



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Charakterisierung von Kondensationspartikelzählern mit biogenen Sekundäraerosolen“

verfasst von / submitted by

Andrea Ojdanic, BSc.

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of

Master of Science (MSc.)

Wien, 2016 / Vienna, 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 876

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Physik

Betreut von / Supervisor:

Ass.-Prof. Dr. Paul Winkler

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei all denjenigen bedanken, die mich in der Zeit meines Studiums und während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Danken möchte ich in erster Linie meinem Betreuer, Herrn Ass.-Prof. Paul Winkler, der meine Arbeit und somit auch mich betreut hat und mir jederzeit und umgehend mit fachlichem Rat beistand. Vielen herzlichen Dank für die Möglichkeit im Nanodynamite-Team zu arbeiten und bei der CLOUD10-Kampagne am CERN mitwirken zu dürfen.

Ein ganz besonders großes Dankeschön geht ebenso an Dominik Stolzenburg. Nicht nur hat er mir immer wieder durch kritisches Hinterfragen wertvolle Hinweise gegeben; auch seine moralische Unterstützung und kontinuierliche Motivation haben einen großen Teil zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen. Er hat mich dazu gebracht über meine Grenzen hinaus zu denken, wies stets auf Schwächen hin und konnte immer wieder zeigen, wo noch Erklärungsbedarf bestand. Zudem hat er mir einen großartigen Einblick in die Welt der Experimentalphysik gegeben. Vielen Dank für die Geduld, Motivation und vor allem für die Rund-um-die-Uhr-Unterstützung am CERN.

Daneben gilt mein Dank auch meinen Nanodynamite-Kollegen Paulus Bauer und Christian Tauber, die ebenso mit viel Mühe immer versucht haben meine Fragen zu beantworten und mir beim Experimentieren im Labor beizustehen.

Ein Dank gilt auch meinen Kollegen von der CLOUD10-Kampagne - für die wertvollen Tipps, die Unterstützung und die amüsanten Schichten, die ich mit ihnen verbringen durfte.

Ein großes Dankeschön ebenfalls an all meine Kollegen und Kolleginnen von der Fakultät für Physik. Durch die großartige Zusammenarbeit und deren Motivation haben sie das Physikstudium zu einem ganz besonderen Erlebnis gemacht, an welches ich gerne zurückdenken werde.

Nicht zuletzt gebührt meiner Familie Dank, ohne welche dieses Unternehmen schon im Vorhinein niemals zustande gekommen wäre. Danke herzlich sowohl für die finanzielle als auch moralische Unterstützung während des Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zu Wolkenbildungsprozessen	3
2.1	Das atmosphärische Aerosol	3
2.2	Die Nukleationsprozesse	5
2.2.1	Homogene Nukleation	6
2.2.2	Heterogene Nukleation	9
2.3	Wolkenkondensation	11
2.4	Wolken in der Atmosphäre	12
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Das CLOUD-Projekt	15
3.2	Der DMA-Train	19
3.2.1	Größenbestimmung der Partikel mittels eines Differentiellen Mobilitätsanaly- sators	19
3.2.2	Partikeldetektion mittels Kondensationspartikelzähler	22
3.2.3	Partikeldetektion im sub-2.5nm Bereich mittels Particle Size Magnifier	24
4	Charakterisierung der Messinstrumente des DMA-Trains	25
4.1	Kalibration der Differentiellen Mobilitätsanalyatoren (Grimm) des DMA-Trains	25
4.1.1	Kalibration des hochauflösenden Differentiellen Mobilitätsanalyators (UDMA)	25
4.1.2	Kalibration der Differentiellen Mobilitätsanalyatoren (Grimm) des DMA- Trains	27
4.2	Charakterisierung der Flow-Tube	33
4.2.1	Die Anwendungen der Flow-Tube	33
4.2.2	Die Reynolds-Zahl	34
4.2.3	Ermittlung des Konzentrationsspektrums der biogenen Sekundäraerosole	37
4.3	Charakterisierung der Kondensationspartikelzähler und der Particle Size Magnifier	44
4.3.1	Charakterisierung der Kondensationspartikelzähler mit Beta-Caryophyllene	47
4.3.2	Charakterisierung der Kondensationspartikelzähler mit Silber	52
4.3.3	Charakterisierung der Particle Size Magnifier	58
	Fazit	64
	Literaturverzeichnis	67
	Abbildungsverzeichnis	73
	Anhang	74

Kapitel 1

Einleitung

Die Messung der Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln in der Luft mittels Kondensationspartikelzählern (CPCs) ist seit Jahrzehnten eine gängige Messmethode. Diese ist besonders in zwei Bereichen der Forschung von großer Bedeutung:

- In der Medizin, da vor allem sub- $1\mu\text{m}$ Partikel wegen ihrer sehr geringen Größe besonders lungengängig sind und tief bis in die Alveolen vordringen können. Dort können sie durchaus Erkrankungen der Atemwege auslösen.
- In der Umwelt- und Atmosphärenphysik, da Aerosole einen erheblichen Einfluss auf die Wolkenbildungsprozesse besitzen und demnach einen indirekten Effekt auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre haben. Ebenso haben sie einen direkten Effekt, wobei solare Strahlung durch die Partikel in das Weltall rückgestreut oder die solare und terrestrische Strahlung absorbiert wird. Damit greifen Aerosole entscheidend in das globale Klimasystem ein.

Welche Rolle Aerosole im Klimasystem einnehmen, stellt nach wie vor eine besonders große Unsicherheit bei der Vorhersage der zukünftigen Entwicklung des Klimas dar. Daher ist zur Vertiefung des Verständnisses des Klimasystems eine Erweiterung der Kenntnisse zu Aerosol- und Wolkenbildungsprozessen erforderlich.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der CLOUD10 Kampagne am CERN geschrieben. Bei dem Klimalexperiment werden atmosphärische Prozesse in einer Nebelkammer simuliert, mit dem Ziel chemische Verbindungen, die zur Nukleation und Wolkenbildung beitragen, mit extern angeschlossenen Analysatorinstrumenten nachzuweisen. Ein Schwerpunkt bei CLOUD10 liegt bei der Untersuchung der Einflüsse von organischen Partikeln biogenen Ursprungs auf Nukleationsprozesse. Damit soll ein besseres Verständnis der indirekten Effekte von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre ermöglicht werden. Um eine Detektion von sub-2nm Partikeln zu ermöglichen, ist es wichtig, die Detektionslimits der Messinstrumente möglichst niedrig zu halten. Ebenso ist eine Kalibrierung der Messinstrumente von großer Wichtigkeit. Daher befasst sich der experimentelle Teil der Arbeit mit der Charakterisierung der optischen Messgeräte eines DMA-Trains, der bei der CLOUD Kampagne zum ersten Mal im Einsatz war. Mit diesem wurden hochzeitaufgelöste Partikelgrößenverteilungen zwischen 1.5 und 10nm gemessen. Die Aerosole wurden mit Butanol- und Wasser-CPCs detektiert. Für die Detektion von sub-2nm Partikeln wurden Particle Size Magnifier (PSM) verwendet.

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der fünf Butanol-CPCs (TSI3776), des Wasserbasierten Nano-CPCs (TSI3788) sowie der zwei PSMS (Airmodus10) des DMA-Trains sowie eine mögliche Optimierung der Leistung, in dem die Detektionslimits erniedrigt werden. Dazu werden die Temperatureinstellungen an den Geräten variiert. Da bei der CLOUD Kampagne organisches Partikelmaterial verwendet wurde, werden die Experimente im Labor mit Beta-Caryophyllene durchgeführt. Zum Vergleich wird die Charakterisierung mit anorganischem Partikelmaterial, etwa Silberpartikeln, durchgeführt. Ebenso wird überprüft, ob die Detektionslimits der CPCs vom Partikelmaterial abhängen.

Kapitel 2

Grundlagen zu Wolkenbildungsprozessen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften und die Bedeutung von atmosphärischen Aerosolen sowie die Entstehungsprozesse von Wolken durch homogene und heterogene Nukleation.

2.1 Das atmosphärische Aerosol

Als Aerosol wird ein Gemisch feinsten, fester oder flüssiger Partikel in einem Trägergas definiert. Die Durchmesser der Aerosole schwanken zwischen 1nm und $100\mu\text{m}$. Die Größenbereiche werden in Abbildung 2.1 gezeigt. In der Aerosolphysik und Atmosphärenchemie beschränkt sich der Begriff häufig nur auf die partikelförmige Komponente.

Bei der Untersuchung der Partikel sind besonders die Aerosolkonzentration (in $\text{Partikel}/\text{cm}^3$), die Massendichte (in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$), die Größenverteilung, die chemische Zusammensetzung, sowie die aerodynamischen und optischen Eigenschaften (Streuung und Absorption) relevant. Atmosphärische Aerosole haben aufgrund ihrer optischen Eigenschaften und durch ihren Einfluss auf die Wolkenbildung zahlreiche Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung und den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Demnach beeinflussen sie das globale Klima entscheidend.

Unterschieden wird zwischen direkten und indirekten Effekten von Aerosolen. Zu den direkten Effekten gehört etwa die Rückstreuung von solarer Strahlung in das Weltall wodurch die Aerosole einen abkühlenden Effekt haben, denn sie verdunkeln den Himmeln. Ebenso gehört die Absorption von solarer und terrestrischer Strahlung zu den direkten Effekten. Indirekte Effekte beschreiben den Einfluss von Aerosolen auf klimarelevante Spurengase durch chemische Reaktionen an Aerosoloberflächen. Ebenso beschreiben sie den Einfluss der Aerosole auf die Wolkenbildung, wie in Abbildung 2.2 dargestellt (Pöschl et al, 2005) (Hallquist et al, 2009). Im Allgemeinen herrscht bezüglich des Einflusses von Aerosolen auf das globale Klima relativ große Unsicherheit, insbesondere bezüglich der indirekten Effekte von Aerosolen (IPPC).

Je nach geographischer Lage auf der Erde sowie der Jahreszeit schwankt die Anzahlkonzentration der Partikel in der Atmosphäre zwischen einigen Hundert und einigen Tausend Partikeln pro Kubikzentimeter (Seinfeld und Pandis, 2006, S.384-385).

Unterschieden wird im Allgemeinen zwischen primären und sekundären Aerosolen. Primäre Aerosole entstehen durch den direkten Eintrag von Partikeln in die Atmosphäre. Die von natürlichen Quellen emittierten primären Aerosole können einerseits bei Vulkanausbrüchen oder windgetriebenen Suspensionen entstehen, andererseits können sie auch von lebenden und toten Organismen abstammen, etwa von Pollen, Pilzsporen, Insekten oder Pflanzenbruchstücken. Als Hauptquelle dieser biologischen Aerosole dienen das Erdreich und die Biosphäre (Liang et al, 2012). Rund 25% des gesamten atmosphärischen Aerosols bilden biologische Aerosole (Jaenicke et al, 2007).

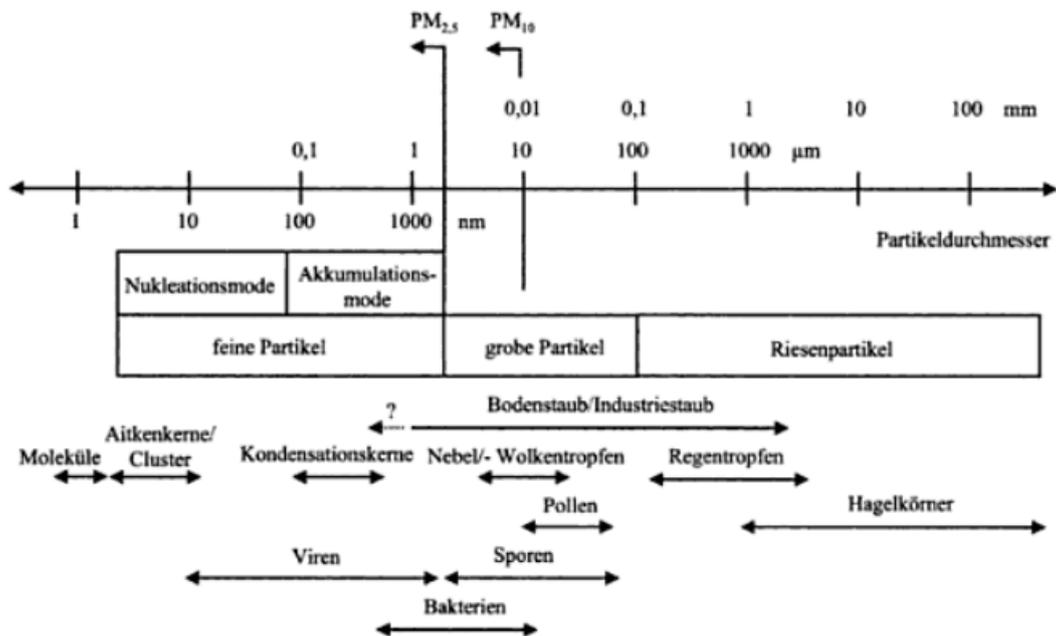


Abbildung 2.1: Größenbereiche und Bezeichnungen für das atmosphärische Aerosol. Im Größenbereich eines Nanometers befinden sich Moleküle und Cluster. Kondensationskerne liegen im Bereich zwischen 50 und 100nm. Diese wachsen im Zuge der Nukleationsvorgänge zu Nebel- und Wolkentropfen an, die Größen im Mikrometerbereich einnehmen. Bei weiterem Anwachsen bilden sich Regentropfen und Hagelkörner im Millimeterbereich (Möller, 2003, S.231).

Eine weitere Gruppe von Aerosolen bilden die sekundären Aerosole. Sie werden durch chemische Reaktion aus gasförmigen Vorläuferstoffen gebildet. Dabei kommt es entweder zur direkten Nukleation oder die Moleküle kondensieren an bereits vorhandenen Partikeln. Unterschieden wird zwischen sekundären anorganischen und organischen Stoffen. Die Umwandlungsprozesse der anorganischen Stoffe, etwa Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Ammoniak und Sulfat sind besser verstanden als die der sekundären organischen Aerosole (SOA) (Kirkby et al, 2011). Vorläufer der SOA sind die direkt von Pflanzen und Lebewesen emittierten flüchtigen organischen Verbindungen (VOC - Volatile Organic Compound). Die VOCs sind kohlenstoffhaltige Stoffe, die leicht verdampfen und schon bei niedrigen Temperaturen, etwa Raumtemperatur, als Gas vorliegen. Oxidieren diese mit Ozon, Stickstoffdioxid und Hydroxygruppen, so können die Oxidationsprodukte zur Bildung von SOA beitragen. Dabei kommt es entweder zur direkten Nukleation oder die Moleküle kondensieren an bereits vorhandene Partikel. Ebenso können anthropogene Quellen, etwa der Straßenverkehr oder die Industrie, VOCs emittieren. Die anthropogenen VOCs als Quelle für organische Aerosole sind abhängig von der Lokalität. Die Entstehung der SOA wird zunehmend durch menschliche Aktivitäten, die für höhere Konzentrationen von Ozon und Stickstoffdioxid verantwortlich sind, beeinflusst, so dass sich die biogene Aerosolproduktion seit vorindustriellen Zeiten verdrei- bis vervierfacht hat (IPCC 2007)(Hallquist et al, 2009). 10.000 bis 100.000 organische Verbindungen konnten bereits in der Atmosphäre nachgewiesen werden. Die chemischen und physikalischen Prozesse, die zur Bildung der SOA führen, stellen aufgrund dieser Vielfältigkeit und Komplexität eine große Herausforderung in der Atmosphärenforschung dar (Goldstein und Galbally, 2007). Ein detaillierteres Wissen über die Entstehung, die Eigenschaften und die Weiterentwicklung der organischen Sekundäraerosole ist erforderlich, um die damit verbundenen atmosphärischen Prozesse sowie das globale Klima besser verstehen zu können. Immerhin entfällt den SOA ein erheblicher Anteil der Gesamtaerosole in der Troposphäre. Obwohl in den letzten Jahren deutliche Fortschritte im Bereich der biogenen sekundären organischen Aerosole erzielt wurden, bleiben dennoch erhebliche Wissenslücken über deren Bildungsprozesse, Zusammensetzung sowie deren Eigenschaften (IPCC).

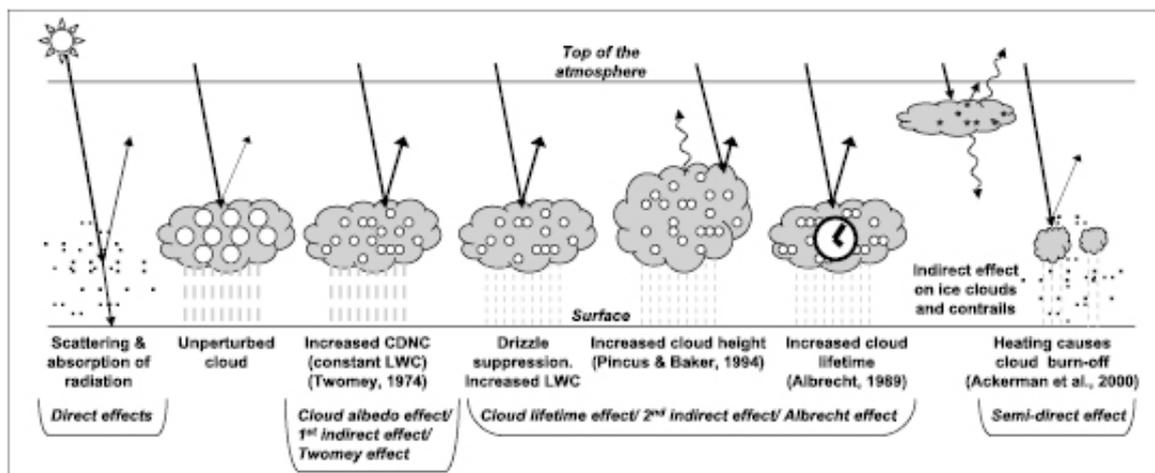


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Beeinflussung der Aerosole auf die Wolkenbildung und den Strahlungshaushalt der Erde. Die kleinen schwarzen Punkte stellen Aerosolpartikel dar, die größeren Kreise Wolkenkondensationskeime (CNN). Die geraden und gewellten Linien stellen die Solarstrahlung sowie die terrestrische Strahlung dar (IPCC).

2.2 Die Nukleationsprozesse

Die Nukleation oder Keimbildung ist ein allgegenwärtiger Prozess und ein weit verbreitetes Phänomen in der Natur. Sie ist der erste Teilprozess, mit dem die Bildung einer neuen Phase eingeleitet wird. So erfährt zum Beispiel die von einem Vulkan ausgestoßene Lava einen schlagartigen Temperatur- und Drucksturz und bildet so die typischen, von kleinen Gasbläschen durchsetzten Gesteine. In der Medizin ist die Taucherkrankheit bekannt, die durch zu schnelles Auftauchen verursacht wird - hier wird der zuvor im Blut gelöste Stickstoff durch den Druckabfall ausgegast. Von großer Bedeutung ist die Nukleation daher ebenso in der Meteorologie und Atmosphärenphysik, da sie bei der Bildung von Nebel und Wolken eine maßgebliche Rolle spielt. In der Atmosphäre beschreibt die Nukleation von Wasser einen Phasenwechsel zwischen zwei Aggregatzuständen - von Wasserdampf zu Wasser beziehungsweise von Wasser zu Eis.

Die genannten Beispiele sind allerdings bei weitem nicht alle Phänomene, bei denen Keimbildung auftritt. Die Nukleation ist für viele Bereiche der Wissenschaft interessant - wie etwa in der Thermodynamik, Festkörperphysik, Atmosphärenphysik, Geophysik, Chemie, Biophysik, Astronomie etc. Für diese Arbeit ist die Nukleation in der Atmosphärenphysik, daher der Phasenübergang gasförmig-flüssig relevant. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist eine Übersättigung. Dabei wird aus der alten, metastabilen Phase eine neue stabile Phase gebildet. Für diesen entscheidenden Übergang, muss eine Energiebarriere überwunden und damit Arbeit aufgebracht werden (Kashchiev, 2000, S. X-XII). Unterschieden wird im Allgemeinen zwischen homogener und heterogener Nukleation.

2.2.1 Homogene Nukleation

Als homogene Nukleation wird die Bildung von Tröpfchen aus einem übersättigten Dampf bezeichnet. Die Nukleation erfolgt im freien Raum durch ein statistisches Zusammentreffen von Molekülen. Hierbei ist es notwendig, dass sich ausreichend viele Partikel ohne weitere Hilfe zu größeren Strukturen zusammenfinden - dieser Prozess wird daher auch Selbstnukleation genannt (Hinds, 1999, S.283-284).

Die Keimbildung von Tröpfchen in einer übersättigten Dampfphase ist ein klassisches Beispiel der homogenen Nukleation. Aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle kommt es zu Fluktuationen, die zu mikroskopischen Variationen von Dichte, Druck und Temperatur führen. Dadurch lagern sich ständig Moleküle zu Clustern zusammen, die die Struktur der zugehörigen thermodynamisch stabilen Phase besitzen und nach kurzer Lebensdauer wieder zerfallen. Überschreitet ein Cluster zufällig eine bestimmte, thermodynamisch definierte kritische Größe, so wird eine gewisse Energiebarriere überschritten und das Cluster zerfällt nicht, sondern wächst durch Anlagerung zusätzlicher Moleküle weiter. Mit der Bildung mindestens eines Keims in der thermodynamisch metastabilen Phase wird der Übergang in die zugehörige thermodynamisch stabile Phase eingeleitet. Der Keim wächst anschließend weiter, bis die metastabile Phase nicht mehr vorhanden ist.

Bei der homogenen Nukleation von Wasserdampf bilden sich aufgrund der Zusammenballung von vielen einzelnen Wassermolekülen (Monomeren) Keime der neuen, flüssigen Phase von Wasser - Wassertröpfchen entstehen. Die schematische Darstellung in Abbildung 2.3 zeigt eine alte Phase aus M Molekülen im Ausgangszustand 1 und im Endzustand 2, wenn sich eine Gruppe von n Molekülen gebildet hat (Kashchiev, 2000, S. 20)

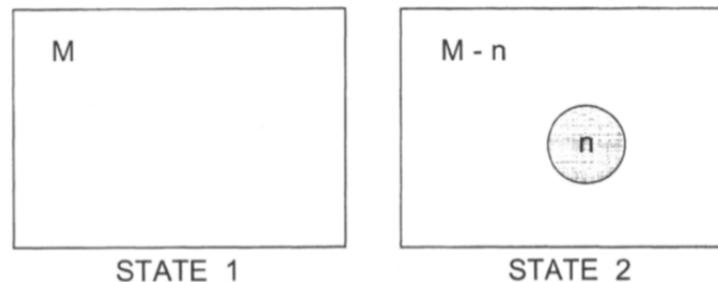


Abbildung 2.3: Die alte Phase mit M Molekülen (State 1) und die neue Phase (State 2) nach der homogenen Nukleation eines Clusters mit n Molekülen (Kashchiev, 2000, S.20).

Die klassische Keimbildungstheorie

Die nach wie vor vorherrschende Theorie zur Beschreibung des Keimbildungsprozesses ist die klassische Keimbildungstheorie und geht auf Volmer und Weber, Frenkel, Becker und Döring sowie Zeldovitch zurück. (Volmer et al, 1925) (Becker et al, 1935)(Frenkel et al, 1939)(Zeldovich et al, 1943). Diese Theorie macht eine ganze Reihe von vereinfachenden Annahmen:

- Tröpfchen sind kugelförmig und haben ein definiertes Volumen und eine definierte Oberfläche.
- Tröpfchen haben die gleiche Oberflächenspannung, Dichte und Dampfdruck wie die makroskopische flüssige Phase.

Ein Großteil der Annahmen in der klassischen Keimbildungstheorie lässt sich unter dem Begriff *Kapillaritätsnäherung* zusammenfassen. Zur Veranschaulichung der Theorie wird das Beispiel der Bildung eines Tröpfchens aus einer übersättigten Dampfphase bei einer gegebenen Temperatur T angenommen. Das Verhältnis von Dampfdruck zum Gleichgewichtsdampfdruck ergibt das Sättigungsverhältnis S .

$$S = \frac{pV}{p_S(T)} \quad (2.1)$$

Ist $S = 1$ ergibt sich Sättigung; bei $S > 1$ Übersättigung und bei $S < 1$ Untersättigung. Die Übersättigung ist die treibende Kraft für die Keimbildung. Der aktuelle Dampfdruck p_V ist bei der gegebenen Temperatur höher als der Gleichgewichtsdampfdruck $p_S(T)$. Um aus einer übersättigten Gasphase eine neue Phase - ein flüssiges Tröpfchen - zu bilden ist eine gewisse freie Bildungsenthalpie (Gibbs freie Energie) notwendig damit die Bildung eines Clusters aus i Molekülen eingeleitet wird. Die molekulare Struktur des Clusters wird im folgenden unberücksichtigt bleiben. Die freie Bildungsenthalpie G_i lässt sich über die Oberfläche A und das Volumen V des Clusters definieren. Sie beschreibt wieviel Energie in einem Cluster aus i Molekülen steckt. Da aus der klassischen Keimbildungstheorie angenommen wird, dass Tröpfchen kugelförmig sind, lässt sich die Oberfläche über den Clusterradius r_i definieren als $A_i = 4\pi r_i^2$.

$$G_i = i \cdot \mu_l + A_i \cdot \sigma \quad (2.2)$$

σ ist die Oberflächenspannung, i die Anzahl der Moleküle im Cluster und μ_l das chemische Potenzial bzw. die Gibbsche Energie pro Flüssigkeitsmolekül.

Zur Bildung eines Clusters aus i Molekülen wird die Keimbildungsarbeit ΔG_i als Triebkraft der Reaktion benötigt. Sie ist proportional zur freien Bildungsenthalpie und definiert als:

$$\Delta G_i = G_i - i \cdot \mu_V = G_i - i \cdot \mu_l - i \cdot kT \cdot \ln S \quad (2.3)$$

μ_V und μ_l sind die Gibbschen Energien pro Dampf- bzw. Flüssigkeitsmolekül, k ist die Boltzmannkonstante, i die Anzahl der Moleküle im Cluster, T die Temperatur und S das Sättigungsverhältnis. Wird Gleichung 2.2 in 2.3 eingesetzt, ergibt sich:

$$\Delta G_i = A_i \cdot \sigma - i \cdot kT \cdot \ln S \quad (2.4)$$

wobei A_i die Oberfläche des i -Clusters und σ die Oberflächenspannung ist. Nach einer Umformung über die Anzahl der Moleküle in der Flüssigkeit pro Volumeneinheit $n_l = i/V$ ergibt sich:

$$\Delta G_i = 4\pi\sigma r_i^2 - \frac{4\pi}{3} n_l kT \cdot \ln S \cdot r_i^3 \quad (2.5)$$

Die Keimbildungsarbeit ΔG_i als Funktion des Tröpfchenradius ist in Abbildung 2.4 aufgetragen. Ist $S \leq 1$, so zerfallen die Cluster nach einer Zeit und es kann zu keiner Keimbildung kommen. Ist $S > 1$, aber die Größe der Keime kleiner als die kritische Keimgröße $r_i < r^*$, so kann es ebenso zu keiner Keimbildung kommen. Ist $S > 1$ und die Größe der Keime größer als die kritische Keimgröße $r_i > r^*$, so werden die Cluster mit hoher Wahrscheinlichkeit wachsen. Der Bereich, in dem die Keime unterhalb der kritischen Keimgröße bleiben, wird Ostwald-Miers-Bereich genannt. Dies ist ein metastabiler Bereich zwischen dem Gleichgewichtszustand und dem Beginn der Keimbildung. Cluster bilden sich und zerfallen aufgrund ihrer Instabilität im Intervall von 0 bis r^* . Manche erreichen den kritischen Wert r^* und zerfallen nun mit einer 50 prozentigen Wahrscheinlichkeit. Sollten sie nicht zerfallen, so wachsen sie an und bilden makroskopische Teilchen - damit ist ein Nukleationsvorgang gestartet. Erreichen Keime eine Größe oberhalb der kritischen Keimgröße, so wachsen sie schnell zur makroskopischen Phase an. Der tatsächliche Prozessweg wird derjenige mit dem geringsten Energieaufwand sein (Kashchiev, 2000, S. 17-20)(Stöckel, 2002, S.19-31).

Wird der kritische Radius r^* aus Abbildung 2.4 ermittelt, so wird der Extremwert der Gleichung 2.5 berechnet und nach einer Umformung nach S ergibt sich die Kelvin-Gleichung.

$$r^* = \frac{2\sigma}{n_l kT \cdot \ln S} \quad (2.6)$$

$$S = \exp\left(\frac{2\sigma}{n_l kT \cdot r^*}\right) = \frac{p_V}{p_S(T)} \quad (2.7)$$

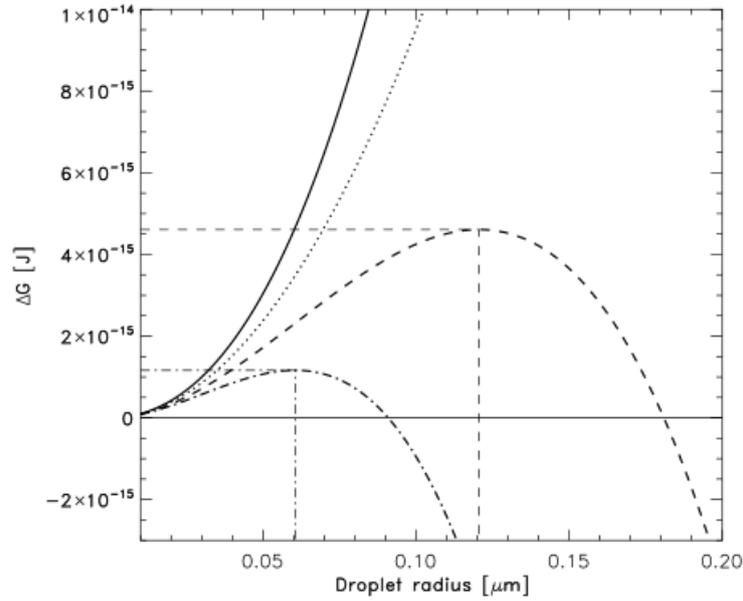


Abbildung 2.4: Die notwendige kritische Keimbildungsarbeit ΔG_i für die Bildung eines Tröpfchens mit dem Radius r aus der Dampfphase; für $S=0.99$ (durchgezogene Linie) gilt Untersättigung, $S=1$ (gepunktete Linie) Sättigung, $S=1.01$ (strichlierte Linie) Übersättigung (Atmos. Phys. ETH Zürich).

Die Kelvin-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Krümmung und Dampfdruck im Gleichgewicht: Je kleiner der kritische Radius r^* ist, desto größer ist das Sättigungsverhältnis S . Je stärker ein Tröpfchen gekrümmt ist, desto größer wird dessen Dampfdruck. Bei der Bildung feinsten Tröpfchen muss eine relativ große Oberflächenenergie aufgebracht werden, weil das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen groß wird. Daher herrscht ein höherer Sättigungsdampfdruck als über einer ebenen Flüssigkeitsfläche. Je kleiner das Tröpfchen ist, desto höher muss der Dampfdruck in der Umgebung sein, damit das Tröpfchen nicht verdunstet. Über die Kelvin-Gleichung lässt sich die kritische Keimbildungsarbeit, die notwendig ist um einen Nukleationsvorgang einzuleiten, ableiten:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} \cdot \sigma r^{*2} \quad (2.8)$$

Bei anwachsendem Sättigungsverhältnis S verringert sich mit dem kritischen Radius die kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* . Je größer die Übersättigung ist, desto niedriger wird die Energiebarriere und desto kleiner das kritische Cluster. Folglich wird eine Nukleation gefördert und mehr Teilchen sind zu erwarten (Lamb und Verlinde, 2011, S.277-285).

Kinetik der Nukleation

In der klassischen Nukleationstheorie wird von der vereinfachten Annahme einer Monomeraddition bzw. Einzelmolekül-Anlagerung ausgegangen. Bei einer Verdampfung lösen sich demnach ebenfalls nur Einzelmoleküle ab. Der Clusterstrom I_i wird beschrieben als:

$$I_i = c_i \cdot n_i - e_{i+1} \cdot n_{i+1} \quad (2.9)$$

c_i ist die Einfangrate mit der Einheit $[s^{-1}]$. n_i ist die Volumskonzentration der i -Cluster mit der Einheit $[m^{-3}]$. e_{i+1} ist die Fluchtrate mit der Einheit $[s^{-1}]$. Die zeitliche Änderung der Volumskonzentration der i -Cluster wird beschrieben als:

$$\frac{dn_i}{dt} = I_{i-1} - I_i \quad (2.10)$$

Im Gleichgewichtszustand ist die Volumskonzentration n_i zeitunabhängig und daher konstant und der Clusterstrom damit $I_i = 0$ für alle i . Im stationären Zustand ist ebenfalls der Clusterstrom zeitunabhängig, daher ergibt sich:

$$I_1 = I_2 = \dots = I_{i^*} = J$$

Ab I_{i^*} startet ein Nukleationsvorgang und die Partikel beginnen zu wachsen. Die Keimbildungsrate beschreibt wie viele Keime der neuen Phase pro Volumen- und Zeiteinheit gebildet werden. Volmer und Weber haben diese in Form eines Arrhenius-Ansatzes berechnet (Volmer et al, 1925):

$$J = c_i \cdot n_i - e_{i+1} \cdot n_{i+1} \propto e^{-\Delta G^*/k \cdot T} \quad (2.11)$$

Sie nahmen an, dass die Nukleationsrate proportional zur Boltzmannkonstanten k sei. Sie hängt stark exponentiell von der Keimbildungsarbeit ΔG^* ab – je höher die kritische Keimbildungsarbeit und damit die zu überwindende Energiebarriere, desto niedriger die Rate. Die Höhe der Barriere hat üblicherweise aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Keimbildungsrate (Lamb und Verlinde, 2011, S.277-285).

Nach der Nukleation setzt der Wachstumsprozess der Keime ein. Dabei wachsen die Partikel durch Kondensation an. Die Bildungsrate bei einem bestimmten Partikeldurchmesser lässt sich in der Form anschreiben:

$$J(D_p) = J_1 \cdot \exp\left(-\frac{k A_{Fuchs}}{dD_p/dt} \cdot \Phi\right) \quad (2.12)$$

J_1 ist die Bildungsrate für Partikel von der Größe von 1nm. A_{Fuchs} ist die Fuchs-Oberfläche, welche die Koagulationseffizienz beschreibt, k und Φ sind kinetische Faktoren. Die Wachstumsrate dD_p/dt ist im Nenner des Exponenten. Nur wenn diese ausreichend groß ist wird eine geeignete Anzahl an Partikeln von 1nm Durchmesser in der stabilen Phase bleiben und weiter anwachsen. Eine erfolgreiche Partikelbildung ist demnach mit einer hohen Nukleationsrate und daher Wachstumsrate verbunden (Winkler et al, 2013).

2.2.2 Heterogene Nukleation

Die heterogene Nukleation ist ein Prozess, bei dem die Kondensation an bereits existierenden Oberflächen - etwa an in der Gasphase schwebenden Partikeln - erfolgt. Die Gasteilchen lagern sich an die Kondensationskerne an. Wie gut sie haften bestimmen im Wesentlichen der Radius und die chemischen Eigenschaften der Partikel. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die neue Phase in der letzten Stufe nach der Bildung einer Gruppe von n Molekülen an der Oberfläche einer anderen Phase. Wie bei der homogenen Nukleation enthält die alte Phase M Moleküle. Die heterogene Keimbildung ist in der Natur weiter verbreitet als die homogene Nukleation, da sie energetisch günstiger ist. Die kritische Keimbildungsarbeit, die notwendig ist um einen Nukleationsvorgang einzuleiten, ist niedriger als die der homogenen Nukleation. Zudem hat die alte Phase immer in sich selbst Fremdmoleküle, mikroskopisch kleine Partikel oder Bläschen, oder ist in Kontakt mit anderen Phasen, die sie räumlich begrenzt. Die Oberfläche dieser Phasen und der Teilchen kann daher ein bevorzugter Ort für die Bildung neuer Cluster sein.

In der Atmosphäre findet die Bildung von Wassertropfen ausschließlich durch heterogene Nukleation statt, bei welcher die Energiebarriere geringer ist, als die der homogenen Nukleation (Kashchiv, 2000, S. 30-31). Bei der homogenen Nukleation wird eine Übersättigung von etwa 200–1000% benötigt, bei der heterogenen benötigt man hingegen nur sehr geringe Übersättigungen von oft sogar unter einem Prozent (Hinds, 1999, S. 288-294).

Die Kondensationskerne können löslich oder unlöslich sein. Sind sie unlöslich, so brauchen diese höhere Übersättigungen für die Nukleation. Um ein Cluster aus i Molekülen an einer unlöslichen Kondensationsoberfläche zu bilden, muss eine Keimbildungsarbeit ΔG_i aufgebracht werden.

