine Wartezeit von 5 Minuten programmiert. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass die Rückmessung stets leicht niedrigere Zähleffizienzen ermittelt. So liegt die Rückmessung von 10 CPC im Mittel 5% bei 23 nm, 1,3% bei 41 nm und 0,9% bzw. 0,1% bei 70 nm und 100 nm unterhalb der Eingangsmessung. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperaturregelung nach 5 Minuten noch nicht stabil ist, oder, dass sich noch keine einheitliche Temperatur in dem Bauteil eingestellt hat, obwohl die angezeigten Temperaturen nach ca. zwei Minuten den Sollwerten entsprechen. Dadurch ist die Zähleffizienz des CPC temporär niedriger, insbesondere bei 23 nm. Gleichzeitig ist eine hohe Konsistenz der Wiederholungsmessung zu beobachten. Das Streuband der Wiederholungen bei 70 nm und 100 nm liegt bei $\pm 1\%$. Daraus folgt, dass nach einer Temperaturänderung vor einer weiteren Messung die empfohlene Aufheizzeit von 10 min eingehalten werden sollte, auch wenn der interne Temperaturfühler deutlich früher das Erreichen der Zieltemperatur anzeigt.

4.2.2 Analyse: PCRF Kalibrierung von PMP-kompatiblen Abgaspartikelzählern

Für diese Untersuchung wurden die Datensätze von 42 Kalibrierungen ausgewertet, die in einem Zeitraum von eineinhalb Jahren durchgeführt wurden. Dabei handelt es sich um 31 individuelle Geräte, 11 der Geräte wurden im Rahmen ihrer Jahreswartung zweimal innerhalb dieses Zeitraums kalibriert. Zuerst werden die grundsätzlichen Beobachtungen erläutert, dann wird näher auf die Reproduzierbarkeit eingegangen, sowohl kurzfristig als auch über einen Einjahreszeitraum.

Eine statistische Auswertung der Ergebnisse ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Obwohl es sich um baugleiche Geräte handelt, ist eine recht große Streuung des PCRF zu beobachten. In den Verdünnungsstufen 1 bis 4 liegt der Variationskoeffizient auf einem ähnlichen Niveau zwischen 5,4% und 6,2%. In der höchsten Verdünnungsstufe 5 ist ein deutlich größerer Variationskoeffizient von 9,4% zu beobachten. Dies ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: Zum Einen weist die Kalibrierung eine höhere Unsicherheit auf, da bedingt durch die hohe Verdünnung nur eine sehr niedrige Konzentration ($3\text{-}10 \text{ cm}^{-3}$) am PNC an Position B vorliegt. Dies wird teilweise durch eine verdoppelte Messdauer kompensiert. In jedem Fall wird die geforderte kumulierte Anzahl von 10000 Partikeln überschritten. Zum Anderen unterliegt die Verdünnungsregelung des APZ bei der höchsten Verdünnungsstufe deutlichen Schwankungen von bis zu $\pm 10\%$, die sich proportional auf die Konzentration

Tabelle 4.2: Statistische Kennzahlen zu 42 unabhängigen Kalibrierungen des PCRf. Durchschnittliche Penetration durch den VPR und Streuband der PCRf-Werte in Abhängigkeit von der gewählten Verdünnungsstufe. Es wurden die fünf voreingestellten Verdünnungsstufen verglichen.

Verdünnungsstufe	1	2	3	4	5
Verdünnungsfaktor	150	300	750	1500	3000
PCRf Mittelwert	210	416	1040	2018	3966
Variationskoeffizient	5,7%	5,4%	6,2%	5,8%	9,4%
Durchschnittl. Penetration	72%	72%	72%	74%	76%

nach VPR auswirken. Diese temporäre Abweichung der tatsächlichen von der nominellen Verdünnung erschwert die Ermittlung eines allgemeingültigen PCRf.

Eine weitere Kenngröße ist die Penetration der Verdünnungsstufen, das ist das Verhältnis des PCRf zur nominellen Verdünnung. Mithilfe der Penetration lassen sich die Partikelverluste im System durch eine Kennzahl beschreiben. Im Mittel liegt die Penetration für die Verdünnungsstufen 1, 2 und 3 bei 72%, steigt bei der 4. Stufe auf 74% und bei der 5. Stufe auf 76%. Dieser Trend lässt sich in der Regel auch für das einzelne Gerät beobachten. Laut dem Hersteller sinken die Verweilzeit und damit die Diffusionsverluste im ersten Verdüner des APZ mit steigender Verdünnung, was eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist. Die Penetration der fünf Verdünnungsstufen eines einzelnen Gerätes weist lediglich Abweichungen von wenigen Prozent auf. Zwischen den Geräten jedoch gibt es systematische Unterschiede in der Penetration. Die Bandbreite der mittleren Penetration der APZ reicht von 65% bis 80%. Zwischen den Verdünnungsstufen 1-4 liegt der mittlere Variationskoeffizient der Penetration innerhalb eines Gerätes bei 2,4%. Betrachtet man die Stufen 1-5, so liegt er aufgrund der hohen Streuung der letzten Verdünnungsstufe bei 4,0%. Die getesteten APZ haben ein sehr unterschiedliches Produktionsdatum und Betriebsdauer. Daher wurde auch untersucht, ob sich in der Penetration oder Schwankung der Verdünnung ein Trend abhängig vom Gerätealter zeigt. Diese Vermutung wurde jedoch nicht bestätigt.

Der Hersteller Horiba Ltd. verwendet als Kalibrier aerosol NaCl-Partikel (Kochsalz). Eine Rücksprache mit dem Hersteller bestätigt eine vergleichbare Schwankung der Penetration innerhalb eines Gerätes. Jedoch wurde mit NaCl nicht der Trend zu steigender Penetration mit der Verdünnungsstufe beobachtet. Eine eindeutige Erklärung für diese Beobachtung konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 4.3: Wiederholbarkeit der PCRf-Kalibrierung, sowohl von Tag zu Tag als auch im Jahresabstand. Angegeben als mittlerer Variationskoeffizient von 10 (Tagesabstand) bzw. 11 (Jahresabstand) Wiederholungen.

Verdünnungsstufe	1	2	3	4	5
Verdünnungsfaktor	150	300	750	1500	3000
Reproduzierbarkeit Tag zu Tag	1,8%	2,0%	1,9%	1,7%	2,9%
Reproduzierbarkeit Jahr zu Jahr	5,8%	4,9%	5,6%	4,3%	7,5%

4.2.3 Reproduzierbarkeit der PCRf-Kalibrierung

Um die Reproduzierbarkeit der Kalibrierung zu ermitteln, wurde die PCRf-Messung bei insgesamt 10 Geräten am selben oder folgenden Tag mindestens einmal wiederholt. Zur Bewertung wird der Variationskoeffizient der Wiederholmessungen ermittelt und daraus der Mittelwert gebildet. In den Verdünnungsstufen 1-4 liegt der mittlere Variationskoeffizient der Wiederholbarkeit bei 1,7% bis 2,0%, bei der 5. Stufe bei 2,9%. Somit ist die Wiederholbarkeit deutlich besser als die ermittelte Streuung der Geräte. Auch der Trend, dass die höchste Verdünnungsstufe eine größere Variabilität zeigt, wird bestätigt. Die Reproduzierbarkeit hat somit ein leicht besseres Varianzniveau als die Penetration innerhalb eines Gerätes. Dies entspricht der Erwartung, da die Penetration zusätzlich einen systematischen Trend mit steigender Verdünnung aufweist, der die zufällige Schwankung überlagert und den COV erhöht. Die Penetration ist für die Verdünnungsstufen 1-4 jedoch ein gutes Vergleichskriterium, um die Plausibilität einzelner Messpunkte zu überprüfen. Liegt eine zu große Streuung oder ein einzelner Ausreißer vor, ist entweder von einem Problem bei der Stabilität der Verdünnungsregelung oder einer Störung während der Kalibrierung auszugehen.

Ein anderer interessanter Aspekt der Kalibrierung ist die Wiederholbarkeit zwischen zwei Jahreswartungen. Bei 11 Geräten wurden innerhalb des Beobachtungszeitraums zwei solcher Wartungen und damit auch zwei PCRf-Kalibrierungen durchgeführt. Die Bewertung erfolgt analog zum vorherigen Abschnitt. Der mittlere Variationskoeffizient, der sich aus den Messungen mit einem Jahr Abstand ergibt, beträgt 4%-6% für die Verdünnungsstufen 1-4 und 8% für die Stufe 5 (siehe Tabelle 4.3). Die Änderung innerhalb eines Gerätes ist dabei konsistent, der PCRf steigt oder fällt also über alle Verdünnungsstufen hinweg in ähnlichem Maße. Damit liegt die Streuung zwischen den Jahreskalibrierungen auf demselben Niveau wie die eingangs gezeigte Streuung zwischen den unterschiedlichen Geräten. Im Verlauf der Wartung werden tiefgreifende Änderungen am Gerät vorgenommen, insbesondere der Austausch oder die Reinigung der kritischen Durchflussblenden und eine

Rekalibrierung des Differenzdrucksensors zur Durchflussmessung. Intuitiv könnte man vermuten, dass die Penetration im Laufe der Zeit durch Verschmutzungen nur abnehmen kann – da jedoch bei der Wartung Austausch und Neukalibrierung von Bauteilen stattfinden, ist genauso eine Zunahme der Penetration möglich. Aus diesen Messungen ergibt sich, dass die Wartung einen grundlegenden Einfluss auf die Verdünnung hat und sich die Unsicherheit danach genauso verhält, als würde man das gesamte Gerät gegen ein anderes austauschen. Damit ist für diesen Gerätetyp (MEXA-SPCS2100, Fa. Horiba) eine Neukalibrierung nach jeder Wartung dringend zu empfehlen, auch wenn vom Gesetzgeber lediglich eine Überprüfung gefordert wird. Inwieweit dies für die APZ anderer Hersteller (z.B. AVL APC, AIP SPC8000) gilt, hängt maßgeblich von den Eingriffen bei der jährlichen Wartung ab.

4.2.4 Vergleich mit PMP-Vorgaben

Laut den gesetzlichen Vorgaben muss nach der Wartung nur eine Überprüfung, keine Neuvermessung des PCRf vorgenommen werden (UNECE 2015). Zur Überprüfung des PCRf soll diejenige Verdünnungsstufe getestet werden, die zur Messung von Fahrzeugen mit Dieselpartikelfilter (bei Einsatz an einem Verdünnungstunnel) verwendet wird. Dies sollte i.d.R. die Stufe 1 oder 2 sein. Liegt der gemessene PCRf an dieser Stufe innerhalb von $\pm 10\%$ der bisherigen Kalibrierung, so ist der gesamte bisherige PCRf weiterhin gültig. Zum Vergleich: Bei drei von elf der gezeigten Geräte war die Änderung größer 10% und somit eine Neukalibrierung verpflichtend. Bei einem dieser drei ist die Bewertung nicht eindeutig – nur in den Verdünnungsstufen 1 und 4 wird das Kriterium verfehlt.

Vorher wurde gezeigt, dass sich der PCRf eines Gerätes des vorgestellten Typs einheitlich entwickelt und die Penetration über die Verdünnungsstufen hinweg konsistent ist. Somit ist diese gesetzliche Vorgabe eine legitime Methode, um Aufwand in der Kalibrierung zu sparen. Der Nutzer nimmt so einen maximalen Fehler von über 10% in Kauf, da die Abweichung einer einzelnen Verdünnungsstufe als Repräsentant für alle Verdünnungsstufen dient.

Im Vergleich wird durch eine routinemäßige Neukalibrierung des PCRf ein geringeres Streuband erreicht, nämlich im Bereich von 2% COV für die Verdünnungsstufen 1-4 (kurzfristige Reproduzierbarkeit). Zum Vergleich mit den $\approx 10\%$ Fehler nach PMP: Der COV von 2% entspricht einem Streuband von $\pm 4\%$ bei $k=2$ bzw. einem Konfidenzintervall von 95%. Ab einer Änderung von 4% ist damit von einer signifikanten Änderung der Geräteperformance auszugehen und eine Neukalibrierung sollte stattfinden. Dieses Kriterium trifft auf 8 von 11 Geräten zu (statt vorher 3 von 11). Das Messverfahren erlaubt demnach eine höhere Genauigkeit als die gesetzlich geforderte, jedoch erhöht sich auch der Aufwand der Neukalibrierungen deutlich (hier fast eine Verdreifachung

von 3 auf 8 von 11 Geräten). Nach Ansicht des Autors wird dieser Aufwand durch den Zugewinn an Genauigkeit gerechtfertigt. Auch die technischen Eingriffe während der Wartung zeugen von der Notwendigkeit einer Neukalibrierung. Um diese Genauigkeit über die Nutzungsdauer des Gerätes sicherzustellen, ist zusätzlich die Überprüfung der APZ in kürzeren Intervallen als die jährlich vorgeschriebene Wartung dringend empfohlen, um eine Degradation der Performance frühzeitig zu erkennen.

4.2.5 Kalibrierung einer Einheit zur Rohgasentnahme

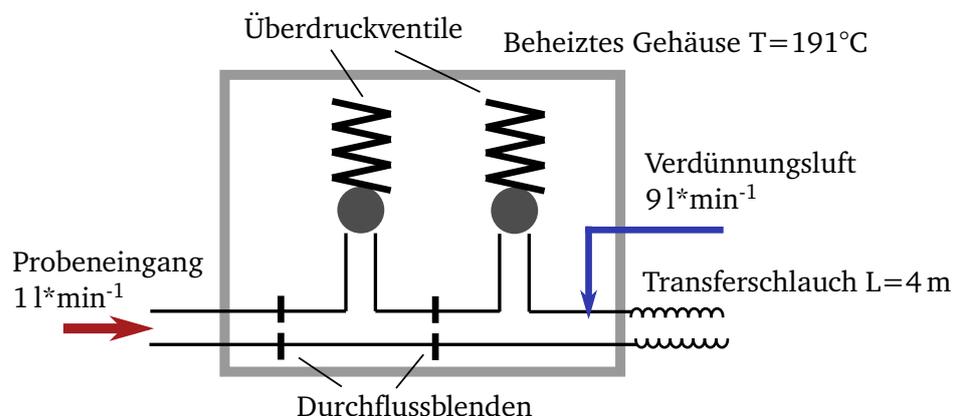


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau einer Einheit zur Rohgasentnahme der Firma Horiba Ltd. Über ein System von Durchflussblenden und Überdruckventilen wird das Messgerät von Druckschwankungen im Abgasrohr entkoppelt. Zusätzliche Verdünnungsluft reduziert die Verweilzeit im Transferschlauch.

Für die Motorenentwicklung ist es interessant, PN direkt im Abgasrohr zu messen (z.B. vor- und/oder nach dem Partikelfilter) und auf einen aufwändigen Vollstrom-Verdünnungstunnel (CVS) zu verzichten. Eine Messung am Endrohr der Abgasanlage entspricht somit vom Aufbau einer Messung mit PN-PEMS. Diese Messung ist nicht PMP-konform und wird für Stationärgeräte nicht zur Emissionsprüfung genutzt. Soll der APZ zur direkten Messung von Rohabgas verwendet werden, muss dieser von den Druckschwankungen eines dynamisch betriebenen Verbrennungsmotors entkoppelt werden. Außerdem ist zu verhindern, dass das beim Ottomotor in hoher Konzentration vorliegende Wasser (ca. 13%_{Vol}) im Messgerät kondensiert. Dazu dient eine zusätzliche Einheit zur Rohgasentnahme, die eine Druckentkopplung, eine dritte Verdünnungsstufe und eine beheizte Transferleitung

umfasst. Eine Skizze der Rohgasentnahme der Firma Horiba Ltd. ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Firmen AVL List GmbH bzw. AIP GmbH bieten ähnlich gestaltete Lösungen mit Durchflussblenden und Überdruckventilen an. Obwohl die zur Rohgas-Messung vorgesehenen Erweiterungen des APZ nicht Teil des gesetzlich relevanten Messprozesses sind, spielen Sie in der Entwicklung von Motoren und Komponenten der Abgasnachbehandlung eine wichtige Rolle. Es steht außer Frage, dass zur Auslegung von Schlüsselkomponenten (z.B. Kraftstoffinjektor) möglichst genaue, wiederholbare und belastbare Messwerte für PN erforderlich sind. Jedoch soll die Kalibrierung der Rohgasentnahme in dieser Arbeit nur am Rande behandelt werden. Da keine gesetzliche Vorschrift existiert, erfolgt die Kalibrierung nach Herstellervorgaben.

Die Rohgasentnahme-Einheit hat standardmäßig eine Verdünnung mit einem Nennwert von 10, der gemessene PCRF (ebenfalls Mittelwert aus 30, 50, 100 nm) liegt im Mittel bei 11,8. Die Penetration liegt somit bei 85% bei einem COV zwischen Geräten von 6,5%, was etwa dem COV des VPR entspricht. Allerdings ist auffällig, dass eine viel höhere Größenabhängigkeit als bei dem VPR vorliegt. So fällt der PCRF bei 30 nm um 11% höher aus als bei 100 nm, bei 50 nm noch 5%. Im Vergleich dazu sind es 4-8% (30 nm zu 100 nm) bzw. 1-4% (50 nm zu 100 nm) beim VPR (je nach Verdünnungsstufe). Dieser Unterschied ist auf die Verluste in der langen Transferleitung (bei BMW 4 m) zurückzuführen, jedoch wurde nicht näher untersucht, welcher Verlustmechanismus dominiert: Sowohl Ablagerung durch Diffusion als auch durch elektrostatische Aufladung kommen dafür in Frage.

4.3 Fehleraddition und Vergleich zur Kalibrierung des Gesamtgerätes

Die Gesamtperformance eines APZ ergibt sich erst aus der Kombination zweier Kalibrierungen – der des CPC und des VPR. Im Ergebnis ist die Zähleffizienz des Gesamtgerätes durch die größenabhängigen Verluste im VPR bei kleinen Partikeln niedriger als die des CPC alleine, bei großen Partikeln hingegen wegen einer Überkompensation durch den PCRF höher. Im Gegensatz dazu wird für PN-PEMS die Zähleffizienz des Gesamtgerätes vorgeschrieben, da man PNC und VPR in der Regel nicht trennen kann (EU 2017a). Auch zur Bestimmung der Unsicherheit der Kalibrierung müssen die größenabhängigen Unsicherheiten der CPC-Kalibrierung sowie der PCRF-Kalibrierung mithilfe einer Fehlerfortpflanzung addiert werden.

Kombination zur Zähleffizienzkurve des Gesamtgerätes Kombiniert man die Charakteristik des CPC mit der des VPR, erhält man die des gesamten APZ. Der Einfluss des VPR soll

Tabelle 4.4: Berechnung der Gesamtzähleffizienz eines APZ aus der Kombination von CPC und PCRF. Der PCRF für 23 nm und 41 nm wurde linear extra- bzw. interpoliert aus dem gemessenen PCRF bei 30 nm und 50 nm. Die Zähleffizienz des CPC wird mit 50% bei 23 nm, 95% bei 41 nm und 100% bei 100 nm angenommen.

Partikelgröße	23 nm	30 nm	41 nm	50 nm	100 nm
$PCRF_x / PCRF_{100}$	1,054	1,045	1,032	1,020	1
Berechnung	extrapoliert	gemessen	interpoliert	gemessen	gemessen
CPC Zähleffizienz	50%	-	95%	-	100%
Zähleff. Gesamt-APZ	48,5%	-	94,2%	-	102,3%

durch eine beispielhafte Berechnung des PCRF anhand der gemessenen Daten veranschaulicht werden. Für den CPC wird die Zähleffizienz eines „idealen CPC“ nach PMP von 50% bei 23 nm, 95% bei 41 nm und 100% bei 100 nm angenommen. Aus den vorgestellten statistischen Daten wird der PCRF bei 23 nm und 41 nm linear extra- bzw. interpoliert. Daraus wird dann die Zähleffizienz des Gesamtgerätes berechnet, wie in Tabelle 4.4 gezeigt. Der gemittelte PCRF aus 30, 50 und 100 nm beträgt $1,023 * PCRF_{100}$, die Konzentration bei 100 nm wird somit um 2,3% überschätzt. Bei den für die CPC-Kalibrierung vorgegebenen Größen 23 nm und 41 nm ist die Zähleffizienz des Gesamtgerätes bei Berücksichtigung des PCRF 3% (23 nm) und 1% (41 nm) niedriger als die des CPC alleine.

Im Fall der zusätzlichen Nutzung einer Rohgasentnahme wie sie für Entwicklungsmessungen verwendet wird, fällt die Verschiebung noch deutlicher aus. Die Penetration in der Rohgasentnahme weist nämlich eine größere Größenabhängigkeit auf. Die Zähleffizienz des APZ bei 23 nm würde von 50% auf 45% sinken, bei 41 nm um 3%, z.B. von 95% auf 92%. Dagegen werden Partikel von 100 nm um 8% überschätzt.

Wiederholbarkeit von CPC und PCRF Die Kalibrierung des PCRF hat eine Reproduzierbarkeit mit einem COV von 2%. In Kombination mit der größenabhängigen Reproduzierbarkeit der CPC-Kalibrierung ergibt sich die theoretische Reproduzierbarkeit der gesamten APZ-Kalibrierung (Tabelle 4.5). Die Daten zur Wiederholbarkeit des 23 nm-CPC sind den BMW-Wiederholmessungen mit miniCAST im Rahmen des Ringvergleichs (Kapitel 3) entnommen. Es ist auffällig, dass die Unsicherheit der CPC-Kalibrierung am D_{50} die Reproduzierbarkeit des Gesamtgerätes bei 23 nm dominiert. Ist der CPC jedoch nahe dem Plateau der Zähleffizienzkurve, so ist die PCRF-Kalibrierung der dominierende Unsicherheitsfaktor.

Tabelle 4.5: Wiederholbarkeit der CPC-Kalibrierung und der PCRF-Kalibrierung kombiniert (Fehlerfortpflanzung).

Partikelgröße	23 nm	41 nm	70 nm	100 nm
Reproduzierbarkeit CPC	6,3%	0,9%	0,8%	0,7%
Reproduzierbarkeit PCRF	2%	2%	2%	2%
Kombination CPC + PCRF	6,6%	2,2%	2,2%	2,1%

Es bleibt die Frage der absoluten Genauigkeit und laborübergreifenden Variabilität der PCRF-Kalibrierung, und damit der Gesamtgeräte-Kalibrierung. Diese Frage kann mit den bisherigen Daten nicht beantwortet werden. Zu diesem Zweck müsste, analog zu dem Ringvergleich für CPC, ein systematischer Ringvergleich für die PCRF-Kalibrierung mit einem APZ an unterschiedlichen Kalibrierbauten stattfinden. In der Literatur gibt es lediglich den Vergleich eines VPR Standalone-Systems, initiiert durch das JRC im Vorfeld der Einführung der PN-Gesetzgebung in der EU (Mamakos 2012). Anhand eines „Goldenen VPR“ wurde die PCRF-Kalibrierung in 10 Laboren verglichen. Die Mehrheit der Labore lag innerhalb von $\pm 5\%$, drei Labore jedoch lagen deutlich über dem Mittelwert ($+12\%$, $+20\%$, $+40\%$). Dies wurde auf die starke Sensitivität des „Goldenen VPR“ auf einen erhöhten Auslass-Gegendruck zurückgeführt. Diese Versuche geben einen Anhaltspunkt, ihre Aussagekraft ist jedoch begrenzt, da der goldene VPR als Prototyp nicht Teil eines kommerziellen APZ ist und nicht während der Kalibrierung in einem solchen verbaut war. Durch die Integration im APZ kann der Fehler der Gegendruckempfindlichkeit bei kommerziellen Geräten nicht auftreten, denn die korrekte Durchströmung des VPR wird vom APZ überwacht und geregelt. Somit ist die Variabilität der PCRF-Kalibrierung zwischen mehreren Laboren eine Unbekannte in der Kalibrierung von Abgaspartikelzählern. Das beobachtete Streuband aus der JRC-Kampagne von $\pm 5\%$ (ohne Ausreißer) stellt derzeit die beste Abschätzung dar.

4.3.1 Abgleich mit der gemessenen Zähleffizienzkurve des Gesamtgeräts

Als Gegenstück zu der theoretischen Kombination von CPC und PCRF wurde ein APZ als Gesamtsystem im Labor vermessen. Als Testaerosol wird Funkenruß-Aerosol verwendet, erzeugt mit dem Generator Palas DNP3000 digital (Beschreibung auf Seite 33). Dieses Aerosol hat sich im oben genannten VPR-Ringvergleich auch ohne thermische Nachbehandlung als temperaturstabil erwiesen. Drei Einstellungen mit unterschiedlichen Größenverteilungen wurden für den Test ausgewählt, siehe Abbildung 4.7. Um das Vorhan-

densein mehrfach geladener Partikel auszuschließen, werden zwei DMA hintereinander aufgebaut, die auf denselben Partikeldurchmesser eingestellt sind (sog. Tandem-DMA). Als Referenzgerät dient ein neu kalibrierter Vollstrom-CPC Modell 5.412 der Firma Grimm Aerosol mit einem D_{50} bei 4 nm. Zum Vergleich wird ein gerade gewarteter APZ der Firma

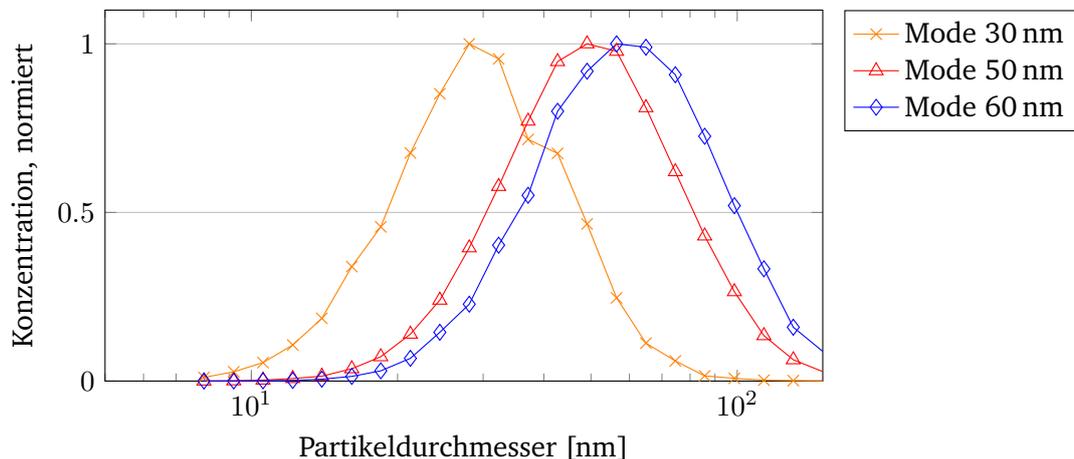


Abbildung 4.7: Partikelanzahl-Größenverteilung von Funkenruß-Aerosol erzeugt mit einem Generator Mod. Palas DNP3000 digital zur Überprüfung der Abgaspartikelzähler. Alle Kurven normiert auf die gleiche Höhe des Modusdurchmessers.

Horiba, Modell MEXA-2100 SPCS, im Serienzustand ohne Rohgasentnahme verwendet. Darin befindet sich ein ebenfalls frisch kalibrierter CPC der Firma TSI, Modell CPC100. Der KF der Herstellerkalibrierung wird angewendet ($KF = 1,066$) und ist in der Software des APZ hinterlegt. Die Tests wurden bei der Verdünnungsstufe 1 des APZ (Faktor 1:150) durchgeführt. Die Messung bei Stufe 1 gilt repräsentativ für alle Verdünnungen, denn wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt ist die Penetration des VPR für alle Verdünnungsstufen vergleichbar. Bei der vorausgegangenen Kalibrierung wurde für diese Stufe ein PCRF von 221 und eine Penetration von 68% ermittelt.

Das Ergebnis der Gesamtgerät-Kalibrierung für den APZ sowie der Kalibrierung des eingebauten CPC als Einzelgerät sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Beide Geräte wurden unter gleichen Bedingungen (Generator, DMA), jedoch an unterschiedlichen Tagen getestet. Die Zähleffizienz des APZ liegt bei allen Partikeldurchmessern etwa 4% unter der des CPC alleine, bei 23 nm ist dieser Unterschied 8%. Demnach gibt es ein mittleres Offset von 4% zwischen den beiden Geräten, das durch die Variabilität der Kalibrierungen (insbes. COV

der PCRF-Kalibrierung) erklärt werden kann. Das Bild setzt sich aus drei Kalibrierungen, nämlich der des PCRF, der des APZ und der des CPC zusammen. Eine Abweichung von 4% liegt daher deutlich im Rahmen der erwarteten Unsicherheit. Außerdem ist ein Effekt der größenabhängigen Penetration des VPR zu erkennen, denn der Unterschied zwischen APZ und CPC liegt bei 23 nm mit 8% deutlich höher als bei den größeren Partikelgrößen. Sowohl mit APZ als auch mit CPC wurde ein Punkt bei 15 nm aufgenommen. Hier lagen diese bei 0% bzw. 1%, was bedeutet, dass die Zähleffizienz des APZ schon bei >15 nm auf 0 absinkt.

