



MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Optimierung der Zähleffizienz eines Grimm 5.412 CPCs
für Partikel und Cluster im Größenbereich $< 3 \text{ nm}$ “

verfasst von / submitted by

Manuel Silvester Orzan, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master Of Science (MSc)

Wien, 2017 / Vienna 2017

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:

Dr. Gerhard Steiner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, welche mich im Laufe meines Studiums unterstützt haben.

Zuerst gebührt mein Dank dem Betreuer dieser Masterarbeit Dr. Gerhard Steiner, welcher mich immer tatkräftig bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt, motiviert und beraten hat. Ebenfalls möchte ich mich beim gesamten Aerosolteam für die Hilfsbereitschaft, Geduld und interessanten Gespräche bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Bruder Mario und meiner Freundin Agnes, welche mich immer selbstlos über die Jahre bei jeglichen universitären Unterfangen unterstützt und begleitet haben.

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Überprüfung und der Optimierung der Zähl­effizienz eines neu erworbenen Kondensationskernzählers (CPC; Grimm 5.412) für Aerosolpartikel unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen im Größenbereich < 10 nm. Vor allem Partikelgrößen von einigen Nanometern bis hin zu molekularen Clustern, stehen heute stark im wissenschaftlichen Fokus der Aerosolforschung. Sie sind maßgeblich an der Entstehung von Wolken beteiligt und sind unerlässlich für unser Klima. Jedoch werden die genauen Prozesse noch nicht ganz verstanden, weshalb eine Grundlagenforschung in diese Richtung von großer Bedeutung ist. Auch aus gesundheitlichem Aspekt nehmen Aerosolpartikel < 3 nm eine besondere Stellung ein, da diese stark lungengängig sind und folglich eine potentielle Gefahr für die Gesundheit darstellen. Aus diesen Gründen wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Geräte zur Messung von kleinen Partikeln entwickelt. Eines voran ist der CPC, der Partikel, welche durch optische Messinstrumente nicht mehr messbar wären, durch heterogene Kondensation anwachsen lässt und diese optisch detektiert macht.

Das Hauptziel bestand darin, durch Veränderung der internen Temperatureinstellungen des CPCs, die Detektionseffizienz speziell für Partikel < 3 nm zu so weit zu verbessern, dass letztendlich die Detektion von molekularen Clustern ermöglicht wird.

Abstract

The goal of this thesis is to check and optimize the counting efficiency of a newly acquired Condensation Particle Counter (CPC; Grimm 5.412) for airborne particles below 10 nm. Especially particles ranging from a few nanometers up to molecular clusters have recently been paid increasing attention to. Particles of this size are involved in cloud formation process and are important for our climate. But there are many aspects that are not fully understood. Therefore, it is essential to perform more research in this area. For this and more reasons, many technical tools were developed to measure such small particles. One of them is the Condensation Particle Counter. The basic principle of the CPC is to increase the particle sizes through heterogeneous condensation.

In this work the counting efficiency of the Grimm 5.412 CPC is measured for different aerosol particles. The major goal is to enhance the particle counting efficiency of the CPC for particles below 3 nm by changing the internal temperature settings, to finally enable the detection of molecular clusters.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	v
2	Vorwort	1
2.1	Motivation und Wissenschaftliche Fragestellung	1
3	Einleitung	3
3.1	Definition	3
3.1.1	Aerosol	3
3.1.2	Kondensationskernzähler (engl.: Condensation Particle Counter)	7
3.1.3	Differentieller Mobilitätsanalysator (engl.: Differential Mobility Analyzer)	11
3.1.4	Faraday Cup Electrometer	16
3.1.5	Partikelgeneratoren/Partikelquellen	18
4	Nukleationstheorie	22
4.1.1	Homogene Nukleation	25
4.1.2	Heterogene Nukleation	26
5	Experimentelle Setups	28
5.1	Setup I – Messung der Zähleffizienz des CPCs für: Silber, NaCl, WO _x bei CPC-Werkstemperatureinstellungen	28
5.1.1	Messaufbau Setup I	28
5.1.2	Verwendete Messgeräte	30
5.1.3	Messung	30
5.2	Setup II – Messung der Zähleffizienz des CPCs für WO _x bei modifizierten CPC-Temperatureinstellungen	31
5.2.1	Messaufbau Setup II	31
5.2.2	Verwendete Messgeräte	32
5.2.3	Messung	32
5.3	Setup III – Messung der Zähleffizienz für THABr bei modifizierten CPC-Temperatureinstellungen	34
5.3.1	Messaufbau Setup III	34
5.3.2	Verwendete Messgeräte	35

5.3.3	Messung.....	35
6	Ergebnisse und Auswertung	37
6.1	Auswertung Setup I zu Kapitel 5.1.....	37
6.2	Auswertung Setup II zu Kapitel 5.2	48
6.3	Auswertung Setup III zu Kapitel 5.3.....	59
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	72
8	Ausblick	74
9	Literaturverzeichnis	75
10	Abbildungsverzeichnis	78

2 Vorwort

2.1 Motivation und Wissenschaftliche Fragestellung

Luftgebundene Partikel haben vielerlei Auswirkungen auf unterschiedliche Lebenszweige des Menschen und seiner Umwelt. Die Aerosolphysik beschäftigt sich mit den verschiedenen, physikalischen und chemischen Eigenschaften von Partikeln, wie chemische Zusammensetzungen, Strukturen, Größen und die daraus resultierenden, direkten und indirekten, Auswirkungen auf die Umgebung. Schon Anfang des 20. Jahrhunderts stand die Aerosolforschung im Fokus der damaligen physikalischen Forschungen, da bis zu diesem Zeitpunkt Aerosolpartikel zu den kleinsten beobachtbaren Materieteilchen gehörten. Ein grundlegendes Verständnis der Brown'schen Molekularbewegung, der Elementarladung oder der ionisierenden Strahlung waren direkte Ergebnisse der Aerosolforschung. Um 1970 bis 1980 geriet die Aerosolforschung stärker in den umweltphysikalischen Fokus und erlangte immer mehr Bedeutung bei gesundheitlichen Fragestellungen, um mögliche negative Auswirkungen von mikroskopischen Partikeln auf den menschlichen Organismen zu untersuchen. Aktuelle Probleme wie Umweltverschmutzung, klimatische Veränderungen und der damit verbundene Klimawandel machen es umso wichtiger, weitere Grundlagenforschung in der Aerosolphysik voranzutreiben (Hinds, 1999).

Differentielle Mobilitäts-Analysatoren (DMAs), in Verbindung mit geeigneten Partikeldetektoren (Aerosol Elektrometer oder Kondensationskernzähler), haben sich in den letzten Jahren als Standard-Messsysteme für die Evaluierung der Partikelgrößenverteilung durchgesetzt und sich in der Aerosolforschung als sehr hilfreiches Werkzeug etabliert (Flagan et al., 1998; Flagan et al., 1999). Diese DMPS (Differential Mobility Particle Spectrometer)- oder SMPS (Scanning Mobility Particle Spectrometer)- Systeme sind daher von essentieller Relevanz für unterschiedliche Forschungs- und Entwicklungsfragen sowohl bei industriellen, als auch bei labor- und umweltbezogenen Vorgängen. Speziell bei Messungen mit Kondensationskernzählern (Condensation Particle Counters, CPCs) sind der elektrische Ladungszustand, chemische Zusammensetzung und Größe der Aerosolpartikel von immenser Bedeutung, da diese den Aktivierungsprozess stark beeinflussen (Winkler et al., 2008).

Technische Applikationen, welche sich den Prozess der Diffusion und der Kondensation zu Nutze machen, wurden schon gegen Ende des 19. Jahrhunderts zur Untersuchung von atmosphärischen Aerosolen verwendet, woraus sich im Laufe der Zeit zwei Arten von Instrumenten entwickelten, welche heute als Nebelkammer und Condensation Nuclei Counter (CNC) bzw. Condensation Particle Counter (CPC) bekannt sind. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird nur auf den CPC weiter eingegangen (Baron und Willeke, 1993; Seite 427). Condensation Particle Counter (CPC) nehmen eine wichtige Rolle zur Erfassung von Partikeln, welche durch ihre geringe Größe mit optischen Messinstrumenten nicht detektierbar wären, ein (McMurry, 2000). Das grundlegende Messprinzip eines CPC beruht auf der Kondensation eines übersättigten Dampfes, welcher in der Regel Wasser oder Alkohol ist, an den Oberflächen der zu untersuchenden Partikel. Dies führt zu einem Heranwachsen der Partikel zu Tröpfchen, welche folglich mit optischen Messinstrumenten erfassbar sind (Stolzenburg, 1991) Wie eingangs erwähnt, können Partikel in der Größenordnung $< 10\text{nm}$ unterschiedlich starke Einflüsse auf verschiedene Teilprozesse ausüben, was die Relevanz einer genauen Erforschung unterstreicht und in der Vergangenheit zur Entwicklung diverser Messmethoden und Geräte geführt hat (Hinds, 1999; McMurry, 2000).

In dieser experimentellen Masterarbeit liegt der primäre Fokus bei der Kalibrierung und Optimierung eines an der Fakultät für Physik, Aerosolphysik und Umweltphysik, neu erworbenen CPCs (Type Grimm 5.412). In einem ersten Schritt wird der Einfluss verschiedener Partikeltypen auf die Zähleffizienz des CPCs untersucht. Dieser mit Butanol-Dampf betriebene CPC, ist durch seine vom Werk her eingestellten Temperaturen nicht in der Lage ist, molekulare Cluster zu detektieren. Ein Hauptziel ist es, durch Manipulation der Temperatureinstellungen, die Detektions- und Zähleffizienz so weit zu verbessern um eine Messung von molekularen Clustern zu ermöglichen.

3 Einleitung

3.1 Definition

Dieses Kapitel dient als Einführung, um ein grundlegendes Verständnis über Themengebiete und Sachverhalte, welche in der Aerosolphysik und im Zuge dieser Arbeit unerlässlich sind, zu erhalten. Die nachstehenden Abschnitte orientieren sich in erster Linie an folgenden Werken: Pandis und Seinfeld, 2006; Hinds, 1999; Baron und Willeke, 1993.

3.1.1 Aerosol

Ein Aerosol beschreibt ein Gemisch aus mikroskopisch kleinen Partikeln in einem Trägergas. Im Allgemeinen sind beim Begriff „Aerosol“ sowohl das Trägergas, welches in den meisten Fällen Luft ist, als auch die in diesem Gas vorhandenen Schwebeteilchen gemeint. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff Aerosol primär als Definition für die in der Luft vorhandenen Partikel verwendet. Die in dem Trägergas suspendierten Aerosole können sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorhanden sein (Pandis und Seinfeld, 2006). Da die fundamentalen, physikalischen Eigenschaften der Aerosolpartikel und folglich deren Verhalten stark von deren chemischer Zusammensetzung und Größe abhängig sind, unterstreicht dies die Wichtigkeit einer genauen Untersuchung und Klassifizierung (Hinds, 1999). So werden Partikel, welche nur geringfügig größer als die Gasmoleküle des Trägergases sind, primär von der Brown'schen Bewegung beeinflusst, wobei hingegen größere Partikel wiederum hauptsächlich externen Gravitations- und Trägheitskräften unterliegen (Baron und Willeke, 1993, Pandis und Seinfeld, 2006). Die genaue Erforschung von Aerosolen ist sowohl aus umwelt-biologischer-, als auch industrieller Sicht von großer Bedeutung, weswegen im Laufe des letzten Jahrhunderts unterschiedliche Messmethoden und Instrumente entwickelt wurden, um so die genauen Entstehungsprozesse und Auswirkungen auf verschiedene Bereiche wie Natur und Industrie im Detail zu verstehen (Baron und Willeke, 1993; Seite 112; Pui and Lui, 1988). Eigenschaften wie Aerosolkonzentration, optisches und chemisches Verhalten sind ebenfalls

wichtige Faktoren und liegen daher im wissenschaftlichen Fokus der Aerosolphysik (Hinds, 1999).

Aerosolpartikel können sowohl durch natürliche als auch anthropogene Prozesse entstehen. Grob werden Aerosole nach ihrem Ursprung, chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften unterteilt. Spricht man von atmosphärischen Aerosolen und deren Ursprung, werden diese in primäre und sekundäre Aerosole unterteilt. Erstere sind Teilchen, welche durch mechanische und/oder thermische Prozesse direkt in die Atmosphäre befördert werden, wobei sekundäre Aerosole durch homogene bzw. hauptsächlich durch heterogene Kondensation von übersättigten Dämpfen entstehen. Üblicherweise wird bei atmosphärischen Aerosolen von einer Partikelgrößenverteilung von 0.002 bis $100\mu\text{m}$ ausgegangen (Pandis und Seinfeld, 2006). Die Größenobergrenze der Partikel ist durch die jeweilige Abscheidegeschwindigkeit definiert, wohingegen die Größenuntergrenze durch nukleations-theoretische Vorgänge limitiert ist. (Lehtipalo, 2011). Luftgebundene Partikel unterliegen meist einer ständigen Änderung in Größe und Zusammensetzung, ausgelöst durch Prozesse wie Kondensation von Dämpfen an Teilchen, Verdunstung, Abscheidung an die Umgebung oder Koagulation mit anderen Partikeln (Pandis und Seinfeld, 2006). Im Allgemeinen werden unterschiedliche Messmethoden und Geräte zur Bestimmung von Partikelgrößen, Konzentrationen, Formen oder chemischen Zusammensetzungen verwendet. Eine der meist genutzten Messmethoden ist die Ermittlung der Partikelkonzentrationen mittels eines CPC, auf welcher der Fokus in dieser Arbeit liegt (Baron und Willeke, 1993; Seite 112).

Mechanische/Elektrische Eigenschaften von Aerosole

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf Hinds, 1999; Seite 42.

Durch ihre geringe Größe werden luftgebundene Partikel durch verschiedene äußere Einflüsse und Gegebenheiten in ihrer Bewegung beeinflusst. So werden Partikel mit einem Durchmesser $< 0.1\mu\text{m}$ sowohl durch Kollisionen mit Gasmolekülen, als auch durch externe Kräften, wie der Schwerkraft, beeinflusst. Eine gängige Partikelbewegung ist die stetige, geradlinige Partikeltranslation. So nehmen konstante, äußere Gravitationskräfte bzw. elektrische Kräfte sowie Widerstandskräfte des Gases, starken Einfluss auf Beschleunigung und Geschwindigkeit und folglich Bewegungsverhalten des Aerosols.

Diffusion/Partikelabscheidung

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf Hinds, 1999; Seite 152.

Ein Maß für die Beweglichkeit und des Transport der Partikel kann durch den Diffusionskoeffizienten D (Gleichung 1) beschrieben werden.

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} = kTB \quad [1]$$

Wobei k der Boltzmannkonstante, T der Temperatur, C_c der Cunningham-Korrekturfaktor, B der mechanische Mobilität, η die Viskosität des Trägergases, d_p dem Partikeldurchmesser, λ der mittleren freien Weglänge und v der Partikelgeschwindigkeit entspricht. Partikelgrößen nahe der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle ($< 1 \mu m$) können nicht mehr korrekt durch das Stokes'sche Gesetz beschrieben werden. Sie sinken schneller, als mit dem ursprünglichen Gesetz von Stokes vorhergesagt werden kann. Sinkt die Partikelgröße unter $1 \mu m$, steigt der Korrekturfaktor drastisch an und die Ungenauigkeit des Stokes'schen Gesetzes nimmt immer stärker zu.

In Messaufbauten gelangen die im Trägergas gebundenen Partikel durch unterschiedlich lange und geformte Verbindungsstücke zu den einzelnen Messgeräten. Im Unterschied zu Gasmolekülen, welche bei Kollisionen mit Oberflächen zurückprallen, verändert sich dieses Verhalten für Aerosolpartikel maßgeblich. Es kommt zur Deposition der Partikel. In der Partikelmesstechnik wird unter Partikelabscheidung (Deposition) die Verringerung der Partikelkonzentration verstanden, was auf ein Haftenbleiben der Partikel an Oberflächen zurückzuführen ist. Physikalisch gesehen geht die Partikelkonzentration an Oberflächen zunächst gegen null, was folglich zu einem kontinuierlichen Diffusionsstrom von Aerosolpartikeln zur Oberfläche führt und somit die Absenkung der Partikelkonzentration bewirkt. Dieser Verlust an Partikeln kann mittels der Penetration P , als Funktion des

dimensionslosen Depositionsparameters μ , berechnet werden, welche folgendermaßen in Beziehung stehen:

$$\mu = \frac{DL}{Q} \quad [2]$$

$$P = n_{out} = 1 - 5.50\mu^{\frac{2}{3}} + 3.77\mu \quad \text{für } \mu < 0.009 \quad [3]$$

$$P = 0.819 \exp(-11.5\mu) + 0.0975 \exp(-70.1\mu) \quad \text{für } \mu \geq 0.009 \quad [4]$$

Hier entspricht D dem Diffusionskoeffizient, L der Länge der Verbindungsstücken und Q dem Volumdurchfluss. Es ist zu erkennen, dass der Partikelverlust zwar von der Länge des Rohres, jedoch nicht von dessen Durchmesser abhängt. Weiteres sei zu erwähnen, dass Gleichung 2, Gleichung 3 sowie Gleichung 4 nur für radial geformte Rohre, sowie rein laminare Strömungen gelten. Komplizierter wird die Berechnung der Partikelverluste bei anderen Formen von Verbindungsstücken oder turbulenten Strömungen, da diese nicht mehr durch explizit lösbare Gleichungen beschrieben werden können.

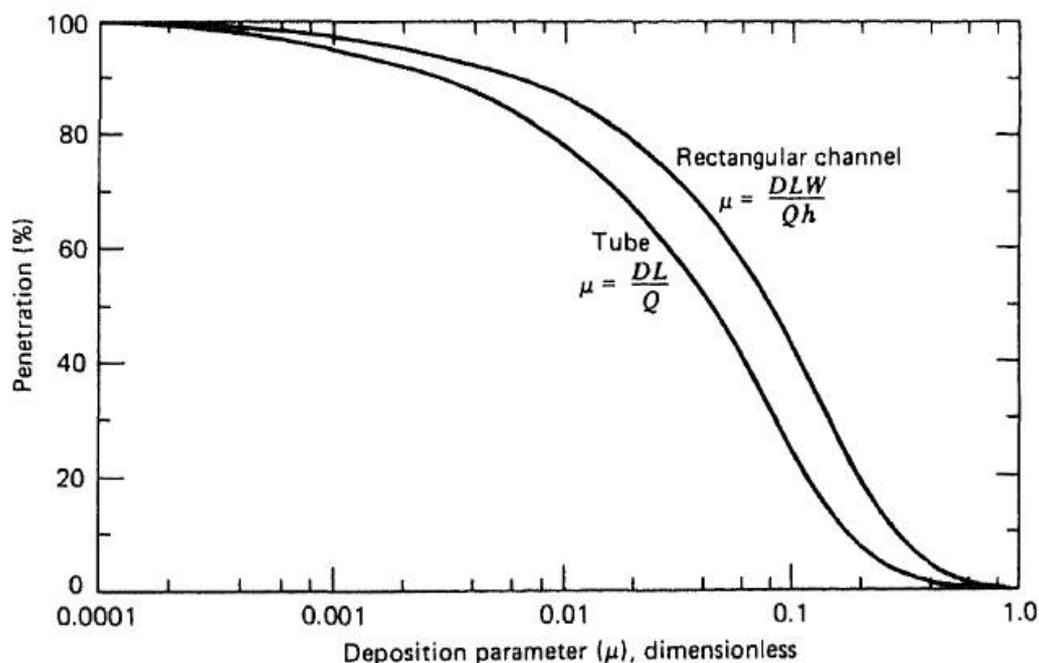


Abbildung 3.1 Penetration in Abhängigkeit von μ , für 2 unterschiedlich geformte Umgebungen. Dieses Bild wurde aus Hinds 1999 entnommen.

Es zeigt sich, dass die Deposition bei kleineren Partikeln und längeren Verbindungsstücken (größer werdender Depositionsparameter) zunimmt.

Optische Eigenschaften

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf Hinds, 1999; Seite 350; Baron und Willeke, 1993; Seite 122.

Die Interaktion zwischen Partikel und Licht legt die Basis für verschiedene technische Instrumente, wie beispielweise der Einzelpartikeldetektoren in CPCs, welcher in dieser Arbeit auch verwendet wurde. Das Grundprinzip eines CPC beruht darauf, Partikel welche durch ihre geringe Größe, optisch nicht erfassbar sind, anwachsen zu lassen, um diese mit optischen Instrumenten detektieren zu können. Die große Stärke dieser Methoden liegt in der hohen Messsensitivität, der fast instantanen Antwort des Messgerätes sowie der Vermeidung von einer physischen Interaktion mit dem Partikel. Physikalische Grundlage hierfür bildet die Lichtstreuung bzw. die Lichtabsorption von Einzelpartikeln oder Partikelwolken.

3.1.2 Kondensationskernzähler (engl.: Condensation Particle Counter)

Die Untersuchung der Entstehungsprozesse, wie auch das physikalische Verhalten von luftgebundenen Partikeln (Partikeldurchmesser $\leq 10 \text{ nm}$), sind -sowohl aus -technisch-industrieller, als auch aus umweltbiologischer Sicht von großer Bedeutung (Stolzenburg et al., 1991). Unter atmosphärischem Druck befinden sich durchschnittlich 2.5×10^{19} Gasmoleküle pro cm^3 Luft. Zusätzlich befinden sich auch feste und/oder flüssige Partikel in der Luft, deren Konzentrationsanzahl von einigen wenigen bis zu ein paar Millionen Partikel pro m^3 reicht. Im Laufe der Zeit wurden einige Geräte zur Untersuchung von Aerosolen

entwickelt, eines voran ist der „Condensation Particle Counter (CPC) oder „Condensation Nuclei Counter (CNC) (Stolzenburg et al., 1991; Pandis und Seinfeld, 2006). Durch die Pionierarbeit von Coulier (1875) und Aitken (1880) erkannte man schon gegen Ende des 19. Jahrhunderts den Zusammenhang von heterogener Kondensation von Dämpfen an Partikel, was das fundamentale, physikalische Grundprinzip hinter der Funktionsweise des CPCs bildet. Die große Stärke eines CPCs beruht auf der Fähigkeit, neutrale Partikel, welche üblicherweise nicht durch herkömmliche optische Messmethoden detektierbar wären, zu messen. Ein weiterer Vorteil eines CPCs ist die hohe Messsensibilität der Partikelkonzentrationen. Im Vergleich zu anderen Messmethoden, welche durch ihr Messprinzip limitiert sind, können mit einem CPC, sehr niedrige Partikelkonzentrationen, bis hin zu Einzelpartikelmessungen gemessen werden. Im Laufe der letzten Jahrzehnte haben sich unterschiedliche Typen von CPCs etabliert, welche durch ständige Weiterentwicklung bis dato Partikelgrößen von bis zu 1 nm detektieren können (McMurry, 2000; Flagan, 1998). Das Grundlegende Messprinzip beruht darauf, dass die zu untersuchenden Partikel durch heterogene Kondensation an deren Oberfläche vergrößert und somit optisch messbar gemacht werden werden. Hierfür werden die Partikel durch eine kleine Kammer, den sogenannten Sättiger, geführt, welcher eine genau definierte Temperatur besitzt und mit einem bestimmten Dampf gesättigt ist. Die am häufigsten verwendeten Fluide sind Wasser oder Alkohole (z.B. Butanol). Weiterführend wird das gesättigte Partikel-Gas-Gemisch in eine weitere Kammer geleitet (Kondensator), welche deutlich kühler ist. Da die Sättigungskonzentration des verwendeten Fluid dampfes mit steigender Temperatur zunimmt bzw. mit sinkender Temperatur abnimmt, sinkt somit die Menge an Flüssigkeit, welche die Luft aufnehmen kann, wenn diese abgekühlt wird. Folglich kommt es durch die Abkühlung des Luftstroms zu einer Übersättigung der Luft (100-200 %), wobei die Partikel als Kondensationskeime dienen und durch heterogene Kondensation an deren Oberfläche vergrößert werden (siehe Abb. 3.1) (Stieß, 2009; Seite 193). Die Folge daraus ist, dass die Kondensationskerne, unabhängig ihrer anfänglichen Größe, auf einen Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ an. Die Gesamtkonzentration bleibt somit erhalten. Mittels einer optischen Laservorrichtung können nun die angewachsenen Partikel detektiert werden. Hierfür werden meistens Lichttransmissionsmessungen oder optische Einzelpartikelzähler verwendet (Iida et al., 2013; Hinds, 1999).

Liu und Kim (1977) erkannten als Erstes, dass die Detektionseffizienz des CPCs stark abfällt, wenn sich die Partikelgrößen dem Kelvindurchmesser d^* annähern. Eine der am

häufigsten verwendeten technischen Kenngrößen bei CPCs ist der sogenannte d_{50} -Durchmesser. Dieser ist definiert als der Partikeldurchmesser, bei dem der CPC eine Partikel-Zähleffizienz von 50 % aufweist. Der d_{50} -Durchmesser und die Steilheit der Zähleffizienzkurve sind sowohl von der jeweiligen Aktivierungswahrscheinlichkeit der Partikel (welche wiederum von der jeweiligen Übersättigung und der chemischen Zusammensetzung abhängig ist), als auch von den Diffusionsverlusten innerhalb des Messinstrumentes abhängig (Liu & Kim, 1977; Hinds, 1999; Lethipalo, 2011).

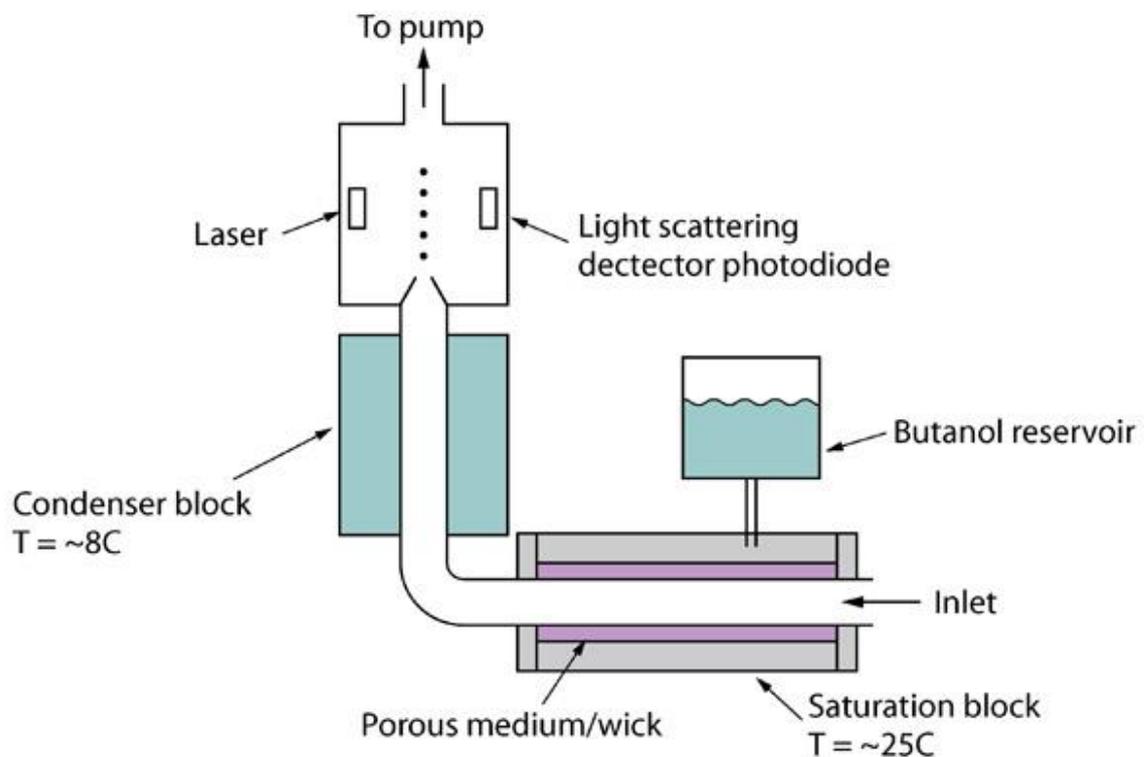


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung eines Butanol-CPCs

Quelle: „Centre for Atmospheric Science – University of Manchester“

URL: http://www.cas.manchester.ac.uk/images/photos/instruments/600x400/CPC_02.jpg
(Stand: 6.10.2016)

Um akkurate Messergebnisse zu erhalten, muss in einem Partikelgrößenbereich gemessen werden, wo die Zähleffizienz 1 ist, und es folglich zu keinen Verlusten kommt (siehe Abb.3.2). Es ist somit von großer Relevanz den genauen Verlauf der Zähleffizienz-Kurve und die damit verbundene Partikelgrößen-Untergrenze, zu kennen (Stieß, 2009; Seite 193).