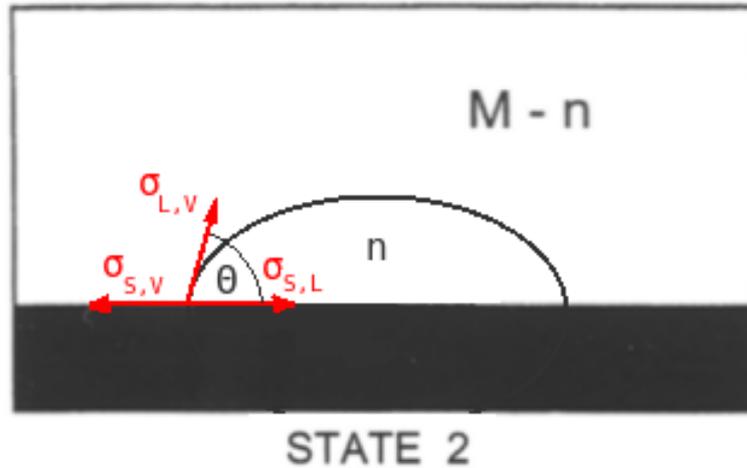


Abbildung 2.5: Neue Phase nach der heterogenen Nukleation (State 2) mit n Molekülen an der Oberfläche. Die roten Pfeile zeigen die Kraftkomponenten der Oberflächenspannung σ . Die Indizes S, L und V stehen für solid, liquid und vapour. θ ist der Kontaktwinkel zwischen den Kraftkomponenten $\sigma_{L,V}$ und $\sigma_{S,L}$ (Kashchiev, 2000, S. 30, nach Überarbeitung).

$$\Delta G_i = G_i - i \cdot \mu_V - A_{S,L} \cdot \sigma_{S,L} \quad (2.13)$$

S, L und V stehen für solid, liquid und vapour. i ist die Anzahl der Moleküle, μ_V die Gibbsche Energie pro Dampfmo­lekül, A die Kondensationsoberfläche und σ die Oberflächenspannung. Die Kraftkomponenten der Oberflächenspannung ($\sigma_{S,V}$, $\sigma_{S,L}$, $\sigma_{L,V}$) (siehe Abbildung 2.5) ergeben im Gleichgewicht die Young-Gleichung:

$$\sigma_{S,V} = \sigma_{S,L} + \sigma_{L,V} \cdot \cos(\theta) \quad (2.14)$$

θ ist der Kontaktwinkel zwischen den zwei Kraftkomponenten $\sigma_{L,V}$ und $\sigma_{S,L}$. Beträgt dieser 180° ist das Cluster nicht benetzt. Ist dieser 0° so ist das Cluster benetzend. Bei kleinerem Kontaktwinkel wird die Oberfläche des Clusters größer. Dadurch wird die kritische Keimbildungsarbeit niedriger. Der kritische Radius des Clusters ergibt sich wie bei der homogenen Nukleation aus Gleichung 2.6. Allerdings ist die Energiebarriere um den Faktor $f(\cos(\theta))$ geringer als bei der homogenen Nukleation.

$$\Delta G_{het}^* = \frac{4\pi}{3} \cdot \sigma_{L,V} \cdot r^{*2} \cdot f(\cos(\theta)) = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\cos(\theta)) \quad (2.15)$$

$$f(\cos(\theta)) = \frac{(2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{4} \quad (2.16)$$

Ist $f=1$ so ist das Cluster vollständig nicht benetzt - eine homogene Nukleation liegt vor. Ist $f=0$ ist das Cluster netzend. Der Faktor f aufgetragen gegen das Verhältnis des Radius des Kondensationskerns und des kritischen Clusterradius R/r^* bei verschiedenen Kontaktwinkeln ist in Abbildung 2.6 aufgetragen.

Bei löslichen Kondensationskeimen ist Nukleation einfacher hervorzurufen als bei unlöslichen. (Kashchiev, 2000, S. 30-31). Eine Salz-Wasser-Lösung hat einen höheren Siedepunkt als reines Wasser, da der Gleichgewichtsdampfdruck über der Wasseroberfläche verringert wird. Daher erfolgt das Kondensationswachstum in Lösungen bei geringeren Sättigungsverhältnissen als bei reinem Wasser. Da lösliche Kondensationskerne eine Nukleation bei geringen Übersättigungen von unter einem Prozent ermöglichen, sind diese in der Atmosphäre hauptsächlich für die Wolkenbildung verantwortlich (Hinds, S.288).

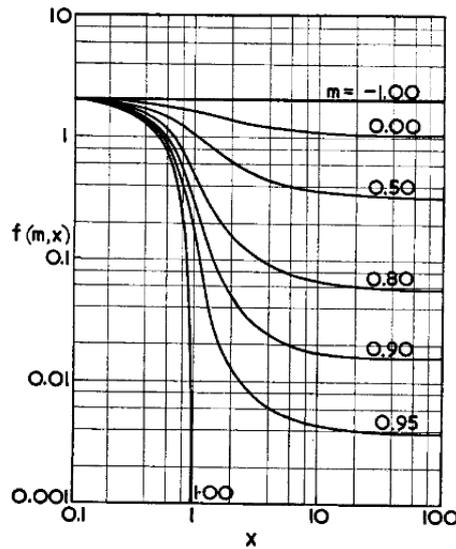


Abbildung 2.6: Der Faktor f aufgetragen gegen x - das Verhältnis des Radius des Kondensationskerns und des kritischen Clusterradius R/r^* - bei verschiedenen Kontaktwinkeln. $\cos(\theta)$ wird durch m ersetzt. Bei $f=1$ ist $m=-1$ - damit ist das Cluster nicht benetzbar und man spricht von einer homogenen Nukleation. Bei $f=0$ ist $m=1$ - damit ist das Cluster netzend (Fletcher, 1958).

Das Raoult'sche Gesetz gibt den Partialdampfdruck $p_{V,S}$ über einer Mischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase an.

$$p_{V,S} = p_{V,L} \cdot X_L \quad (2.17)$$

$p_{V,L}$ ist der Dampfdruck eines Stoffes im reinen Zustand und X_L der Molenbruch in der Flüssigkeit. In dieser Form gilt das Raoult'sche Gesetz nur für ideale oder stark verdünnte Mischungen. Je mehr Lösungsmittel vorhanden ist, desto kleiner wird X_L . Das Sättigungsverhältnis in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Um ein unbeschränktes Wachstum der Partikel einzuleiten, muss der kritische Radius r^* überschritten werden.

2.3 Wolkenkondensation

Lösliche Kondensationskerne sind hauptsächlich für die Wolkenbildung verantwortlich. Durch Wolkenkondensationskeime (cloud condensation nuclei - CCN) wird die Tropfenbildung bei auftretenden Wasserübersättigungen in der Atmosphäre ausgelöst. Die Wolkenkondensation findet typischerweise bei Übersättigungen von etwa 0.1% mit löslichen Substanzen statt (Lamb und Verlinde, 2011, S. 295-297). Diese geringe Übersättigung an Wasserdampf reicht aus, um beispielsweise als Folge einer adiabatischen Abkühlung innerhalb von Sekunden Wolkentropfen durch Kondensation an aktivierten CCN zu bilden. Die Anzahl der Wolkentropfen ist viel geringer als die Anzahl der CN (Kondensationskeime), da die Menge an kondensierbarem Wasserdampf weder ausreicht, um alle CCN zu aktivieren noch alle aktivierten CCN in Wolkentropfen zu überführen. Die Partikel, welche tatsächlich zur Tropfenbildung führen, werden deshalb auch lediglich Kondensationskeime genannt (Möller, 2003, S. 235-238). Die Anzahlkonzentration der Wolkenkondensationskeime ist je nach geographischer Lage auf der Erde unterschiedlich - so kann sie über Meeren bis zu einigen 10 Partikel/cm^3 und über Kontinenten bis zu einigen $1000 \text{ Partikel/cm}^3$ betragen. In der Nähe von Waldbränden, Vulkanausbrüchen oder Industriegebieten kann diese noch deutlich höher sein (Pruppacher und Klett, 1997, S.15).

Die Kondensation von Wasserdampf an Partikeln erfolgt erst, wenn das kritische Sättigungsverhältnis überschritten wird. Wenn die CCN durch Erreichen einer kritische Übersättigung über

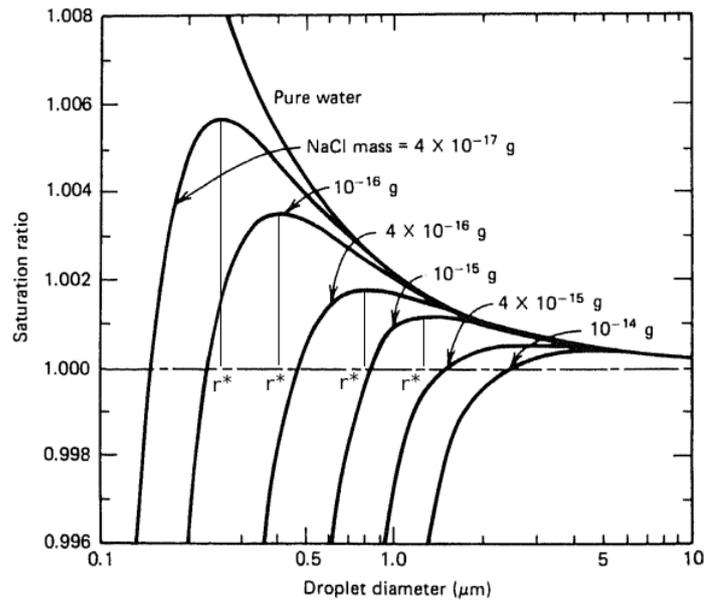


Abbildung 2.7: Das Sättigungsverhältnis aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser für reines Wasser (reine Kelvinkurve) und eine Salz-Wasser-Lösung (Köhlerkurve) für verschiedene Mengen an Salz. Bei der Köhlerkurve führen die Dampfdruckerniedrigung über der Salzlösung und die Dampfdruckerhöhung bei zunehmender Krümmung zu einem Maximum bei dem kritischen Radius, der stabile von instabilen Gleichgewichtslagen trennt. Mit abnehmender Salzkonzentration nähert sich die Köhlerkurve der Kelvinkurve. Ist $S > 1$ herrscht Übersättigung (Wachstum), bei $S < 1$ Untersättigung (Verdunstung). Um ein unbeschränktes Wachstum der Partikel einzuleiten muss der kritische Radius r^* überschritten werden (Hinds, 1999, S. 290).

den kritischen Radius hinauswachsen können, aktivieren sie zu Wolkentröpfchen. Die Aktivität eines Partikels als Wolkenkondensationskeim hängt von seiner Größe, seiner Hygroskopizität, seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Oberflächeneigenschaften ab. Dabei ist nicht die innere chemische Zusammensetzung ausschlaggebend, sondern ausschließlich die Eigenschaft der Oberfläche (Möller, 2003, S. 235-238).

2.4 Wolken in der Atmosphäre

Eine Wolke ist ein Produkt aus kondensiertem Wasser (Hydrometeor). Diese Form von Hydrometeoriten besteht aus winzigen Wasser- oder Eisteilchen oder aus beiden, die in der Luft schweben (World Meteorological Organization, 1990, S.3, S.59). Eine Wolke besteht in der Regel aus einer Mischung von Stoffen flüssiger, fester und gasförmiger Phasen. Sie bilden sich durch adiabatische Abkühlung von aufsteigenden, feuchten Luftpaketen. Aufgrund der Abnahme des Druckes mit der Höhe, sinken die Temperatur der Luft und der Wasserdampfpartialdruck. Ebenso verringert sich der Sättigungsdampfdruck exponentiell - die relative Feuchte steigt als Konsequenz. Bei einem kontinuierlichen Auftrieb und einer Überschreitung der Sättigung des Wassers, kommt es zu einer Übersättigung der Luft und Wolkenbildung kann einsetzen (Lamb und Verlinde, 2011, S.297). Der Flüssigwassergehalt von Wolken schwankt zwischen Werten von 0.05 bis 3g Wasser pro Kubikmeter Luft je nach geographischer Lage der Wolken (Seinfeld und Pandis, 2006, S.284-285). Die Wasserdampfübersättigung liegt in der Atmosphäre für gewöhnlich unter 1 % (Pruppacher und Klett, 1997, S.287).

Global gemittelt bedecken Wolken etwa zwei Drittel der Oberfläche der Erde (ISCCP, 2013). Sie haben einen großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde und somit auch auf die Luft-

temperatur und das globale Klima. Auf dem Weg durch die Atmosphäre tritt ein Großteil der einfallenden Solarstrahlung und der terrestrischen Ausstrahlung mit Wolken in Wechselwirkung (Pöschl et al, 2005).

Im Durchschnitt haben Wolkentröpfchen einen Radius von 5 bis $10\mu m$ (siehe Abbildung 2.1). Dieser kann jedoch gerade bei Regenwolken mit bis zu mehreren hundert μm auch viel größer sein. Große Tropfen können allerdings nur entstehen, wenn starke Aufwinde der Gravitation entgegenwirken. Wie lange ein Tropfen tatsächlich braucht, um zu einer bestimmten Größe anzuwachsen, ist fraglich. Man kann Angaben über die Größenordnung der erforderlichen Zeit machen. Das Ergebnis hängt von der Art der Kondensationskerne ab, sowie von der Größe und der Temperatur. Die Tropfen wachsen am Anfang schnell, später jedoch langsamer. Das Anwachsen nimmt mit wachsendem Tropfenradius beträchtlich ab. Zur Bildung eines Tropfens von $1\mu m$ ist nur ein Bruchteil einer Sekunde erforderlich, rund eine Minute für einen Tropfenradius von $5\mu m$ und rund eine halbe Stunde für einen Tropfen mit $10\mu m$ Radius (Liljequist, 1979, S.114).

Für die Entstehung von Niederschlag ist in Wolken ein Anwachsen der Tröpfchen zu größeren Radien von etwa 1mm notwendig. Tröpfchen von dieser Größe fallen aufgrund ihres hohen Gewichts zu Boden. Diese Tröpfchen können nur durch Kondensation und Koagulation entstehen - kleinere Tröpfchen stoßen zusammen und verschmelzen zu größeren. Bei Erreichen eines ausreichend großen Durchmessers fallen die Wolkentropfen aus der Wolke und es beginnt zu regnen.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Das CLOUD-Projekt

Eine Simulation atmosphärischer Nanoteilchenbildungsprozesse wird am CERN unter dem Namen CLOUD durchgeführt. Das Cosmic Leaving Outdoor Droplets (CLOUD) Experiment untersucht den Zusammenhang zwischen galaktischer kosmischer Strahlung und den Nukleationsprozessen (Kirkby, 2011). Das Ziel der atmosphärischen Simulation ist der Nachweis von chemischen Verbindungen, die zur Nukleation beitragen. Die Ergebnisse sollen zum Grundverständnis von Aerosolen und Wolken beitragen und damit die Auswirkungen auf das Klima erläutern.

Eine schematische Darstellung des CLOUD-Experiments ist in Abbildung 3.1 gegeben. Verwendet wird eine spezielle zylindrische Nebelkammer, in der Nukleationsvorgänge unter kontrollierten Bedingungen entstehen. Die Kammer hat einen Durchmesser von 3m, mit einem Volumen von $26.1m^3$. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, sowie die Konzentrationen von Ionen, Ozon und der Spurengase lassen sich genau kontrollieren.

Der Fluss in die Kammer beträgt $225lpm$. Die Kammer wird auf 5mbar über dem atmosphärischen Druck gehalten, um eine Kontamination von außen zu vermeiden. Ein UV-System an der oberen Seite der Kammer soll die Tageslicht-Chemie simulieren und sorgt für die Erzeugung von OH-Radikalen (Kupc et al, 2011). Die Temperatur der Kammer wird im Bereich von -80 bis $100^{\circ}C$ mit einer Genauigkeit von $0.1^{\circ}C$ kontrolliert.

Durch geeignete Ventile werden Ozon sowie Spurengase wie etwa die VOCs Alpha-Pinene oder Delta-3-Carene aber auch Wasserdampf, Schwefeldioxid und Ammonium in der Kammer freigesetzt um die Atmosphäre möglichst realitätsnah simulieren zu können. Sie werden an der Unterseite der Kammer freigesetzt und durch ein Gebläse gleichmäßig in der Kammer verteilt. Die relative Feuchte ist ein Maß für die Wasserdampfkonzentration in der Kammer (Franchin et al, 2015)(Schnitzhofer et al, 2014).

Die kosmische Strahlung, eine hochenergetische Partikelstrahlung, die von der Sonne, den Planeten und fernen Galaxien kommt, wird über den Teilchenbeschleuniger am CERN simuliert. Ein Strahl von positiv geladenen Pionen mit $3.5GeV$ wird aus dem CERN Proton Synchrotron in die Nebelkammer geleitet und deren Auswirkungen auf die Produktion der Aerosolpartikel mit einer Vielzahl extern angeschlossener Analysator-Instrumente analysiert. Ebenso werden Messungen durchgeführt, bei denen der Pionenstrahl entfernt wird und die natürliche kosmische Strahlung und deren Auswirkung auf die Nukleationsvorgänge analysiert werden.

Um eine ionenfreie Umgebung zu erzeugen, lassen sich mittels eines elektrischen Feldes die Ionen aus der Aerosolkammer entfernen. Die vier Meter hohen Wände der Kammer sind leitfähig. Dabei wird durch zwei kreisförmige Gitter an der Ober- und Unterseite der Kammer eine Potentialdifferenz von bis zu 60kV erzeugt (Schnitzhofer et al, 2014).

Die Ergebnisse von CLOUD zeigen, dass die atmosphärische Nukleation ein Prozess mit vielen Komponenten ist, bei welchem sowohl anorganische als auch organische Gase eine Rolle spielen. Dazu zählen Schwefelsäure- und Ammoniummoleküle, die zur Stabilisierung der Cluster beitragen und eine Nukleation fördern. Unter dem Einfluss der kosmischen Strahlung wird die Nukleation von Schwefelsäure und Ammoniak um das Zehnfache verstärkt. Die Cluster werden neben Schwefelsäure- und Ammoniummolekülen ebenso durch flüchtige organische Verbindungen (VOC), die hoch oxidiert und biogenen Ursprungs sind - etwa Alpha-Pinene oder Delta-3-Carene - stabilisiert. Durch ein Zusammenspiel dieser chemischen Verbindungen können sich Cluster leichter zu Wolkenkondensationskeimen entwickeln (Kirkby et al, 2011)(Schnitzhofer et al, 2014). Mithilfe des DMA-Trains, der bei der CLOUD10 Kampagne das erste Mal mitgewirkt hat (wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich), werden Wachstumsraten bestimmt und Nukleationsprozesse analysiert. Die einzelnen Komponenten des DMA-Trains sowie das Messprinzip werden im nächsten Unterkapitel eingehend beschrieben.

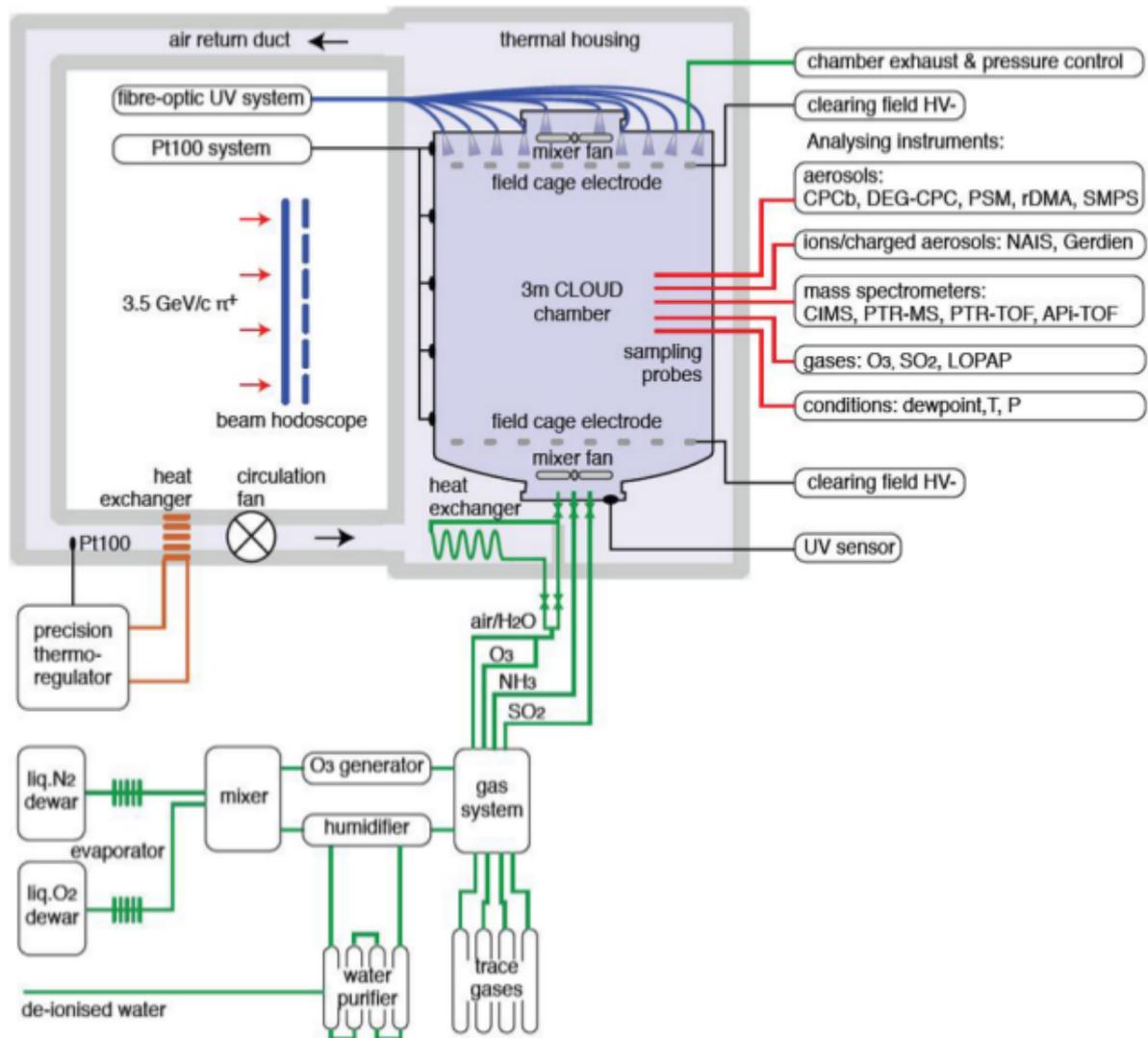


Abbildung 3.1: Die schematische Darstellung der CLOUD-Nebelkammer: Die Nebelkammer ist blau markiert. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Ionenkonzentration, Ozonkonzentration und die Konzentration der Spurengase sowie Schwefeldioxid lassen sich genau kontrollieren. Durch Ventile werden Ozon sowie Spurengase wie etwa Alpha-Pinen, Delta-3-Carene, Wasserdampf, Schwefeldioxid und Ammonium in der Kammer freigesetzt. Sie werden an der Unterseite der Kammer freigesetzt (grüne Zuleitungen) und durch ein Gebläse (mixer fan) gleichmäßig verteilt. Ein Strahl von positiv geladenen Pionen mit 3.5 GeV simuliert die kosmische Strahlung. Dieser wird aus dem CERN Proton Synchrotron durch die Nebelkammer geleitet. Die externen Instrumente (rote Verbindungen) sind an der Kammer angeschlossen (Kirkby et al, 2011).



Abbildung 3.2: Links: Die 4m hohe CLOUD-Nebelkammer mit den externen Instrumentierungen. Der DMA-Train befindet sich ganz rechts im Bild. Rechts: Der DMA-Train angeschlossen an die CLOUD-Nebelkammer. Die zwei Charger, sechs CPCs und zwei PSMs befinden sich in einem möglichst kompakten Aufbau, um hohe Eingangsverluste zu vermeiden. Die angehängten Ventilatoren sorgen für eine Kühlung der Geräte, da diese während der Messkampagne dauernd in Betrieb sind.

3.2 Der DMA-Train

Das Verständnis um die Nukleationsprozesse und die damit zusammenhängende Wolkenbildung in der Atmosphäre ist für die Aerosolphysik sowie Atmosphärenchemie von großer Bedeutung. Daher fokussieren sich viele Studien auf die Detektion und die Charakterisierung von nanometergroßen Partikeln. Dafür wird eine Technik benötigt, die die Limits der Detektionsgrenze erniedrigt und einen Nachweis von Partikeln im 1nm Bereich ermöglicht.

Die gängigsten Instrumente zur Bestimmung von Größenverteilungen von Aerosolpartikeln sind die sogenannten Scanning-Mobility-Particle-Spectrometer (SMPS). Sie setzen sich zusammen aus einem Charger, der die Partikel zunächst elektrisch auflädt, einem Differential Mobility Analyzer (DMA), der diese nach einer bestimmten Größe entsprechend ihrer elektrischen Mobilität auswählt; und einem Detektor zur Bestimmung der Anzahlkonzentration. Dazu kann neben dem Kondensationspartikelzähler (CPC) ebenso ein Faraday Cup Electrometer (FCE) verwendet werden (Jiang et al, 2011). Ursprünglich wurden unterschiedliche Partikelgrößen durch die Abstufung der Spannung am DMA untersucht. Dieser Prozess nimmt allerdings für die Untersuchung eine lange Zeit in Anspruch. Pro Scan werden etwa 60 Sekunden oder mehr beansprucht. Diese Zeit hängt von zwei experimentellen Faktoren ab: Von der Hochspannungsversorgung, die eingestellt wird und anschließend den Scan durchführt; und vom Response des Detektors. Seither hat sich allerdings die SMPS-Partikelgrößenmessung aufgrund verbesserter Instrumentierungen zu einem schnelleren Messprinzip entwickelt, ohne Verluste an Genauigkeit und Auflösung (Wang und Flagan, 1990) (Tröstl et al, 2015).

Der DMA-Train misst wie das SMPS Größenverteilungen und ermöglicht die Detektion und Untersuchung von Partikeln im Nanometerbereich. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Der DMA-Train besteht aus zwei X-Ray Chargern (TSI3088), sechs DMAs (Grimm), zwei Particle Size Magnifier (PSM - Airmodus10), fünf Butanol CPCs (TSI3776) sowie einem Wasser-basierten Nano-CPC (TSI3788). Der Vorteil des DMA-Trains gegenüber eines gewöhnlichen SMPS, welches Partikelgrößen im Bereich von 1000-10nm (Ruzer, 2013, S.234) selektiert, ist, dass gleichzeitig sechs verschiedene Partikelgrößen im Bereich von etwa 1.7nm bis 20nm selektiert werden können. Dazu bleibt die Spannung bei jedem DMA über die gesamte Messung konstant und muss nicht variiert werden. Eine Konsequenz davon ist eine bessere Statistik der Messdaten. Statistisch signifikante Daten können für Partikelkonzentrationen bis zu einer Konzentration von $0,1 \text{ Partikel/cm}^3$ erlangt werden (Stolzenburg, 2015)(Winkler et al, 2013).

3.2.1 Größenbestimmung der Partikel mittels eines Differentiellen Mobilitätsanalysators

Für die Größenselektierung durch DMAs ist eine Aufladung der zu untersuchenden Partikel durch einen Charger notwendig, da die ursprüngliche Ladungsverteilung der Aerosolpartikel in der Regel unbekannt ist. Üblicherweise werden radioaktive Charger verwendet. In diesen wird durch die Strahlung eine Ionisation des Umgebungsgases bewirkt. Es entstehen sowohl negative als auch positive Ladungsträger, die sich durch Diffusion an die Aerosolpartikel anlagern. Das Resultat ist eine Ladungsverteilung, die sich aus positiven, negativen und elektrisch neutralen Partikeln zusammensetzt (Fuchs et al, 1963)(Shimada et al, 2002)(Lee et al, 2005).

Bei radioaktiven Chargern, etwa Po^{210} oder Am^{241} , ist die richtige Handhabung aufgrund der Radioaktivität besonders wichtig. Zu beachten ist ebenso die Halbwertszeit, da mit der Abnahme der Radioaktivität ebenso die Leistung des Chargers nachlässt. Bei Po^{210} beträgt die Halbwertszeit etwa 120 Tage, bei Kr^{85} 10 Jahre, allerdings ist die Strahlung im Vergleich zu Po^{210} um eine Größenordnung kleiner. Daher müssen die Charger regelmäßig ersetzt werden. Ein weiterer Nachteil sind die hohen Diffusionsverluste von Nanopartikeln im Charger, aufgrund einer unvollständigen Aufladung durch die Ionen (Modesto-Lopez et al, 2011).

X-Ray-Charger stellen eine Alternative zu den herkömmlichen radioaktiven Chargern dar. Die X-Rays erzeugen bipolare Ionen, welche die Aerosole ionisieren (Scheckman et al, 2013). Der Vorteil

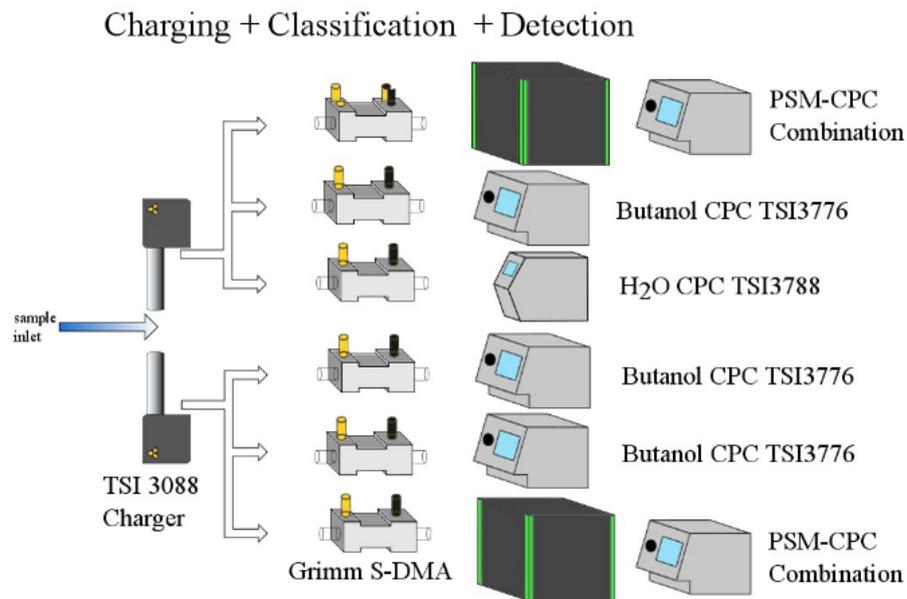


Abbildung 3.3: Der schematische Aufbau des DMA-Trains: Der Aerosolstrom wird auf zwei X-Ray Charger aufgeteilt und geladen. Anschließend werden die Partikel vom DMA nach ihrer elektrischen Mobilität selektiert und zum CPC geleitet, der die Anzahlkonzentration der Partikel aufzeichnet. Die zwei PSM-CPC Kombinationen detektieren Partikel im sub2.5nm-Bereich (Stolzenburg, 2015).

dieses Chargers ist, dass dieser im Vergleich zu den radioaktiven Chargern höhere Ionenkonzentrationen erzeugt. Die Strahlung ist im Vergleich zu Po^{210} um eine Größenordnung höher. Durch die bessere Aufladung werden die Diffusionsverluste minimiert. Durch die Möglichkeit den Charger an- und auszuschalten, lässt sich dieser zudem besser kontrollieren und auch die Lebenszeit des Chargers wird dadurch deutlich verlängert (Modesto-Lopez et al, 2011).

Der hinter dem Charger angeschlossene DMA wirkt wie ein gröbenselektierender Elektrofilter. Je nach dessen geometrischer Abmessung und der veränderbaren elektrischen Spannung selektiert dieser aus dem Aerosolstrom nur Partikel einer bestimmten elektrischen Mobilität.

Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau eines DMAs. In der Regel besteht dieser aus einer zylindrischen Zentralelektrode und einem konzentrischen, geerdeten Mantelrohr. In diesem strömt eine dünne Aerosolschicht Q_a nahe der Außenelektrode laminar in axialer Richtung. Den Rest des zylindrischen Kanals füllt die mit gleicher Geschwindigkeit ebenso axial strömende Sheath-Air Q_{sh} aus. Die DMAs (Grimm) am DMA-Train werden in der Regel mit Sheath-Air-Flowrates von 15lpm und einem 1.5lpm Aerosolstrom betrieben. Bei den DMAs mit der PSM-CPC Kombination betragen die Sheath-Air-Flowrate 25lpm und der Aerosolstrom 2.5lpm.

Wird eine Spannung an die Zentralelektrode angelegt, so wird ein radiales elektrisches Feld erzeugt. Die zylindrische Geometrie des DMAs soll Randeffekte des elektrischen Feldes vermeiden. An der Außenwand werden die von den Chargern elektrisch geladenen Partikel eingeleitet und innerhalb der laminaren Strömung mitgeführt. Die entlang der Innenelektrode geführte Sheath-Air trennt die Partikel von der inneren Zylinderelektrode.

Je nach ihrer elektrischen Polarität driften die Aerosole zur Innen- oder Außenelektrode. Aufgrund des elektrischen Feldes wirkt die Kraft auf diese mit der entgegengesetzten Polarität zur Spannung an der Zentralelektrode in Richtung der Zentralelektrode. Zusätzlich wirkt eine entgegengesetzte Reibungskraft aufgrund der Viskosität der Luft. Die resultierende Gesamtkraft dieser beiden Teilkräfte bewirkt die Driftbewegung der Partikel zu der Zentralelektrode hin. Die Geschwindigkeit der Driftbewegung ist abhängig von dem Ladungszustand der Partikel, der elektrischen Feldstärke und der Mobilität. Als elektrische Mobilität Z wird das Produkt aus elektrischer Partikelladung und mechanischer Beweglichkeit bezeichnet. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Mobilität,

angelegter Spannung und Partikelgröße:

$$Z \propto \frac{1}{V} = \frac{n_p \cdot e \cdot C_s(D_p)}{3\pi \cdot \mu \cdot D_p} \quad (3.1)$$

e ist die Elementarladung, n_p die Anzahl der Elementarladungen an den Partikeln, C_s die Cunningham slip correction und μ die Viskosität der Luft. Die Mobilität korreliert mit der angelegten Spannung V wie gefolgt:

$$Z = \frac{Q_{sh} \cdot \ln(R_2/R_1)}{4\pi \cdot L \cdot V} \quad (3.2)$$

R_2 ist der Radius der Außenelektrode und R_1 der Radius der Innenelektrode. L ist die charakteristische Länge, auch Selektionslänge genannt - die axiale Distanz vom Einlassspalt des Aerosols zum Auslassspalt.

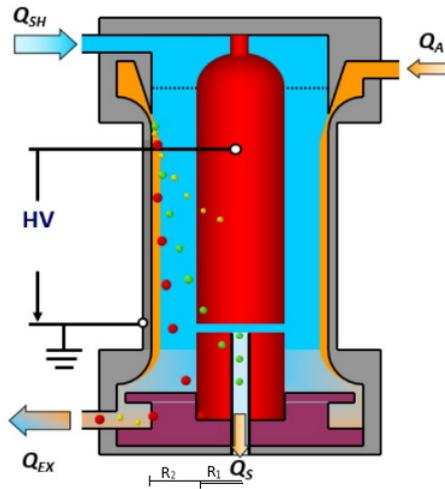


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines DMAs: Q_{sh} und Q_{ex} sind jeweils die Ein- und Auslassraten der Sheath-Air; Q_a und Q_s die des Aerosolstroms. R_1 und R_2 sind die Radien der Innen- und Außenelektrode. Durch die angelegte Spannung driften die geladenen Partikel je nach ihrer elektrischen Polarität zur Innen- oder Außenelektrode. Durch den Schlitz am Ende der Zentralelektrode wird ein kleiner Aerosolstrom Q_s abgesaugt (Steiner, 2011, S.31).

Die radiale Driftgeschwindigkeit ist direkt proportional zur elektrischen Feldstärke und der elektrischen Beweglichkeit der Partikel. Durch einen Schlitz in der Zentralelektrode am Ende des zylindrischen Kanals wird ein kleiner Aerosolteilstrom Q_s abgesaugt, der aus Symmetrieüberlegungen gleich groß eingestellt werden soll wie der Aerosolstrom Q_a , um die maximale Auflösung der Anordnung zu erreichen. Typischerweise arbeiten DMAs mit Einstellungen: $Q_a = Q_s$ und $Q_{sh} = Q_{ex}$. Nur die Partikel, die den schmalen Ringspalt an der Innenelektrode erreichen und in den Aerosolauslass Q_s gelangen, können dem DMA entnommen und einem Partikelzähler zugeführt werden (Knutson und Whitby, 1975a, 1975b). Dieser Mechanismus ist geeignet um Aerosole nach Größen zu trennen. Für jeden Ladungszustand n besteht eine eindeutige Zuordnung zwischen Partikelgröße und eingestellter Spannung an der Zentralelektrode. Bei einer eingestellten Spannung V werden nur jene Partikel aus dem Aerosolstrom Q_a in den abgesaugten Teilstrom Q_s gelangen, deren Durchmesser und Ladungszustand der Gleichung 3.2 genügt. Diese Partikel haben die selbe elektrische Mobilität - man spricht von monomobilen Aerosolen. Da n ganzzahlig ist erhält man für einen bestimmten Partikeldurchmesser diskrete Werte der elektrischen Mobilität, wobei die einfach geladenen Partikel die kleinste Mobilität haben und daher bei der größten Spannung auftreten. Durch eine kontinuierliche Spannungsänderung erhält man eine elektrische Mobilitätsverteilung des geladenen Aerosols (Stolzenburg und McMurry, 2008).