Diese Messungen zeigen, dass für einen APZ diesen Typs fast ausschließlich die CPC-Performance die Zähleffizienzkurve des Gesamtgeräts bestimmt. Deutlich größere Abweichungen sind für APZ zu erwarten, bei denen der $PCRF_{30}$ bzw. $PCRF_{50}$ stärker vom $PCRF_{100}$ abweicht.

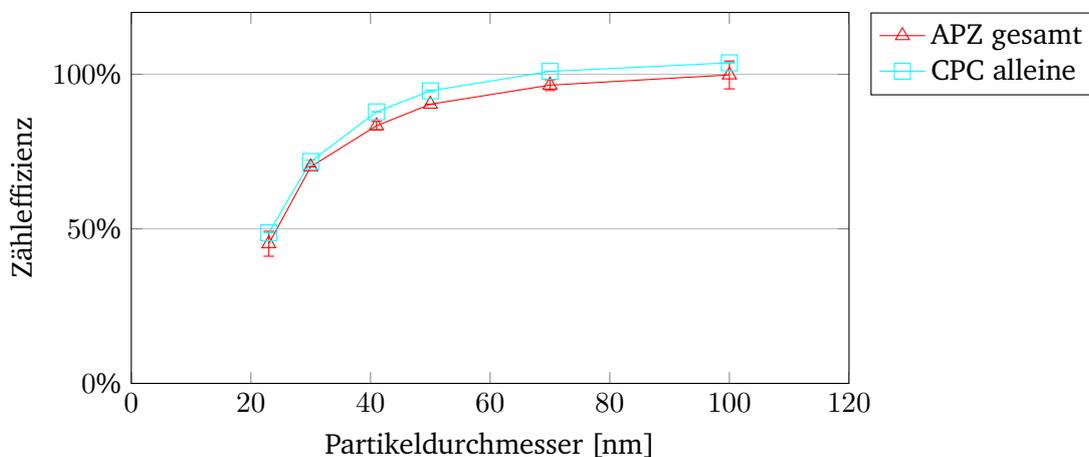


Abbildung 4.8: Gemessene Zähleffizienz eines APZ als Gesamtgerät sowie Zähleffizienz des eingebauten CPC alleine. Die Fehlerbalken zeigen das Minimum/Maximum aus zwei Wiederholungen.

4.3.2 Vergleich mit der idealisierten APZ-Zähleffizienzkurve

Die gemessene APZ-Zähleffizienzkurve soll mit der idealisierten Zähleffizienzkurve eines APZ verglichen werden, die aus den PMP-Vorgaben abgeleitet wurde (vgl. Tabelle 4.4). Dabei ist auffällig, dass sowohl die Zähleffizienz bei 100 nm mit in diesem Beispiel 100% als auch die Zähleffizienz bei 23 nm mit 45% nah an der idealisierten Kurve liegen. Bei 41 nm liegt die gemessene Zähleffizienz mit 83% jedoch 12% unterhalb der idealisierten

Kurve. Das liegt daran, dass die Zähleffizienz des APZ hauptsächlich von der Zähleffizienz des CPC bestimmt wird. Diese liegt, wie bereits gezeigt, bei 41 nm und der Verwendung eines Rußaerosols unter 90%. Das bedeutet, dass der gemessene APZ eine realistische Annäherung der Gerätecharakteristik bei der Messung von Rußpartikeln im Motorabgas darstellt. Die Zähleffizienzkurve des „idealen APZ“ kann hingegen nur durch die rechnerische Kombination der Kalibrierung des CPC mit Emery Oil und des PCRf mit einem anderen, temperaturstabilen Material erzeugt werden.

4.3.3 Wahl des Aerosols für die Kalibrierung eines APZ als Gesamtgerät

Die Kalibrierung eines APZ als Gesamtgerät stellt besondere Anforderungen an das Kalibrieraerosol. Zuerst betrifft dies die thermische Stabilität des Aerosols. Insbesondere am D_{50} bei 23 nm ist dieser Aspekt kritisch, da der CPC am steilen Teil der Zähleffizienzkurve sehr empfindlich auf Größenänderungen des Aerosols reagiert. Bei Verwendung eines CAST-Propanrußgenerators wird empfohlen, eine Brenngasmischung mit stöchiometrischem oder mageren Brennstoff/Luft-Verhältnis zu verwenden. Dadurch erhöht sich der Anteil elementaren Kohlenstoffs im Aerosol erheblich, und die Menge flüchtiger Komponenten nimmt ab (Ess und Vasilatou 2019). Trotzdem muss auch bei diesen Betriebspunkten eine thermische Nachbehandlung des Aerosols erfolgen. Palas-Funkenrußaerosol hingegen ist auch ohne Nachbehandlung thermisch stabil. Die Herausforderung beim Palas DNP liegt darin, geeignete Betriebspunkte zu finden, die eine möglichst hohe Konzentration bei kleinen Durchmessern wie 23 nm aufweisen. Es hat sich bewährt, den Fluss von Stickstoff in der Reaktionskammer zu erhöhen, um möglichst früh die Koagulation und damit das Partikelwachstum zu unterbinden. Auch das Senken der Funkenfrequenz führt zu einer niedrigeren Produktionsrate, damit weniger Koagulation und einem kleineren mittleren Partikeldurchmesser.

Die zweite Herausforderung betrifft die Verfügbarkeit einer ausreichenden PN-Konzentration für die Kalibrierung. Die höchste Verdünnungsstufe der APZ liegt zwischen einem Faktor von 1:2000 (SPC 8000, Fa. AIP) und 1:3000 (MEXA-2000 SPCS, Fa. Horiba und APC, AVL). Im Gesetz ist eine Eingangskonzentration vor dem VPR von mindestens 5000 cm^{-3} gefordert. Mit den beiden vorgestellten Generatoren ist diese Konzentration an dem beschriebenen Aufbau (Abb. 4.5) leicht erreichbar. Bei hohen Verdünnungsfaktoren des PCRf empfiehlt Marshall und Sandbach (2007b) außerdem, die Messdauer zu verlängern, bis nach dem VPR eine kumulierte Anzahl von 10000 Partikeln gezählt wurde. Die verlängerte Messdauer kompensiert so statistisch die niedrige Konzentration nach dem VPR.

Ein weiterer Aspekt bezüglich Konzentration ist, dass die höchsten Verdünnungsstufen der APZ kaum noch in Verwendung sind. Die aktuelle Motorengeneration, die die Emissionsanforderungen von EURO 6d (-TEMP) unter RDE-Bedingungen erfüllt, hat u.a. durch die

Einführung von Otto-Partikelfiltern ein deutlich niedrigeres Emissionsniveau für PN als ihre Vorgänger. Daher werden in der Regel nur die niedrigsten beiden Verdünnungsstufen der APZ verwendet. Eine erhöhte Kalibrierunsicherheit bei hohen Verdünnungsstufen des APZ wird also in der praktischen Anwendung keinen Einfluss mehr haben.

4.3.4 Validierung der Temperaturstabilität des Aerosols

Die thermische Stabilität des Kalibrier aerosols unter den Bedingungen eines PMP-kompatiblen VPR sind eine entscheidende Eigenschaft für die Gesamtgerätekalisierung. Wird das Kalibrier aerosol innerhalb des APZ verändert, so erreicht den eingebauten CPC des APZ ein anderes Aerosol als der parallel angeschlossene Referenzzähler ohne VPR. Dies kann zu einer deutlichen Veränderung der gemessenen Zähleffizienz führen, insbesondere wenn der D_{50} des CPC kalibriert wird. Im Folgenden wird ein Test vorgestellt, um die Temperaturstabilität mit dem vorgestellten Kalibrier aufbau zu validieren. Dazu wird die Partikelgrößenverteilung des Kalibrier aerosols vor und nach einem *Test-VPR* gemessen. Zur Messung der Größenverteilung kann eine schrittweise (DMPS) oder kontinuierliche Größenmessung (SMPS) mit DMA und CPC verwendet werden. Als *Test-VPR* kann ein alleinstehender VPR dienen, z.B. Testo ViPR, Dekati DEED. Alternativ ist ein PMP-kompatibler APZ mit passenden Aerosolentnahmestellen am VPR oder ein Laboraufbau, der den PMP-Anforderungen entspricht, geeignet. Als Beispiel wird die Validierung mit dem eingebauten VPR eines PMP-kompatiblen APZ, Modell SPC8000 der Firma AIP durchgeführt. Dieser wird auf der niedrigsten Verdünnungsstufe (Faktor 1:100) mit einem PCRF von 107,7 betrieben. Als Rußgenerator dient ein Palas DNP 3000 digital Funkenrußgenerator (vgl. Kap. 2.9.1), der auf 3500 V, 50 Hz, $71 \cdot \text{min}^{-1}$ Luft und $101 \cdot \text{min}^{-1}$ Stickstoff eingestellt ist.

Die Größenverteilung des Test aerosols wurde fünf Mal am Misch tunnel vor dem APZ und vier Mal an einer Entnahmestelle nach dem VPR des APZ ermittelt. Da nach dem VPR nur eine sehr geringe Konzentration vorliegt, sind unbedingt mehrere Messungen empfohlen. Sollte es zum Verdampfen von flüchtigen Komponenten auf der Partikeloberfläche kommen, ist eine Verschiebung der mittleren Größenverteilung zu einem kleineren Durchmesser zu erwarten. Eine unveränderte Größenverteilung bedeutet, dass keine Komponenten entfernt wurden und das Aerosol unter den spezifischen Bedingungen eines PMP-VPR stabil ist. Leichte Veränderungen der Größenverteilung können auch durch Agglomeration (insbes. vor VPR) und durch Diffusionsverluste (im VPR) hervorgerufen werden.

Die Messungen sind in Abbildung 4.9 dargestellt, dabei sind beide Größenverteilungen zum Vergleich auf dieselbe Höhe normiert. Es ist zu sehen, dass die Größenverteilung nach VPR leicht nach links verschoben ist. Der GMD sinkt von 35,1 nm (vor VPR) auf 33,9 nm

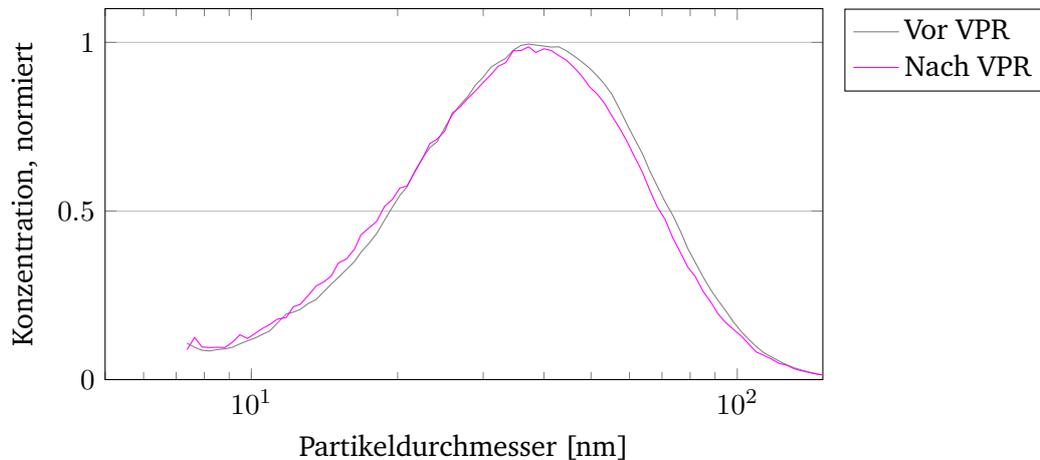


Abbildung 4.9: Test der Aerosol-Temperaturstabilität von Funkenruß-Aerosol. Partikelanzahl-Größenverteilung gemessen vor und nach einem VPR. Die Kurven vor/nach VPR sind ein Mittelwert aus 4/5 Messungen. Alle Kurven normiert auf die gleiche Höhe des Modus-Durchmessers.

(nach VPR). Die Breite der Verteilung bleibt quasi identisch mit einem GSD von 1,759 (vor VPR) bzw. 1,765 (nach VPR). Bei einer Größenveränderung von weniger als 5% bzw. 1 nm unterhalb von 20 nm kann von ausreichender Temperaturstabilität ausgegangen werden. Somit zeigt dieser Test, dass das Aerosol für die Kalibrierung von APZ und PN-PEMS mit VPR geeignet ist und nur ein vernachlässigbarer Einfluss des VPR auf das Ergebnis der Zähleffizienzkalibrierung zu erwarten ist. Der gezeigte Test ist einfach durchzuführen und sollte routinemäßig bei jedem Aerosol zur VPR-Kalibrierung angewendet werden.

Implikationen für die Unsicherheit bei der Kalibrierung eines APZ als Gesamtgerät Die Kalibrierung als Gesamtgerät hat insbesondere zur Folge, dass statt drei unabhängiger Kalibrierungen (CPC KF, CPC Zähleffizienz und PCRF) nur noch eine Kalibrierung die Zähleffizienz des Geräts wiedergibt. Lediglich die Bestimmung der Linearität des CPC bleibt als zusätzliche Prozedur erhalten.

Diese Reduktion des Aufwands resultiert theoretisch in einer Reduktion der Kalibrierunsicherheit, denn der zufällige Fehler von jeder der drei Einzelmessungen tritt dann nur noch einmal auf. Außerdem ließe sich diese Unsicherheit deutlich einfacher bestimmen: Aus einer wiederholten Messung lässt sich einfach auf die statistische Varianz schließen. Der Vergleich über den Zeitraum mehrerer Kalibrierungen hinweg erlaubt anschaulich die

Beschreibung der Langzeitstabilität.

Durch diese direkte Beschreibung der Messunsicherheit des APZ wird es erst möglich, dessen metrologische Rückführbarkeit auf einen nationalen oder internationalen Standard darzustellen, die bereits im Gesetz gefordert ist (UNECE 2015). Mit der aktuellen Gesetzgebung lässt sich, vorausgesetzt dass ein eindeutiges Kalibrier aerosol dafür definiert ist, nur die Rückführbarkeit des CPC alleine darstellen. Für den PCRF und das vollständige Gerät gibt es diese Möglichkeit bisher nicht. Über die direkte Definition der Zähleffizienz des Gesamtgerätes kann sowohl die Zähleffizienz als auch der assoziierte Fehler durch Kalibrierungen gegen einen metrologischen Standard rückgeführt werden. Auch der PN-Messwert aus einem Abgastest ist so intuitiv über die Gerätekalibrierung an einen metrologischen Standard angebunden.

4.3.5 Diskussion: Kalibrierung von APZ als Gesamtgerät

Die Verwendung der Gesamtgeräte-Kalibrierung auch für stationäre APZ ist eine attraktive Option zur Vereinheitlichung der Kalibrierung mit PN-PEMS, zur Vereinfachung der Prozedur und zur leichteren Bestimmung der Messgenauigkeit. Gegen eine solche Lösung spricht vor allem, dass die gleichzeitige Anforderung *rußähnlich* und *temperaturstabil* an das Aerosol nur mit gewissem Aufwand zu erfüllen ist. So muss die Temperaturstabilität unter allen Betriebsbedingungen validiert werden. Für Rußgeneratoren, die auf Verbrennung basieren, ist eine thermische Nachbehandlung in Form von Evaporation Tube, Thermodenuder oder Catalytic Stripper mit einer ausreichenden Verdünnung erforderlich. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich der CPC im APZ dann nicht mehr einfach austauschen lässt, wenn ein Problem erkannt wird. Dies ist gegenwärtig möglich, da CPC und PCRF getrennt kalibriert sind, es muss nur der KF des neuen CPC eingestellt werden. Damit wird der Aufwand beim CPC-Tausch erhöht, da eine Neukalibrierung des Gesamtgerätes erforderlich ist.

Gleichzeitig sinkt der Aufwand bei der eigentlichen Kalibrierung deutlich, da nur noch eine Zähleffizienz- und eine Linearitätsmessung erforderlich sind. Insbesondere entfällt die umständliche PCRF-Messung, bei der Ein- und Ausgangskonzentration ermittelt werden. Die Zähleffizienz des APZ muss innerhalb eines definierten Streubandes liegen. Ein Beispiel, das für aktuelle APZ unter Berücksichtigung des PCRF denkbar ist, ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Lediglich die Linearität muss noch für den CPC getrennt bestimmt werden – dies kann jedoch mit längeren Zeitintervallen als einem Jahr erfolgen, da CPC in dieser Hinsicht inhärent stabil sind. Durch die Vereinfachung der Messung lässt sich durch eine direkte Wiederholung außerdem intuitiv die Reproduzierbarkeit bestimmen. Es ergibt sich ein Streuband, das zur Bewertung des Kalibrierprozesses oder zur Überprüfung der Messmittelgenauigkeit herangezogen werden kann. Im aktuellen Prozess fehlt die Möglichkeit,

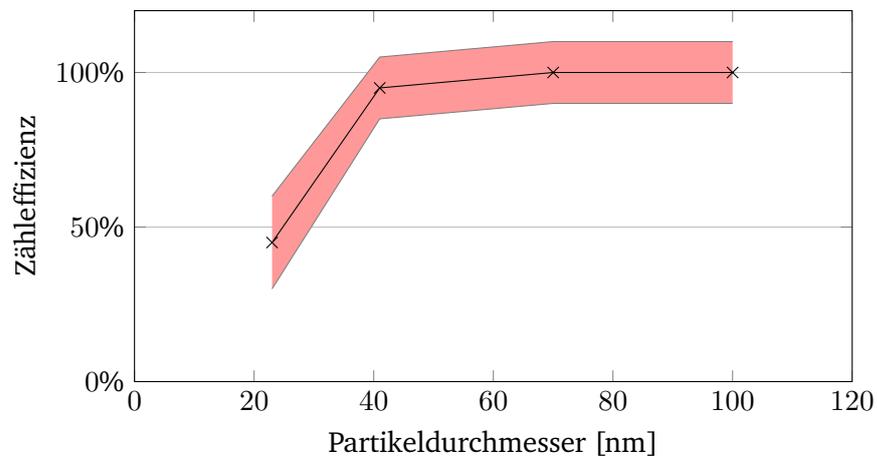


Abbildung 4.10: Idealisierte Zähleffizienzkurve eines PMP-konformen APZ unter Berücksichtigung des PCRf-Einflusses. Der gefärbte Bereich markiert das mögliche Streuband einer Gesamtgeräte-Kalibrierung für APZ ($\pm 15\%$ bei 23 nm, $\pm 10\%$ bei ≥ 41 nm).

mit vertretbarem Aufwand eine Kalibrierunsicherheit anzugeben – darum ist eine solche von keinem Hersteller verfügbar.

In Summe steht ein erhöhter Einmalaufwand bei der Einrichtung eines neuen Kalibrierbaus sowie punktuell bei unplanmäßigem CPC-Tausch einer Aufwandsreduzierung in der Kalibrierung entgegen, die überwiegen sollte, da ein Ausfall des CPC selten ist. Zu guter Letzt lässt sich über die Kalibrierung des gesamten APZ eine direkte Vergleichbarkeit zum PN-PEMS herstellen. Diese Anforderung ist intuitiv logisch und ist auch aus regulatorischer Sicht erforderlich, da sich beide Messgeräte auf denselben Grenzwert beziehen (EU 2017a, RDE package 3). Es würde jedoch einen Paradigmenwechsel in der Gesetzgebung bedeuten: Den Wechsel von einer exakten Beschreibung des Messgerätes hin zu einer exakten Beschreibung der Kalibrierung und des Kalibrier aerosols.

Im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen eröffnet diese Beschreibung die Möglichkeit, die Zähleffizienzkurve und die zulässigen Unsicherheiten zu einer niedrigeren Untergrenze des D_{50} zu verschieben, ohne die technische Lösung vorzugeben. So könnten die Anbieter von Messgeräten in einen Wettbewerb um die beste Lösung in Hinblick auf Performance, Robustheit und Kosten treten.

4.4 Ausblick: sub-23 nm Messung und Kalibrierung

Die Gesetzgeber in der EU zeigen derzeit Bestrebungen, die untere Zählgrenze der APZ für die Typzulassung von Kraftfahrzeugen hin zu kleineren Partikeldurchmessern zu verschieben. Diese wird auch als „sub-23nm“-Gesetzgebung bezeichnet. Die hauptsächliche Motivation scheint das Schließen eines möglichen Schlupflochs für die Automobilhersteller zu sein, die den Schwerpunkt der Partikelemissionen ihrer Fahrzeuge in diesen Größenbereich verlagern könnten. Bisher liegen für eine solche Möglichkeit jedoch keine Hinweise vor. Weitere Schwerpunkte liegen auf der Untersuchung von Ottomotoren mit Saugrohreinspritzung und Erdgas (CNG)-betriebenen Motoren, deren PN-Emissionen bisher nicht reglementiert sind. Zur Vorbereitung einer möglichen Gesetzesänderung hat das JRC eine Übersichtsstudie zu den sub-23nm Emissionen der am Markt verfügbaren Motorkonzepte durchgeführt. Dazu wurden modifizierte APZ mit einem zusätzlichen CPC mit einem D_{50} von 10 nm verwendet. Für Dieselmotoren mit Dieselpartikelfilter (DPF) lag der Mehrbefund des 10-nm CPCs gegenüber dem 23-nm-CPC bei 20%, für Ottomotoren mit Direkteinspritzung (DI) ohne Partikelfilter waren es 36%-50%. Ottomotoren mit Saugrohreinspritzung (PFI) haben einen Mehrbefund von 74%-148% gezeigt. Dort muss jedoch beachtet werden, dass das absolute Emissionsniveau mehr als eine Größenordnung unterhalb des Grenzwerts für DI-Ottomotoren lag. (B. Giechaskiel, Vanhanen u. a. 2017) Diese Ergebnisse wurden durch die Untersuchungen von Andersson (2018) im Rahmen des Forschungsprojektes „DownToTen“ bestätigt. Hier wurden außerdem mit CNG betriebene Fahrzeuge getestet, bei denen ein Großteil der PN-Emissionen unterhalb von 23 nm liegt (Mehrbefund 370%). CNG-Motoren haben jedoch generell niedrige PN-Emissionen, und das absolute Emissionsniveau bis 10 nm ist deutlich unter dem Grenzwert für DI-Ottomotoren. Ebenfalls dort untersuchte Fahrzeuge mit DI-Ottomotor und einem neuartigen Ottopartikelfilter (OPF) haben einen Mehrbefund von etwa 20% gezeigt, ähnlich wie Dieselfahrzeuge mit DPF. Insgesamt gibt es keine Hinweise, dass die gesetzliche Zählgrenze von 23 nm ausgenutzt wird, um PN-Emissionsanforderungen zu umgehen. Ebenso wurde noch keine technische Möglichkeit beschrieben, die PN-Emissionen von Otto- oder Dieselmotoren in den Größenbereich unterhalb von 23 nm zu verschieben. Bei CNG-Motoren liegen die (niedrigen) PN-Emissionen technisch bedingt in diesem Bereich. Außerdem führen Partikelfilter zu einer relativen Reduktion der sub-23nm Fraktion. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der theoretischen Filtrationseffizienz des OPF, da mit kleinerer Partikelgröße die Filtrationswirkung durch Diffusion im Partikelfilter zunimmt und somit dessen Wirksamkeit für kleinere Partikel ansteigt.

Zur näheren Untersuchung der sub-23 PN-Emissionen finanziert die EU im Rahmen von Horizon 2020 (EU 2019) drei Forschungsprojekte mit dem Fokus auf sub-23nm Messtechnik: DownToTen (downtoten 2019), surreal-23 (surreal-23 2019) und PEMs4Nano

(PEMs4Nano 2019). Diese drei Projekte haben die Aufgabe, Messtechnik-Prototypen für sub-23nm PN sowohl für den stationären als auch den mobilen Einsatz zu entwickeln mit dem Ziel, eine zukünftige Gesetzgebung vorzubereiten. Die Prototypen sollen außerdem verwendet werden, um die PN-Emissionen aktueller Fahrzeuge zu bewerten. Zu den weiteren Zielen gehört u.a. die chemische Charakterisierung der PN-Emissionen, die Bewertung von Sekundäraerosol, das in der Atmosphäre gebildet wird, und das bessere Verständnis der Veränderungsprozesse, die das Aerosol auf dem Transportweg zum Auspuff und zum Messgerät erfährt.

4.4.1 Mögliche Modifikationen der Abgaspartikelzähler zur sub-23 nm Messung

Die einfachste denkbare Modifikation besteht darin, den CPC eines bestehenden PMP-konformen APZ gegen ein Modell mit einer kleineren unteren Zählgrenze auszutauschen. Wird die Zählgrenze in den Bereich von unter 15 nm verschoben, gelten jedoch andere Prämissen bei der Auslegung des Gerätes: Partikelverluste durch Diffusion und die Wirksamkeit des VPR haben einen ebenso entscheidenden Einfluss auf die Zählcharakteristik des Gesamtgerätes wie die Zähleffizienz des CPC.

So kann bei Verwendung eines PMP-konformen VPR mit einer Verdampfungsröhre eine Renukulation von Partikeln im Größenbereich von 3 nm - 10 nm auftreten, die zu einem überhöhten Zählergebnis führt (vgl. Zheng u. a. 2011). Die verwendete Aerosolquelle dieser Untersuchung ist ein Nutzfahrzeug-Dieselmotor mit DPF, betrieben bei konstanter Motorlast. Renukulationspartikel in diesem Größenbereich würden von einem CPC mit D_{50} bei 10 nm zum Teil erfasst. Bei ergänzenden Versuchen mit CS statt der Verdampfungsröhre trat eine vernachlässigbare Renukulation auf. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommt auch Ntziachristos u. a. (2013). Im Rahmen der Horizon 2020-Projekte wurde eine Renukulation nach der Verdampfungsröhre bisher nicht beobachtet, jedoch wurden dort keine Nutzfahrzeug-Motoren getestet (Andersson 2018).

Neben der Entfernung flüchtiger Partikel kommt den Verlusten, die für kleinere Partikelgrößen durch den Mechanismus der Diffusion exponentiell zunehmen, eine besondere Bedeutung zu (siehe Abschnitt 2.8). In einem stationären Prototypen, der als VPR mit einer PMP-konformen Verdampfungsröhre ausgestattet ist, wurde eine Penetration von 50% - 55% bei 10 nm gemessen (100% entspricht der Penetration mit Verdampfungsröhre bei 100 nm). Bei Verwendung eines beheizten CS sinkt diese auf 30% - 40%, bedingt durch die große Oberfläche des katalytischen Trägermaterials. Die jeweils niedrigste Penetration wurde bei der höchsten Verdünnungsstufe gemessen (Otsuki, Takeda u. a. 2014). Der daraus hervorgegangene, optimierte Prototyp des PEMs4Nano Projektes weist an einem Versuchsaufbau, an dem der VPR alleine vermessen wurde, verbesserte Penetrationswerte

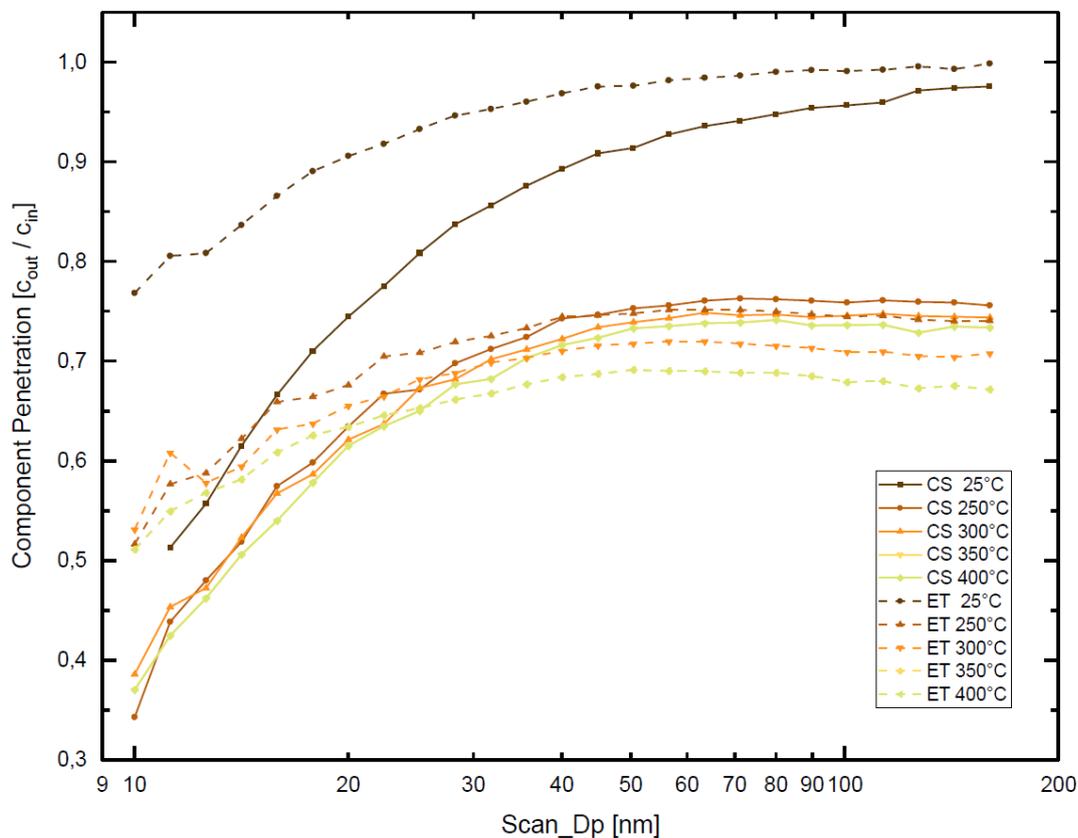


Abbildung 4.11: Größenabhängige Partikelpenetration im VPR eines APZ-Prototypen für die sub-23nm Messung mit einer Verdampfungsröhre (ET) bzw. einem Catalytic Stripper (CS) bei verschiedenen Temperaturen. Das Bild ist dem Deliverable 2.04 „Calibrated laboratory particle counting system and calibration procedure“ des PEMS4Nano-Projektes entnommen (Maier 2018)

bei 10 nm von ca. 70% (Verdampfungsröhre) und 50% (CS) auf (siehe Abb. 4.11) (Maier 2018).