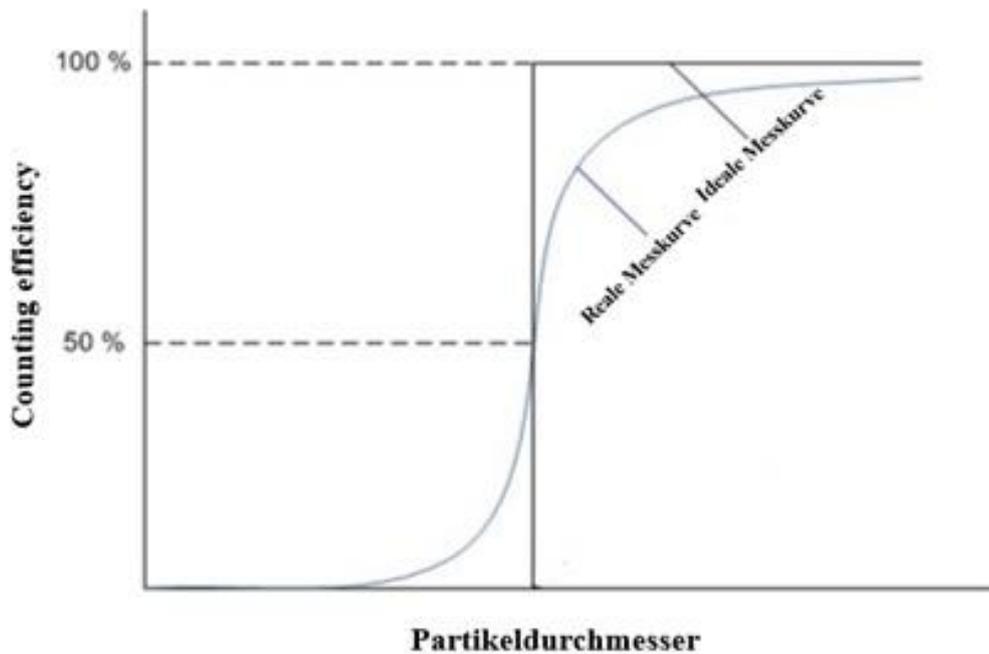


Abbildung 3.3 Idealer und Realer Verlauf einer Zähleffizienzkurve

In dieser Arbeit wurde ein Grimm 5.412 CPC vom Hersteller „GRIMM Aerosol Technik GmbH & Co“ verwendet (siehe Abb. 3.3). Dieser mit Butanol-Dampf betriebene CPC besitzt für unterschiedliche, chemische Aerosole einen d_{50} –Partikeldurchmesser von ca. 4-5 nm und wird unter einer Standardtemperatureinstellung (Sättiger = 30°C, Kondensator = 10°C) betrieben, wobei sich diese verändern lässt. Der Sättiger bzw. Kondensator kann auf Temperaturen zwischen von 35°C-41°C bzw. 5°C-35°C verändert werden umso unterschiedliche Übersättigungsgrade im CPC zu erzeugen (Users Manual, GRIMM 5412)



Abbildung 3.4 Grimm 5.412 Butanol-CPC

3.1.3 Differentieller Mobilitätsanalysator (engl.: Differential Mobility Analyzer)

DMA/NDMA

Der Differential Mobility Analyser (DMA), welcher anfangs in erster Linie als Kalibrierungswerkzeug seinen Einzug in die Aerosolforschung hatte, entwickelte sich im Laufe der Jahrzehnte zu einem wichtigen Werkzeug zur Klassifizierung und folglich zur Messung von Aerosolpartikeln in den Größenordnungen von 1nm - $1\mu\text{m}$ (Flagan 1999, Flagan 1998). Um ein grundlegendes Verständnis über das größenabhängige, dynamische Verhalten von Nanopartikeln zu erlangen, ist es unerlässlich, diese genau in ihrer Größe zu klassifizieren und zu untersuchen (Winklmayr et al., 1991). Dank der Arbeit von Liu und Pui (1974) sowie Knutson und Whitby (1975) etablierte sich die Erzeugung monodisperser Aerosole, ausgehend von ihrer elektrischen Mobilität, als wichtiges Werkzeug (Winklmayr et al, 1991; Knutson and Whitby 1975).

Das Grundprinzip der Funktionsweise eines DMAs beruht auf die Einwirkung einer elektrischen Kraft auf geladene Partikel und deren daraus resultierenden unterschiedliche, größenabhängigen, elektrischen Mobilität. Da die meisten Partikel unterschiedlich stark

geladen sind, spielt die Kraft (Gleichung 5), welche durch ein elektrisches Feld auf das Partikel ausgeübt wird, eine wichtige Rolle. So kann der äußere Einfluss der elektrostatischen Kraft auf ein Partikel, welches stark geladen ist, 1000 mal größer sein, als jener der Gravitationskraft. Zur Felderzeugung werden unterschiedlich geladene Elektroden verwendet.

$$F_E = qE = neE \quad [5]$$

Hier entspricht q der elektrische Ladung, E dem elektrischen Feld, n der Anzahl der Elementarladungen e . Die daraus resultierende Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld V_{TE} der Partikel lautet wie folgt:

$$V_{TE} = ZE \quad \text{für } Re < 1 \quad [6]$$

Z entspricht hier der elektrischen Mobilität. Betrachtet man nun das Stokes'sche Gesetz F_r , welches die Abhängigkeit der Reibungskraft sphärischer Körper in einer laminaren Strömung wiedergibt, lässt sich der Zusammenhang zwischen elektrischer Mobilität und Partikeldurchmesser herleiten

$$F_r = \frac{3\pi d\eta v}{C_c} \quad [7]$$

$$Z = \frac{V_{TE}}{E} = \frac{neC_c}{3\pi\eta d} \quad \text{für } Re < 1 \quad [8]$$

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d} \left(2.34 + 1.05 \exp \left(-0.39 \left(\frac{d}{\lambda} \right) \right) \right) \quad [9]$$

Wobei Z der elektrischen Mobilität, C_c dem Cunningham-Korrekturfaktor, λ der mittleren freien Weglänge, η der Viskosität des Trägergases und d dem Partikeldurchmesser entspricht. Z ist ein Maß für die Beweglichkeit von Partikel in einem elektrischen Feld und steht zur mechanischen Mobilität B in folgender Relation.

$$Z = qB = neB \quad [10]$$

Folgerung daraus ist, dass die Geschwindigkeit und somit die Mobilität der Partikel proportional zu deren Ladung ist (Hinds, 1999; Intra et al., 2008)

Im Laufe der Jahre haben sich verschiedene Messinstrumente wie der „Electrical Aerosol Analyzer (EAA) oder der „Differential Mobility Analyser (DMA), welche sich die elektrische Mobilität zu Nutze machen, entwickelt. So wurden dank der Arbeit von Winklmayr und Reischl in den frühen 90er, spezielle, zylindrische Varianten des DMAs entwickelt. Dieser, als „Vienna-type“ bekannte DMA hatte den Vorteil, selbst bei hohen Durchflussraten einen stabilen, laminaren Durchfluss zu gewährleisten (Intra et al., 2008). Eine Weiterentwicklung des DMA (Vienna-type) ist der NDMA (Vienna-type). Durch seine spezielle, kurze Bauweise, können mit den NDMA Partikel weit unter 10 nm erfasst werden (Steiner, 2010; Winkler, 2008).

Der in dieser Arbeit verwendete NDMA („Vienna-type“) (siehe Abb. 3.4), ist grundsätzlich aus zwei konzentrisch-metallischen Elektroden angeordnet, wobei die innere Elektrode an einer regelbaren Spannung (1V – 10 kV) angelegt und die äußere geerdet ist, was ein elektrisches Feld zwischen den beiden Elektroden zur Folge hat. Durch eine Öffnung am oberen Ende des DMAs gelangt ein polydisperses, geladenes Aerosol (Q_a), sowie ein partikelfreier Luftstrom (*sheath air* Q_{sh}), in den Raum zwischen den beiden Elektroden. Beide Luftströme werden einander laminar überschichtet und vermischen sich auf ihren Wegen entlang des DMAs anfänglich nicht. Das vorhandene radial-zylindrische elektrische Feld übt jedoch auf die sich axial bewegenden, geladenen Partikel eine zur inneren, Elektrode gerichtete Kraft aus, was dazu führt, dass diese einen radialen Drift erfahren (Knutson und Whitby, 1975; Hinds, 1999). Entlang der inneren Elektrode werden die einzelnen Partikel, je nach Größe, an unterschiedlichen Punkten abgeschieden, wobei dieser abhängig von der jeweiligen elektrischen Mobilität, der Durchflussrate und der Geometrie des DMAs sind. Die elektrische Mobilität (Gleichung 11) der gesammelten Partikel ist abhängig von der Länge des DMAs, der angelegten Spannung und der Durchflussrate (Knutson und Whitby, 1975; Winklmayr et al., 1990). Der Zusammenhang zwischen elektrischer Mobilität und Durchmesser wird auch Gleichung 4 ersichtlich.

$$Z = \left(\frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{4 \pi L V} \right) \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \quad [11]$$

Man erkennt die Abhängigkeit der elektrischen Mobilität Z zur DMA-Länge L , angelegten Spannung V , Verhältnis der Außenelektrode R_2 bzw der Innenelektrode R_1 und der Volumendurchflüsse Q_{sh} und Q_{ex} . Im Falle symmetrischer Arbeitsbedingung (höchste DMA Auflösung) wo $Q_{sh} = Q_{ex}$ ändert sich die Gleichung [11] zu:

$$Z = \left(\frac{Q_{sh}}{2\pi L V} \right) \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \quad [12]$$

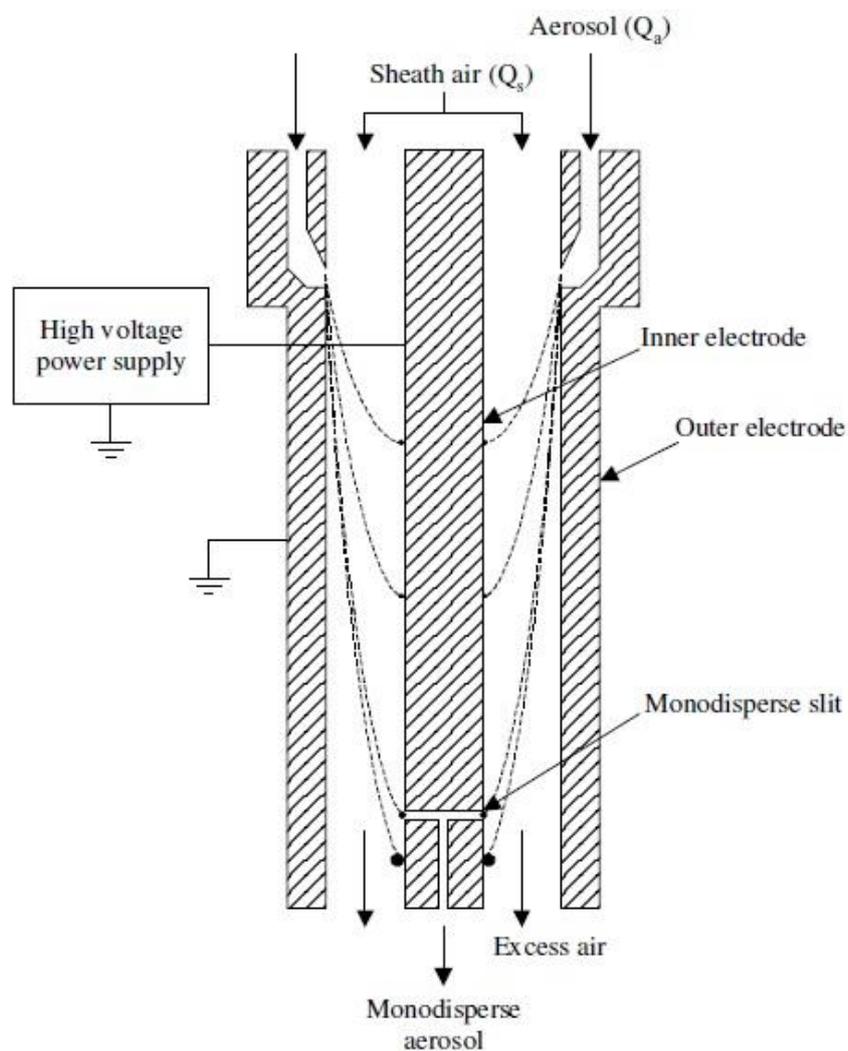


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung DMA (Vienna-type). Diese Abbildung wurde dem Paper Intra et al., 2008 entnommen

Unter der Annahme sphärischer Partikel, laminarer Luftströme, konstanter Temperatur und konstantem Luftdrucks folgt, dass abhängig von Partikelgröße und derer Ladung, jeweils

eine bestimmte elektrische Mobilität zugewiesen werden kann. So werden Partikel mit hoher elektrischer Mobilität eher am oberen Ende bzw. Jene mit niedriger Mobilität eher am unteren Ende der Innenelektrode abgeschieden (Intra et al., 2008; Flagan., 1999).

UDMA

Das nachfolgende Kapitel orientiert sich an der Doktorarbeit von Gerhard Steiner: *„High Resolution Mobility Spectrometry Of Molecular Ions And Their Effect On The Charging Probabilities Of Airborne Particles Under Bipolar Diffusion Charging Conditions“*.

Wachsendes Interesse an dem Verhalten von Partikel < 3 nm bis hin zu molekularen Clustern, führte im Laufe der Jahre zu unterschiedlichen Modifikationen an DMAs. Um molekulare Cluster hochauflösend bezüglich ihrer elektrischen Mobilität zu messen, sind Parameter wie geometrische Längenverhältnisse zwischen Kanallänge und Innen- und Außenelektrodenradien, sowie die Luftdurchflussrate von ausschlaggebender Relevanz. Der in dieser Arbeit verwendete UDMA (Vienna Type von Gerhard Steiner) zur Klassifizierung von molekularen Clustern, kann als modifizierte Version des bekannten NDMA (Vienna Type) betrachtet werden. Ein schematischer Querschnitt des UDMA (Vienna Type) ist in Abb. 3.5 abgebildet. Zur Erzeugung von monodispersen Partikeln und weiterführend molekularer Cluster, wurde ein Elektrospray-Generator als Partikelquelle verwendet. Genauere Informationen finden sich im Kapitel *„Partikelgeneratoren/Partikelquellen“*

Der UDMA zeichnet sich durch seine besonders kurze Kanallänge (~ 6 nm) und seiner besonders hohen Sheath air Durchflussrate ($Q_{sh} \sim 500$ l/min) aus. Die hohe Durchflussrate führt zu einer kürzeren Aufenthaltszeit der Partikel im DMA was zur Folge hat, dass die Diffusion der Partikel verringert wird und zu einer Minimierung der Diffusionsverbreitung der DMA Transferfunktion.

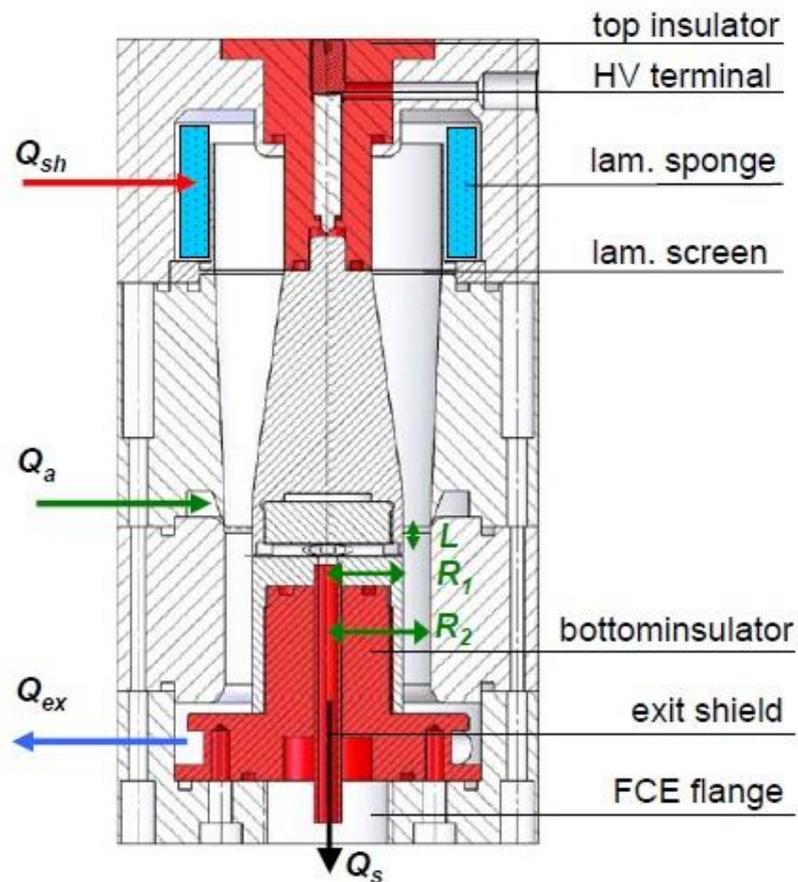


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung des UDMA – Vienna Type. Diese Abbildung wurde aus der Doktorarbeit von Gerhard Steiner 2011 entnommen.

3.1.4 Faraday Cup Electrometer

Der folgende Abschnitt orientiert sich an Baron und Willeke, 1993; Seite 125

Die elektrischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln können zur Bestimmung von Konzentrationen und Größenverteilungen verwendet werden. Eines der einfachsten Instrumente ist das Aerosol-Elektrometer (Faraday Cup Elektrometer (FCE)). Dieser besteht aus einem Elektrometer und einem Faraday-Becher, in dem sich ein Filter befindet. Werden

nun geladene Partikel in diesem Filter gesammelt, bewirken diese einen elektrischen Kompensationsstrom, welcher durch ein eingebautes Elektrometer gemessen werden kann. Dieser gemessene Strom wird anschließend in ein Spannungssignal umgewandelt und kann als Maß für die Anzahl an Partikeln interpretiert werden. Ein Nachteil einer solchen Messmethode ist, dass Partikelkonzentrationen nur bis zu einer bestimmten unteren Grenze gemessen werden können. Gesetzt wird diese Grenze durch den geringsten Strom, welchen das Elektrometer messen kann. Liegt die Partikelkonzentration bzw. der vom FCE gemessene Strom unterhalb dieser Grenze, wird dieser von einem elektrischen Rauschsignal überlagert, was eine korrekte Messung unmöglich macht. In dieser Arbeit wurde ein GPR-Aerosol-FCE verwendet, wo die Partikelkonzentrations-Untergrenze, bei einem Durchfluss von 0.6l/min, bei um die 60 Partikel/cm³ lag (siehe Abb. 3.7)

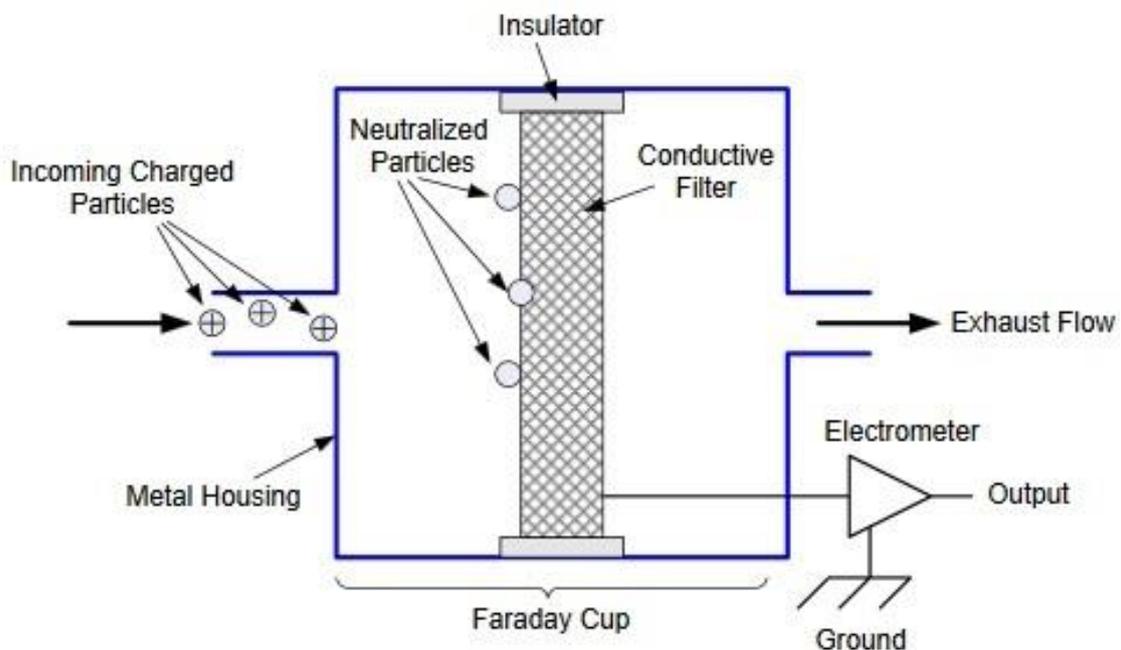


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Aerosol-Elektrometers (TSI 3068B). Dieses Bild wurde aus „User’s Manual von TSI Model 3068B entnommen.

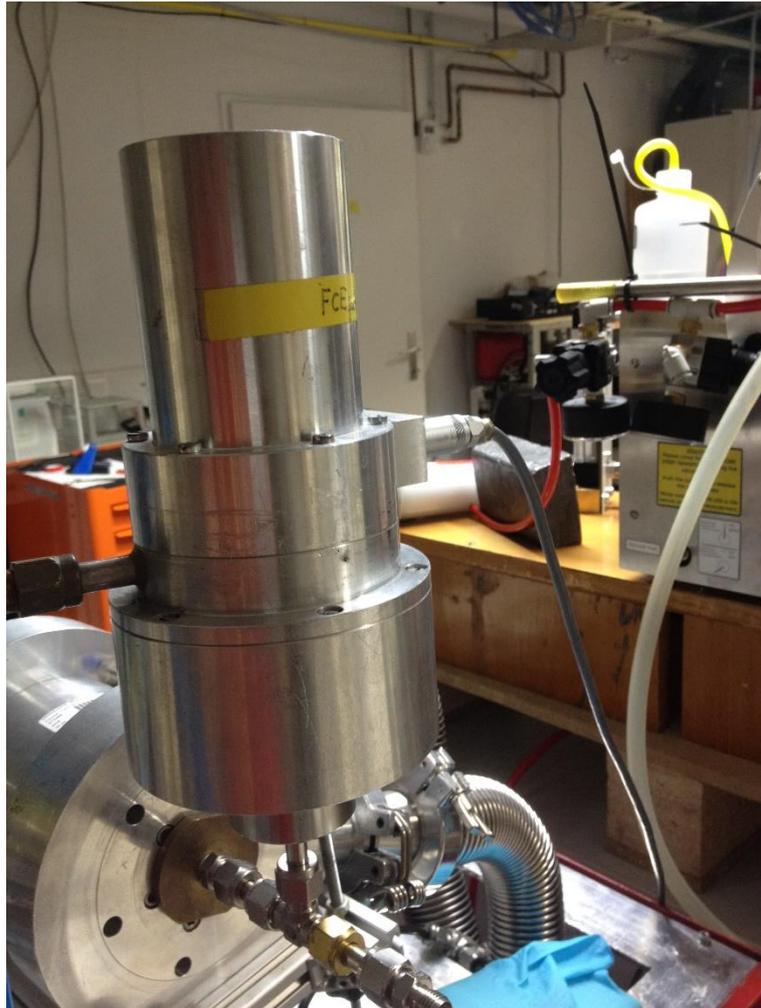


Abbildung 3.8 GPR-Aerosol Elektrometer

3.1.5 Partikelgeneratoren/Partikelquellen

Rohrofen

Der Rohrofen wurde zur Erzeugung von Silber und Natriumchlorid-Partikel verwendet. In eine kleine Quarzglaskammer kann das Pulver des gewünschten Substrates, mit einem kleinen Schiffchen eingeführt werden, wo dieses durch eine Heizquelle auf eine gewünschte Temperatur erhitzt wird. Der Durchfluss durch den Ofen, sowie die Verdünnungsluft kann mittels eines Reglers manuell reguliert werden. Eine Wasserkühlung kühlt das erzeugte Aerosol nach dem Verlassen des Ofens ab.



Abbildung 3.9 Rohröfen zur Erzeugung von NaCl und Silber Partikeln

WO_x-Generator

Zur Erzeugung von WO_x-Partikel (< 10 nm) wurde der Tungsten-Oxid-Generator (Type Grimm 7.860) verwendet (siehe Abb. 3.9). Durch eine regelbare Heizzelle, wird eine WO_x-Spule so stark erhitzt (ca. 900°C) bis diese sublimiert und WO₃ – Partikel generiert. Weiterführend werden die Partikel, welche sich in einem Trägergas befinden mit Verdünnungsluft durchmischt und gelangen anschließend durch einen Auslass aus dem Generator. Alle Luftströme des Generators können manuell verstellt werden. Somit konnten durchschnittliche Partikeldurchmesser von 1.2 nm – 10 nm erzeugt werden (Steiner et al., 2008).



Abbildung 3.10 Tungsten-Oxid-Generator (Type Grimm 7.860).

Quelle <http://wiki.grimm-aerosol.de/index.php?title=NANO-7860> (Stand: 10.10.2016)

Elektrospray

Zur Generierung von molekularen Clustern, wurde ein modifizierter „De la Mora – Elektrospray“ verwendet (siehe Abb. 3.10). Das grundlegende Funktionsprinzip besteht darin, dass eine Analytlösung mittels Druckluft durch eine Silica-Kapillare an dessen Spitze eine Spannung anliegt, befördert wird. Durch eine gegenüberliegende Gegenelektrode wird ein elektrisches Feld erzeugt, was dazu führt, dass sich an der Spitze der Kapillare ein Taylorkegel bildet. Die dadurch sich ansammelnden gleichartig, geladenen, sich abstoßenden Ionen lösen sich in Folge dann als feines Aerosol aus dem Taylorkegel, wodurch die Bildung von stabilen molekularen Cluster möglich wird. (De la Mora et al., 1994). Zusätzlich, zur besseren Bedienung, wurde eine hochauflösende Kamera integriert. Für detailliertere Informationen sei auf die Diplomarbeit von Daniela Wimmer (2009) verwiesen (Steiner, 2011)

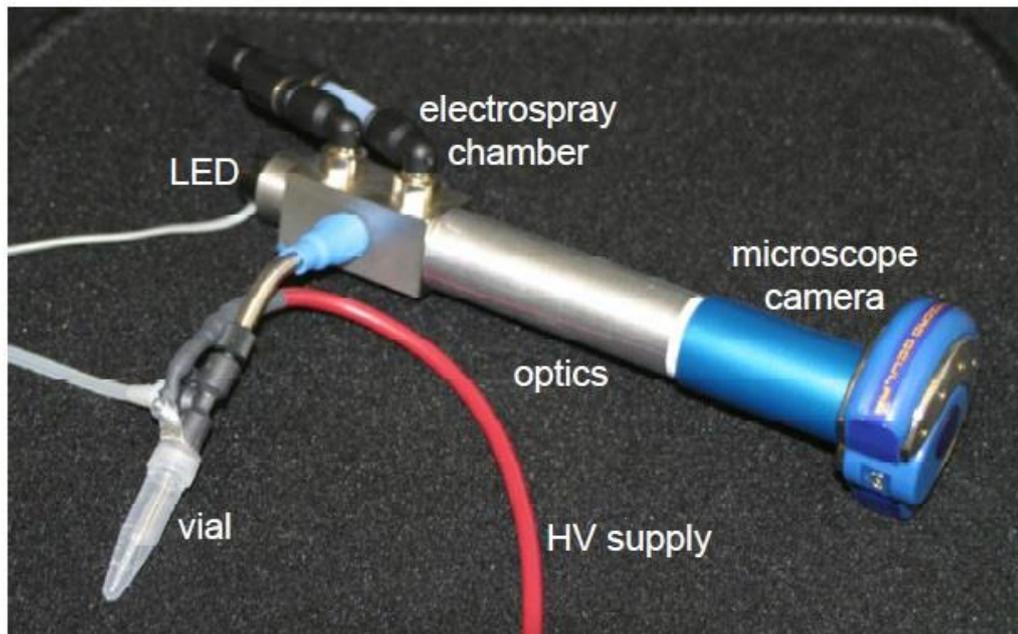


Abbildung 3.11 Elektrospray-Generator mit optischer Vorrichtung. Diese Abbildung wurde aus der Doktorarbeit von Gerhard Steiner 2010 entnommen.

Zur molekularen Clustererzeugung wurde in dieser Arbeit als Analytlösung Tetraalkylammoniumhalogenide-Salze, aufgelöst in Acetonitril verwendet.

Tetraheptylammonium Bromid – THABr

Tetraalkylammoniumhalogenide-Salze, aufgelöst in Alkohol, werden zur Kalibrierung und für Performancetests von DMAs verwendet (Ude et al., 2005). Die Mobilitätsverteilung liefert ein einzigartiges Muster aus Peaks, welche verschiedenen, stabilen molekularen Clustern zugeordnet werden können. So bezeichnet bei der Summenformel $A^+(AB)_n$ das „A“ das Tetraalkylammonium-Ion (Monomer) und „AB“ das neutrale Tetraalkylammoniumhalogenide Molekül. In dieser Arbeit wurden zur molekularen Clustererzeugung Monomere (A^+) und Dimere ($A^+(AB)_1$) von Tetraheptylammoniumbromid (THABr) verwendet (Steiner, 2010).

ion	config.	formula	m [amu]	Z [cm ² /Vs]	D_p [nm]
THABr	(A+)(AB) ₀	C ₂₈ H ₆₀ N ⁺	410.95	0.9709	1.47
	(A+)(AB) ₁	C ₅₆ H ₁₂₀ N ₂ Br ⁺	901.64	0.6540	1.78
	(A+)(AB) ₂	C ₈₄ H ₁₈₀ N ₃ Br ₂ ⁺	1392.34	0.5283	1.97

Tabelle 3-1 Eigenschaften von Tetraheptylammonium-Bromid. Diese Tabelle wurde modifiziert und aus der Doktorarbeit von Gerhard Steiner 2011 entnommen.