Der partikelfreie Luftstrom wird durch den mit Wasser (TSI3788) oder Butanol (TSI3776) gefüllten Sättiger geleitet. Dieser besitzt eine erhöhte Temperatur. Im Sättiger wird der Luftstrom mit Wasser- oder Butanoldampf gesättigt. Prinzipiell gilt, je höher die Temperatur ist, desto mehr Dampf kann von der Luft aufgenommen werden.

Der Aerosolstrom geht durch eine Kapillare und wird dann laminar überschichtet. Anschließend wird der mit Dampf gesättigte Aerosolstrom in den Kondensator geleitet. In diesem herrscht eine wesentlich geringere Temperatur als im Sättiger. Der gesättigte Luftstrom wird im Kondensator abgekühlt, dadurch sinkt die Menge an Dampf, der von der Luft aufgenommen werden kann. Die Luft ist nun übersättigt. Eine Übersättigung kann neben der Kühlung im Kondensator (Bricard et al, 1976) ebenso durch andere Methoden eingeleitet werden; etwa durch Aufheizen (Hering et al, 2005) oder durch Mischung von kalten und warmen gesättigten Aerosolströmen (Kousaka et al, 1982)(Mavliev et al, 2002)(Wang et al, 2002). Die von der Luft nicht mehr aufgenommene Dampfmenge kondensiert an der Oberfläche der Partikel und bildet um diese eine Hülle - es kommt zur heterogenen Nukleation. Die Partikel wachsen dadurch bis etwa $10\mu\text{m}$ an und das unabhängig von ihrer Anfangsgröße. Die Konzentration der Partikel bleibt dabei gleich, da sich nur der Durchmesser dieser ändert.

CPCs benutzen eine Übersättigung von nur wenigen Prozent. Abhängig vom Instrumenttyp, können etwa beim Butanol-CPC Konzentrationen von 10^6cm^{-3} und beim nanobasierten Wasser-CPC bis zu 400.000cm^{-3} gemessen werden. Die Benutzung von Alkohol zur Sättigung eignet sich besonders gut für hydrophobe Partikel wie etwa Ölpartikel (TSI Incorporated, 2006, 2012).

Die angewachsenen Partikel werden nun in einen Laserstrahl geleitet. Durchquert ein genügend großes Partikel den Laserstrahl, entsteht ein Streulicht, das vom Photomultiplier registriert wird. Die Anzahl der so erfassten Ereignisse ist ein Maß für die Zahl der Partikel im Bereich des Laserstrahls.

In der Regel hat der Sättiger (Saturator) des Butanol-CPCs (TSI3776) eine Temperatur von 39°C , der Kondensator (Condenser) 10°C und die Laser-Optik (Optics) 40°C . Der Cut-Off Durchmesser des Butanol-CPCs (TSI3776) und WCPCs (TSI3788) liegt bei 2.5nm ; das heißt der Zähler detektiert Partikel bei diesem Durchmesser mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Beide sind daher optimal geeignet für Analysen der Partikelbildung und des Partikelwachstums in der Atmosphären- und Klimaforschung (Cheng, 2011, S.381-392)(Hinds, 1999, S. 292-294).

3.2.3 Partikeldetektion im sub-2.5nm Bereich mittels Particle Size Magnifier

Für die Analyse von Nukleationsvorgängen ist im Bereich der atmosphärischen Aerosolforschung vor allem eine Detektion von Partikelgrößen notwendig, die weit unter der Nachweisgrenze der herkömmlichen CPCs liegen. Daher werden Particle Size Magnifier (PSM) für die Untersuchung von Partikeln im sub-2.5nm Bereich herangezogen (Vanhanen et al 2011). Diese aktivieren Partikel bis zu einer Größe von 1nm durch die Benutzung von Diethylene Glycol (DEG) als Kondensationsdampf zur Erzeugung einer Übersättigung (Iida et al, 2009). DEG eignet sich hervorragend zur Aktivierung von Nanopartikeln, da für das Einleiten dieses Prozesses für Partikel dieser geringen Größe sehr hohe Übersättigungen erforderlich sind. Die Nanopartikel wachsen im PSM bis etwa 90nm an (Vanhanen et al 2011). Anschließend werden sie vom CPCs detektiert. Ohne eine Aktivierung von Partikeln im sub-2.5nm Bereich im PSM können diese aufgrund ihrer geringen Größe von einem CPC nicht detektiert werden, da der Cut-Off Durchmesser herkömmlicher CPCs bei etwa 2.5nm liegt.

Ein schematischer Aufbau des PSMs ist in Abbildung 3.6 gegeben. Gefilterte Luft wird in den Saturator geleitet, die mit DEG-Dampf gesättigt wird. Anschließend wird eine Übersättigung erzeugt durch ein Zusammenmischen des erhitzten, gesättigten DEG-Luft-Gemisches mit einem kalten aus dem Inlet kommenden Aerosolstrom. Die Mischung wird anschließend in die Growth-Tube geleitet, wo die Partikel anwachsen und mit einem CPC detektiert werden können. Der Inlet Flow beträgt in der Regel 2.5lpm, der Saturator Flow 1lpm. Für die Aktivierung der Partikel sind die Temperaturen am Inlet, an der Growth-Tube sowie am Saturator entscheidend (Vanhanen et al, 2011).

Der DMA-Train benutzt zwei PSMs (Airmodus A10) zur Klassifizierung von Partikeln im sub2.5nm Bereich.

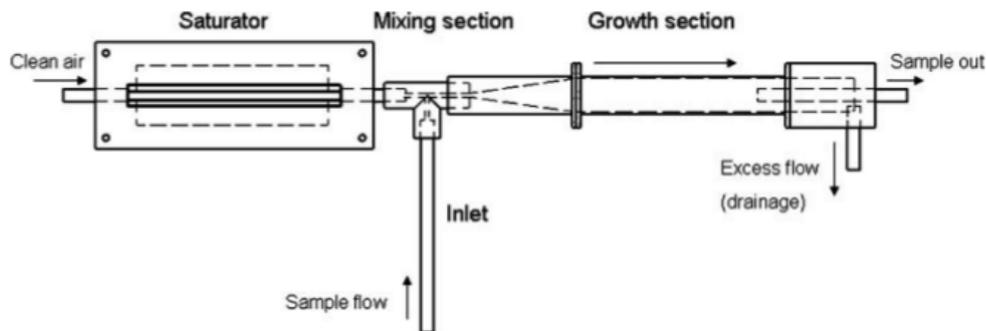


Abbildung 3.6: Der schematische Aufbau eines PSMs: Der Aerosolstrom wird vom Inlet in den PSM eingeführt. Das aus dem Saturator gesättigte DEG-Luft-Gemisch wird mit dem kalten Aerosolstrom gemischt und es kommt zu einer Übersättigung. In der Growth-Tube wachsen die Partikel an und werden vom CPC optisch erfasst (Vanhanen et al, 2011).

Kapitel 4

Charakterisierung der Messinstrumente des DMA-Trains

4.1 Kalibration der Differentiellen Mobilitätsanalytoren (Grimm) des DMA-Trains

Ziel der Messungen ist die Kalibration der neuen DMAs (Grimm) des DMA-Trains. Dazu wird die charakteristische Länge oder Selektionslänge dieser bestimmt. Für die Kalibration wird der hochauflösende DMA (UDMA) benutzt, da er durch die hohe Auflösung sehr gut monodisperses Aerosol herstellen kann. Dazu muss dieser ebenso kalibriert werden.

4.1.1 Kalibration des hochauflösenden Differentiellen Mobilitätsanalytators (UDMA)

Zur Kalibrierung der sechs DMAs (Grimm) am DMA-Train wird ein hochauflösender Differentieller Mobilitäts Analytator (UDMA) verwendet (Steiner et al, 2010). Dieser ist ein DMA, der speziell für hochauflösende Mobilitätsmessungen für Partikelgrößen zwischen einem und fünf Nanometern entworfen wurde.

Die grundlegenden Prinzipien der Elektromobilitätsspektrometrie wurden bereits im vorherigen Kapitel erläutert. Die meisten kommerziell erhältlichen DMAs haben üblicherweise ein gutes Auflösungsvermögen im Partikelgrößenbereich von etwa 1000nm bis 3nm. Der Vorteil vom UDMA ist, dass dieser Mobilitätsverteilungen von sub-3nm Partikeln und molekularen Clustern messtechnisch mit einer sehr hohen Auflösung erfassen kann.

Das Auflösungsvermögen ist aufgrund des niedrigen Verhältnisses von Aerosolfluss zu Sheath-Air besser. Da dies durch eine substanzielle Erhöhung der Sheath-Air-Flowrate geschieht, spricht man auch von high flow oder high resolution DMAs. Der UDMA bietet hochauflösende Messungen der Mobilität bei Strömungsraten von etwa 450lpm.

Für die Mobilitätsmessungen sollte der UDMA vor jeder Messreihe mithilfe von Mobilitäts-Standards kalibriert werden, da sonst die Klassifikationscharakteristik des UDMA verfälscht sein könnte (Ude und de la Mora, 2005). Die Kalibration des UDMA wird mit bereits bekannten Mobilitäts-Standards durchgeführt, etwa monomeren Clustern von Methyl-trioctyl- ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imid (MTOA $C_{27}H_{54}F_6N_2O_4S_2$), die in einer Elektrospray-Ionenquelle erzeugt werden (Steiner et al, 2010). Ziel ist die Ermittlung einer Kalibrationskurve, um herauszufinden bei welchen Spannungen der UDMA bestimmte Partikelgrößen selektiert. Die schematische Darstellung der Elektrosprayquelle in Abbildung 4.1 dargestellt.

Dabei wird mit dem Elektrospray in Acetonitril aufgelöstes MTOA auf ein Hochspannungspotential von etwa 3kV gelegt und anschließend einem starken elektrischen Feld ausgesetzt. Die Oberflächenspannung sowie elektrostatische Kräfte, die auf das flüssige Gemisch wirken, bringen die Flüssigkeitsoberfläche in eine konische Form (Taylorcone). Die elektrostatischen Kräfte bewirken

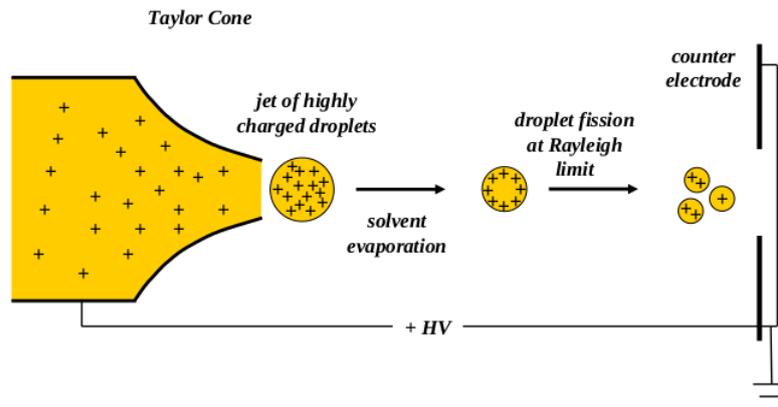


Abbildung 4.1: Die schematische Darstellung einer Elektrosprayquelle: Das Acetonitril-MTOA-Gemisch wird auf ein Hochspannungspotential von $3kV$ gelegt und einem starken elektrischen Feld ausgesetzt. Die Oberflächenspannung und elektrostatischen Kräfte formen die Flüssigkeitsoberfläche zu einem Taylorcone, aus der Tröpfchen-Jets austreten (Steiner, 2011, S.66).

auch einen aus der Spitze des Taylor cones austretenden Tröpfchen-Jet, der sich ausweitert. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels kommt es zu einer Ansammlung von Ladungen an der Oberfläche der Tröpfchen. Dieser Prozess schreitet so lange voran, bis das Rayleighsche Ladungslimit erreicht ist und die Tröpfchen durch eine Coulomb-Explosion zerteilt werden, wodurch ultrafeines Aerosol oder molekulare Cluster erzeugt werden - das Gemisch wird zerstäubt (Ude und de la Mora, 2005). Eine konstante Druckversorgung sorgt für einen gleichmäßigen Strom an Aerosolen.

Der Fluss des Gemisches fließt mit 15lpm durch die Elektrospray Ionenquelle. Anschließend wird dieser durch den UDMA geleitet. Ein Teil des Flusses, etwa 6.5lpm , fließen durch ein Elektrometer, welches den Strom detektiert. Mit einer entsprechenden UDMA-Software lässt sich der Strom durch das Elektrometer als Signalintensität in fA gegen die Spannung in V grafisch darstellen. Die Grafik ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Jede scharfe Spitze im Mobilitätsspektrum entspricht einer bestimmten Spezies von molekularen Clustern, ohne einer nennenswerten zusätzlichen Verbreiterung einer etwaigen Polydispersität. Der erste Peak in der Grafik von links entspricht dem Monomer-, der zweite dem Dimer-, der dritte dem Trimercluster (Ude und de la Mora, 2005).

Für die Bestimmung der Kalibrationskurve wird das Maximum des Monomers aus der Grafik bestimmt. Die elektrische Mobilität der MTOA-Aerosolpartikel ist bereits bekannt ($Z = 1.8\text{cm}^2/\text{Vs}$, $D_p = 1.06\text{nm}$ für das Monomer), daher lässt sich über die Spannung V der Kalibrationsfaktor K aus Gleichung 4.1 errechnen.

$$K = Z \cdot V \quad (4.1)$$

Über den Faktor K lassen sich die entsprechenden Spannungen für die Durchmesser bestimmen. Diese werden anschließend am UDMA eingestellt, je nachdem welche Partikelgröße selektiert wird (Steiner, 2011, S.65-70).

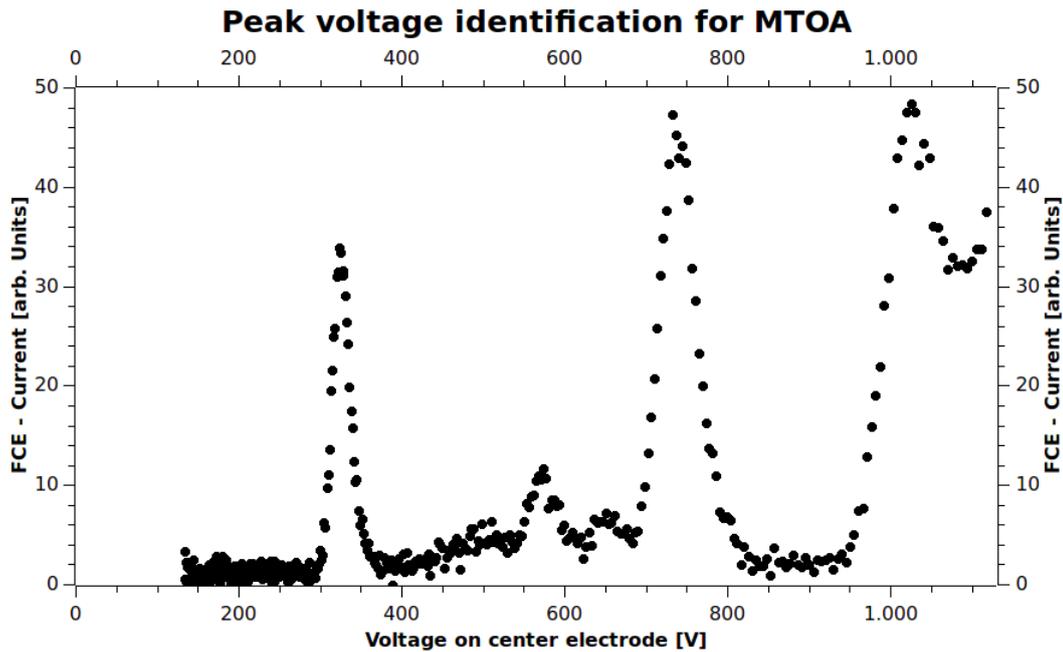


Abbildung 4.2: Das Resultat des Scans der UDMA-Software ist die vom Elektrometer gemessene Signalintensität gegen die Spannung aufgetragen. Die Peaks geben Aussagen über die Spezies der Cluster. Der erste Peak bei 330V entspricht dem Monomer-, der mittlere dem Dimer- und der dritte dem Trimercluster des MTOAs. Die Breite der Peaks ist aufgrund ihrer Monomobilität direkt ein Maß für das Auflösungsvermögen.

4.1.2 Kalibration der Differentiellen Mobilitätsanalytoren (Grimm) des DMA-Trains

Aus der Kalibrationskurve des UDMA lässt sich zu jedem Durchmesser die zugehörige Spannung ablesen. Anschließend wird das MTOA zur Kalibrierung entfernt und ein Wolframoxid (WO_x)-Generator an den UDMA angeschlossen. Dieser ist ideal für die Generierung von sub-10nm Partikeln in hoher Konzentration. Ebenso wird ein Am^{241} -Charger nach dem Generator angeschlossen. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der zu kalibrierende DMA (Grimm) wird mit dem UDMA verbunden, zwei Butanol-CPCs messen die WO_x-Konzentration jeweils vor und hinter dem DMA. Ziel bei der Kalibrierung ist die Ermittlung der charakteristischen Länge des kalibrierten DMAs. Für jedes DMA (Grimm) wird eine Sheath-Air von 15lpm verwendet.

Für den DMA-Train und für die weiteren Charakterisierungen der Messinstrumente ist es wichtig, dass die DMAs bei Größen kalibriert werden, die für die weiteren Messungen relevant sind; daher Größen im sub-5nm Bereich. Ebenso kann der UDMA Partikel, die größer als 6nm sind, nicht selektieren, da die dazu erforderliche Hochspannung nicht gesetzt werden kann. Daher werden für die Kalibrierung am UDMA fünf Partikelgrößen im sub-6nm Bereich selektiert - 5nm, 4nm, 3nm, 2.5nm und 2nm.

Die monodispersen WO_x-Aerosole werden anschließend zum DMA geleitet. Dieser scannt je nach eingestellter Partikelgröße einen Bereich der Kanäle ab. Bei einer Partikelgröße von 5nm scannt der DMA einen Bereich von 280 bis 80V ab, bei 4nm 200 bis 60V, bei 3nm 100 bis 20V, bei 2.5nm 80 bis 15V und bei 2nm 60 bis 10V ab. Diese Spannungsbereiche werden in 30 Schritten durchgeführt, wobei für jeden Schritt 20 Sekunden aufgewendet werden. Die beiden Butanol-CPCs ermitteln simultan die Anzahlkonzentration der WO_x-Partikel vor (C_{norm}) und hinter (C) dem DMA. Das Verhältnis der von den CPCs gemessenen Konzentrationen C/C_{norm} wird gegen die gescannte Spannung in den Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.6 dargestellt. Mittels einer Gauß-Funktion wird ein Fit durchgeführt. Der Korrekturfaktor, der durch das Verhältnis der von den CPCs gemessenen

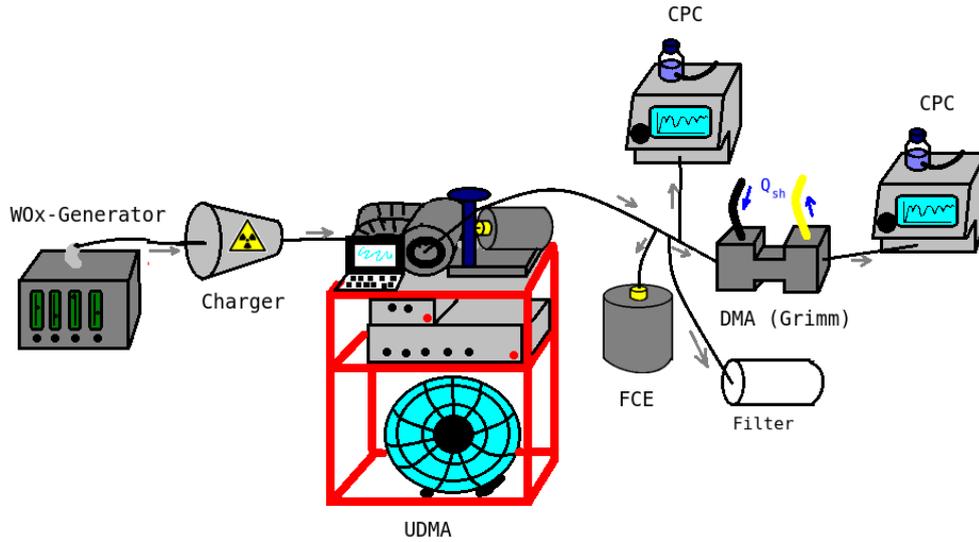


Abbildung 4.3: Schematischer Versuchsaufbau zur Kalibrierung der DMAs: Zwei Butanol-CPCs messen die Konzentration der aus dem WOX-Generator kommenden WOX-Aerosole vor und hinter dem Test-DMA. Die grauen Pfeile zeigen die Richtung des Aerosolflusses. Die blauen Pfeile zeigen die Richtung der Sheath-Air des DMAs.

senen Konzentrationen ohne einen DMA dazwischen gebildet wird, wird nicht berücksichtigt. Daher sind die Kurven aus den Grafiken fehlerhaft: Die relative Breite der Kurven sollte mit kleinerem Partikeldurchmesser größer werden. Gleichzeitig sollte die Höhe der Kurven mit zunehmendem Partikeldurchmesser größer sein. Wie aus den Grafiken ersichtlich ist, ist dies nur für DMA01, DMA04 und DMA05 für die vom UDMA selektierten Größen von 2nm, 2.5nm und 3nm der Fall. Bei allen DMAs sind die Höhen der Kurven bei den Partikelgrößen von 4nm und 5nm deutlich geringer als bei kleineren Partikeldurchmessern, zudem ist die Breite dieser Kurven deutlich größer. Um die Eigenschaften der Transferfunktion der DMAs zu bestimmen ist dieses Experiment nicht gut genug, da die Ausgangsbreite des WOX-Spektrums nicht berücksichtigt wird; zudem fehlen Referenzmessungen. Allerdings reicht es für die Bestimmung der charakteristischen Länge der DMAs vollkommen, da nur die Position der Peaks entscheidend ist. Aus den Höhen lässt sich ebenso erkennen, dass etwa 20 bis 30% der Partikel den DMA passieren und vom CPC dahinter detektiert werden. Die Extremstellen der Kurven ergeben die Spannung, die eingestellt werden sollte, wenn Partikel eines bestimmten Durchmessers selektiert werden sollen. Der ermittelte Extremwert wird anschließend gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen, wie in der Grafik 4.7 ersichtlich. Mittels der Fitfunktion aus Gleichung 4.2 lässt sich die charakteristische Länge L für den jeweiligen DMA bestimmen.

$$U(D_p) = \frac{Q_{sh} \cdot 3\eta \cdot \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2e_0 \cdot L} \cdot \frac{D_p}{1 + 2.492 \cdot \frac{67.3}{x} + 0.84 \cdot \frac{67.3}{x} \cdot e^{(-0.43 \cdot \frac{x}{67.3})}} \quad (4.2)$$

Q_{sh} ist die Sheath-Air-Flowrate des DMAs (diese beträgt bei allen DMAs etwa 15lpm), η die Viskosität von Luft ($1.845 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$), e_0 die Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), λ die mittlere freie Weglänge in der Luft (67.3nm) und R_1 und R_2 sind die Radien der Innen- sowie Außenelektroden des DMAs (0.013m und 0.02m). Der Nenner des zweiten Terms ist der Cunningham Correction Faktor.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Diese zeigen, dass die sechs DMAs trotz gleicher Geometrien und Bauweise leichte Abweichungen von etwa 0.1mm bei der charakteristischen Länge aufweisen. Die Resultate werden in der Software des DMA-Trains übernommen, um des weiteren genauere Selektierungen von Partikeln nach ihrer elektrischen Mobilität zu ermöglichen.

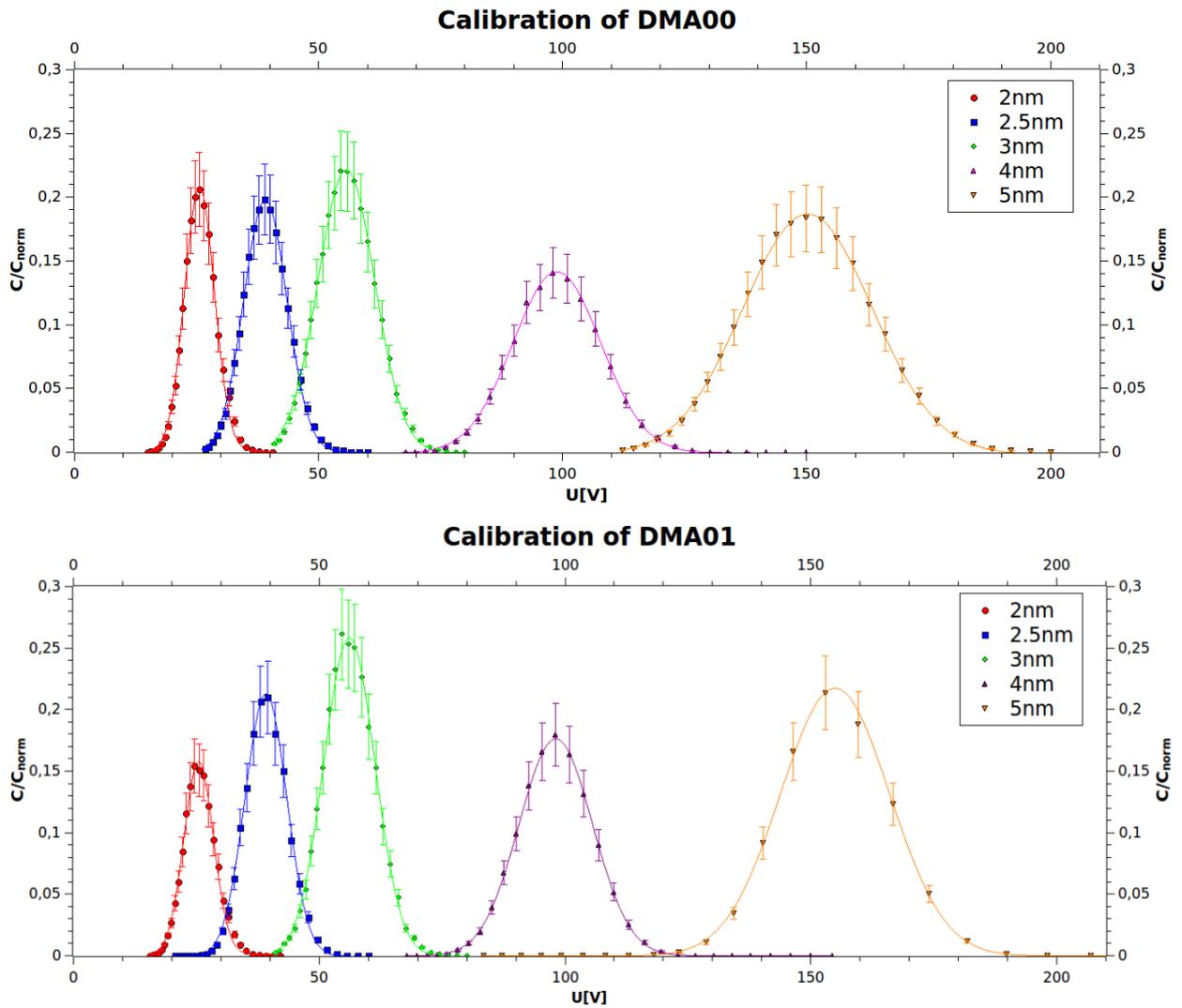


Abbildung 4.4: Die Kalibration des DMA00 und DMA01 (Grimm): Das von den CPCs gemessene Konzentrationsverhältnis C/C_{norm} wird gegen die vom DMA gescannte Spannung aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Messunsicherheiten der CPCs (etwa 10%). Das Maximum der Kurve gibt die Spannung für den vom Test-DMA selektierten Partikeldurchmesser an.

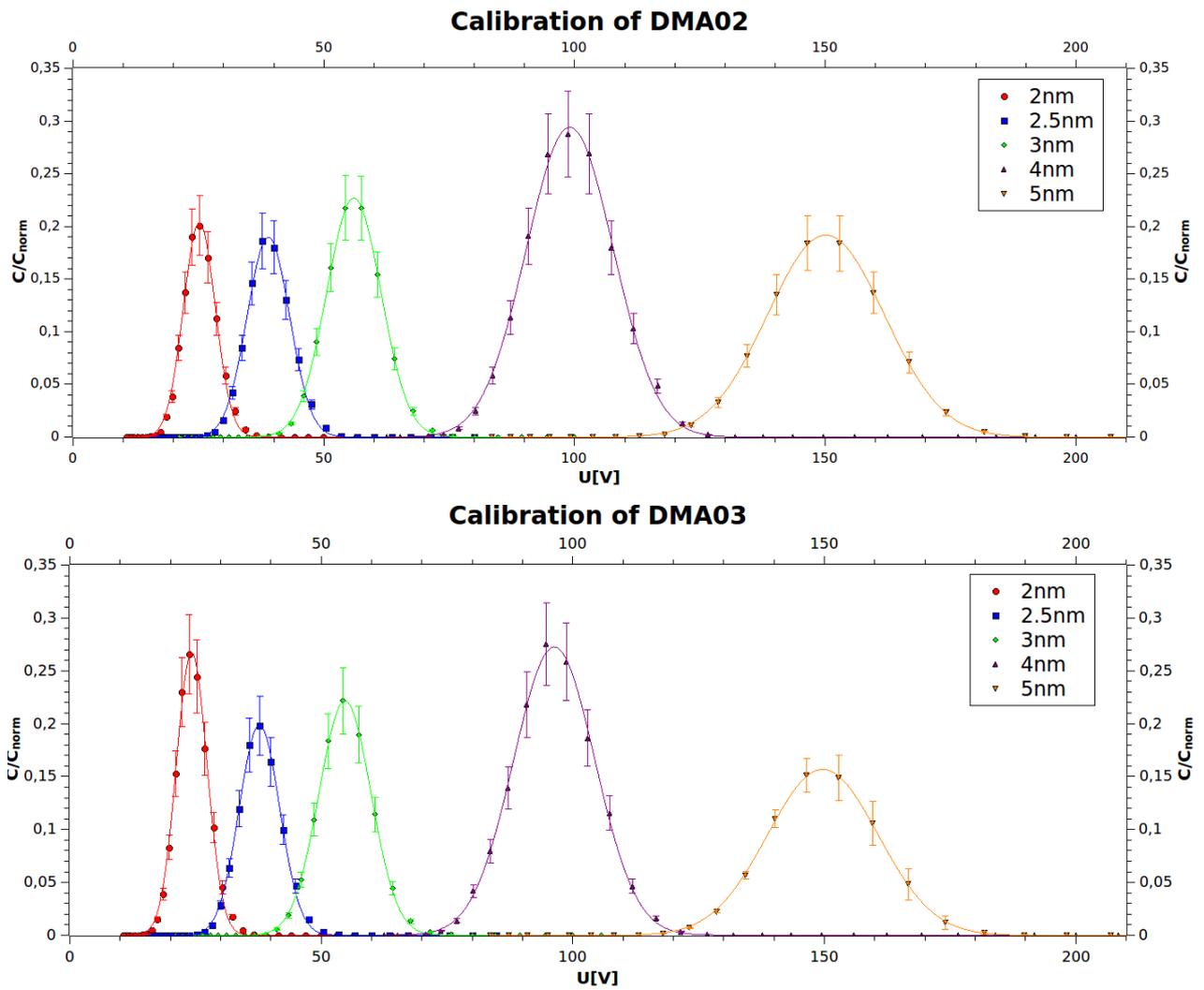


Abbildung 4.5: Die Kalibration des DMA02 und DMA03 (Grimm).

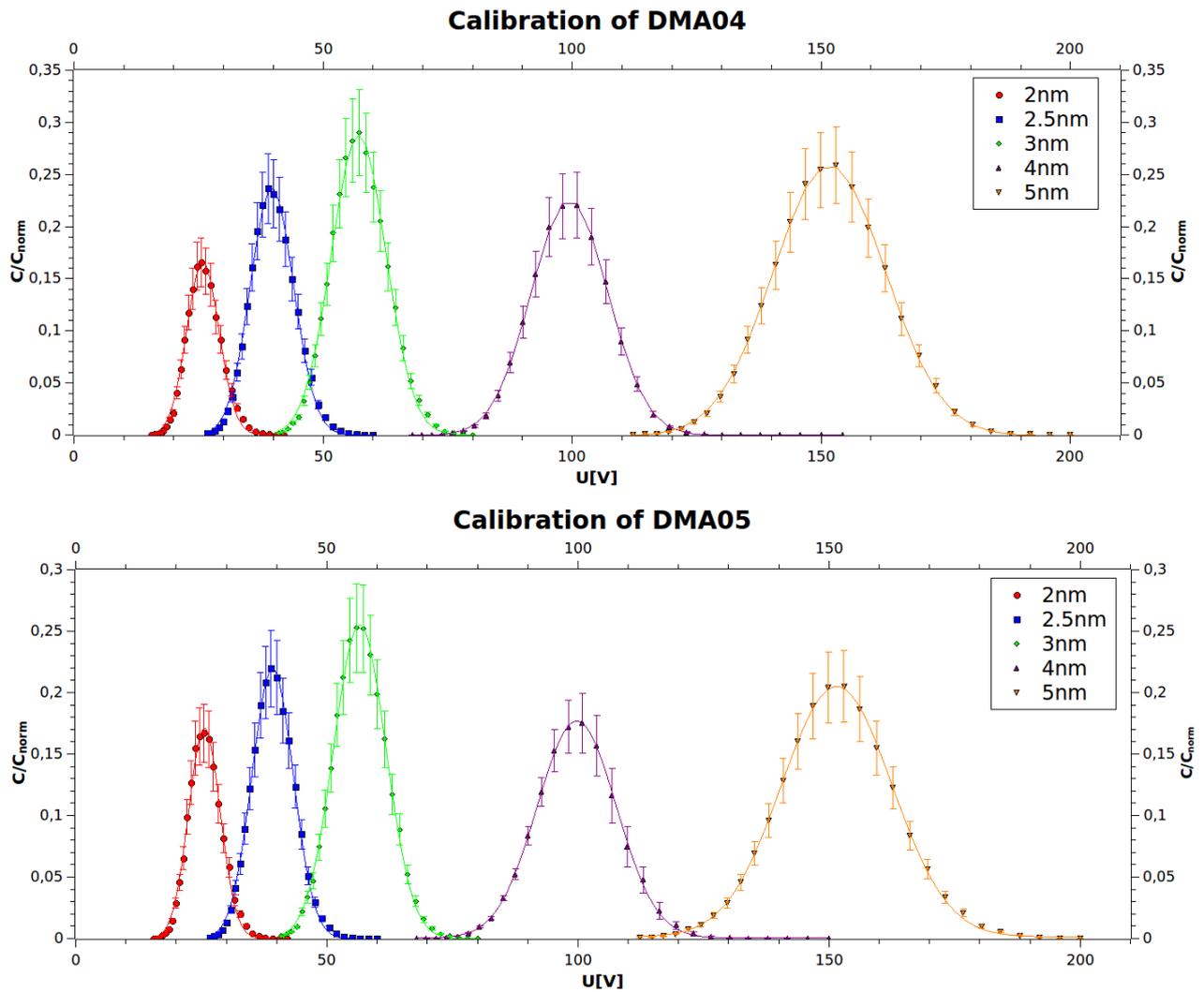


Abbildung 4.6: Die Kalibration des DMA04 und DMA05 (Grimm).