Die für die sub-23nm Messung optimierten Prototypen erfüllen größtenteils die gesetzlichen Anforderungen an die bisherige Messtechnik, auch da es sich um Weiterentwicklungen bestehender APZ handelt. Somit ist grundsätzlich eine Rückwärtskompatibilität

vorhanden. Einzig der Passus, dass die Komponenten des VPR „nicht mit dem Abgas reagieren dürfen“ ist bei Verwendung eines CS verletzt (UNECE 2015). Dieser Passus müsste geändert werden, damit zukünftige APZ mit CS auch für Messungen mit D_{50} bei 23 nm verwendet werden können. Die zweite Voraussetzung ist dann entweder der Betrieb des APZ mit zwei CPC parallel (je einer für 23 nm und sub-23nm) oder eine verstellbare Zählcharakteristik des CPC mit zwei separaten Kalibrierungen. Hier ist jedoch noch zu klären, ob eine akkreditierte Kalibrierung bei Verstellung des CPC ihre Gültigkeit behält.

4.4.2 Bedeutung einer Zählgrenze sub-23nm für PN-PEMS

Um die Konsistenz der Gesetzgebung zu erhalten, muss das PN-PEMS vergleichbare Eigenschaften wie das stationäre System bezüglich Penetration und Entfernung volatiler Partikel aufweisen. Dies ist unter den Randbedingungen des mobilen Einsatzes eine deutlich größere Herausforderung. Die verfügbare Heizleistung sowie Pumpleistung für Verdünnungsluft ist beschränkt. Daher arbeiten PNC und Verdüner in der Regel mit einer niedrigeren Durchflussrate und die Temperatur und Anzahl beheizter Komponenten ist reduziert. Messungen mit dem PN-PEMS Prototypen des PEMS4Nano-Projektes zeigen, dass die Penetration für das gesamte Gerät schon bei 15 nm nur 50% beträgt. Dabei hat der verwendete optimierte CS alleine bei 10 nm eine Penetration von 70% - 80% des Wertes bei 60 nm (ein Vergleichswert bei 100 nm wurde nicht gemessen), bei 15 nm liegt die Penetration zwischen 80% und 90% (Otsuki, Tochino u. a. 2017; Kreuziger 2018). Somit ist nicht der CS hauptsächlich für die PN-Verluste verantwortlich, sondern das gegenüber einem stationären Gerät stark veränderte Design mit reduzierten Flussraten und einer geringeren Verdünnung. Das PN-PEMS ist demnach die deutlich größere Herausforderung bei der Entwicklung von sub-23nm Messtechnik.

4.4.3 Ansätze zur Verlustkorrektur für den VPR

Aufgrund der Partikelverluste im Bereich sub-23nm kommt der Korrektur dieser Verluste eine große Bedeutung zu. Zwei Vorschläge, die im Rahmen des PMP gemacht wurden, sowie eine eigene Alternative sollen hier kurz vorgestellt werden.

Erweiterung der PMP-Logik Das JRC hat im Rahmen der Diskussion vorgeschlagen, die Logik des bisherigen PCR_F zur Verlustkorrektur mit einer einzelnen Konstanten beizubehalten. Die Mittelung zur Bildung des PCR_F soll um einen vierten Partikeldurchmesser unterhalb von 30 nm erweitert werden. Explizit wurde eine Größe von 15 nm vorgeschlagen, damit ergibt sich Gleichung 4.2. Für den PCR_{F15} wurden auf Basis der vorher

gezeigten Messungen folgende Toleranzen vorgeschlagen: $0,95 \leq \frac{PCRF_{15}}{PCRF_{100}} \leq 2,0$.

$$PCRF_{\text{neu}} = \frac{PCRF_{15} + PCRF_{30} + PCRF_{50} + PCRF_{100}}{4} \quad (4.2)$$

Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass das Gesetz nur minimal angepasst werden müsste. Bestehende Kalibrierprozeduren sind zudem einfach um einen Punkt bei 15 nm zu erweitern. Von Nachteil ist, dass sich damit das Gewicht des PCRF hin zu kleinen Partikeln verschiebt. Die Korrektur ist demnach nur korrekt für Motorabgas mit einem Median-Durchmesser um 30 nm, was unterhalb der für PKW mit Otto- oder Dieselmotoren typischen Werte von 50 nm - 60 nm liegt. Zudem führt die große zulässige Toleranz des $PCRF_{15}$ zu einer erhöhten Streuung der Messgeräte untereinander. Technische Unterschiede zwischen den Herstellern insbesondere im Bereich des VPR könnten zu erheblich verschiedenen Messergebnissen im sub-23nm Bereich führen.

Zwei-CPC Setup In Anlehnung an die Gesetzgebung für Luftfahrzeuge wurde von Kittelson (2017) eine kontinuierliche, größenabhängige Verlustkorrektur vorgeschlagen. Dazu enthält der APZ zwei CPC mit jeweils unterschiedlichem D_{50} , beispielsweise bei 10 nm und bei 30 nm. Aus dem Anzahlverhältnis der beiden CPC zueinander und einer angenommenen Form der Partikelgrößenverteilung im Abgas (z.B. bimodal/monomodal, σ konstant) ließe sich kontinuierlich die tatsächliche Partikelgrößenverteilung des gemessenen Abgases abschätzen. Auf diese Schätzung wird dann die vorher ermittelte Penetrationskurve des APZ angewendet und auf die verlustfreie Partikelanzahl zurückgerechnet.

Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass er die Schwächen einer fixen Korrektur umgeht, die die Partikelgrößenverteilung im Abgas vorwegnimmt. Durch die Messung der tatsächlichen Größenverteilung findet kein Über- oder Unterschätzen abhängig von der jeweiligen Charakteristik des Motors statt. Nachteilig ist jedoch, dass die Abschätzung der Größenverteilung mit einer großen Unsicherheit behaftet wäre. Zum Einen ist die Annahme einer konstanten Größenverteilung problematisch, da eine große Bandbreite mono- und bimodaler Verteilungen auftreten kann. Der Grund dafür ist, dass ein PKW-Verbrennungsmotor deutlich dynamischer betrieben als eine quasi-stationäre Flugzeugturbine. Zum Anderen ist das Verhältnis der beiden CPC zueinander fehlerbehaftet. Die Kalibrierung des CPC mit hohem D_{50} (z.B. 30 nm) wird, ähnlich den 23 nm-CPCs (vgl. Abschnitt 3.3.10), eine große Unsicherheit in dem steilen Teil der Zähleffizienzkurve aufweisen. Gerade dieser Teil bestimmt jedoch das Verhältnis der beiden CPC zueinander. Daher ist zu erwarten, dass die Unsicherheit der zu treffenden Annahmen die Vorteile einer Korrektur der realen Verluste wieder zunichtemacht.

Alternative Gesamtgerätemessung Alternativ dazu ist es möglich, analog zum vorhergehenden Abschnitt 4.3 auf eine explizite Kalibrierung der Verluste zu verzichten. Stattdessen werden Zähleffizianzorderungen an das Gesamtgerät definiert. Eine mögliche Zähleffizianzforderung für einen sub-23nm APZ ist in Abbildung 4.12 vorgestellt. Dieses Konzept wurde beim 50. PMP-Meeting für sub-23nm APZ vorgeschlagen (Alexander Terres 2019). Der Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass durch eine vergleichsweise

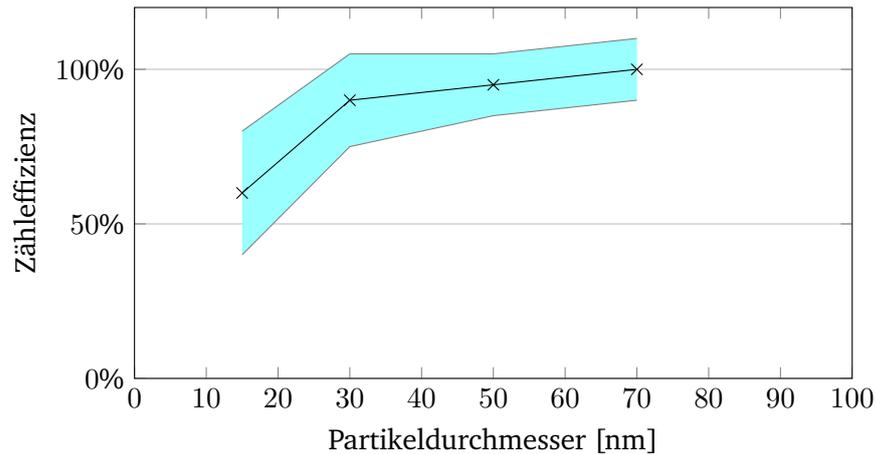


Abbildung 4.12: Sub-23nm Gesetzgebung: Vorschlag für die Zähleffizienzkurve des gesamten APZ. Der gefärbte Bereich markiert die mögliche Hüllkurve einer Gesamtgeräte-Kalibrierung für APZ ($\pm 20\%$ bei 15 nm, $\pm 15\%$ bei 30 nm, $\pm 10\%$ bei ≥ 50 nm).

einfache Kalibrierung eine gute Beschreibung der Geräte-Performance und damit eine gute Vergleichbarkeit der Geräte sichergestellt wird. Die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messgeräte ist somit auch ohne ein Wissen der tatsächlich gemessenen Partikelgrößenverteilung gegeben. Um ein ähnliches Gerätedesign zu erreichen, sollte zusätzlich eine minimale Partikelpenetration durch den VPR gefordert werden. Ein Wert von 50% bei 100 nm ist denkbar. Der Nachteil dieser Herangehensweise ist, dass die Partikelanzahl bei – im Beispiel von Abbildung 4.12 10 nm oder 15 nm – immer nur zum Teil erfasst wird. Die untere Zählgrenze des Systems muss also so niedrig gewählt werden, dass die gewünschten Effekte am Verbrennungsmotor beobachtet werden können. Andererseits wird die Kalibrierung umso schwieriger, desto kleiner die Partikelgröße ist. Unter diesem Aspekt ist der kleinste kalibrierte Durchmesser für das in Abbildung 4.12 vorgestellte System bei 15 nm. Auch bei 10 nm weist es noch eine nennenswerte Zähleffizienz auf. Die Zähleffizienz bei 10 nm kann von der bekannte Effizienz bei 15 nm abgeleitet werden, da

die Unterschiede hauptsächlich durch Diffusionsverluste (und zu einem kleinen Teil durch den CPC) verursacht werden. Eine einfache Abschätzung (Leitungen von 2 m-10 m Länge, Durchfluss $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) ergibt eine Steigerung der Diffusionsverluste um 55% - 65% zwischen 10 nm und 15 nm. Für einen charakterisierten APZ reicht demnach eine Kalibrierung bei 15 nm aus, die Zähleffizienz bei 10 nm lässt sich mit guter Genauigkeit rechnerisch daraus ableiten.

4.4.4 Herausforderungen für die sub-23nm Kalibrierung

Der Fokus der Horizon 2020 Projekte liegt auf der Entwicklung neuartiger Messgeräte und -methoden, weniger auf der Kalibrierung dieser Geräte. Gleichzeitig wird die reproduzierbare oder sogar rückführbare Kalibrierung von den Teilnehmern als große Herausforderung genannt. Die Schwierigkeit liegt dabei sowohl in der Erzeugung eines temperaturstabilen Aerosols in ausreichender Konzentration als auch in der Größenklassierung dieser Partikel. Für das Aerosol ist der CAST-Generator ein möglicher Kandidat, dessen aktuelle Überarbeitung von Ess und Vasilatou (2019) untersucht wurde. Die Untersuchung fand im Rahmen des EMPIR (European Metrology Programme for Innovation and Research) -Projektes „Black Carbon Metrology for light absorption by atmospheric aerosols“ statt, von dem weitere Impulse im Bereich der Generation zu erwarten sind. Die Problemstellung der Projekte überschneidet sich insofern, dass das „Black Carbon“-Projekt ebenfalls ein Aerosol mit einem hohen Anteil elementaren Kohlenstoffs anstrebt, wenn auch in einem Bereich größerer Partikel. Außerdem wurden neuartige Generatoren vorgestellt, die thermisch stabiles Silberaerosol im sub-23nm Bereich erzeugen (Dijkema 2019; Schulz 2019). Hier gilt es zu untersuchen, ob und welchen Einfluss das Aerosolmaterial auf die Kalibrierung hat.

DMA-Kalibrierung Ebenfalls herausfordernd ist die Darstellung der Rückführbarkeit in der Kalibrierung von DMA bei 10 nm oder 15 nm. Diese werden i.d.R. bei 80 nm - 100 nm mit rückgeführten PSL-Partikeln kalibriert. Eine Umrechnung auf Basis der Gerätegeometrie und der Durchflüsse ergibt die gesuchte Spannung zur Selektion bei einem anderen Durchmesser. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist der Anteil empirischer Korrekturen an dieser Umrechnung (vgl. Abschnitt 3.3.8). Die Gültigkeit dieser Korrekturen und die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Konzepte sollte in einem Workshop untersucht werden. Hier sollten DMA verschiedener Hersteller und Bauformen im Größenbereich unter 23 nm gegenübergestellt werden.

CPC-Kalibrierung Die Kalibrierung des D_{50} hat sich als Schwachstelle der CPC-Kalibrierung herausgestellt, da hier aufgrund von Schwankungen in den Materialeigenschaften und der tatsächlichen Partikelgröße die größte Unsicherheit in der Kalibrierung herrscht. Wird die Zähleffizienz des gesamten APZ definiert, fällt diese Schwachstelle der Kalibrierung weg (vgl. Alexander Terres 2019). Ein alternativer Ansatz zur Kalibrierung des CPC wäre die Messung von D_{10} und D_{90} der Zähleffizienzkurve, also Anfangs- und Endpunkt. Diese Definition hätte eine steilere Kurve zur Folge und würde den Bereich der größten Unsicherheit aussparen.

Die Kalibrierung der CPC-Linearität wird weiterhin nötig sein. Mit den aktuellen Routinen zur Koinzidenzkorrektur kann die Linearität von Vollstrom-CPC gegenüber einem AEM bis zu einer Konzentration von $1 * 10^5 \text{ cm}^{-3}$ demonstriert werden (Mamakos 2019). Eine Erhöhung der Beschränkung der maximalen Koinzidenzkorrektur von 10% würde es erlauben, den Messbereich der APZ nach oben zu erweitern. Somit sind Reserven für kurzzeitige Konzentrationsspitzen, z.B. im Kaltstart, vorhanden, während generell eine niedrige Gesamtverdünnung mit einer hohen Empfindlichkeit bei niedrigen Konzentrationen genutzt wird.

4.4.5 Fazit zur sub-23nm Messung und Kalibrierung

Die Erkenntnisse aus der (bestehenden) 23nm-Gesetzgebung lassen sich auf die sub-23nm Thematik übertragen und sollten umgesetzt werden, um eine robuste und zukunftstaugliche Gesetzgebung zu schaffen. Die Standardisierung eines temperaturstabilen Aerosols und einer eindeutigen Prozedur müssen angegangen und konsequent auf die metrologische Rückführbarkeit ausgerichtet sein. Der Fokus der Kalibrierung verschiebt sich weg vom CPC hin zu den Partikelverlusten im APZ. Diesem Umstand muss Rechnung getragen werden, z.B. durch die Definition einer Gesamtgeräte-Zählkurve statt des bisherigen PCRF. Insbesondere muss das PN-PEMS von Anfang an bei der Definition der Gerätespezifikationen berücksichtigt werden, um die Vergleichbarkeit der Messwerte auf dem Prüfstand und auf der Straße herzustellen. Die Metrologie dient so als Brücke zwischen den beiden Messverfahren.

Um der wichtigen Rolle der PN-PEMS in der Gesetzgebung Rechnung zu tragen, wird sich das nächste Kapitel 5 mit der Kalibrierung von PN-PEMS und der Möglichkeit ihrer metrologischen Rückführbarkeit auseinandersetzen.

5 Charakterisierung und Kalibrierung eines CPC-basierten PN-PEMS

Die RDE-Messung ist neben dem WLTP-Test auf dem Rollenprüfstand die zweite Säule der Abgasgesetzgebung in der EU. Als Messtechnik kommt dabei das mobile PEMS zum Einsatz. Das PEMS beherbergt in einem mobilen Gerät die Sensorik für die regulierten Abgaskomponenten CO, CO₂, NO, NO₂ und PN (EU 2017a). Die PN-Komponente des PEMS stellt die dritte Herausforderung in der Kalibrierung von PN-Messtechnik für die Automobil-Emissionsmessung neben dem CPC und PCRF des PMP-Systems dar. Im Verlauf dieses Kapitels wird auf die gesetzlichen Anforderungen an das PN-PEMS eingegangen und die technische Umsetzung am Beispiel des Geräts der Firma AIP untersucht. Anschließend wird die robuste Kalibrierung von PN-PEMS analog zu den vorhergehenden Kapiteln diskutiert.

In der Kalibrierung von PN-PEMS ist, auch bedingt durch die Einführung des entsprechenden Gesetzes mit nur kurzer Vorlaufzeit, deutlich weniger Erfahrung vorhanden als für stationäre Geräte. Aufgrund einer abweichenden Geräteauslegung ist die Prozedur für stationäre APZ nicht anwendbar auf PN-PEMS. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich bisher keine Publikationen zum Stand der Technik der PN-PEMS Kalibrierung. Lediglich eine Anleitung zur Kalibrierung von PN-PEMS des JRC existiert, die jedoch sehr allgemein gehalten ist und nicht den Anspruch der Dokumentation des Stands der Technik erfüllt (Barouch Giechaskiel 2018). Daher besteht dringender Bedarf für eine systematische Beschreibung der Prozedur und das Aufzeigen von Verbesserungspotentialen. Es kommt hinzu, dass für die Gasanalysatoren des PEMS vor und nach jeder RDE-Fahrt eine Nullpunktüberprüfung und eine Überprüfung nahe dem Messbereichsendwert vorgeschrieben sind, die die grundsätzliche Messfähigkeit bestätigen, während dies mangels eines kurzfristigen Tests für PN nicht möglich ist.

Aktuell stützt sich die Kalibrierung von PN-PEMS hauptsächlich auf die jeweiligen proprietären Prozeduren der Hersteller, die diese an die Eigenheiten ihres Gerätes angepasst haben. Der PN-PEMS Nutzer muss, in Ermangelung einer definierten Kalibrierprozedur, auf die Herstellerkalibrierung zurückgreifen, um die Gesetzeskonformität seines Messgerätes zu zertifizieren. Diese Einschränkung bedeutet einerseits, dass die Vergleichbarkeit

zwischen den Herstellern nur in begrenztem Maße gegeben ist. Andererseits birgt sie eine zusätzliche Unsicherheit durch eine Nicht-Dokumentation wichtiger Aspekte der Kalibrierung. Zudem führt dies zu höheren Kosten, da es keinen Wettbewerb zwischen verschiedenen Anbietern im Bereich der Kalibrierung gibt.

5.1 Technische und gesetzliche Anforderungen an PN-PEMS

Es lohnt sich, die Anforderungen an PN-PEMS näher zu betrachten. Denn in der EU-Gesetzgebung erhält es denselben Stellenwert wie stationäre APZ: Die Messergebnisse beider Geräteklassen müssen denselben gesetzlichen Emissionsgrenzwert unterschreiten, damit ein Fahrzeug für den Verkauf zugelassen werden kann. Dem PN-PEMS wird dabei ein Erweiterungsfaktor von 0,5 für die erhöhte Messunsicherheit zugestanden. Trotzdem existieren systematische Unterschiede in der Beschreibung dieser Geräteklassen selbst und deren Kalibrierung. Diese sollen im Folgenden aufgeführt und in ihrer Auswirkung analysiert werden.

5.1.1 Gesetzliche Vorschriften und Unterschiede zum PMP

Die Gesetzgebung zu Real Driving Emissions (RDE) mit PEMS ist rein europäisch (EU 2017a), im Gegensatz zu der in den vorherigen Kapiteln behandelten PMP-Gesetzgebung der UN-ECE. Die Gesetzeserweiterung für PN-PEMS wurde nicht im PMP-Gremium von den beteiligten Interessenvertretern, sondern alleine durch die EU-Kommission und das JRC als technischem Dienst vorangetrieben. Die Definition der Anforderungen an das PN-PEMS sind in Ergänzung 1154 von Juni 2017 veröffentlicht (EU 2017b).

Zur Vorbereitung der Gesetzgebung wurde ein Benchmarking verfügbarer PN-PEMS Prototypen in zwei Kampagnen am JRC durchgeführt, deren Ergebnisse in zwei Berichten veröffentlicht sind (Barouch Giechaskiel, Riccobono und Bonnel 2014; Barouch Giechaskiel, Riccobono und Bonnel 2016). Die im Rahmen dieser Testkampagnen ermittelte Performance der verfügbaren Prototypen bildet die Grundlage der Gesetzgebung. Die spezifischen Anforderungen sind in Abschnitt 2.1 aufgeführt. Zum generellen Handling der Geräte und der korrekten Durchführung einer RDE-Messfahrt sei außerdem auf Valverde Morales und Bonnel (2018) verwiesen.

Insbesondere bei der Anforderungen zur Zähleffizienz gibt es deutliche Unterschiede zu stationären APZ: anstatt von CPC-Kalibrierung und PCRF wird das PN-PEMS als Einheit kalibriert, da sich Verdünnungsstufe und Sensor bei den meisten Geräten nicht trennen lassen. Die Anforderungen an die Zähleffizienz für PN-PEMS und stationäre PMP-Messtechnik sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt. Abbildung 5.1 zeigt den größenabhängigen Ziel-

Tabelle 5.1: Anforderungen an die größenabhängige Zähleffizienz eines PN-PEMS. Ebenfalls aufgeführt sind die Anforderungen an den CPC eines APZ und die Geräteperformance eines idealen APZ analog zu Tabelle 4.4.

Partikelgröße	23 nm	30 nm	41 nm	50 nm	70 nm	100 nm	200 nm
PN-PEMS max.	60%	120%	-	130%	130%	130%	200%
PN-PEMS min.	20%	30%	-	60%	70%	70%	50%
CPC des APZ	38-62%	-	>90%	-	-	100%	-
Gesamt-APZ ideal	48,5%	-	94,2%	-	-	102,3%	-

korridor für die Zähleffizienz von PN-PEMS. Für die Kalibrierung von PN-PEMS ist ein rußähnliches, temperaturstabiles Aerosol vorgeschrieben. Die gegenüber dem stationären APZ deutlich höhere zulässige Streuung ist darauf zurückzuführen, dass auch PEMS auf der Basis eines Diffusionsladungszählers (DC - Diffusion Charge Sensor) zugelassen sind. Diese Geräte weisen kein konstantes Zähleffizienzplateau auf, wie es für CPCs charakteristisch ist.

Zusätzlich dazu gibt es noch eine deutlich strengere Einschränkung aus der Linearitätsanforderung für PN-PEMS: bei dem Durchmesser der Linearitätsmessung mit $D > 45 \text{ nm}$ darf die Abweichung zur Referenz höchstens $\pm 15\%$ betragen. Sowohl mono- als auch polydisperses Aerosol kann verwendet werden. Als Referenz ist sowohl ein PMP-System als auch ein AEM oder CPC erlaubt.

Gegenüberstellung der Anforderungen für stationäre APZ und PN-PEMS Im direkten Vergleich mit den stationären APZ zeigt sich, dass die Anforderungen für PN-PEMS in verschiedener Hinsicht einer anderen Logik folgen. Diese sind in Tabelle 5.2 gegenübergestellt. Grundsätzlich besteht der Unterschied, dass die PMP-Gesetzgebung für stationäre APZ eine detaillierte Beschreibung der technischen Umsetzung der Systemkomponenten enthält: Temperaturen, Aerosol-Aufenthaltsdauer und Verdünnungsfaktoren sind sehr genau festgelegt. Die Vergleichbarkeit der Messergebnisse entsteht so hauptsächlich aus der großen Ähnlichkeit der eingesetzten Geräte, unabhängig von welchem Hersteller sie stammen. Für das PN-PEMS hingegen ist die Beschreibung des Gerätes bewusst technologieoffen gestaltet. Die Vergleichbarkeit der Geräte wird hauptsächlich über die Beschreibung der Performance in Hinblick auf Zähleffizienz und Linearität erreicht. Das bedeutet, dass der Kalibrierung hier eine noch größere Bedeutung als beim APZ zukommt. Gleichzeitig wird an dem breiten Toleranzband ersichtlich, dass mit einer erheblichen Streuung unter den Geräten zu rechnen ist.

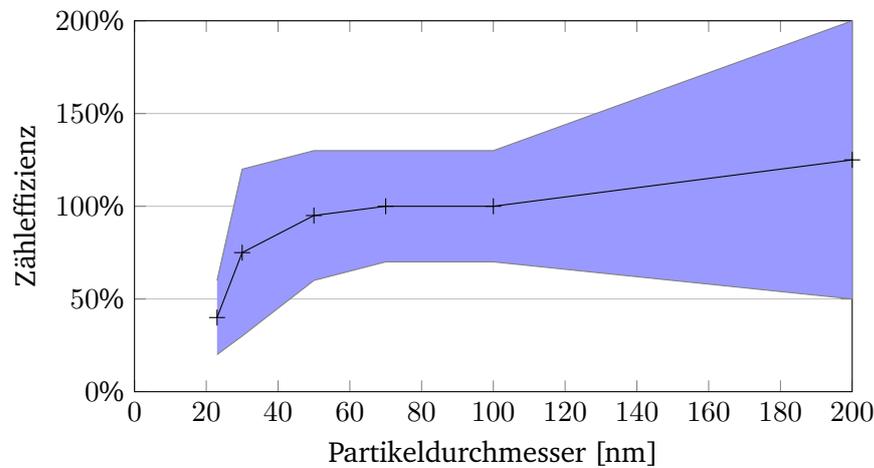


Abbildung 5.1: Streuband der Zähleffizienzkurve eines PN-PEMS nach EU (2017b). Der Mittelwert der Anforderungen ist zur Illustration ebenfalls eingezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Unterschied liegt in der optionalen Anbindung des PN-PEMS an den PMP-konformen APZ: Ein PN-PEMS, das die Anforderungen an stationäre APZ erfüllt, ist automatisch ebenfalls gesetzeskonform. Die Zähleffizienzkurve eines APZ würde innerhalb des eingangs gezeigten Streubands für PN-PEMS liegen (Abb. 5.1), wenn man die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels (vgl. Abschnitt 4.3) heranzieht. Voraussetzung ist, dass dabei ein rußähnliches oder ein Aerosol mit vergleichbarem Benetzungsverhalten zur Kalibrierung des CPC verwendet wurde.