4 Nukleationstheorie

Folgende Begriffsdefinitionen orientieren sich an den Werken von Hinds 1999 und Seinfeld & Pandis 2006. Das nachfolgende Kapitel dient zur Ergänzung um ein grundlegendes Verständnis zur Funktionsweise und die damit verbundenen physikalischen Prozesse innerhalb des CPCs zu erlangen.

Dampfdruck/Partialdruck – Es ist jener aktuelle Druck des Dampfes p , welcher sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Phase befindet

Sättigungsdampfdruck – Oder auch als Gleichgewichtsdampfdruck bezeichnet, ist jener Druck p_{sat} , welcher dazu führt der gasförmige Aggregatzustand eines Stoffes im dynamischen Massengleichgewicht mit dessen kondensierter Phase (flüssig oder fest) befindet. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes wird mittels der Clausius Clapeyron Gleichung beschrieben.

Sättigung – Sind bei gegebener Temperatur Partialdruck p und Sättigungsdampfdruck p_{sat} gleich (siehe Gl. 3), wird von Sättigung gesprochen. Ist der Partialdruck größer/kleiner als

der Sättigungsdampfdruck ist das System über- bzw. untersättigt. Beschrieben wird dies durch das Sättigungsverhältnis, welches dem Quotienten aus aktuellem Partialdruck und bei bestimmter Temperatur gegebenem Sättigungsdampfdruck entspricht (siehe Gleichung 13).

$$S^* = \frac{p}{P_{sat}} \quad [13]$$

Üblicherweise wird die Übersättigung in Prozenten angegeben.

Nukleation

Unter Nukleation versteht man im Allgemeinen die Einkleitung einer neuen thermodynamischen, stabilen Phase, welche durch kleine Keime aus der alten metastabilen Phase heraus gebildet wird (Kashchiev, 2000). Im atmosphärischen Kontext bedeutet dies, die Umwandlung einer übersättigten Gasphase in einen neuen flüssigen oder festen Aggregatzustand (Lethipalo, 2011). Diese neue Phase kann sowohl durch die Anwesenheit von Partikeln entstehen, was als heterogene Keimbildung definiert ist, oder ohne Partikel, wodurch allein statistische Zusammenlagerungen von Molekülcluster zur Keimbildung beitragen, welche als homogene Keimbildung bezeichnet wird (Wyslouzil et al., 2016).

Damit es zur Bildung eines Keimes kommt, muss ein gewisses Maß an Arbeit verrichtet werden, welche als Keimbildungsarbeit bzw. Bildungsenthalpie (ΔG) bezeichnet wird.

$$\Delta G = 4\pi\sigma r_i^2 - \left(\frac{4\pi}{3}\right) n_l k_B T \ln S r_i^3 \quad [14]$$

Wobei n_l der Anzahl der Moleküle, k_B der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur, S der Übersättigung, σ die Oberflächenspannung und r_i der Clusterradius entspricht. Der erste Term, welcher auch als Oberflächenterm bezeichnet wird, entspricht jenem Arbeitsaufwand, welcher aufgewendet werden muss, um die gekrümmte Oberfläche bzw. die Grenzfläche zwischen der alten und neuen Phase eines Keimes zu bilden. Der zweite Term, welcher auch als Volumenterm bezeichnet wird, ist jener Anteil des Gewinns an Energie eines Moleküls, welcher aus der metastabilen Dampfphase in die stabile flüssige Phase übergeht. ΔG^* ist definiert als jene Arbeit, die aufgewendet werden muss, um ein stabiles Tröpfchen der Größe

r^* aus der alten Phase, in der neuen Phase zu bilden (Kashchiev, 2000; Becker & Döring, 1935).

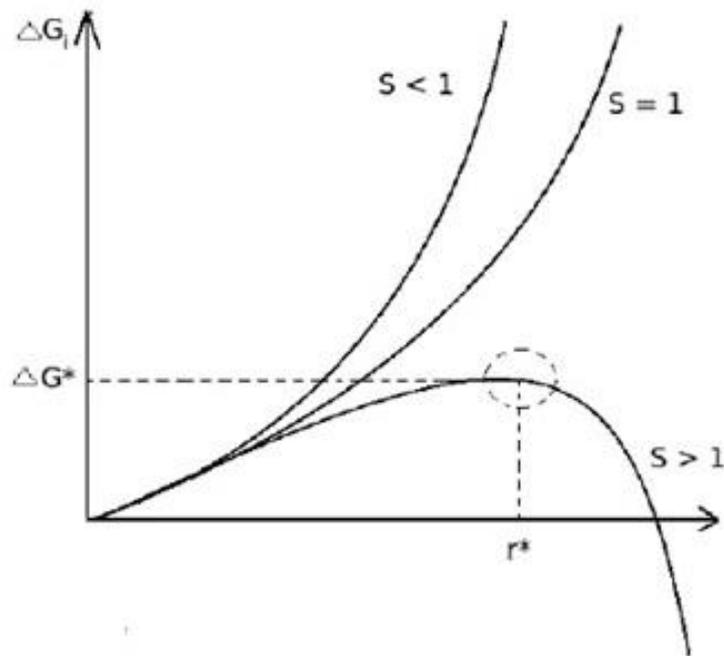


Abbildung 4.1 Keimbildungsarbeit ΔG , aufgetragen gegen den Clusterradius r_i

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt wird, tritt für $S \leq 1$ keine Keimbildung ein. Es können sich zwar Cluster bilden, welche jedoch durch ihre zu geringe Größe nach kurzer Zeit wieder verdampfen. Bei $S > 1$ kann es unter bestimmten Voraussetzungen zu einer Keimbildung kommen. Erreicht ein Cluster r_i eine kritische Größe $r_i > r^*$, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Cluster nicht zerfällt und sich ein stabiler Keim in der neuen Phase bilden kann, welcher dann weiter durch Kondensation auf eine makroskopische Größe anwachsen kann (Pandis und Seinfeld, 2006; Hinds, 1999).

Die Keimbildungsrate gibt an, wie viele neue Keime der thermodynamischen, stabilen neuen Phase pro Volumen- und Zeiteinheit gebildet werden (Becker und Döring, 1935; Kashchiev, 2000). Die Wachstumsrate ist abhängig vom Sättigungsverhältnis und der zur mittleren Weglänge relativen Partikelgröße. Um dem Begriff der mittleren freien Weglänge eine genauere Definition zu geben, betrachtet man ein Partikel in einem Fluid. Dieses Fluid kann nicht als kontinuierlich angenommen werden, sondern muss als eine Ansammlung von sich schnell bewegenden Molekülen, welche ständig und zufällig mit dem Partikel zusammenstoßen, angesehen werden. Der Begriff „mittlere freie Weglänge“ ist definiert als

die Distanz, welche ein Molekül im Durchschnitt kollisionsfrei zurücklegen kann, bis dieses auf ein weiteres Molekül bzw. Target stößt. Wie aus Gleichung 15 ersichtlich, ist die mittlere freie Weglänge λ indirekt proportional zum Kollisionsdurchmesser d_m^2 und zur Gasdichte, welche wiederum direkt proportional zur Molekülanzahl n ist.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d_m^2} \quad [15]$$

Folglich müssen in einem Trägergas suspendierte Partikel in ihrer Größe, relativ zu der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, unterschieden werden. Zur genaueren Definition wird das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ und Partikelgröße d_p eingeführt, welches als Knudsenzahl $Kn = \frac{2\lambda}{d_p}$ bezeichnet wird. Für den Fall sehr großer Kn ist die Wachstumsrate abhängig von der zufälligen Kollisionsrate zwischen den Partikeln und den Gasmolekülen. Überschreitet ein Partikel in seiner Größe die mittlere freie Weglänge ($\ll Kn$), sinkt die Abhängigkeit seines Wachstum von der Partikel - Molekül - Kollision und wird durch die Diffusionsrate der Moleküle auf der Partikeloberfläche bestimmt (Hinds, 1999; Panids & Seinfeld, 1998).

Unterschieden wird zwischen homogener und heterogener Nukleation.

4.1.1 Homogene Nukleation

Unter homogener Nukleation (u.a. „self-nucleation“) wird die Bildung von Tröpfchen bzw. Partikeln aus einem übersättigten Dampf, ohne Hilfe von Kondensationskeimen oder Ionen, verstanden. Selbst bei ungesättigtem Dampf kommt es durch Kollisionen und vorherrschende attraktiven Anziehungskräfte (i.a. Van der Waals Kräfte) durch Koagulation zur Bildung von molekularen Clustern, welche jedoch instabil sind und folglich wieder verdampfen. Wird nun von einem stark übersättigten Dampf ausgegangen, steigt die Anzahl dieser Cluster und somit die Wahrscheinlichkeit einer Kollision untereinander. Treffen nun in weiterer Folge diese Cluster aufeinander, können sich stabile Cluster ($\rightarrow r_i > r^*$) bilden und durch Kondensation weiter anwachsen. Die Wahrscheinlichkeit einer Koagulation von

Clustern ist proportional zur Übersättigung. Somit hat jeder Dampf bei gegebener Temperatur ein genau definiertes Sättigungsverhältnis, bei welchem homogene Nukleation stattfindet. Hierbei wird vom „kritischen Sättigungsverhältnis“ gesprochen (Kashchiev, 2000; Hinds, 1999).

4.1.2 Heterogene Nukleation

Heterogene Nukleation ist die Kondensation eines übersättigten Dampfes an bereits existierenden festen Nuklei oder Ionen. Im Gegensatz zur homogenen Nukleation wird für den Vorgang der heterogenen Nukleation nur eine sehr geringe Übersättigung benötigt. Faktoren wie Größe, Form, Oberflächenladung, Oberflächenstruktur und chemische Zusammensetzung eines Partikels, welche auch als Kondensationskerne bezeichnet werden, nehmen einen starken Einfluss darauf, wie gut übersättigter Dampf an dessen Oberfläche kondensieren kann. Damit es zur heterogener Nukleation an der Oberfläche eines Partikels kommt, muss es eine definierte, kritische Größe d^* überschreiten, was auf den Kelvin-Effekt zurückzuführen und mittels Kelvin-Gleichung (siehe Gleichung 16) bestimmt werden kann (Hinds, 1999). Der Kelvin-Effekt beschreibt die Tatsache, dass der Sättigungsdampfdruck über gekrümmten Oberflächen größer ist als jener bei flachen Oberflächen. Durch die stärker werdende Krümmung bei kleiner werdendem Partikeldurchmesser, kommt es zu unterschiedlichen Anordnungen zwischen den Nachbarmolekülen des Partikels, was zur Folge hat, dass einige näher der Partikeloberfläche angeordnet sind. Dies führt dazu, dass Moleküle von kleineren Partikeln leichter in die Gasphase übergehen können, da diese schwächer an diesen gebunden sind. Daraus resultiert ein höherer Sättigungsdampfdruck. Eine Folge daraus ist, dass mit abnehmendem Partikeldurchmesser größere Übersättigung notwendig ist, damit heterogene Kondensation stattfinden kann (Hinds, 1999; Pandis und Seinfeld, 2006; Kammermann, 2010).

Diese kritische Größe ist durch die „Kelvin-Gleichung“ gegeben:

$$r^* = \frac{2 \gamma}{\rho R_s T} \quad [16]$$

Hier entspricht ρ *der* Dichte des Fluides, γ der Oberflächenspannung, d dem Partikelradius, T der Temperatur und R_s der massenspezifischen Gaskonstante

5 Experimentelle Setups

Ziel dieser Arbeit war es, die Leistungsdaten von neu erworbenen CPCs (Hersteller: *GRIMM Aerosol Technik GmbH & Co*) zu überprüfen und in weiterer Folge durch Modifikationen der CPC-Arbeitstemperaturen so weit zu verbessern, um die vom Hersteller messtechnisch gesetzten Grenzwerte zu erweitern. Als Referenzwert wurde die Zähleffizienz (engl.: Counting Efficiency) des CPC für unterschiedliche Partikel und unter unterschiedlichen experimentellen Rahmenbedingungen gemessen. Es wurden insgesamt drei Versuchsaufbauten verwendet.

5.1 Setup I – Messung der Zähleffizienz des CPCs für: Silber, NaCl, WO_x bei CPC-Werkstemporeinstellungen

5.1.1 Messaufbau Setup I

Mit Setup I (siehe Abb. 5.1) wurde die Zähleffizienz-Kurve des CPCs und der damit verbundene d_{50} –Partikeldurchmesser für drei unterschiedliche Partikeltypen gemessen. Hierfür wurde Silber (Ag), Natriumchlorid (NaCl) und Wolfram-Oxid (WO_x) verwendet. Als Partikelquellen dienten ein Rohrofen (für Ag- bzw. NaCl-Partikel) und ein WO_x-Generator (für WO_x-Partikel). Die Betriebstemperatur des Rohrofens lag zur Silber-Partikelerzeugung bei 950°C-1050°C und zur NaCl-Partikelerzeugung bei 630°C-660°C. Der Volumsdurchfluss durch den Ofen betrug 2.2 l/min, welcher zusätzlich mit 2.4 l/min Reinluft verdünnt wurde. Der WO_x-Generator wurde mit einem Volumsdurchfluss von 8 l/min und einer Temperatur von ca. 900°C betrieben.

Die erzeugten Partikel wurden zuerst durch einen Charger in einen genau definierten Ladungszustand gebracht und anschließend in den NDMA weitergeführt. Durch den NDMA konnten unterschiedliche Partikelgrößen klassifiziert und in Folge simultan mit dem FCE

und CPC gemessen werden. Unter der Annahme, dass die Detektionseffizienz des FCE unabhängig vom Partikeldurchmesser ist, kann durch die Bildung des Verhältnisses der gemessenen Anzahlkonzentrationen N_{CPC}/N_{FCE} , die von der Partikelgröße abhängige Zähleffizienz des CPCs ermittelt werden. Erstes Ziel war die Überprüfung der Zähleffizienz des CPCs bei Standardbetriebstemperaturen (Sättiger = 36°C; Kondensator 10°C).

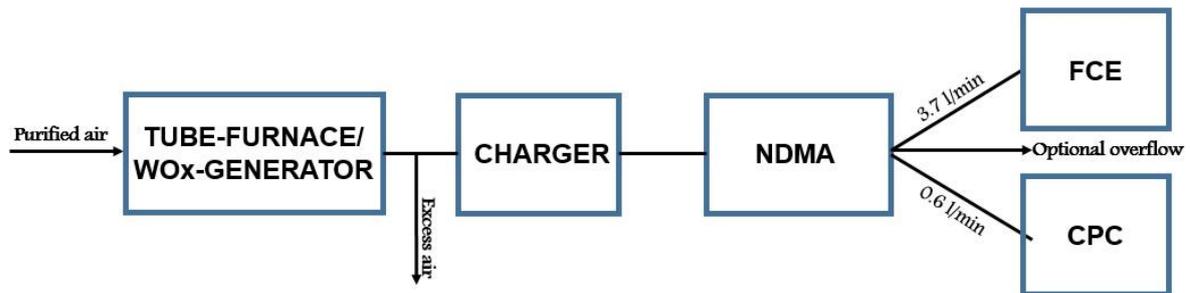


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von Setup I.

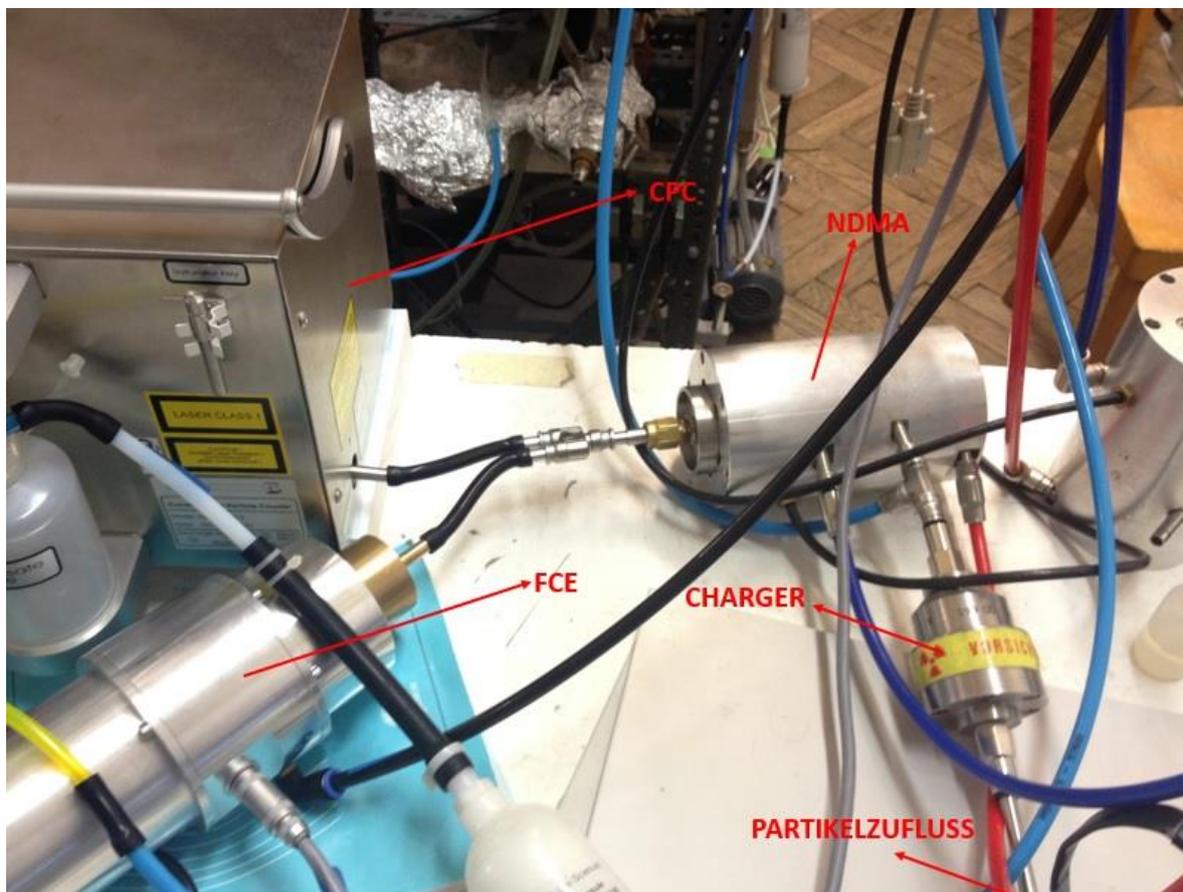


Abbildung 5.2 Experimenteller Versuchsaufbau von Setup I

5.1.2 Verwendete Messgeräte

GPR-Aerosol Faraday Cup Elektrometer: siehe 3.1.4

Rohrofen: siehe 3.1.5

NDMA (Vienna type): siehe 3.1.3

WO_x-Generator, Grimm 7.860: siehe 3.1.5

Charger (Neutralisator):

Durch den Charger wird das zu klassifizierende Aerosol in einen definierten Ladungszustand versetzt. Dies geschieht mittels einer radioaktiven Quelle. Verwendet wurde hier 1.25 mCi ²⁴¹Am α – Strahler.

Condensation Particle Counter - Grimm 5.412: siehe 3.1.2

5.1.3 Messung

Das generierte Aerosol gelangte bei einem Volumsdurchfluss von 4.8 l/min, über Verbindungsschläuche durch den Neutralisator und anschließend in den NDMA. Hier wurde die Spannung des NDMA sukzessiv in logarithmisch-äquidistanten Schritten von ca. 800 Volt auf 10 Volt heruntergeregelt, wobei gleichzeitig die Partikelkonzentrationen des dadurch entstandenen, polydispersen Aerosols mit dem CPC und FCE simultan gemessen wurden. Dadurch konnte eine Partikelgrößenverteilung des jeweiligen Aerosols ermittelt werden. Anschließend konnte durch Wahl einer geeigneten Spannung am NDMA eine genau definierte Partikelgröße klassifiziert werden. Das dadurch entstandene monodisperse Aerosol gelangte anschließend über ein Y-Stück gleichverteilt zum FCE und CPC. Dort wurden die jeweiligen Partikelkonzentrationen simultan gemessen. Der Volumsdurchfluss des CPCs betrug 0.6 l/min und der des FCEs 3.7 l/min.

Dieser Vorgang wurde für unterschiedliche Partikelgrößen zwischen 2.5 nm bis 12 nm wiederholt. Alle Messungen fanden unter normalen Umgebungsbedingungen statt.

5.2 Setup II – Messung der Zähleffizienz des CPCs für WO_x bei modifizierten CPC-Temperatureinstellungen

5.2.1 Messaufbau Setup II

Mit Setup II (siehe Abb. 5.3) wurde die Zähleffizienz-Kurve des CPCs und der damit verbundene d_{50} –Partikeldurchmesser für WO_x-Partikel bestimmt. Die Messung der Zähleffizienz des CPC wurde exakt wie bei Kapitel 5.1.3 für WO_x-Partikel durchgeführt. Der Unterschied bestand jedoch darin, dass die Messung jeweils unter unterschiedlichen Versuchsparametern stattfand. Es wurden insgesamt zwei Messreihen mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen durchgeführt.

- 1) Bei der ersten Messreihe wurde die Zähleffizienz des CPCs, welcher unter Standardbetriebstemperaturen betrieben wurde, gemessen (Sättiger = 36°C; Kondensor = 10°C) Als Partikelquelle diente ein WO_x-Generator. Mittels eines Nadelventils, welches zwischen der Membranpumpe und FCE installiert wurde, konnte der Volumsdurchfluss durch den FCE reguliert werden. Ziel dieser Messreihe war es, den Einfluss unterschiedlicher Volumsdurchflüsse zwischen FCE und CPC auf die Zähleffizienz des CPCs. zu untersuchen.
- 2) Bei der zweiten Messreihe wurden die internen Temperatureinstellungen des CPCs verändert, wobei alle anderen Betriebsparameter gleich blieben. Der Volumsdurchfluss von FCE und CPC betragen beide 0.6 l/min. Es wurde der Einfluss unterschiedlichen Übersättigungsgrade im CPC, auf dessen Zähleffizienz zu kleineren Partikeln hin (< 3 nm) untersucht.

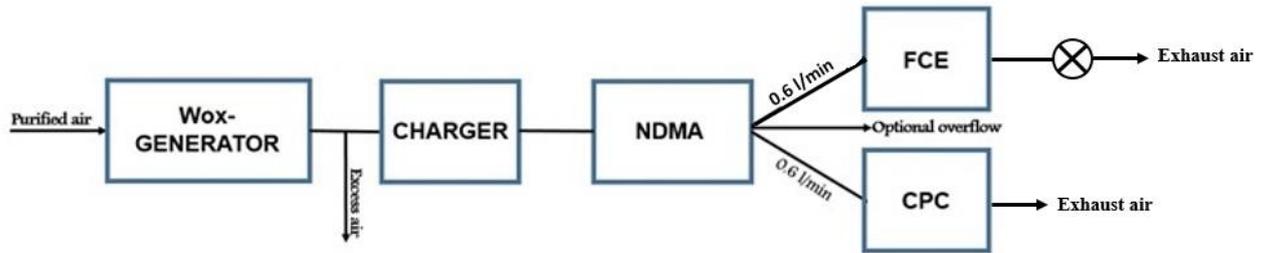


Abbildung 5.3 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von Setup II

5.2.2 Verwendete Messgeräte

Condensation Particle Counter: siehe 3.1.2

WO_x-Generator: siehe 3.1.5

Charger: siehe 5.1.2

NDMA: siehe 3.1.3

Faraday Cup Elektrometer: siehe 3.1.4

5.2.3 Messung

1. Der WO_x-Generator wurde durch eine externe Luftversorgung mit Reinluft versorgt und mit einem Volumsdurchfluss von 8 l/min und einer Temperatur von ~ 900°C betrieben. UDMA und FCE wurden jeweils durch eine Membranpumpe betrieben. Es wurde die Zähleffizienz des CPCs, wie in 5.1.3 beschrieben, für unterschiedliche FCE-Volumsdurchflüsse (siehe Tabelle 5.1) gemessen.

Volumsdurchfluss FCE (l/min)	Volumsdurchfluss CPC (l/min)
0.64	0.6
1.13	0.6
1.78	0.6
2.41	0.6

Tabelle 5-1 Verwendete Durchflussraten des FCEs und CPCs zur Bestimmung der Zähleffizienz des CPCs

Für jede der vier Volumsdurchflusseinstellungen wurde die Zähleffizienz-Kurve des CPCs für WOx Partikel ermittelt.

- Bei der zweiten Messreihe wurden die internen Temperatureinstellungen des CPCs sukzessiv verändert, um so den Einfluss unterschiedlicher Übersättigungsgrade auf die Zähleffizienz des CPCs zu untersuchen. Es wurden die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Temperatureinstellungen verwendet. Der Volumsfluss durch den FCE und CPC waren beide exakt gleich 0.6 l/min. Die Änderung der Temperatureinstellungen wurde im „Service-Modus“ des CPCs vorgenommen, welcher durch das „Hyper Terminal“ von Windows aktiviert werden konnte. Um diesen zu betreten, war eine spezielle Tastenkombination notwendig. Detailliertere Informationen zur Aktivierung des Service-Modus sind im User’s Manual des Grimm 5.412 auf Seite 58 nachzulesen. Folgende Temperatureinstellungen wurden verwendet: Alle Messungen fanden unter normalen Umgebungsbedingungen statt.

T_{sat} (°C)	T_{cond} (°C)
36	10
41	8
41	9
41	10

Tabelle 5-2 Verwendete Temperatureinstellungen des Saturators (T_{sat}) und Condensors (T_{cond}). Die rote Zeile markiert die Standardtemperatureinstellung des CPCs.

5.3 Setup III – Messung der Zähleffizienz für THABr bei modifizierten CPC-Temperatureinstellungen

5.3.1 Messaufbau Setup III

Bei Setup III wurden die Partikel bzw. molekularen Cluster durch eine „Elektrospray-Ionen-Quelle“ erzeugt. Durch den UDMA konnten stabile, molekulare Cluster klassifiziert und anschließend mit dem FCE und CPC gemessen werden.

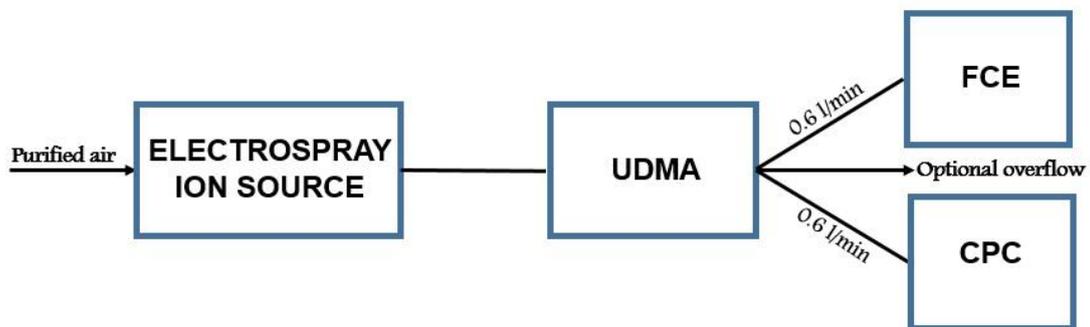


Abbildung 5.4 Schematische Darstellung des Experimentellen Versuchsaufbaus von Setup III

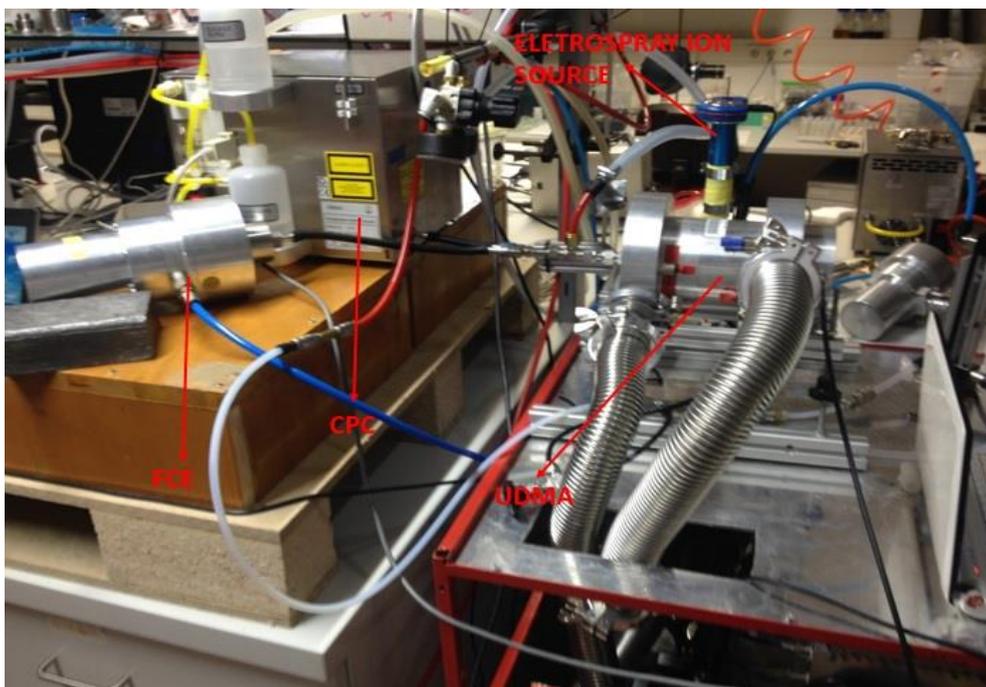


Abbildung 5.5 Experimenteller Versuchsaufbau von Setup III

5.3.2 Verwendete Messgeräte

Elektrospray Ion source: siehe 3.1.5

UDMA: siehe 3.1.3

Condensation Particle Counter – Grimm 5.412: siehe 3.1.2

Faraday Cup Elektrometer: siehe 3.1.4

5.3.3 Messung

Zu Beginn wurde ein Gemisch aus Tetraheptylammoniumbromid (THABr) und Acetonitril (C_2H_3N) zusammengestellt. Das Verhältnis der beiden Substanzen entsprach 1 mmol (THABr)/(C_2H_3N). Der Volumsdurchfluss durch den Elektrospray betrug 17 l/min. Die Durchflussrate von UDMA zum FCE bzw. UDMA zu CPC betrug exakt 0.6 l/min. Als erster Schritt wurde der UDMA auf eine Spannung von 2988 Volt gesetzt, welche anschließend in logarithmischen, äquidistanten Schritten bis 502 Volt runtergeregelt wurde. Das dadurch generierte Mobilitätsspektrum wurde mittels CPC und FCE simultan gemessen. Aus diesem gemessenen Spektrum, konnte anschließend durch Wahl einer geeigneten Spannung, das Monomer- (A^+) bzw. Dimer-Cluster ($A^+(AB)_1$) durch den UDMA klassifiziert und anschließend dessen Partikelkonzentrationen simultan mit dem FCE und CPC gemessen werden. Zwischen diesen Messungen wurde die Spannung des UDMA auf null gesetzt, um ein mögliches Hintergrundrauschen, ausgelöst durch homogene Nukleation im CPC, zu ermitteln und gegebenenfalls zu berücksichtigen. Dieser Vorgang wurde für unterschiedliche CPC-Temperatureinstellungen (siehe Tab. 5.3) wiederholt.