DMA (Grimm)	00	01	02	03	04	05
L [mm]	13.5	13.2	13.5	13.6	13.3	13.3
abs. Fehler [mm]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

Tabelle 4.1: Die charakteristischen Längen der DMAs (Grimm) in [mm]

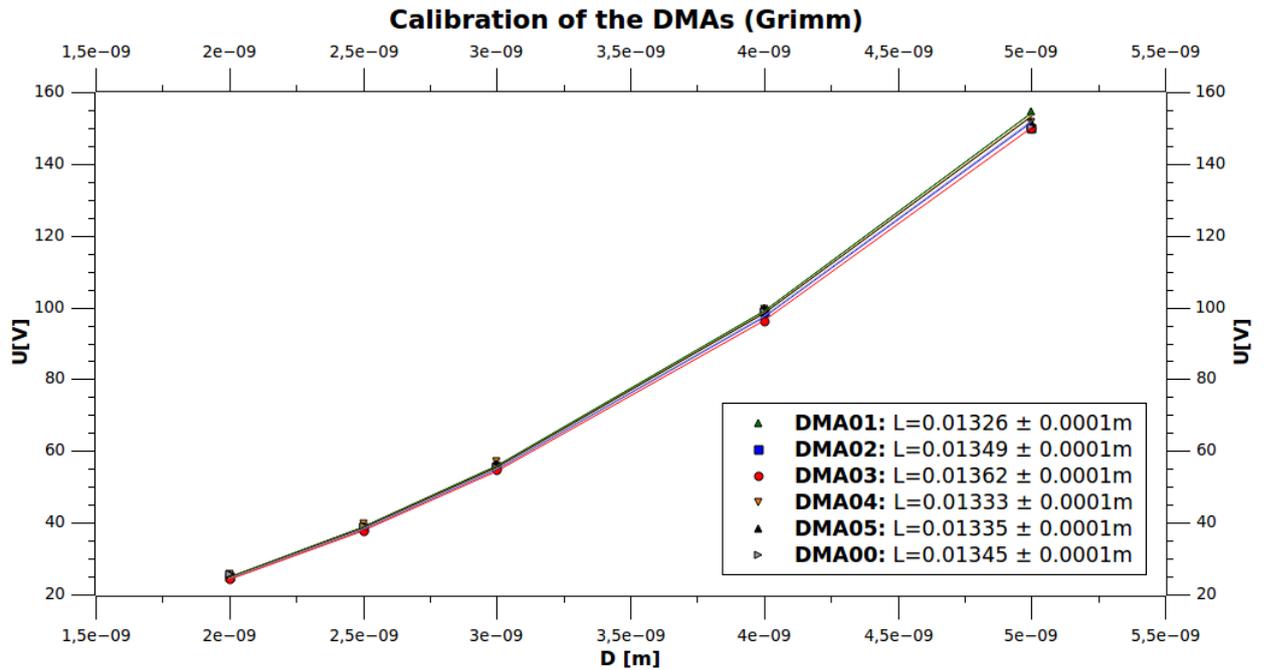


Abbildung 4.7: Die Spannung [V] aufgetragen gegen die Partikelgröße [m] für die DMAs: Aus der Fitfunktion aus Gleichung 4.2 lässt sich die charakteristische Länge L für den jeweiligen DMA ermitteln.

4.2 Charakterisierung der Flow-Tube

4.2.1 Die Anwendungen der Flow-Tube

Flussreaktoren oder Flow-Tubes werden im Bereich der Aerosolphysik verwendet um Partikel für die Industrie (Pratsinis, 1998), Materialphysik (Chiang und Sankaran, 2009) und Aerosolchemie (Katrib et al, 2004) herzustellen. Flussreaktoren arbeiten bei ausgewogenen und stabilen Zu- und Abflüssen, wobei es im Reaktor selbst zu einer Mischung von Flüssigkeiten und zu chemischen Reaktionen der Gase kommt - Daher werden diese auch chemische Reaktoren genannt.

Die Reaktionsprodukte bilden Partikel, die je nach Reaktionszeit durch Koagulation anwachsen. Die Reaktionszeit lässt sich beeinflussen, indem sich das Volumen im Reaktor variieren lässt. So haben die Partikel bei weniger Raum in der Flow-Tube und daher bei einer kürzeren Weglänge weniger Zeit für das weitere Anwachsen. So wird eventuell die chemische Reaktion unterbrochen. Bei mehr Raum in der Flow-Tube und damit einer längeren Weglänge haben die Partikel Zeit nach der chemischen Reaktion durch Koagulation anzuwachsen und größere Partikel zu bilden. Das physikalische Verhalten dieser Partikel ist besonders in der Aerosolphysik interessant um etwa atmosphärische Vorgänge besser zu verstehen (Kleindienst et al, 1999; VanReken et al, 2006; Shilling et al, 2008; Wex et al, 2009; Vestner et al, 2011). Partikelneubildungsexperimente werden häufig in Flussreaktoren durchgeführt (Lambe et al, 2011; Kuwata and Martin, 2012). Bereits seit den 1950ern wurden Flussreaktoren zur Erforschung der Chemie von anorganischen Partikeln eingesetzt (Robbins und Cadle, 1958; Hanson und Lovejoy, 1995). Die Erforschung von organischen Partikeln mittels Flow-Tubes ist hingegen relativ neu (Morris et al, 2002; Katrib et al, 2005, Hearn und Smith, 2006,; George et al, 2007; McNeill et al, 2008; Smith et al, 2009).

Flow-Tubes haben typischerweise Volumen zwischen $0.001 - 0.01 m^3$, wobei die Aufenthaltsdauer der Aerosole in der Tube zwischen Sekunden und Minuten variieren kann. Trotz kürzerer Aufenthaltsdauern können etwa bei Aerosolexperimenten sehr viel höhere Oxidationsmittelkonzentrationen erreicht werden. Somit können die in einer Nebelkammer, wie etwa bei CLOUD, durchgeführten Experimente Stunden beanspruchen, während diese in der Flow-Tube nur Minuten benötigen. Außerdem lassen sich Parameter besser kontrollieren wie etwa die Oxidationsmittelkonzentration oder Verunreinigungen (Lonneman et al, 1981; Joshi et al, 1982) und Interaktionen mit den Flow-Tube-Wänden (McMurry und Rader, 1985; McMurry und Grosjean, 1985; Pierce et al 2008). Nebelkammern simulieren allerdings durch die weitaus geringeren Oxidationsmittelkonzentrationen und längeren Aufenthaltsdauern der Aerosole die atmosphärische Oxidation genauer.

Beide Versuchsaufbauten - Flow-Tube und Nebelkammer - führen durch die vorhandenen Wände zu Partikelverlusten und beeinflussen daher die Chemie der organischen Aerosole und damit das Partikelwachstum und die Zusammensetzung der Partikel (Matsunga und Ziemann, 2010). Viele Flow-Tubes und Nebelkammern mit unterschiedlichen Geometrien und Größen tragen zusammen zum besseren Verständnis zu den Vorgängen in der Atmosphäre bei. Daher ist die Charakterisierung der Kammern und Tubes vor der Durchführung des Experiments entscheidend (Lambe et al, 2011).

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Flow-Tube aus Glas verwendet, die hauptsächlich für Gas-Partikel-Übergangs-Experimente mit Fokus auf Nanopartikel eingesetzt wird. Der Flussreaktor hat einen Durchmesser von 5.0 cm und eine Länge von 71cm, was einem Volumen von etwa 1.4l entspricht. Eine bewegliche Edelstahlröhre mit einem Teflonaufsatz, durch die VOCs injiziert werden, ermöglicht variable Verweil- und damit Reaktionszeiten. Das neu gebaute Core-Sampling vermeidet Turbulenzen am Ende der Röhre. In der Abbildung 4.8 ist die Flow-Tube dargestellt.



Abbildung 4.8: Die Flow-Tube aus Glas hat eine Länge von 71cm und ein Volumen von 1.4l. Durch diese führt eine Edelstahlröhre mit einem Teflonansatz, welches variable Verweil- und Reaktionszeiten ermöglicht. Das spezielle Core-Sampling am Ende der Flow-Tube ermöglicht einen laminaren Abfluss der Aerosole.

4.2.2 Die Reynolds-Zahl

Das Flussregime des Flussreaktors wird durch die Reynolds-Zahl beschrieben. Die Reynolds-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl, die Aussagen über die Art der Strömung macht - diese bestimmt ob der Fluss laminar oder turbulent ist. Sie kann als das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften verstanden werden. Daraus ergibt sich, dass das Turbulenzverhalten von Körpern, die geometrisch ähnlich sind, bei gleicher Reynolds-Zahl identisch ist. Diese Eigenschaft erlaubt etwa realitätsnahe Modellversuche im Wind- oder Wasserkanal. Die dimensionslose Kennzahl einer Strömung ist definiert als

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} \quad (4.3)$$

ρ ist die Dichte der Luft [kg/m^3] ($1.2kg/m^3$), v ist die Geschwindigkeit [ms^{-1}], L ist die charakteristische Länge oder (im Spezialfall einer Strömung durch ein zylindrisches gerades Rohr) der Durchmesser des Reaktors [m] und η ist die dynamische Viskosität [$Pa\cdot s$] ($1.86 \cdot 10^{-5} Pa\cdot s$).

Kleine Reynolds-Zahlen charakterisieren laminare Flüsse, große Reynolds-Zahlen turbulente Flüsse. Der Übergang vom laminaren zum turbulenten Fluss erfolgt für die Geometrie eines Rohres typischerweise bei etwa $Re=2000$. Überschreitet die Reynolds-Zahl den kritischen Wert, wird eine bis dahin laminare Strömung anfällig gegen kleinste Störungen. Dieser Übergang, auch kritische Reynolds-Zahl genannt, ist allerdings nicht exakt, vielmehr zerfallen Turbulenzen unterhalb dieses kritischen Werts und zwar umso schneller, je kleiner die Reynolds-Zahl ist (Hinds, 1999, S. 27-29). Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung erfolgt nicht zwangsläufig. Dieser ist stark abhängig von den Anfangsbedingungen der Strömungen sowie der Oberflächenrauigkeit. Ein Verfahren zur Berechnung der kritischen Reynoldszahl existiert nicht, sie muss für jedes Strömungsproblem experimentell ermittelt werden.

Die Reynoldszahl für den Flussreaktor wird aus Gleichung 4.3 über die Geometrie der Flow-Tube berechnet. Dabei ergibt sich die Geschwindigkeit der reinen Strömung aus dem Verhältnis der Flussrate Q (10lpm) und dem Querschnitt ($19.6cm^2$) der Flow-Tube. Die Geschwindigkeit der reinen Strömung beträgt $0.0701m/s$. Die für den Flussreaktor auf etwa 244 berechnete Reynolds-Zahl weist auf laminare Verhältnisse hin, daher wird in den weiteren Experimenten versucht den Durchfluss bei etwa 10lpm zu halten.

Ob die Geschwindigkeit der reinen Strömung durch die Flow-Tube, die theoretisch berechnet wurde, der von Partikeln entspricht, wird mittels zwei CPCs experimentell überprüft. Dabei wird ein CPC vor der Flow-Tube angebracht und einer direkt nach der Flow-Tube. Ein WOx-Generator

generiert die nötigen Aerosole. Diese werden durch die Flow-Tube geleitet. Die Messung wird für beide CPCs simultan über einen Zeitraum von 30 Sekunden aufgenommen. Ebenso wird die Weglänge in der Flow-Tube variiert. Dabei werden Weglängen und die jeweiligen Verweildauern der Partikel bei 2cm, 10cm und 30cm analysiert. Anschließend wird die Anzahlkonzentration als normiertes Maß ($dN/d\log D$) gegen die Zeit t grafisch dargestellt, wie aus Abbildung 4.9 und 4.10 ersichtlich. Die logarithmierte Skala setzt sich zusammen aus der Anzahl der Partikel dN und den Grenzwerten des Intervalls $d\log D$ (Junge, 1952). Ein Plot in der Form zeigt eine typische Größenverteilung von Aerosolen. Üblicherweise wird $dN/d\log D$ gegen den Partikelradius D aufgetragen. Oberhalb von 0.1 μm folgt die Anzahlkonzentration näherungsweise einem Potenzgesetz $dN/d\log D = r^{-s}$ mit $3 \leq s \leq 4$. Diese Größenverteilung wird Junge-Verteilung genannt.

Offensichtlich benötigen die Partikel bei einer kürzeren Weglänge weniger Zeit um von CPC2 detektiert zu werden, da Δt mit Abnahme der Weglänge abnimmt. Bei Umrechnung entspricht dies bei einer Weglänge von 2cm einer Partikelgeschwindigkeit von 0.01m/s, bei 10cm 0.045m/s, bei 20cm 0.1m/s und bei 30cm 0.07m/s. Alle gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten sind in der selben Größenordnung wie die berechnete. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Partikelgeschwindigkeit mit zunehmender Weglänge steigt und von der Geschwindigkeit der reinen Strömung variiert. Warum die Partikelgeschwindigkeit bei einer Weglänge von 30cm kleiner ist als bei 20cm ist unklar, da die Geschwindigkeit mit zunehmender Weglänge steigen sollte. Es ist zu berücksichtigen, dass die Auflösung der CPCs für eine genaue Bestimmung der Verweilzeit nicht ausreicht, da diese im Sekundentakt Messwerte erfassen. Daher reicht deren zeitliche Auflösung für genauere Ergebnisse nicht aus.

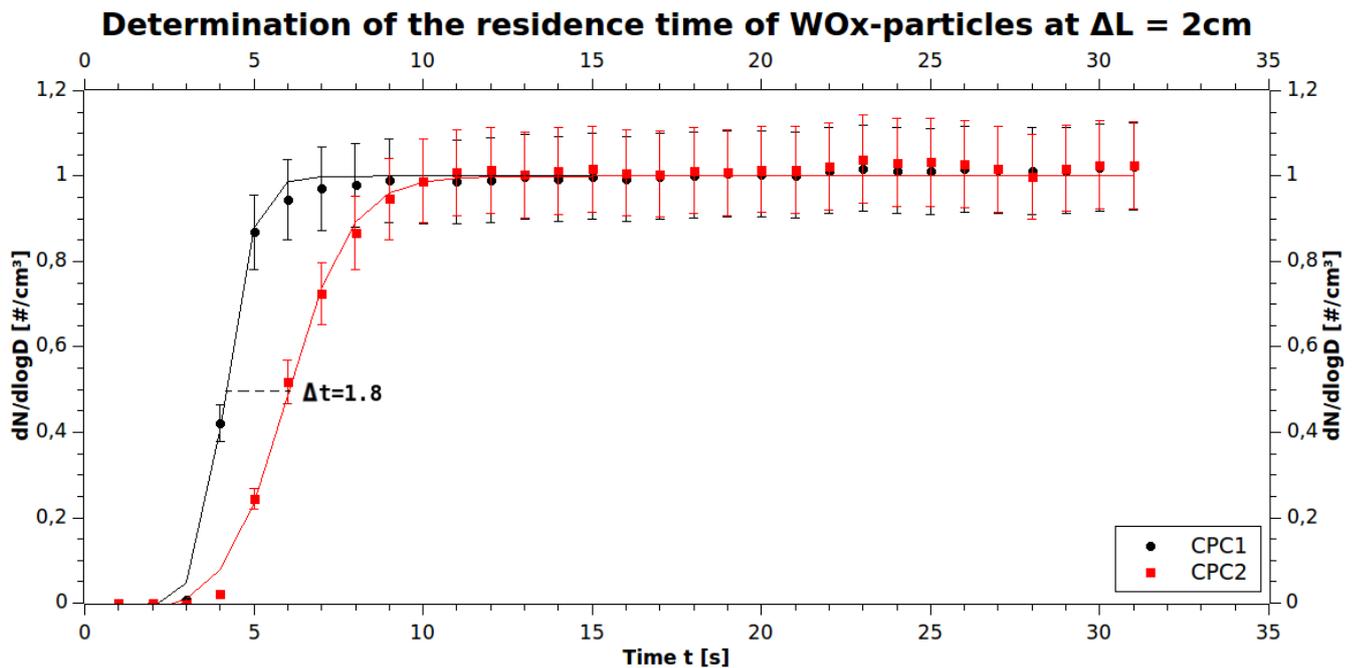


Abbildung 4.9: Die Ermittlung der Verweildauer der WO_x -Partikel in der Flow-Tube bei einer Weglänge von 2cm. Aufgetragen ist die Anzahlkonzentration gegen die Zeit. CPC1 misst die Konzentration vor der Flow-Tube, CPC2 die danach. Die Kurven sind um die Zeit Δt verschoben. Diese gibt die Verweildauer der Partikel an. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Messunsicherheiten der CPCs, diese betragen 10%.

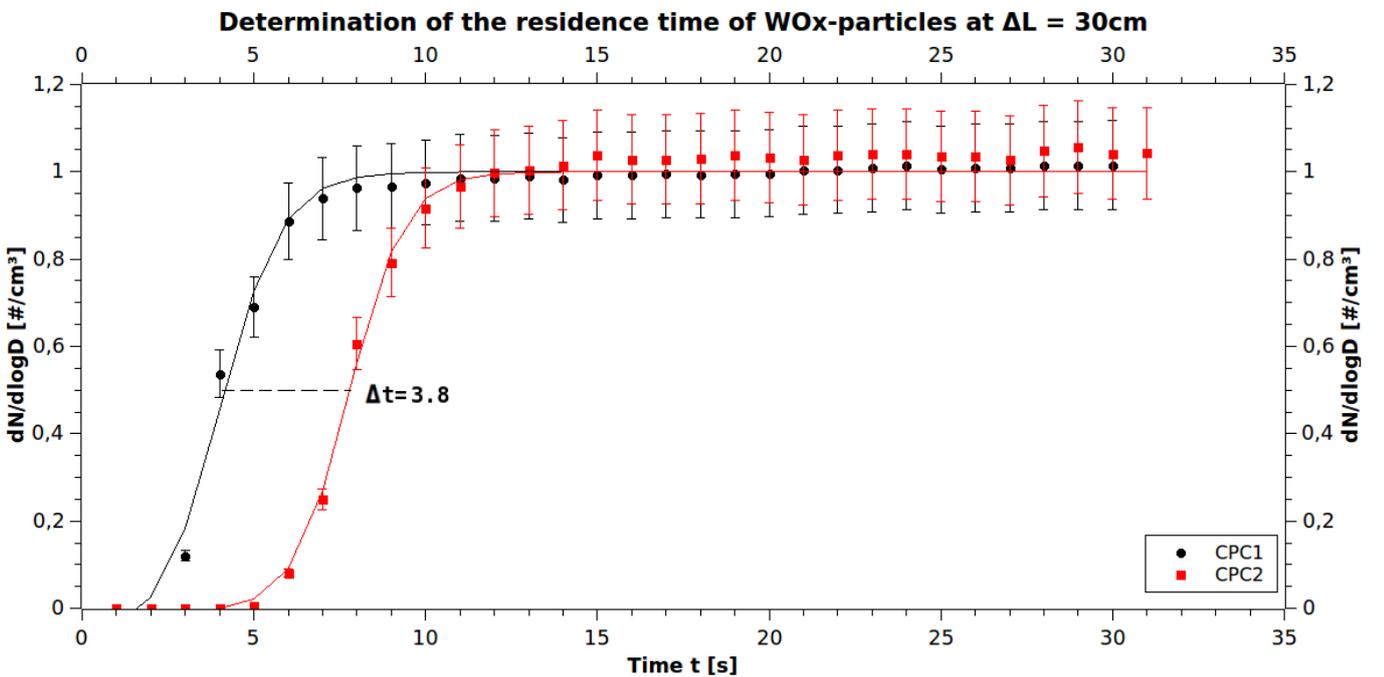
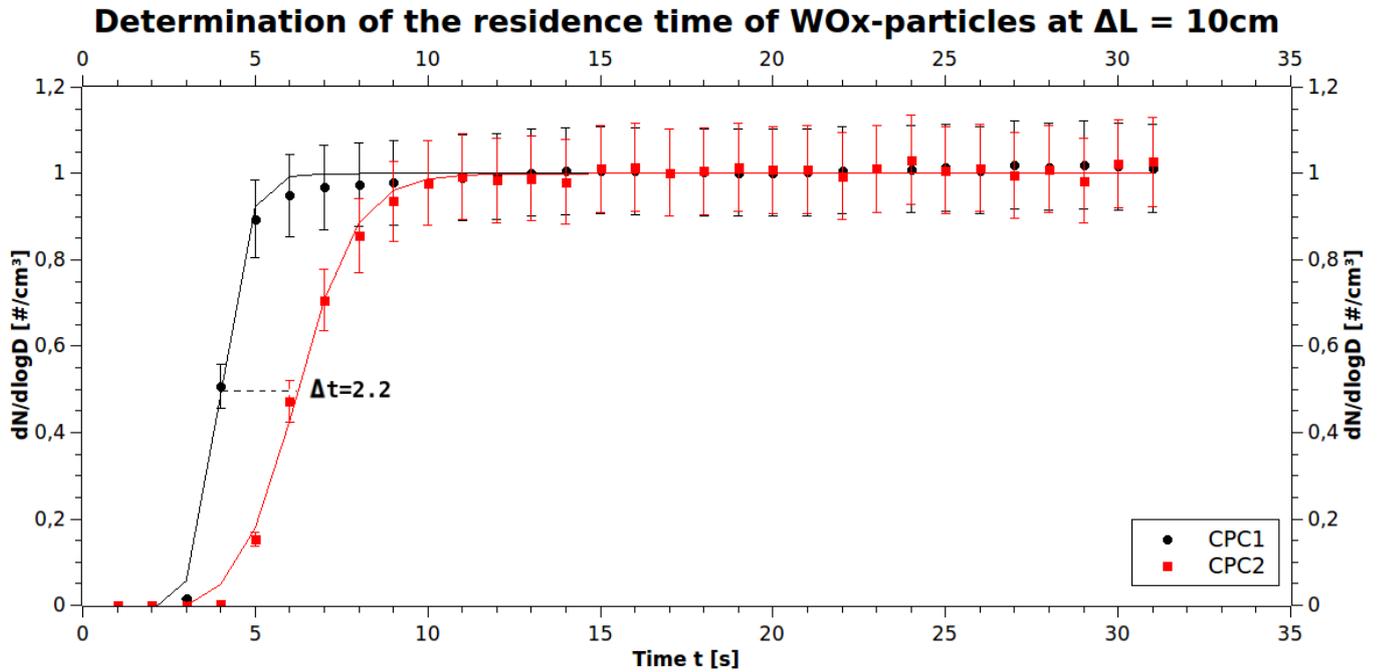


Abbildung 4.10: Die Ermittlung der Verweildauer der WO_x-Partikel in der Flow-Tube bei Weglängen von 10cm und 30cm.

4.2.3 Ermittlung des Konzentrationsspektrums der biogenen Sekundäraerosole

Bei der Flussrate von 10lpm, daher im laminaren Strömungsbereich, wird versucht durch den Versuchsaufbau aus Abbildung 4.11 eine genügend hohe Konzentration an biogenen Sekundäraerosolen im Größenbereich von 1nm bis 30nm zu erzeugen, um des Weiteren die CPCs charakterisieren zu können.

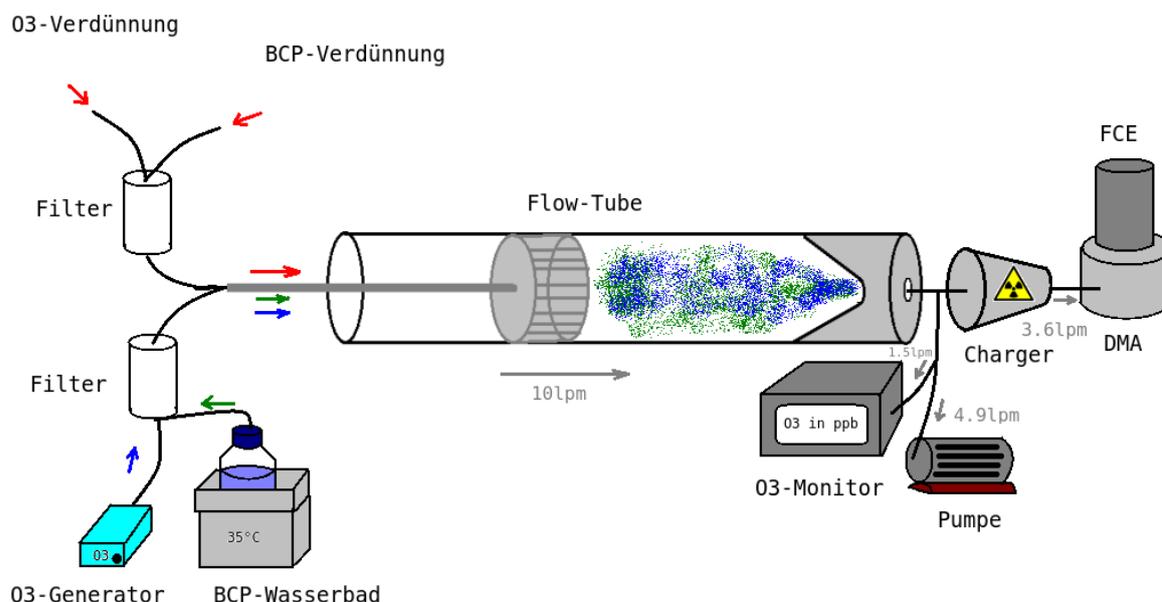


Abbildung 4.11: Der schematische Versuchsaufbau zur Charakterisierung der Flow-Tube: Die roten Pfeile zeigen die Richtungen der Verdünnungsflüsse, der blaue die des Ozonflusses, der grüne die des BCP-Flusses. Die grauen Pfeile zeigen die Flussraten durch die Flow-Tube, zum DMA, zum Ozon-Monitor sowie zur Pumpe. Die Oxidationszeit von Ozon und BCP kann in der Flow-Tube durch den beweglichen Teflonaufsatz variiert werden. Aus der Flow-Tube fließen biogene Sekundäraerosole. Der FCE misst das Konzentrationsspektrum der Partikel aus der Flow-Tube.

Ein Ozon-Generator oder eine UV-Lampe generiert das nötige Ozon, durch welches flüchtige organische Verbindungen (VOC) in der Flow-Tube oxidiert werden. Es werden jeweils der Ozon-Generator und die UV-Lampe zur Generierung des Ozons verwendet. Als VOC-Quelle dient ein Fläschchen ätherisches Öl, welches Beta-Caryophyllene (BCP - $C_{15}H_{24}$) enthält. BCP gehört neben Alpha-Caryophyllene zur Gruppe der Sesquiterpene, die in ätherischen Ölen enthalten sind. BCP ist bicyclisch gebaut und ist unter anderem in Basilikum, Rosmarin, Zimt, Mais, Oregano, Kümmel und Pfeffer enthalten. Aufgrund des sehr geringen Vorkommens in der Atmosphäre, spielt BCP bei den Nukleations- und Wolkenbildungsprozessen eine geringere Rolle als das Alpha-Pinen. Da bereits geringe Mengen an BCP durch Ozon oxidiert werden und es damit leichter ist Partikel im sub-3nm Bereich zu erzeugen als etwa mit Alpha-Pinen, wird BCP verwendet. Die Strukturformel ist in Abbildung 4.12 ersichtlich.

Über dem Fläschchen mit BCP wird getrocknete Luft durch Teflonschläuche geleitet, um die flüchtigen organischen Verbindungen in die Flow-Tube befördern zu können. Wichtig ist hierbei die Verwendung von Teflon- anstatt etwa von Plastikschräuchen, um Verluste des VOCs gering zu halten. Das Fläschchen befindet sich in einem Wasserbad bei einer konstanten Temperatur von 35°C. Durch die konstante Temperatur und den konstanten Fluss entsteht ein Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und gasförmiger Phase und damit eine konstante VOC Konzentration im Zufluss zur Flow-Tube. Eine Erhöhung der Temperatur sorgt für einen höheren Sättigungsdampfdruck und damit eine höhere Konzentration.

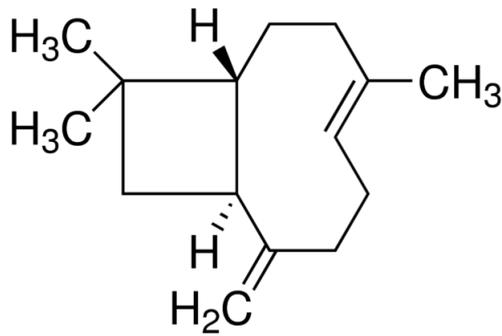


Abbildung 4.12: Die Strukturformel von Beta-Caroyphyllene (*sigmaaldrich*)

Der Ozon- sowie BCP-Verdünnungsfluss werden über geeignete Ventile eingestellt. Durch die Ventile wird getrocknete sowie partikelfreie Luft geleitet. Ein Ozonmonitor misst während der Aufnahme des Größenspektrums die Ozonkonzentration, die aus der Flow-Tube kommt. Der Ozongehalt sollte im Idealfall etwa 100ppb nicht überschreiten, da dieser möglichst der atmosphärischen Relevanz entsprechen soll. Zudem ist das Ozon äußerst aggressiv. So werden etwa am Dichtungsring der Flow-Tube bereits nach einigen Messungen mit hohen Ozon-Konzentrationen Abnutzungen sichtbar. Die Konzentrationen lassen sich sehr schwer einstellen. Bei der UV-Lampe wird Ozon mittels einer ultravioletten Bestrahlung aus Sauerstoff produziert. Die Stärke der UV-Bestrahlung wird über eine Abschirmung auf einem beweglichen Aufsatz geregelt. Wie stark die Bestrahlung und damit die Ozonkonzentration tatsächlich ist, lässt sich schwer bestimmen. Beim Ozon-Generator ist das Problem ähnlich. Dabei wird durch hohe Hochspannung Sauerstoff elektrisch geladen, wodurch stark konzentriertes Ozon entsteht. Die Regelung der Hochspannung am Ozon-Generator ist sehr ungenau.

Eine Bestimmung der BCP-Konzentration in der Flow-Tube ist im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich. Ein Proton-Transfer-Reaktions Massenspektrometer (PTR-MS) könnte die Konzentration der VOC-Verbindungen messen. Eine nach der Flow-Tube angebrachte Pumpe saugt den überschüssigen Fluss der 10lpm, da das Auflösungsvermögen des DMAs bei einem Fluss über 3.6lpm vermindert wird.

Bei diesem Versuchsaufbau wird der DMA von *Tapcon&Analysesysteme* verwendet. Dieser wird mit einem Aerosolfluss von 3.6lpm und einer Sheath-Air von 25lpm betrieben. Für diesen Versuch wird nicht der Grimm DMA verwendet, da der DMA von *Tapcon&Analysesysteme* eine höhere Transmission aufweist als der DMA von Grimm. Die Auflösung ist zwar schlechter, allerdings ist eine höhere Transmission der Partikel durch den DMA für dieses Experiment wichtig. Beim Grimm DMA kam es bei ersten Messversuchen zu sehr großen Partikelverlusten, so dass vom FCE kaum Partikel detektiert werden.

Die Konzentrationsspektren der Sekundäraerosole, die aus Oxidationsprodukten von BCP entstanden sind, werden bei fünf verschiedenen Einstellungen mit unterschiedlichen Ozon zu BCP Verhältnissen aufgenommen. Zudem wird bei den jeweiligen Flusseinstellungen durch die bewegliche Edelstahlröhre mit dem Teflonaufsatz die Weglänge ΔL und damit die Verweil- und Reaktionszeit der Aerosole variiert. Dabei werden Weglängen von 2cm, 10cm, 20cm, 30cm und 40cm analysiert. In Tabelle 4.2 sind die Einstellungen der Flüsse aufgelistet. Die Grafiken 4.13, 4.14 und 4.15 zeigen die Größenverteilungsspektren bei variierenden Weglängen und Flusseinstellungen. Die Diffusionsverluste, die in den Verbindungen zwischen Flow-Tube und FCE zustande kommen, sind sehr gering, daher sind sie vernachlässigbar.

Je länger die Weglänge in der Flow-Tube ist, desto länger dauert der Prozess in der Flow-Tube, bei dem zunächst durch chemische Reaktion Oxidationsprodukte entstehen, die dann weiters durch Koagulation anwachsen. Daher können Aerosole mit größeren Durchmessern entstehen. Bei allen

Setting	O ₃ [lpm]	BCP [lpm]	O ₃ -Dill. [lpm]	BCP-Dill. [lpm]
1	1.5	2.2	2.6	3.7
2	1.5	2.5	1.5	4.5
3	1.5	1.5	3.5	3.5
4	1.5	0.5	6.5	1.5
5	1.5	1.5	0.5	6.5

Tabelle 4.2: Fünf Einstellungen der Ozon-, BCP- und Verdünnungsflüsse

Spektren ist dabei sichtbar, dass bei Weglängen von 20cm, 30cm und 40cm die Partikelkonzentration im Größenbereich zwischen 10nm und 30nm besonders hoch ist. Die Partikelkonzentration im sub-10nm Bereich hingegen ist deutlich geringer, da die kleineren Partikel in der Flow-Tube aufgrund der längeren Verweildauer koagulieren und damit aus den unteren Größenklassen verloren gehen.

Bei kleinen Weglängen von etwa 2cm und 10cm ist die Verweildauer sehr kurz, daher haben die Partikel sehr viel weniger Zeit anzuwachsen, daher entstehen mehr Partikel mit kleinerem Durchmesser. So wird vermutet, dass die Partikel bereits während oder nach der chemischen Reaktion, noch vor der tatsächlichen Koagulation mit anderen Partikeln, die Flow-Tube verlassen. Damit ist die Partikelkonzentration im Bereich zwischen 10nm und 30nm niedriger als dies bei längeren Weglängen der Fall war. So ist die Partikelkonzentration im sub-3nm Bereich, der für die weiteren Messungen relevant ist, höher.

Besonders eigenartig ist, dass bei jeder Einstellung im sub-2nm Bereich ein deutlich ausgeprägtes Maximum zu sehen ist. Dieses ist umso höher, je geringer die Weglänge in der Flow-Tube ist. Vermutlich könnte es sich hierbei um Chargerionen handeln, wobei die kleineren Partikel vermutlich an diesen haften und dabei das Spektrum im sub-2nm Bereich verfälschen.

Für die weitere Charakterisierung der CPCs mit BCP wird die Einstellung 2 gewählt bei einer Weglänge von 10cm und 2cm, da bei diesen Einstellungen die Konzentrationen der Partikel im Bereich von 1nm bis 20nm über $10^3 \text{Partikel/cm}^3$ beträgt und damit ausreichend Partikel für die weiteren Charakterisierungsexperimente produziert werden. Bei der Charakterisierung der CPCs muss berücksichtigt werden, dass die FCEs ab einer Konzentration von $10^3 \text{Partikel/cm}^3$ einen weitaus größeren Messfehler aufweisen. Besonders schwierig erweist sich die Produktion von Partikeln im sub-3nm Bereich, da die Größenverteilungsspektren im Bereich zwischen etwa 3.5nm und 2nm ein Minimum ausweisen. Entscheidend für die weiteren Messungen ist allerdings genau dieser Bereich des Größenverteilungsspektrums.

Um des weiteren den Versuchsaufbau zu optimieren wird der Ozon-Generator gegen eine UV-Lampe getauscht, da vermutet wird, dass im Ozon-Generator NO_x-Partikel entstehen und das Größenverteilungsspektrum verfälschen könnten. Zudem ereignen sich bei der Beobachtung der Ozonkonzentrationen in den Grafiken paradoxe Drifts. Der Ozon-Generator funktioniert mit einer Corona-Discharge, bei dem in einem kleinen Plasma aus Sauerstoffmolekülen Ozonmoleküle entstehen. In diesem Plasma findet allerdings noch mehr Chemie statt, die in dieser Arbeit nicht quantifizierbar ist, die aber offensichtlich einen Einfluss hat. Wie aus den Grafiken ersichtlich ist, steigt der Ozongehalt mit zunehmender Reaktionszeit in der Flow-Tube. Dieser Drift ist äußerst paradox, da dieser konstant bleiben sollte. Beim Spektrum der Einstellung 5 sinkt der Ozongehalt, so dass es schließlich kaum zu Reaktionen in der Flow-Tube kommt und das Größenverteilungsspektrum bei Weglängen von 30cm und 40cm stark abfällt.

In Abbildung 4.16 werden die Spektren bei Einstellung 2 und den beiden Weglängen von 2cm und 10cm bei der Verwendung des Ozon-Generators sowie der UV-Lampe verglichen. Bei Betrachtung des sub-2nm Bereichs könnte das Phänomen mit den vermuteten Chargerionen aufgehoben werden, da der Peak bei der gleichen Flusseinstellung und gleichen Weglänge in der Flow-Tube bei Verwendung der UV-Lampe nicht mehr sichtbar ist, obwohl die Partikel nach der Flow-Tube immer

noch den Charger passieren. Daher könnte es sich tatsächlich um Aerosole handeln. Allerdings ist dieses Phänomen noch nicht ganz verstanden. Deutlich sichtbar ist, dass bei der Verwendung des Ozon-Generators der Ozongehalt weiterhin bei längerer Reaktionszeit ansteigt. Nach einer Lüftung der Flow-Tube und anschließenden Verwendung der UV-Lampe zeigt sich, dass der Ozongehalt schließlich konstant bleibt.