5.1.2 Technische Beschreibung und Unterschiede zum stationären APZ

Die technologieoffene Beschreibung des PN-PEMS bedeutet, dass die Geräte nicht auf ein Messprinzip festgelegt sind. Für den Sensor gibt es, bis auf eine Anstiegszeit von $\leq 3,5$ s, keine Anforderungen zur Ausführung. Ebenso ist die Gestaltung der Vorkonditionierung der Partikelprobe freigestellt. Eine ein- oder mehrstufige Verdünnung ist zulässig, aber nicht notwendig. Alle Leitungen, die unverdünntes Abgas führen, müssen jedoch auf mindestens 100 °C beheizt sein. Außerdem muss ein VPR vorhanden sein, der eine Temperatur von ≥ 300 °C aufweist. Ein VPR mit niedrigerer Temperatur, der die geforderte Entfernung flüchtiger Partikel nachgewiesen erreicht, ist ebenfalls zulässig. (EU 2017b) Gleichzeitig misst das PN-PEMS unter deutlich schwierigeren Bedingungen als der sta-

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der Systematik der Kalibrieranforderungen an PN-PEMS und APZ

	stationärer APZ	PN-PEMS
Konzept	Beschreibung einzelner Komponenten	technologieoffen; Beschreibung der Gesamtperformance
Zähleffizienz	CPC D_{50} , D_{90}	Gerät: Toleranzband bei 6 Größen
Linearität	CPC: $\pm 10\%$ abs., $R^2 > 0,97$	Gerät: $\pm 15\%$ abs., $R^2 > 0,95$
Kalibrieraerosol	nicht definiert	therm. stabil, rußähnlich
Referenzgerät	primär: Elektrometer	primär: Elektrometer <i>oder</i> APZ (Lin.)
Rückführbarkeit	CPC: ok (ohne Aerosol) PCRf: n.def.	n.def. (außer PEMS entspr. APZ)

tionäre APZ: Es misst direkt im Rohabgas statt in einem Verdünnungstunnel, wie er am Abgasrollenprüfstand verwendet wird. Das PEMS wird höheren Konzentrationen von Wasser (ca. $13\%_{\text{Vol}}$ bei einem stöchiometrisch betriebenen Ottomotor) und PN sowie einem dynamischen Abgasstrom mit hochfrequenten (Zylinderabfolge) und langfristigen (Leistungspunkt) Druckvariationen ausgesetzt. Typischerweise ist nur eine feste Verdünnungsstufe vorhanden, die einen enormen Konzentrationsbereich (etwa 4 Größenordnungen) abdecken muss – von Emissionsspitzen beim Kaltstart des Motors bis zu Messwerten nahe dem Hintergrund beim Konstantbetrieb des warmen Motors. Das dynamische Umschalten von Verdünnungsstufen während der Messfahrt ist bei keinem der aktuell am Markt verfügbaren Geräte vorgesehen.

Bezüglich des Sensors haben sich zwei verschiedene Messverfahren bei PN-PEMS durchgesetzt: Sensoren auf der Basis von CPC sowie auf der Basis von Diffusionsladungszählern (DC). Diese beiden werden in ihrer Funktionsweise im Folgenden kurz vorgestellt. Im Anschluss erfolgt eine tiefergehende Analyse eines PN-PEMS mit CPC-Sensor der Firma AIP.

5.1.3 PN-PEMS auf Basis von Diffusionsladungszählern

DC-Sensoren basieren auf dem Prinzip, dass die Ladung eines monopolar aufgeladenen Aerosols proportional zur Partikelkonzentration ist und mit Hilfe eines Faradayschen Käfigs gemessen werden kann. (Burtscher und Andreas Schmidt-Ott 2009; Martin Fierz u. a. 2014) Gleichzeitig ist bei der monopolaren Aufladung die Anzahl der Ladungen pro Partikel linear anhängig vom Partikeldurchmesser. Der gemessene Strom eines einfachen

DC-Sensors lässt sich daher nur in eine Konzentration übersetzen, wenn der Partikeldurchmesser bekannt ist. Fortschrittliche DC-Sensoren lösen diese Herausforderung, indem sie durch zusätzliche Detektoren die Partikelgröße zu messen, oder durch Partikelabscheider das gemessene Aerosol in einen definierten Größenbereich bringen (M. Fierz u. a. 2011). Sowohl CPC- als auch DC-basierte PN-PEMS sind in großen Mengen auf dem Markt vertreten, und jede Technologie bietet spezifische Vor- und Nachteile. Dazu kommt, dass auch ein sehr gutes PN-PEMS nur Verwendung findet, wenn das PEMS mit den Analysatoren für gasförmige Emissionen ein attraktives Gesamtpaket darstellt. PN-PEMS auf der Basis von DC-Sensoren weisen gegenüber ihren CPC-Gegenständen praktische Vorteile im Betrieb auf. Insbesondere entfällt das regelmäßige Nachfüllen eines Betriebsmediums (i.d.R. Isopropanol). Außerdem ist der Sensor mechanisch sehr einfach und kommt ohne bewegliche Teile aus. Dies erleichtert eine robuste Konstruktion, die gegen Erschütterungen und Vibrationen unempfindlich ist. Aufgrund der hohen Konzentrationsobergrenze von z.B. $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ des Sensors der Fa. Naneos (Martin Fierz 2016) ist zudem ein einfaches Verdünnungssystem ausreichend. Die folgenden PEMS auf DC-Basis sind derzeit erhältlich:

- Testo Nanomet 3: DC Sensor der Firma Naneos mit zweistufigem Elektrometer. Größenkorrektur durch indirekte Messung der Partikelgröße. Erfüllt die gesetzlichen Anforderungen für RDE.
- Pegasor Mi3: Einfacher DC Sensor ohne Größenkorrektur. Erfüllt die Zähleffizienzanforderungen der RDE-Gesetzgebung nicht zuverlässig.
- AVL M.O.V.E. PN PEMS iS: DC Sensor der Firma Naneos. Größenkorrektur über eine alternierende starke/schwache Ladungsabscheidung. Erfüllt die gesetzlichen Anforderungen für RDE.

Die detaillierte Beschreibung eines DC-basierten PEMS soll anhand des Gerätes der Firma AVL erfolgen, das von den o.g. die größte Verbreitung auf dem europäischen Markt gefunden hat. Das Gerät ist so aufgebaut, dass sich die Verdünnung und thermische Behandlung des Aerosols direkt an der Entnahmestelle außerhalb des eigentlichen Gehäuses befinden. Von dort wird das Aerosol über eine beheizte Transferleitung zum Sensor geführt. Der Verdünnung erfolgt mit HEPA-gelilterter Luft und weist ein festes Verhältnis von 1:10 auf. Sie ist mit der thermischen Behandlung kombiniert, die aus einem CS bei 300 °C besteht. Der Probenfluss des Geräts beträgt ca. $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. (AVL 2019)

Der DC-Sensor basiert auf einem Design der Firma Naneos und stellt ein weiterentwickeltes DC-Design dar. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5.2 dargestellt, Design und Grundlagen zu dem Sensor sind im Detail beschrieben bei Martin Fierz u. a. (2014) und Schrieffl, A. Bergmann und M. Fierz (2019). Nach dem Eintritt in den Sensor wird das

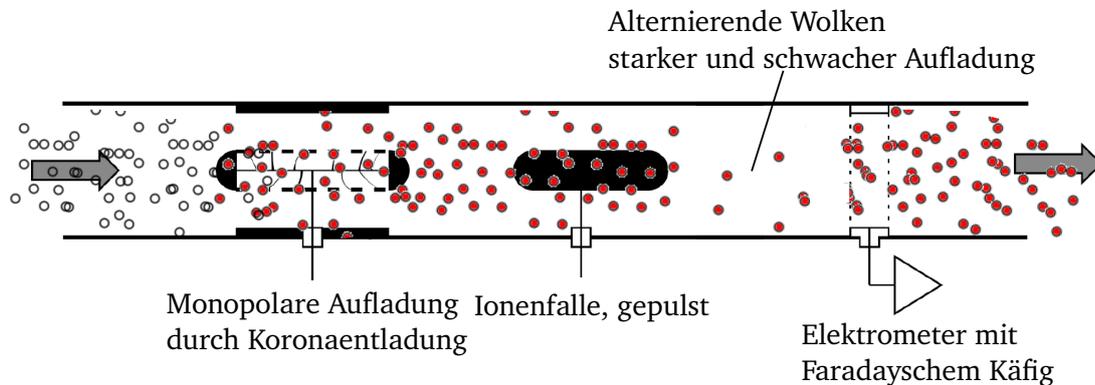


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des Naneos DC Sensors, der z.B. im PN-PEMS der Firma AVL verwendet wird, nach Martin Fierz (2016).

Aerosol durch eine monopolare Aufladung elektrisch geladen. Die Aufladung geschieht durch Koronaentladung an einem dünnen Draht, an den eine Hochspannung angelegt wird. Diese Hochspannung ist einstellbar und wird kontinuierlich überwacht. Danach passiert das Aerosol eine Ionenfalle, in der ionisierte Gasmoleküle durch ein elektrisches Feld abgeschieden werden. Die Gasmoleküle haben aufgrund ihrer kleinen Größe einen deutlich kleineren aerodynamischen Widerstand und dadurch höhere Mobilität als die zu messenden Partikel. Anschließend wird die Ladung der verbliebenen Partikel in einem Faradayschen Käfig mit angeschlossenem Elektrometer gemessen.

Als Besonderheit wird die Abscheidespannung der Ionenfalle mit hoher Frequenz zwischen einem hohen und einem niedrigen Niveau gepulst. Auf dem niedrigen Spannungsniveau werden lediglich Partikel mit hoher Mobilität, also Ionen und sehr kleine Partikel, abgeschieden. Auf dem hohen Spannungsniveau dagegen werden fast alle Partikel abgeschieden, nur solche mit sehr niedriger Mobilität bleiben übrig. Im Elektrometer werden so im Takt der Pulsation abwechselnd hohe und niedrige Ströme gemessen. Die Differenz dieser Ströme ist direkt proportional zur Partikelkonzentration.

Durch die geschickte Abstimmung der Aufladespannung und der hohen sowie niedrigen Spannung der Ionenfalle kann die Partikel-Größenabhängigkeit des Sensors eingestellt werden. So wird eine Zählcharakteristik erreicht, die der eines CPC mit einem Zähleffizienzplateau ähnelt. Die Abhängigkeit der Zählcharakteristik von der Aufladespannung ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Das Seriengerät arbeitet mit einer Spannung von 1500 V.

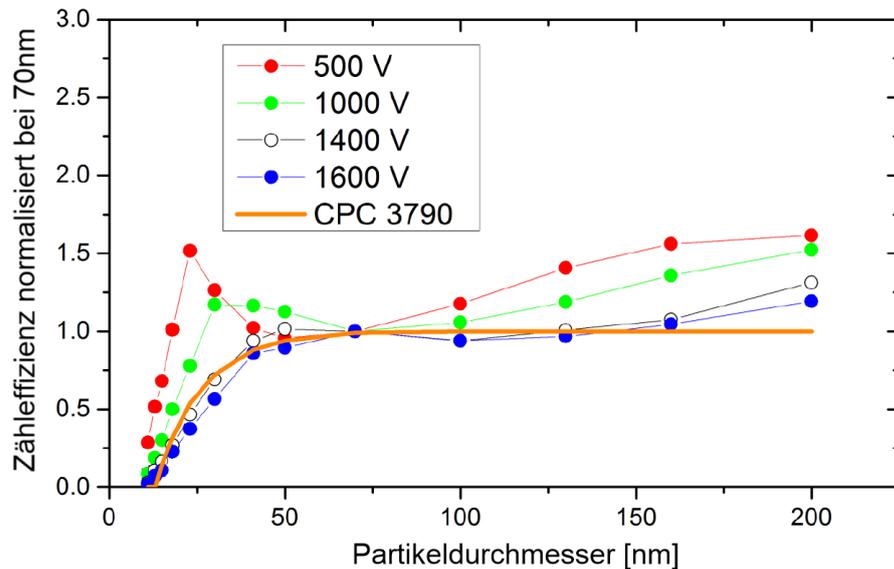


Abbildung 5.3: Zähleffizienzkurve des Naneos DC Sensors in Abhängigkeit von der Spannung der monopolen Aufladung, gemessen mit NaCl-Aerosol. Die Zähleffizienz ist auf den Wert bei 70 nm normalisiert. Ebenfalls dargestellt ist die idealisierte Zähleffizienzkurve eines PMP-kompatiblen CPC 3790 (TSI Inc.) mit D_{50} bei 23 nm. Vereinfachte Darstellung nach Martin Fierz (2016).

5.1.4 PN-PEMS auf Basis von CPC

Außer der Firma AVL setzen alle großen Messtechnik-Ausrüster im Automobilbereich auf einen CPC als Sensor für ihr PN-PEMS. Der Vorteil bei der Verwendung eines CPC besteht darin, dass es sich um eine bewährte Technologie für die PN-Messung im Abgas handelt. Die Zählcharakteristik des PEMS ähnelt automatisch der eines stationären APZ mit einem Zähleffizienzplateau. Nachteil des CPC ist die Verwendung eines leicht flüchtigen, brennbaren Betriebsmediums. Bei den meisten mobilen Geräten wird dazu Isopropanol statt Butanol verwendet. Aus Sicherheitsgründen führen die PEMS nur einen minimalen Vorrat des Betriebsmediums mit, der vor jeder Fahrt aufgefrischt wird. Dies erschwert das Handling gegenüber dem DC-Gerät, zudem schränkt die Größe des Vorrats die maximale Messdauer ein.

Folgende PN-PEMS auf Basis von CPC-Sensoren sind derzeit kommerziell verfügbar:

-
- Sensors Inc. SEMTECH CPN: Verwendet einen Mixing-Flow CPC, bei dem Verdünnungsluft mit dem Betriebsmedium gesättigt und anschließend mit dem Probenahmestrom vermischt wird. Das Betriebsmedium ist Isobutanol und wird in einem kleinen Vorratsbehälter mitgeführt. Als VPR kommt ein CS zum Einsatz. (Booker und Heuser 2015)
 - Horiba OBS-ONE PN: Basiert auf einem CPC mit Bypass-Fluss, bei dem nur ein Teil der Probe durch den Sensor geführt wird. Der Wick ist entnehmbar und wird außerhalb des Geräts getränkt. Das Betriebsmedium ist Isopropanol. Als VPR wird ein CS verwendet. (Danzer, Hill und Baltes 2016)
 - AIP PN-PEMS: Basiert auf einem CPC mit Bypass-Fluss, bei dem nur ein Teil der Probe durch den Sensor geführt wird. Der Wick ist entnehmbar und wird außerhalb des Geräts getränkt. Das Betriebsmedium ist Isopropanol, als VPR kommt eine Verdampfungsröhre zum Einsatz. (AIP 2015)

Was den grundsätzlichen Aufbau angeht, sind die aufgezählten Geräte identisch: Sie alle haben einen CPC, ein zweistufiges Verdünnungssystem und einen VPR. Was die Auslegung der Komponenten, insbesondere des CPC und des VPR angeht, existieren jedoch deutliche Unterschiede im Detail. Anhand des PN-PEMS der Firma AIP wird im Folgenden der Aufbau eines Gerätes mit CPC-Sensor erläutert. Dieses Gerät stand außerdem für weitergehenden Untersuchungen zur Verfügung, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Die Probenaufbereitung des AIP PN-PEMS orientiert sich an der eines stationären APZ. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Von der Entnahmestelle zum VPR führt eine auf 100 °C beheizte Transferleitung von 0,5 m oder 1 m Länge. Sofern es die Lage der Entnahme nicht erfordert, sollte die kürzere Leitung aufgrund des niedrigeren Energieverbrauchs zum Beheizen gewählt werden. Die Partikelverluste in der Leitung werden individuell kalibriert. Der VPR besteht aus einer heißen Verdünnung vor einer Verdampferöhre mit einer Temperatur von 300 °C, gefolgt von einer kalten Verdünnung. Im Gegensatz zum den anderen vorgestellten PN-PEMS kommt also kein CS zum Einsatz. Der Verdünnungsfaktor des Systems beträgt nominell 1:500 und ist nicht vom Benutzer einstellbar.

Aufgrund der festen Verdünnung wird der Dynamikumfang des gesamten PN-PEMS durch den CPC bestimmt. Der CPC ist mit einem Messbereich von 1 cm^{-3} bis $1 * 10^5 \text{ cm}^{-3}$ spezifiziert. Dieser Umfang ist eine Größenordnung höher als das, was ein PMP-konformer CPC mit einer Koinzidenzkorrektur von 10% erreicht. Es ist also von einer erheblichen Koinzidenzkorrektur auszugehen, die vom Hersteller nicht näher spezifiziert ist. Mit diesem CPC kommt das gesamte PN-PEMS auf eine obere Zählgrenze von $5 * 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Für PN-PEMS gibt es keine Vorgaben für den CPC analog zum PMP, daher gilt es zu untersuchen wie sich die aggressivere Koinzidenzkorrektur auf die Linearität auswirkt.

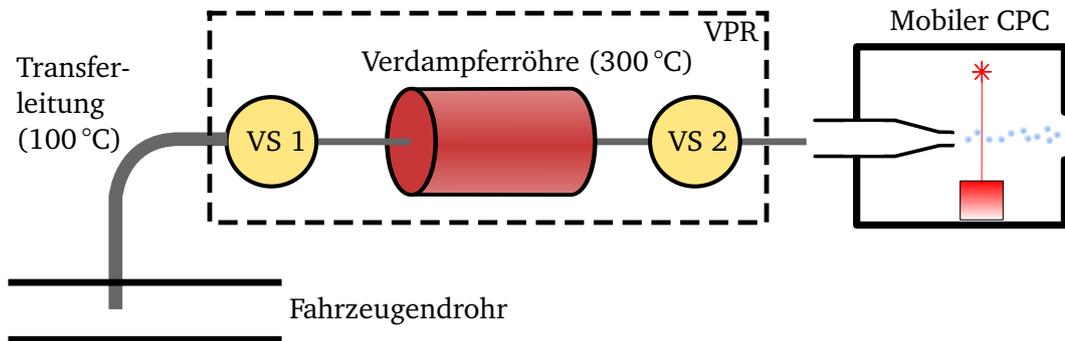


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau eines CPC-basierten PN-PEMS nach AIP (2015). „VS 1“ und „VS 2“ sind die Verdünnungsstufen 1 (heiß) und 2 (kalt).

Ebenso gibt es keine Vorgaben für den D_{50} , dieser ist von AIP analog zum PMP mit 23 nm angegeben. Zum D_{90} gibt es keine Angaben.

Dazu hat beim CPC ein Wechsel des Betriebsmediums von Isobutanol, wie im PMP üblich, zu Isopropanol stattgefunden. Dies ist vermutlich auf die Verfügbarkeit portabler CPC auf Basis von Isopropanol zurückzuführen, nicht auf besondere technische Eigenschaften von Isopropanol. Der Wick (oder „Docht“) des CPC wird vor jeder Messung außerhalb des PN-PEMS mit dem Medium getränkt, danach ist eine Messdauer von 4 Stunden möglich. Der Wick und der Behälter zum Tränken sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

5.2 Kalibrierung eines PN-PEMS: Umsetzung und Ergebnisse

Das PN-PEMS der Firma AIP wird im Folgenden näher untersucht. Eine vom Hersteller gewartete und kalibrierte Einheit stand für diese Messungen zur Verfügung. Es soll kurz auf die Kalibrierprozedur des Herstellers eingegangen werden, bevor die durchgeführten Tests vorgestellt werden. Um einen tieferen Einblick in die Auslegung des Geräts zu erhalten, werden CPC und VPR des PN-PEMS getrennt voneinander untersucht.

5.2.1 Herstellerkalibrierung des vorgestellten PN-PEMS

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist die Vorgabe für die Kalibrierung der PN-PEMS sehr offen gestaltet. Somit liegt es beim Hersteller, diese Vorgaben zu interpretieren, umzusetzen und um gerätespezifische Zusätze zu erweitern. Der Hersteller liefert zusammen mit dem Gerät zwei Dokumente aus: Ein Kalibrierzertifikat für die Zähleffizienz und eins für die



Abbildung 5.5: Entnehmbarer Wick im Aufbewahrungsbehälter zum Tränken mit Isopropanol für das PN-PEMS der Firma AIP.

Linearität. Die Kalibrierung der Zähleffizienz erfolgt für das Gesamtgerät bei den in Tabelle 5.1 vorgestellten Mobilitätsdurchmessern und bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Die Kalibrierung der Linearität wird für den CPC alleine durchgeführt und erfolgt für 12 Messpunkte mit einer Konzentration zwischen 0 cm^{-3} und $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Interessanterweise geht die Messung somit über den spezifizierten Messbereich des CPC von $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ hinaus. Es kommt monodisperses Aerosol mit einem Mobilitätsdurchmesser von 70 nm zum Einsatz.

Als Aerosolgenerator dient bei beiden Messungen ein miniCAST 5202 Propanrußgenerator (zur Funktionsweise siehe Abschnitt 2.9.1). Dieses Modell des Rußgenerators verfügt über einen größeren Brenner und damit einen höheren Aerosolmassenstrom, aber auch eine höhere Temperatur als der in dieser Arbeit zur Verfügung stehende miniCAST 6204C. Als thermische Behandlung kommt eine Verdampfungsröhre bei 350°C zum Einsatz. Das Aerosol wird in einem nicht näher benannten DMA klassiert. Als Referenzgerät dient in beiden Fällen ein CPC Modell 3772 der Firma TSI Inc. mit einem D_{50} von 10 nm. Der Messbereich dieses CPC ist mit einer maximalen Konzentration von $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ im Einzelzählmodus spezifiziert. Daher wird bei der Kalibrierung eine zusätzliche Verdünnungseinheit mit einem DF von 1:10 vor dem CPC verwendet, die jedoch nicht näher detailliert ist.

Es ist klar, dass der Hersteller neben diesen vorgeschriebenen Messungen zur Qualitätssicherung noch Weitere vornehmen muss. Dazu gehört insbesondere eine Charakterisierung des

Tabelle 5.3: Größenabhängige Zähleffizienz des AIP PN-PEMS nach der Herstellerkalibrierung.

Partikelgröße	23 nm	30 nm	41 nm	50 nm	70 nm	100 nm	200 nm
AIP PN-PEMS	31%	60%	-	91%	95%	100%	102%

VPR. Eine solche Messung wird nach Aussage des Herstellers in Anlehnung an den PCRF im PMP-Protokoll durchgeführt. Sie produziert einen geräteinternen Korrekturfaktor, der die Partikelverluste im VPR und den Leitungen abbildet. Dieser Faktor stellt zudem sicher, dass das PN-PEMS die Steigungsanforderung der Linearitätsmessung gegenüber dem Referenzgerät von $\pm 15\%$ erfüllt, bei der es sich um die strikteste Zähleffizienzanforderung beim PN-PEMS handelt.

Das PN-PEMS wurde vom Hersteller mit den folgenden Werten kalibriert: Die Ausgleichsgerade der Linearitätsmessung hat eine Steigung von 1,02 bei einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,9934. Die bei der Herstellerkalibrierung ermittelte Zähleffizienz ist in Tabelle 5.3 dargestellt.

5.2.2 Umsetzung der Kalibrierung

Die im Rahmen dieser Arbeit umgesetzte Kalibrierung für das AIP PN-PEMS orientiert sich an den vorangegangenen Kapiteln 3 und 4 zu den Themen CPC-Kalibrierung und PCRF-Kalibrierung für stationäre APZ. Die Kalibrierung wird an dem bereits beschriebenen Aufbau durchgeführt. Als Aerosol kommt temperaturstabiler Ruß zum Einsatz, produziert mit einem miniCAST 6204C (Firma Jing Ltd.) Propanrußgenerator mit thermischer Nachbehandlung bzw. einem DNP3000 digital (Firma Palas) Funkenrußgenerator (Beschreibung der Generatoren siehe Abschnitt 2.9.1). Das Aerosol wird mithilfe eines DMA (Modell 3080, TSI Inc.) größenklassiert. Als Referenzgeräte kommen ein Referenz-AEM (Modell 3068B, TSI Inc.), ein Referenz-CPC mit D_{50} bei 10 nm (Modell 3772, TSI Inc.) sowie ein PMP-konformer CPC mit D_{50} bei 23 nm (Modell 3790, TSI Inc.) zum Einsatz. Für den Bereich hoher Aerosolkonzentrationen wird außerdem ein PMP-konformer APZ (Modell SPC8000, AIP) verwendet. Anders als in der RDE-Gesetzgebung gefordert wird der Messpunkt bei 200 nm nicht gemessen. An dieser Stelle ist die Aerosolkonzentration zur niedrig zur Verwendung eines AEM. Da die Zähleffizienz des CPC ein Plateau erreicht, sind jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen der Messung bei 100 nm und 200 nm zu erwarten. Dieser Messpunkt ist hauptsächlich für DC-basierte PN-PEMS relevant. Zwei zusätzliche Messpunkte bei 15 nm und 41 nm werden aufgenommen. Zum

Einen, um die untere Zählgrenze des mobilen CPC zu beleuchten und zum Anderen, um einen Vergleichswert für den wichtigen D_{90} -Durchmesser aus der PMP-Gesetzgebung zu erhalten. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 5.6 gegeben. Dieser Aufbau wird sowohl für die Kalibrierung des gesamten PN-PEMS als auch des darin verbauten, mobilen CPC verwendet. Zudem wird eine Kalibrierung eines PCRF-Äquivalents für das PN-PEMS durchgeführt. Dafür entspricht der Aufbau dem für stationäre APZ, der in Kapitel 4.2.1 beschrieben ist.

Hierin wird deutlich, dass der Aufbau und die Durchführung der Kalibrierung von den

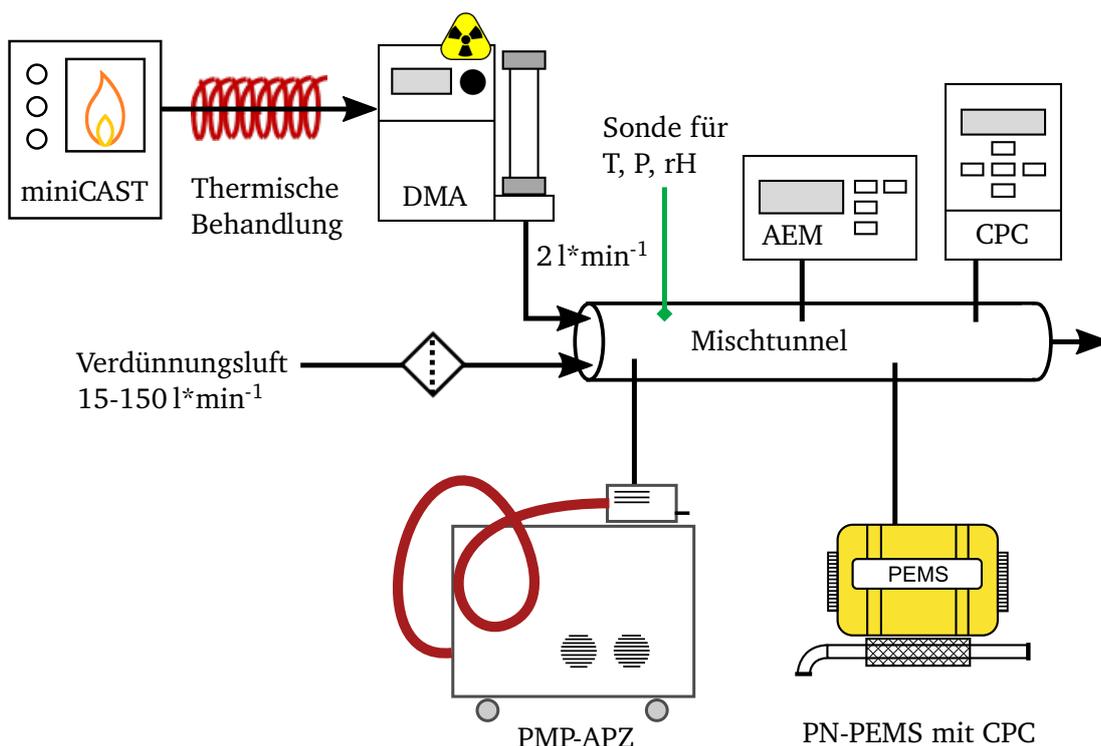


Abbildung 5.6: Aufbau zur Kalibrierung des PN-PEMS gegen ein AEM und einen PMP-kompatiblen APZ als Referenz. Als Kalibriereraerosol werden größenklassierte Rußpartikel verwendet. Als Generator kommt neben dem abgebildeten miniCAST auch Funkenrußaerosol (Palas DNP3000) zum Einsatz.

Vorgaben des PMP für stationäre APZ dominiert sind. Die Gesetzgebung für PN-PEMS erlaubt deutlich mehr Freiheiten in der Gestaltung, zur Wahrung der Vergleichbarkeit mit den vorherigen Untersuchungen ist jedoch eine möglichst große Ähnlichkeit der Prozedur

wünschenswert. Ebenso wird über eine vergleichbare Kalibrierprozedur sichergestellt, dass die Messungen der mobilen und stationären Geräte später im Feld vergleichbar sind. Im Folgenden wird die Charakteristik des PN-PEMS in drei Schritten untersucht. Zuerst wird der mobile CPC des PN-PEMS alleine betrieben. Die Analyse des CPC umfasst die Zähleffizienz und Linearität des Einzelgeräts. Als zweiter Schritt wird ein PCRF-Äquivalent für den VPR des PN-PEMS bestimmt. Gegenüber den-PMP-Vorgaben wird jedoch ein erweiterter Partikelgrößenbereich untersucht. Zuletzt wird das gesamte PN-PEMS kalibriert wie in der RDE-Gesetzgebung gefordert und die Ergebnisse mit den Einzelmessungen verglichen. Die Abhängigkeit vom Kalibrier aerosol wird an den Beispielen Ruß und NaCl untersucht.