T_{sat} (°C)	T_{cond} (°C)
35	5
35	9
36	10
41	7
41	8
41	9
41	10

Tabelle 5-3 Verwendete Temperatureinstellungen des Saturators (T_{sat}) und Kondensors (T_{cond}). Die rote Zeile markiert die Standardtemperatureinstellung des CPCs.

6 Ergebnisse und Auswertung

6.1 Auswertung Setup I zu Kapitel 5.1

Counting Efficiency: Grimm 5.412-CPC – Ag

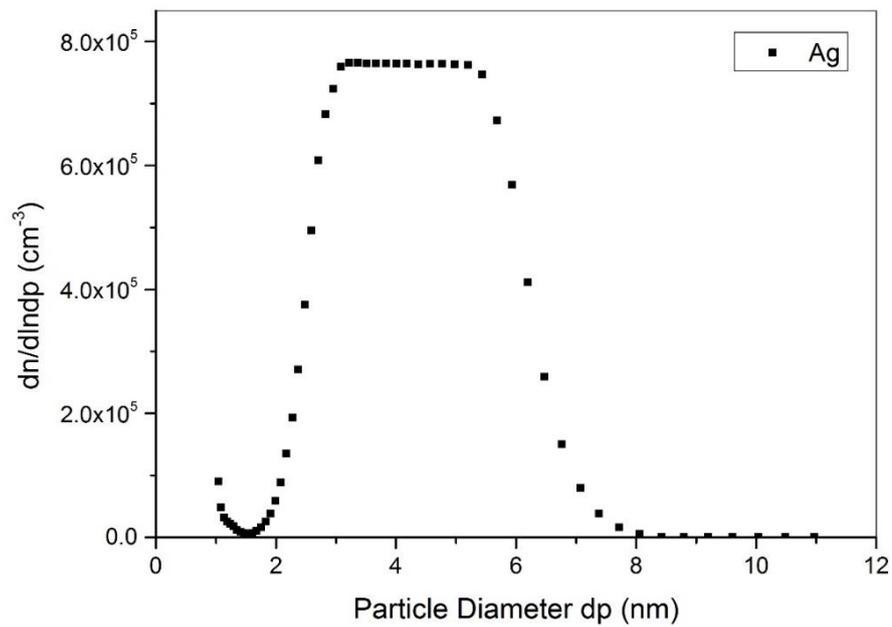


Abbildung 6.1 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 6 nm -7.5 nm Partikel

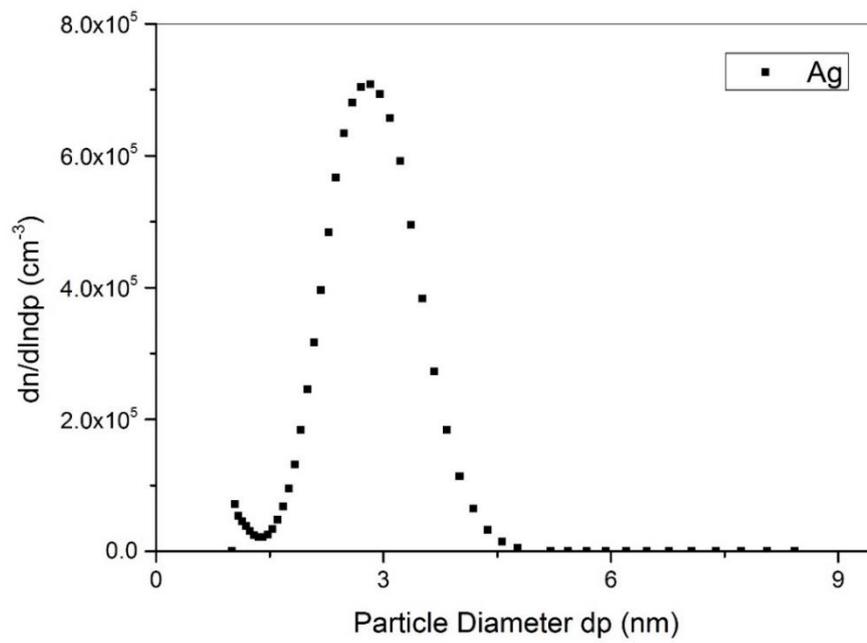


Abbildung 6.2 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 2.25 nm - 5.5 nm Partikel

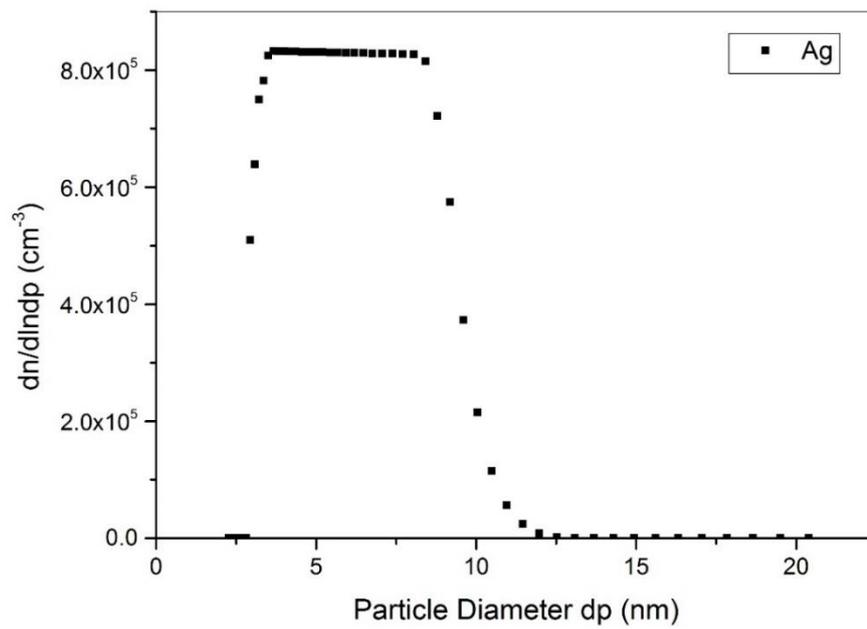


Abbildung 6.3 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 8 nm - 11 nm Partikel

Messung der Partikelkonzentration zweier klassifizierter Partikelgrößen für Ag-Partikel

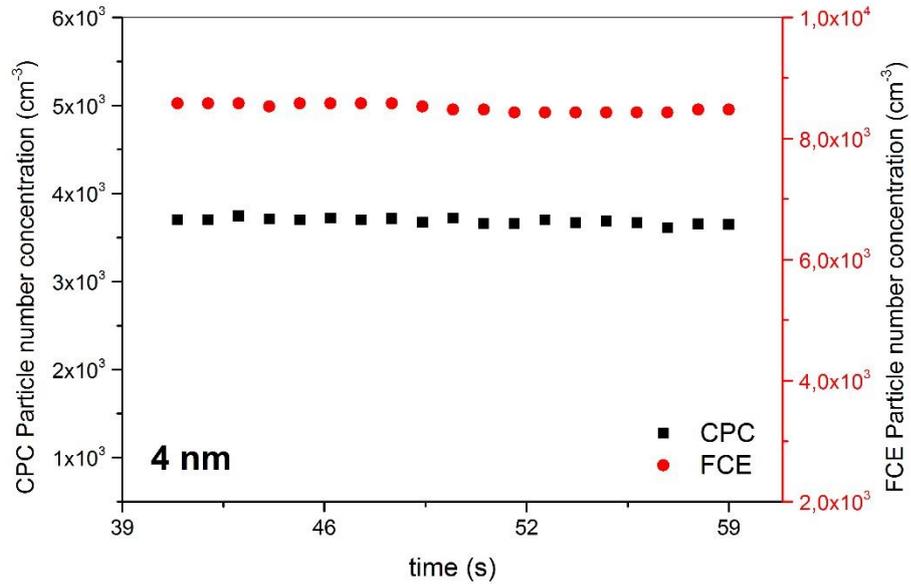


Abbildung 6.4 Gemessene Partikelkonzentration mit dem CPC (schwarz) und FCE (rot) für 4 nm Partikeldurchmesser

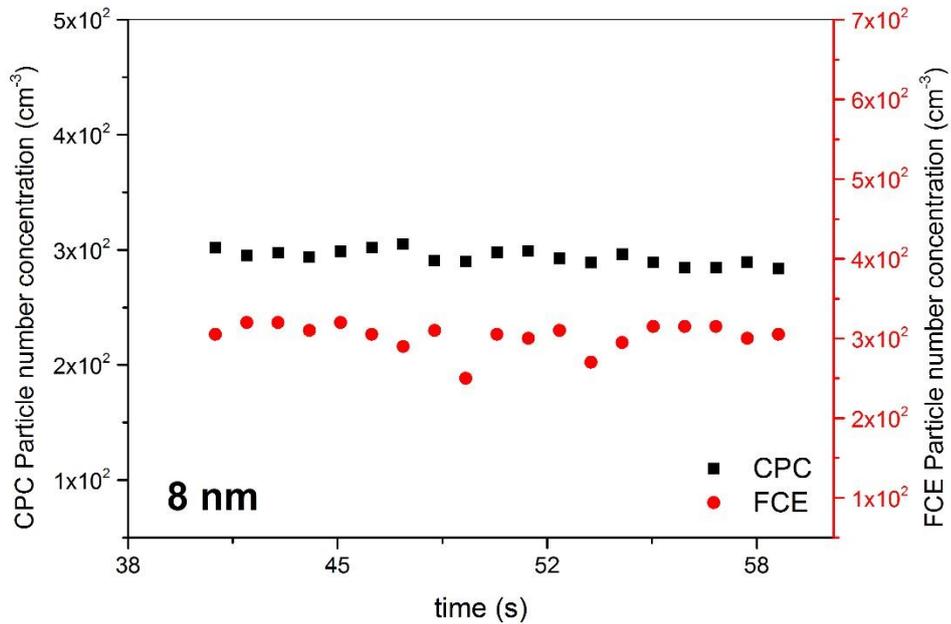


Abbildung 6.5 Gemessene Partikelkonzentration mit dem CPC (schwarz) und FCE (rot) für 8 nm Partikeldurchmesser

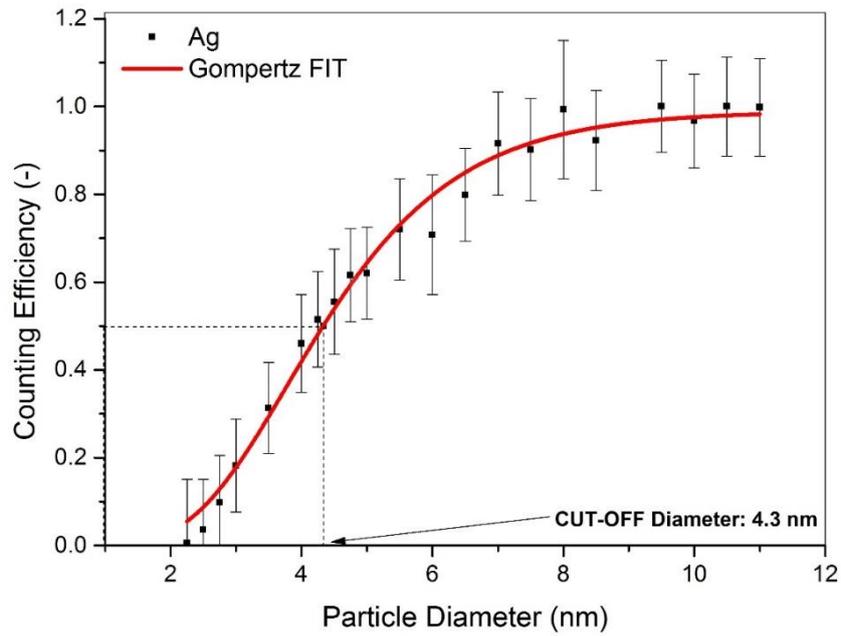


Abbildung 6.6 Zähleffizienz-Kurve des CPCs für Silberpartikel

Zähleffizienz: Grimm 5.412 CPC – NaCl

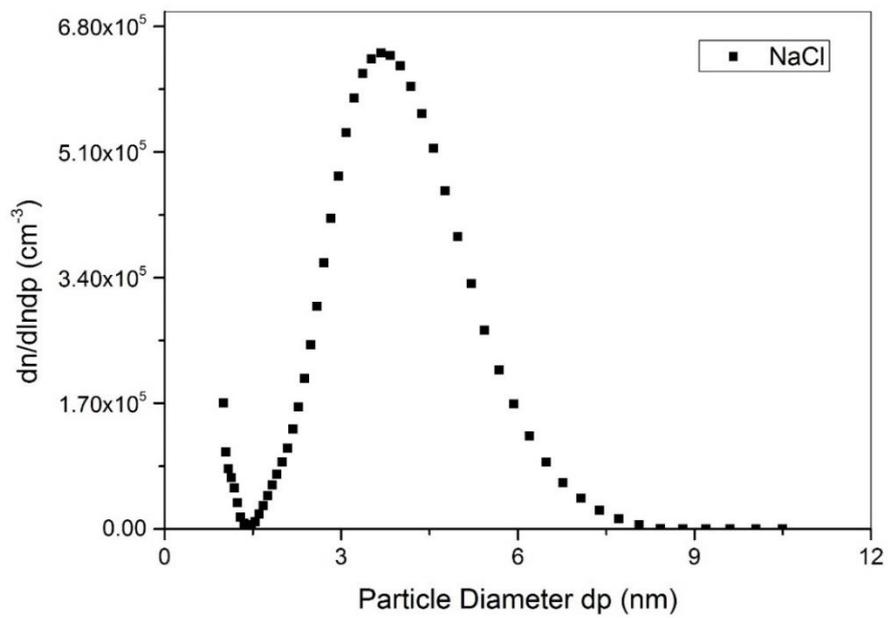


Abbildung 6.7 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 2.5 nm - 7 nm Partikel

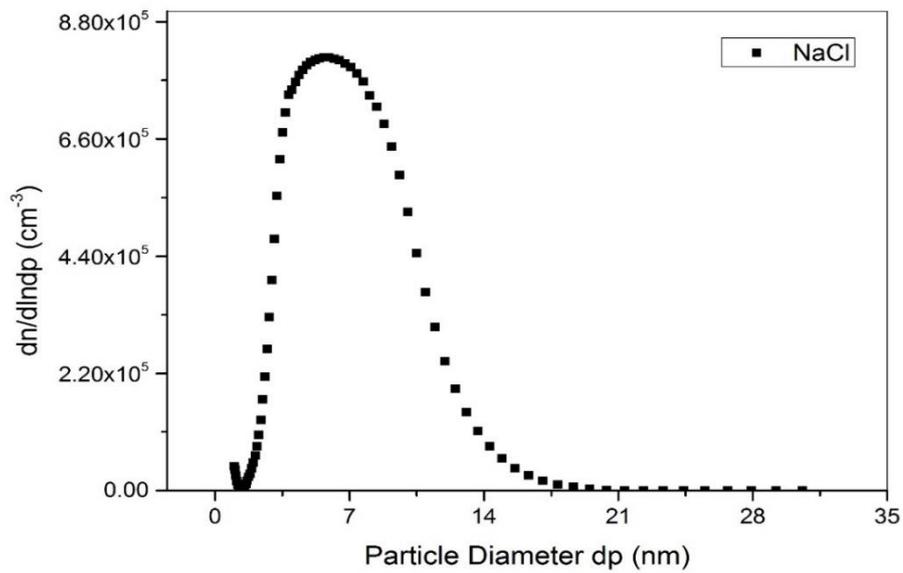


Abbildung 6.8 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 7.5 nm - 11. nm Partikel

Messung der Partikelkonzentration zweier klassifizierter Partikelgrößen für NaCl-Partikel

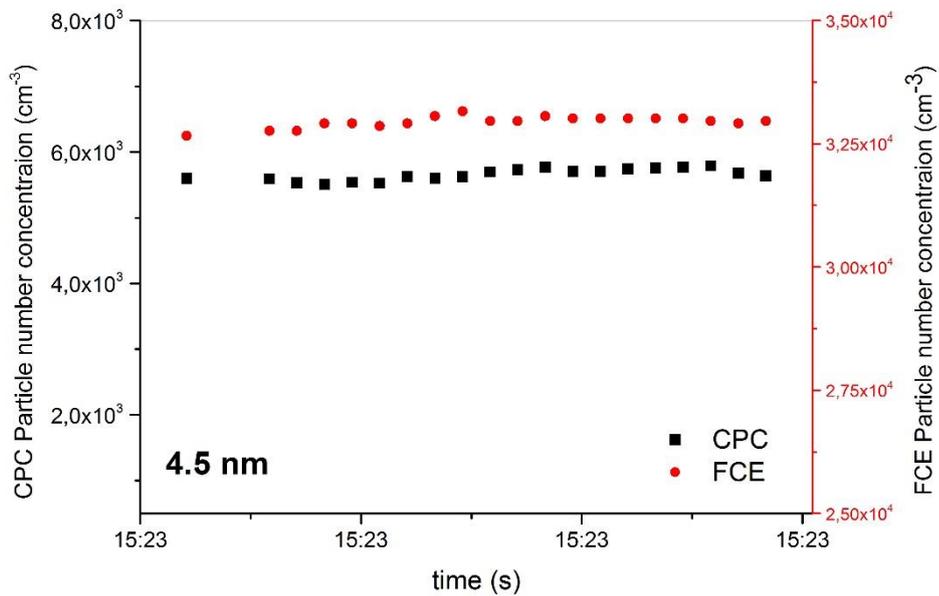


Abbildung 6.9 Gemessene Partikelkonzentration mit dem CPC (schwarz) und FCE (rot) für 4.5 nm Partikeldurchmesser

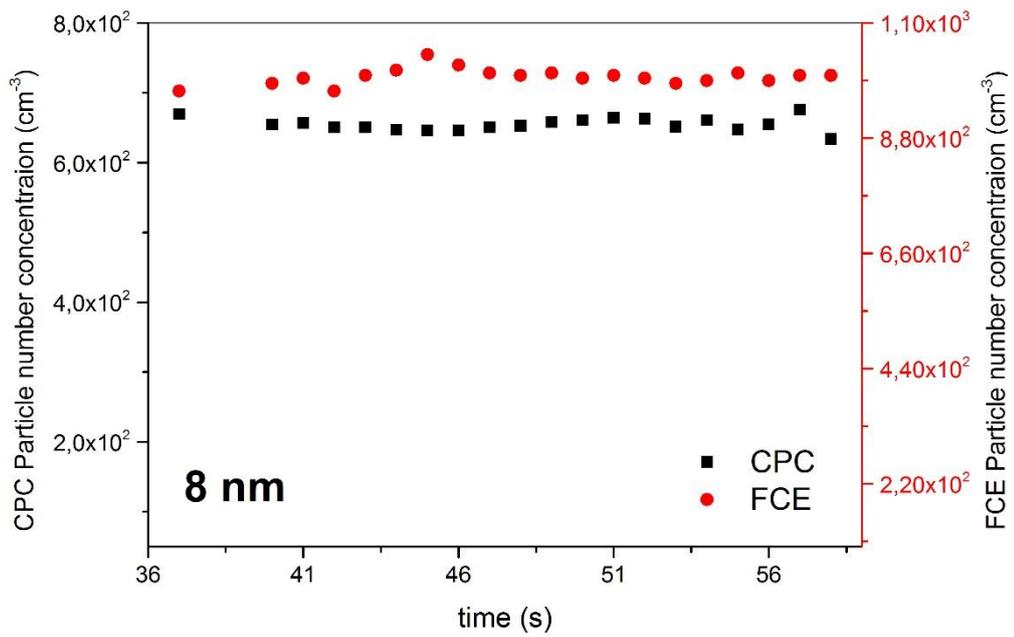


Abbildung 6.10 Gemessene Partikelkonzentration mit dem CPC (schwarz) und FCE (rot) für 8 nm Partikeldurchmesser

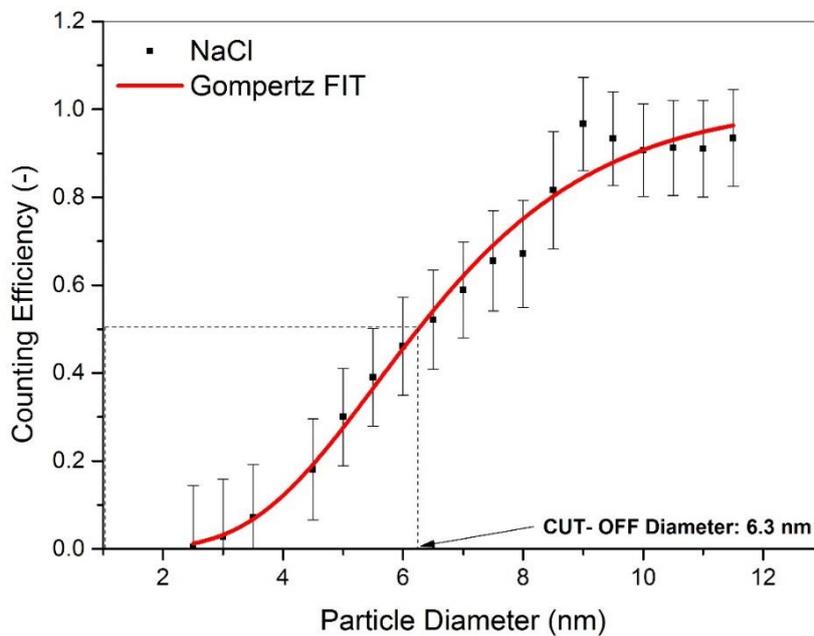


Abbildung 6.11 Zähleffizienz-Kurve des CPC für NaCl-Partikel

Counting Efficiency: Grimm 5.412 CPC – WO_x

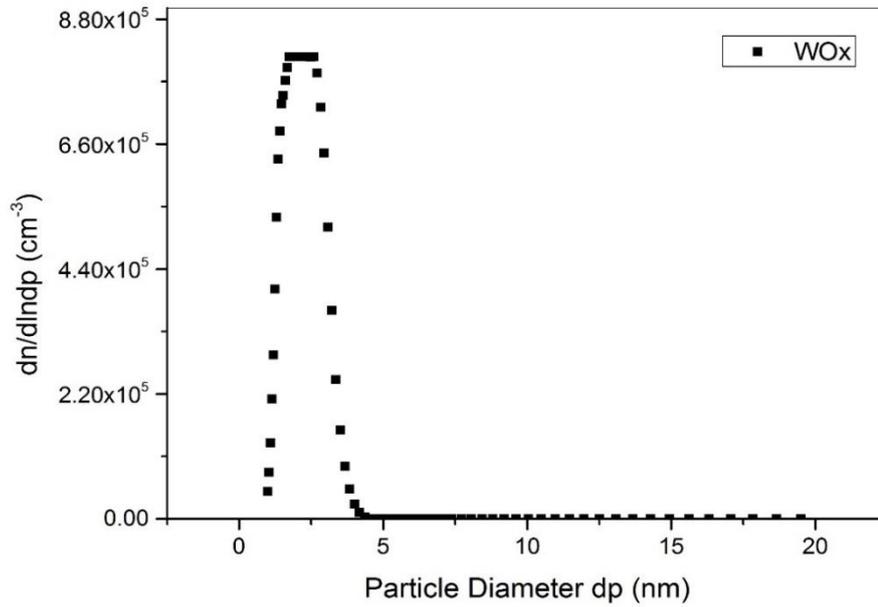


Abbildung 6.12 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 2.5 nm - 4.25 nm Partikel

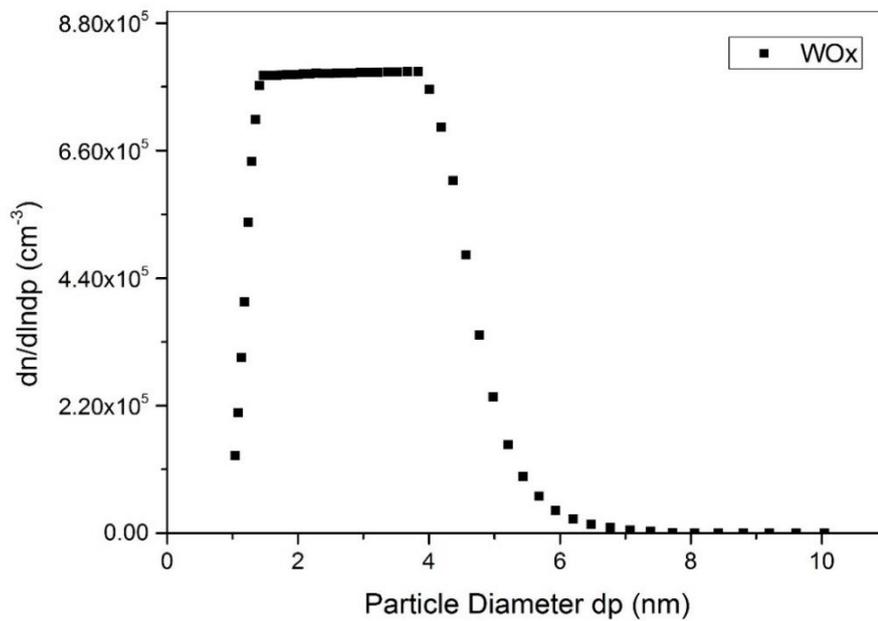


Abbildung 6.13 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 4.5 nm - 7.5 nm Partikel

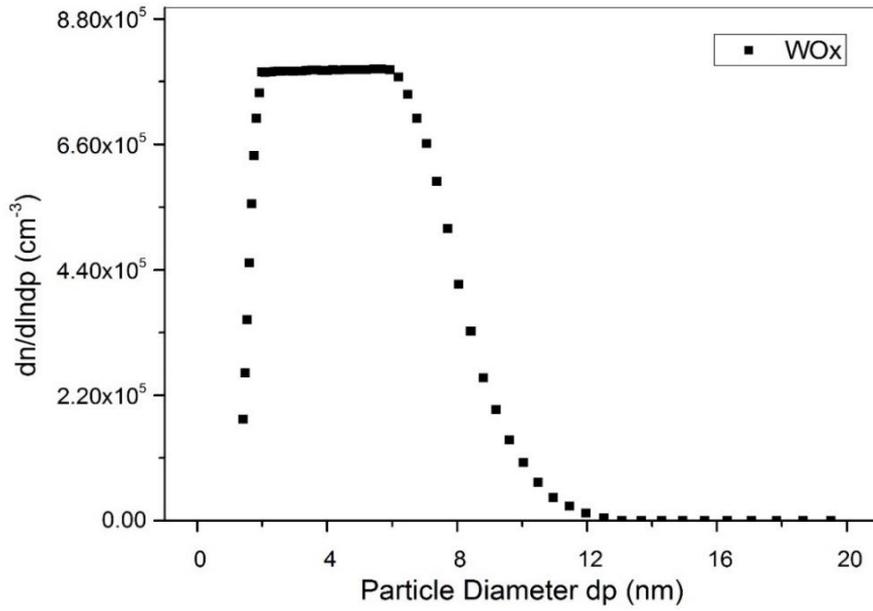


Abbildung 6.14 Verwendete Partikelgrößenverteilung für 8 nm - 11 nm Partikel

Messung der Partikelkonzentration zweier klassifizierter Partikelgrößen für WOx-Partikel