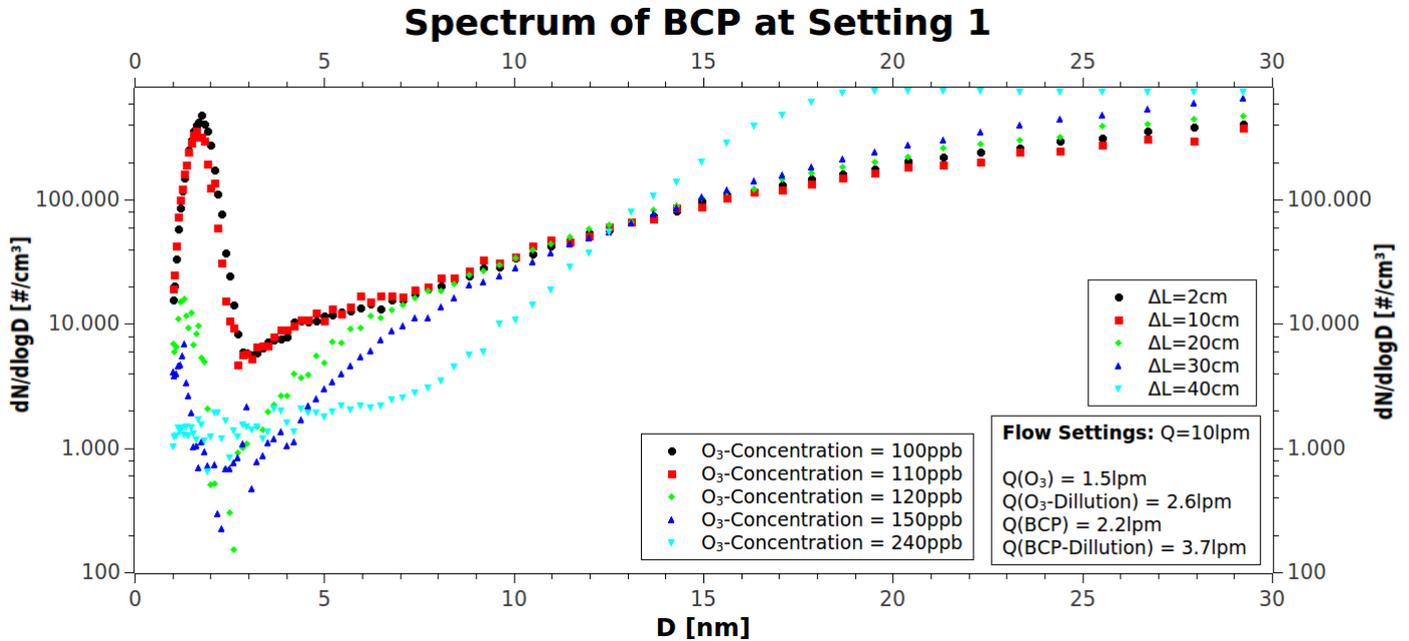


Abbildung 4.13: Die Größenverteilungsspektren von BCP gemessen bei der Flusseinstellung 1. Aufgetragen ist die Größenverteilung auf einer logarithmischen Skala gegen den Partikeldurchmesser. Es zeigt sich: Je länger die Weglänge in der Flow-Tube ist, desto länger ist die Oxidationszeit, daher können Aerosole mit größeren Durchmessern entstehen. Der Ozongehalt wird am Ende der Messung vom Ozon-Monitor abgelesen.

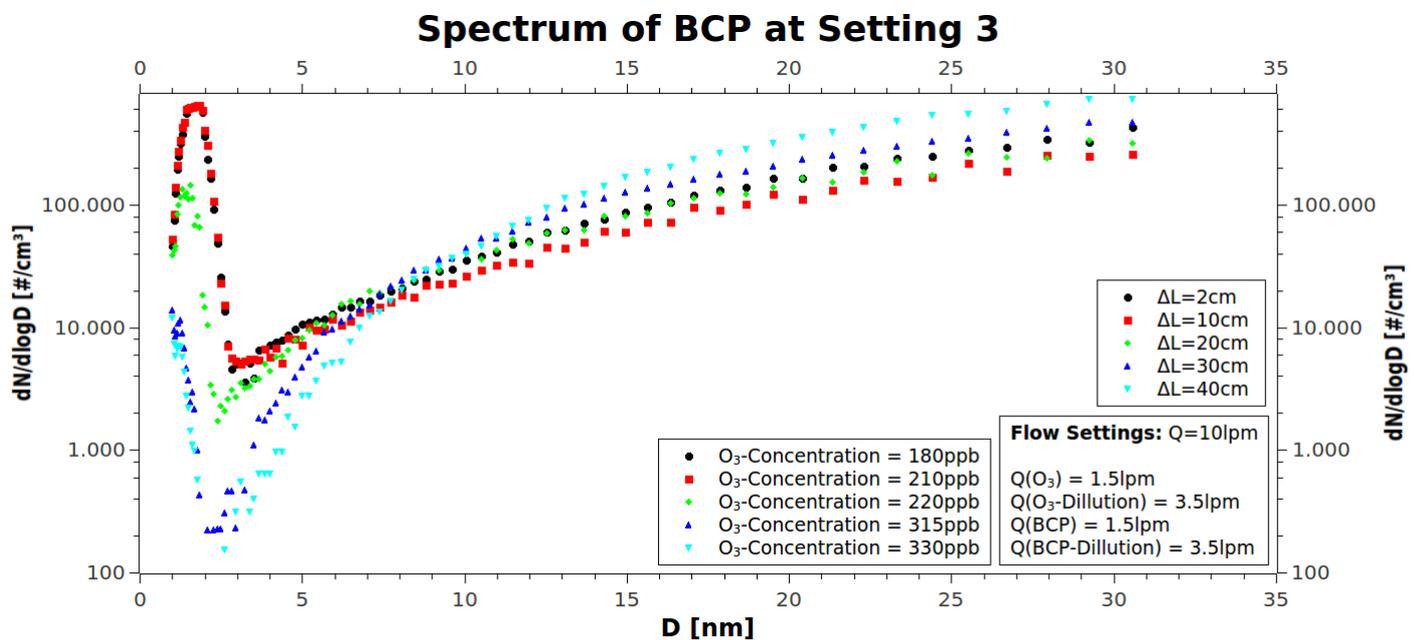
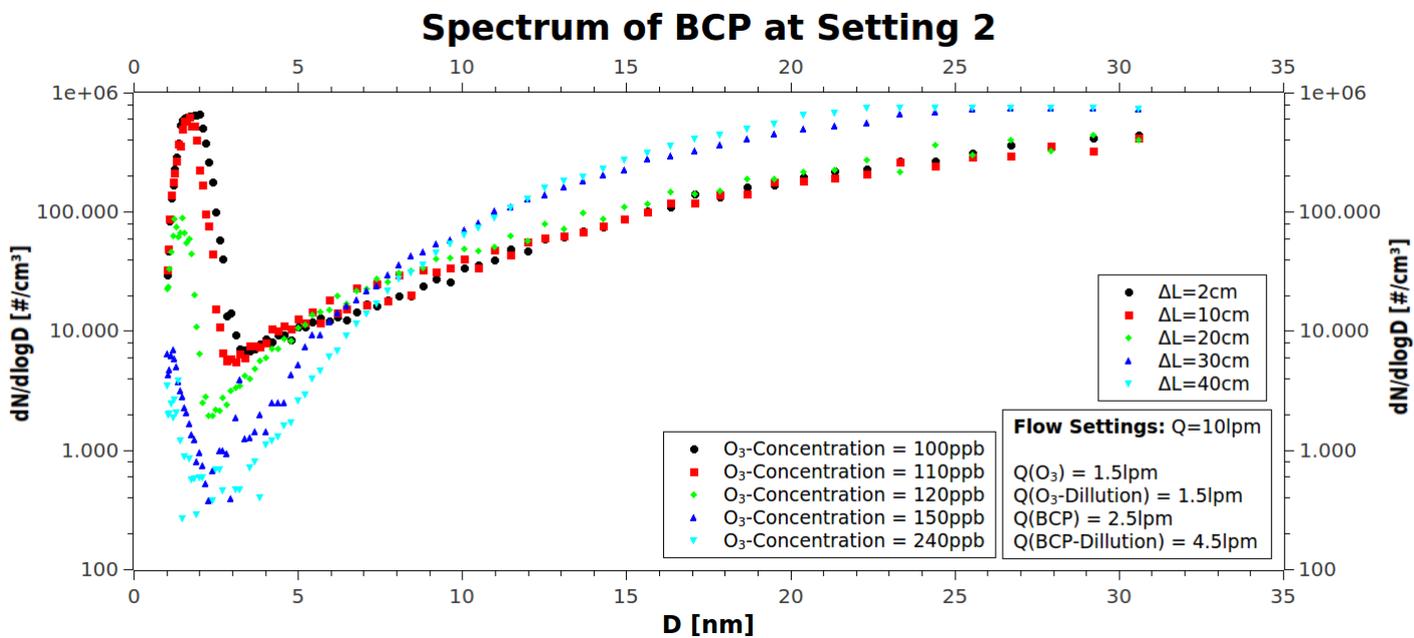


Abbildung 4.14: Die Größenverteilungsspektren von BCP gemessen bei verschiedenen Ozon zu BCP Verhältnissen.

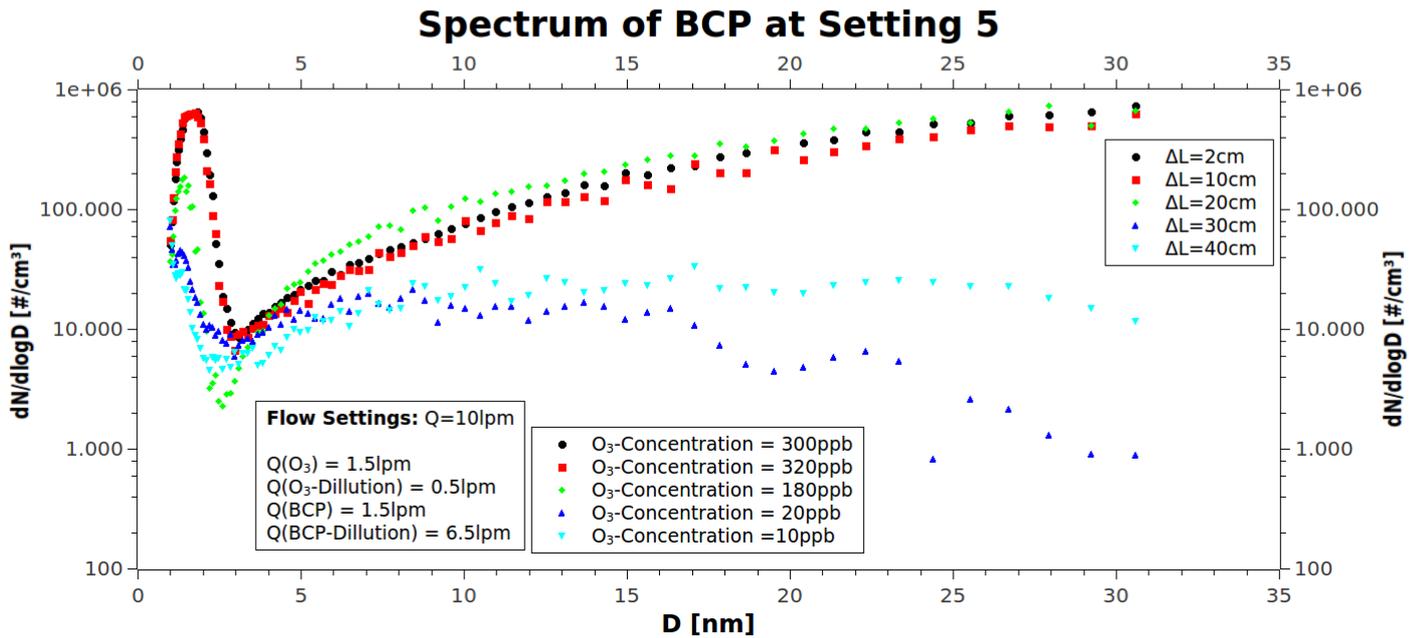
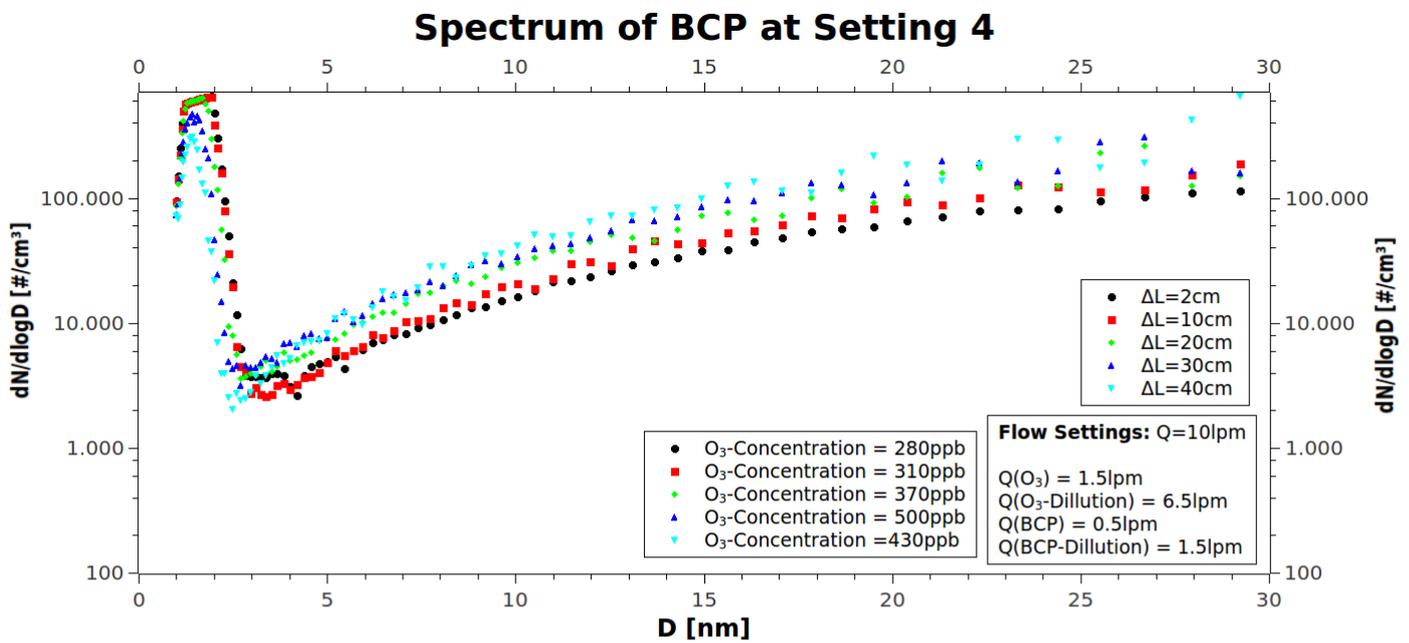


Abbildung 4.15: Die Größenverteilungsspektren von BCP gemessen bei den Flusseinstellungen 4 und 5.

Spectrum of BCP at Setting 2

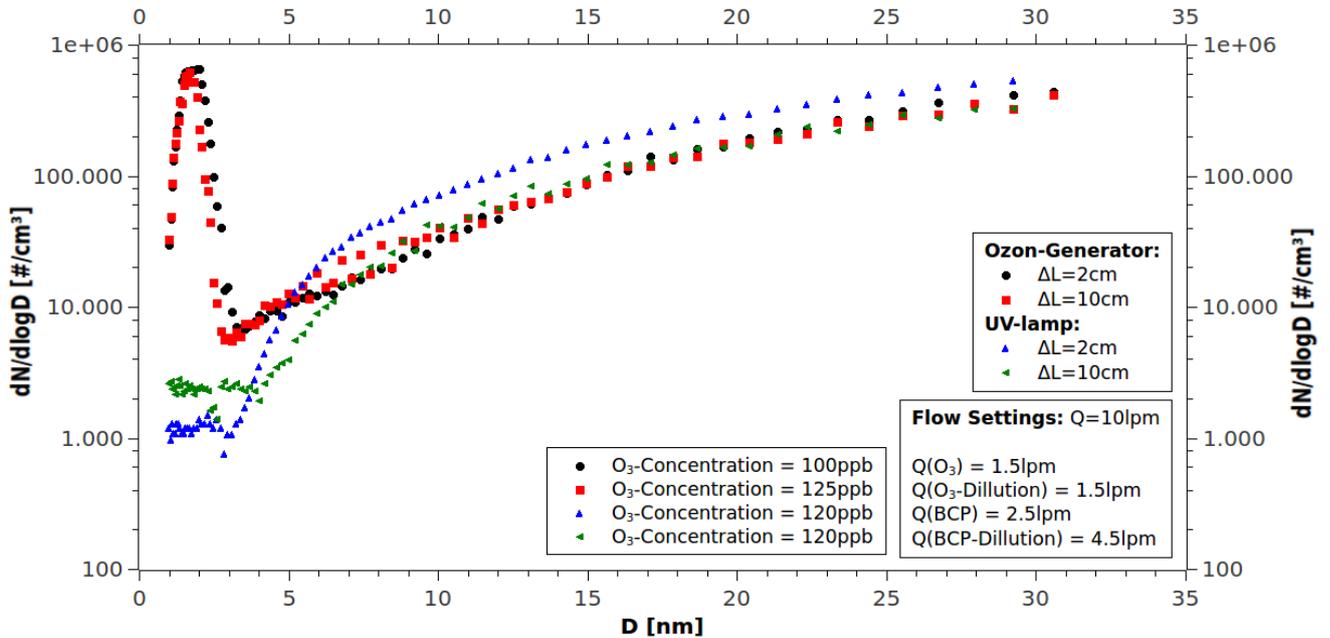


Abbildung 4.16: Die optimalste Einstellung: Die Größenverteilungsspektren von BCP gemessen bei Einstellung 2 und der Weglänge von 2cm und 10cm: Aufgetragen ist die Konzentration auf einer logarithmischen Skala gegen den Partikeldurchmesser. Verglichen werden hierbei der Ozon-Generator sowie die UV-Lampe. Die Messungen werden bei einer Ozon-Konzentration von etwa 120ppb durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Konzentration der Partikel im sub5nm-Bereich niedriger ist bei der Verwendung einer UV-Lampe. Ein Verdacht ist, dass im Ozon-Generator NO_x Partikel entstehen, welche das Spektrum verfälschen. Zudem sind im sub2nm-Bereich vermehrt Partikel sichtbar, deren Ursprung unklar ist. Bei Betrachtung des Ozongehalts zeigt sich, dass bei der Verwendung einer UV-Lampe dieser konstant bleibt. Bei der Verwendung eines Ozon-Generators lässt sich erneut das Phänomen des ansteigenden Ozongehalts beobachten. Ebenso steigt im sub-5nm Bereich die Partikelkonzentration, vermutlich wegen der erzeugten NO_x Partikel.

4.3 Charakterisierung der Kondensationspartikelzähler und der Particle Size Magnifier

Charakterisiert werden die fünf Butanol-CPCs (TSI3776), ein Nanobasierter Wasser-CPC (TSI3788), sowie zwei PSMs (Airmodus10) des DMA-Trains. Zur Charakterisierung wird die Zähleffizienz für verschiedene Partikeldurchmesser bestimmt (Stolzenburg und McMurry, 1991; Liu und Kim, 1997). Polydisperse Aerosole werden aus einer Aerosolquelle erzeugt. Anschließend werden diese durch einen Charger geleitet, der die Aerosole auflädt. Dann passieren sie einen DMA, der bei einer gewissen Spannung nur eine ausgewählte Partikelgröße durchlässt. Die monodispersen Aerosole werden anschließend dem CPC zugeführt. Die Größe der Aerosole wird durch die mit dem DMA verbundenen Parameter bestimmt (Knutson und Whitby, 1975). Die Konzentration wird neben dem CPC ebenso mit einem Faradaycupelktrometer (FCE) (Liu et al, 1974) gemessen. Dieser misst geladene Partikel unabhängig von ihrer Größe. Die Daten des FCE werden vor jeder Messung auf ein Hintergrundrauschen korrigiert. Der allgemeine Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Dabei sollten beim tatsächlichen Versuchsaufbau jegliche Kurven bei den Verbindungen vermieden werden, um Diffusionsverluste so gering wie möglich zu halten (Wang et al, 2002). Ebenso sollten die Limits der Instrumente nicht überschritten werden. Der FCE misst bis zu einer Konzentration von $6 \cdot 10^4 \text{ Partikel/cm}^3$. Beim CPC sollte die Konzentration nicht höher als $10^5 \text{ Partikel/cm}^3$ betragen.

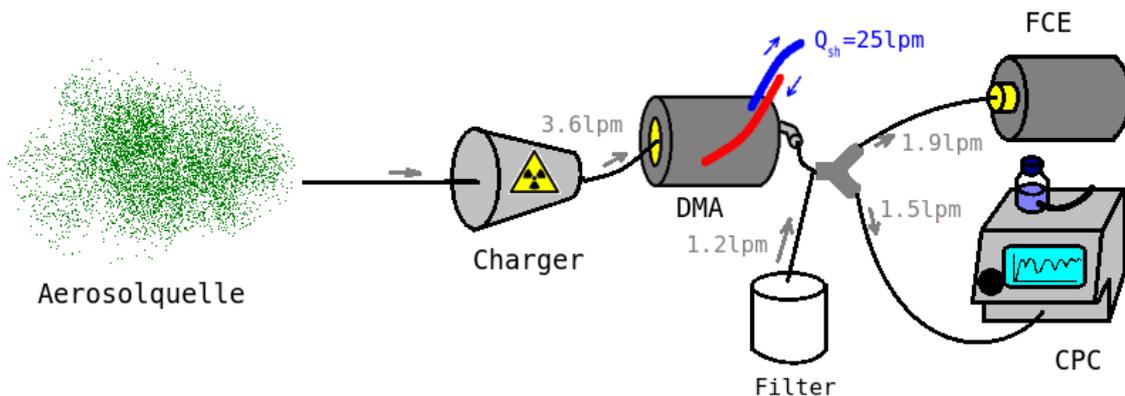


Abbildung 4.17: Der allgemeine Versuchsaufbau zur Charakterisierung der CPCs: Die grauen Pfeile zeigen die Richtung des Flusses an; die angeschriebenen Werte geben die Flüsse zum DMA, FCE sowie CPC an. Die blauen Pfeile geben die Richtung der Sheath-Air des DMAs an. Polydisperse Aerosole werden im Charger ionisiert und vom DMA größenselektiert. Anschließend wird der Fluss auf den CPC und das FCE gleichmäßig aufgeteilt.

Zu beachten sind die Flussraten der Messinstrumente. Da Aerosolflüsse von 1.9 lpm und 1.5 lpm für FCE und CPC benötigt werden, muss ein Filter angehängt werden. Mit diesem können die Instrumente die zusätzlichen 1.2 lpm ziehen, da den DMA nur 2.2 lpm an Aerosolfluss passieren. Die gleichmäßige Aufspaltung des Aerosolflusses ist dabei von großer Bedeutung. Dabei werden zwei Variationen ausprobiert - ein Flow-Splitter und ein Y-Stück aus Edelstahl. Beide Splitter haben einen Eingang und mehrere Ausgänge. Bei diesem System entspricht der Gesamtfluss am Eingang der Summe der Teilflüsse. Die Symmetrien sollten den Fluss in genau zwei Hälften teilen, sodass exakt die gleiche Konzentration an den Ausgängen vorliegt. Um die Symmetrie des Flusses zu überprüfen werden die Ausgänge an den Splittern getauscht und die Messung wiederholt. Anschließend wird der Mittelwert der beiden Ergebnisse bestimmt. Ebenso wird eine kritische Düse getestet, die nur eine begrenzte Flussrate durchlässt, sowie der Einfluss von Kurven in den Verbindungsstücken auf den Cut-Off Durchmesser. Grafik 4.18 zeigt die Unterschiede der Methoden. Für diese Messungen wird eine CPC-PSM Kombination verwendet. Dazu wird CPC4 an PSM1

angeschlossen. Die Temperatureinstellungen am CPC4 betragen 39°C am Saturator, 10°C am Kondenser und 32°C an den Optics. Die Temperatureinstellungen am PSM1 betragen 80°C am Saturator, 5°C an der Growth-Tube und 40°C am Inlet. Als Partikelmaterial werden die Oxidationsprodukte von BCP verwendet.

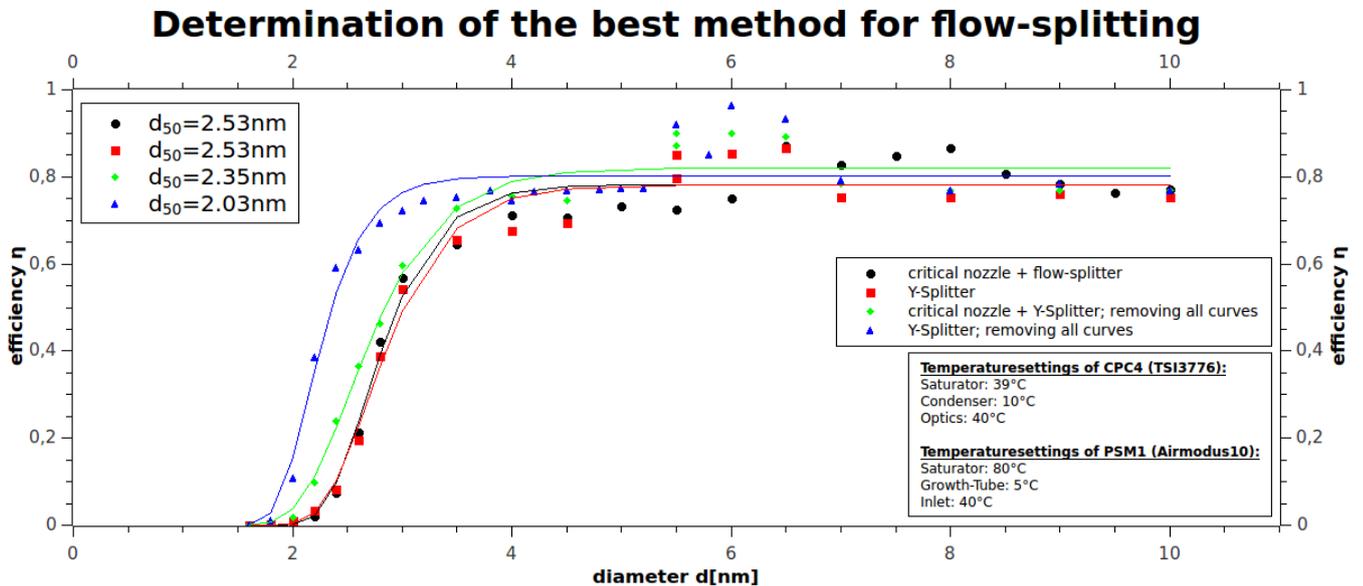


Abbildung 4.18: Die Bestimmung des Cut-Off Durchmessers der CPC4-PSM1 Kombination bei der Benutzung von BCP. Jede angewandte Methode teilt den Aerosolfluss in zwei Hälften. Ziel ist es aber die bestmögliche Methode herauszufinden, bei der der Cut-Off Durchmesser am niedrigsten ist. Zusätzlich wird die Auswirkung von Kurven im Versuchsaufbau auf den Cut-Off Durchmesser untersucht.

Diese Messungen wurden allerdings durchgeführt, noch bevor die Flow-Tube aus Glas angefertigt wurde. Die Flow-Tube war hierbei um einiges kleiner und aus Aluminium. Da der Gesamtfluss durch die Flow-Tube etwa 17lpm betrug, kam es in dieser zu Turbulenzen. Zudem wurde die Chemie der Aerosole durch die Aluminiumwände stark beeinflusst - wie genau, lässt sich allerdings nicht im Ausmaß dieser Arbeit bestimmen, allerdings könnte dies für die Ausreißer verantwortlich sein. Auf eine Fehlerrechnung wird daher verzichtet, da die Ergebnisse bloß die Unterschiede der Methoden zeigen sollen. Dabei wird die Methode gewählt, bei der der ermittelte Cut-Off Durchmesser am niedrigsten ist.

In Grafik 4.18 ist sichtbar, dass der Flow-Splitter mit einer kritischen Düse kombiniert die schlechteste Variante darstellt. Der Cut-Off Durchmesser lässt sich verringern, wenn jegliche Kurven aus dem Versuchsaufbau vermieden werden, so dass die Diffusionsverluste in den Verbindungsstücken minimiert werden. In den Verbindungsstücken gehen bei Kurven kleine Partikel im relevanten Bereich von 1nm bis 3nm verloren. Daher ist es ebenso wichtig, dass der Versuchsaufbau symmetrisch ist, damit gewährleistet werden kann, dass zum CPC und zum FCE gleich viele Partikel gelangen. Die beste Variante zur Aerosolaufteilung ist ein Y-Splitter. Um die Symmetrie des Flusses zu überprüfen werden die Ausgänge am Y-Stück getauscht und die Messung wiederholt. Anschließend wird der Mittelwert der beiden Ergebnisse bestimmt. Grafik 4.19 zeigt den Unterschied bei einer Vertauschung der Ausgänge. Auch hier handelt es sich nicht um eine Präzisionsmessung. Es soll lediglich der Unterschied bei der Vertauschung der Ausgänge am Y-Splitter veranschaulicht werden. Daher wird auf eine Fehlerrechnung verzichtet. Bei der Bildung des Mittelwerts kann gewährleistet werden, dass der Fluss wirklich symmetrisch aufgeteilt wird.

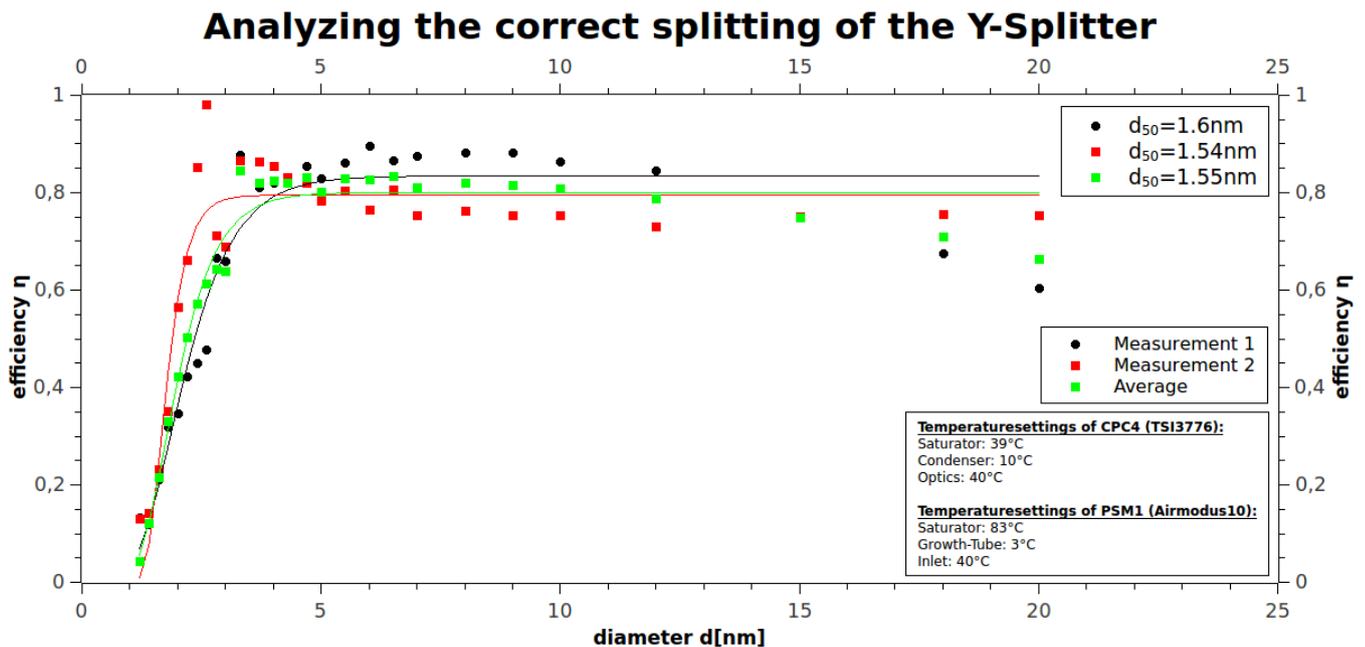


Abbildung 4.19: Zur möglichst exakten Aufteilung des Aerosolflusses wird die Messung mit der CPC4-PSM1 Kombination und dem Y-Splitter wiederholt und die beiden Ausgänge am Splitter vertauscht. Anschließend wird der Mittelwert der Messungen gebildet. Aus der Grafik ist deutlich sichtbar, welchen Einfluss die Vertauschung der Ausgänge auf die Kennlinie hat. Der Cut-Off Durchmesser ergibt sich aus dem Fit; daher entspricht dieser nicht unbedingt dem Mittelwert der Cut-Off Durchmesser der Einzelmessungen.

Neben den organischen Nanoteilchen aus der Flowtube werden für die weitere Charakterisierung der Messinstrumente anorganische Silberteilchen verwendet. Die Silberaerosole werden in einem Silberofen generiert. Der DMA, der zur Charakterisierung verwendet wird, ist von *Tapcon&Analyse-systems*, da dieser im Vergleich zum Grimm DMA eine höhere Transmission und damit eine bessere Statistik hat. Diese ist wegen der organischen Partikel sehr entscheidend, da es im Grimm DMA zu großen Partikelverlusten kommt. Der Grimm DMA hat allerdings eine höhere Auflösung. Vermutlich ist dies nur eine Konsequenz der Betriebsbedingung.

Beim DMA ist auf den Aerosolfluss zu achten, da bei einem zu großen Fluss das Auflösungsvermögen des DMAs reduziert werden würde. Ebenso ist darauf zu achten, dass der Gesamtfluss im Versuchsaufbau, der durch die Verbindungen aus Abbildung 4.17 geht, als Summe der Ansaugraten der einzelnen Messgeräte resultiert. Der CPC hat eine Ansaugrate von 1.5lpm, der FCE 1.9lpm und das PSM 2.5lpm. Sollte die Gesamtansaugrate der Messgeräte hinter dem DMA zu gering sein, wird die Messung sehr fehlerhaft sein. Aus Abbildung 4.17 ist ersichtlich, dass hinter dem DMA eine Ansaugrate von 3.4lpm benötigt wird - welche aus der Summe der Ansaugrate des CPCs und des FCEs resultiert. Da die Flow-Unit des DMAs womöglich ein Leck hat, hat dieser keine komplett symmetrischen Flussbedingungen. Daher gibt dieser nur 2.2lpm statt 3.6lpm ab. Für eine CPC Charakterisierung ist dies von keiner Relevanz, da es nur auf die vom DMA selektierte Partikelgröße ankommt. Allerdings muss wegen des geringen aus dem DMA kommenden Flusses von 2.2lpm zusätzlich ein HEPA-Filter mit angehängtem Diffusionstrockner angebracht werden, durch welchen die Messgeräte hinter dem DMA zusätzlich Luft ansaugen können. Die Kombination aus HEPA-Filter und Diffusionstrockner trocknet und filtert die Raumluft.

Die Kennlinie der CPCs sowie der daraus resultierende Cut-Off Durchmesser werden bei der Verwendung von anorganischem und organischem Partikelmaterial bestimmt. Die Effizienz wird als Verhältnis des Outputs des CPCs und des Outputs des FCEs bestimmt (Stolzenburg und McMurry, 1991). Die Messung wird doppelt durchgeführt, wobei die Ausgänge am Y-Stück, welches den

Aerosolfluss in zwei Hälften spalten soll, getauscht werden. Anschließend werden die Anzahlkonzentrationen aus dem Mittelwert der beiden Messungen ermittelt.

Da das FCE den Strom [fA] misst, wird die Anzahlkonzentration C der Aerosole über folgende Gleichung berechnet:

$$C = \frac{I}{e_0 \cdot Q}$$

I ist das Signal in [fA], e_0 die Elementarladung und Q die Flussrate des FCEs. Die Effizienz wird gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen und mittels einer vier-Parameter Exponentialfunktion (Sigmoid-Funktion) von Wiedensohler et al 1997 gefittet:

$$\eta = A - B \cdot \left(1 + \exp\left(\frac{d_p - d_1}{d_2}\right) \right)^{-1} \quad (4.4)$$

Für $d_p \geq d_0$ und $\eta = 0$ für $d_p < d_0$, wobei

$$d_0 = d_2 \cdot \ln\left(\frac{B}{A-1}\right) + d_1$$

Der Cut-Off-Durchmesser d_{50} ist der Durchmesser bei dem 50% der Partikel detektiert werden können. Bei diesem Durchmesser erreicht die Effizienz die Hälfte des maximalen Werts. Die Effizienz wird beim Butanol-CPC (TSI3776) bei zwei Einstellungen der Saturator-, Condenser- und Optics-Temperatur untersucht. Bei den typischen Einstellungen betragen die Temperaturen am Saturator, Condenser und den Optics $39^\circ C$, $10^\circ C$ und $40^\circ C$. Ebenso werden neue Temperatureinstellungen an den Butanol-CPCs getestet. Bei der neuen Einstellung wird diese jeweils um $8^\circ C$ erniedrigt, da vermutet wird, dass der Cut-Off Durchmesser von den Temperaturen am Saturator, Condenser und den Optics abhängig ist und somit beeinflusst werden könnte. Ziel dabei ist es diesen zu verringern (Winkler et al, 2013). Beim WCPC lässt sich am Saturator, am Condenser und an den Optics keine Variation der Temperatur durchführen.

