

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Ausgangssituation und Problemstellung	8
3	Bestimmung der Massenkonzentration inerter Aerosole mit TEOM[®]-Meßgeräten	15
3.1	Prinzipielle Funktion des TEOM [®] -Meßgerätes	15
3.2	Einflüsse auf die Bestimmung der Partikelmasse und der Partikelmassen- konzentration	18
3.3	Systematische Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen bei der Bestimmung der Partikelmasse.....	20
3.3.1	Systematische Fehler beim Partikeltransport zum Filter und bei der Partikelabscheidung im Filter	20
3.3.2	Systematische Fehler durch Nullpunktverhalten der Frequenz (Drift) ...	22
3.3.3	Systematische Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen bei der Kalibrierung des TEOM [®] -Sensors	24
3.3.3.1	Meßbedingungen und prinzipielle Vorgehensweise bei der Kalibrierung.....	24
3.3.3.2	Methoden zur Kalibrierung des TEOM [®] -Sensors	25
3.3.3.3	Vergleich der verschiedenen Kalibriermethoden und der Kalibrierergebnisse	35
3.3.4	Abschätzung des gesamten relativen systematischen Fehlers und des Schätzwertes der gesamten relativen Standardabweichungen.....	36
3.4	Systematische Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen bei der Bestimmung der Partikelmassenkonzentration.....	38
3.4.1	Systematischer Fehler durch die Partikelmassenbestimmung.....	38
3.4.2	Systematischer Fehler durch ungenaue Sammelzeit	38
3.4.3	Systematischer Fehler durch die VolumenstromEinstellung	38
3.4.4	Schätzwerte der Standardabweichungen der Sammelzeit und des Volumenstroms.....	39
3.4.5	Abschätzung des gesamten relativen systematischen Fehlers und des Schätzwertes der gesamten relativen Standardabweichung	39
4	Probenbereitstellung	41
4.1	Testaerosole	41

4.2	Versuchsaufbau zur Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen	41
5	Probenahme von hygroskopischen und verdampfbaren Salzpartikeln mit Filtern.....	47
5.1	Versuchsaufbau.....	47
5.1.1	Einfluß der Temperatur und Feuchte auf die Wägung nicht beaufschlagter Filter	48
5.1.2	Temperatureinstellung im Wärmeübertrager.....	48
5.1.3	Druckänderungen im Filter.....	49
5.1.4	Vergleichbarkeit von zwei TEOM [®] -Meßgeräten	50
5.2	Untersuchungen mit hygroskopischen Partikeln bei konstanter Temperatur	52
5.2.1	Theorie zur Hygroskopizität von Salzpartikeln.....	52
5.2.1.1	Partikelmassenänderung unterhalb der relativen Grenzfeuchte.....	52
5.2.1.2	Gleichgewichtsmodell und Partikelmassenänderung oberhalb der relativen Grenzfeuchte.....	53
5.2.1.3	Dynamik der Wasseraufnahme bzw. Abgabe durch Partikel.....	58
5.2.2	Experimentelle Bestimmung der Massenkonzentrationsänderung.....	59
5.2.3	Experimentelle Bestimmung der Massenänderung mit Partikeln beladener Filter	62
5.3	Untersuchungen mit verdampfbaren Partikeln bei vernachlässigbarer Feuchte....	65
5.3.1	Theoretische Bestimmung der Reduktion der Massen bzw. der gemessenen Massenkonzentration von Ammoniumnitratpartikeln.....	66
5.3.1.1	Sättigungsdampfkonzentration von Ammoniumnitrat in Abhängigkeit von der Temperatur.....	66
5.3.1.2	Sättigungsdampfkonzentration von Ammoniumnitrat in Abhängigkeit von relativer Feuchte	70
5.3.1.3	Maximale Massenabdampfungsrate	71
5.3.1.4	Maximale Reduktion gemessener Massenkonzentration beim Einsatz von Filtern.....	72
5.3.1.5	Maximale Reduktion gemessener Massenkonzentration beim Einsatz von TEOM [®] -Meßgeräten.....	73
5.3.1.6	Abdampfungsrate bei kleinen Beladungen der Filter und erhöhter Wärmeübertragertemperatur	79