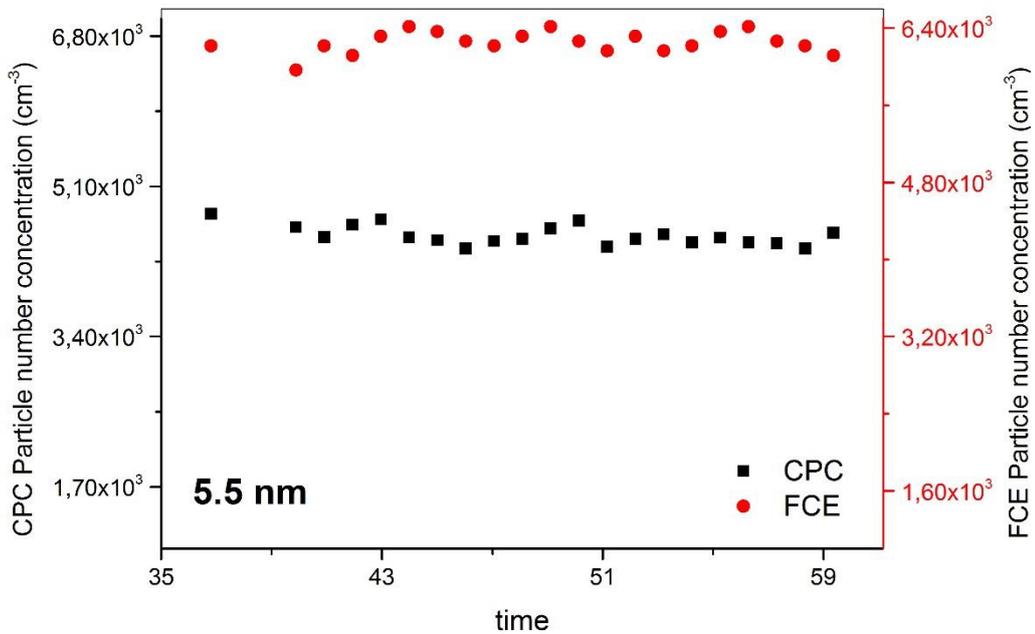


Abbildung 6.15 Gemessene Partikelkonzentration mit dem CPC (schwarz) und FCE (rot) für 5.5 nm Partikeldurchmesser

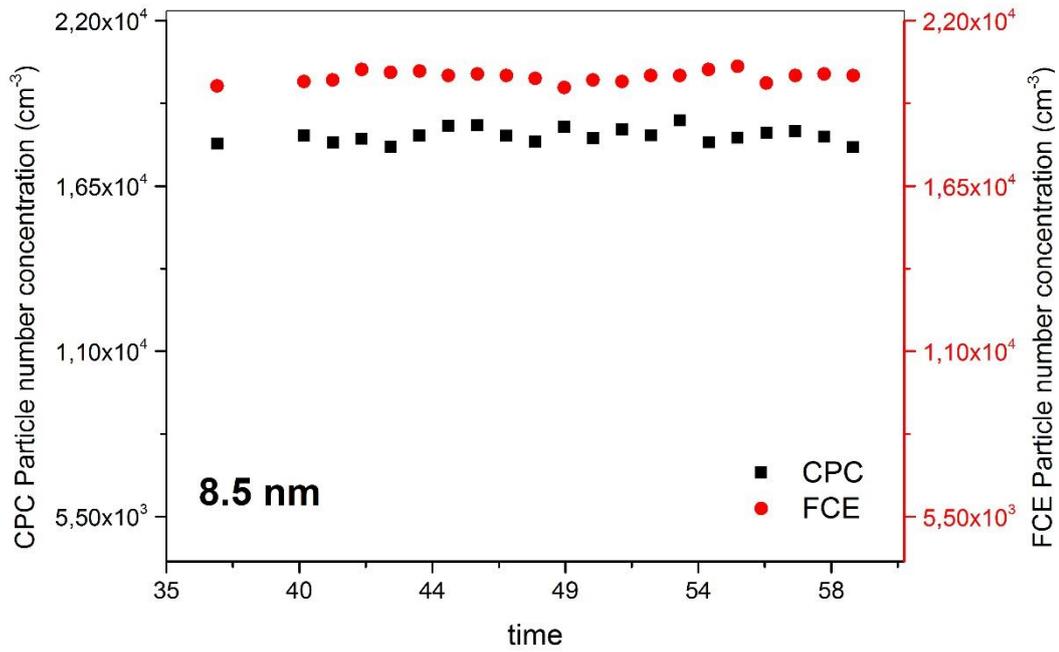


Abbildung 6.16 Gemessene Partikelkonzentration mit dem CPC (schwarz) und FCE (rot) für 8.5 nm Partikeldurchmesser

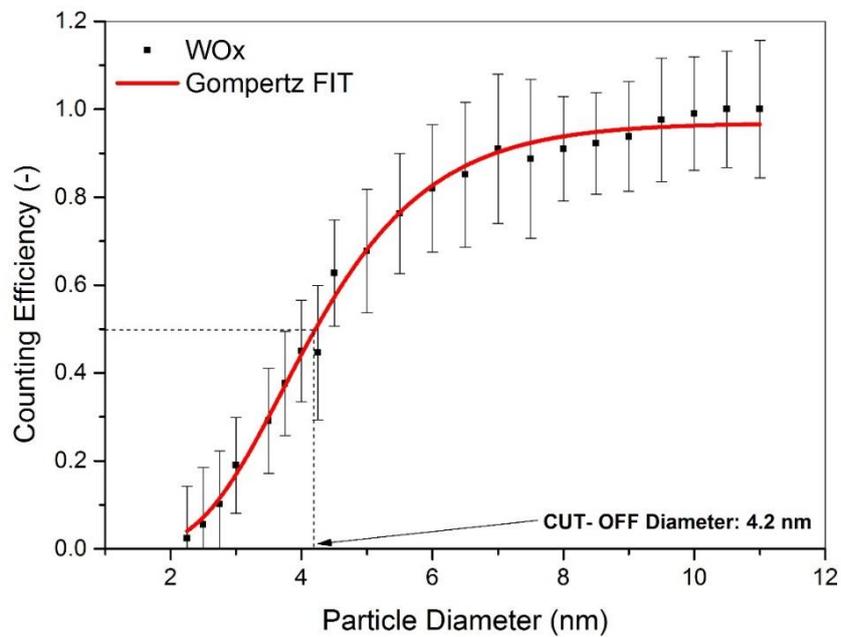


Abbildung 6.17 Zähleffizienz-Kurve des CPCs für WO_x-Partikel

Die Zähleffizienz-Kurve des CPCs wurde sowohl für Silber, Natriumchlorid und Wolframoxid gemessen. Dazu wurde als erster Schritt eine Partikelgrößenverteilung des jeweiligen Aerosols gemessen, wie dies zum Beispiel für Silber in Abbildung 6.1 zu sehen ist. Es war zu beachten, dass der FCE nur bis zu einer bestimmten Partikelkonzentration ($\sim 6.7 \times 10^5$) verlässliche Daten lieferte. Bei zu hohen Partikelkonzentrationen und somit zu hohem Stromfluss ging der FCE in Sättigung und bildete, wie in Abb.6.1 zu sehen ist, ein Plateau aus. Zur Kompensation dieser Fehlerquelle, wurden durch leichte Variation des Rohrofens bzw. WOx-Generator-Temperaturen die Partikelkonzentrationen einer gewünschten Partikelgröße erhöht bzw. erniedrigt, sodass diese nicht im Übersättigungsbereich des FCEs lag. Anschließend wurden in einem Größenbereich von 2 nm - 12.5 nm, durchschnittlich 20 Partikelgrößen durch den NDMA nacheinander klassifiziert und dessen Partikelkonzentration simultan mit dem FCE und CPC gemessen. Eine Beispielmessung für eine Partikelgröße von 4.5 nm ist in Abb. 6.9 zu sehen. Da die Zähleffizienz des FCE für alle Partikel bei 100 % lag, konnte, durch Quotientenbildung der gemessenen Partikelkonzentrationen von CPC und FCE, die effektive Zähleffizienz des CPCs für verschiedene Partikelgrößen ermittelt werden. Der Fehlerbalken jedes Messpunktes betrug im Durchschnitt ~ 10 %. Der Fehler setzte sich sowohl aus Typ A- Unsicherheiten (~ 1 %) als auch Typ B- Unsicherheiten (5 % FCE und 5 % CPC) zusammen. Zur Eruiierung des d_{50} – Partikeldurchmessers wurde durch die Datenpunkte eine sigmoideale Fitfunktion nach Benjamin Gompertz gelegt (Gompertz-Funktion, siehe Gleichung 17) (Gompertz, 1825; Winsor, 1932).

$$y = m * \exp(-\exp(-k * (x - a))) \quad [17]$$

Die Gompertz-Funktion ist eine asymmetrische, sigmoideale Funktion mit drei Fitparametern m,k,a. Im Zuge der Messungen lagen Diffusionsverluste von Partikeln immer unterhalb der durch die Typ A bzw. Typ B verursachten Unsicherheit (< 1 %) und konnten daher vernachlässigt werden. Die Messungen ergaben folgende d_{50} – Durchmesser:

- Ag: 4.3 nm
- NaCl: 6.3 nm
- WOx: 4.2 nm

Die unterschiedlichen Verläufe der Zähleffizienz-Kurven des CPCs und die damit voneinander abweichenden d_{50} – Durchmesser für verschiedenen Partikeltypen, lassen sich durch den Einfluss der unterschiedlichen, chemischen Zusammensetzung der Kondensationskeime erklären.

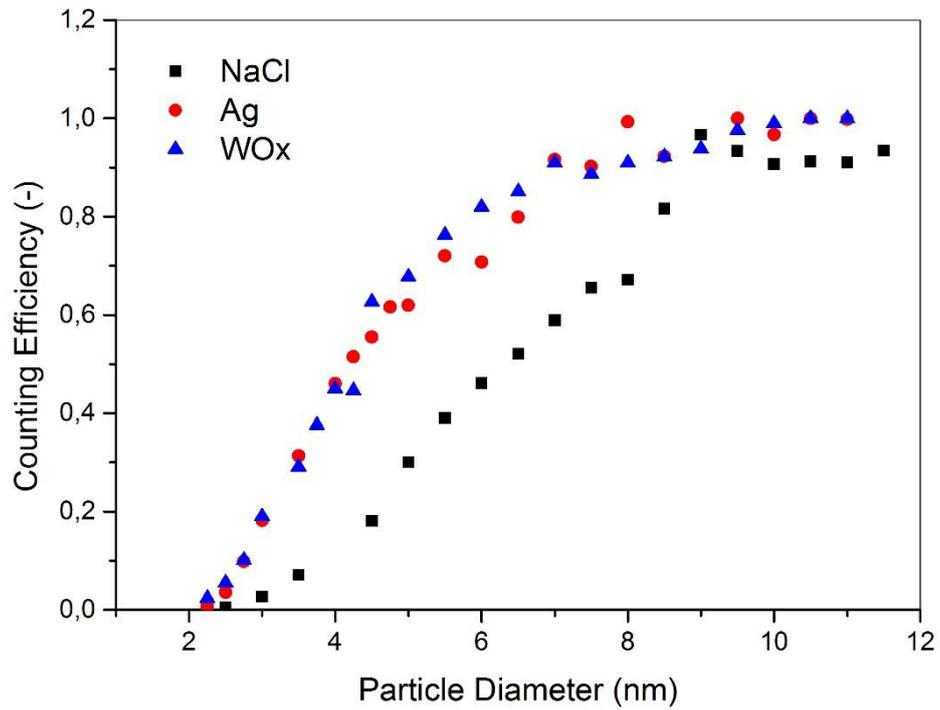


Abbildung 6.18 Vergleich der Zähleffizienzkurven von NaCl, Ag und WOx

6.2 Auswertung Setup II zu Kapitel 5.2

1) Zähleffizienz: Grimm 5.412 – **WOx**, bei unterschiedlichen FCE Durchflussraten

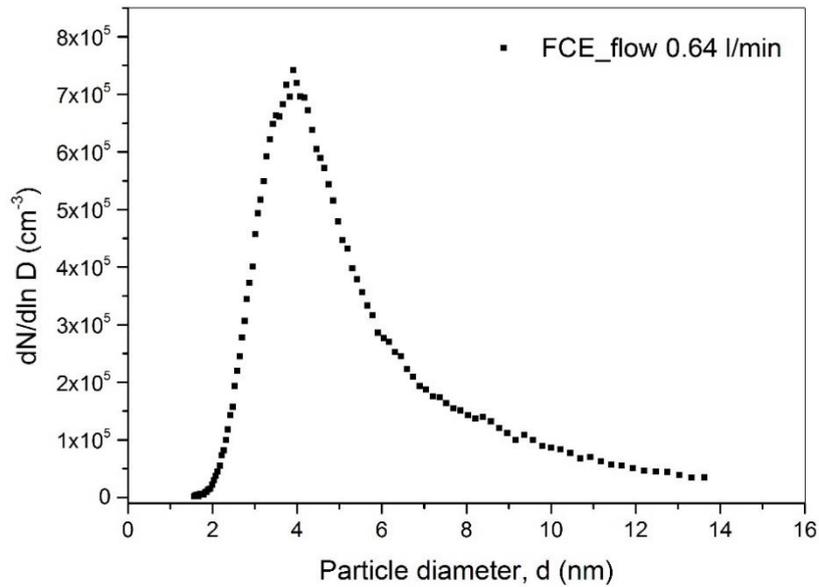


Abbildung 6.19 Verwendete Partikelgrößenverteilung bei einem FCE-Volumsdurchfluss von 0.64 l/min

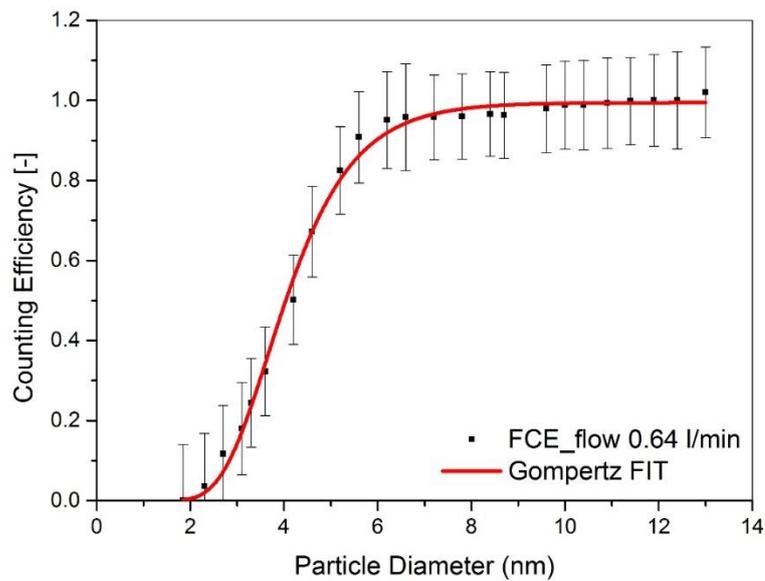


Abbildung 6.20 Zähleffizienz-Kurve des CPCs für WOx bei einem FCE-Volumsdurchfluss von 0.64 l/min

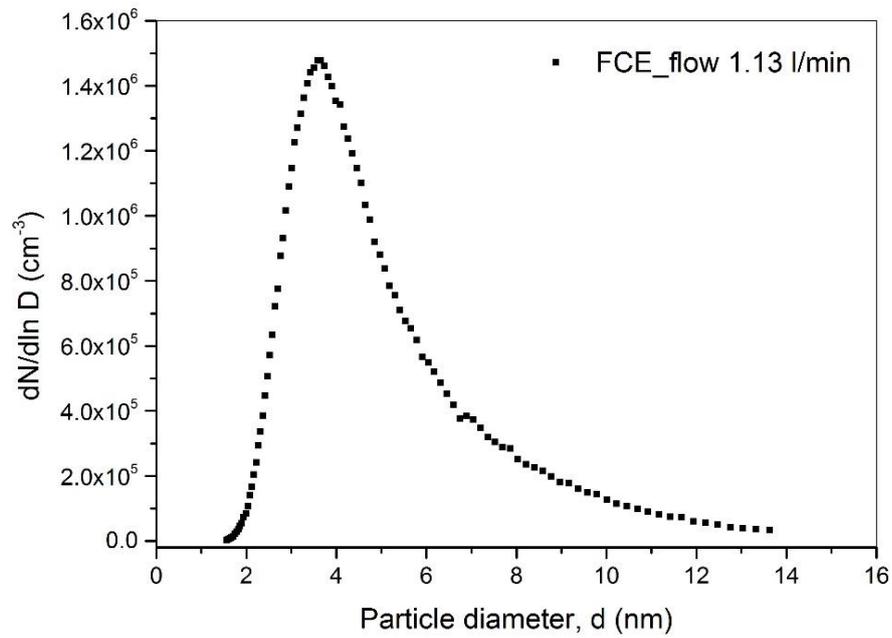


Abbildung 6.21 Verwendete Partikelgrößenverteilung bei einem FCE-Volumsdurchfluss von 1.13 l/min

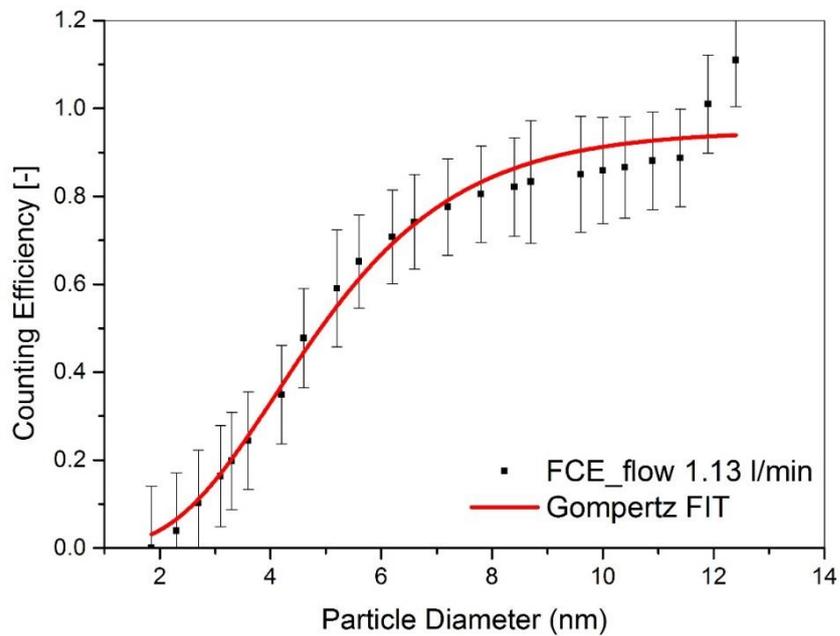


Abbildung 6.22 Zähleffizienz-Kurve für WOx bei einem FCE-Durchfluss von 1.13 l/min

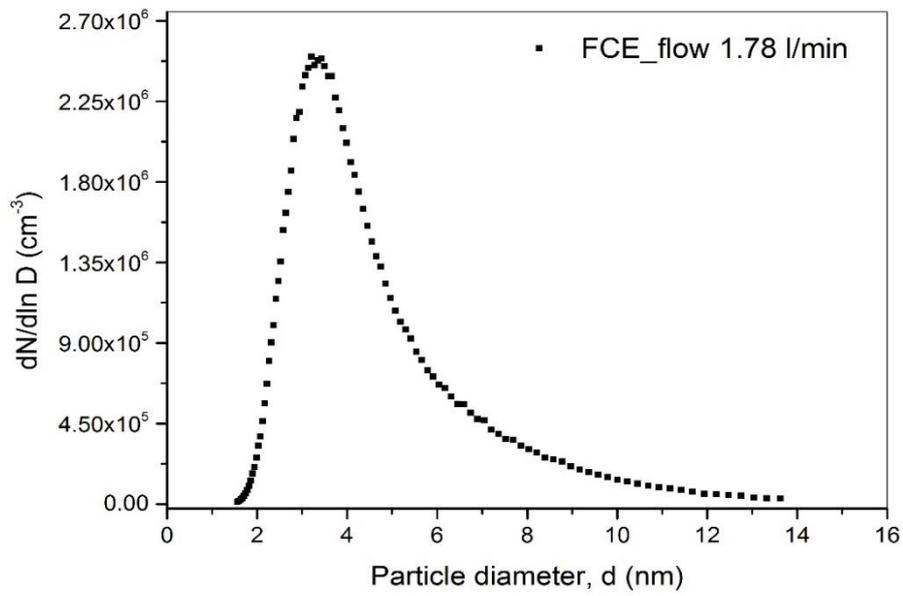


Abbildung 6.23 Verwendetes Partikelgrößenspektrum für einen FCE-Durchfluss von 1.78 l/min

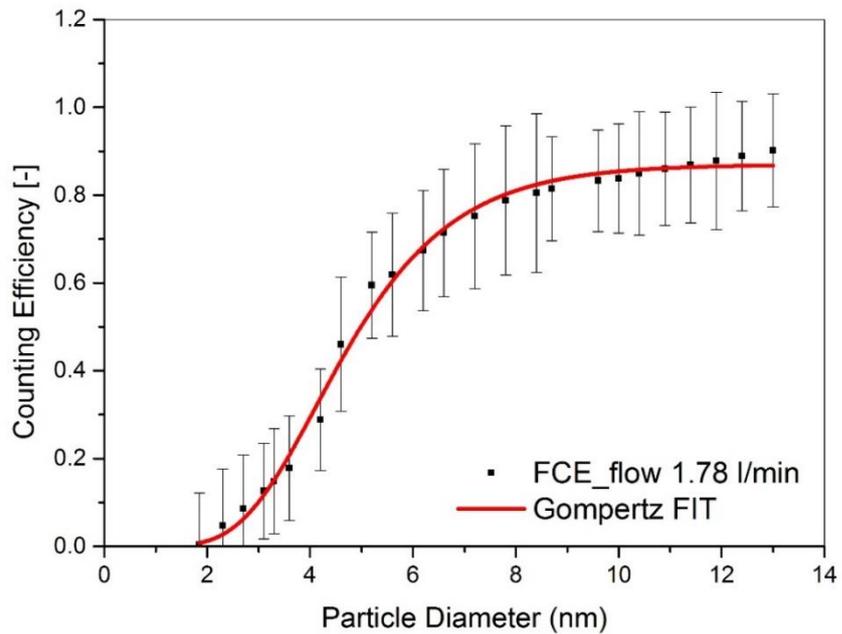


Abbildung 6.24 Zähleffizienz-Kurve des CPCs für WO_x bei einem FCE-Durchfluss von 1.78 l/min

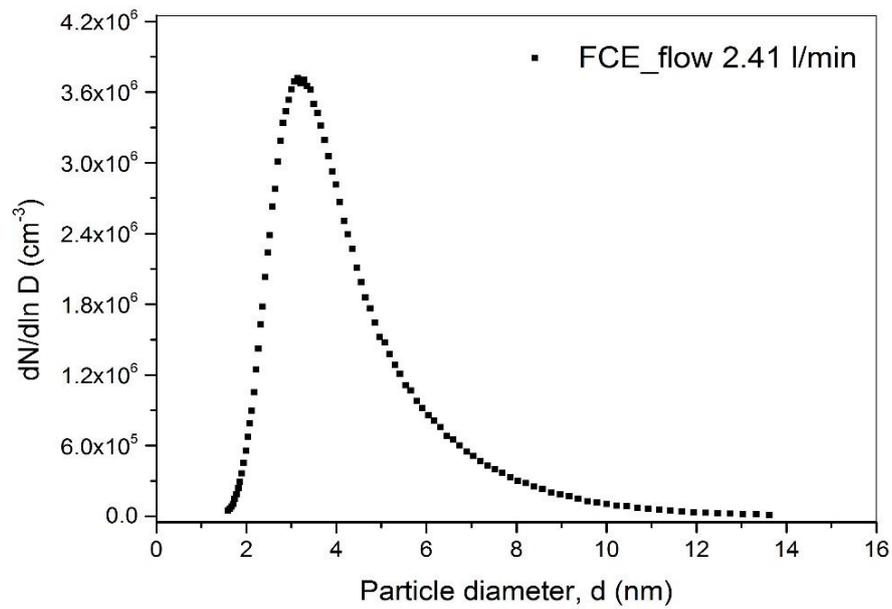


Abbildung 6.25 Verwendete Partikelgrößenverteilung bei einem FCE-Volumsdurchfluss von 1.78 l/min

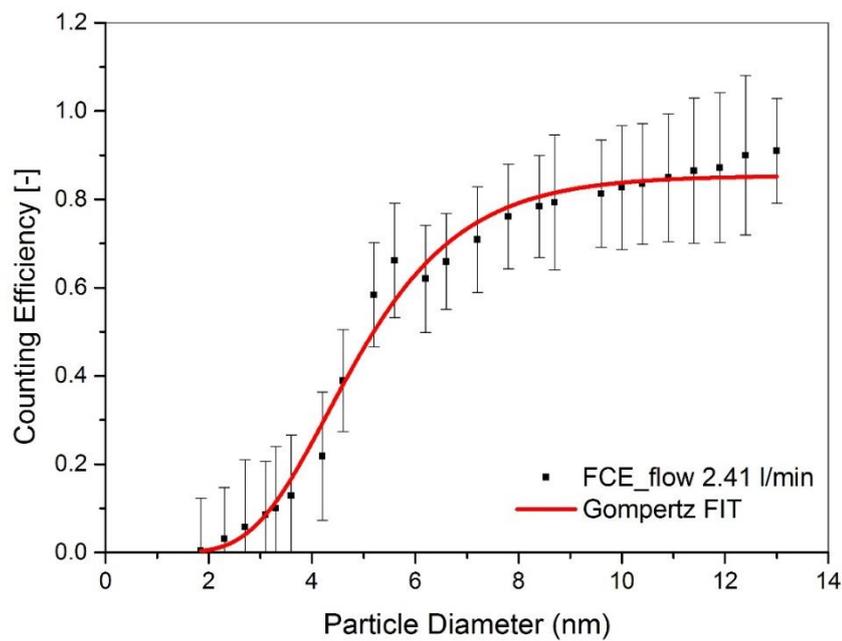


Abbildung 6.26 Zähleffizienz-Kurve des CPCs für WOx bei einem FCE-Volumsdurchfluss von 2.41 l/min

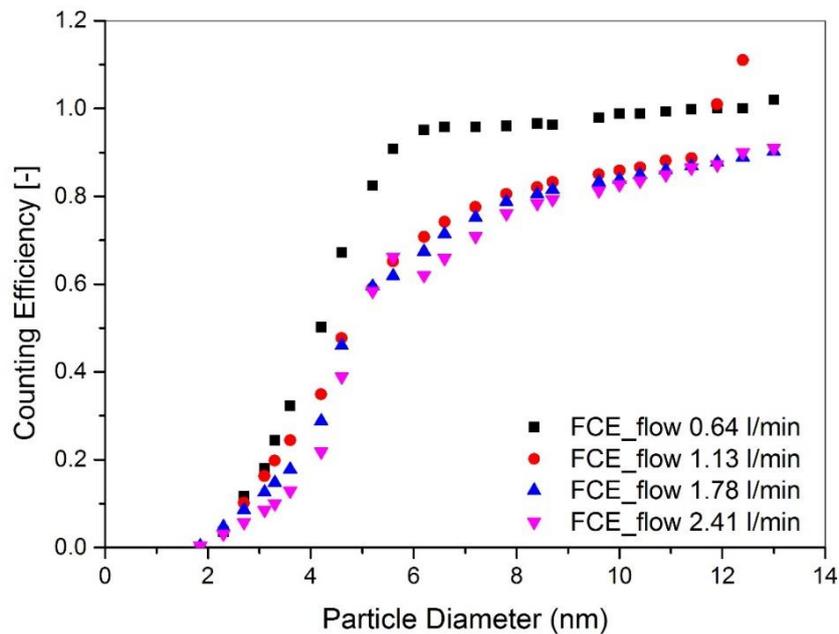


Abbildung 6.27 Vergleich der Zähleffizienzkurven für unterschiedliche FCE-Volumsdurchflüsse

Es zeigt sich, dass sich die Zähleffizienz-Kurven deutlich voneinander unterscheiden, besonders dann, wenn der Durchfluss durch den FCE nicht mit jenem des CPCs übereinstimmt. Dies lag daran, dass das Y-Stück, welches die Partikeln vom NDMA zum FCE und CPC aufteilte, bei unterschiedlichen Durchflüssen der Geräte, diese nicht gleichverteilt weiterleitete. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Durchfluss durch den FCE und somit größerer Abweichung zwischen den FCE und CPC, die Zähleffizienz des CPC in allen Größen abnimmt (siehe Abb. 6.27). Die Messungen ergaben folgende d_{50} –Durchmesser, bei unterschiedlichen FCE-Durchflüssen.