5.2.3 Charakterisierung des im PEMS verbauten CPC

Der mobile CPC des AIP PN-PEMS ist fest im Gerät verbaut und kann im Gegensatz zu denen von stationären APZ nicht zur Kalibrierung entnommen werden. Es ist für den Anwender nicht vorgesehen den CPC alleine zu vermessen, und so ist auch kein Bypass verbaut, der es erlaubt den CPC zu testen. Nach Rücksprache mit dem Hersteller wurde jedoch der Zugang zu einigen Serviceumfängen gewährt. Durch eine Modifikation der Aerosolführung wird es so ermöglicht, dass der CPC direkt mit Aerosol beaufschlagt wird. Nach den gesetzlichen Vorgaben ist es jedoch nicht erforderlich, den mobilen CPC einzeln zu vermessen.

Alle Messungen mit dem CPC werden nach den Herstellerangaben vorbereitet. Der Wick des CPC wird vor jeder Messreihe für etwa fünf Minuten mit Isopropanol getränkt. Es muss besonders beachtet werden, dass sich keine Tropfen flüssigen Isopropanols bilden, die in die Optik gelangen und diese blockieren können. Dazu wird der Wick nach dem Tränken mit einem fusselfreien Tuch abgewischt. Im Anschluss wird er in einem externen, temperaturgeregelten Behälter für 10 Minuten vorgeheizt und dann in das PEMS eingesetzt. Nach 10 Minuten im Messmodus ist das Gerät einsatzbereit. Der Isopropanol-Vorrat im Wick ist ausreichend für eine Betriebsdauer von vier Stunden.

Zähleffizienz des mobilen CPC Die Zähleffizienz-Messungen des mobilen CPC sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Der mobile CPC weist einige auffällige Unterschiede im Vergleich mit den Labor-Referenzgeräten auf:

1. Plateau-Offset: Der mobile CPC zeigt die typische Charakteristik eines Zähleffizienz-Plateaus, das hier mit Rußaerosol bei 41 nm erreicht wird. Gleichzeitig hat das Plateau ein deutliches Offset von 31% gegenüber dem Referenzmessgerät. Dieses

Offset liegt in der Ausführung des CPC mit einem Bypass-Fluss begründet. Nur ein kleiner Teil des Aerosols passiert die Optik, der größte Teil wird über einen Bypass daran vorbei geleitet, um einen hohen Durchfluss und damit eine kurze Aufenthaltsdauer und somit Ansprechzeit zu erzielen. Das Offset des CPC kann durch einen internen Kalibrierfaktor ausgeglichen werden. Da für diese Messung nur der Zugriff auf Rohmesswerte möglich war, ist der hinterlegte CPC-Korrekturfaktor nicht bekannt. Der K-Faktor gegenüber der Referenz nach PMP-Logik hätte für den mobilen CPC einen Wert von 0,764 und läge damit deutlich außerhalb des zulässigen Bereichs von 0,9-1,1.

2. D_{50} : Der mobile CPC weist einen deutlich kleineren D_{50} -Durchmesser als der PMP-konforme CPC 3790 auf. Er liegt jedoch noch deutlich über dem des 10 nm-CPCs 3772. Zum Vergleich werden die CPC auf einen Plateau-Messwert von 100% normiert. Dann ergibt sich für den mobilen CPC ein D_{50} von 20 nm, für den CPC 3790 von 26 nm. Die Zähleffizienz des CPC 3790 mit Rußaerosol bei 23 nm liegt mit 35% leicht unterhalb der CPC dieses Typs. In Kapitel 4.1.2 wurde für vergleichbare CPC ein Durchschnittswert von 42% ermittelt. Der mobile CPC liegt mit 69% (normiert) deutlich über diesem Vergleichswert und würde die PMP-Vorgabe von $50\% \pm 12\%$ verfehlen.
3. Nulldurchgang: Vergleichbar zum CPC 3790 erreicht die Zähleffizienz des mobilen CPC bei 15 nm annähernd 0%. In Verbindung mit dem deutlich kleineren D_{50} von 20 nm ergibt sich eine viel steilere Zähleffizienzkurve für den mobilen CPC. Diese Eigenschaft vergrößert die Sensibilität des CPC für Größenfehler bei der Kalibrierung im Bereich des D_{50} . Gleichzeitig sorgt sie für eine größere Robustheit im Bereich des Plateaus und für eine wohldefinierte Untergrenze des Zählbereichs.
4. D_{90} : Die steilere Zähleffizienzkurve gegenüber dem PMP-konformen CPC wird auch beim D_{90} ersichtlich. Während dieser für den mobilen CPC bei 30 nm liegt, ist der D_{90} beim CPC 3790 bei 52 nm. Bei 41 nm hat der mobile CPC mit einer Zähleffizienz von 97% (normiert) bereits das Plateau erreicht, wogegen der CPC 3790 bei 81% liegt. Dieser Wert deckt sich mit dem Vergleichswert von 80% aus Kapitel 4.1.2. Mit der Zähleffizienz von 97% würde der mobile CPC die PMP-Vorgaben von $\geq 90\%$ bei 41 nm erfüllen.
5. Streuung: Die Streuung der Messwerte gibt insbesondere Aufschluss über die Regelung der Durchflüsse innerhalb des mobilen CPC. Es ist auffällig, dass der Variationskoeffizient COV höher liegt als bei den Laborgeräten. In Kapitel 4.1.2 wurde eine Wiederholbarkeit mit einem COV von 1% für den Referenz-CPC 3772 ermittelt. In dieser Messung liegt der COV des CPC 3772 stets unter 1%, der mobile CPC

hingegen zwischen 3% und 4%. Dies bedeutet, dass der mobile CPC eine signifikant schlechtere Wiederholbarkeit als ein Laborgerät hat und somit eine entsprechend höhere Unsicherheit in der Kalibrierung aufweist.

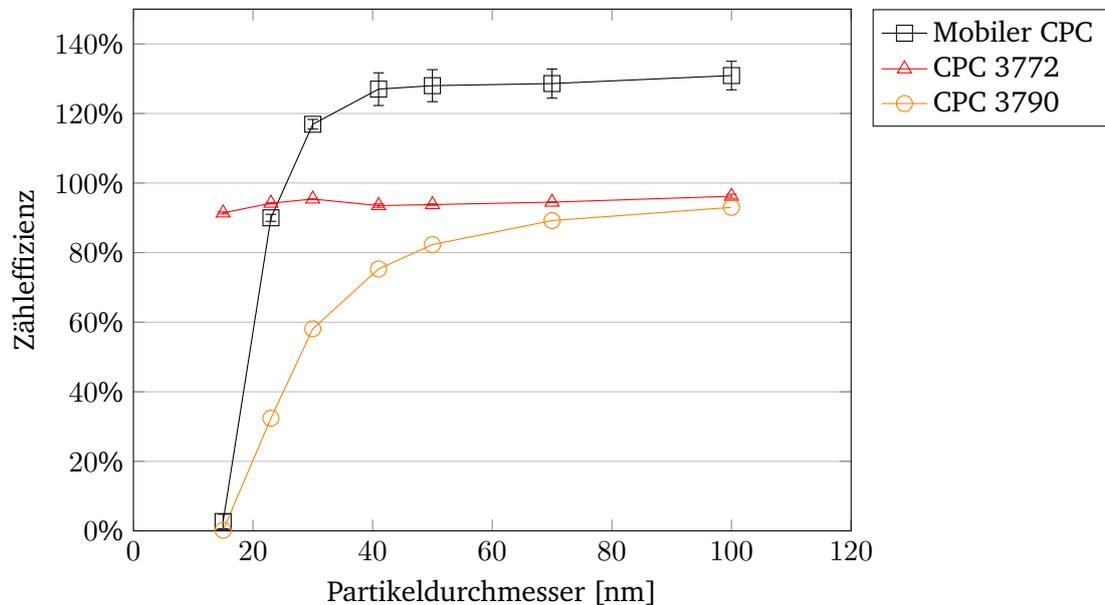


Abbildung 5.7: Zähleffizienz des mobilen CPC als Einzelgerät, gemessen mit miniCAST Rußaerosol. Das Referenzgerät ist ein AEM (Modell 3068B, TSI Inc.). Die Vergleichsgeräte sind zwei CPC mit D_{50} bei 10 nm (3772) bzw. 23 nm (3790). Die Fehlerbalken für den mobilen CPC und CPC 3772 zeigen ± 1 Standardabweichung.

Linearität des mobilen CPC Neben der Zähleffizienz wird auch die Linearität des PEMS-CPC überprüft. Da das PEMS nur über einen feste interne Verdünnung verfügt, muss der mobile CPC einen großen Konzentrationsbereich abdecken, um die Spreizung des Messbereiches darzustellen. Dazu ist im oberen Messbereich eine statistische Koinzidenzkorrektur notwendig: Passieren zwei Partikel gleichzeitig die Messzelle, so verursachen sie nur ein einzelnes Pulssignal. Die Wahrscheinlichkeit dafür steigt mit der Partikelkonzentration an und wird über eine experimentell bestimmten Funktion korrigiert. Ist diese Korrektur fehlerhaft, führt sie zu einer Nichtlinearität des CPC. Anders als bei PMP-Messgeräten gibt es für PN-PEMS keine Obergrenze der zulässigen Koinzidenzkorrektur (PMP-CPC: max.

10%).

Zur Überprüfung wird monodisperses Rußaerosol von 70 nm Durchmesser verwendet. Als

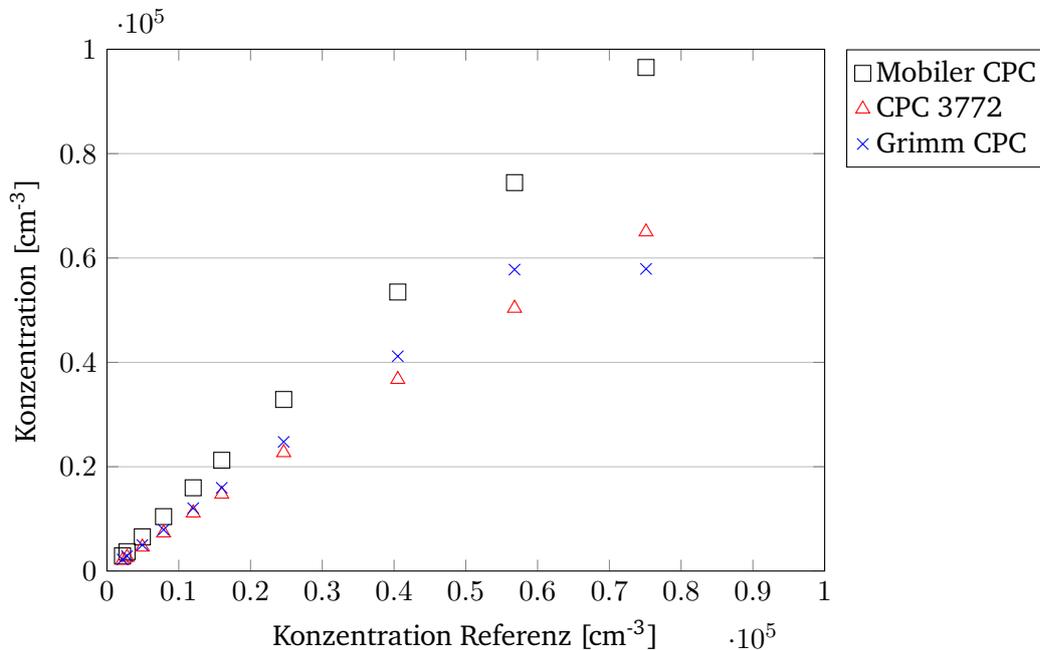


Abbildung 5.8: Linearität des mobilen CPC als Einzelgerät, gemessen mit miniCAST Rußaerosol. Das Referenzgerät ist ein AEM (Modell 3068B, TSI Inc.). Die Vergleichsgeräte sind zwei CPC mit D_{50} bei 10 nm (3772) bzw. 15 nm (Grimm). Der letzte Messpunkt für den Grimm-CPC wird in der Auswertung ignoriert, da der Sensor den Maximalwert erreicht.

Referenzgerät kommt zusätzlich zu den bereits beschriebenen ein Vollstrom-CPC Modell 5.431 (Fa. Grimm) mit einem D_{50} bei 15 nm zum Einsatz. Die maximal erreichte Konzentration an diesem Aufbau beträgt 80000 cm^{-3} , die minimale Konzentration 2000 cm^{-3} . Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 dargestellt. Grundsätzlich ist bei allen Geräten ein vergleichbares lineares Verhalten zu erkennen, nur der Grimm CPC erreicht am letzten Messpunkt die Sättigung des Sensors. Der mobile CPC weist eine deutlich größere Steigung der Ausgleichsgeraden gegenüber dem Referenzgerät von 1,30 auf. Dieses Verhalten ist aus der Zähleffizienzmessung zu erwarten. Die Steigung für den CPC 3772 liegt bei 0,88, für den Grimm CPC bei 1,01 (ohne letzten Messpunkt). Der mobile CPC verletzt damit die Linearitätskriterien der PMP-Gesetzgebung, die eine

maximale Abweichung von $\pm 10\%$ in jedem Messpunkt von der Referenz zulassen. Die Steigung muss somit innerhalb von 0,90 - 1,10 liegen. Interessanterweise verletzt der mobile CPC ohne Korrektur ebenfalls die Linearitätsanforderung der RDE-Gesetzgebung: Hier müsste die Steigung 0,85 - 1,15 betragen. Relevant für das PN-PEMS ist jedoch die Performance als Gesamtgerät unter Berücksichtigung vorhandener Kalibrierfaktoren. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Ausgleichsgerade liegt für den mobilen CPC bei 0,9998 und damit deutlich über den Werten der Herstellerkalibrierung. Die gesetzliche Vorgabe von 0,95 wird klar erfüllt, auch die Vorgabe für stationäre Geräte von 0,97 erreicht der mobile CPC leicht. Im Vergleich liegt der CPC 3772 mit 0,9995 auf einem ähnlichen Niveau wie das mobile Gerät.

Ein Blick auf die Residuen, d.h. die relative Abweichung von der Ausgleichsgerade,

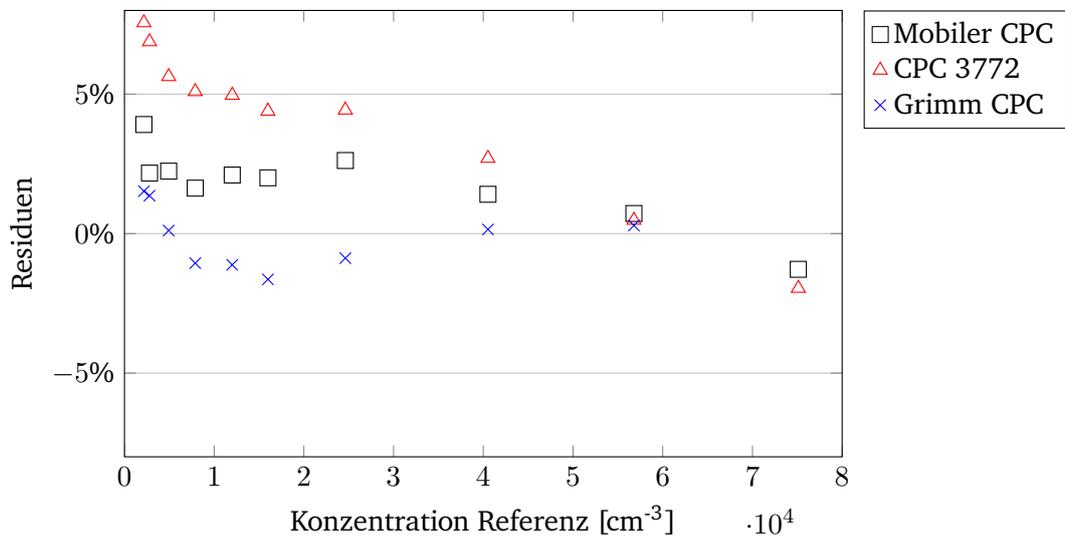


Abbildung 5.9: Linearität des mobilen CPC als Einzelgerät, Residuen der Ausgleichsgerade. Gemessen mit miniCAST Rußaerosol und einem AEM (Modell 3068B, TSI Inc.) als Referenzgerät.

offenbart weitere Details (Abbildung 5.9): Für den CPC 3772 ist der Fehler der Koinzidenzkorrektur bis etwa 25000 cm^{-3} klein. Darüber hinaus weicht die Korrektur deutlich vom Mittelwert bis zu diesem Punkt ab. Werden nur die Messpunkte bis 25000 cm^{-3} berücksichtigt, so beträgt die Steigung 0,92 statt 0,88. An den kleinsten beiden Messpunkten bei 2000 cm^{-3} und 3000 cm^{-3} sind bei allen drei CPC größere positive Residuen zu erkennen. Diese deuten darauf hin, dass das Referenz-AEM eine unvollständig korrigier-

te Nullpunktabweichung aufweist, die bei größeren Konzentrationen keine Rolle mehr spielt. Der Grimm CPC zeigt eine sehr wirkungsvolle Koinzidenzkorrektur bis zu seiner Maximalkonzentration bei etwa 60000 cm^{-3} . Gleiches gilt für den mobilen CPC, der über seinen großen Messbereich eine bessere Koinzidenzkorrektur als der CPC 3772 zeigt. Die Werte des mobilen CPC liegen für den Bereich der Messung innerhalb von $\pm 2,5\%$ der Ausgleichsgerade. Diese Unsicherheit von $\pm 2,5\%$ aus der Linearität ist bei den Messungen mit dem PN-PEMS zu berücksichtigen.

5.2.4 Charakterisierung der Partikelverluste im VPR

Neben dem CPC bestimmt der VPR die Eigenschaften eines Partikelzählers für motorisches Abgas. Die RDE-Gesetzgebung schreibt einen VPR mit einer beheizten Sektion und einer Verdünnung vor, lässt die Ausgestaltung aber weitgehend offen. Der Hersteller des untersuchten PN-PEMS hat einen Ansatz gewählt, der sich sehr stark an den PMP-Vorgaben orientiert. Ein Unterschied ist die Temperatur der Verdampfungsröhre von 300 °C statt der im PMP geforderten 350 °C . Zur Untersuchung des VPR wird in Anlehnung an stationäre APZ ein PCRf-äquivalent für das PN-PEMS bestimmt. Analog zu der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen 2-PNC-Methode für stationäre APZ wird jeweils ein Referenzgerät vor und nach dem VPR platziert. Diese Geräte werden zuerst miteinander korreliert. Aus dem Quotienten der Zählrate der Referenzgeräte ergeben sich dann die größenabhängigen Partikelverluste im VPR des PN-PEMS. Das PN-PEMS ist mit einem Heizschlauch von $0,5 \text{ m}$ Länge bei 100 °C mit dem Versuchsaufbau verbunden. Die Verluste im Heizschlauch sind ebenfalls in diesem PCRf enthalten. Als Testaerosol wird sowohl miniCAST Rußaerosol als auch NaCl-Aerosol verwendet. Das NaCl-Aerosol wird mit einem Generator vom Typ Horiba LCU (linearity check unit) erzeugt. Die Horiba LCU beinhaltet einen Zerstäuber für in Wasser gelöstes NaCl und eine anschließende Trocknung, in der das Wasser entfernt wird, so dass NaCl-Nanopartikel übrigbleiben. Dieser Generator ist vom Hersteller für die Wartung der hauseigenen APZ vorgesehen. Die 2-PNC Methode wurde so umgesetzt, dass zwei Laborgeräte zur Bestimmung der Ein- und Ausgangskonzentration dienen. Der mobile CPC wird nicht verwendet, um ihn als Unsicherheitsquelle auszuschließen.

Es wurden zwei Kalibrierungen mit miniCAST und eine mit NaCl durchgeführt, die in Tabelle 5.4 aufgeführt sind. Der PCRf mit miniCAST liegt bei 368 und 370, mit NaCl bei 330. Es ist sowohl eine ausgeprägte Material- als auch Größenabhängigkeit des PCRf erkennbar. Die Materialabhängigkeit bedeutet: Der PCRf gemessen mit miniCAST ist im Schnitt (abhängig von der Partikelgröße) $11\% - 13\%$ höher als der PCRf gemessen mit NaCl. Dies deutet auf höhere Verluste des miniCAST-Aerosols in der Verdampferöhre hin. Eine Anfrage bei Horiba, dem Hersteller der LCU hat ergeben, dass auch bei stationären APZ eine Diskrepanz mit zwischen miniCAST- und NaCl- Aerosol beobachtet wurde.

Tabelle 5.4: Kalibrierung eines PCRF-Äquivalent für den VPR des mobilen PN-PEMS. Vergleich unterschiedlicher Kalibriermaterialien.

Aerosol	30 nm	$\frac{PCRF_{30}}{PCRF_{100}}$	50 nm	$\frac{PCRF_{50}}{PCRF_{100}}$	100 nm	PCRF Gesamt
miniCAST 1	457	1,52	352	1,17	301	370
miniCAST 2	427	1,34	360	1,13	318	368
NaCl	389	1,40	321	1,16	278	330

Der VPR des PN-PEMS zeigt zudem eine deutliche Größenabhängigkeit, die unabhängig vom Kalibrier aerosol ist. Der Faktor $PCRF_{30}/PCRF_{100}$ für NaCl liegt zwischen den Werten der beiden miniCAST-Messungen. Im Mittel der drei Messungen liegt er bei 1,42. Dieser Wert würde die Obergrenze von 1,30 für stationäre APZ deutlich überschreiten. Der Faktor $PCRF_{50}/PCRF_{100}$ liegt im Mittel bei 1,15 und damit unter der Grenze von 1,20 für stationäre APZ. Zum Vergleich wurde in der statistischen Auswertung von APZ in Kapitel 4 ein mittlerer Faktor von 1,045 beziehungsweise 1,020 ermittelt. Der deutliche Anstieg der Verluste bei kleinen Partikeln im PN-PEMS weist darauf hin, dass der VPR anders als der des stationären APZ ausgelegt ist. Die Reduktion der Durchflüsse führt zu einer nennenswerten Erhöhung der größenabhängigen Partikelverluste.

5.2.5 Charakterisierung der Zähleffizienz des PN-PEMS

Für PN-PEMS besteht nur eine gesetzliche Vorschrift für die Zähleffizienz des gesamten Geräts. Im Gegensatz dazu sind der interne CPC und der VPR beim stationären APZ getrennt beschrieben. Für das hier untersuchte PN-PEMS ist festzustellen, dass sowohl CPC als auch VPR im Grundsatz sehr ähnlich zu den Geräten im stationären APZ sind. Im Detail weisen sie jedoch eine völlig andere Auslegung auf. Damit bleibt die Frage, ob das Gesamtgerät in Kombination die gewünschten Eigenschaften aufweist. Dies wird sowohl anhand der rechnerischen Kombination der Einzelteile als auch einer Messung der Gesamtgeräte-Performance beantwortet.

Erwartung auf Basis der Charakteristik von PEMS und VPR Eine Herangehensweise, um die Zähleffizienz des PN-PEMS zu erhalten, ist die Kombination der Penetration durch den VPR und der Zähleffizienzkurve des CPC. Diese wurden in den beiden vorhergehenden Abschnitten bestimmt. Die Berechnung erfolgt dabei nach demselben Muster wie für den stationären APZ, siehe Kapitel 4.3. Zur Modellierung werden nur die Messungen mit Rußaerosol (miniCAST oder PALAS DNP) herangezogen. Für den Mobilien CPC wird eine

Tabelle 5.5: Berechnung der Gesamtzähleffizienz des AIP PN-PEMS aus der Kombination von Mobilem CPC und PCRf-Äquivalent. Der PCRf für 23 nm und 41 nm wird linear extra- bzw. interpoliert aus dem gemessenen PCRf bei 30 nm und 50 nm. Die Zähleffizienz des CPC wird zu 100% bei 100 nm normiert. Als Ausgangspunkt dienen die Messungen mit Rußaerosol (Palas, miniCAST).

Partikelgröße	23 nm	30 nm	41 nm	50 nm	100 nm
$PCRf_x$ -Wert ggüber. $PCRf_{100}$	1,53	1,43	1,28	1,15	1
PCRf Berechnung	extrap.	gem.	interp.	gem.	gem.
CPC Zähleffizienz	69%	89%	97%	98%	100%
Zähleffizienz PEMS Gesamt	54%	75%	91%	102%	119%

zusätzliche Annahme getroffen: Die Zähleffizienz des CPC wird bei einem Durchmesser von 100 nm auf den Wert von 100% normiert. Diese Annahme wird getroffen, weil der interne Korrekturfaktor des CPC nicht ausgelesen werden kann und nicht zur Verfügung steht. Der PCRf wird durch lineare Inter- bzw. Extrapolation für 23 nm und 41 nm bestimmt. Die berechnete Zähleffizienz des PN-PEMS ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Das berechnete PN-PEMS erfüllt die gesetzlichen Anforderungen und liegt in der Mitte des zulässigen Streubandes. Zudem werden die Anforderungen an stationäre CPC für APZ eines D_{50} bei 23 nm und eines D_{90} bei 41 nm erfüllt. Während der Mobile CPC alleine einen deutlich kleineren D_{50} als bei stationären APZ besitzt, so sorgen die vergleichsweise hohen Verluste im VPR für eine Verschiebung des D_{50} in Richtung 23 nm. Die höheren Verluste im VPR bewirken außerdem, dass die Zähleffizienz bei 100 nm deutlich überschätzt wird. In anderen Worten ist das Zähleffizienz-Plateau des PN-PEMS weniger ausgeprägt. Die Definition der Verlustkorrektur im VPR bestimmt, an welcher Stelle das PN-PEMS auf 100% Zähleffizienz normiert wird. Bei Anwendung des klassischen PCRf läge dieser Punkt bei ca. 50 nm. Die RDE-Gesetzgebung impliziert, dass dieser Punkt bei 70 nm liegen könnte, da hier in der Linearität die kleinste Abweichung ($\pm 15\%$) von der Referenz gefordert wird. Eine solche Normierung wird jedoch nicht direkt gefordert, und es bleibt dem Gerätehersteller überlassen, nach welcher Logik er interne Kalibrierfaktoren festlegt.

Messungen der Zähleffizienz des PN-PEMS Analog zu der in Kapitel 4.3 beschriebenen Kalibrierung des APZ als Gesamtgerät wurde eine Kalibrierung des PN-PEMS durchgeführt. Die Kalibrierung ist zudem konform mit der RDE-Gesetzgebung, in der die Kalibrierung des gesamten Gerätes gefordert wird.