5.3.2	Experimentelle Bestimmung der Reduktion der Massen bzw. der gemessenen Massenkonzentration von Ammoniumnitratpartikeln.....	86
5.3.2.1	Beladungs- und Abdampfungsvorgang	86
5.3.2.2	Abdampfungsrate bei kleinen Beladungen der Filter und bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur	90
6	Zusammenfassung und Ausblick	96
7	Literaturverzeichnis	98
8	Nomenklatur	103

1 Einleitung

Die negative gesundheitliche Auswirkung von luftgetragendem Staub wurde bereits vor ca. 200 Jahren erkannt, als Schornsteinfeger, die extrem hohen Rußkonzentrationen (luftgetragener Staub aus nicht vollständig verbranntem, organischem Brennmaterial) ausgesetzt waren, ungewöhnlich häufig an Hodenkrebs erkrankten. Die ersten wirkungsbezogenen, epidemiologischen Studien fanden erst in den 70er und 80er Jahren dieses Jahrhunderts statt [1]. Sie zeigten einen deutlichen Zusammenhang zwischen atmosphärischer Gesamtschwebstaubbelastung und Atemwegserkrankungen bzw. Sterblichkeitsraten. Die Schwebstaubbelastung wird durch den Parameter Partikelmassenkonzentration charakterisiert. In den letzten Jahren wurde epidemiologisch die Information gewonnen, daß die Partikeltoxizität und die Mortalitätsrate mit zunehmender Konzentration feiner Partikel zunimmt [2]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Eindringtiefe der Partikel in der Lunge und damit der Wirkungsort vom aerodynamischen Durchmesser der Partikel abhängig ist. Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 10 µm werden bereits im Nasen- und Rachenbereich abgeschieden. Die feinsten Partikel mit Durchmesser kleiner als 1 µm gelangen jedoch bis in die Lungenbläschen (Alveolen). Darüber hinaus weist die Fraktion kleinerer Partikel toxische Komponenten unter anderem an Partikel gebundene Schwermetalle auf. Daher werden trotz der Verminderung von Schadstoffemissionen [3] durch den technologischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte auf dem Sektor der Luftreinhaltung [4] die gegenwärtig gültigen Richtlinien und Standards [5] zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration intensiv in den Vereinigten Staaten und in den Ländern der Europäischen Union neu überarbeitet [6], [7], [8]. Es wird bei der Bestimmung der Partikelmassenkonzentration eine Abgrenzung der feinen Partikel von den nicht zu berücksichtigenden groben Partikeln vorgeschlagen. Es ist deutlich ein Trend erkennbar, die Massenkonzentrationen von Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 2,5 µm und sogar von weniger als 1 µm standardmäßig zu bestimmen. Dazu werden entsprechend neue PM-2,5 (Particle Matter-2,5) bzw. PM-1 Standards eingeführt, die dann eine engere Beziehung zur potentiellen gesundheitsschädlichen Auswirkung durch Schwebstaubbelastung aufzeigen können.

Da die Fraktionen der kleinen Partikel nur einen Teil der gesamten Partikelmassenkonzentration umfassen, ist die zu erfassende Partikelmassenkonzentration kleiner. Es werden deshalb empfindlichere Meßverfahren benötigt. Des weiteren müssen mögliche Einflüsse, die insbesondere die zu messende Partikelmasse betreffen, sorgfältiger betrachtet werden. Zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration werden in vielen Fällen

die Partikel aus dem Gas ausgefiltert, wobei außer der Partikelmasse der Volumenstrom und die Sammelzeit gemessen werden. Es gibt eine Reihe von Einflüssen, die die gesammelte Partikelmasse beeinflussen können. Hierzu gehören insbesondere die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen der Dampfphase und den auf einem Filter abgeschiedenen Partikeln. Während man Partikelverluste durch Penetration durch das Filter, sowie Wechselwirkungen zwischen Dampfphase und Filter durch Einsatz geeigneter Filtermaterialien vermeiden kann, bleibt häufig, die Wechselwirkung zwischen Gas und Partikelphase unvermeidbar. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Aerosol hygroskopische beziehungsweise verdampfbare Partikel enthält. Da die kleineren Partikel vorzugsweise durch Gas- zu Partikelumwandlung [9] entstehen, erhalten sie häufig größere Anteile an hygroskopischen beziehungsweise verdampfbaren Partikeln [10], [11], [12].

In der vorliegenden Arbeit werden Massenänderungen von auf Filtern niedergeschlagenen Partikeln bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchtigkeiten theoretisch und experimentell untersucht. Daraus werden Aussagen über die tatsächlichen und gemessenen Partikelmassenkonzentration abgeleitet.