Volumsdurchfluss FCE (l/min)	Volumsdurchfluss CPC (l/min)	d_{50} –Durchmesser (nm)
0.64	0.6	4.0
1.13	0.6	4.9
1.78	0.6	4.9
2.41	0.6	5.2

2) Zähleffizienz: Grimm 5.412 – **WO_x**, bei Unterschiedlichen Übersättigungsgraden im CPC

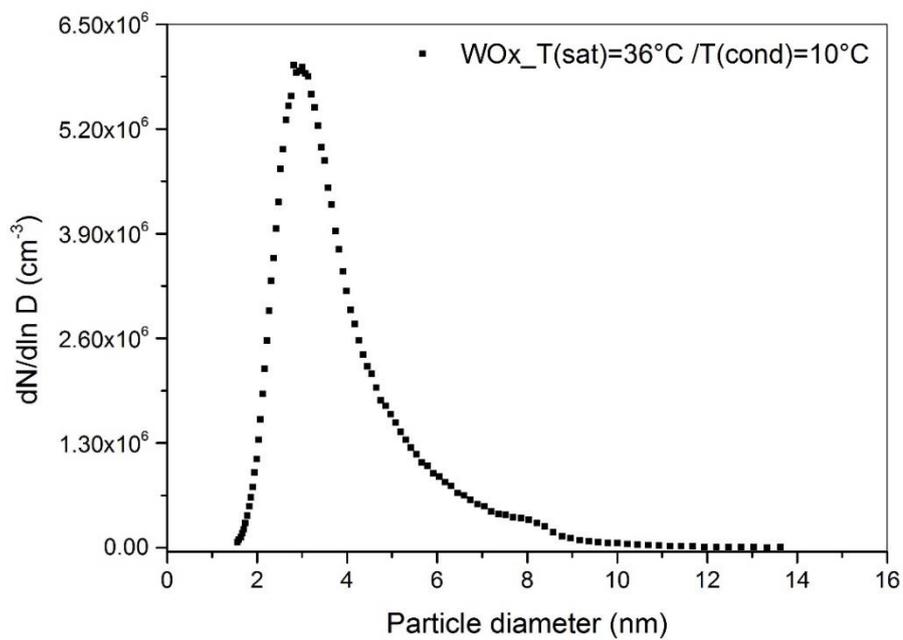


Abbildung 6.28 Verwendete Partikelgrößenverteilung für CPC-Temperatureinstellungen:
Sättiger=36°C, Kondensator=10°C

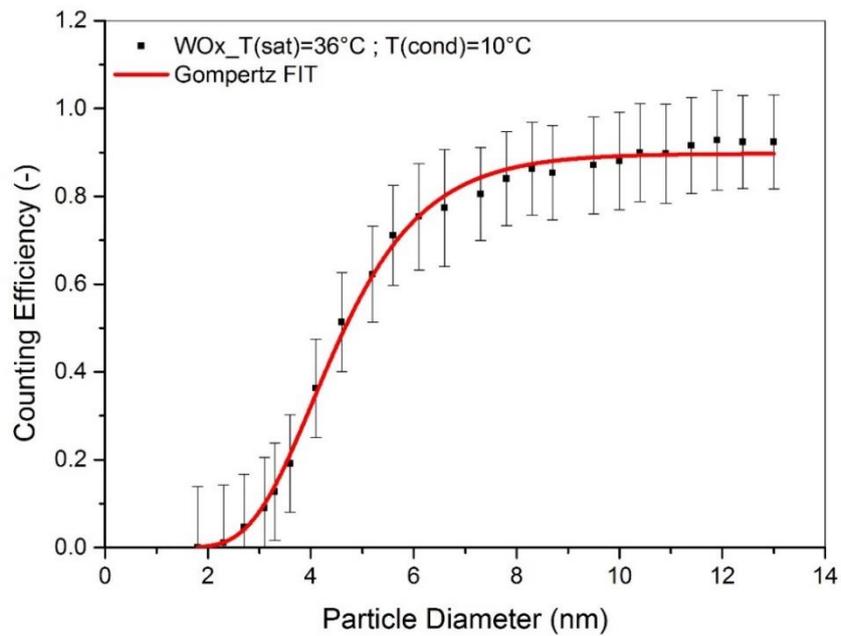


Abbildung 6.29 Zähleffizienz-Kurve bei CPC-Betriebstemperaturen: Sättiger = 36°C , Kondensator 10°C

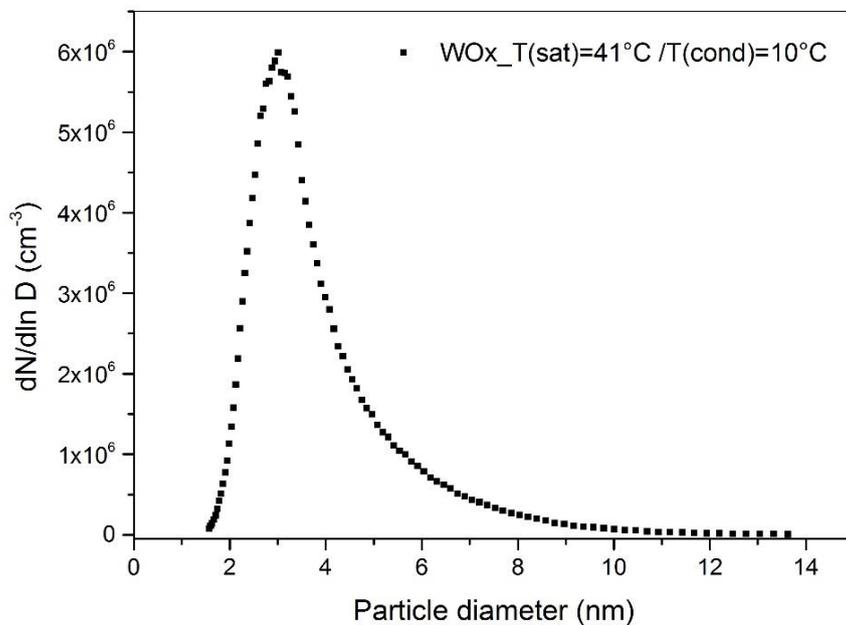


Abbildung 6.30 Verwendete Partikelgrößenverteilung für CPC-Temperatureinstellungen: Sättiger=36°C, Kondensator=10°C

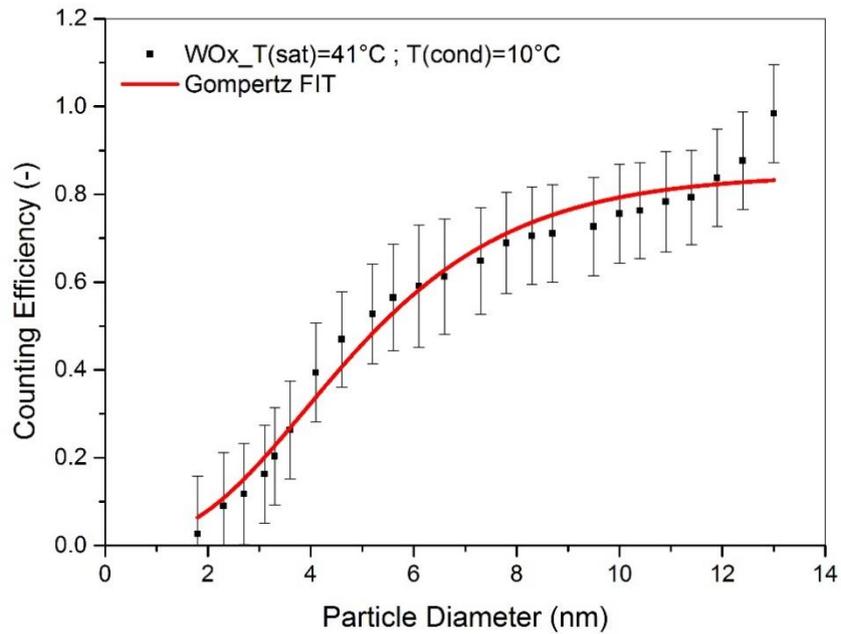


Abbildung 6.31 Zähleffizienz-Kurve bei CPC-Betriebstemperaturen: Sättiger = 41°C, Kondensator 10°C

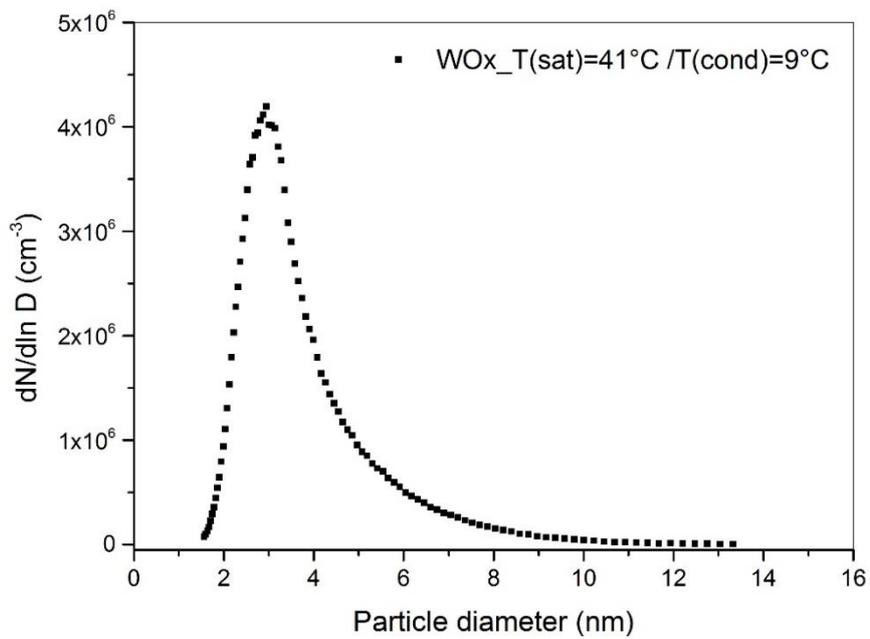


Abbildung 6.32 Verwendete Partikelgrößenverteilung für CPC-Temperatureinstellungen: Sättiger=41°C, Kondensator=9°C

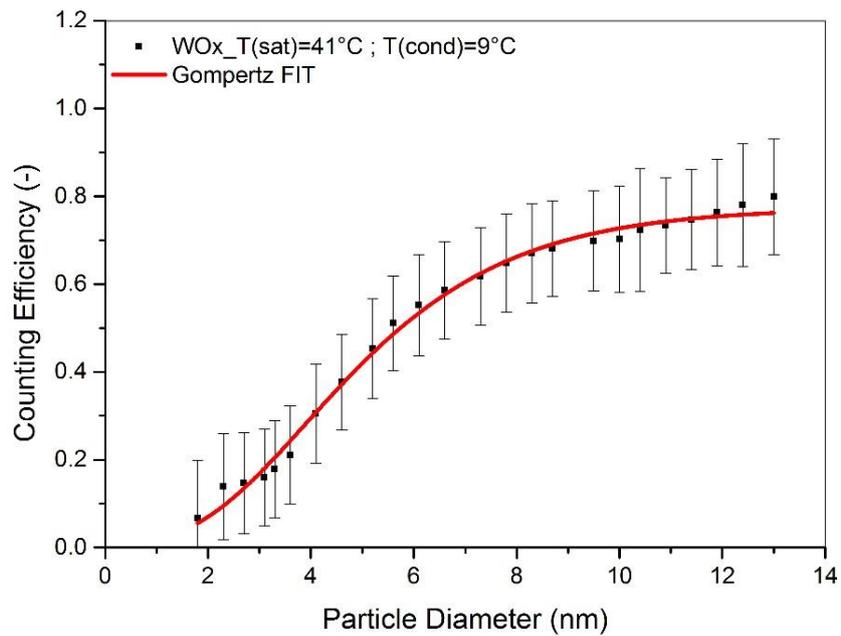


Abbildung 6.33 Zähleffizienz-Kurve bei CPC-Betriebstemperaturen: Sättiger = 41°C , Kondensor 9°C

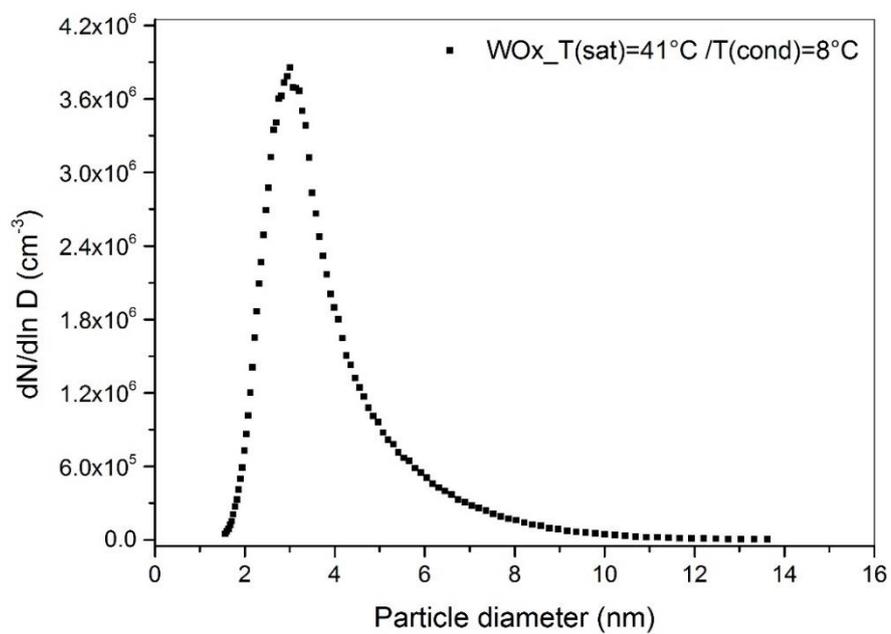


Abbildung 6.34 Verwendete Partikelgrößenverteilung für CPC-Temperatureinstellungen: Sättiger=41°C, Kondensor=9°C

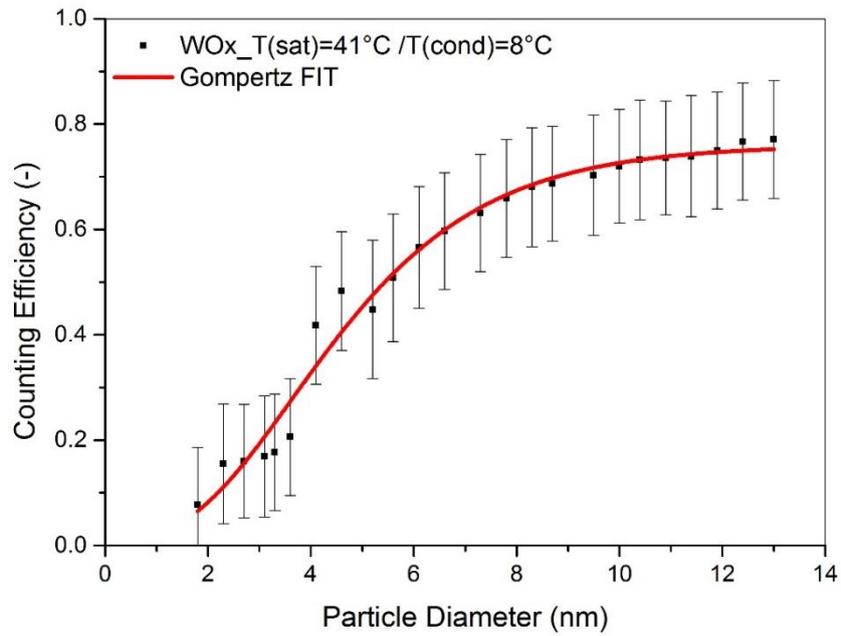


Abbildung 6.35 Zähleffizienz-Kurve bei CPC-Betriebstemperaturen: Sättiger = 41°C, Kondensor 9°C

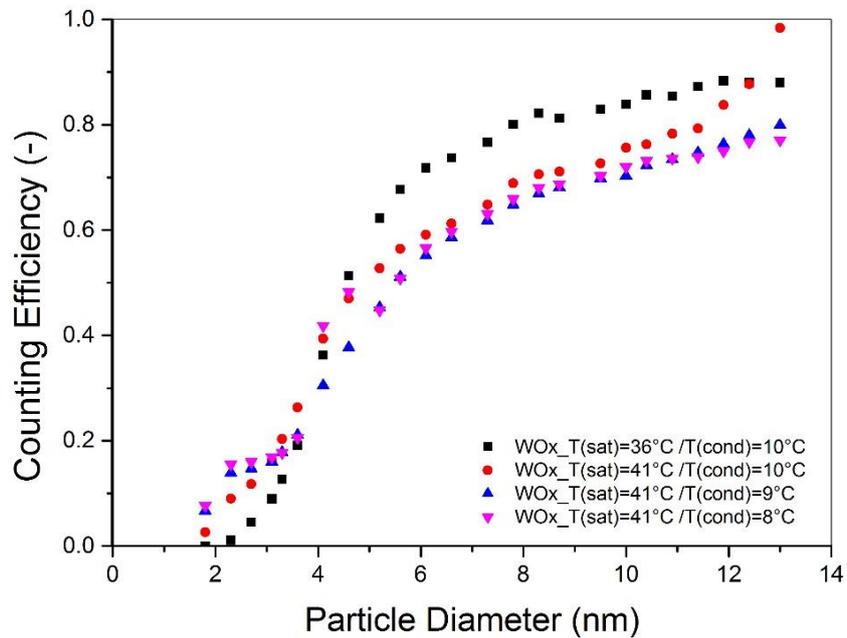


Abbildung 6.36 Vergleich der Zähleffizienz-Kurve des CPCs für WO_x-Partikel bei unterschiedlichen CPC-Betriebstemperaturen

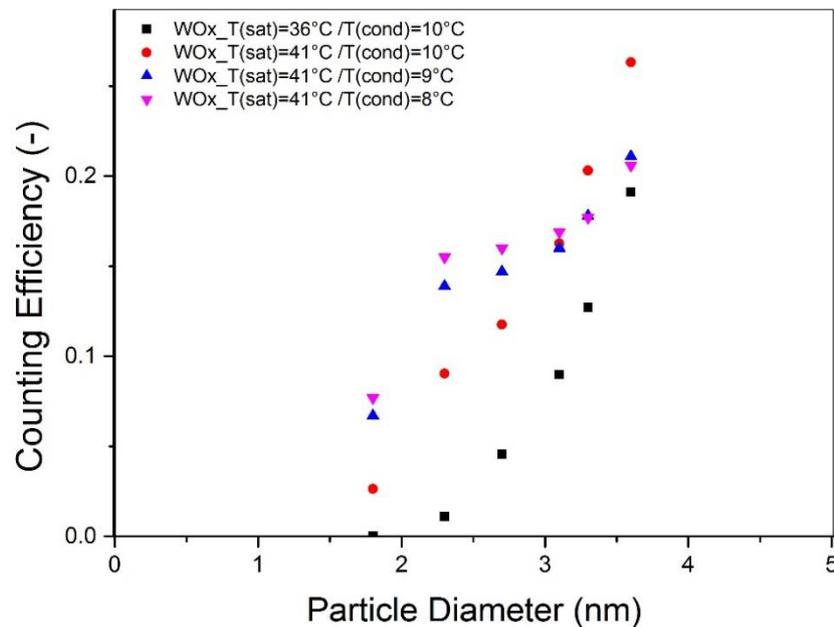


Abbildung 6.37 Vergrößerte Ansicht der in Abbildung 6.29 gezeigten Kurvenverläufe der Zähleffizienz im Partikelgrößenbereich < 4 nm

Zur Bestimmung der Zähleffizienz des CPCs wurde für jede Temperatureinstellung am CPC (siehe Tabelle 5.2), die entsprechende Partikelgrößenverteilung ermittelt. Ausgehend davon, wurden anschließend in einem Größenbereich von 2 nm bis 13 nm durchschnittlich 23 unterschiedliche Partikelgrößen mit dem NDMA klassifiziert und deren Partikelkonzentration simultan mit dem FCE und CPC gemessen.

Die Ergebnisse von Setup II zeigten, dass durch Veränderung der CPC-Betriebstemperaturen eine signifikante Verbesserung der Zähleffizienz des Grimm 5.412 CPCs für Partikel < 3 nm eintritt (siehe Abb. 6.30). Es zeigt sich die Proportionalität zwischen der Temperaturdifferenz von Sättiger und Kondensator und der Detektionseffizienz zu immer kleiner werdenden Partikeln. Steigt der Übersättigungsgrad im CPC, nimmt dessen Zähleffizienz für Partikel < 3 nm zu. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zähleffizienz des CPC für Partikelgrößen < 3 nm um das vier- bis sechsfache verbessern ließ (siehe Tabelle 6.1).

d_p (nm)	CF (S=36°C; C =10°C) (%)	CF (S=41°C; C =10°C) (%)	CF (S=41°C; C =9°C) (%)	CF (S=41°C; C =8°C) (%)
1.8	0.01	2.63	6.7	7.7
2.3	1.10	9.04	13.9	15.5
2.7	4.55	11.76	14.7	16
3.1	8.98	16.25	16	16.9

Tabelle 6-1: Vergleich der Zähleffizienz des CPCs bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen für Partikel < 3 nm.

6.3 Auswertung Setup III zu Kapitel 5.3

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 35^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 5^\circ\text{C}$

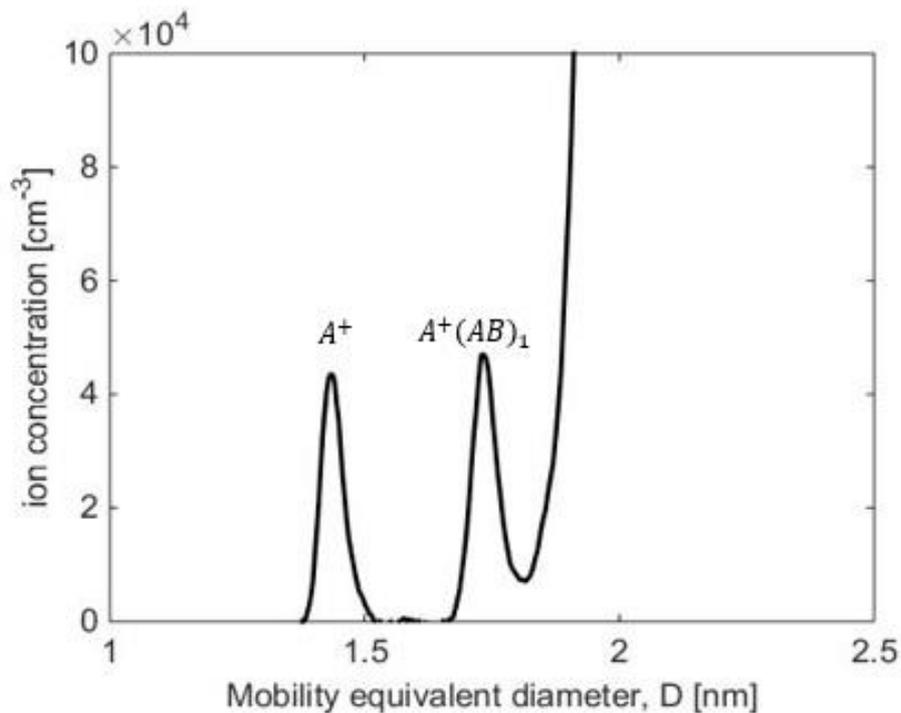


Abbildung 6.38 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC- und FCE Partikelkonzentrationen der Monomere und Dimere

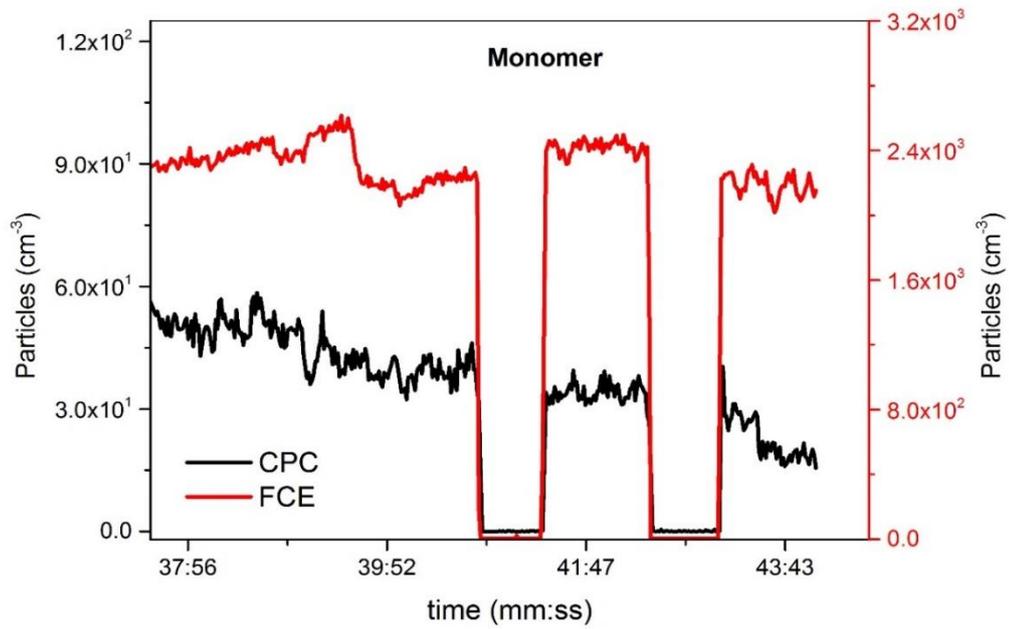


Abbildung 6.39 Gemessene Partikelkonzentrationen des Monomers

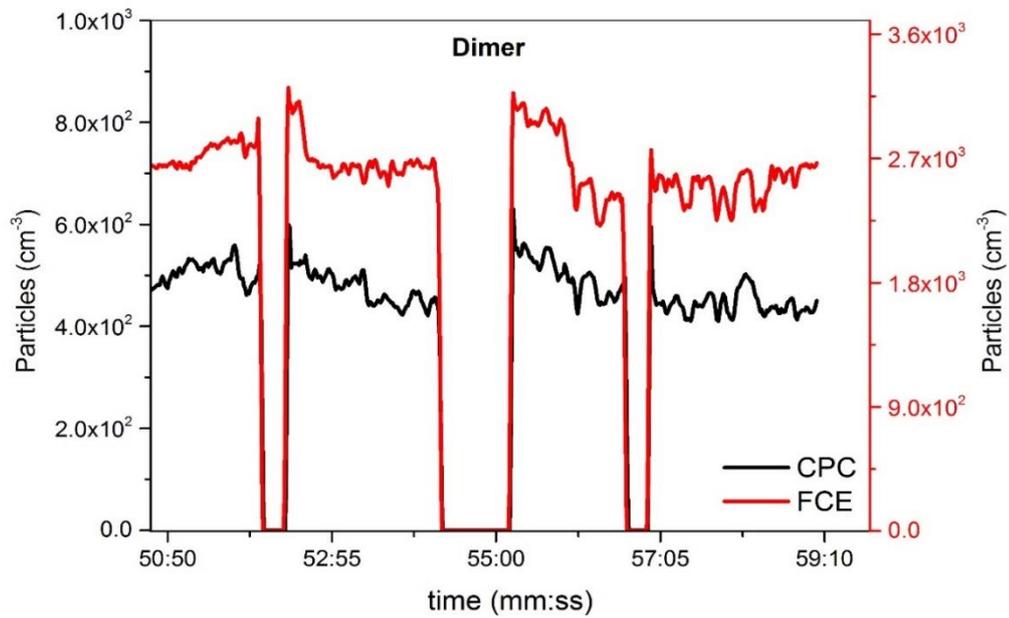


Abbildung 6.40 Gemessene Partikelkonzentrationen des Dimers

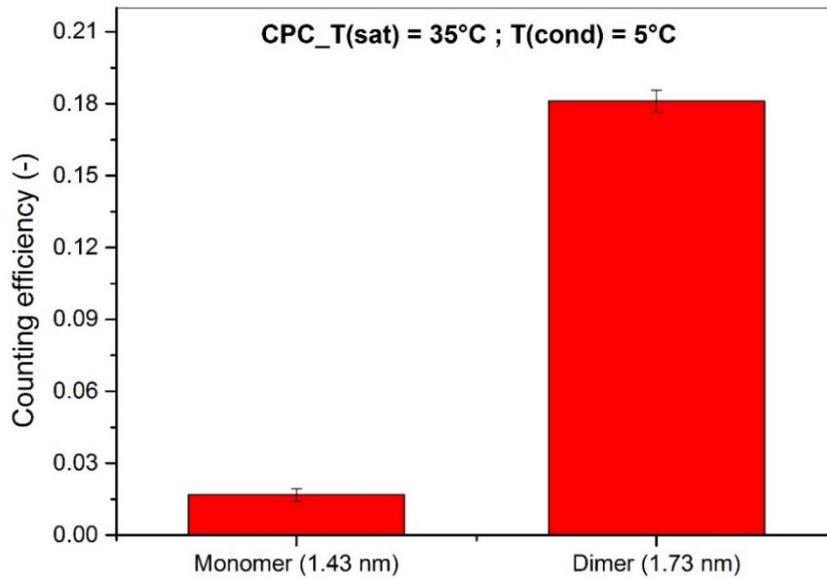


Abbildung 6.41 Zähleffizienz für das Monomer und Dimer

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 35^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 9^\circ\text{C}$

Bei diesen Temperatureinstellungen konnte der CPC keine Partikelkonzentrationen der Monomer- und Dimer-Cluster messen.