Als Aerosol kommt temperaturstabilisiertes Funkenruß-Aerosol, erzeugt mit einem PALAS DNP

3000 digital Rußgenerator zum Einsatz. Das Referenzgerät sind ein CPC 3772 der Firma TSI mit D_{50} bei 10 nm sowie ein PMP-konformer APZ der Firma AIP, Modell SPC8000. Zur Begrenzung mehrfach geladener Partikel wird am Rußgenerator ein Betriebspunkt mit einem Anzahlmaximum bei 30 nm verwendet. Zum Ausgleich der Ladungsverteilung werden dem DMA zwei KR-85 Neutralisatoren mit je 370 MBq vorgeschaltet. Die Messung wurde insgesamt fünfmal wiederholt, um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der PN-PEMS Messungen zu erhalten.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass

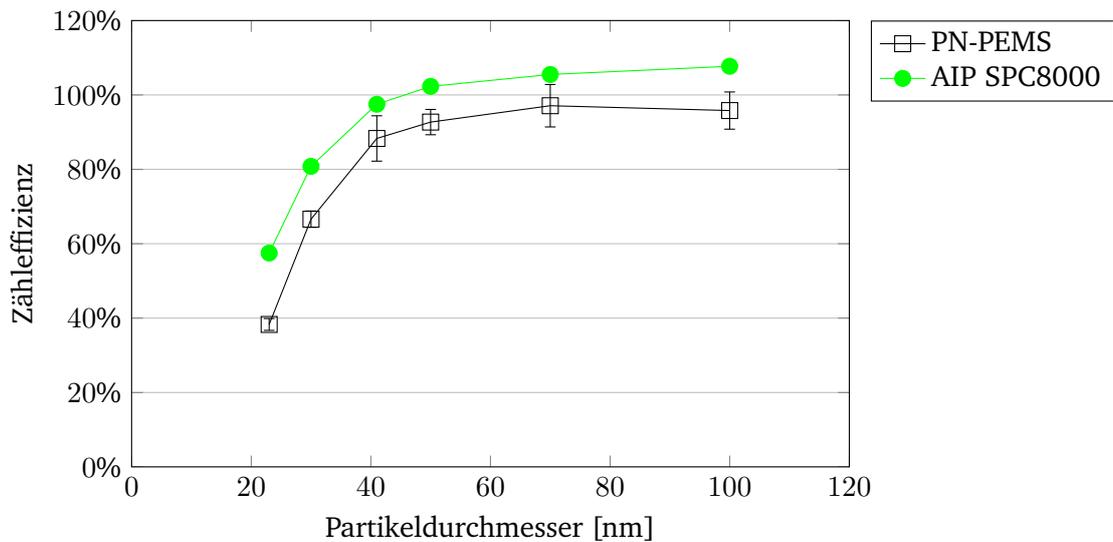


Abbildung 5.10: Zähleffizienz des PN-PEMS gemessen mit Funkenrußaerosol. Referenzgerät ist ein CPC 3772 der Firma TSI, $D_{50}=10$ nm. Als Vergleich dient ein PMP-APZ, Modell AIP SPC8000. Die Fehlerbalken zeigen ± 1 Standardabweichung aus 5 Wiederholungen für beide Geräte.

der Zähleffizienzverlauf des PN-PEMS stark dem des APZ ähnelt. Die Zähleffizienz liegt deutlich innerhalb der Vorgaben für PEMS. Mit 38% bei 23 nm wird die Anforderung des PMP an den CPC eines APZ ($50\% \pm 12\%$) gerade noch erfüllt, bei 41 nm ($\geq 90\%$) wird sie mit 88% verfehlt. Bemerkenswert ist jedoch, dass das PN-PEMS eine deutlich größere Streuung als der APZ aufweist. Der Variationskoeffizient COV des AIP SPC8000 beträgt 2% bei 23 nm und zwischen 0,3% und 0,7% bei allen anderen gemessenen Größen. Das PN-PEMS hingegen weist einen COV von 3% bis 7% auf, dabei ist kein größenabhängiger Trend zu beobachten. Der niedrige COV des APZ zeigt auch, dass die Kalibriermethode

für sich eine sehr gute Genauigkeit und Wiederholbarkeit hat und für den Zweck der PN-PEMS Kalibrierung geeignet ist.

5.3 Fazit zur Charakterisierung des PN-PEMS

Die Messung des PN-PEMS Gesamtgeräts hat gezeigt, dass ein PN-PEMS mit CPC-Sensor im Bezug auf Zähleffizienz eine Performance erreichen kann, die mit der eines PMP-konformen APZ vergleichbar ist. Das getestete PN-PEMS zeigte jedoch eine deutlich höhere Variabilität in den Wiederholmessungen. Alleine dadurch wird die Messunsicherheit für das PN-PEMS deutlich über der von APZ liegen. Gleichzeitig bedeutet es, dass im Rahmen einer PN-PEMS Kalibrierung stets mehrere Wiederholmessungen durchgeführt werden müssen, um die Performance des Geräts repräsentativ abzubilden. Diese Aussage gilt zudem nur für die Kalibrierung unter Laborbedingungen: Während die Einsatzbedingungen des APZ etwa denen im Labor entsprechen, ist das PN-PEMS deutlich extremeren Umgebungseinflüssen ausgesetzt.

Für PN-PEMS mit DC-Sensor ist prinzipbedingt eine deutlich kleinere Ähnlichkeit im Zählverhalten gegenüber APZ zu erwarten. Gleichzeitig repräsentieren diese Geräte einen nennenswerten Marktanteil in Europa, da insbesondere die AVL List GmbH einer der größten Messtechnikausrüster auf dem europäischen Markt ist.

Vergleich der Kalibriermethoden Die vorgestellte Kalibrierung des PN-PEMS soll mit der vorangegangenen Berechnung aus der Kombination von Mobilem CPC und VPR (vgl. Tabelle 5.5) verglichen werden. Die Messwerte sind in Tabelle 5.6 zusammengestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die berechnete Zähleffizienz auf 100% bei 100 nm normiert. Im Vergleich überschätzt die Berechnung die Zähleffizienz bei 23 nm, während sie zwischen 30 nm und 50 nm unterschätzt. Somit ergibt die rechnerische Kombination von CPC und VPR nach der Methode des PCRf nur eine ungenaue Vorhersage der Geräte-Zähleffizienz. Es ist davon auszugehen, dass der Mobile CPC mit der vorgestellten Methode unabhängig vermessen werden kann. Daher ist davon auszugehen, dass bei der Vermessung des VPR mit einem externen CPC eine unzulässige Änderung der internen Flüsse stattgefunden hat, die die Messergebnisse beeinflusst. Dies führte zu einer Überschätzung der größenabhängigen Verluste im VPR.

Die Kalibrierung des Gesamtgeräts ist als genauer einzustufen, da die im Gesetz geforderte Größe direkt bestimmt wird. Die getrennte Kalibrierung ist für PN-PEMS theoretisch möglich, jedoch muss für jedes Modell erst der Beweis erbracht werden, dass die Kalibrierung keinen Eingriff in das System darstellt, der dessen Eigenschaften verändert.

Tabelle 5.6: Vergleich von berechneter Gesamtzähleffizienz des AIP PN-PEMS und gemessener Gesamtzähleffizienz.

Partikelgröße	23 nm	30 nm	41 nm	50 nm	100 nm
PEMS berechnet	54%	75%	91%	102%	119%
PEMS berechnet + normiert 100 nm	45%	63%	76%	86%	100%
PEMS gemessen	38%	67%	88%	93%	96%

Die gezeigten Messungen haben außerdem gezeigt, dass die Kalibrierung des Gesamtgeräts praktikabel und leicht umsetzbar ist. Die Betrachtung der Wiederholbarkeit der Gesamtgeräte-Kalibrierung zeigt außerdem, dass mit dieser Methode eine Aussage über die Stabilität des Messgeräts getroffen werden kann.

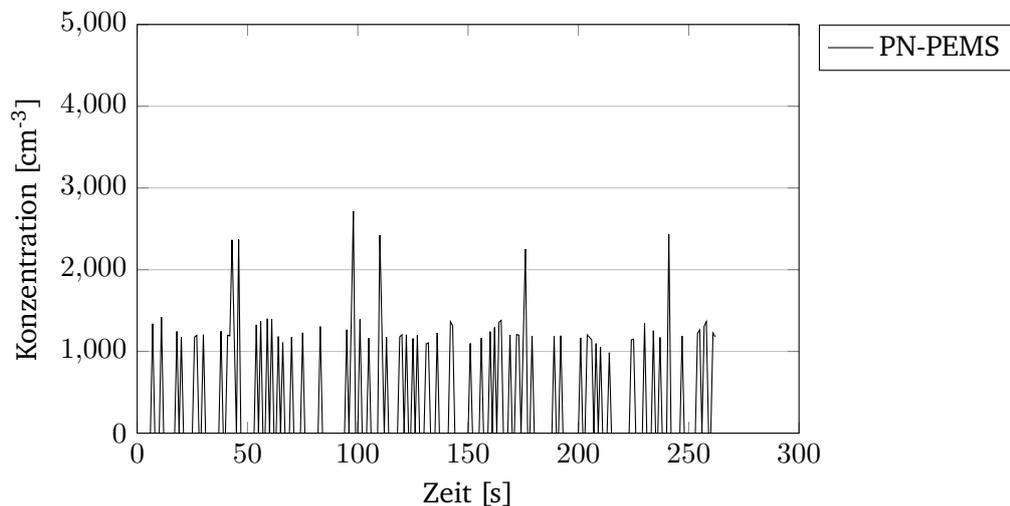


Abbildung 5.11: Nullmessung des PN-PEMS mit HEPA-gefilterter Verdünnungsluft.

Nullmessung des PN-PEMS Das Nullrauschen bestimmt die untere Empfindlichkeitsgrenze eines PN-PEMS für Emissionsereignisse. Das Gesetz schreibt bei Messung von HEPA-gefilterter Luft und Mittelwertbildung über 2 Minuten bei einer Messfrequenz von mindestens 1 Hz eine maximale Konzentration von 5000 cm^{-3} vor (EU 2017a). Dieser Wert ist mit Blick auf DC-basierte PN-PEMS festgesetzt worden. Da das untersuchte PN-PEMS

einen CPC als Sensor verwendet, sind deutlich niedrigere Werte zu erwarten. In Abbildung 5.11 ist eine Nullmessung über 250 s mit partikelfreier Verdünnungsluft gezeigt. Der Mittelwert über diesen Zeitraum liegt bei 371 cm^{-3} , damit sind die gesetzlichen Vorgaben eindeutig erfüllt. Dieser Wert liegt zudem eine Größenordnung unter einer typischen Umgebungsluftkonzentration. So lässt sich durch Beaufschlagen mit Umgebungsluft und gefilterter Luft ein einfacher Funktionstest durchführen.

Unterschied zwischen Rohgasmessung und verdünnter Messung Bei der Messung mit dem PN-PEMS hat, neben der Kalibrierung des Geräts, auch die Entnahmestelle des Abgases einen möglichen Einfluss auf den Messwert. Dies ist zu beachten, denn der Grenzwert für die Prüfstandsmessung aus UNECE (2015) bezieht sich auf die Messung eines APZ, der aus einem Verdünnungstunnel eine Probe entnimmt. Bei der RDE-Messung nach EU (2017a) wird die Probe hingegen aus dem Rohabgas entnommen. Die bestimmenden Einflüsse auf eine Abweichung der Messstellen sind (Abweichung in Klammern) Agglomeration (0-15%), thermophoretische Verluste (0-10%), die Bestimmung des Abgasmassenstroms ($\pm 10\%$) und die zeitliche Zuordnung der Messwerte (0-10%) nach Barouch Giechaskiel, Riccobono und Bonnel (2016).

Im Rahmen von PEMS-Validierungskampagnen wurde mehrfach ein Abgleich der beiden Entnahmestellen vorgenommen. In einem Vergleich an drei Fahrzeug-Rollenprüfständen mit jeweils einem APZ am Verdünnungstunnel und im unverdünnten Abgas und diversen Prüfzyklen wurde eine Bandbreite von $\pm 30\%$ zwischen den Entnahmeorten festgestellt. Dabei war keine systematische Abweichung durch die Entnahmestelle erkennbar. Am Verdünnungstunnel waren stets APZ des einen Herstellers, am Rohgas eines anderen Herstellers angeschlossen. Somit ist ein systematischer Einfluss durch modellspezifische Unterschiede bei diesem Experiment nicht auszuschließen (Nakamura u. a. 2019). Barouch Giechaskiel, Riccobono, Vlachos u. a. (2015) haben an einem Prüfstand beide Entnahmestellen mit jeweils einem APZ verglichen und eine Abweichung von bis zu $\pm 20\%$ festgestellt. Auch hier gab es keinen systematischen Trend. Im Gegensatz dazu wurde bei Barouch Giechaskiel, Riccobono und Bonnel (2016) ein systematischer Mehrbefund von etwa 20% an der Entnahmestelle im Rohgas ermittelt, die Bandbreite der Ergebnisse lag bei ca. 30%. In dieser Testreihe wurden zwei APZ mit diversen Fahrzeugmodellen verglichen.

Es besteht kein Zweifel, dass die Entnahme aus dem rohen bzw. verdünnten Abgas technisch einen signifikanten Unterschied darstellt. Die vorliegenden Vergleichsmessungen legen ein Streuband zwischen zwei APZ an diesen Entnahmestellen von $\pm 30\%$ nahe. Es ist jedoch nicht eindeutig geklärt, ob es eine systematische Abweichung zwischen der Probenahme im verdünnten Abgas und Rohgas gibt. Es ist davon auszugehen, dass diese

Abweichung für PN-PEMS gerätespezifisch ist, da sie von der Gestaltung der Probenahme abhängt. Ebenso ist davon auszugehen, dass Motorbaureihe und Abgasanlage einen Einfluss auf die Rohgasmessung haben. Es existiert noch keine Prozedur, um den Einfluss der Entnahmestelle auf die Messunsicherheit des PN-PEMS zu bestimmen. Daher sei auf die empfohlene Validierung des PN-PEMS gegen stationäre Messtechnik vor jeder RDE-Messfahrt als Methode zur Eingrenzung des möglichen Fehlers verwiesen.

5.4 Vorschlag einer Kalibrierprozedur für PN-PEMS

Betrachtet man PN-PEMS und stationären APZ als Gesamtgerät, dann können die Überlegungen zur Kalibrierung vom APZ auf PN-PEMS übertragen werden. Diese werden in Kapitel 4.3 diskutiert. In beiden Fällen führt eine systematisch durchgeführte und dokumentierte Gesamtgerätekalibrierung zu einem rückführbaren Kalibrierergebnis mit einer bekannten Unsicherheit. Durch die Übertragung vom APZ ergibt sich eine gute Vergleichbarkeit der Gerätetypen und eine Synergie bei der Nutzung der Prüffressourcen, da beide Gerätetypen an demselben Aufbau kalibriert werden können. Die Kalibrierung ist in einen Test der Zähleffizienz und einen Test der Linearität aufgeteilt. Diese beiden werden im Anschluss eingehender erläutert.

Hinzu kommen bei einem PEMS außerdem Aspekte der Einsatzbedingungen, die sich nicht einem einzelnen Analysator zuordnen lassen. Dazu gehört u.a. die Toleranz gegen Schwankungen der Außentemperatur (Szenario: Fahrt aus einer klimatisierten Garage in eine kalte Außentemperatur), die Toleranz gegen hohe Luftfeuchtigkeit oder gegen Vibrationen. Im Kontext dieser Arbeit wird jedoch nur auf PN-spezifische Themen eingegangen.

Kalibrierprozedur für die Zähleffizienz Da jedes PN-PEMS über einen VPR verfügt, ist ein temperaturstabiles Aerosol zur Kalibrierung zwingend erforderlich. Die Gesetzgebung fordert zudem explizit ein rußähnliches Aerosol (EU 2017a). Bezüglich des Aerosols gelten dieselben Überlegungen wie für APZ, siehe Kapitel 4.3. Sowohl Ruß aus Propan-Diffusionsflammen (z.B. miniCAST) mit geeigneter magerer oder stöchiometrischer Kraftstoffmischung und einer nachgeschalteten thermischen Behandlung als auch Funkenrußaerosol (z.B. PALAS DNP 3000) haben sich beispielsweise im Ringvergleich VPR Kalibrierung (Mamakos 2012) als geeignet erwiesen. Die Eignung des Aerosols sollte unbedingt validiert werden. Mögliche Vorgehensweisen zur Validierung sind:

- Direkter Test mit einer separaten Verdampferöhre oder CS. Durch den Vergleich von SMPS-Messungen der Partikelgrößenverteilung vor und nach der Verdampferöhre/CS lässt sich feststellen, ob eine Größenänderung stattgefunden hat. Diese

Methode wird u.a. von Andres, Schlatter u. a. (2013) angewandt, siehe auch Abschnitt 4.3.4.

- Indirekter Test an einem APZ. Ein APZ mit bekannter Penetration des VPR und CPC-Zähleffizienz kann ebenfalls zur indirekten Validierung verwendet werden, jedoch nur im Größenbereich des CPC- D_{50} . Dort reagiert der CPC sehr sensibel auf Veränderungen des Aerosols, und Abweichungen vom erwarteten Zählwert deuten auf eine ungewollte Veränderung des Aerosols durch den VPR des APZ hin.

Geeignetes Referenzgerät: Da für die Kalibrierung von PN-PEMS hohe Konzentrationen wünschenswert sind, ist ein Elektrometer das bevorzugte Referenzgerät. Als primäre Referenz ist außerdem die assoziierte Messunsicherheit niedriger als bei einem Referenz-CPC. Das empfohlene Vorgehen (siehe ISO 27891 (2015-03)) zur Vermeidung und Korrektur von Mehrfachladungen muss dabei beachtet werden. Alternativ sind moderne Vollstrom-CPC mit einem $D_{50} \leq 10$ nm geeignet, die bis zu $1 * 10^5 \text{ cm}^{-3}$ im Einzelzählmodus arbeiten (Beispiele: Grimm Aerosol Modell 5.412, TSI Inc. Modell 3750).

Zu Größenklassierung, Verdünnung und Probennahme gelten die allgemeinen Überlegungen, die z.B. in ISO 27891 (2015-03) festgehalten sind. Die Unsicherheit der Kalibrierung ist bestimmbar über die Analyse der beteiligten Einzelkomponenten, die in Abschnitt 3.3.10 besprochen wurden. Durch mehrfache Messungen kann direkt die Wiederholbarkeit der Kalibrierung ermittelt werden. Auf diesem Weg ist die metrologische Rückführung auf nationale und internationale Standards mit einer bekannten Kalibrierunsicherheit möglich.

Kalibrierprozedur für die Linearität Die Kalibrierung der Linearität ist bei PN-PEMS aufgrund des großen geforderten Messbereichs besonders kritisch. Das geforderte Nullniveau eines PN-PEMS muss unterhalb von 5000 cm^{-3} Partikeln liegen – gleichzeitig stellt $1 * 10^8 \text{ cm}^{-3}$ eine realistische Maximalkonzentration dar, das zwanzigtausendfache des Nullniveaus. Das Gesetz stellt klar, dass ein PN-PEMS nur bis zu der Konzentration zertifiziert ist, zu der es auch kalibriert ist.

PN-PEMS unterscheiden sich in Aufbau und Bauweise, daher lassen sich Sensor und VPR nicht bei jedem Gerät trennen. Ist eine Trennung vorgesehen, so ist dieses Vorgehen (nur für die Linearität) vorzuziehen, denn die niedrigere Maximalkonzentration erleichtert die Aerosolerzeugung und die Wahl des Referenzgeräts. Für CPC-basierte PN-PEMS ist es möglich, den CPC über seinen Messbereich bis zu einer Konzentration von etwa $1 * 10^5 \text{ cm}^{-3}$ mit monodispersen Aerosol gegen ein AEM zu kalibrieren. Die geeigneten Generatoren und Referenzgeräte entsprechen denen für die Zähleffizienz. Auch hier ist ein AEM als Referenz vorzuziehen. Es verhält sich, durch das Messverfahren bedingt, linear über seinen Messbereich, sofern ein etwaiger Null-Offset korrigiert wird.

Ist eine Trennung der beiden Komponenten nicht möglich oder die integrierte Verdünnung sehr niedrig (z.B. Faktor 1:10 bei AVL M.O.V.E. PN PEMS iS), muss das Gerät der geforderten Maximalkonzentration ausgesetzt werden. Somit kommt nur polydisperses Kalibrier aerosol infrage, da sich mit größenklassiertem Aerosol keine derartigen Konzentrationen erreichen lassen. Als Generatoren sind sowohl Propanrußgeneratoren als auch Funkenrußgeneratoren denkbar. Für die thermische Stabilität gelten ebenfalls die beim Thema Zähleffizienz genannten Vorkehrungen. Die Größenverteilung muss nach EU (2017a) einen mittleren Durchmesser von ≥ 45 nm aufweisen, andere Anforderungen sind nicht genannt. Eine Verteilung mit einem größeren mittleren Durchmesser erleichtert die Messung, da so der Größenbereich des D_{50} vermieden wird, in dem die Messunsicherheit höher ist.

Da die Messung ohne DMA erfolgt, kann kein AEM als Referenzzähler verwendet werden. Geeignet ist entweder ein PMP-kompatibler APZ oder ein CPC mit einem vorgeschalteten Verdünnungssystem, z.B. ein Ejektorverdünner mit konstantem Verdünnungsfaktor. Ein APZ ist als Referenzgerät vorzuziehen, da die Kalibrierung dieser Geräte ausführlich beschrieben ist und so eine einfache Rückführbarkeit gegeben ist. Im Fall eines CPC sollte ein Vollstrom-CPC verwendet werden, dessen D_{50} bei ≤ 10 nm liegen muss. Außerdem ist die Performance des vorgeschalteten Verdünnungssystems zu beachten, sofern dies aktiv geregelt wird. Der Verdünnungsfaktor muss für das genutzte Aerosol bestimmt werden – dafür bietet sich ein Verfahren ähnlich des PCRf an (vgl. Abschnitt 4.2.1). Dabei ist ebenfalls zu verifizieren, über welchen Zeitraum der Verdünnungsfaktor konstant ist, und das Kalibrierintervall ist daran anzupassen. Als Beispiel eignen sich Ejektorverdünner mit einem Druckregler oder die Zumischung gefilterter Luft über Massendurchfluss-Regler, bei Verdünnerbrücken (ein Teil des Probenstroms wird über einen HEPA-Filter geführt) ist die Stabilität regelmäßig zu überprüfen. Die Unsicherheit des Verdünnungsverfahrens kann über regelmäßige Kalibrierungen ermittelt werden, anhand derer die Langzeitstabilität und Wiederholbarkeit berechnet werden kann.

6 Zusammenfassung

Übersicht über die aktuelle Situation der PN Kalibrierung für PKW-Abgasemissionen

Die europäische Gesetzgebung für PN in PKW-Abgasen basiert auf der detaillierten Beschreibung des Abgaspartikelzählers (APZ). Weder ist für diesen ein einheitlicher Kalibrierstandard definiert, noch ist die Unsicherheit dieser Kalibrierung bekannt. Aus diesem Grund ist im Rahmen dieser Arbeit eine Bestandsaufnahme zu den beiden zu kalibrierenden Komponenten des APZ, CPC (Sensor) und VPR (Verdünnungssystem) erfolgt. Im Vergleich dazu wurde außerdem das PN-PEMS, das Messgerät der RDE-Gesetzgebung, untersucht.

Zur Bewertung der CPC-Kalibrierung wurde der erste Ringvergleich von Kalibrierlaboren für Abgas-PN überhaupt im Rahmen dieser Arbeit geplant, begleitet und ausgewertet. Ein CPC mit D_{50} bei 23 nm wurde in sieben Laboren kalibriert mit einem Fokus auf Ruß als Kalibrier aerosol. Dabei ist herausgekommen, dass bei der Kalibrierung der CPC-Zähleffizienz die Abweichung der Kalibrierlabore untereinander stark von dem gewählten Partikeldurchmesser abhängig ist. Bei ≥ 41 nm, d.h. wenn der CPC annähernd seine maximale Zähleffizienz erreicht hat, wurde ein Variationskoeffizient (COV) von 4,5% festgestellt. Dieser COV ist unabhängig vom verwendeten Aerosol und wird bei Verwendung von laboreigenen Rußgeneratoren auf der Basis von Diffusionsflammen (CAST) bzw. Funkenruß (PALAS) und mit Elektrospray-Generatoren für Emery Oil, dem Hersteller-Standard, erreicht. Bei 23 nm hingegen, dem gesetzlich geforderten D_{50} des CPC, ist die Varianz deutlich größer. Der COV lag bei 7% mit Emery Oil und 11% mit CAST. Der PALAS hat bei 23 nm kein geeignetes Kalibrier aerosol erzeugt und lag bei einem COV von 31%. Somit wurde eine Bewertung der größenabhängigen Kalibrierunsicherheit für einen Absolutwert der Partikelanzahl erreicht. Dies zeigt erstmals den Status Quo der Kalibrierunsicherheit zwischen professionellen industriellen Laboren für Automobil-PN in Europa auf.

Bei der zweiten zu kalibrierenden Komponente des APZ, dem VPR, d.h. des internen Verdünnungssystems mit Verdampfer für flüchtige Partikel, ist die Kalibrierunsicherheit bisher ebenfalls unbekannt. Die Bestimmung wird dadurch erschwert, dass der VPR i.d.R. nicht einzeln, sondern nur als Teil des APZ erhältlich ist. So gibt es bisher keine Publikationen zu dieser Fragestellung. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein ausgedehnter Feldversuch zur Kalibrierung des VPR geplant und durchgeführt. Bei der VPR-Kalibrierung findet eine

Vergleichsmessung (Eingang-Ausgang) statt, keine Absolutwertmessung. Daher wurde statt eines Ringvergleichs eine langfristige Beobachtung der Wiederholbarkeit von 31 APZ in einem einzelnen Labor durchgeführt. Zur Kalibrierung der APZ der Firma Horiba wurde einheitlich die sog. 2-PNC-Methode angewandt, bei der die Ein- und Ausgangskonzentration des VPR simultan gemessen wird.

Beim Vergleich der Geräte untereinander war eine deutliche Serienschwankung zu sehen. Hier weist der Partikelverdünnungsfaktor PCRF eine Streuung mit einem COV von 6% auf. Innerhalb eines Gerätes haben die Verdünnungsstufen eine Streuung mit einem COV von 2,4%. Diese ist damit etwas höher als die ermittelte Wiederholbarkeit, was auf eine Ungenauigkeit der Verdünnungsregelung hindeutet.

Bei der Auswertung wurde eine Abhängigkeit der Wiederholbarkeit von der Verdünnungsstufe des APZ festgestellt. Von den fünf vorhandenen Verdünnungsstufen zeigte die höchste (1:3000) eine deutlich größere Schwankung der Messergebnisse als die kleineren vier. Sie wird nicht zur Verwendung empfohlen und von der Auswertung ausgenommen, was angesichts des gesunkenen PN-Emissionsniveaus moderner Fahrzeuge möglich ist. Damit liegt die gemessene, kurzfristige Wiederholbarkeit der PCRF-Kalibrierung bei einem COV von 2%. Da kein Absolutwert kalibriert wird, ist anzunehmen, dass dieser COV von 2% die Unsicherheit eines professionellen industriellen Labors bei der Kalibrierung des PCRF abbildet. Die Ermittlung der langfristigen Wiederholbarkeit über ein Jahr hat ergeben, dass nach Nutzung und Jahreswartung die Kalibrierwerte des Vorjahres ihre Aussagekraft verlieren. Eine vollständige Neukalibrierung erhöht daher die Messgenauigkeit und wird dringend empfohlen, auch wenn per Gesetz nur eine punktuelle Überprüfung vorgeschrieben ist. Somit konnten aus dieser Analyse wertvolle Erkenntnisse über die Kalibrierung des VPR und eine erstmalige Quantifizierung der Kalibrierunsicherheit abgeleitet werden. Nimmt man die Erkenntnisse für CPC und VPR zusammen, gilt für die Reproduzierbarkeit der APZ-Kalibrierung insgesamt: am D_{50} von 23 nm dominiert die Variabilität des CPC (6,3%) deutlich, ab 41 nm die Unsicherheit des PCRF (2%, CPC <0,9%).

Die Kalibrierung von PN-PEMS ist mit der Einführung von „Real Driving Emissions“ in der EU zu der Kalibrierung von CPC und VPR des APZ hinzugekommen. Stationäre und mobile Messverfahren und -geräte beziehen sich auf denselben gesetzlichen Grenzwert, aber die Regulierung erlaubt deutliche Unterschiede im Aufbau der Geräte und eine Angleichung der Kalibrieranforderungen ist nicht erfolgt.

Um Unterschiede zum APZ bei Geräteaufbau und Kalibrierung herauszufinden, wurde in dieser Arbeit exemplarisch ein CPC-basiertes PN-PEMS der Firma AIP im Detail untersucht. Erstmals in der Literatur wird ein PN-PEMS einer herstellerunabhängigen Kalibrierung des Gesamtgeräts und der Einzelkomponenten *PEMS-CPC* und *PEMS-VPR* unterzogen. Der PEMS-CPC zeigt eine höhere Sensitivität für kleine Partikel und eine steiler abfallende Zähleffizienzkurve als ein PMP-konformer CPC. Mit Rußaerosol wird ein D_{50} bei 20 nm

und ein D_{90} bei 30 nm ermittelt, gegenüber ca. 25 nm und 50 nm für einen PMP-CPC mit demselben Rußaerosol. Die Partikelverluste im PEMS-VPR werden analog zum PCRf von stationären APZ bestimmt. Der PCRf bei 30 nm ist im Mittel um den Faktor 1,42 höher als bei 100 nm. Daher liegt er deutlich über den typischen Werten von APZ (in dieser Arbeit: 1,05), ebenso der für den PCRf bei 50 nm von 1,15. Das heißt, die Kompromisse der PEMS-Konstruktion bei Durchfluss und Temperierung führen zu erhöhten Partikelverlusten im VPR. Der PCRf-Faktor bei 30 nm überschreitet die gesetzliche Vorgabe für stationäre APZ von maximal 1,3 deutlich. Die Zähleffizienz des PEMS-Gesamtgeräts liegt mit 38% bei 23 nm und 88% bei 41 nm innerhalb der Vorgaben für PN-PEMS und nahe an stationären APZ. Durch die Verwendung eines CPC ist für ≥ 41 nm ein charakteristisches Zähleffizienz-Plateau zu beobachten. Generell ist das untersuchte PN-PEMS so ausgelegt, dass die gegenüber einem stationären APZ höheren Verluste im VPR durch einen CPC mit kleinerem D_{50} kompensiert werden. In Summe ergibt sich damit eine dem APZ sehr ähnliche Gerätecharakteristik.