Ebenso werden die Temperaturen am Saturator, an der Growth-Tube sowie am Inlet der PSMs variiert. Dabei werden die Einstellungen überprüft, die während der CLOUD-Kampagne verwendet wurden, damit die Größenverteilungen richtig bestimmt werden können. Da organische Aerosole das Thema der CLOUD-Kampagne waren, werden für die Charakterisierungen ebenso diese in Form von BCP Oxidationsprodukten verwendet.

4.3.1 Charakterisierung der Kondensationspartikelzähler mit Beta-Caryophyllene

Bei der Bestimmung der Kennlinie mithilfe von organischem Partikelmaterial wird der Versuchsaufbau aus Abbildung 4.20 verwendet. Die bereits vorher beschriebene Vorgangsweise zur Erzeugung von sekundären BCP-Aerosolen wird angewandt. Die Flussrate durch die Flow-Tube beträgt 10lpm - bei einer Reynolds-Zahl von 244 wird von laminaren Verhältnissen ausgegangen. Die bereits ermittelte Einstellung des Ozon zu BCP Verhältnisses aus Abbildung 4.16 wird übernommen.

Die Grafiken 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 und 4.26 zeigen die Kennlinien der zwei CPC Modelle. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Messfehlern des CPCs und des FCEs. Der CPC weist einen relativen Fehler von 10% auf, das FCE einen von 5%. Mittels Gausscher Fehlerfortpflanzung ergibt sich der absolute Fehler für die Effizienz. Die Diffusionsverluste können vernachlässigt werden, da beim Versuchsaufbau geachtet wurde, dass die Verbindung zwischen DMA und CPC sowie DMA und FCE die selbe Länge hat.

Die Grafiken zeigen, dass der Cut-Off Durchmesser bei den neuen Einstellungen am Butanol-CPC (TSI3776) mit den Temperaturen am Saturator, Condenser und den Optics von $31^\circ C$, $2^\circ C$ und $32^\circ C$ niedriger ist als bei den üblichen Einstellungen von $39^\circ C$, $10^\circ C$ und $40^\circ C$. Die Steigung der Kennlinien variiert mit der Temperatur ebenso. So ist die Kennlinie, die bei den üblichen Temperatureinstellungen ermittelt wurde, durchaus steiler als die, die bei den neuen Einstellungen ermittelt wurde. Abbildung 4.21 zeigt wohl die präziseste Messung: Bei dieser Messreihe konnte

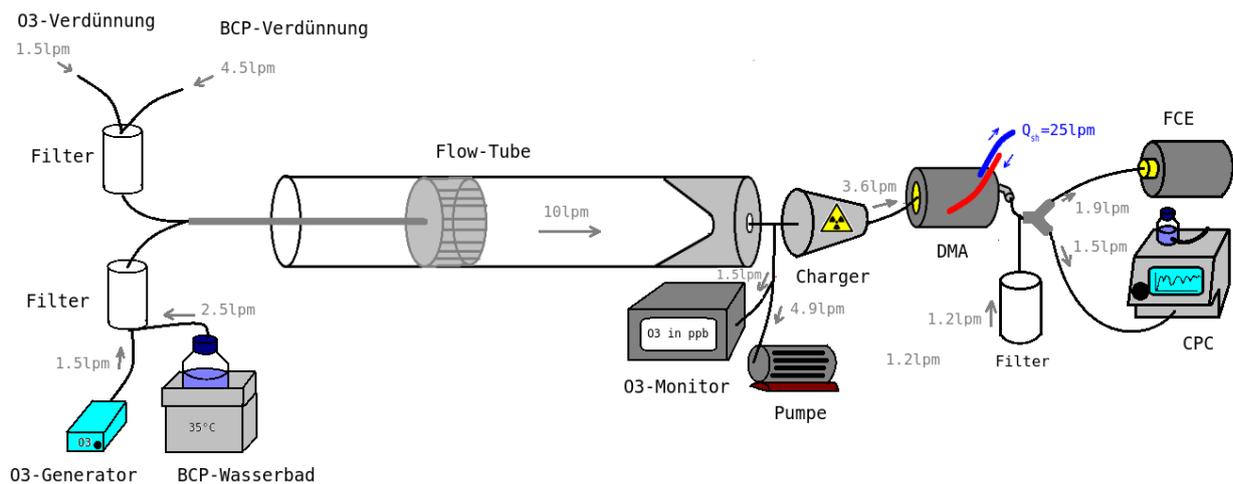


Abbildung 4.20: Der schematische Versuchsaufbau zur Charakterisierung der CPCs mit BCP: Die grauen Pfeile geben die Richtung des Flusses an. Die blauen Pfeile geben die Richtung der Sheath-Air des DMAs an. Das Ozon-BCP-Gemisch oxidiert in der Flow-Tube und wird vom DMA gröÙenselektiert. Anschließend wird der Aerosolfluss mit dem Y-Stück auf den CPC und das FCE aufgeteilt.

eine Ozonkonzentration von etwa 100ppb erreicht werden. Zudem liegen alle Messpunkte auf der Fit-Funktion, die im sub-2.5nm Bereich stark abfällt. In den Grafiken 4.22, 4.23 und 4.24 variieren die Ozonkonzentrationen stark - so ist diese in Grafik 4.22 sehr hoch und liegt im Bereich von etwa 300ppb, während diese in den Grafiken 4.23 und 4.24 sehr niedrig sind und im Bereich von etwa 10ppb liegt. Aufgrunddessen könnte es bei einzelnen Messpunkten zu Ausreißern kommen, welche den Fit beeinflussen. Deutlich erkennbar ist ebenso, dass die Kurven nicht so steil abfallen wie etwa bei Grafik 4.21; im sub-5nm Bereich ist der Abfall der Kurve eher geringer. Das könnte an der geringen Ozonkonzentration liegen. Eine weitere Ursache für die abweichenden Messpunkte könnte eine Überschreitung des oberen Konzentrationslimits des FCEs sein. Eine offene Frage bleibt ebenso, ob das Leck in der Flow-Unit des DMAs und damit der asymmetrische Flussverlauf in diesem zu den Messfehlern beitragen. Bei genauerer Betrachtung der Grafiken zeigt sich allerdings, dass der relevante Partikelgrößenbereich für die Bestimmung des Cut-Off Durchmessers zwischen 1.8nm und 3nm liegt. Daher würde ein Fit durch die Messpunkte in diesem Größenbereich die Bestimmung des Cut-Offs erleichtern und damit ließen sich die abweichenden Messpunkte, die erst ab etwa 3.5nm vorkommen, und deren negativer Einfluss auf die Fit-Funktion vermeiden.

Der Verlauf der Kennlinie für den WCPC in Grafik 4.26 ist bis auf einen Ausreißer bei 20nm sehr gleichmäßig. Obwohl im Bereich von 20nm CPC und FCE in etwa die gleiche Konzentration detektieren sollten, ergab sich dies trotz mehrmaliger Wiederholung nicht.

Die Messungen für die Charakterisierung der CPCs finden, wie aus den Grafiken ersichtlich ist, aufgrund der variierenden Ozonkonzentration nicht bei gleichen Bedingungen statt. Die Fehler der Ergebnisse beziehen sich nur auf den Messfehler. Die Frage wie hoch der systematische Fehler und damit wie hoch die Präzision der Messmethode zur Bestimmung des Cut-Off Durchmessers ist, bleibt offen.

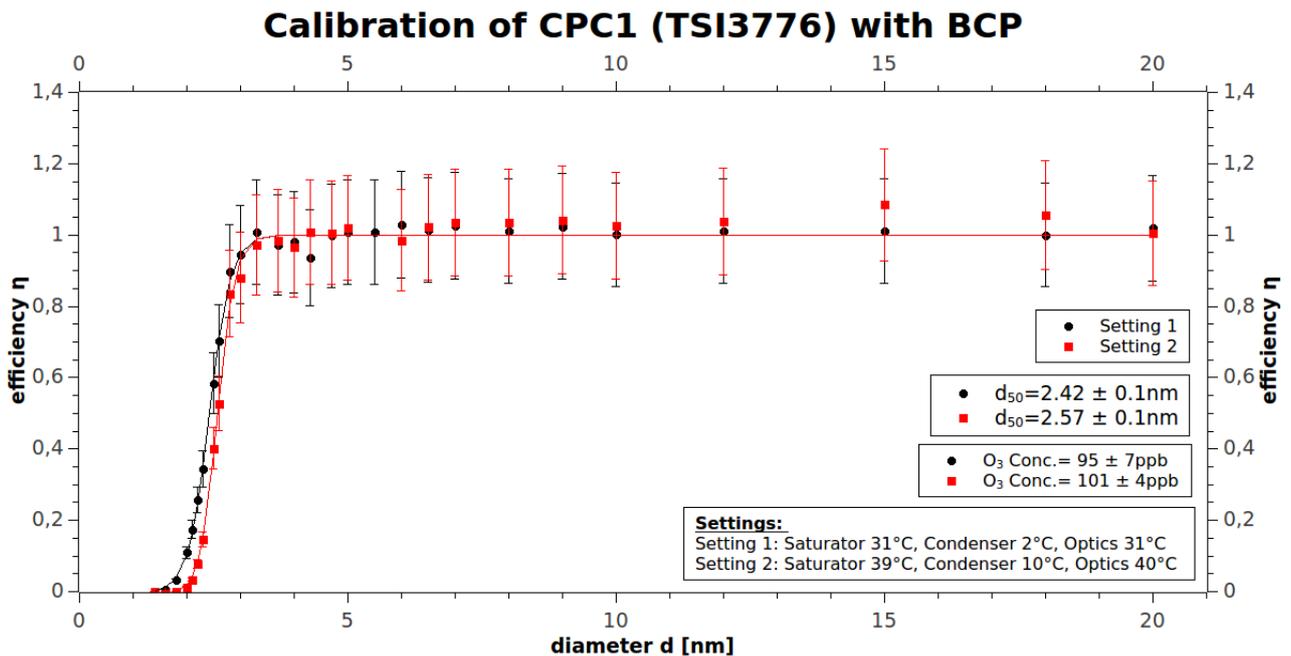


Abbildung 4.21: Die Kennlinie für den Butanol-CPC1 (TSI3776) des DMA-Trains: Die Effizienz wird gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen. Die Charakterisierung wird mit BCP durchgeführt. Pro Gerät werden zwei Kennlinien bestimmt, jeweils für zwei verschiedene Temperatureinstellungen am Saturator, Condenser und den Optics des CPCs. Der vom Ozon-Monitor aufgenommene Ozongehalt wird in ppb angegeben. Der angegebene Ozongehalt wird über die gesamte Messreihe bei der jeweiligen Einstellung gemittelt. Die rote Kurve zeigt die Kennlinie, die mit den typischen CPC-Einstellungen gemessen wurde, die schwarze die, die mit den neuen Temperatureinstellungen bestimmt wurde.

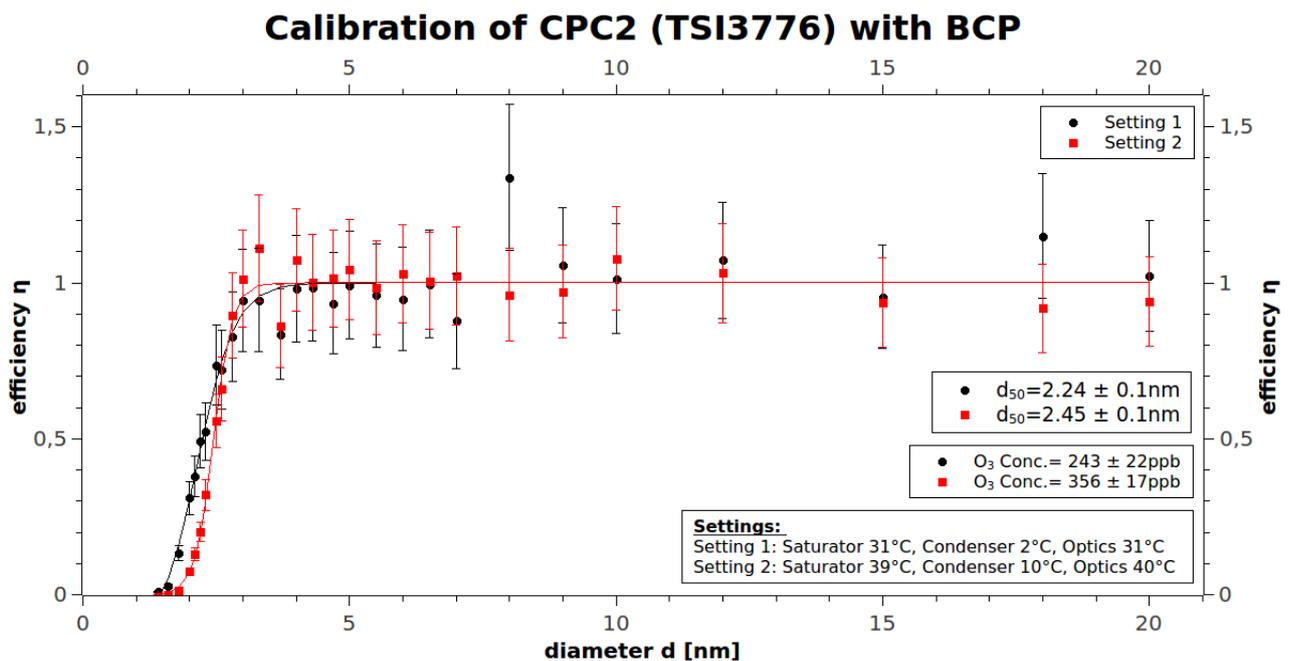


Abbildung 4.22: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC2 (TSI3776) bei zwei Temperatureinstellungen.

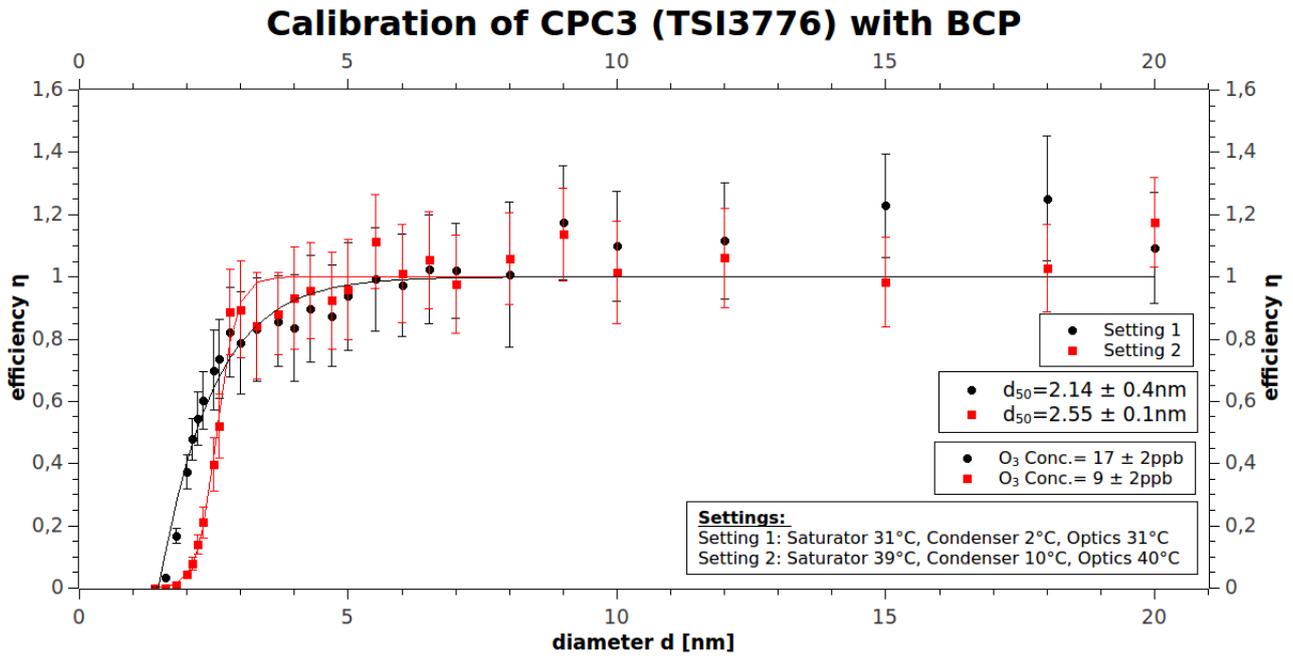


Abbildung 4.23: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC3 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen.

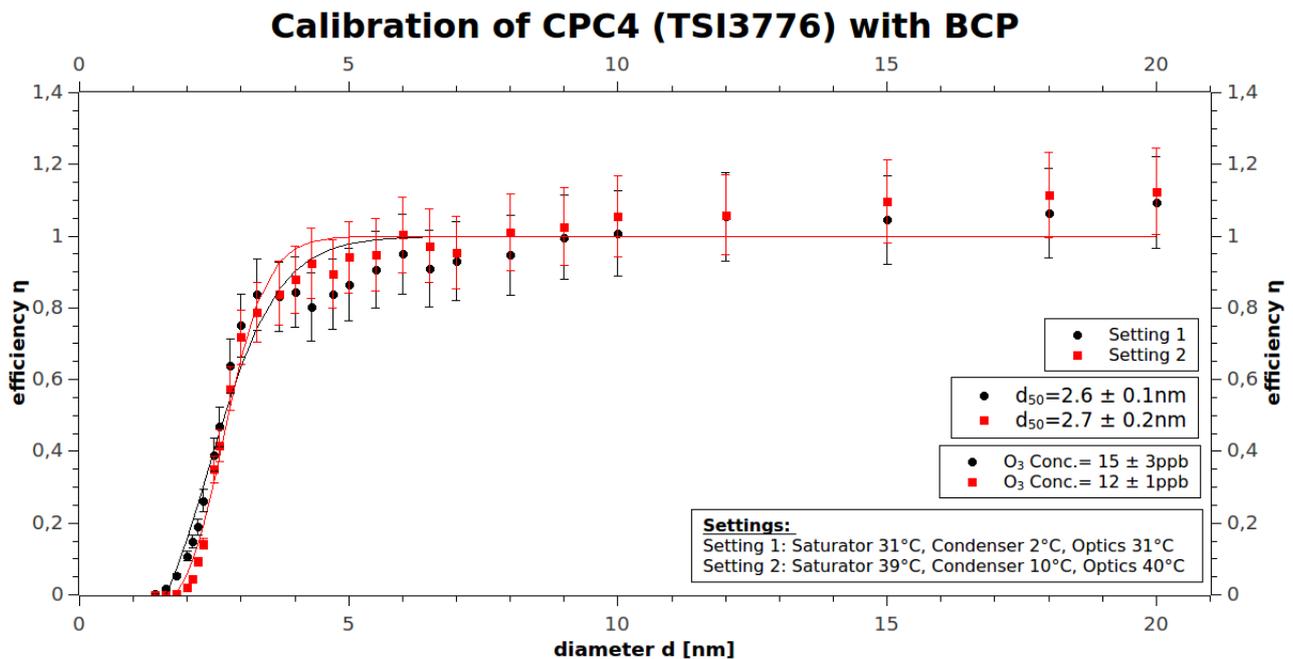


Abbildung 4.24: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC4 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen..

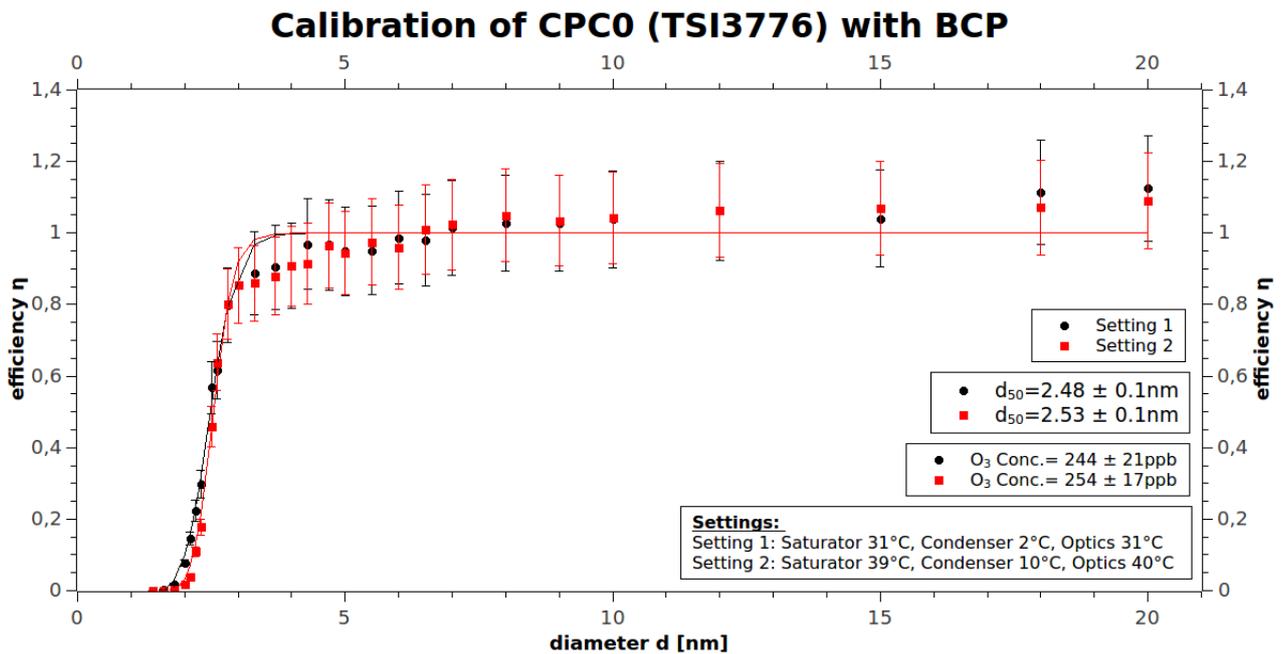


Abbildung 4.25: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC0 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen..

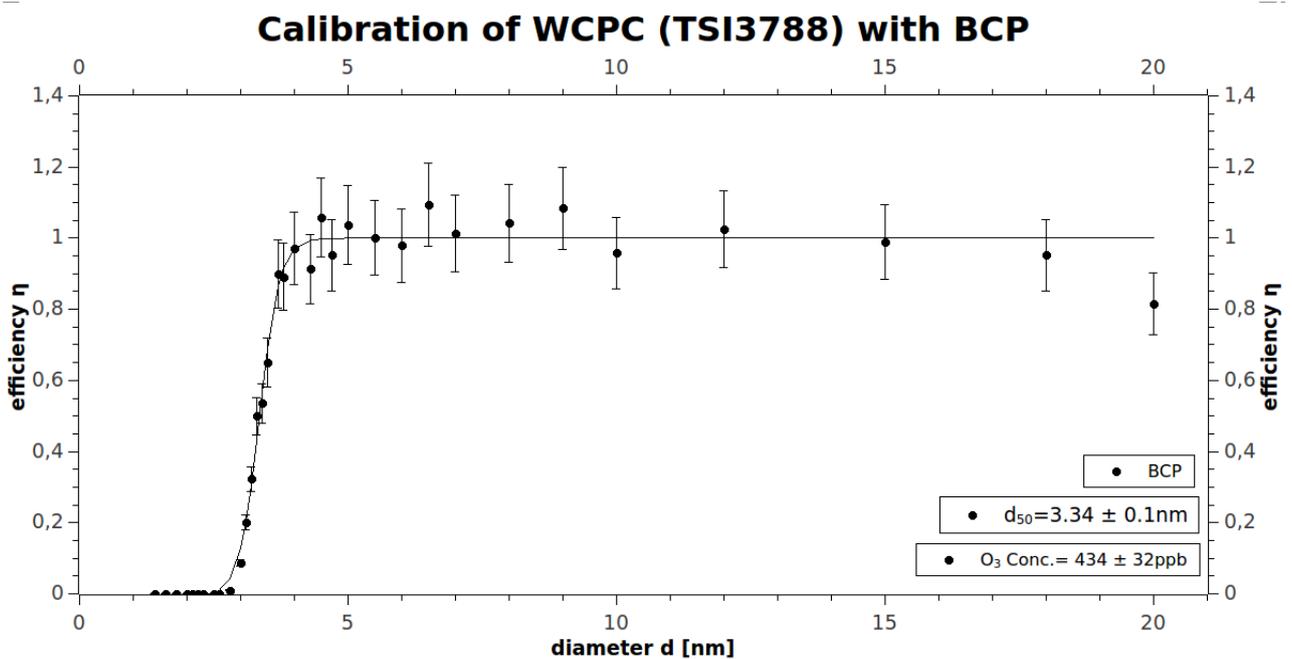


Abbildung 4.26: Die mit BCP ermittelte Kennlinie für den WCPC (TSI3788) des DMA-Trains.

4.3.2 Charakterisierung der Kondensationspartikelzähler mit Silber

Der Versuchsaufbau aus Abbildung 4.27 wird für diese Messungen nachgestellt. Als Aerosolquelle dient ein Silberofen. Dabei muss auf die Temperatur des Ofens geachtet werden - diese soll zwischen 900°C und 1000°C variiert werden. Die Temperaturabhängigkeit des Größenverteilungsspektrums der Silberpartikel ist in Abbildung 4.28 sichtbar. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Größenverteilung der Partikel hin zu größeren Partikeldurchmessern. Der Aerosolfluss aus dem Silberofen beträgt 3.6 lpm , davon entfallen 2.5 lpm an den Silberpartikelfluss und 1.1 lpm an den Verdünnungsfluss.

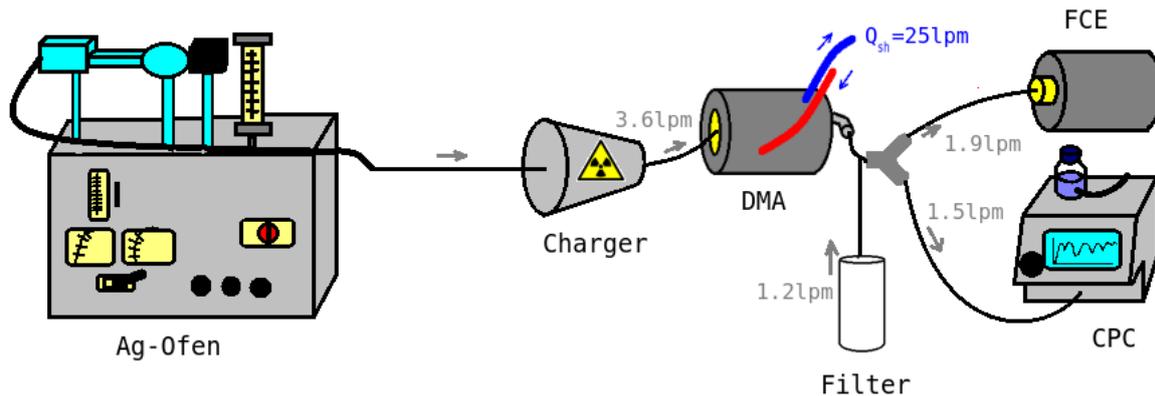


Abbildung 4.27: Der schematische Versuchsaufbau für die Charakterisierung der CPCs mit Silber: Die grauen Pfeile zeigen die Richtung des Aerosolflusses; die Werte geben die Flussraten zum DMA, CPC und FCE an. Da der DMA nur 2.2 lpm abgibt, müssen der CPC und FCE aus dem Filter zusätzliche 1.2 lpm ziehen. Ein zusätzlicher Filter nach dem DMA sorgt dafür, dass der CPC und der FCE ihre entsprechende Flussrate erhalten. Der graue Pfeil zeigt die Flussrichtung der vom CPC und FCE zusätzlich aus dem Raum gezogenen Luft.

Zur Charakterisierung der Butanol-CPCs und des WCPCs mit Silber wird der selbe Vorgang wie bei der Charakterisierung mit BCP durchgeführt. Auch hier werden die Temperatureinstellungen der Butanol-CPCs variiert. Die Grafiken 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33 und 4.34 zeigen die Effizienz aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser. Auch bei anorganischen Partikelmaterial zeigt sich, dass der Cut-Off Durchmesser der Butanol-CPCs bei den neuen Temperatureinstellungen niedriger ist als bei den üblich verwendeten. Ebenso zeigt sich, dass die Steilheit der Kennlinie abhängig von der Einstellung variiert. So verläuft diese flacher bei den neuen Temperatureinstellungen. Der absolute Fehler der Messpunkte ist bei den Messungen mit Silber etwas höher als bei denen, die mit BCP bestimmt wurden, da diese etwas stärker von dem Fit abweichen. Auch bei diesen Grafiken ist nur der Messfehler und nicht der systematische Fehler berücksichtigt worden. Auch hier gilt, dass zur Bestimmung des Cut-Off Durchmessers im Grunde nur der Partikelgrößenbereich zwischen 1.8 nm und 3.5 nm entscheidend ist. In den Grafiken ist gut sichtbar, dass die Messpunkte ab etwa 3 nm stark zu schwanken beginnen. Ein Grund könnte sein, dass ab etwa 3 nm die Partikelkonzentration stark ansteigt. Wie aus Grafik 4.28 ersichtlich, steigt die Partikelkonzentration bei einer Erhöhung der Tempertur sehr stark an. Dabei kann es passieren, dass das obere Detektionslimit des FCEs überschritten wurde und dieser daher ein verfälschtes Ergebnis geliefert hat. Diese Ausreißer verfälschen offensichtlich den Fit. Dabei sind in nahezu jeder Grafik wiederholende Strukturen bei den Messpunkten im Bereich zwischen 3 nm und 9 nm zu beobachten. Dies könnte vermutlich mit den Temperaturänderungen am Silberofen zusammenhängen, da wie aus Grafik 4.28 ersichtlich, die Größenverteilung der Partikel temperaturabhängig ist. Der DMA entnimmt bei der Selektierung einer Partikelgröße mit seiner Transferfunktion nur einen gewissen Teil aus der Größenverteilung der Partikel. Wichtig ist es, dass sich dieser entnommene Bereich möglichst zentral in Bezug auf den Peak der Größenverteilung befindet, da es sonst zu einer falschen Selektierung von Partikeln

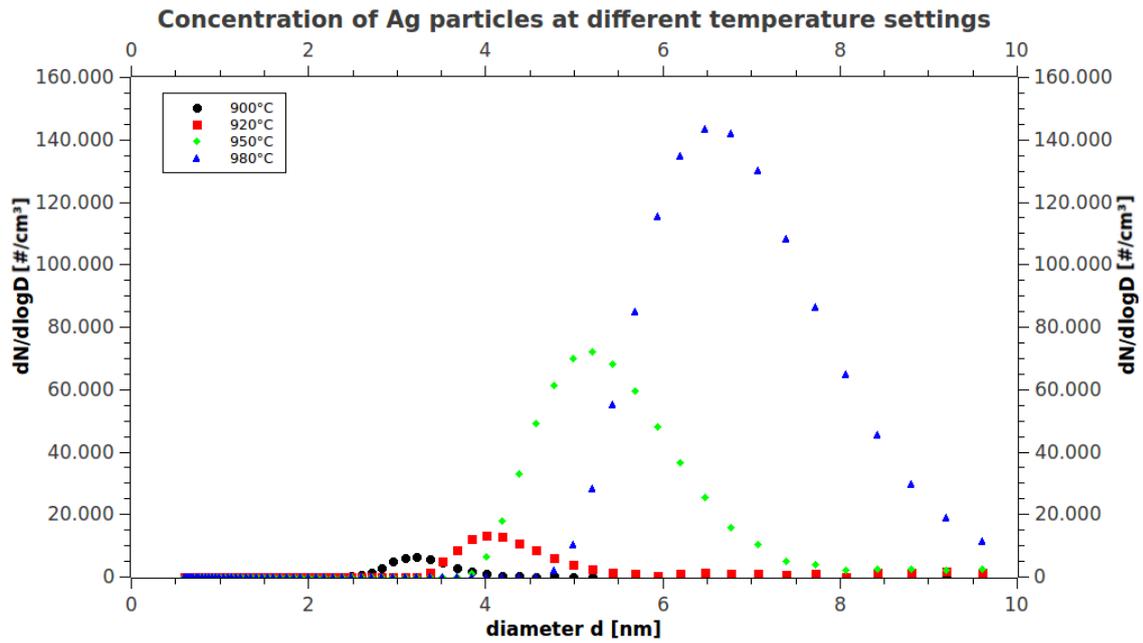


Abbildung 4.28: Das Größenverteilungsspektrum der Silberaerosole bei verschiedenen Temperatureinstellungen: Das Größenspektrum verschiebt sich bei höheren Temperaturen hin zu größeren Partikeln.

kommen kann. Daher ist es wichtig möglichst oft die Temperatur am Ofen zu ändern, um den Peak der Größenverteilung der Partikel in der Grafik zu verschieben.

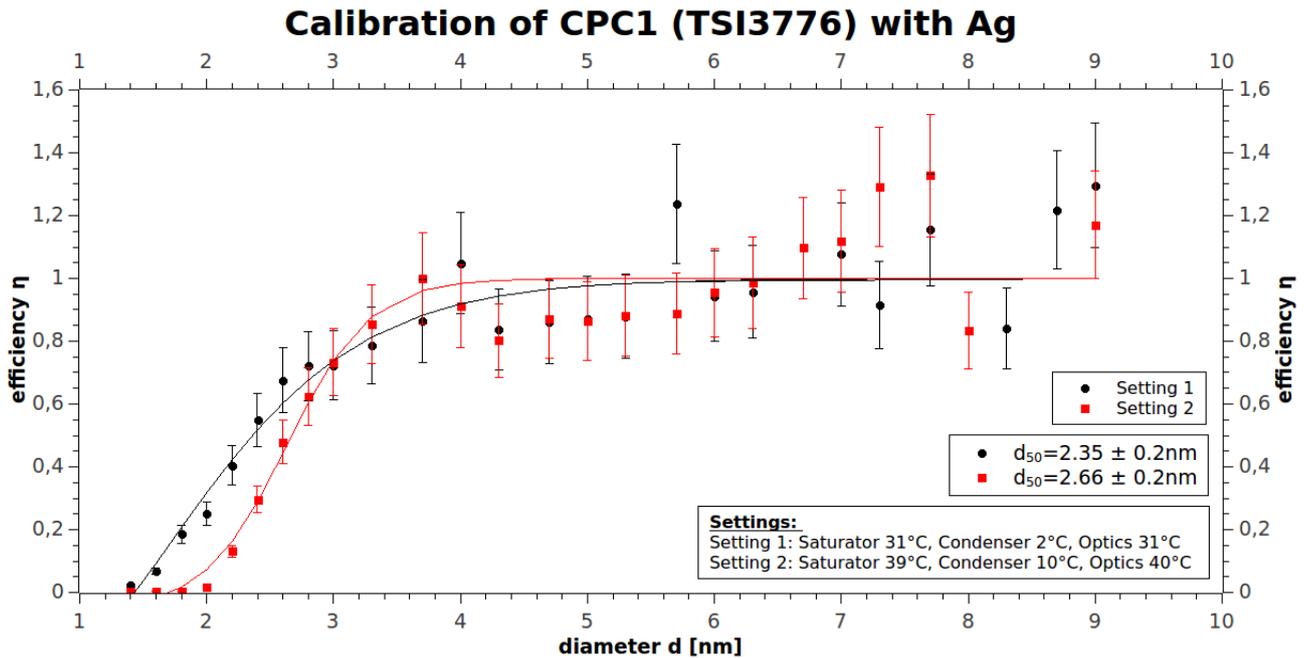


Abbildung 4.29: Die mit Silber ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC1 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen.