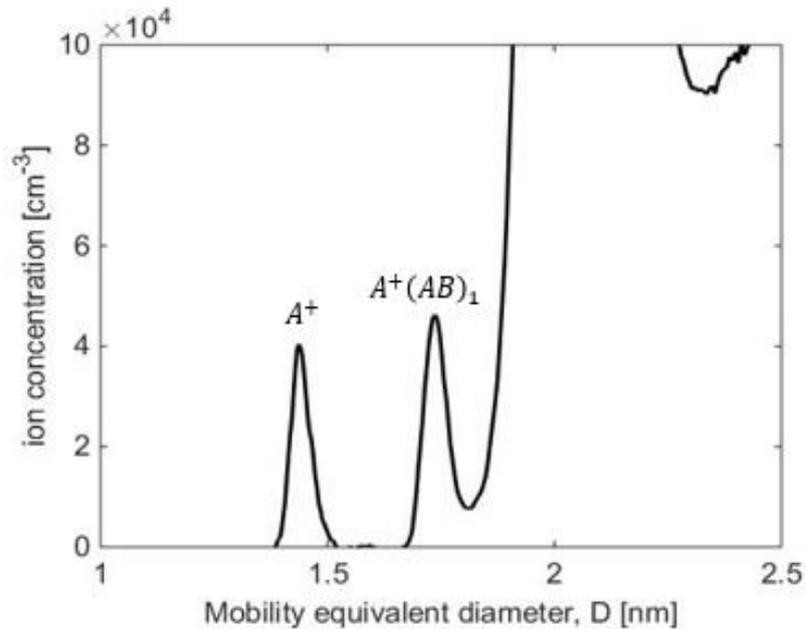


Abbildung 6.42 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 36^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 10^{\circ}\text{C}$

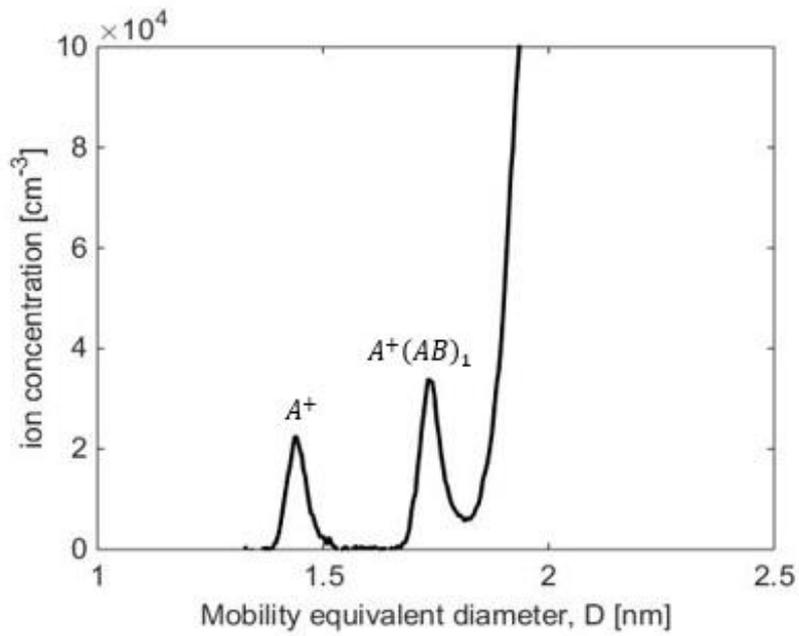


Abbildung 6.43 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC- und FCE Partikelkonzentrationen der Monomere und Dimere

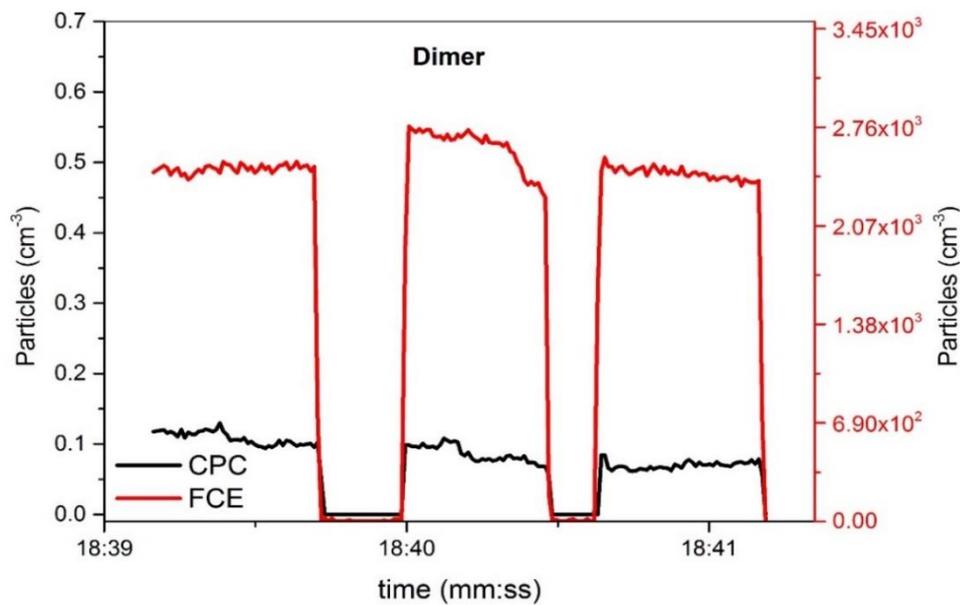


Abbildung 6.44 Gemessene Partikelkonzentrationen des Dimers

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 41^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 7^\circ\text{C}$

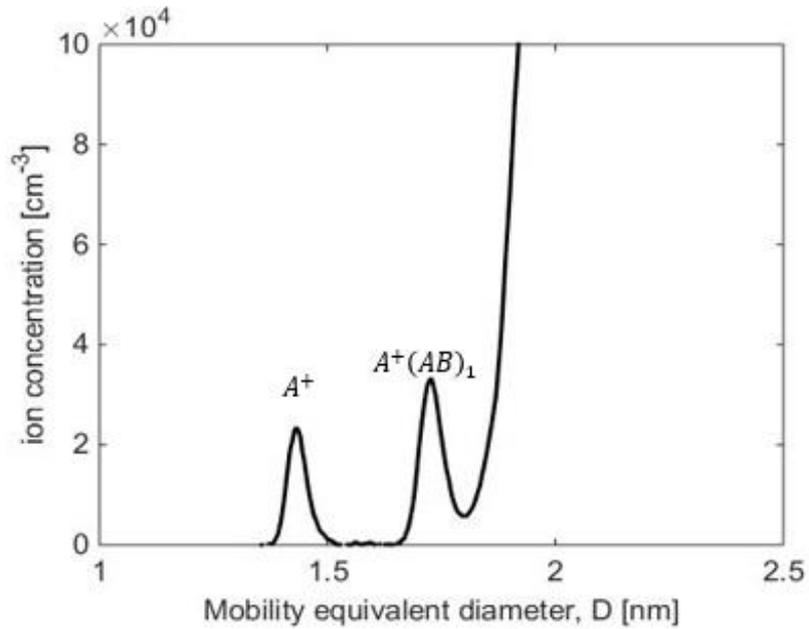


Abbildung 6.45 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC- und FCE Partikelkonzentrationen der Monomere und Dimeres

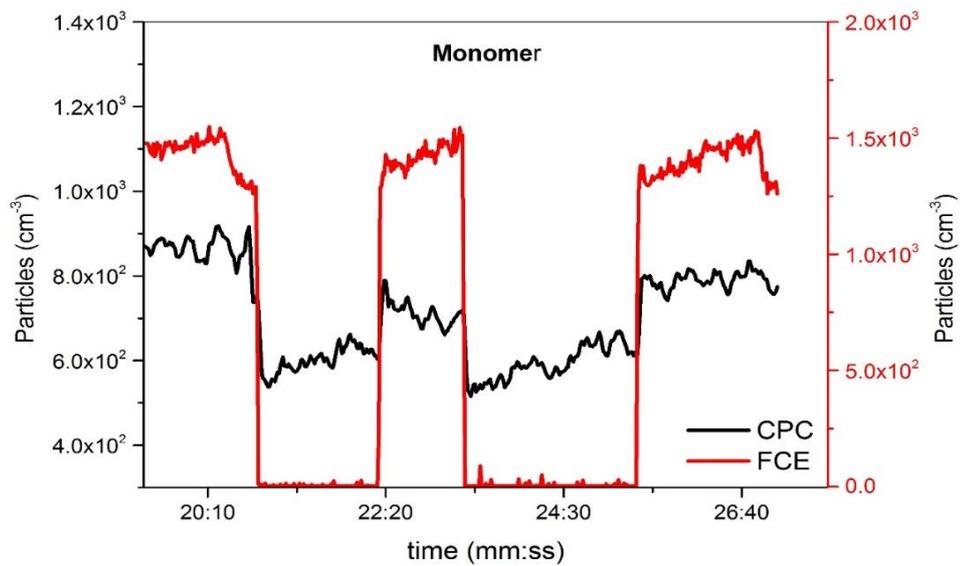


Abbildung 6.46 Gemessene Partikelkonzentrationen des Monomers

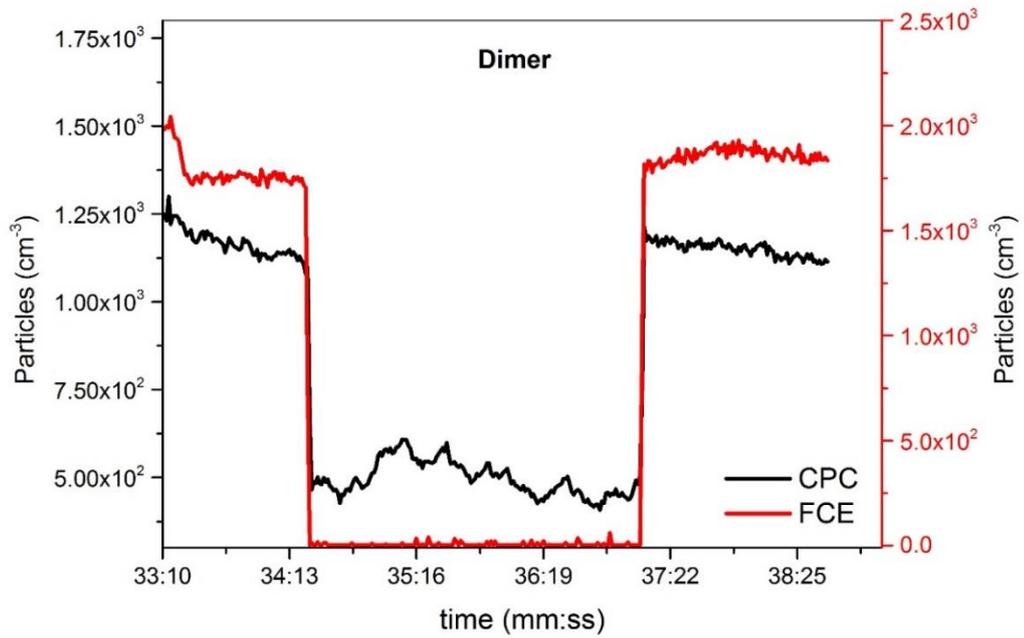


Abbildung 6.47 Gemessene Partikelkonzentrationen des Dimers

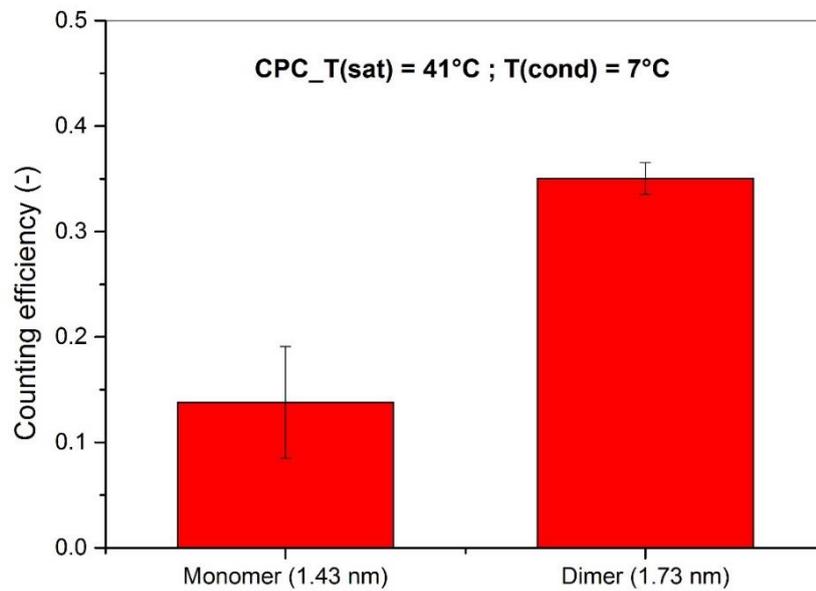


Abbildung 6.48 Zähleffizienz für das Monomer und Dimer

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 41^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 8^\circ\text{C}$

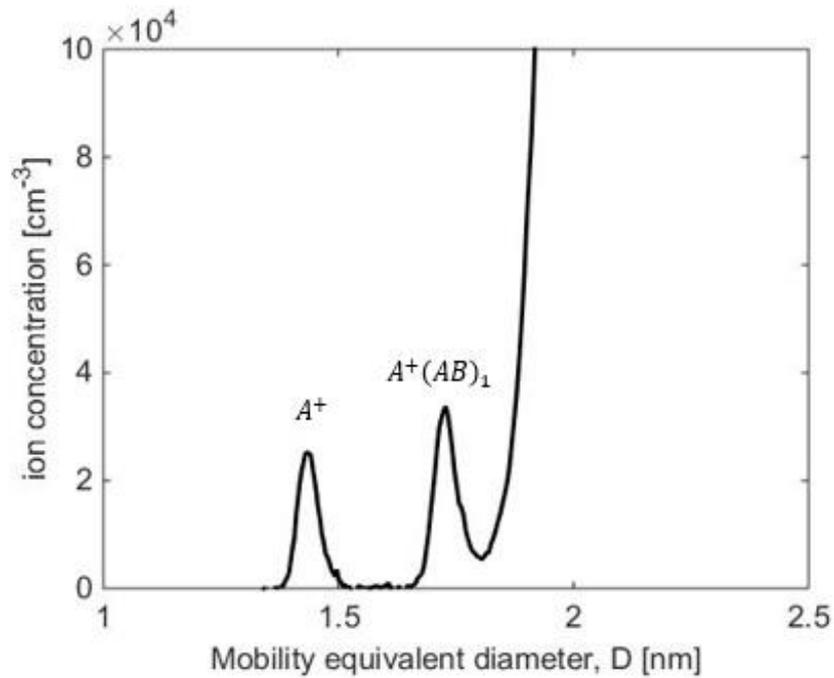


Abbildung 6.49 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC- und FCE Partikelkonzentrationen der Monomere und Dimeres

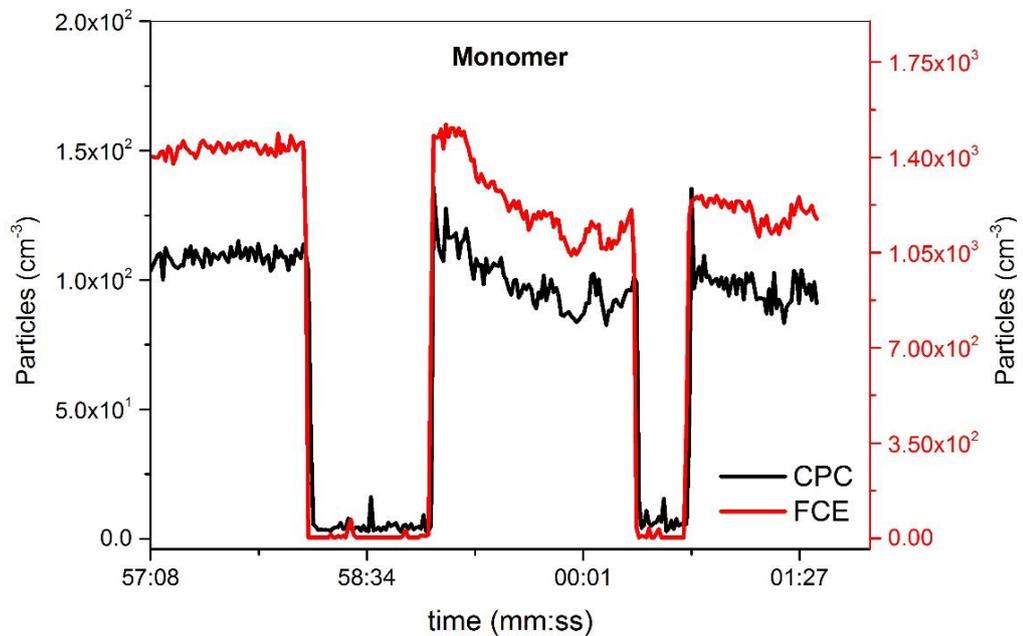


Abbildung 6.50 Gemessene Partikelkonzentrationen des Monomers

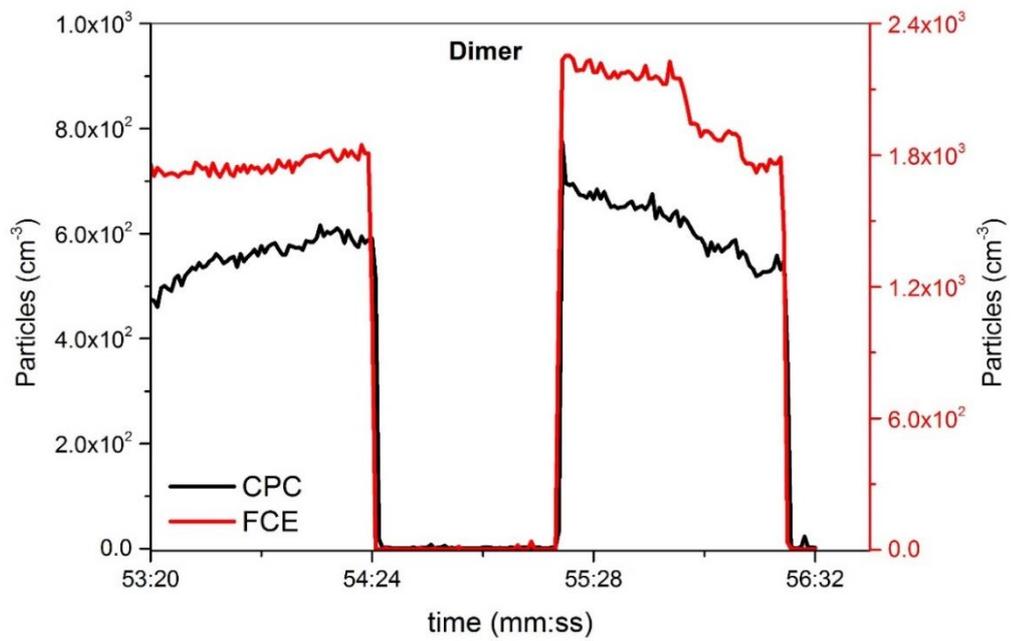


Abbildung 6.51 Gemessene Partikelkonzentrationen des Dimers

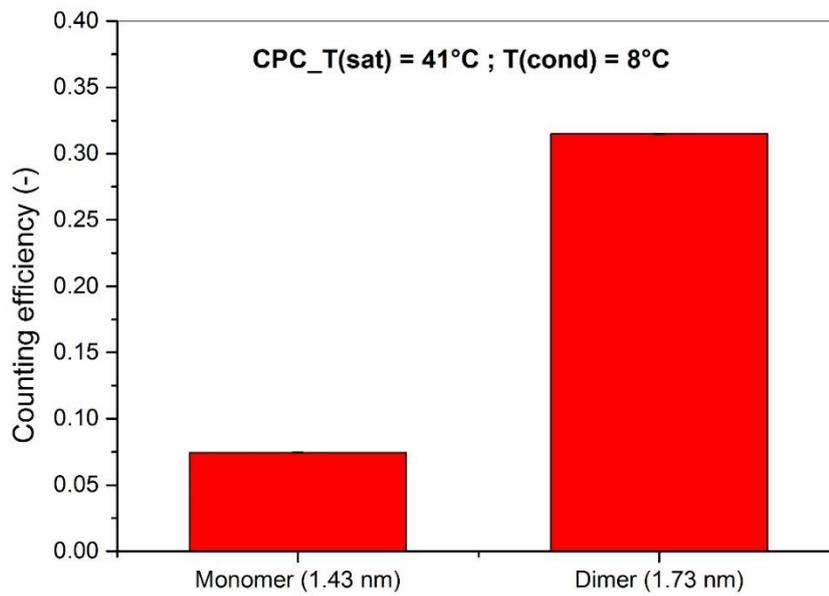


Abbildung 6.52 Zähleffizienz für das Monomer und Dimer

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 41^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 9^\circ\text{C}$

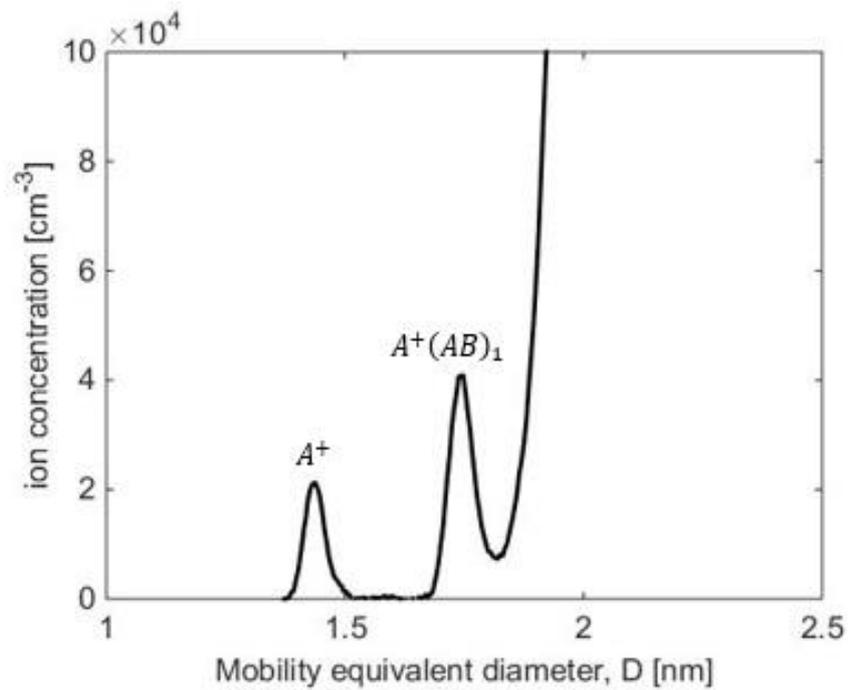


Abbildung 6.53 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC- und FCE Partikelkonzentrationen der Monomere und Dimeres

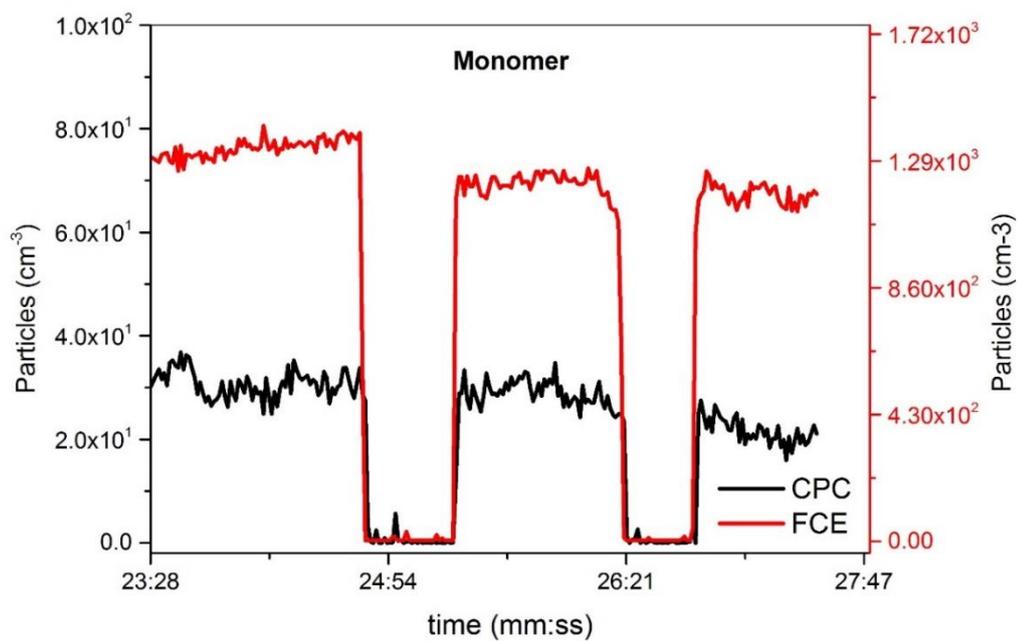


Abbildung 6.54 Gemessene Partikelkonzentrationen des Monomers

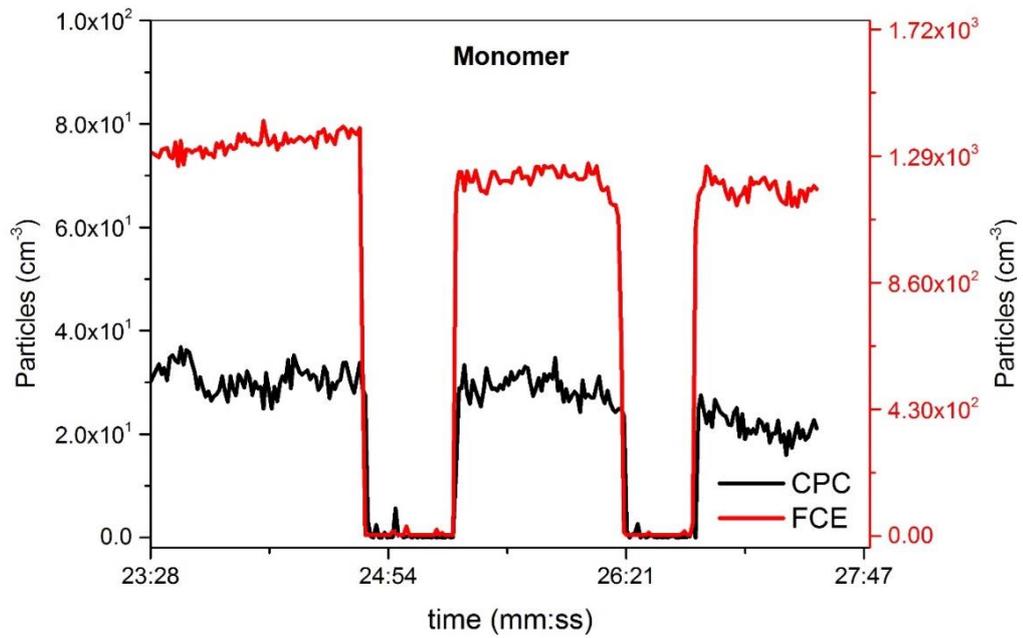


Abbildung 6.55 Gemessene Partikelkonzentrationen des Dimers

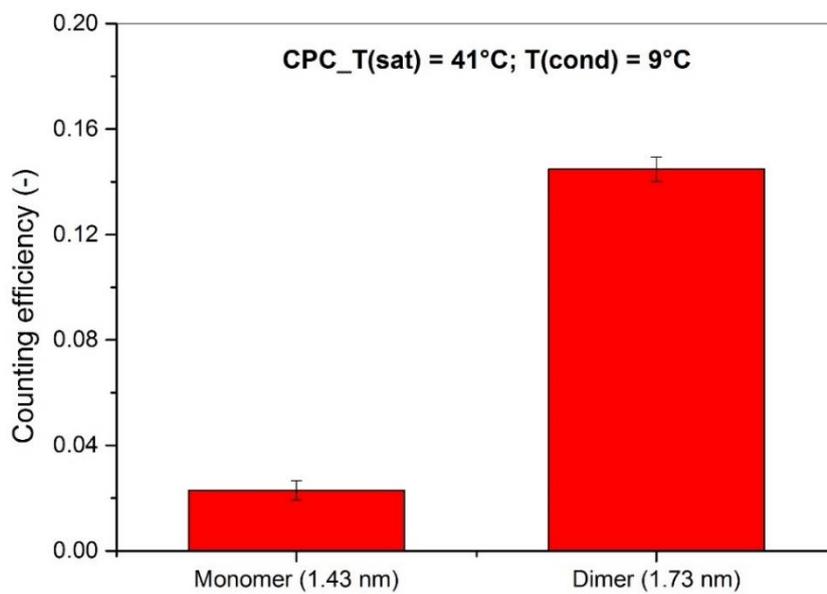


Abbildung 6.56 Zähleffizienz für das Monomer und Dimer

CPC Temperatureinstellungen : $T_{\text{sat}} = 41^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} = 10^\circ\text{C}$