2 Ausgangssituation und Problemstellung

Luftverunreinigungen sind allgemein die Stoffe, die die natürliche Zusammensetzung der Luft verändern. Sie werden als Schadstoffe bezeichnet, wenn eine auf Menschen, Tiere oder Pflanzen schädliche Auswirkung bekannt ist. Die Abgabe von Luftverunreinigungen in die Atmosphäre (Emissionen) erfolgt von natürlichen und vom Menschen verursachten (anthropogenen) Quellen. Natürliche Luftverunreinigungen treten z. B. bei Vulkanausbrüchen, bei Sandstürmen, bei Waldbränden, durch Blütenpollen von Pflanzen und bei atmosphärischen Vorgängen, wie z. B. Gewittern, auf. Die wichtigsten anthropogenen Quellengruppen für Luftverunreinigungen sind Verkehr, industrielle Prozesse, wie z. B. Feuerungsanlagen, häusliche Feuerungen sowie besondere Quellen wie z. B. Intensivtierhaltung [4].

Außer den primären Emissionsquellen entstehen sekundär Luftverunreinigungen durch chemische und physikalische Umwandlungen in der Atmosphäre. Dabei sind Partikel ein wichtiger Bestandteil der Luftverunreinigungen. Abbildung 2.1 beschreibt schematisch die Mechanismen, die zur Formation organischer und anorganischer Partikelkomponenten führen. Die meisten emittierten gasförmigen Schadstoffe sind instabil und werden in der Atmosphäre durch chemische Reaktionsprozesse, teilweise über eine Vielzahl von Zwischenprodukten, umgewandelt. Stickstoffoxide und Schwefeldioxide beispielsweise, gepaart mit Ammoniak- und Sulfatemissionen formieren in der Atmosphäre über photochemische Prozesse anorganische Salze. Es werden zur Vereinfachung nicht alle möglichen Salzkomponenten sondern lediglich ihre Anionen und Kationen neben den Metallen und Kohlenstoff aufgeführt. Salzanteile in der Atmosphäre erhöhen sich zusätzlich durch primäre Sulfate oder durch Seesalzbelastung. Durch Nukleations-, Kondensations- und Koagulationsprozesse [11] entstehen und wachsen Partikel. Die quantitative Beschreibung der Mechanismen der Salzpartikelformation im atmosphärischen Aerosol unter Berücksichtigung ihrer Hygroskopie- bzw. Verdampfbarkeitseigenschaften erfolgt auf der Basis der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichtes, d. h. durch Minimierung der Gibbsschen Energie [12], [13], (Kapitel 5.2.1.2).

Der Übergang bzw. die Einwirkung der emittierten Luftverunreinigungen in Form von Gasen und Stäuben auf die Umwelt wird als Immission bezeichnet. Ihr Ausmaß wird allgemein mit Immissionskonzentrationen angegeben. Die Intensität der Partikelimmissionen wird mit der Massenkonzentration der Partikelphase (Partikelmasse pro Volumeneinheit, $\mu\text{g}/\text{m}^3$) angegeben. Anorganische Salze weisen im Vergleich mit anderen Komponenten unabhängig von der Jahreszeit stets hohe Massenkonzentrationen auf. Die bei zahlreichen Feldmessungen