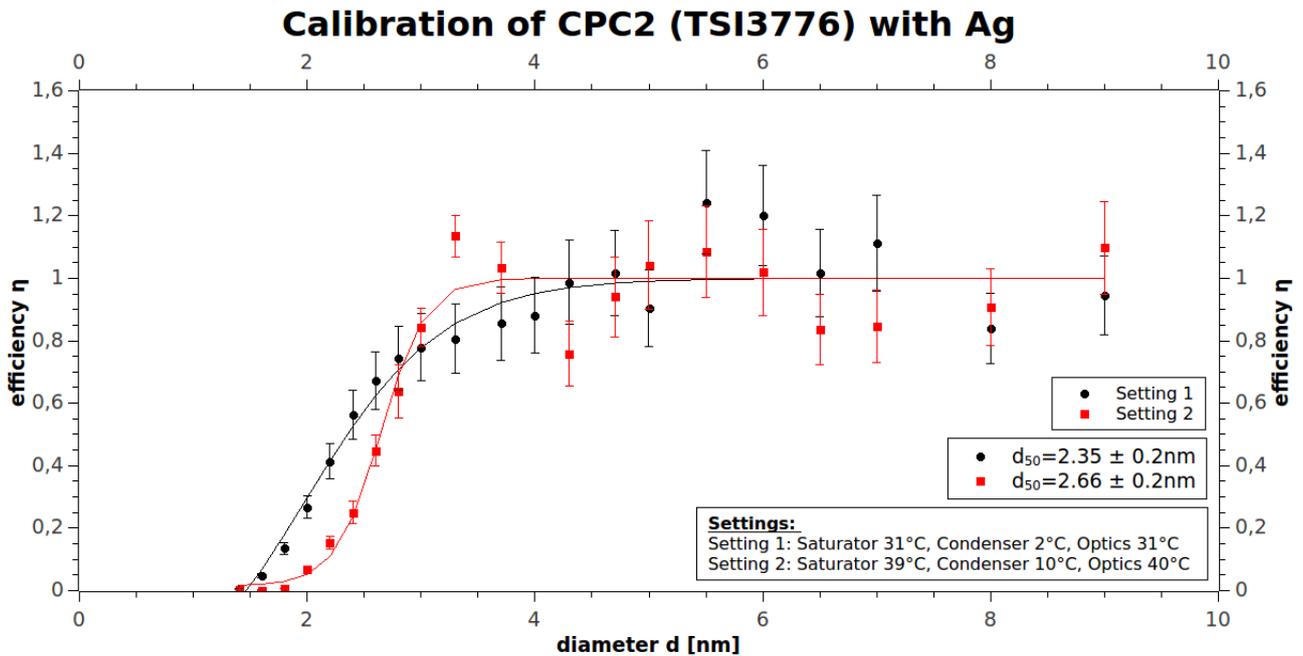


Abbildung 4.30: Die mit Silber ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC2 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen.

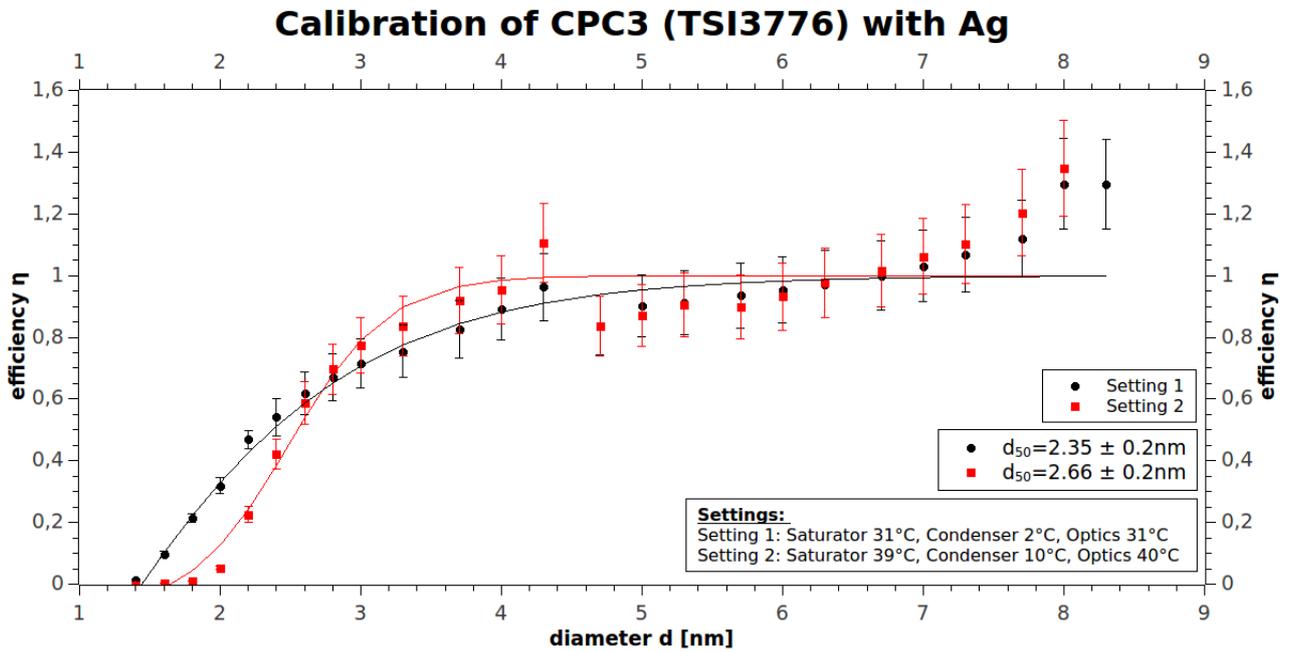


Abbildung 4.31: Die mit Silber ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC3 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen.

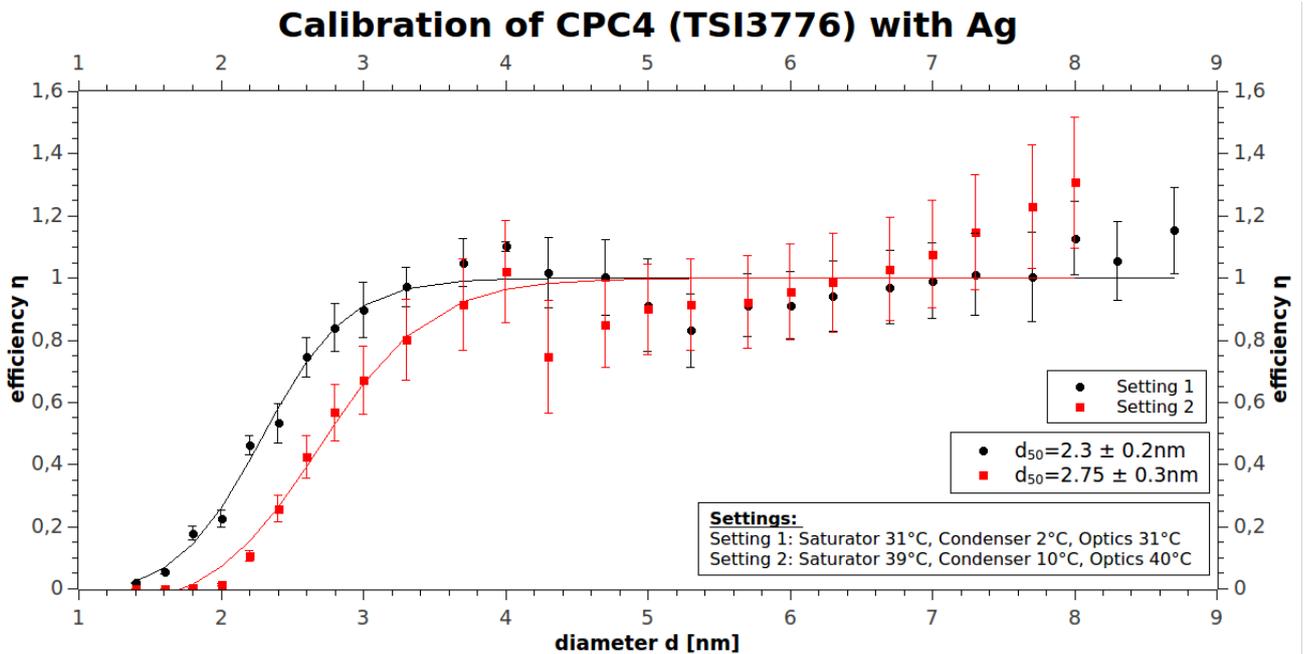


Abbildung 4.32: Die mit Silber ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC4 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen.

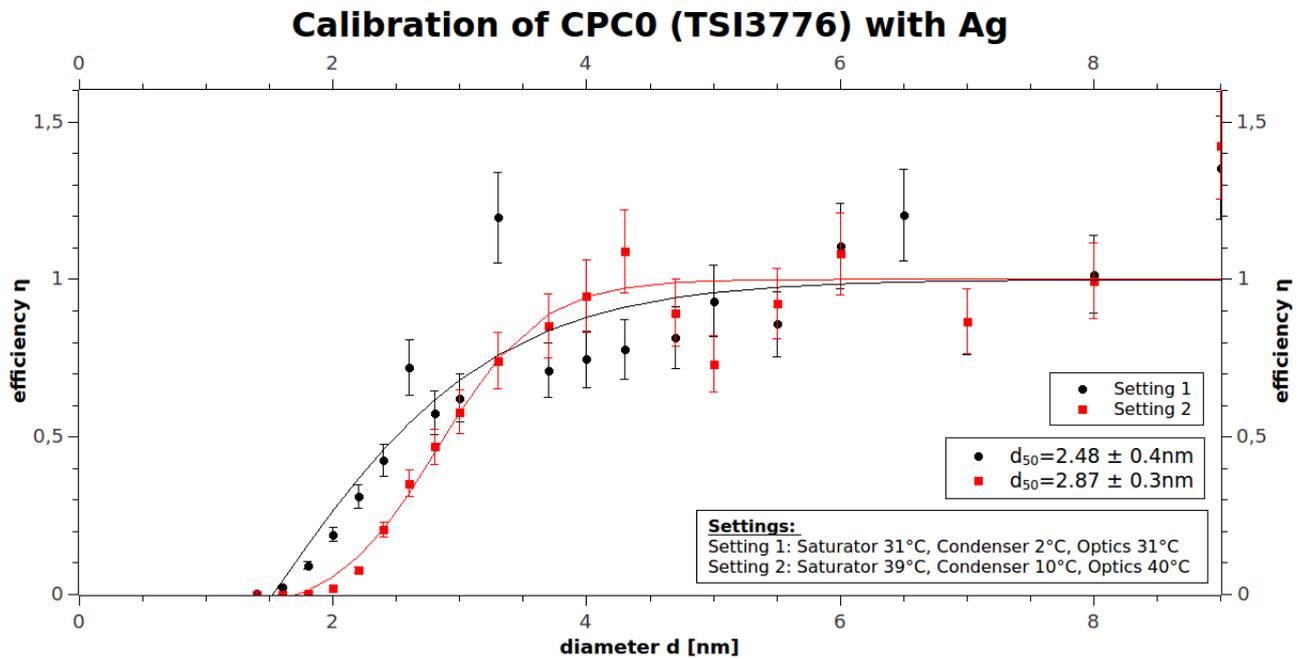


Abbildung 4.33: Die mit Silber ermittelten Kennlinien für den Butanol-CPC0 (TSI3776) des DMA-Trains bei zwei Temperatureinstellungen.

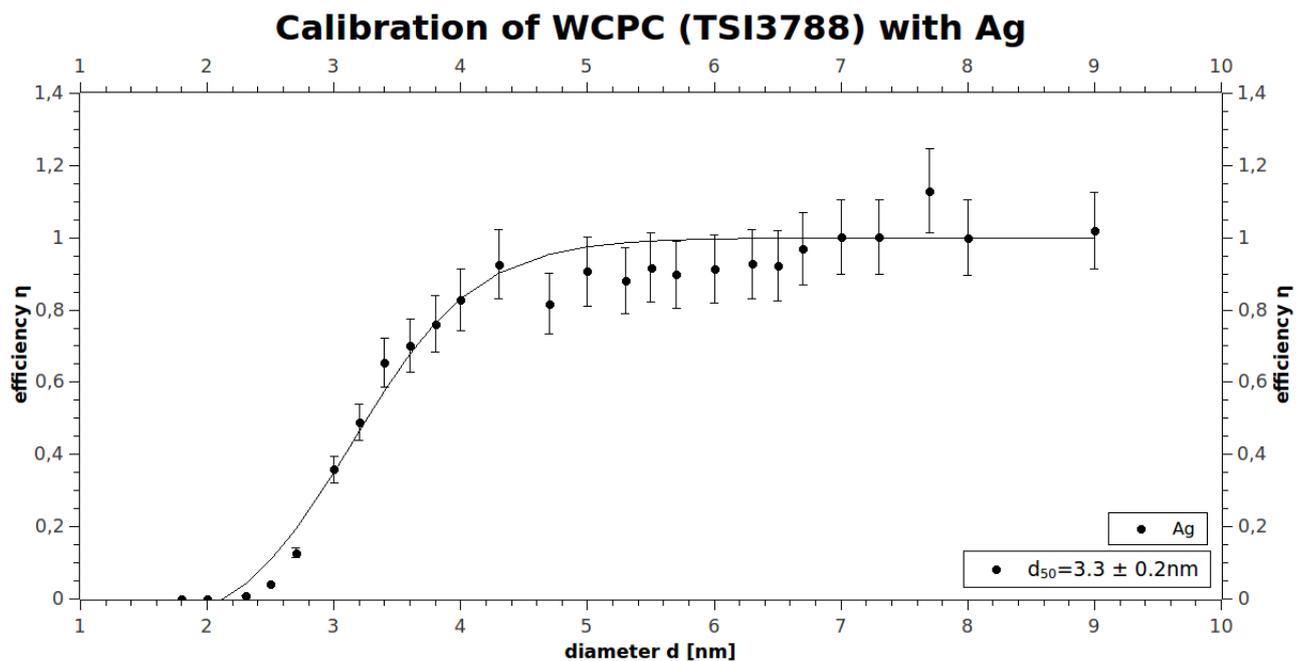


Abbildung 4.34: Die mit Silber ermittelte Kennlinie für den WCPC (TSI3788) des DMA-Trains.

Bei der Charakterisierung der CPCs mit Silber lässt sich ebenso ein Vergleich des DMAs von *Tapcon&Analysesysteme* und des DMAs von Grimm durchführen. Die Versuchsbedingungen sind die selben, nur der DMA beeinflusst das Ergebnis. Abbildung 4.35 zeigt, dass der Cut-Off bei Benutzung des Grimm DMAs etwas höher ist als bei Benutzung des DMAs von *Tapcon&Analysesysteme*. Dieser hat eine höhere Transmission, aber eine geringere Auflösung als der Grimm DMA. Deutlich sichtbar ist allerdings, dass es im für die Bestimmung des Cut-Offs relevanten Bereich bei der Messung mit dem Grimm DMA zu wenige Messpunkte gibt, um ein wirklich exaktes Ergebnis zu erhalten. Die Cut-Off Durchmesser stimmen innerhalb des statistischen Fehlers überein, allerdings stellt sich die Frage, wie groß der systematische Fehler ist. Der Cut-Off, der mit dem Grimm DMA ermittelt wurde, sollte genauer sein, da vermutet wird, dass der DMA von *Tapcon&Analysesysteme* nicht richtig größenkalibriert ist.

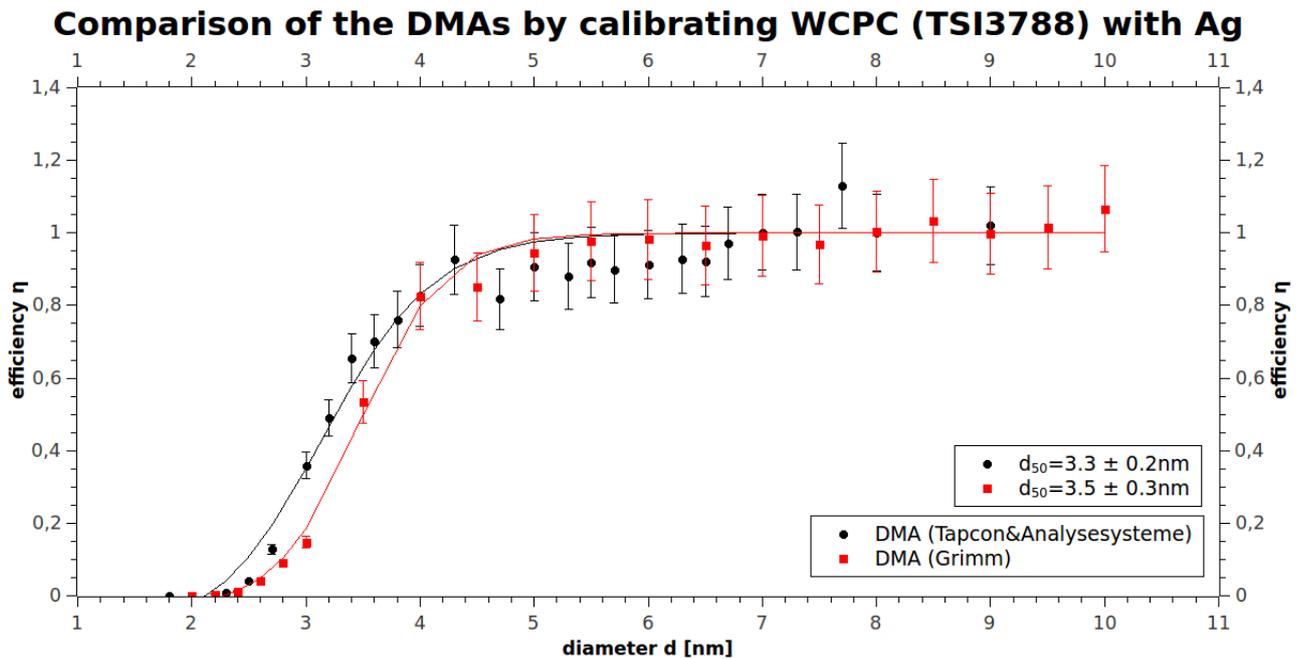


Abbildung 4.35: Verglichen werden der DMA von *Tapcon&Analysesysteme* und der von Grimm. Zur Detektion der Silberpartikel wird der WCPC (TSI3788) verwendet.

(W)CPC	Setting	Aerosol	Cut-Off [nm]	Aerosol	Cut-Off [nm]
1	1	BCP	2.42 ± 0.1	Ag	2.35 ± 0.2
1	2	BCP	2.57 ± 0.1	Ag	2.66 ± 0.2
2	1	BCP	2.24 ± 0.1	Ag	2.35 ± 0.2
2	2	BCP	2.45 ± 0.1	Ag	2.66 ± 0.2
3	1	BCP	2.14 ± 0.4	Ag	2.35 ± 0.2
3	2	BCP	2.55 ± 0.1	Ag	2.66 ± 0.2
4	1	BCP	2.6 ± 0.1	Ag	2.3 ± 0.2
4	2	BCP	2.7 ± 0.2	Ag	2.75 ± 0.3
0	1	BCP	2.48 ± 0.1	Ag	2.48 ± 0.4
0	2	BCP	2.53 ± 0.1	Ag	2.87 ± 0.3
WCPC	/	BCP	3.34 ± 0.1	Ag	3.3 ± 0.2

Tabelle 4.3: Die Cut-Off Durchmesser der CPC Modelle TSI3776 und TSI3788 bei der Verwendung von BCP und Silber. Setting 1 entspricht den Temperatureinstellungen des Saturators, Condensers und der Optics am Butanol-CPC (TSI3776) 31°C , 2°C und 32°C . Setting 2 entspricht 39°C , 10°C und 40°C .

Tabelle 4.3 listet zum Vergleich die ermittelten Cut-Off Durchmesser der zwei CPC-Modelle mit organischem und anorganischem Partikelmaterial. Beim Vergleich der beiden Messungen ergibt sich, dass der Cut-Off Durchmesser vom Partikelmaterial abhängig ist. So ist dieser beim Butanol-CPC bei der Verwendung von BCP durchaus niedriger als bei der Verwendung von Silber zur Charakterisierung. Beim WCPC scheint es keinen Unterschied zu machen. Obwohl erwartet wurde, dass der Cut-Off Durchmesser bei BCP sehr viel höher sein müsste, da Wasser nicht so gut an das BCP kondensieren kann, hat sich dennoch gezeigt, dass dieser in etwa der gleiche bleibt.

4.3.3 Charakterisierung der Particle Size Magnifier

Zur Charakterisierung der zwei PSMs (Airmodus10) wird der Versuchsaufbau aus Abbildung 4.36 verwendet. Zur Charakterisierung der PSMs wird jeweils ein Butanol-CPC (TSI3776) an das PSM geschaltet. Dabei werden CPC1 mit PSM1 und CPC0 mit PSM0 kombiniert, da dies die Konfiguration von CLOUD10 war. Mithilfe des PSMs detektiert der Butanol-CPC Partikel weit unter der gewöhnlichen Nachweisgrenze. Das PSM aktiviert Partikel bis zu einer Größe von 1nm durch die Benutzung von DEG als Kondensationsdampf zur Erzeugung einer Übersättigung. Folglich werden die Aerosolpartikel aktiviert und wachsen bis zu einer Größe von etwa 90nm an. Da die Partikel immer noch zu klein für eine Detektion sind ist ein CPC notwendig. Durch nochmaliges Anwachsen der Partikel im Butanol-CPC können diese detektiert werden.

Das PSM benötigt einen Aerosolfluss von 2.5lpm. Für die Aktivierung der Partikel sind die Temperaturen am Inlet, an der Growth-Tube sowie am Saturator entscheidend. Die Temperatureinstellungen am Butanol-CPC bleiben bei 39°C am Saturator, 10°C am Condenser und 40°C an den Optics. Allerdings werden die Temperaturen am Inlet, der Growth-Tube sowie am Saturator der PSMs variiert und deren Einfluss auf den Cut-Off Durchmesser untersucht. Dabei werden die Einstellungen überprüft, mit denen die Messungen bei CLOUD am CERN ermittelt wurden. Wichtig ist ein geringer Background des Gerätes; das heißt, wenn ein Filter an das PSM angehängt ist oder wenn der DMA vor dem PSM keine Partikel durchlässt, so zeigt der an das PSM zugeschaltete CPC dennoch eine geringe Partikelkonzentration in regelmäßigen Abständen an. Dieser Background ist ein Maß für die Übersättigung - je höher die Übersättigung in der Mixing Section des PSMs ist (siehe Abbildung 3.6), desto höher ist der Background.

Die wichtigsten Einstellungen der Kampagne werden auf den Background der PSMs überprüft und die Cut-Off Durchmesser bestimmt. Bereits während der CLOUD-Kampagne gab es mit PSM0

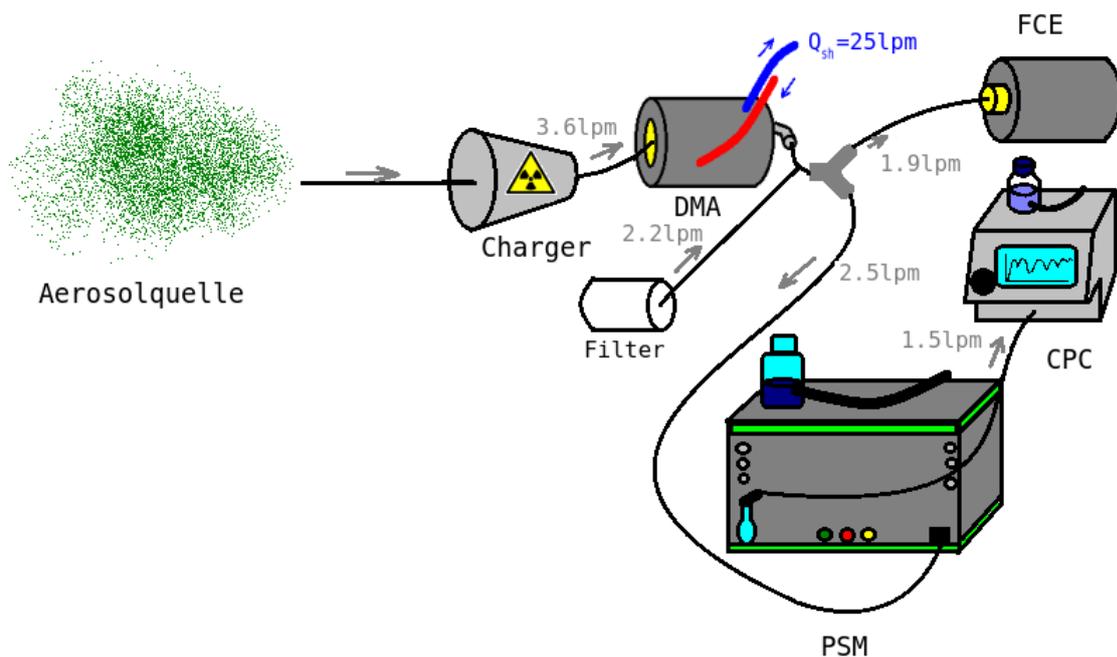


Abbildung 4.36: Der schematische Versuchsaufbau zur Charakterisierung der CPC-PSM Kombination: Die grauen Pfeile zeigen die Richtung des Flusses, die angegebenen Werte geben die Flussraten zum DMA, CPC, FCE und PSM an. Als Aerosolquelle dient Silber als anorganisches und BCP als organisches Partikelmaterial. Der PSM wird vor den CPC geschaltet. Dadurch können die Aerosole im 1nm Bereich durch das DEG im PSM anwachsen. Anschließend werden diese zum CPC geleitet, wo sie aufgrund des Anwachsens durch das DEG von der Laseroptik des CPCs sichtbar werden.

große Schwierigkeiten, da dieses Gerät einen sehr hohen Background aufwies und dieser erst bei Temperatureinstellungen geringer wurde, die den üblichen nicht entsprechen. Daher wird vermutet, dass dieses Gerät defekt ist. PSM0 wird daher nur mit BCP charakterisiert, um die bei der CLOUD-Kampagne verwendeten Einstellungen zu überprüfen.

Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse der Background Messungen für die PSMs bei verschiedenen Temperatureinstellungen am Saturator und an der Growth-Tube und bei verschiedenem Partikelmaterial. Dazu wird der DMA vor der CPC-PSM Kombination auf eine Partikelgröße von 0nm eingestellt, es passieren daher keine Partikel den DMA. Die Background Messung verläuft etwa 3 Minuten, dann wird über alle Messwerte gemittelt. Der Mittelwert wird anschließend von den weiteren Messwerten bei den Charakterisierungsexperimenten abgezogen. Aus Tabelle 4.4 lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatureinstellung und dem Background feststellen. Es zeigt sich jedoch deutlich, dass dieser bei anorganischem Partikelmaterial deutlich höher ist als bei organischem. Warum das so ist, ist fraglich, da eigentlich keine Partikel den DMA passieren sollten und der Background damit nicht vom Partikelmaterial abhängig ist. Allerdings muss angemerkt werden, dass die Messungen mit den PSMs mit vorsicht zu genießen sind, da die beiden Geräte während der CLOUD Kampagne Schwierigkeiten bezüglich des Backgrounds gemacht haben und sie sehr beansprucht wurden. Daher ist fraglich, ob die Geräte nach der CLOUD Kampagne noch einwandfrei funktionieren.

Die Grafiken 4.37, 4.38 und 4.39 zeigen die mit BCP und 4.40 und 4.41 die mit Silber ermittelten Kennlinien, bei denen der Background berücksichtigt wurde. Die erhaltenen Messpunkte werden mit einer Drei-Parameter Fitfunktion von Gompertz, 1825 und Winsor, 1932 aus Gleichung 4.5 gefittet. Hierbei wird statt der Sigmoid-Fit-Funktion diese verwendet, da der Verlauf der Messungen, bei dem es zu Krümmungen kommt, besser gefittet wird. Gleichung 4.6 ermittelt den Cut-Off Durchmesser (Gompertz, 1825, Winsor, 1932).

PSM	Setting [$^{\circ}C$]	Aerosol	Background [$\#/cm^3$]	Aerosol	Background [$\#/cm^3$]
1	79/3/40	BCP	4 ± 1	Ag	18 ± 4
1	80/3/40	BCP	5 ± 2	Ag	6 ± 2
1	81/3/40	BCP	3 ± 1	Ag	15 ± 3
1	82/3/40	BCP	5 ± 2	Ag	17 ± 3
1	83/3/40	BCP	8 ± 2	Ag	22 ± 5
1	85/3/40	BCP	7 ± 3	Ag	28 ± 5
0	90/1/40	BCP	0 ± 0	/	/
0	90/2/40	BCP	2 ± 1	/	/

Tabelle 4.4: Die Backgroundmessungen der CPC-PSM Kombinationen: Die Einstellungen entsprechen den Temperaturen in [$^{\circ}C$] am Saturator/ Growth-Tube/ Inlet des PSMs. Die Einstellungen entsprechen denen, die bei der Messkampagne CLOUD10 verwendet wurden.

$$C(D_p) = A \cdot \exp(-\exp(-B \cdot (D_p - C))) \quad (4.5)$$

$$D_{50} = \frac{\ln(\ln(2))}{B} + C \quad (4.6)$$

Tabelle 4.5 zeigt die ermittelten Cut-Offs aus Gleichung 4.6 der CPC-PSM Kombination bei verschiedenen Temperatureinstellungen an den PSMs. Die Ergebnisse zeigen, dass anorganische Partikel durch das DEG eher aktiviert werden als die organischen. Daher ist der Cut-Off Durchmesser, der mit Silber ermittelt wurde, deutlich niedriger als der, der mit BCP ermittelt wurde. Zudem wird der Cut-Off Durchmesser deutlich niedriger, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Saturator und Growth-Tube am PSM ist.

Im Großen und Ganzen verläuft die Fit-Funktion durch die Messpunkte sehr schön. Der absolute Fehler ist bei den Messungen mit organischem Partikelmaterial besonders niedrig. Auch bei den Messungen mit anorganischem Partikelmaterial konnte dieser - anders als bei den CPC Messungen - genauso niedrig gehalten werden. Es sind kaum Ausreißer beobachtbar. In den Grafiken 4.37 und 4.38 zeigen sich im Bereich um 3nm wenige Ausreißer, da vermutet wird, dass die obere Detektionsgrenze des FCEs übertroffen wurde. Bei den Messungen mit Silber zeigen sich der vorher schon beobachtbare Verlauf der Messpunkte bei einer Änderung der Temperatur am Ofen. Diese Schwankungen konnten aber bei diesen Messungen aufgrund mehrmaliger Temperaturänderungen geringer gehalten werden. In allen Grafiken zeigt sich, dass es zu wenige Messpunkte im entscheidenden Bereich gibt, da die Kennlinien sehr steil verlaufen. Das könnte bei der Bestimmung des Cut-Off Durchmessers zu Fehlern führen.

Die Ozonkonzentration ist bei den Messungen mit den PSMs aufgrund der Verwendung einer UV-Lampe relativ konstant. Der Cut-Off von PSM0 ist besonders hoch, da dieses Gerät defekt ist. Zudem weist dieses Gerät bei den getesteten Temperatureinstellungen keinen Background auf, das heißt der Grad der Übersättigung ist sehr hoch in der Mixing Section des Geräts.

PSM	Setting [$^{\circ}C$]	Aerosol	Cut-Off [nm]	Aerosol	Cut-Off [nm]
1	79/3/40	BCP	2.09 ± 0.1	Ag	1.45 ± 0.1
1	80/3/40	BCP	1.97 ± 0.1	Ag	1.45 ± 0.1
1	81/3/40	BCP	1.83 ± 0.1	Ag	1.48 ± 0.1
1	82/3/40	BCP	1.68 ± 0.1	Ag	1.43 ± 0.1
1	83/3/40	BCP	1.54 ± 0.1	Ag	1.4 ± 0.1
1	85/3/40	BCP	1.28 ± 0.1	Ag	1.05 ± 0.1
0	90/1/40	BCP	2.43 ± 0.1	/	/
0	90/2/40	BCP	2.56 ± 0.1	/	/

Tabelle 4.5: Die Cut-Off Durchmesser der CPC-PSM Kombinationen: Die Einstellungen entsprechen den Temperaturen in [$^{\circ}C$] am Saturator/ Growth-Tube/ Inlet des PSMs.

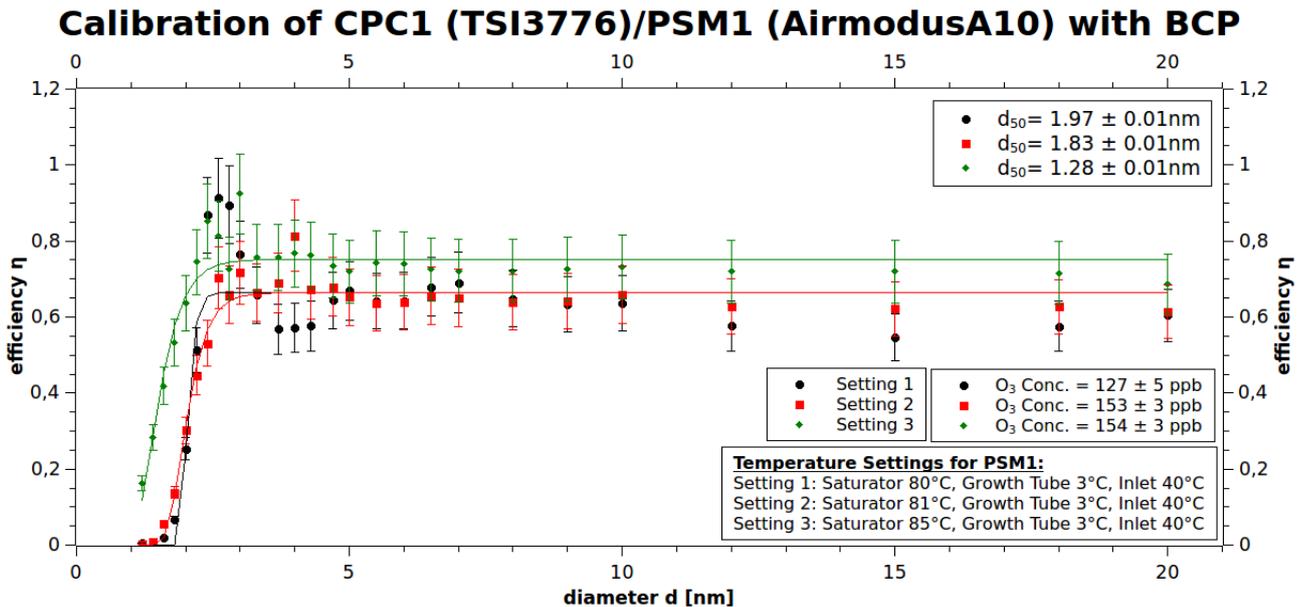


Abbildung 4.37: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für die CPC1-PSM1 Kombination des DMA-Trains. Die Effizienz wird gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen. Die Kennlinien werden bei verschiedenen Temperatureinstellungen des Saturators, der Growth-Tube und des Inlets am PSM durchgeführt. Die Temperaturen am CPC bleiben bei den üblichen Einstellungen. Die Effizienz nähert sich einem bestimmten Wert an, der kleiner als 1 ist. Dieser wird unter anderem durch die Fitfunktion bestimmt und ist daher leicht abweichend für die verschiedenen Einstellungen. Offen bleibt die Frage, ob es dabei einen direkten Zusammenhang mit den Temperatureinstellungen am PSM gibt.

Calibration of CPC1 (TSI3776)/PSM1 (AirmodusA10) with BCP

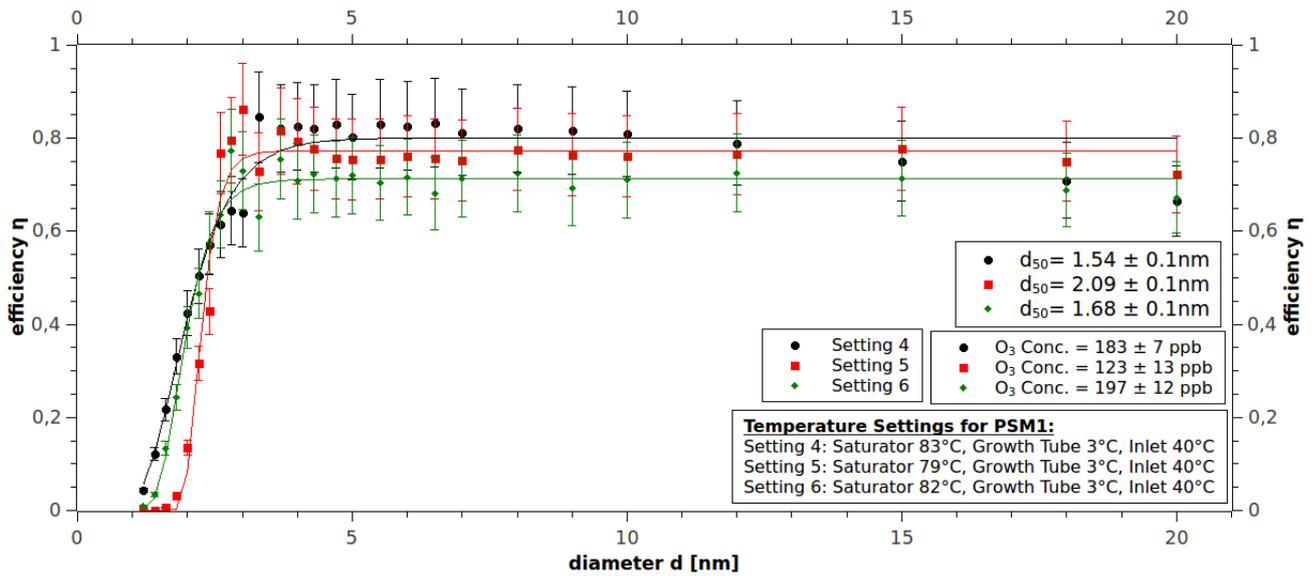


Abbildung 4.38: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für die CPC1-PSM1 Kombination des DMA-Trains bei verschiedenen Temperatureinstellungen.