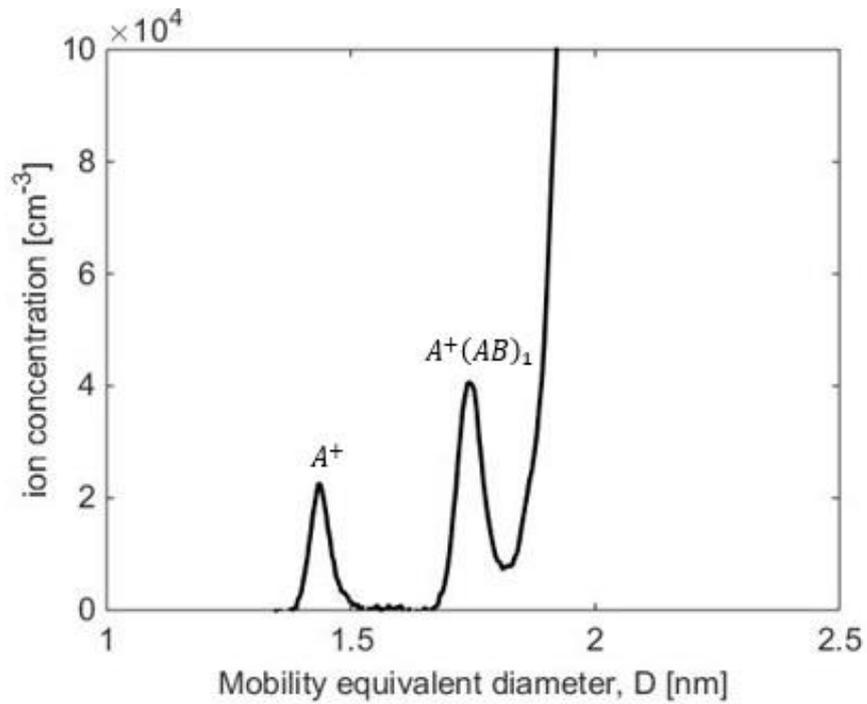


Abbildung 6.57 Verwendetes Mobilitätsäquivalenzdurchmesser-Spektrum

CPC- und FCE Partikelkonzentrationen der Monomere und Dimeres

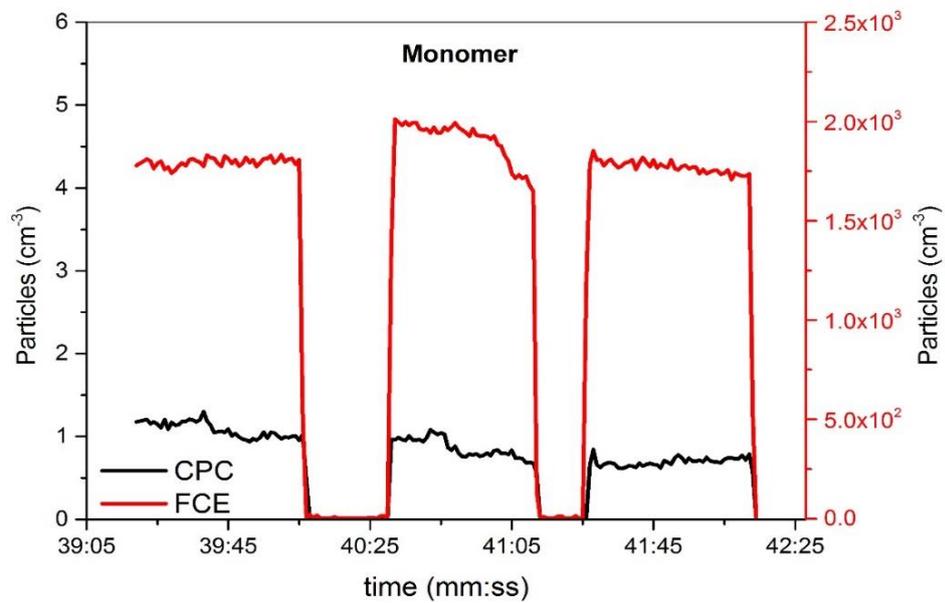


Abbildung 6.58 Gemessene Partikelkonzentrationen des Monomers

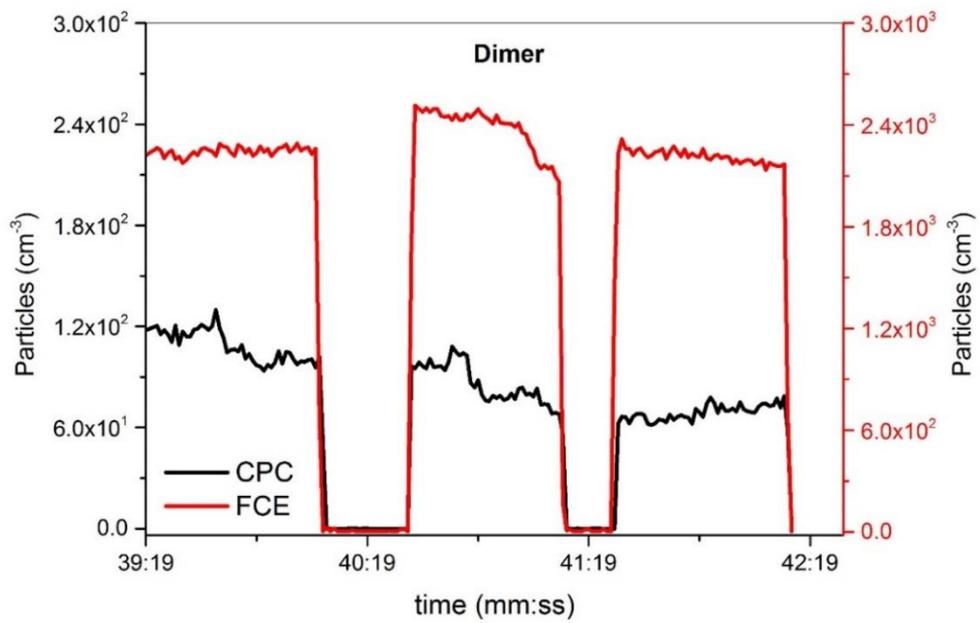


Abbildung 6.59 Gemessene Partikelkonzentrationen des Dimers

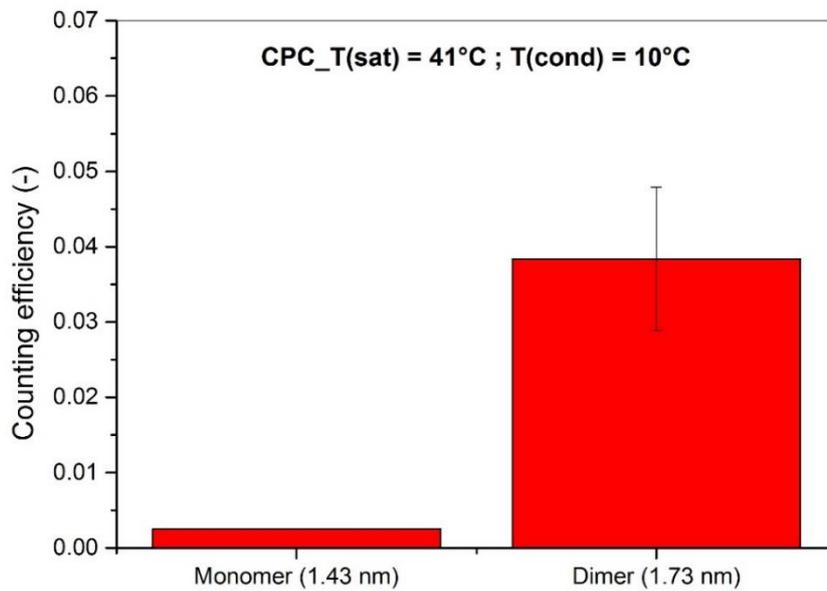


Abbildung 6.60 Zähleffizienz für das Monomer und Dimer

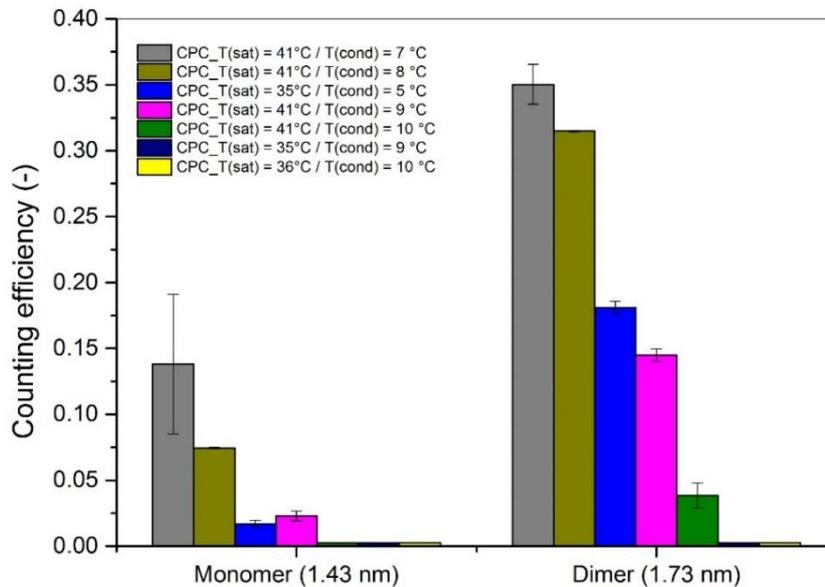


Abbildung 6.61 Gegenüberstellung der Zähleffizienz für THABr- Monomere und Dimere bei unterschiedliche Übersättigungsgraden im CPC

Es zeigt sich, dass sich die Zähleffizienz des CPCs maßgeblich durch Veränderung der internen CPC-Betriebstemperaturen beeinflussen lässt. Wird der CPC unter Standardtemperatureinstellungen betrieben, ist eine Partikelkonzentrationsmessung von molekularen Cluster mit dem CPC nicht möglich (siehe Abb. 6.4.3).

Für jede Temperatureinstellung (siehe Tab. 5.3), wurde die Zähleffizienz des CPC für molekulare THABr-Cluster überprüft.

Es wurden nachweislich molekulare Cluster mit dem UDMA erzeugt, welche durch das FCE gemessen werden konnten (siehe Abb. 6.30), wobei es nicht möglich war, diese mit dem CPC bei Standardtemperatureinstellungen zu detektieren. Steigt jedoch die Temperaturdifferenz zwischen Sättiger und Kondensator, und somit der Übersättigungsgrad im CPC, ist eine Messung der Partikelkonzentrationen molekularer Cluster durch den CPC möglich, wie dies zum Beispiel Abbildung 6.36 und 6.37 illustrieren. Eine Gegenüberstellung der Zähleffizienz des CPCs, bei unterschiedlichen CPC-Temperatureinstellungen, ist in Abb. 6.47 zu sehen. Es ist eine deutliche Verbesserung der Zähleffizienz des CPC für molekulare Cluster zu erkennen, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Sättiger und Kondensator ansteigt.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ziel dieser Masterarbeit war es, das Messverhalten des Grimm 5.412 CPC zu untersuchen und in weiterer Folge zu verbessern. Primär lag der Fokus auf der Verbesserung der Zähleffizienz. Dies durch Veränderung der CPC-internen Temperatureinstellung erreicht.

Im Zuge dieser Arbeit wurden drei experimentelle Setups gebaut. Mit Setup I wurde die Zähleffizienz des CPC für drei unterschiedliche Aerosole untersucht: Natriumchlorid (NaCl), Silber (Ag) und Wolframoxid (WO_x). Es wurde die Veränderung der Zähleffizienz-Kurve, sowie die Verschiebung der referenzgebenden d_{50} –Partikeldurchmessers für unterschiedliche Partikelkeime ermittelt. Bei allen Messungen mit Setup I wurde der CPC mit der vom Hersteller vorgegebenen Temperatureinstellung betrieben.

Mit Setup II wurde nochmals die Zähleffizienz des CPCs für WO_x ermittelt. Im Gegensatz zu Setup I, wurden bei Setup II zwei Rahmenbedingungen getrennt voneinander verändert und die Folge dieser Veränderungen auf das Detektionsverhalten des CPCs untersucht. Eine Änderung bestand darin, den Volumsdurchfluss des FCEs sukzessiv zu verändern, um so unterschiedliche Strömungsbedingungen im Y-Verbindungsstück zu erzeugen, da der CPC immer mit einem konstanten Volumsdurchfluss betrieben wurde. In einem zweiten Schritt wurden die Betriebstemperaturen des CPCs verändert. Es wurde der Einfluss unterschiedlicher Temperatureinstellung auf die Detektionseffizienz für Partikel > 4 nm untersucht, um in weiterer Folge für diese Partikelgrößen die Zähleffizienz des CPC signifikant zu verbessern.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Setup II, wurde mit Setup III untersucht, ob die Detektion von molekularen Clustern durch den CPC möglich ist. Dafür wurden durch den UDMA, THABr-Cluster klassifiziert und anschließend mit dem CPC bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen gemessen.

Die Ergebnisse der Messreihen von Setup I zeigen, dass sich die Zähleffizienz-Kurve des Grimm 5.412 CPCs, für NaCl, Ag und WO_x, mit der vom Hersteller hervorgesagten Angaben decken und reproduzieren lassen. Es konnte der Einfluss von Aerosolen unterschiedlicher Zusammensetzung auf die Zähleffizienz des CPCs haben, gezeigt werden. Es zeigt sich, dass die Zähleffizienz und folglich auch der d_{50} –Durchmesser des CPCs stark von der chemischen Zusammensetzung als auch den Partikelgrößen des Aerosols abhängig

ist. Eine weitere wichtige Erkenntnis bei Setup II war, dass FCE und CPC beide exakt den gleichen Volumsdurchfluss haben müssen, um eine korrekte Messung zu gewährleisten. Die Messreihen zeigen, dass im Falle ungleicher Volumsdurchflüsse, die Messergebnisse stark voneinander abweichen und falsche Kurvenverläufe der Zähleffizienz des CPC zur Folge haben. Begründet kann das Ganze damit werden, dass das Y-Stück, welches die Partikel vom NDMA zum FCE und CPC weiterleitet, bei unterschiedlichen Volumsdurchflüssen die Partikel nicht homogen verteilt.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass durch Veränderung der Betriebstemperaturen des CPCs der Aktivierungsprozess und somit die Detektionseffizienz des CPC, zu kleinen Partikel hin, signifikant verbessert werden konnte. Es war möglich, durch Variation der Sättiger- bzw. Kondensortemperaturen, die Zähleffizienz des CPCs für WO_x-Partikelgrößen < 3 nm um das Vier- bis Sechsfache zu verbessern. Aufbauend auf den Ergebnissen von Setup II, wurde mit Setup III die Zähleffizienz des CPCs bei molekularen Cluster untersucht. Mit Setup III konnte gezeigt werden, dass durch geschickte Wahl der CPC-Temperatureinstellungen eine molekulare Clusterdetektion möglich ist. Es wurde gezeigt, dass der CPC unter normalen Werkstemperatureinstellungen nicht in der Lage war, molekulare Cluster (< 2nm) zu detektieren, jedoch durch Änderungen seiner Betriebstemperaturen eine signifikante Verbesserung der Zähleffizienz erreicht werden konnte. Es musste jedoch darauf geachtet werden, dass ab einem gewissen Übersättigungsgrad im CPC homogene Nukleation im CPC stattfand und diese gegebenenfalls rechnerisch in die Auswertung miteinbezogen werden musste, um so die Richtigkeit der Partikeldetektion des CPCs zu gewährleisten. Ab einer Temperaturdifferenz von $\geq 33^{\circ}\text{C}$ zwischen Sättiger und Kondensator begann der CPC durch homogene Nukleation „Eigenpartikel“ zu erzeugen. Die größte Verbesserung der Zähleffizienz des CPC für Partikel < 2nm konnte bei Temperatureinstellungen des Kondensators = 41°C und Sättigers = 8°C erreicht werden. Es konnte somit die Zähleffizienz für THABr-Monomere von 0 %, bei Standardtemperatureinstellungen, auf ca. 17 %, bei veränderten CPC-Temperatureinstellungen, verbessert werden. Für THABr-Dimere konnte sogar ein noch besseres Ergebnis erzielt werden. So konnte die Zähleffizienz von 0 %, auf knappe 35% verbessert werden. Es zeigte sich aber auch, dass die durch Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Sättiger einhergehende Verbesserung der CPC-Zähleffizienz für Partikel < 2nm, eine Verringerung der CPC-Zähleffizienz zu größer werdenden Partikel (> 2nm) zur Folge hatte.

8 Ausblick

Aufbauend auf dieser Arbeit kann bei zukünftigen Experimenten das Messverhalten des CPCs für andere Partikeltypen untersucht werden. Ebenfalls können weitere CPC-Temperatureinstellungen und das damit verbundene Detektionsverhalten untersucht werden. Da die CPC-Temperatureinstellungen vom Werk her nur beschränkt verstellbar sind, wäre eine Untersuchung des Messverhaltens des CPCs bei Temperaturen außerhalb dieser Normen von potentiellen Interesse. Es wäre von Interesse, Temperatureinstellungen im CPC zu finden, wo zwar homogene Nukleation im CPC stattfindet, jedoch noch in einem Ausmaß, welche eine reguläre Messung der Partikelkonzentrationen noch möglich macht.

9 Literaturverzeichnis

- Baron, P. und Willeke, K. (2001).** Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications.
- Benjamin Y.H. Liu, C.S. Kim (1977).** On the counting efficiency of condensation nuclei counters. *Atmospheri Environment*, 11, 1097-1100.
- Kashchiev, D. (2000).** Nucleation: Basic Theory With Applications.
- Knutson, E.O, Whitby, K.T (1975).** Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6, 443-451.
- Flagan, R. C. (1998).** History of Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 28, 301-380.
- Flagan, R. C. (1999).** On Differential Mobility Analyzer Resolution. *Aerosol Science and Technology*, 30, S. 556-570.
- Steiner, G., Attoui, M., Wimmer, D., Reischl. G.P. (2010).** A Medium Flow, High Resolution Vienna DMA running in Recirculating Mode. *Aerosol Science & Technology*, 44, S. 308-315.
- Gompertz, B. (1825).** 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, S. 513–585.
- Hinds, W. (1999).** Aerosol Technology, Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles
- J. Fernández de la Mora, I. G. Loscertales, J. Rosell-Llompart, K Serageldin and S. Brown (1994).** Electro spray atomization and ultrafine particles. NSF workshop on ultrafine particles, 72-82.
- Seinfeld, J.H, Pandis, S. N. (2006).** Atmospheric Chemistry and Physics.
- Iida, K, Stolzenburg M.R., McMurry, P (2009).** Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter. *Aerosol Science and Technology*, 43, S. 81-96.

- Lehtipalo, K. (2011).** How the development of condensation particle counters is reforming our view on view on. *Aerosol Science*, 124.
- Pui, D., Liu, B. (1988).** Advances in instrumentation for atmospheric aerosol measurement. *Physica Scripta*, 37, 252-269.
- Stolzenburg, M., McMurry, P. H. (1991).** An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus. *Aerosol Science and Technology*, 14, 48-65.
- McMurry, P. (2000).** The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol. Science and Technology*, 33, 297-322.
- De la Mora, F., Ude, S. (2005).** Molecular monodisperse mobility and mass standards from Electrospays of tetra-alkyl ammonium halides. *Journal of Aerosol Science* 36., 1224-1237.
- Intra, P, Tippayawong, N. (2008).** An Overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. Songklanakarin. *Journal of Aerosol Scienc* 30, S. 243-256.
- Winkler, P., Steiner, G., Vrtala, A., Vehkamäki, H., Noppel, M., Lehtinen, K., Reischl, G., Wagner, P., Kulmala, M. (2008).** Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles. *Science* 319, 1374
- Becker, R., Döring, W. (1935).** Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. In *Annalen der Physik* 416, 719-752.
- G. Steiner¹, M. Attoui, M. Sipilä, G.P. Reischl, D. Wimmer¹ and M. Kulmala (2008).** Performance Evaluation of the Grimm 7.860 WOx Generator. EAC 2008, *Faculty of Physics, Unersivisy of Vienna*
- Steiner, G. (2011).** High Resolution Mobility Spectrometry Of Molecular Ions And Their Effect On The Charging Probabilities Of Airborne Particles Under Bipolar Diffusion Charging Conditions. Doctor Thesis, *Faculty of Physics, Unersivisy of Vienna*.
- Stieß, M. (2009).** Kondensationskernzähler. In M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*
- Grimm 5412 Professional CPC, Users Manual.** *Grimm Aerosol Technik GmbH & co.*

Winklmayr, W., Reischl, G., Lindner, A., Berner, A. (1991). A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distribution in the size range from 1 to 1000 nm. *Aerosol Science*, 22, 289 - 296.

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

Wyslouzil, B., Wölk, J (2016). Overview: Homogeneous nucleation from the vapor phase- The experimental science . *The Journal of Chemical Physics* 145.

10 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 4.2 PENETRATION IN ABHÄNGIGKEIT VON μ , FÜR 2 UNTERSCHIEDLICH GEFORMTE UMGEBUNGEN. DIESES BILD WURDE AUS HINDS 1999 ENTNOMMEN.....	6
ABBILDUNG 3.1 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES BUTANOL-CPCS QUELLE: „CENTRE FOR ATMOSPHERIC SCIENCE – UNIVERSITY OF MANCHESTER“ URL: HTTP://WWW.CAS.MANCHESTER.AC.UK/IMAGES/PHOTOS/INSTRUMENTS/ 600X400/CPC_02.JPG (STAND: 6.10.2016)	9
ABBILDUNG 3.2 IDEALER UND REALER VERLAUF EINER ZÄHLEFFIZIENZKURVE.....	10
ABBILDUNG 3.3 GRIMM 5.412 BUTANOL-CPC.....	11
ABBILDUNG 3.4 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DMA (VIENNA-TYPE). DIESE ABBILDUNG WURDE DEM PAPER INTRA ET AL., 2008 ENTNOMMEN.....	14
ABBILDUNG 3.5 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES UDMA – VIENNA TYPE. DIESE ABBILDUNG WURDE AUS DER DOKTORARBEIT VON GERHARD STEINER 2010 ENTNOMMEN.	16
ABBILDUNG 3.6 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER FUNKTIONSWEISE EINES AEROSOL-ELEKTROMETERS (TSI 3068B). DIESES BILD WURDE AUS „USER’S MANUAL VON TSI MODEL 3068B ENTNOMMEN.	17
ABBILDUNG 3.7 GPR-AEROSOL ELEKTROMETER	18
ABBILDUNG 3.8 ROHROFEN ZUR ERZEUGUNG VON NaCl UND SILBER PARTIKELN.....	19
ABBILDUNG 3.9 TUNGSTEN-OXID-GENERATOR (TYPE GRIMM 7.860). QUELLE HTTP://WIKI.GRIMM-AEROSOL.DE/INDEX.PHP?TITLE=NANO-7860 (STAND: 10.10.2016).....	20
ABBILDUNG 3.10 ELEKTROSPRAY-GENERATOR MIT OPTISCHER VORRICHTUNG. DIESE ABBILDUNG WURDE AUS DER DOKTORARBEIT VON GERHARD STEINER 2010 ENTNOMMEN.	21
ABBILDUNG 4.1 KEIMBILDUNGSARBEIT ΔG , AUFGETRAGEN GEGEN DEN CLUSTERRADIUS r_i	24
ABBILDUNG 5.1 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERSUCHSAUFBAUS VON SETUP I.....	29
ABBILDUNG 5.2 EXPERIMENTELLER VERSUCHSAUFBAU VON SETUP I.....	29
ABBILDUNG 5.3 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERSUCHSAUFBAUS VON SETUP II	32
ABBILDUNG 5.4 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EXPERIMENTELLEN VERSUCHSAUFBAUS VON SETUP III	34
ABBILDUNG 5.5 EXPERIMENTELLER VERSUCHSAUFBAU VON SETUP III.....	34
ABBILDUNG 6.1 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 6 NM -7.5 NM PARTIKEL.....	37

ABBILDUNG 6.2 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 2.25 NM - 5.5 NM PARTIKEL	38
ABBILDUNG 6.3 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 8 NM - 11 NM PARTIKEL	38
ABBILDUNG 6.4 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATION MIT DEM CPC (SCHWARZ) UND FCE (ROT) FÜR 4 NM PARTIKELDURCHMESSER.....	39
ABBILDUNG 6.5 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATION MIT DEM CPC (SCHWARZ) UND FCE (ROT) FÜR 8 NM PARTIKELDURCHMESSER.....	39
ABBILDUNG 6.6 ZÄHLEFFIZIENZ-KURVE DES CPCS FÜR SILBERPARTIKEL..	40
ABBILDUNG 6.7 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 2.5 NM - 7 NM PARTIKEL	40
ABBILDUNG 6.8 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 7.5 NM - 11. NM PARTIKEL	41
ABBILDUNG 6.9 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATION MIT DEM CPC (SCHWARZ) UND FCE (ROT) FÜR 4.5 NM PARTIKELDURCHMESSER.....	41
ABBILDUNG 6.10 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATION MIT DEM CPC (SCHWARZ) UND FCE (ROT) FÜR 8 NM PARTIKELDURCHMESSER.....	42
ABBILDUNG 6.11 ZÄHLEFFIZIENZ-KURVE DES CPC FÜR NACL-PARTIKEL.....	42
ABBILDUNG 6.12 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 2.5 NM - 4.25 NM PARTIKEL	43
ABBILDUNG 6.13 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 4.5 NM - 7.5 NM PARTIKEL	43
ABBILDUNG 6.14 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR 8 NM - 11 NM PARTIKEL	44
ABBILDUNG 6.15 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATION MIT DEM CPC (SCHWARZ) UND FCE (ROT) FÜR 5.5 NM PARTIKELDURCHMESSER.....	44
ABBILDUNG 6.16 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATION MIT DEM CPC (SCHWARZ) UND FCE (ROT) FÜR 8.5 NM PARTIKELDURCHMESSER.....	45
ABBILDUNG 6.17 ZÄHLEFFIZIENZ-KURVE DES CPCS FÜR WOX-PARTIKEL....	45
ABBILDUNG 6.18 VERGLEICH DER ZÄHLEFFIZIENZKURVEN VON NACL, AG UND WOX.....	47
ABBILDUNG 6.19 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG BEI EINEM FCE-VOLUMSDURCHFLUSS VON 0.64 L/MIN	48
ABBILDUNG 6.20 COUNTING EFFICIENCY KURVE DES CPCS FÜR WOX BEI EINEM FCE-VOLUMSDURCHFLUSS VON 0.64 L/MIN.....	48
ABBILDUNG 6.21 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG BEI EINEM FCE-VOLUMSDURCHFLUSS VON 1.13 L/MIN	49
ABBILDUNG 6.22 COUNTING EFFICIENCY KURVE FÜR WOX BEI EINEM FCE- DURCHFLUSS VON 1.13 L/MIN	49
ABBILDUNG 6.23 VERWENDETES PARTIKELGRÖßENSPEKTRUM FÜR EINEN FCE-DURCHFLUSS VON 1.78 L/MIN	50
ABBILDUNG 6.24 COUNTING EFFICIENCY KURVE DES CPCS FÜR WOX BEI EINEM FCE-DURCHFLUSS VON 1.78 L/MIN	50

ABBILDUNG 6.25 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG BEI EINEN FCE-VOLUMSDURCHFLUSS VON 1.78 L/MIN	51
ABBILDUNG 6.26 COUNTING EFFICIENCY KURVE DES CPCS FÜR WOX BEI EINEM FCE-VOLUMSDURCHFLUSS VON 2.41 L/MIN.....	51
ABBILDUNG 6.27 VERGLEICH DER ZÄHLEFFIZIENZKURVEN FÜR UNTERSCHIEDLICHE FCE-VOLUMSDURCHFLÜSSE	52
ABBILDUNG 6.28 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR CPC-TEMPERATUREINSTELLUNGEN: SÄTTIGER=36°C, KONDENSOR=10°C	53
ABBILDUNG 6.29 COUNTING EFFICIENCY BEI CPC-BETRIEBSTEMPERATUREN: SÄTTIGER = 36°C , KONDENSOR 10°C	54
ABBILDUNG 6.30 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR CPC-TEMPERATUREINSTELLUNGEN: SÄTTIGER=36°C, KONDENSOR=10°C	54
ABBILDUNG 6.31 COUNTING EFFICIENCY BEI CPC-BETRIEBSTEMPERATUREN: SÄTTIGER = 41°C , KONDENSOR 10°C	55
ABBILDUNG 6.32 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR CPC-TEMPERATUREINSTELLUNGEN: SÄTTIGER=41°C, KONDENSOR=9°C	55
ABBILDUNG 6.33 COUNTING EFFICIENCY BEI CPC-BETRIEBSTEMPERATUREN: SÄTTIGER = 41°C , KONDENSOR 9°C	56
ABBILDUNG 6.34 VERWENDETE PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG FÜR CPC-TEMPERATUREINSTELLUNGEN: SÄTTIGER=41°C, KONDENSOR=9°C	56
ABBILDUNG 6.35 COUNTING EFFICIENCY BEI CPC-BETRIEBSTEMPERATUREN: SÄTTIGER = 41°C , KONDENSOR 9°C	57
ABBILDUNG 6.36 VERGLEICH DER COUNTING EFFICIENCY DES CPCS FÜR WOX-PARTIKEL BEI UNTERSCHIEDLICHEN CPC-BETRIEBSTEMPERATUREN	57
ABBILDUNG 6.37 VERGRÖßERTE ANSICHT DER IN ABBILDUNG 6.29 GEZEIGTEN KURVENVERLÄUFE DER ZÄHLEFFIZIENZ IM PARTIKELGRÖßENBEREICH < 4 NM	58
ABBILDUNG 6.38 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER-SPEKTRUM.....	59
ABBILDUNG 6.39 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES MONOMERS	60
ABBILDUNG 6.40 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES DIMERS. 60	
ABBILDUNG 6.41 COUNTING EFFICIENCY FÜR DAS MONOMER UND DIMER 61	
ABBILDUNG 6.42 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER-SPEKTRUM.....	61
ABBILDUNG 6.43 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER-SPEKTRUM.....	62
ABBILDUNG 6.44 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES DIMERS. 62	
ABBILDUNG 6.45 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER-SPEKTRUM.....	63
ABBILDUNG 6.46 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES MONOMERS	63
ABBILDUNG 6.47 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES DIMERS. 64	

ABBILDUNG 6.48 COUNTING EFFICIENCY FÜR DAS MONOMER UND DIMER	64
ABBILDUNG 6.49 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER- SPEKTRUM.....	65
ABBILDUNG 6.50 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES MONOMERS.....	65
ABBILDUNG 6.51 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES DIMERS.	66
ABBILDUNG 6.52 COUNTING EFFICIENCY FÜR DAS MONOMER UND DIMER	66
ABBILDUNG 6.53 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER- SPEKTRUM.....	67
ABBILDUNG 6.54 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES MONOMERS.....	67
ABBILDUNG 6.55 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES DIMERS.	68
ABBILDUNG 6.56 COUNTING EFFICIENCY FÜR DAS MONOMER UND DIMER	68
ABBILDUNG 6.57 VERWENDETES MOBILITÄTSÄQUIVALENZDURCHMESSER- SPEKTRUM.....	69
ABBILDUNG 6.58 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES MONOMERS.....	69
ABBILDUNG 6.59 GEMESSENE PARTIKELKONZENTRATIONEN DES DIMERS.	70
ABBILDUNG 6.60 COUNTING EFFICIENCY FÜR DAS MONOMER UND DIMER	70
ABBILDUNG 6.61 <i>GEGENÜBERSTELLUNG DER COUNTING EFFICIENCY FÜR THABR- MONOMERE UND DIMERE BEI UNTERSCHIEDLICHE ÜBERSÄTTIGUNGSGRADEN IM CPC.....</i>	71