Detaillierte Aufschlüsselung der Kalibrierunsicherheit für die Zähleffizienz von Abgaspartikelzählern Die Kalibrierung des Absolutwerts der Partikelanzahl, der zu der Zähleffizienz des CPC im APZ und des PN-PEMS führt, ist eine bekannte messtechnische Herausforderung. So hat der Ringvergleich zur CPC-Kalibrierung mit Rußaerosol eine Kalibrierunsicherheit mit einem COV von 4,5% bei ≥ 41 nm und 11% bei 23 nm ergeben. Zum besseren Verständnis dieser Ergebnisse wurde eine detaillierte Analyse durchgeführt und die beobachtete Unsicherheit auf einzelne Fehlerquellen in der Kalibrierung des CPC zurückgeführt. Die erstmalige Quantifizierung der Fehlerbeiträge liefert wertvolle Erkenntnisse über die Verbesserung und Absicherung der Kalibrierprozedur. Für den Gesamtprozess beträgt die theoretische minimale Unsicherheit der rückführbaren CPC-Kalibrierung derzeit 3,8% bei 41 nm und 7,8% bei 23 nm (COV bzw. jeweils eine Standardabweichung). Der größte Einflussfaktor bei 41 nm ist die Genauigkeit der Kalibrierung des Referenzzählers mit mindestens 2,5% (COV Abweichung vom wahren Wert), was einer Kalibrierung gegen die genaueste metrologische Referenz in Europa entspricht. Weitere wichtige Einflussfaktoren sind die Wiederholbarkeit des Referenzgeräts (1% COV) und die Standardisierung des Kalibrierrußes mit 2,6% COV bei 41 nm. Durch die erhöhte Sensitivität des CPC für Änderungen des Aerosols ist der Einfluss des Kalibriereraerosols die bestimmende Unsicherheitsquelle bei 23 nm mit einem COV von mindestens 7,2%. Auch die Größenklassierung ist bei 23 nm zu beachten und trägt mit einer Unsicherheit von mind. 1,4% COV zur Gesamtunsicherheit bei. Als leicht vermeidbarer Fehlereinfluss stellt sich die Durchflussmessung des Referenzgeräts heraus. Auch bei einem geeigneten Massendurchflussmesser beträgt der COV mindestens 1,2%, während Volumenstrommess-

geräte (z.B. Seifenblasenzähler) bei 0,6% liegen.

Diese Analyse liefert die Ansatzpunkte für eine weitere Reduktion der Kalibrierunsicherheit. Eine Verbesserung der Referenzkalibrierung ist Gegenstand von Bemühungen der nationalen metrologischen Institute, während eine weitergehende Standardisierung des Aerosols eine wichtige Komponente der vorgeschlagenen standardisierten Kalibrierprozedur ist.

Entwurf eines standardisierten, rückführbaren Kalibrierverfahrens für Abgas-PN Partikelzähler Sowohl aus den technischen Unterschieden zwischen stationären APZ und mobilen PN-PEMS als auch aus der ermittelten, detaillierten Kalibrierunsicherheit für PN ergibt sich ein dringender Bedarf für ein allgemeingültiges, standardisiertes und rückführbares Kalibrierverfahren. Damit wird zum Einen die Vergleichbarkeit zwischen PN-PEMS und APZ sichergestellt, zum Anderen eine Reduktion der Kalibrierunsicherheit und metrologische Absicherung erreicht.

Das Grundkonzept der standardisierten Kalibrierung sieht vor, dass alle PN-Messgeräte, sowohl stationär als auch mobil, nur als gesamtes Gerät vermessen werden. Damit wird eine direkte Aussage über die Zähleffizienzcharakteristik des Geräts erzeugt, die einen direkten Vergleich von Geräten untereinander erlaubt. Durch mehrere Messungen wird zudem direkt die Reproduzierbarkeit des Messgeräts bestimmt.

Die Hauptkomponenten der standardisierten Kalibrierprozedur sind Aerosol, Referenzgerät und Größenklassierer, deren Einsatz und Validierung im Detail demonstriert werden. Auf Basis des durchgeführten Ringvergleichs wird Rußaerosol als Grundlage der standardisierten Kalibrierprozedur gewählt. Dies erfüllt die Voraussetzungen eines temperaturstabilen, reproduzierbaren Aerosols über den benötigten Größenbereich von 23 nm bis 100 nm. Ein Verfahren zur Validierung der Temperaturbeständigkeit des Aerosols wird vorgestellt, das auf der Messung der Größenveränderung vor und nach einem VPR basiert. Ebenso wird die Reproduzierbarkeit des Aerosols in Bezug auf Konzentration und Anzahlgrößenverteilung durch Langzeitmessungen validiert. Die Standardisierung von Referenzgerät und Größenklassierer erfolgt durch bestehende ISO-Normen. Zur korrekten Nutzung der Geräte wird ein Kalibrieraufbau und -ablauf festgelegt. Die Berechnung von Zähleffizienz und Linearität wird klar definiert, was die Anwendung eines Kalibrierfaktors KF und die Berechnung des Linearitätsfehlers anbelangt. Da somit für alle relevanten Einzelkomponenten eine Standardisierung geschaffen wurde und eine rückführbare Gerätekalibrierung möglich ist, ist auch für das Endergebnis die Rückführbarkeit gegeben. Damit wurde mit dieser Arbeit zum ersten Mal die Rückführbarkeit der Kalibrierung eines gesamten APZ bzw. eines PN-PEMS ermöglicht.

Die Umsetzung der standardisierten Prozedur wurde an APZ und PN-PEMS demonstriert. Beim stationären APZ entsprach die Gesamtgerätekalibrierung der Kombination der Ein-

zelmessungen von CPC und VPR im Rahmen der Messunsicherheit. Die vorgeschlagene Prozedur reduziert jedoch den Kalibrieraufwand (2 statt 3 Messungen) bei gleichzeitig etwas besserer Genauigkeit, da die Wiederholbarkeit des Referenzgeräts von 1,41% auf 1% COV sinkt. Durch mehrfache Messung der Zähleffizienz wird zudem direkt die Reproduzierbarkeit des kalibrierten Messgeräts bestimmt. In dem vorgestellten Beispiel mit 5 Wiederholungen lag diese für ≥ 41 nm bei 0,7% COV für einen APZ und 7% COV für ein PN-PEMS.

Die Anwendung der standardisierten Kalibrierung bei dem PN-PEMS zeigt, dass eine solche Gesamtgeräte-Kalibrierung bei CPC-basierten PN-PEMS anwendbar ist und ohne Kenntnis der internen Flussregelung die zuverlässigste Methode der Kalibrierung darstellt. Bei der Kalibrierung des PN-PEMS wurde eine große Variabilität beobachtet, daher sind unbedingt Wiederholmessungen erforderlich um die Stabilität des PN-PEMS zu bewerten. Neben PN-PEMS auf CPC-Basis erlaubt das Gesetz auch Geräte auf Basis eines Diffusionsladungszählers (DC), die sich bezüglich Aufbau und Zählcharakteristik maßgeblich von CPC-basierten PEMS unterscheiden. Die Eignung der vorgestellten Prozedur für DC-basierte PN-PEMS wurde in der vorgelegten Arbeit nicht untersucht.

Für die Kalibrierung des PN-PEMS stellt die Abdeckung eines hohen Konzentrationsbereichs von bis zu $5 * 10^7 \text{ cm}^{-3}$ eine Herausforderung für Aerosol und Referenzgerät bei der Linearität dar. Für eine Gesamtgeräte-Kalibrierung der Linearität beim PN-PEMS wird die Verwendung von nicht größenklassiertem Aerosol und einem APZ als validierter Referenz empfohlen.

In dieser Arbeit wurde somit eine Kalibriermethode entwickelt, die erstmalig die im Gesetz geforderte Rückführbarkeit der PN-Kalibrierung für alle Messgeräte von PKW-Emissionen herstellt. Außerdem erlaubt sie den direkten, herstellerunabhängigen Vergleich aller PN-Messgeräte und von RDE- sowie Prüfstandsmessungen.

7 Ausblick

Ringvergleich von Kalibrierlaboren für APZ und PN-PEMS Bei dem hier durchgeführten Laborvergleich erfolgte keine Kalibrierung des PCRf. Der Ringvergleich zur CPC-Kalibrierung hat gezeigt, dass eine Erfassung des Status Quo im Bereich Abgas-PN dringend nötig ist und eine sorgfältige Analyse klare Verbesserungen hervorbringen kann. Ein Ringvergleich ist zudem das Mittel der Wahl, um die Konformität von Laboren abzusichern und einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess zu unterstützen. Daher sollte ein weiterer Ringvergleich initiiert werden, der die Gesamtgeräte-Kalibrierung eines APZ zum Gegenstand hat. Die Kalibrierung des VPR bzw. PCRf hat bei Partikeln ≥ 41 nm eine schlechtere Wiederholbarkeit als der CPC, Einflüsse von Aerosol und Messmethode (1-/2-CPC) sind nicht auszuschließen. Daher sollte die Verlustkorrektur des PCRf und dessen Integration im Gesamtsystem im Fokus des Ringvergleichs stehen.

Ebenso groß ist die Wissenslücke bei PN-PEMS, für die noch kein systematischer Vergleich stattgefunden hat. Das Verschicken eines PN-PEMS hat logistische Vorteile, jedoch erschwert die in dieser Arbeit gezeigte hohe Variabilität des PN-PEMS die Zuordnung der Messergebnisse zu ihrer Ursache erheblich. In einem ersten Schritt sollte daher mit einem wohlbekannten APZ die Relation der Labore untereinander ermittelt werden. Erst in einem zweiten Schritt ergibt es Sinn, ein PN-PEMS zur Ermittlung der Kalibrierunsicherheit auf die Reise zu schicken.

Absenkung der Zählgrenze unter 23 nm Die nächste Stufe der europäischen Abgasgesetzgebung „post-Euro 6d“ wird absehbar eine Absenkung der D_{50} -Zählgrenze von 23 nm in den Bereich von 10 nm enthalten. Derzeit arbeiten das PMP und die Gerätehersteller an der technischen Umsetzung dieser Anforderung. Sie stellt gleichzeitig eine Herausforderung an die Kalibrierung dar. Der Schwerpunkt wird sich dabei weg vom CPC zum Verdünnungssystem verschieben: Dort ist für 15 nm-Partikel noch etwa die halbe Penetration im Vergleich zu 100 nm-Partikeln zu erwarten. Die Zähleffizienz des Gesamtgeräts und damit auch die Messunsicherheit werden vermutlich von den Verlusten im VPR dominiert. Gleichzeitig zeigen CPCs mit D_{50} unter 10 nm aufgrund einer deutlich höheren Übersättigung mit Butanoldampf eine viel kleinere Materialsensitivität als aktuelle PMP-CPCs. Dadurch wird der Einfluss des Aerosols auf die Kalibrierunsicherheit

vermutlich abnehmen.

Als erstes sollte die Definition und Absicherung eines einheitlichen, temperaturstabilen Aerosol angegangen werden, das die Kalibrierung des VPR in dem Größenbereich 10 nm bis 15 nm ermöglicht. Mithilfe dieses Aerosols kann die vorgeschlagene standardisierte Kalibrierprozedur für das Gesamtgerät auf die neue sub-23 nm Messtechnik erweitert werden. Nach der Implementierung der Prozedur sollte ein Ringvergleich für sub-23 nm stattfinden, um die erfolgreiche Umsetzung in den Kalibrierlabors zu bestätigen und frühzeitig Unstimmigkeiten aufdecken zu können. Eine gemeinsame Kalibrierung mit zukünftigen PN-PEMS und die Ermöglichung der Rückführbarkeit sollten unbedingt am Anfang der Gesetzesgestaltung stehen.

Kalibrierprozedur für PN-PEMS Die Analyse des CPC-basierten PN-PEMS hat wertvolle Einblicke in die Auslegung des Geräts geliefert, die zur Entwicklung einer Kalibrierprozedur notwendig sind. Neben CPC-basierten Geräten sind PN-PEMS auf Basis eines Diffusionsladungszählers stark in der Industrie verbreitet, insbesondere das M.O.V.E. PN PEMS iS der Firma AVL. Analog zu dem vorgestellten Vorgehen sollte eine Analyse des DC-PEMS stattfinden, die auf die Komponenten VPR und Sensor eingeht. Dabei sind folgende Aspekte von Interesse: Der VPR des AVL PN-PEMS basiert auf einem Catalytic Stripper, für den aufgrund einer großen Oberfläche höhere Diffusionsverluste zu erwarten sind. Eine Reaktion der katalytischen Oberfläche mit dem Kalibrier aerosol ist auszuschließen. Außerdem ist zu zeigen, dass der DC-Sensor für die Zähleffizienzmessung zuverlässig mit monodispersen Aerosol kalibriert werden kann. Für diese ist der Sensor konzeptbedingt nicht ausgelegt, da der Umrechnung der gemessenen Ladungen die Annahme einer breiten Partikelgrößenverteilung zugrunde liegt. Dazu sollten Messreihen mit Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Breite durchgeführt werden. Der dritte Schritt stellt die Kalibrierung der Linearität dar. Sie kann nur mit polydispersen Aerosol gegen einen APZ erfolgen, um eine ausreichende Konzentration zu erzielen. Für das inhärent lineare elektrische Messverfahren sollte diese kein Problem darstellen, somit ist hier eventuell eine Vereinfachung der Überprüfung denkbar.

Diese Überprüfung zeigt, ob die vorgeschlagene standardisierte Prozedur auch für DC-basierte PN-PEMS verwendet werden kann. Ist das nicht der Fall, sollte eine Erweiterung für diese Geräte entwickelt werden. Die Herstellung der Vergleichbarkeit zwischen den Messverfahren über die Kalibrierung und die Einführung der Rückführbarkeit muss auch DC-basierte PN-PEMS umfassen.

Literaturverzeichnis

- Abarham, Mehdi u. a. (2010). “An Analytical Study of Thermophoretic Particulate Deposition in Turbulent Pipe Flows”. In: *Aerosol Science and Technology* 44.9, S. 785–795. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2010.491841.
- AIP (2015). *Handout Portable Emission Measurement System*. Hrsg. von AIP. URL: https://www.aip-automotive.de/portals/0/PDF/Handout_PEMS_A5_EN_v6.pdf (besucht am 13.07.2019).
- Allen, Michael D. und Otto G. Raabe (1985). “Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus”. In: *Aerosol Science and Technology* 4.3, S. 269–286. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786828508959055.
- Amanatidis, Stavros u. a. (2013). “Evaluation of an oxidation catalyst (catalytic stripper) in eliminating volatile material from combustion aerosol”. In: *Journal of Aerosol Science* 57, S. 144–155. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2012.12.001.
- Andersson, Jon (2015). *History and Future of Particle Number Legislation in Europe: The Particle Measurement Programme (PMP)*. Zürich. URL: http://www.nanoparticles.ch/2015_ETH-NPC-19/Presentations/08b-4_Andersson_Jon_Ricardo_England.pdf.
- (2018). *Measuring automotive exhaust particles down to 10 nanometres – DownToTen: HORIZON 2020 Call: H2020-GV-2016-2017; Technologies for low emission light duty powertrains*. Ispra, Italien. URL: <https://wiki.unece.org/display/trans/PMP+48th+session>.
- Andres, Hanspeter, Felix Lüönd u. a. (2014). “Measuring soot particles from automotive exhaust emissions”. In: *EPJ Web of Conferences* 77, S. 00020. DOI: 10.1051/epjconf/20147700020.
- Andres, Hanspeter, Jürg Schlatter u. a. (2013). *Temperature resistant aerosol standards at 30 nm, 50 nm and 100 nm for number concentration calibration: a) Procedures for the generation, b) report on their validation: EMRP ENV02 PartEmission, WP1, Task 1.1, Deliverable 1.1.2*. URL: <https://www.ptb.de/emrp/partemission-publications.html> (besucht am 08.10.2018).
- AVL (2019). *AVL M.O.V.E PN PEMS iS*. URL: <https://www.avl.com/web/guest/-/title-avl-m-o-v-e-pn-pems-is> (besucht am 11.08.2019).

-
- Beckert, Rainer u. a. (2015). *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 24., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. ISBN: 978-3-527-33968-6.
- BMVI (2016). *Bericht der Untersuchungskommission „Volkswagen“: Untersuchungen und verwaltungsrechtliche Maßnahmen zu Volkswagen, Ergebnisse der Felduntersuchung des Kraftfahrt-Bundesamtes zu unzulässigen Abschaltvorrichtungen bei Dieselfahrzeugen und Schlussfolgerungen*. Berlin. URL: https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/StV/bericht-untersuchungskommission-volkswagen.pdf?__blob=publicationFile (besucht am 04.01.2020).
- Bockhorn, Henning (1994). *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*. Bd. 59. Springer Series in Chemical Physics. Berlin und Heidelberg: Springer. ISBN: 978-3-642-85167-4. DOI: 10.1007/978-3-642-85167-4. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-85167-4>.
- Boger, Thorsten u. a. (2005). "Untersuchung der Eigenschaften neuer Dieselpartikelfilter". In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 66.9, S. 660–669. ISSN: 0024-8525. DOI: 10.1007/BF03226766.
- Booker, David und Michael Heuser (2015). *The Development and Characterization of a PEMs PMP-Compliant CPC-based Particle Counter for Real World on-Vehicle Measurements*. Zurich. URL: http://www.nanoparticles.ch/archive/2015_Booker_PO.pdf.
- Bricard, J. u. a. (1976). "Detection of Ultrafine Particles by Means of a Continuous Flux Condensation Nucleus Counter". In: *Fine Particles*, S. 565–580.
- Büringer, Helmut und Walter Stenius (2006). *Emissionen im Straßenverkehr – Potenziale zur Reduzierung der Luftbelastung im Innerortsverkehr: Statistisches Monatsheft Baden-Württemberg 7/2006*. URL: https://www.statistik-bw.de/Service/Veroeff/Monatshefte/PDF/Beitrag06_07_09.pdf (besucht am 04.01.2020).
- Burtscher, Heinz und Andreas Schmidt-Ott (2009). "Method and device for measuring number concentration and mean diameter of particles suspended in a carrier gas: Patentschrift". EP1655595. URL: <https://data.epo.org/gpi/EP1655595B1>.
- Cames, Michel und Eckard Helmers (2013). "Critical evaluation of the European diesel car boom - global comparison, environmental effects and various national strategies". In: *Environmental Sciences Europe* 25.1, S. 564. ISSN: 2190-4707. DOI: 10.1186/2190-4715-25-15.
- CARB (2012). "LEV III" AMENDMENTS TO THE CALIFORNIA GREENHOUSE GAS AND CRITERIA POLLUTANT EXHAUST AND EVAPORATIVE EMISSION STANDARDS AND TEST PROCEDURES AND TO THE ON-BOARD DIAGNOSTIC SYSTEM REQUIREMENTS FOR PASSENGER CARS, LIGHTDUTY TRUCKS, AND MEDIUM-DUTY VEHICLES, AND TO THE EVAPORATIVE EMISSION REQUIREMENTS FOR HEAVY-DUTY VEHICLES: LEV III. URL:

-
- <https://ww3.arb.ca.gov/regact/2012/leviighg2012/levfrorev.pdf> (besucht am 03.01.2020).
- (2020). *History of the California Air Resources Board*. URL: <https://ww2.arb.ca.gov/about/history> (besucht am 02.01.2020).
- Chen, Longfei, Yuegang Ma u. a. (2017). “Quantifying the effects of operational parameters on the counting efficiency of a condensation particle counter using response surface Design of Experiments (DoE)”. In: *Journal of Aerosol Science* 106, S. 11–23. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2016.12.005.
- Chen, Longfei, Xin Zhang u. a. (2017). “Experimental Investigation of a Condensation Particle Counter Challenged by Particles with Varying Wettability to Working Liquid”. In: *Aerosol and Air Quality Research* 17.11, S. 2743–2750. ISSN: 16808584. DOI: 10.4209/aaqr.2017.06.0201.
- Cunningham, E. (1910). “On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium”. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 83.563, S. 357–365. ISSN: 1364-5021. DOI: 10.1098/rspa.1910.0024.
- Cyrys, Josef, Annette Peters u. a. (2014). “Low emission zones reduce PM10 mass concentrations and diesel soot in German cities”. In: *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* 64.4, S. 481–487. ISSN: 1096-2247. DOI: 10.1080/10962247.2013.868380.
- Cyrys, Josef, H-Erich Wichmann u. a. (2018). “Umweltzonen in Deutschland : Probates Mittel zur Einhaltung geltender Luftqualitätsstandards?” In: *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz* 61.6, S. 645–655. DOI: 10.1007/s00103-018-2741-z.
- Danzer, Joel, Les Hill und Natalie Baltes (2016). *OBS-ONE-PN: HORIBAs PN-PEMS solution*. Brussels. URL: <https://www.aecc.eu/wp-content/uploads/2016/08/09-Horiba-OBS-ONE-PN-AECC-RDE-PN-seminar.pdf>.
- Daskalos, E. u. a. (2018). *Assessment of a reference aerosol generated by a propane diffusion flame (CAST) in the sub-23 nm range: Poster*. Thessaloniki. URL: <http://www.downtoten.com/events/67>.
- Delfino, Ralph J., Constantinos Sioutas und Shaista Malik (2005). “Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health”. In: *Environmental health perspectives* 113.8, S. 934–946. ISSN: 0091-6765. DOI: 10.1289/ehp.7938.
- Dijkema, Roeland (2019). *Sub 20 nm generation of soot particles using the VSP-G1 nanoparticle generator: vsparticle B.V.* Brüssel, Belgien. URL: <https://wiki.unece.org/display/trans/PMP+50th+session>.
- Dockery, Douglas W. (2009). “Health effects of particulate air pollution”. In: *Annals of epidemiology* 19.4, S. 257–263. DOI: 10.1016/j.annepidem.2009.01.018.

-
- Dockery, Douglas W. u. a. (1993). "An association between air pollution and mortality in six U.S. cities". In: *The New England journal of medicine* 329.24, S. 1753–1759. ISSN: 0028-4793. DOI: 10.1056/NEJM199312093292401.
- downtoten (2019). *Projekthomepage DownToTen*. URL: <http://www.downtoten.com/> (besucht am 14.06.2019).
- Eckert, Peter, Maximilian Brauer und Frank Bunar (2019). "PKW-Dieselmotoren". In: *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Hrsg. von Günter P. Merker und Rüdiger Teichmann. Bd. 8. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, S. 47–72. ISBN: 978-3-658-23556-7. DOI: 10.1007/978-3-658-23557-4_3.
- Eckert, Peter und Sebastian Rakowski (2019a). "Nachmotorische Schadstoffreduktion". In: *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Hrsg. von Günter P. Merker und Rüdiger Teichmann. Bd. 10. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, S. 979–1007. ISBN: 978-3-658-23556-7. DOI: 10.1007/978-3-658-23557-4_36.
- (2019b). "Schadstoffbildung". In: *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Hrsg. von Günter P. Merker und Rüdiger Teichmann. Bd. 42. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, S. 943–977. ISBN: 978-3-658-23556-7. DOI: 10.1007/978-3-658-23557-4_35.
- Ehara, Kensei und Hiromu Sakurai (2010). "Metrology of airborne and liquid-borne nanoparticles: current status and future needs". In: *Metrologia* 47.2, S83–S90. ISSN: 0026-1394. DOI: 10.1088/0026-1394/47/2/S09.
- Emmett, P. C., R. J. Aitken und W. J. Hannan (1982). "Measurements of the total and regional deposition of inhaled particles in the human respiratory tract". In: *Journal of Aerosol Science* 13.6, S. 549–560. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(82)90020-9.
- Ess, Michaela N. und Konstantina Vasilatou (2019). "Characterization of a new miniCAST with diffusion flame and premixed flame options: Generation of particles with high EC content in the size range 30 nm to 200 nm". In: *Aerosol Science and Technology* 53.1, S. 29–44. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2018.1536818.
- EU (2007). *Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. September 2007 zur Schaffung eines Rahmens für die Genehmigung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern sowie von Systemen, Bauteilen und selbstständigen technischen Einheiten für diese Fahrzeuge (Rahmenrichtlinie): 2007/46/EG*. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/2007/46/oj> (besucht am 02.01.2020).
- (2017a). *Commission Regulation (EU) No 1151/2017*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2017/1151/2017-07-27>.
- (2017b). *Commission Regulation (EU) No 1154/2017*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1545126833632&uri=CELEX:32017R1154>.

-
- (2017c). *Commission Regulation (EU) No 692/2008*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:02008R0692-20170727>.
 - (2018). *Commission Regulation (EU) No 2018/1832*. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2018/1832/oj> (besucht am 04.01.2020).
 - (2019). *Projekthomepage Horizon 2020*. URL: <https://ec.europa.eu/inea/en/horizon-2020> (besucht am 16.04.2019).
- EWG (1970). *Richtlinie 70/220/EWG des Rates vom 20. März 1970 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugmotoren mit Fremdzündung: 70/220/EWG*. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/1970/220/oj> (besucht am 03.01.2020).
- (1972). *Richtlinie 72/306/EWG des Rates vom 2. August 1972 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission verunreinigender Stoffe aus Dieselmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen: 72/306/EWG*. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/1972/306/oj> (besucht am 02.01.2020).
 - (1988). *Richtlinie 88/436/EWG des Rates vom 16. Juni 1988 zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugmotoren (Begrenzung der Emissionen luftverunreinigender Partikel aus Dieselmotoren): 88/436/EWG*. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/1988/436/oj> (besucht am 02.01.2020).
 - (1991). *Richtlinie 91/441/EWG des Rates vom 26. Juni 1991 zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen: 91/441/EWG*. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/1991/441/oj> (besucht am 03.01.2020).
- Fahrmeir, Ludwig u. a. (2016). *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*. 8., überarbeitete und ergänzte Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer Spektrum. ISBN: 9783662503713. DOI: 10.1007/978-3-662-50372-0. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-50372-0>.
- Falk, C. D. und J. J. Mooney (1980). “Three-Way Conversion Catalysts: Effect of Closed-Loop Feed-Back Control and Other Parameters on Catalyst Efficiency”. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States. DOI: 10.4271/800462.
- Fierz, M. u. a. (2011). “Design, Calibration, and Field Performance of a Miniature Diffusion Size Classifier”. In: *Aerosol Science and Technology* 45.1, S. 1–10. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2010.516283.
- Fierz, Martin (2016). *Electrical Particle Number Measurement for Automotive Applications*. Zurich. URL: http://www.nanoparticles.ch/archive/2016_Fierz_PR.pdf.