Calibration of CPC0 (TSI3776)/PSM0 (AirmodusA10) with BCP

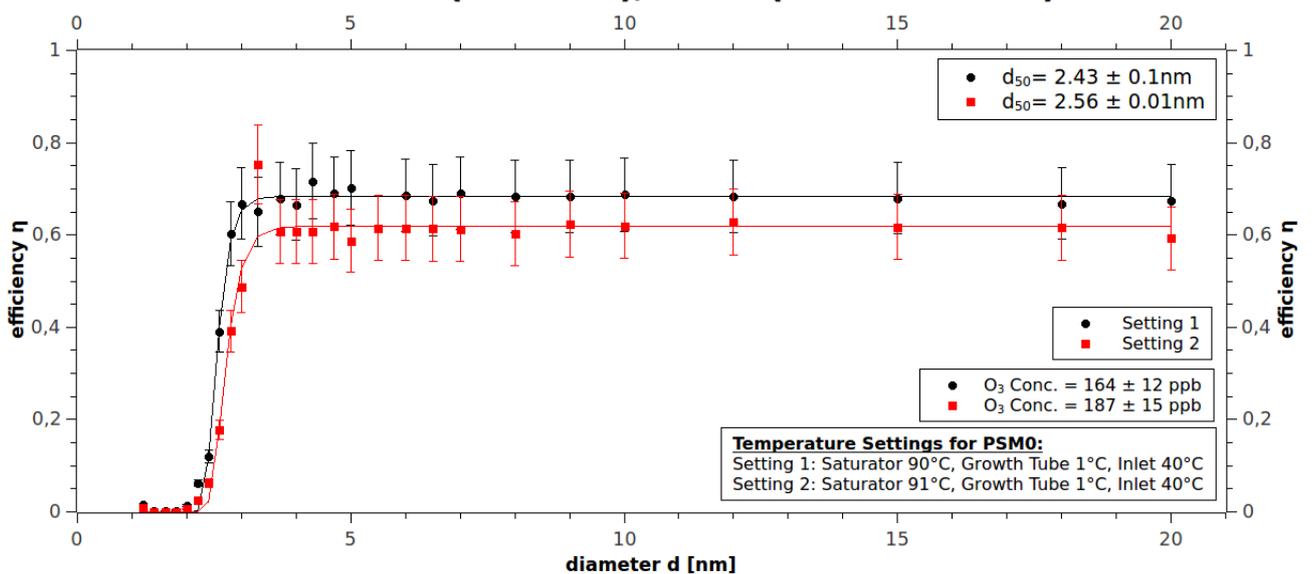


Abbildung 4.39: Die mit BCP ermittelten Kennlinien für die CPC0-PSM0 Kombination des DMA-Trains bei verschiedenen Temperatureinstellungen.

Calibration of CPC1 (TSI3776)/PSM1 (AirmodusA10) with Ag

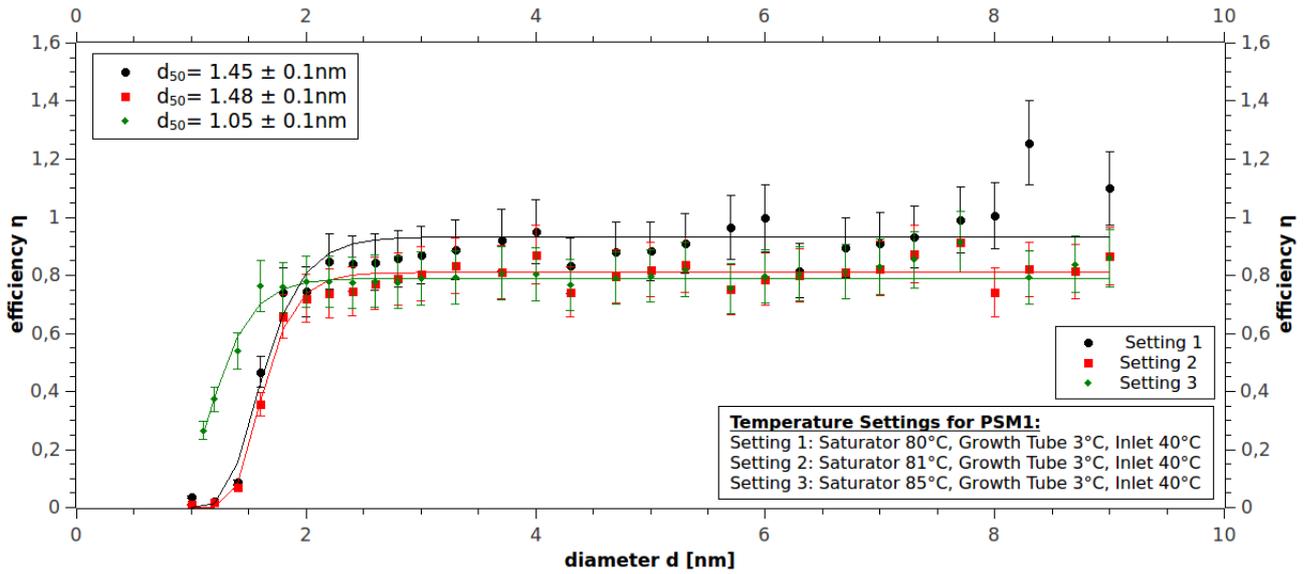


Abbildung 4.40: Die mit Ag ermittelten Kennlinien für die CPC1-PSM1 Kombination des DMA-Trains bei verschiedenen Temperatureinstellungen.

Calibration of CPC1 (TSI3776)/PSM1 (AirmodusA10) with Ag

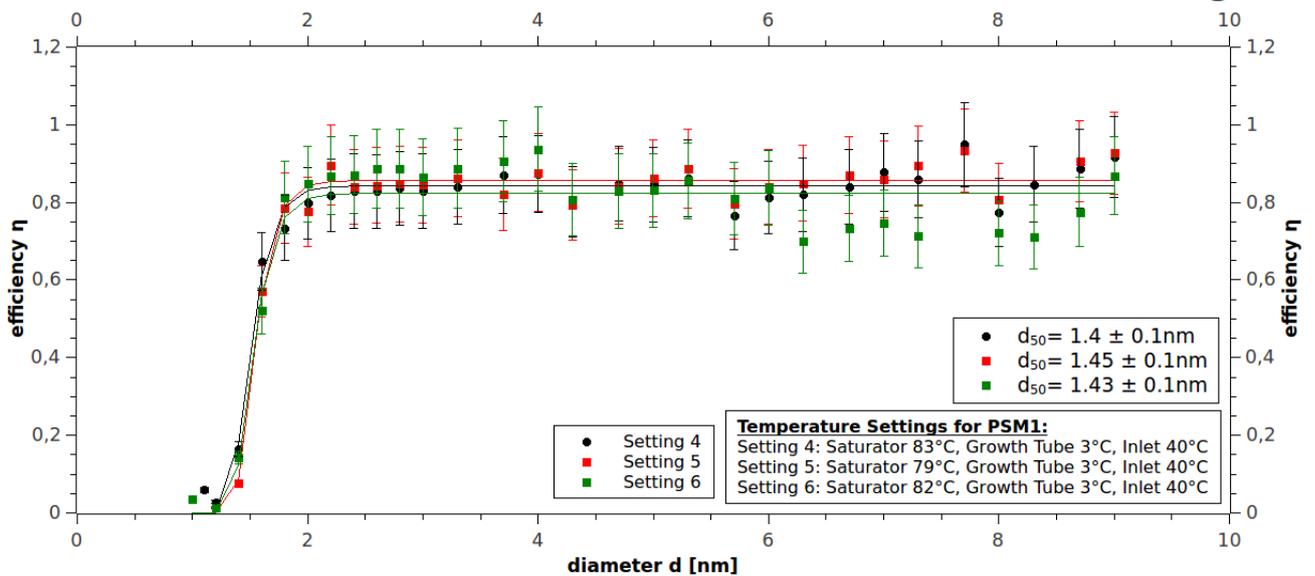


Abbildung 4.41: Die mit Ag ermittelten Kennlinien für die CPC1-PSM1 Kombination des DMA-Trains bei verschiedenen Temperatureinstellungen.

Fazit

Um ein besseres Verständnis für die Nukleationsprozesse und die damit zusammenhängende Wolkenbildung in der Atmosphäre zu erlangen, ist die Detektion und Charakterisierung von nanometergroßen Partikeln von großer Bedeutung. Daher ist es wichtig die Limits der Detektionsgrenzen der optischen Messgeräte, wie etwa von CPCs und PSMs, zu erniedrigen und einen Nachweis von Partikeln im sub2.5nm -Bereich zu ermöglichen.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, ist es durchaus möglich die Limits der Butanol-CPCs (TSI3776) und PSMs (Airmodus10) am DMA-Train zu erniedrigen. Bereits eine Verringerung der Temperatur am Saturator, Condenser sowie an den Optics des Butanol-CPCs um 8°C führen zu einem geringeren Cut-Off Durchmesser, als bei den üblichen Temperatureinstellungen von 39°C , 10°C und 40°C .

Bei der Ermittlung des Cut-Off Durchmessers ist ebenso das Partikelmaterial entscheidend. So zeigen die Ergebnisse, dass bei der Verwendung von organischen Partikeln (BCP) dieser deutlich geringer ist als bei der Verwendung von anorganischen (Silber). Dies ist allerdings von der Substanz im Saturator des CPCs abhängig. Anders als beim Butanol-CPC ist der Cut-Off Durchmesser beim WCPC, bei dem eine Sättigung durch Wasser erfolgt, bei anorganischem sowie organischem Partikelmaterial in etwa gleich.

Bei der Zuschaltung eines PSMs an einen Butanol-CPC wird der Cut-Off Durchmesser verringert, da durch das im PSM enthaltene DEG Partikel im sub 2.5nm-Bereich anwachsen können. Hierbei wurden verschiedene Temperatureinstellungen am Saturator, an der Growth-Tube sowie am Inlet des PSMs getestet. Dabei hat sich ergeben, dass anorganische Partikel durch das DEG besser aktiviert werden als organische. Damit ist der Cut-Off Durchmesser bei der Verwendung von Silber deutlich niedriger als bei der Verwendung von BCP. Ebenso ergibt sich, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Saturator und Growth-Tube ist desto niedriger wird der Cut-Off Durchmesser. Diese Arbeit bringt nicht nur neues Wissen über die Detektionslimits der Butanol-CPCs (TSI3776), der WCPCs (TSI3788) und der PSMs (Airmodus10), sondern verbessert ebenso das Verständnis zur Charakterisierung der optischen Messgeräte. Mit welcher Messmethode die optimalste Charakterisierung erfolgt, muss allerdings noch ausgearbeitet werden. Der systematische Fehler - zu dem etwa eine ungenaue Statistik bei den relevanten Partikeldurchmessern gehört, die Kontrolle über die Ozonkonzentration, die Kurven im Versuchsaufbau, die richtige Größenkalibrierung des DMAs sowie das bessere Hantieren mit der Temperatur am Silberofen - sollte minimiert werden. Das neue Wissen über die Beeinflussung der Detektionslimits der Butanol-CPCs sowie PSMs wird für die Detektion von biogenen Nanopartikeln bei Nukleationsvorgängen von großem Nutzen sein.

Literaturverzeichnis

R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.*, **24**, 719, (1935)

J. Bricard, P. Delattre, G. Madelaine, M. Pourprix, Detection of Ultra-Fine Particles by Means of a Continuous Flux Condensation Nuclei Counter. In *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*, *Academic Press*, 565-580, (1976)

Wei-Hung Chiang, R. Mohan Sankaran; Relating carbon nanotube growth parameters to the size and composition of nanocatalysts, *Diamond and Related Materials*, **18**, 946–952, (2009)

N.A. Fuchs, On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere, *Geofisica Pura e Applicata*, **56**, 185–193, (1963)

A. Franchin, S. Ehrhart, J. Leppä, T. Nieminen, S. Gagné, S. Schobesberger, D. Wimmer, J. Duplissy, F. Riccobono, E. M. Dunne, L. Rondo, A. Downard, F. Bianchi, A. Kupc, G. Tsagkogeorgas, K. Lehtipalo, H. E. Manninen, J. Almeida, A. Amorim, P. E. Wagner, A. Hansel, J. Kirkby, A. Kürten, N. M. Donahue, V. Makhmutov, S. Mathot, A. Metzger, T. Petäjä, R. Schnitzhofer, M. Sipilä, Y. Stozhkov, A. Tomé, V.-M. Kerminen, K. Carslaw, J. Curtius, U. Baltensperger, M. Kulmala, Experimental investigation of ion-ion recombination under atmospheric conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 7203–7216, (2015)

J. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **7**, 538, (1939)

I.J. George, A. Vlasenko, J.G. Slowik, K. Broekhuizen, J.P.D. Abbatt, Heterogeneous oxidation of saturated organic aerosols by hydroxyl radicals: uptake kinetics, condensed-phase products, and particle size change, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4187–4201, (2007)

A. H. Goldstein, I. E. Galbally, Known and Unexplored Organic Constituents in the earth's Atmosphere, *Environmental Science and Technology*, **41**, 5, 1514-1521, (2007)

B. Gompertz, On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **182**, 513–585, (1825)

M. Hallquist, J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prevot, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski, and J. Wildt, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5155–5236, (2009)

D.R. Hanson, E.R. Lovejoy, The reaction of ClONO₂ with submicrometer sulfuric-acid aerosol, *Science*, **267**, 1326–1328, (1995)

J.D. Hearn, G.D. Smith, A mixed-phase relative rates technique for measuring aerosol reaction kinetics, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, 17805, (2006)

S. Hering, M.R. Stolzenburg, A method for particle size amplification by water condensation in a laminar, thermally diffusive flow, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 428–436, (2005)

W. C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, 2. Auflage. John Wiley & Sons, USA, S. 27-29, S. 283-284, S. 288-294, (1999)

K. Iida, M.R. Stolzenburg, P.H. McMurry, Effect of working fluid on sub-2 nm particle detection with a laminar flow ultrafine condensation particle counter, *Aerosol Sci. Tech.*, **43**, 81–96, (2009)

International Satellite Cloud Climatology Project: *isccp.giss.nasa.gov* (2013)

IPCC: Climate Change 2007, Working Group I: The Science of Climate Change, 2.4.4.5. (2007)

R. Jaenicke, S. Matthias-Maser, S. Gruber, Omnipresence of biological material in the atmosphere, *Environmental Chemistry*, **4**, 217–220, (2007)

J. Jiang, M. Attoui, M. Heim, N. A. Brunelli, P. H. McMurry, G. Kasper, R. C. Flagan, K. Giapis, G. Mouret, Transfer Functions and Penetrations of Five Differential Mobility Analyzers for Sub-2nm Particle Classification, *Aerosol Science and Technology*, **45**, 4, 480-492, (2011)

J. Jiang, M. Chen, C. Kuang, M. Attoui, P. H. McMurry, Electrical Mobility Spectrometer Using Diethylene Glycol Condensation Particle Counter for Measurement of Aerosol Size Distribution Down to 1nm, *Aerosol Science and technology*, **45**, 4, 510-521, (2011)

S.B. Joshi, M.C. Dodge, J.J. Bufalini, Reactivities of selected organic-compounds and contamination effects, *Atmos. Environ.*, **16**, 1301–1310, (1982)

C.E. Junge, Gesetzmäßigkeiten in der Größenverteilung atmosphärischer Aerosole über dem Kontinent, *Ber. D. Wetterd. US-Zone*, **35**, 261-277, (1952)

D. Kashchey, *Nucleation: Basic Theory With Applications*, Butterworth- Heinemann, Eastbourne, S. X-XII, (2000)

Y. Katrib, G. Bishos, P.R. Buseck, P. Davidovits, J.T. Jayne, M. Mochida, M.E. Wise, D.R. Worsnop, S.T. Martin, Ozonolysis of mixed oleic acid/stearic acid particles: reaction kinetics and chemical morphology, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 10910– 10919, (2005)

Y. Katrib, S.T. Martin, H.M. Hung, Y. Rudich, H. Zhang, J.G. Slowik, P. Davidovits, J.T. Jayne, D.R. Worsnop, Products and mechanisms of ozone reactions with oleic acid for aerosol particles having core-shell morphologies, *J. Phys. Chem. A*, (2004)

J. Kirkby, J. Curtius, J. Almeida, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, A. Franchin, S. Gagné, L. Ickes, A. Kürten, A. Kupc, A. Metzger, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Tsagkogeorgas, D. Wimmer, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, A. Downard, M. Ehn, R. C. Flagan, S. Haider, A. Hansel, D. Hauser, W. Jud, H. Junninen, F. Kreissl, A. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, J. Lima, E. R. Lovejoy, V. Makhmutov, S. Mathot, J. Mikkilä, P. Minginette, S. Mogo, T. Nieminen, A. Onnela, P. Pereira, T. Petäjä, R. Schnitzhofer, J. H. Seinfeld, M. Sipilä, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tomé, J. Vanhanen, Y. Viisanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, H. Walther, E. Weingartner, H. Wex, P. M. Winkler, K. S. Carslaw, D. R. Worsnop, U. Baltensperger, M. Kulmala, Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, *Nature* **476**, 429–433, (2011)

T.E. Kleindienst, D.F. Smith, W. Li, E.O. Edney, D.J. Driscoll, R.E. Speer, W.S. Weathers, Secondary Organic Aerosol Formation from the Oxidation of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Dry Submicron Ammonium Sulfate Aerosol, *Atmos. Environ.*, **33**, 3669–3681, (1999)

E.O. Knutson, K.T. Whitby, Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and applications, *Journal of Aerosol Science*, **6**, 443-451, (1975a)

E.O. Knutson, K.T. Whitby, Accurate measurement of aerosol electric mobility moments, *Journal of Aerosol Science*, **6**, 453-460, (1975b)

- Y. Kousaka, T. Niida, K. Okuyama, H. Tanaka, Development of a mixing type condensation nucleus counter, *Journal of Aerosol Science*, **13**, 3, 231–240, (1982)
- A. Kupc, A. Amorim, J. Curtius, A. Danielczok, J. Duplissy, S. Ehrhart, H. Walther, L. Ickes, J. Kirkby, A. Kürten, J.M. Lima, S. Mathot, P. Minginette, A. Onnela, L. Rondo, P.E. Wagner; A fibre-optic UV system for H₂SO₄ production in aerosol chambers causing minimal thermal effects, *Journal of Aerosol Science*, **42**, 532–543, (2011)
- M. Kuwata, S. T. Martin, Particle Size Distributions following Condensational Growth in Continuous Flow Aerosol Reactors as Derived from Residence Time Distributions: Theoretical Development and Application to Secondary Organic Aerosol, *Aerosol Science and Technology*, **46**, 937–949, (2012)
- D. Lamb, J. Verlinde, Physics and Chemistry of Clouds, Cambridge, S. 277-285, S.295-297, (2011)
- A.T. Lambe, A. T. Ahern, L. R. Williams, J. G. Slowik, J. P. S. Wong, J. P. D. Abbatt, W. H. Brune, N. L. Ng, J. P. Wright, D. R. Croasdale, D. R. Worsnop, P. Davidovits, and T. B. Onasch; Characterization of aerosol photooxidation flow reactors: heterogeneous oxidation, secondary organic aerosol formation and cloud condensation nuclei activity measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, **4**, 445–461, (2011)
- H.M. Lee, C. Soo Kim, M. Shimada, K. Okuyama, Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger, *Journal of Aerosol Science*, **36**, 7, 813–829, (2005)
- L. Liang, K. He, F. Duan, Progress on quantitative assessment methods of biological aerosols in the atmosphere, *Biogeosciences Discuss*, **9**, 1511-1528, (2012)
- G.H. Liljequist, K. Cihak, Allgemeine Meteorologie, Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig/ Wiesbaden, 2. Auflage, S.114, (1979)
- B.Y.H. Liu, K.T. Whitby, D.Y.H. Pui, A Portable Electrical Analyzer for Size Distribution Measurement of Submicron Aerosols, *J. Air Pollut. Con. Assoc.*, **24**, 1067–1072, (1974)
- W.A. Lonneman, J.J. Bufalini, R.L. Kuntz, S.A. Meeks, Contamination from fluorocarbon films, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 99–103, (1981)
- A. Matsunaga, P.J. Ziemann, Gas-wall partitioning of organic compounds in a teflon film chamber and potential effects on reaction product and aerosol yield measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, **44**, 881–892, (2010)
- R. Mavliev, A. Ankilov, A. Baklanov, M. Colhoun, K.-H. Enderle, J. Gras, Yu. Julanov, D. Kaller, A. Lindner, A.A. Lushnikov, F. McGovern, A. Mirme, T.C. O'Connor, J. Podzimek, O. Preining, G.P. Reischl, R. Rudolf, G.J. Sem1, W.W. Szymanski, E. Tamm, A.E. Vrtala, P.E. Wagner, W. Winklmayr, V. Zgaynov; Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counters, *Atmospheric Research*, **62**, 3–4, 177–207, (2002)
- P.H. McMurry, D. Grosjean, Gas and aerosol wall losses in teflon film smog chambers, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1176–1182, (1985)
- P.H. McMurry, D.J.Rader, Aerosol Wall Losses in Electrically Charged Chamber, *Aerosol Science and Technology*, **4**, 3, 249-268, (1985)
- V.F. McNeill, R.L.N. Yatavelli, J.A. Thornton, C.B. Stipe, O. Landgrebe, Heterogeneous OH oxidation of palmitic acid in single component and internally mixed aerosol particles: vaporization and the role of particle phase, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 5465–5476, (2008)
- L. B. Modesto-Lopez, E. M. Kettleison, P. Biswas, Soft X-ray charger (SXC) system for use with electropray for mobility measurement of bioaerosols, *Journal of Electrostatics*, **69**, 357-364, (2011)

- J.W. Morris, P. Davidovits, J.T. Jayne, J.L. Jimenez, Q. Shi, C.E. Kolb, D.R. Worsnop, W.S. Barney, G. Cass, Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: a novel aerosol mass spectrometric technique, *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1357, (2002)
- D. Möller, Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht; Hrsg.: Walter de Gruyter, Berlin, S. 235-238, (2003)
- J.R. Pierce, G.J. Engelhart, L. Hildebrandt, E.A. Weitkamp, R.K. Pathak, N.M. Donahue, A.L. Robinson, P.J. Adams, S. Pandis, Constraining particle evolution from wall losses, coagulation, and condensation-evaporation in smog- chamber experiments: optimal estimation based on size distribution measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, **42**, 1001–1015, (2008)
- U. Pöschl, Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, *Angew. Chem. Int. Ef.*, **44**, 7520-7540, (2005)
- S.E. Pratsinis, Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 197-219, (1998)
- H.R. Pruppacher, J.D. Klett, Microphysics of Clouds and Precipitation, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, S. 15, S. 287, (1997)
- R.C. Robbins, R.D. Cadle; Kinetics of the Reaction between Gaseous Ammonia and Sulfuric Acid Droplets in an Aerosol, *The Journal of Physical Chemistry*, **04**, 62(4), (1958)
- L. Solomonovich Ruzer; N. H. Harley, Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects, Second ed., CRC Press, S. 234, (2013)
- J. H. Scheckman, S. Elzey, J.E. Farnsworth, H-G. Horn, B. Osmondson; Model 3088 Advanced Aerosol Neutralizer: Comparisons with Previous Generation, TSI Incorporated, Shoreview, Minnesota, 55126, (2013)
- R. Schnitzhofer, A. Metzger, M. Breitenlechner, W. Jud, M. Heinritzi, L.-P. De Menezes, J. Duplissy, R. Guida, S. Haider, J. Kirkby, S. Mathot, P. Minginette, A. Onnela, H. Walther, A. Wasem, A. Hansel, Characterisation of organic contaminants in the CLOUD chamber at CERN, *Atmos. Meas. Tech.*, **7**, 2159–2168, (2014)
- J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley and Sons, Inc., New York, S. 284-285, S. 384-385, (2006)
- J.E. Shilling, Q. Chen, S.M. King, T. Rosenoern, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, K.A. McKinney, S.T. Martin, Particle mass yield in secondary organic aerosol formed by the dark ozonolysis of α -pinene, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2073–2088, (2008)
- M. Shimada, B. Han, K. Okuyama and Y. Otani, Bipolar Charging of. Aerosol Nanoparticles by a Soft X-ray Photoionizer, *Journal of Chemical. Engineering of Japan*, **35**, 786-793, (2002)
- J.D. Smith, J.H. Kroll, C.D. Cappa, D.L. Che, C.L. Liu, M. Ahmed, S.R. Leone, D.R. Worsnop, K.R. Wilson, The heterogeneous reaction of hydroxyl radicals with sub-micron squalane particles: a model system for understanding the oxidative aging of ambient aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3209–3222, (2009)
- G. Steiner, Dissertation: High Resolution Mobility Spectrometry Of Molecular Ions And Their Effect On The Charging Probabilities Of Airborne Particles Under Bipolar Diffusion Charging Conditions, Universität Wien, S. 65-70, (2011)
- G. Steiner, M. Attoui, D. Wimmer, G. P. Reischl, A Medium Flow, High-Resolution Vienna DMA Running in Recirculating Mode, *Aerosol Science and Technology*, **44**, 4, 308-315, (2010)
- D. Stolzenburg, Presentation EAC2015: The DMA-Train: Precision quantification of early nanoparticle growth, IIM.5, (2015)

M. R. Stolzenburg, P. H. McMurry, Equations Governing Single and Tandem DMA Configurations and a New Lognormal Approximation to the Transfer Function, *Aerosol Science and Technology*, **42**,6, 421-432, (2008)

M. R. Stolzenburg, P. H. McMurry, An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter, *Aerosol Science and Technology*, **14**, 1, 48-65, (1991)

P. Stöckel, Dissertation: Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H₂O und D₂O, Freie Universität Berlin, S. 19-31, (2002)

J. Tröstl, T. Tritscher, O. F. Bischof, H. Horn, T. Krinke, U. Baltensperger, M. Gysel, Fast precise measurement in the sub-20nm size range using Scanning Mobility Particle Sizer; *Journal of Aerosol Science*, **87**, 75-87, (2015)

TSI Incorporated; Particle Instruments: Model 3776 Ultrafine Condensation Particle Counter: Operation and Service Manual, P/N 1980522; Revision B, (2006)

TSI Incorporated; Particle Instruments: Nano-Water-Based Condensation Particle Counter (N-WCPC) Model 3788: Worlds fastest CPC-Counting wodn to 2.5nm; P/N 5001341 Revision D, (2012)

S. Ude, J. Fernández de la Mora, Molecular monodisperse mobility and mass standards from electro-sprays of tetra-alkyl ammonium halides, *Aerosol Science*, **3**, 6, 1224 – 1237, (2005)

J. Vanhanen, J. Mikkilä, K. Lehtipalo, M. Sipilä, H. E. Manninen, E. Siivola, T. Petäjä, M. Kulmala, Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection, *Aerosol Science and Technology*, **45**, 4, 533-542, (2011)

T. M. VanReken, J. P. Greenberg, P. C. Harley, A. B. Guenther, and J. N. Smith; Direct measurement of particle formation and growth from the oxidation of biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 4403–4413, (2006)

H. M. Vesterinen, K. Egan, M. R. Macleod, U. Dirnagl, A. Deister, P. Schlattmann; Systematic survey of the design, statistical analysis, and reporting of studies published in the 2008 volume of the Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism, *Science Report*, **31**, 1064-1072, (2011)

M. Volmer, A. Weber, *Z. Physikal. Chemie* 119, 277, (1925)

J. Wang, V.F. McNeill, D.R. Collins, R.C. and Flagan, Fast Mixing Condensation Nucleus Counter: Application to Rapid Scanning Differential Mobility Analyzer Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, **36**, 678–689, (2002)

S.C. Wang, R.C. Flagan, Scanning Electrical Mobility Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.*, **13**, 230, (1990)

J. Wang, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Diffusional Losses in Particle Sampling Systems Containing Bends and Elbows, *Journal of Aerosol Science*, **33**, 6, 843–57, (2002)

H. Wex, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. Hallbauer, A. Massling, G. R. McMeeking, L. Poulain, Z. Wu, S. M. Kreidenweis, and F. Stratmann; Towards closing the gap between hygroscopic growth and activation for secondary organic aerosol: Part 1 – Evidence from measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3987–3997, (2009)

C.P. Winsor, The Gompertz curve as a growth curve, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **18**, 1–8, (1932)

A. Wiedensohler, D. Orsini, S. Covert, D. Coffmann, W. Cantrell, M. Havlicek, F. J. Brechtel, M. M. Russell, R. J. Weber, J. Gras, J. G. Hudson, M. Litchy, Intercomarison Study of the Size-Dependent Counting Efficiency of 26 Condensation Particle Countners, *Aerosol Science and Technology*, **27**, 224-242, (1997)

P. M. Winkler, J. Ortega, T. Karl, P. H. McMurry, J. N. Smith, A fast-scanning DMA train for precision quantification of early nanoparticle growth, *AIP Conference Proceedings*, **1527**, 165, (2013)

P. M. Winkler, A. Kupc, A. Vrtala, P. Wagner, Unusual Temperature Dependence of Heterogeneous Nucleation of Water Vapor on Ag Particles, *Aerosol Science and Technology*, **47**, I-IV, (2013)

World Meteorological Organization: Internationaler Wolkenatlas, 2. Auflage, Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach am Main, S. 3, S. 59, (1990)

Y. Cheng, Condensation Particle Counters. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, 3. Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, S. 381-392, (2011)

J. B. Zeldovich, *Acta Physicochimica USSR*, **18**, 1, (1943)

Abbildungsverzeichnis

Atmospheric Physics – ETH Zürich ww1.ethz.ch

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change, ipcc.ch

N. H. Fletcher, Size Effect in Heterogeneous Nucleation, *The Journal of Chemical Physics*, **29**, 572, (1958)

D. Kashchiev, Nucleation: Basic Theory With Applications, Butterworth-Heinemann, Eastbourne, S. 20, S. 30, (2000)

W. C. Hinds: Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles . 2. Auflage. John Wiley & Sons, USA, S. 290, (1999)

J. Kirkby, J. Curtius, J. Almeida, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, A. Franchin, S. Gagné, L. Ickes, A. Kürten, A. Kupc, A. Metzger, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Tsagkogeorgas, D. Wimmer, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, A. Downard, M. Ehn, R. C. Flagan, S. Haider, A. Hansel, D. Hauser, W. Jud, H. Junninen, F. Kreissl, A. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, J. Lima, E. R. Lovejoy, V. Makhmutov, S. Mathot, J. Mikkilä, P. Minginette, S. Mogo, T. Nieminen, A. Onnela, P. Pereira, T. Petäjä, R. Schnitzhofer, J. H. Seinfeld, M. Sipilä, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tomé, J. Vanhanen, Y. Viisanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, H. Walther, E. Weingartner, H. Wex, P. M. Winkler, K. S. Carslaw, D. R. Worsnop, U. Baltensperger, M. Kulmala; Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, *Nature*, **476**, 429–433, (2011)

D. Möller: Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht, Walter de Gruyter, Berlin, S. 231, (2003)

sigmaaldrich.com

G. Steiner, Dissertation: High Resolution Mobility Spectrometry Of Molecular Ions And Their Effect On The Charging Probabilities Of Airborne Particles Under Bipolar Diffusion Charging Conditions, Universität Wien, S. 31, S. 66, (2011)

D. Stolzenburg; Presentation, EAC2015: The DMA-Train: Precision quantification of early nanoparticle growth, IIM.5, (2015)

M. R. Stolzenburg, P. H. McMurry, An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus counter, *Aerosol Science and Technology*, **14**, 1, 48-65, (1991)

J. Vanhanen, J. Mikkilä, K. Lehtipalo, M. Sipilä, H. E. Manninen, E. Siivola, T. Petäjä, M. Kulmala, Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection, *Aerosol Science and Technology*, **45**, 4, 533-542, (2011)

Anhang

Zusammenfassung/ Abstract

Zusammenfassung

Kondensationspartikelzähler (CPCs) zur Bestimmung der Anzahlkonzentrationen von Aerosolen sind bereits seit vielen Jahrzehnten eine gängige Messmethode. CPCs ermöglichen die Detektion von Partikeln mit Durchmessern im Nanometer- bis Mikrometerbereich. Der CPC detektiert Partikel, indem diese durch heterogene Kondensation von Butanol oder Wasser - je nach CPC Modell - an ihrer Oberfläche vergrößert werden und anschließend von einem Laserlicht erfasst werden. Charakterisiert werden die Messinstrumente durch die Effizienz - das Verhältnis des Outputs des CPC und eines Referenzgerätes - und den daraus errechneten Cut-Off Durchmesser. Dieser gibt das Limit der Detektionsgrenze des CPCs an, bei dem die Wahrscheinlichkeit für eine Partikeldetektion auf 50% herabsinkt. Zur Charakterisierung werden üblicherweise künstlich generierte anorganische Partikel verwendet.

Für zahlreiche atmosphärische Studien, die sich etwa mit der Untersuchung von Nukleationsvorgängen befassen, ist die Detektion von Partikeln im sub-3nm Bereich von großem Interesse. Da für diese Studien organische Partikel relevant sind, ist die Kenntnis der Detektionslimits der CPCs bei organischem Partikelmaterial bedeutend. Ebenso ist es vorteilhaft den Cut-Off Durchmesser zu erniedrigen und damit die Zähleffizienz der CPCs zu verbessern. Da der Cut-Off Durchmesser tatsächlich vom Partikelmaterial abhängig ist, werden in dieser Arbeit organische Partikel zur Charakterisierung der Messinstrumente verwendet. Diese entstehen in einer Flow-Tube aus Oxidationsprodukten von Beta-Caryophyllene (BCP). Für den Vergleich werden die Messinstrumente ebenso mit Silberteilchen charakterisiert.

In dieser Arbeit werden zwei CPC Modelle charakterisiert: Fünf Butanol-CPCs (TSI3776) und ein Nanobasierter Wasser-CPC (TSI3788). Weiters werden zwei mit Diethylene Glycol betriebene Particle Size Magnifier (PSM - Airmodus10) untersucht, die zur besseren Detektion von sub-2nm Teilchen jeweils vor einen Butanol-CPC geschaltet werden. Für die Butanol-CPCs und die PSMs wurden verschiedene Temperatureinstellungen getestet. Die untersuchten CPCs sind Teil eines DMA-Trains, mit dem hochzeit aufgelöste Partikelgrößenverteilungen zwischen 1.5 und 10nm gemessen werden können. Die Ergebnisse der Experimente zeigen deutlich, dass der Cut-Off Durchmesser der CPCs vom Partikelmaterial abhängig ist. Ebenso ist es durchaus möglich die Leistung des CPCs selbst und kombiniert mit einem PSM durch geeignete Temperatureinstellungen zu verbessern. Diese Ergebnisse können für verschiedene wissenschaftliche Projekte, welche sich mit atmosphärische Messungen auseinandersetzen von großer Bedeutung sein.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom European Research Council unter dem European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013)/ ERC grant agreement No. 616075.

Abstract

For many decades airborne particle number concentrations have been measured using condensation particle counters (CPCs). These instruments are able to detect aerosols with diameters in the nanometer size range. The CPC detects and counts particles by first enlarging them by using the particles as nucleation centers to create droplets in a supersaturated gas. Depending on the CPC model the used working fluid is n-butanol or water. Then the enlarged particles are detected by a laser.

CPCs are characterized by their counting efficiency - which is calculated as the ratio of the CPCs and a reference instruments particle number concentration at each individual particle diameter. Usually inorganic particles are used for the determination of the cut-off diameter. At the size of the cut-off diameter the counting efficiency of a CPC rapidly drops to 50% and below.

Improving the ability of the CPCs to detect particles in the sub-3nm diameter range is of crucial importance for numerous research projects investigating mechanisms of new particle formation, which are currently still poorly understood. As the cut-off diameter of the CPC depends on the seed material, the characterization of CPCs in response to biogenic nanoparticles is urgently needed.

Therefore the characterizations of the CPCs in this study were carried out using biogenic particles from the oxidation of Beta-Caryophyllene (BCP). The BCP was oxidized by ozone in a glass flow-tube. Common silver particles were used for comparison.

In this study calibration measurements of two TSI CPC models using butanol (TSI3776) or water (TSI3788) as working fluid were performed: Five butanol CPCs (TSI3776) and a nano-based water-CPC (TSI3788). Furthermore calibration measurements of two Airmodus Particle Size Magnifier (PSM) based on diethylene glycol (DEG) for a better detection of sub-2nm particles were performed. For the butanol CPCs and the PSMs different temperature settings were tested. The tested CPCs are part of a DMA-Train, which can measure highly-time-resolved particle size distributions in the range between 1.5 and 10nm.

A dependence of the cut-off diameter on the seed material is found for all tested particle counters but shows a different behaviour for the different working fluids of the counters. Furthermore we could demonstrate that their performance can be significantly improved by suitable temperature settings. These findings may be of significant importance for the detection of biogenic nanoparticles during new particle formation.

This work was supported by the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013)/ ERC grant agreement No. 616075.