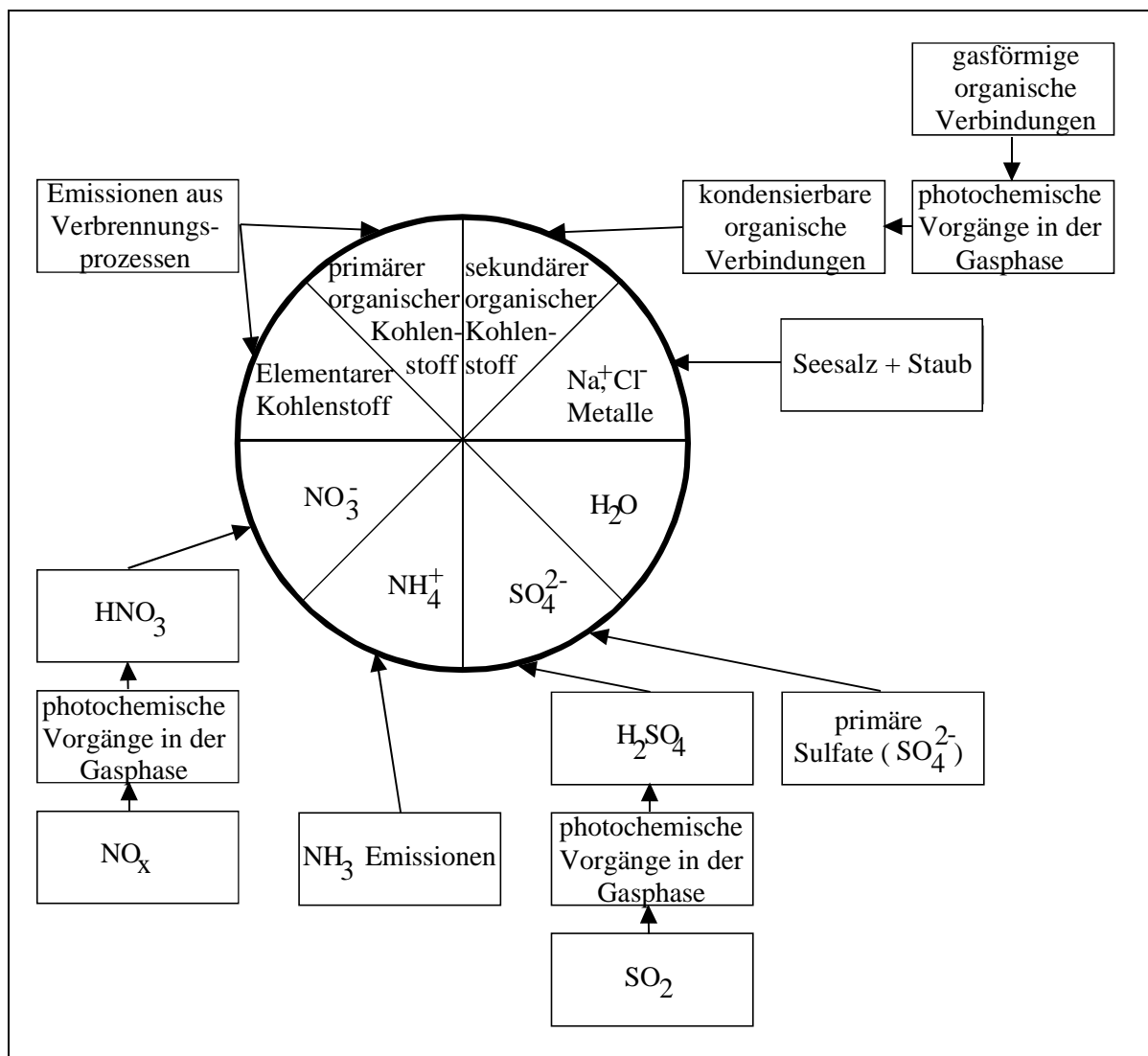


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Mechanismen der Partikelformation in der Atmosphäre [13].

in Europa und in den Vereinigten Staaten in urbanen und ländlichen Gebieten gemessenen Massenkonzentrationen der Partikelinhaltsstoffe in der Außenluft verdeutlichen die Bedeutung der Salze aus Ammoniak-, Nitrat- und Sulfatverbindungen (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) gemessen an der gesamten Partikelmassenkonzentration (Tabelle 2.1), [11]. Die Masse dieser anorganischen Komponenten ist überwiegend in einer Partikelfraktion kleiner als $2,5 \mu\text{m}$ enthalten. Dabei ist ihre Konzentration oft größer als die Massenkonzentration aller Kohlenstoffverbindungen [11]. Die Massen stark toxischer Schwermetallpartikel sind ebenfalls im Feinstaub konzentriert, ihre Massen sind aber weit geringer als die der anorganischen Komponenten. Ein Beispiel dafür bietet eine Zusammenstellung der Konzentrationen wichtigster chemischer Partikelkomponenten in einer ländlichen und urbanen Umgebung in den USA (Tabelle 2.1). Dabei werden lediglich die Kationen und Anionen aufgeführt, weil die verwendete Nachweismethode der Ionenchromatographie die