-
- Fierz, Martin u. a. (2014). “Aerosol Measurement by Induced Currents”. In: *Aerosol Science and Technology* 48.4, S. 350–357. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2013.875981.
- Fletcher, R. A. u. a. (2009). “Calibration of a Condensation Particle Counter Using a NIST Traceable Method”. In: *Aerosol Science and Technology* 43.5, S. 425–441. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786820802716735.
- Fuchs, N. A. (1963). “On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere”. In: *Geofisica Pura e Applicata* 56.1, S. 185–193. ISSN: 0033-4553. DOI: 10.1007/BF01993343.
- (1964). *Mechanics of Aerosols: Translated by R. E. Daisley and Marina Fuchs; Edited by C. N. Davies*. London: Pergamon Press. ISBN: 008010066X.
- Geiss, Otmar, Ivana Bianchi und Josefa Barrero-Moreno (2016). “Lung-deposited surface area concentration measurements in selected occupational and non-occupational environments”. In: *Journal of Aerosol Science* 96, S. 24–37. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2016.02.007.
- Giechaskiel, B., J. Vanhanen u. a. (2017). “Investigation of vehicle exhaust sub-23 nm particle emissions”. In: *Aerosol Science and Technology* 51.5, S. 626–641. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2017.1286291.
- Giechaskiel, B., X. Wang u. a. (2009). “Calibration of Condensation Particle Counters for Legislated Vehicle Number Emission Measurements”. In: *Aerosol Science and Technology* 43.12, S. 1164–1173. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786820903242029.
- Giechaskiel, Barouch (2018). *Real Driving Emissions (RDE) Particle Number (PN) Portable Measurement Systems (PEMS) calibration: Technical Report by the Joint Research Centre of the European Commission*. Luxembourg. DOI: 10.2760/553725.
- Giechaskiel, Barouch und Alexander Bergmann (2011). “Validation of 14 used, re-calibrated and new TSI 3790 condensation particle counters according to the UN-ECE Regulation 83”. In: *Journal of Aerosol Science* 42.3, S. 195–203. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2011.01.002.
- Giechaskiel, Barouch, Francesco Riccobono und Pierre Bonnel (2014). *Feasibility study on the extension of the Real Driving Emissions (RDE) procedure to Particle Number (PN): Experimental evaluation of portable emission measurement systems (PEMS) with diffusion chargers (DCs) to measure particle number (PN) concentration. Science and Policy Report by the Joint Research Centre of the European Commission*. Luxembourg. DOI: 10.2790/326943.
- (2016). *Feasibility study on the extension of the Real Driving Emissions (RDE) procedure to Particle Number (PN): Chassis dynamometer evaluation of portable emission measurement systems (PEMS) to measure particle number (PN) concentration: Phase II: Science and*

-
- Policy Report by the Joint Research Centre of the European Commission*. Luxembourg. DOI: 10.2790/74218.
- Giechaskiel, Barouch, Francesco Riccobono, Theodoros Vlachos u. a. (2015). "Vehicle Emission Factors of Solid Nanoparticles in the Laboratory and on the Road Using Portable Emission Measurement Systems (PEMS)". In: *Frontiers in Environmental Science* 3, S. 919. DOI: 10.3389/fenvs.2015.00082. (Besucht am 08.12.2019).
- Helsper, C. u. a. (1993). "Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles". In: *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27.8, S. 1271–1275. ISSN: 09601686. DOI: 10.1016/0960-1686(93)90254-V.
- Henschel, Susann u. a. (2012). "Air pollution interventions and their impact on public health". In: *International journal of public health* 57.5, S. 757–768. DOI: 10.1007/s00038-012-0369-6.
- Hewitt, G. W. (o. D.). "The charging of small particles for electrostatic precipitation". In: *Trans. Amer. Inst. Elec. Eng.* 1957.76, Part I:300 ()
- Hinds, William C. (2012). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2. Aufl. s.l.: Wiley-Interscience. ISBN: 0471194107. URL: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1120423>.
- Högström, Richard (2014). "Metrological Developments for Aerosol and Mass Measurements". Dissertation. Aalto University. URL: <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/14888> (besucht am 03.01.2019).
- Högström, Richard u. a. (2014). "First comprehensive inter-comparison of aerosol electrometers for particle sizes up to 200 nm and concentration range 1000 cm⁻³ to 17 000 cm⁻³". In: *Metrologia* 51.3, S. 293–303. ISSN: 0026-1394. DOI: 10.1088/0026-1394/51/3/293.
- Housiadas, C. und Y. Drossinos (2005). "Thermophoretic Deposition in Tube Flow". In: *Aerosol Science and Technology* 39.4, S. 304–318. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/027868290931069.
- Hu, Dehuan (2002). "Modellierung und Modellentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorgemischtem Verbrennungssystem". Dissertation. Stuttgart: Universität Stuttgart. URL: <http://dx.doi.org/10.18419/opus-1560> (besucht am 05.01.2020).
- Ibald-Mulli, Angela u. a. (2002). "Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles". In: *Journal of aerosol medicine : the official journal of the International Society for Aerosols in Medicine* 15.2, S. 189–201. ISSN: 0894-2684. DOI: 10.1089/089426802320282310.
- Iglewicz, Boris und David C. Hoaglin (1993). *How to detect and handle outliers*. Bd. 16. The ASQC basic references in quality control. Milwaukee Wis.: ASQC Statistics Division. ISBN: 0-87389-247-X.

-
- Igors, Esmu (2013). *Cpc-my.svg: The schematic of a condensation particle counter, operated by diffusional thermal cooling*. Lizenz: CC BY-SA 3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.en>. Hrsg. von Wikimedia Commons. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cpc-my.svg> (besucht am 07.01.2019).
- Intra, Panich und Nakorn Tippayawong (2015). "Development and Evaluation of a Faraday Cup Electrometer for Measuring and Sampling Atmospheric Ions and Charged Aerosols". In: *Particulate Science and Technology* 33.3, S. 257–263. ISSN: 0272-6351. DOI: 10.1080/02726351.2014.952392.
- Intra, Panich, Artit Yawootti und Nakorn Tippayawong (2013). "An electrostatic sensor for the continuous monitoring of particulate air pollution". In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 30.12, S. 2205–2212. ISSN: 0256-1115. DOI: 10.1007/s11814-013-0168-7.
- ISO 15900 (2009-05). *Determination of particle size distribution - Differential electrical mobility analysis for aerosol particles*. URL: <https://www.iso.org/standard/39573.html> (besucht am 01.11.2018).
- ISO 17025 (2017-11). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. URL: <https://www.iso.org/standard/66912.html> (besucht am 01.10.2018).
- ISO 27891 (2015-03). *Aerosol particle number concentration - Calibration of condensation particle counters*. URL: <https://www.iso.org/standard/44414.html> (besucht am 01.10.2018).
- ISO 5725 (2002-12). *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*.
- Jing, Lianpeng (1999). *Standard Combustion Aerosol Generator (SCAG) for Calibration Purposes*. Zurich. URL: http://www.sootgenerator.com/documents/Pub-ETH-Workshop1999_Ji.pdf.
- Johnson Matthey plc (2019). *Diesel particulate filter*. URL: <https://matthey.com/en/products-and-services/emission-control-technologies/mobile-emissions-control/diesel-particulate-filter> (besucht am 05.01.2020).
- Karjalainen, Panu u. a. (2014). "Exhaust particles of modern gasoline vehicles: A laboratory and an on-road study". In: *Atmospheric Environment* 97, S. 262–270. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.025.
- Katsouyanni, K. u. a. (1997). "Short-term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. Air Pollution and Health: a European Approach". In: *BMJ (Clinical research ed.)* 314.7095, S. 1658–1663. ISSN: 0959-8138. DOI: 10.1136/bmj.314.7095.1658.
- Kim, Kihyun u. a. (2016). "Effect of injector configurations on combustion and emissions in a gasoline direct-injection compression ignition engine under low-load conditions".

-
- In: *International Journal of Engine Research* 17.3, S. 316–330. ISSN: 1468-0874. DOI: 10.1177/1468087415573799.
- Kinney, Patrick D. und David Y.H. Pui (1991). “Use of the Electrostatic Classification Method to Size 0.1 μm SRM Particles -A Feasibility Study”. In: *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 96.2, S. 147–176.
- Kittelson, David B. (2017). *Particle number measurements: Correcting for losses at 10 nm or smaller*. Cambridge. URL: http://www.cambridgeparticlemeeting.org/sites/default/files/Presentations/2017/CPM_Kittelson_2017_Particle%20number%20measurements%20Correcting%20for%20losses%20at%2010%20nm%20or%20smaller.pdf.
- Kiwull, B., J.-C. Wolf und R. Niessner (2015). “Response Characteristics of PMP Compliant Condensation Particle Counters Toward Various Calibration Aerosols”. In: *Aerosol Science and Technology* 49.2, S. 98–108. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2014.1002603.
- Knibbs, Luke D., Tom Cole-Hunter und Lidia Morawska (2011). “A review of commuter exposure to ultrafine particles and its health effects”. In: *Atmospheric Environment* 45.16, S. 2611–2622. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.02.065.
- Knutson, E. O. und K. T. Whitby (1975). “Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications”. In: *Journal of Aerosol Science* 6.6, S. 443–451. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(75)90060-9.
- Konstandopoulos, Athanasios G. u. a. (2000). “Fundamental Studies of Diesel Particulate Filters: Transient Loading, Regeneration and Aging”. In: *SAE Technical Paper Series*.
- Kreutziger, Philipp (2018). *Calibrated PEMS particle counting system and calibration procedure: PEMS4Nano Deliverable 2.07*. URL: http://www.pems4nano.eu/download/public_reports/reports_of_project_results_deliverables/PEMs4Nano-D2.07-Calibrated-PEMS-particle-counting-system-2018.10.31.pdf (besucht am 16.06.2019).
- Krzyzanowski, Michal und Birgit Kuna-Dibbert (2005). *Health effects of transport-related air pollution*. Geneva: World Health Organization. ISBN: 92-890-1373-7. URL: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=284663>.
- Künzli, Nino (2017). *Ultrafine Particles and Health: Reviewing the Evidence in the Current Policy Context: Swiss Tropical and Public Health Institute*. Zürich. URL: http://www.nanoparticles.ch/archive/2017_Kuenzli_PR.pdf (besucht am 02.01.2020).
- Kutlar Joss, Meltem u. a. (2017). “Time to harmonize national ambient air quality standards”. In: *International journal of public health* 62.4, S. 453–462. DOI: 10.1007/s00038-017-0952-y.

-
- Lee, K. W. und J. A. Gieseke (1994). "Deposition of particles in turbulent pipe flows". In: *Journal of Aerosol Science* 25.4, S. 699–709. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(94)90011-6.
- List, Helmut u. a. (2008). *Grundlagen und Technologien des Ottomotors*. Der Fahrzeugantrieb. Wien, New York, NY und Heidelberg: Springer. ISBN: 978-3-211-25774-6. DOI: 10.1007/978-3-211-47104-3. URL: <http://www.springerlink.com/content/k815h7>.
- Liu, Benjamin Y.H und David Y.H Pui (1974). "A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nuclei counter". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 47.1, S. 155–171. ISSN: 00219797. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90090-3.
- (1975). "On the performance of the electrical aerosol analyzer". In: *Journal of Aerosol Science* 6.3-4, S. 249–264. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(75)90093-2.
- Maier, Thomas (2018). *Calibrated laboratory particle counting system and calibration procedure: PEMS4Nano Deliverable 2.04*. URL: http://www.pems4nano.eu/download/public_reports/reports_of_project_results_deliverables/PEMs4Nano_D2-4_Calibrated-Solid-Particle-Counting-System-LabUse_2018-02-28_FINAL.pdf (besucht am 15.06.2019).
- Mamakos, Athanasios (2012). *Particle measurement programme: Volatile particle remover calibration round robin : final report*. Bd. 25512. EUR (Luxembourg. Online). Luxembourg: Publications Office. ISBN: 978-92-79-26416-0.
- (2016). "Methodology to quantify the ratio of multiple-to single-charged fractions acquired in aerosol neutralizers". In: *Aerosol Science and Technology* 50.4, S. 363–372. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2016.1153034.
- (2019). *10nm APC - Calibration requirements and challenges*. Brüssel, Belgien. URL: <https://wiki.unece.org/display/trans/PMP+50th+session>.
- Mamakos, Athanasios, Barouch Giechaskiel und Yannis Drossinos (2013). "Experimental and Theoretical Investigations of the Effect of the Calibration Aerosol Material on the Counting Efficiencies of TSI 3790 Condensation Particle Counters". In: *Aerosol Science and Technology* 47.1, S. 11–21. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2012.716174.
- Mamakos, Athanasios, Imad Khalek u. a. (2013). "Characterization of Combustion Aerosol Produced by a Mini-CAST and Treated in a Catalytic Stripper". In: *Aerosol Science and Technology* 47.8, S. 927–936. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2013.802762.
- Mamakos, Athanasios und Giorgio Martini (2011). *Particle Number Emissions During Regeneration of DPF-equipped Light Duty Diesel Vehicles: A Literature Survey*. DOI: 10.

-
- 2788/31651. URL: <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/euro-scientific-and-technical-research-reports/particle-number-emissions-during-regeneration-dpf-equipped-light-duty-diesel-vehicles> (besucht am 06.01.2020).
- Maricq, M. Matti (2014). "Examining the Relationship Between Black Carbon and Soot in Flames and Engine Exhaust". In: *Aerosol Science and Technology* 48.6, S. 620–629. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2014.904961.
- Marshall, Ian und E. Sandbach (2007a). *Particle Number Counter Calibration Procedures: Report to the Department for Transport*. URL: <http://www.unece.org/trans/doc/2008/wp29grpe/PMP-21-07e.pdf>.
- (2007b). *Volatile Particle Remover Calibration and Validation Procedures: Report to the Department for Transport*. URL: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2008/wp29grpe/PMP-VPR-CalibrationProcedure.pdf>.
- METAS (2018). *Measurement range for aerosol particles*. URL: <https://www.metas.ch/dam/data/metas/Fachbereiche/PartikelAerosole/aerosol-particules.pdf> (besucht am 20.01.2019).
- Meuller, Bengt O. u. a. (2012). "Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols". In: *Aerosol Science and Technology* 46.11, S. 1256–1270. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2012.705448.
- Mlejnek, Andreas (2006). "Optimierung der Partikelrohmissionen sowie des Brennverhaltens aufgeladener Ottomotoren". Dissertation. Wien: Technische Universität Wien. URL: <http://repositum.tuwien.ac.at/obvutwhs/download/pdf/1589580?originalFilename=true> (besucht am 05.01.2020).
- MMStat (2018). *Hauptseite*. Hrsg. von MM*Stat. URL: <https://wikis.hu-berlin.de/mmstat/index.php?title=Hauptseite&oldid=1224> (besucht am 24.01.2019).
- Moore, Richard H. u. a. (2014). "Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator". In: *Aerosol Science and Technology* 48.5, S. 467–479. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2014.890694.
- Nakamura, Kazuki u. a. (2019). *Solid Particle Number Emissions of Gasoline Direct Injection Vehicles from CVS Versus Raw Exhaust Sampling: Poster*. URL: http://www.nanoparticles.ch/archive/2019_Nakamura_PO.pdf.
- NIST/SEMATECH (2003). *e-Handbook of Statistical Methods*. URL: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>.
- Nowak, Andreas (2015). *Optimization of silver particle number size distributions from a homogenous nucleation furnace*. Zürich. URL: http://www.nanoparticles.ch/2015_ETH-NPC-19/Presentations/08a-4-Nowak_Andreas_PTB_Germany.pdf.

-
- Nowak, Daniel (2018). "Betriebsverhalten von Ottopartikelfiltern bei Ruß- und Aschedeposition". In: *Ruß- und Aschedeposition in Ottopartikelfiltern*. Hrsg. von Daniel Nowak. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 55–106. ISBN: 978-3-658-21257-5. DOI: 10.1007/978-3-658-21258-2_6.
- NPL (2013). *Condensation Particle Counter Calibration*. URL: <http://www.npl.co.uk/measurement-services/environmental-monitoring/condensation-particle-counter-calibration> (besucht am 20.01.2019).
- Ntziachristos, Leonidas u. a. (2013). "Use of a Catalytic Stripper as an Alternative to the Original PMP Measurement Protocol". In: *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 6.2, S. 532–541. ISSN: 1946-3960. DOI: 10.4271/2013-01-1563.
- O'Driscoll, Rosalind u. a. (2018). "Real world CO₂ and NO_x emissions from 149 Euro 5 and 6 diesel, gasoline and hybrid passenger cars". In: *The Science of the total environment* 621, S. 282–290. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.271.
- Oberdörster, G. (2001). "Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles". In: *International archives of occupational and environmental health* 74.1, S. 1–8. ISSN: 0340-0131. DOI: 10.1007/s004200000185.
- Otsuki, Yoshinori, Kenji Takeda u. a. (2014). "A Solid Particle Number Measurement System Including Nanoparticles Smaller than 23 Nanometers". In: *SAE Technical Paper Series*. SAE Technical Paper Series. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States. DOI: 10.4271/2014-01-1604.
- Otsuki, Yoshinori, Shigemi Tochino u. a. (2017). "Portable Emissions Measurement System for Solid Particle Number Including Nanoparticles Smaller than 23 nm". In: *SAE Technical Paper Series*. SAE Technical Paper Series. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States. DOI: 10.4271/2017-01-2402.
- Otto, E. u. a. (1999). "The log-normal size distribution theory of brownian aerosol coagulation for the entire particle size range". In: *Journal of Aerosol Science* 30.1, S. 17–34. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/S0021-8502(98)00038-X.
- Park, S. H. u. a. (1999). "The log-normal size distribution theory of brownian aerosol coagulation for the entire particle size range". In: *Journal of Aerosol Science* 30.1, S. 3–16. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/S0021-8502(98)00037-8.
- PEMs4Nano (2019). *Projekthomepage PEMs4Nano*. URL: <http://pems4nano.eu/> (besucht am 14.06.2019).
- Pischinger, F., H. Schulte und J. Hansen (1988). "Grundlagen und Entwicklungslinien der Dieselmotorischen Brennverfahren". In: *VDI Berichte* 714.
- Pope, C. A. u. a. (1995). "Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults". In: *American journal of respiratory and critical care medicine* 151.3 Pt 1, S. 669–674. ISSN: 1073-449X. DOI: 10.1164/ajrccm/151.3_Pt_1.669.

-
- Pope, C. Arden u. a. (2002). "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution". In: *JAMA* 287.9, S. 1132–1141. ISSN: 0098-7484. DOI: 10.1001/jama.287.9.1132.
- Pungs, Andreas u. a. (2000). "Analysis of the Particle Size Distribution in the Cylinder of a Common Rail DI Diesel Engine During Combustion and Expansion". In: *SAE Transactions* 109, S. 1926–1934. ISSN: 0096736X. URL: <https://www.jstor.org/stable/44745988> (besucht am 05.01.2020).
- Quincey, Paul u. a. (2014). *EURAMET 1282: Comparison of condensation particle counters: NPL Report AS 94*. Hrsg. von National Physical Laboratory.
- Reif, Konrad, Matthias Tappe und Martin-Andreas Drühe (2014). "Emissionsgesetzgebung". In: *Ottomotor-Management*. Hrsg. von Konrad Reif. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 327–366. ISBN: 978-3-8348-1416-6. DOI: 10.1007/978-3-8348-2102-7_12.
- Rückerl, Regina u. a. (2011). "Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence". In: *Inhalation toxicology* 23.10, S. 555–592. DOI: 10.3109/08958378.2011.593587.
- Rudolf, G. u. a. (1994). "Regional Aerosol Deposition in Man—A Statistical and Algebraic Model". In: *The Annals of Occupational Hygiene*. DOI: 10.1093/annhyg/38.inhaled_particles_VII.1.
- SAE (2013). *Procedure for the Continuous Sampling and Measurement of Non-Volatile Particle Emissions from Aircraft Turbine Engines: E-31P Particulate Matter Committee*. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States. DOI: 10.4271/AIR6241.
- Salvat, O., P. Marez und G. Belot (2000). "Passenger Car Serial Application of a Particulate Filter System on a Common Rail Direct Injection Diesel Engine". In: *SAE Transactions* 109, S. 227–239. ISSN: 0096736X. URL: www.jstor.org/stable/44745839 (besucht am 04.01.2020).
- Schäfer, Fred und Richard Basshuysen (1993). *Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von Pkw-Verbrennungsmotoren*. Bd. 7. Die Verbrennungskraftmaschine Neue Folge. Vienna: Springer. ISBN: 978-3-7091-9306-8. DOI: 10.1007/978-3-7091-9305-1. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7091-9305-1>.
- Schriegl, M. A., A. Bergmann und M. Fierz (2019). "Design Principles for Sensing Particle Number Concentration and Mean Particle Size With Unipolar Diffusion Charging". In: *IEEE Sensors Journal* 19.4, S. 1392–1399. ISSN: 1530-437X. DOI: 10.1109/JSEN.2018.2880278.
- Schulz, Hans-Joachim (2019). *Towards a stable mass and number generator of Ag fractal soot-like particles for repeatable calibration: Catalytic Instrument GmbH und Co.KG*. Brüssel, Belgien. URL: <https://wiki.unece.org/display/trans/PMP+50th+session>.

-
- Schwyn, S., E. Garwin und A. Schmidt-Ott (1988). "Aerosol generation by spark discharge". In: *Journal of Aerosol Science* 19.5, S. 639–642. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(88)90215-7.
- Sensidyne (2008). *Gilibrator 2 Calibration System: Operation and Service Manual, Revision N*. URL: <https://www.sensidyne.com/air-sampling-equipment/calibration-equipment/gilibrator-2/> (besucht am 18.10.2018).
- Sinclair, D. und G. S. Hoopes (1975). "A Continuous Flow Nucleus Counter". In: *Journal of Aerosol Science* 6, S. 1–7. ISSN: 00218502.
- Stevens, Eric und Richard Steeper (2001). "Piston Wetting in an Optical DISI Engine: Fuel Films, Pool Fires, and Soot Generation". In: *SAE Transactions* 110, S. 1287–1294. ISSN: 0096736X. URL: <https://www.jstor.org/stable/44724397> (besucht am 05.01.2020).
- Stolzenburg, Mark R. und Peter H. McMurry (1991). "An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter". In: *Aerosol Science and Technology* 14.1, S. 48–65. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786829108959470.
- surreal-23 (2019). *Projekthomepage surreal-23*. URL: <http://surreal-23.cpericert.h.gr/> (besucht am 16.04.2019).
- Swanson, J. u. a. (2013). "Filtration Efficiency and Pressure Drop of Miniature Diesel Particulate Filters". In: *Aerosol Science and Technology* 47.4, S. 452–461. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2012.763087.
- Sydbom, A. u. a. (2001). "Health effects of diesel exhaust emissions". In: *The European respiratory journal* 17.4, S. 733–746. ISSN: 0903-1936. DOI: 10.1183/09031936.01.17407330.
- Talbot, L. u. a. (1980). "Thermophoresis of particles in a heated boundary layer". In: *Journal of Fluid Mechanics* 101.04, S. 737. ISSN: 0022-1120. DOI: 10.1017/S0022112080001905.
- Taylor, G. (1964). "Disintegration of Water Drops in an Electric Field". In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 280.1382, S. 383–397. ISSN: 1364-5021. DOI: 10.1098/rspa.1964.0151.
- Terres, A. u. a. (2018). *Particle Measurement Programme (PMP): Inter-laboratory correlation exercise with Condensation Particle Counters (CPCs): EUR 29277 EN: JRC112336*. Hrsg. von Publications Office of the European Union. Luxembourg. DOI: 10.2760/859241.
- Terres, Alexander (2019). *Concept for an automotive 10nm calibration standard*. Brüssel, Belgien. URL: <https://wiki.unece.org/display/trans/PMP+50th+session>.
- ThermoFisher (2018). *Nanosphere™ Größenstandards der Serie 3000*. online. URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/3020A> (besucht am 09.11.2018).

-
- Tsai, Chuen-Jinn u. a. (2004). "Thermophoretic Deposition of Particles in Laminar and Turbulent Tube Flows". In: *Aerosol Science and Technology* 38.2, S. 131–139. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786820490251358.
- TSI Inc. (2009). *Series 3080 Electrostatic Classifiers Operation and Service Manual: P/N 1933792, Revision J*. TSI Incorporated, 500 Cardigan Road, Shoreview, MN 55126, USA.
- (2010). *Aerosol Statistics Lognormal Distributions and $dN/d\log D_p$: Application Note PR-001 Rev. A*. TSI Incorporated, 500 Cardigan Road, Shoreview, MN 55126, USA.
- Tuch, Thomas u. a. (2016). "Dependence of CPC cut-off diameter on particle morphology and other factors". In: *Aerosol Science and Technology* 50.4, S. 331–338. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786826.2016.1152351.
- UBA (2019). *Fahrleistungen, Verkehrsaufwand und „Modal Split“*. Hrsg. von Umweltbundesamt. online. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/verkehr/fahrleistungen-verkehrsaufwand-modal-split> (besucht am 02.01.2020).
- UNECE (2015). *Regulation No 83 of the Economic Commission for Europe of the United Nations (UNECE) — Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to the emission of pollutants according to engine fuel requirements [2015/1038]: R83*. URL: <http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29gen/wp29fdocstts.html>.
- Valavanidis, Athanasios, Konstantinos Fiotakis und Thomais Vlachogianni (2008). "Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms". In: *Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews* 26.4, S. 339–362. DOI: 10.1080/10590500802494538..
- Valverde Morales, Victor und Pierre Bonnel (2018). *On-road testing with Portable Emissions Measurement Systems (PEMS): Guidance note for light-duty vehicles*. Hrsg. von Publications Office of the European Union. DOI: 10.2760/08294. URL: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC109812> (besucht am 14.07.2019).
- van Erp, Annemoon M. u. a. (2012). "Progress in research to assess the effectiveness of air quality interventions towards improving public health". In: *Air Quality, Atmosphere & Health* 5.2, S. 217–230. ISSN: 1873-9318. DOI: 10.1007/s11869-010-0127-y.
- Vögtlin (2018). *red-y compact 2 series Produktinformation: Batteriebetriebene digitale Massedurchflussmesser für Gase*. URL: <https://www.voegtlin.com/support/downloads/> (besucht am 18.10.2018).
- Wang, Xiaoliang, Robert Caldow u. a. (2010). "Evaluation of a condensation particle counter for vehicle emission measurement: Experimental procedure and effects of calibration aerosol material". In: *Journal of Aerosol Science* 41.3, S. 306–318. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2010.01.001.

-
- Wang, Xiaoliang und Hans-Georg Horn (2008). *Flowrate Correction for the Engine Exhaust Condensation Particle Counter (EECPC)*. URL: https://tsi.com/getmedia/f5d74abd-e5e6-4a6c-a478-f3ce71b1dfd4/EECPC-001_Flow_Rate_Correction-A4?ext=.pdf (besucht am 16. 01. 2019).
- Warnatz, Jürgen, Ulrich Maas und Robert W. Dibble (2001). *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-56451-2. DOI: 10.1007/978-3-642-56451-2. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-56451-2>.
- Wehner, B., S. Philippin und A. Wiedensohler (2002). "Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles". In: *Journal of Aerosol Science* 33.7, S. 1087–1093. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/S0021-8502(02)00056-3.
- Weiss, Martin u. a. (2012). "Will Euro 6 reduce the NOx emissions of new diesel cars? – Insights from on-road tests with Portable Emissions Measurement Systems (PEMS)". In: *Atmospheric Environment* 62, S. 657–665. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.056.
- Wells, A. C. und A. C. Chamberlain (1967). "Transport of small particles to vertical surfaces". In: *British Journal of Applied Physics* 18.12, S. 1793–1799. ISSN: 0508-3443. DOI: 10.1088/0508-3443/18/12/317.
- WHO (2013). *Health effects of particulate matter: Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia*. URL: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf (besucht am 09. 12. 2019).
- Wiedensohler, A. (1988). "An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range". In: *Journal of Aerosol Science* 19.3, S. 387–389. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(88)90278-9.
- Wiedensohler, A. u. a. (1986). "Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions". In: *Journal of Aerosol Science* 17.3, S. 413–416. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/0021-8502(86)90118-7.
- Wilcox, Melissa u. a. (2010). *Guideline for gas turbine inlet air filtration systems: Release 1.0*. URL: <https://library.gmrc.org/research-reports/guideline-for-gas-turbine-air-inlet-filtration-systems>.
- Yang, Yixin u. a. (2018). "Design and Evaluation of an Aerosol Electrometer with Low Noise and a Wide Dynamic Range". In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 18.5. DOI: 10.3390/s18051614.
- Zheng, Zhongqing u. a. (2011). "Investigation of solid particle number measurement: Existence and nature of sub-23nm particles under PMP methodology". In: *Journal of*

Aerosol Science 42.12, S. 883–897. ISSN: 00218502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2011.08.003.

Zhong, Danhong u. a. (2012). “Measurement and Prediction of Filtration Efficiency Evolution of Soot Loaded Diesel Particulate Filters”. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States. DOI: 10.4271/2012-01-0363.

Abkürzungsverzeichnis

AEM	Aerosol-Elektrometer
APG	AVL Particle Generator
APZ	Abgaspartikelzähler
AVL	AVL List GmbH, Messgerätehersteller
CARB	California Air Resources Board
CAST	Combustion Aerosol Standard
CMD	Count Median Diameter
CNG	Compressed Natural Gas
CPC	Condensation Particle Counter
COV	Coefficient of Variation
crCPC	Common reference CPC
CS	Catalytic Stripper
D₅₀	50%-Zählgrenze eines CPC
D₉₀	90%-Zählgrenze eines CPC
DC	Diffusion Charge
DF	Dilution Factor
DI	Direkteinspritzung
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMPS	Differential Mobility Particle Sizer
DPF	Dieselpartikelfilter
EC	Elemental Carbon
ET	Evaporation Tube
GMD	Geometric Mean Diameter
GSD	Geometric Standard Deviation

HEPA	High Efficiency Particulate Airfilter
JRC	Joint Research Center der EU-Kommission
KF	Kalibrierfaktor (CPC)
LCU	Linearity Check Unit
METAS	NMI der Schweiz
NaCl	Natriumchlorid, Kochsalz
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NMI	Nationales Metrologisches Institut
NPL	National Physics Laboratory, NMI von Großbritannien
OC	Organic Carbon
OPF	Ottopartikelfilter
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCRF	Particle Count Reduction Factor
PEMS	Portable Emissions Measurement System
PFI	Port Fuel Injection
PM	Partikelmasse
PM_{2.5}	Partikelmasse von Partikeln kleiner 2,5 μm
PM₁₀	Partikelmasse von Partikeln kleiner 10 μm
PMP	Particle Measurement Programme
PN	Particle Number
PNC	Particle Number Counter
PSL	Polystyrol-Latex
PTB	NMI der Bundesrepublik Deutschland
RDE	Real Driving Emissions
SCR	Selective Catalytic Reduction
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TP	Typprüfung
TSI	TSI Inc, Messgerätehersteller
UFP	Ultrafine Particles ($<0,1 \mu\text{m}$)
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe

VPR	Volatile Particle Remover
WHO	World Health Organization
WLTC	Worldwide Harmonized Light Duty Test Cycle
WLTP	Worldwide Harmonized Light Duty Test Procedure