Chemische Komponenten	Partikelmassenkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	Ländlich		Urban	
	Partikelgröße		Partikelgröße	
	0-2,5 μm	2,5-15 μm	0-2,5 μm	2,5-15 μm
Gesamt	24 ± 3	$5,6 \pm 3$	$42,5 \pm 4,25$	$27,2 \pm 2,7$
SO_4^{2-}	$12 \pm 1,3$	unbekannt	$16,7 \pm 1,38$	$1,1 \pm 0,2$
NO_3^-	$0,3 \pm 0,3$	unbekannt	$0,25 \pm 0,25$	$1,8 \pm 0,26$
NH_4^+	$2,28 \pm 0,39$	unbekannt	$4,3 \pm 0,39$	$<0,19$
C (organisch)	$2,22 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,4$	unbekannt	Unbekannt
C (elementar)	$1,1 \pm 0,8$	<100	Unbekannt	Unbekannt
C (total)	$3,3 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,6$	$7,6 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,5$
Al	$0,02 \pm 0,018$	$0,195 \pm 0,101$	$0,095 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,42$
Si	$0,038 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,262$	$0,2 \pm 0,06$	$3,8 \pm 1$
S	$3,744 \pm 0,218$	$0,204 \pm 0,187$	Unbekannt	Unbekannt
Ca	$0,016 \pm 0,001$	$0,322 \pm 0,73$	$0,150 \pm 0,008$	$3,1 \pm 0,160$
Pb	$0,097 \pm 0,005$	$0,014 \pm 0,001$	$0,483 \pm 0,023$	$0,127 \pm 0,01$

Tab. 2.1: Partikelmassenkonzentrationen bedeutender chemischer Komponenten des atmosphärischen Aerosols in ländlicher und urbaner Umgebung für feine und grobe Partikel bei Feldmessungen in den USA [11].

Flüssigphase von der Festphase der Salzpartikel nicht unterscheiden kann. Nicht aufgeführt ist das Seesalz NaCl (Na^+ , Cl^-), welches regional im Hinblick auf den Massenkonzentrationsanteil eine wichtige Rolle spielt. Seine Entstehung ist auf natürliche Emissionen zurückzuführen. Dabei werden auch bei Partikelfraktion kleiner als $10 \mu\text{m}$ Massenkonzentrationen von bis zu $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. Dies kann über 50% der gesamten Partikelmassenkonzentration ausmachen [13].

Die Verwirklichung der geplanten Standards in Europa und in den Vereinigten Staaten führt durch Einsatz von Abscheideköpfen mit einer PM-10-, PM-2,5- oder sogar PM-1-Charakteristik zur Sammlung eines erhöhten Anteils an hygroskopischen und flüchtigen Partikeln. Da filternde Meßgeräte standardmäßig zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentrationen eingesetzt werden [14], [15], gewinnt das Problem der Artefaktbildung in Filtern durch Massenänderungen der im Filter abgeschiedenen Partikel aufgrund ihrer Hygroskopizität bzw. der Verdampfbarkeit an Bedeutung. Eine quantitative, nachvollziehbare Erfassung der Verfälschung der Partikelmassen während der Probenahme mit Filtern bei Messungen in der Außenluft ist nicht einfach. Die bei der Probenahme atmosphärischer

Aerosole auftretenden Vorgänge sind sehr komplex, weil sie von wechselnder Zusammensetzung der Partikelfraktion und vom wechselnden thermodynamischen Zustand der Außenluft abhängig sind. Im Rahmen der in vorliegender Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde daher die Probenahme mit Filtern von Testaerosolen mit hygroskopischen bzw. verdampfbaren Partikelkomponenten in Abhängigkeit von vordefinierten thermodynamischen Bedingungen theoretisch und experimentell untersucht. Dabei wurde die Wechselwirkung der abgeschiedenen Partikel mit der Dampfphase des Aerosols berücksichtigt. Für die Untersuchungen wurden die partikelförmigen Komponenten Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) und Natriumchlorid (NaCl) ausgewählt. Sie bieten den Vorteil, daß für vordefinierte thermodynamische Zustände Beeinflussungen der Messungen der Partikelmassenkonzentrationen durch die Hygroskopizität der Partikel im Falle von Natriumchlorid und durch Hygroskopizität und Verdampfung im Falle von Ammoniumnitrat bestimmt werden können. Darüber hinaus sind beide Salze im Hinblick auf ihre Eigenschaften in der Außenluft stark vertreten [11], [13], was einen praktischen Bezug der Untersuchungen gewährleistet.

In den Richtlinien zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentrationen in der Atmosphäre werden standardisierte Meßsysteme vorgeschrieben [15]. Das standardisierte Meßsystem (Abbildung 2.2) verbindet durch die Probenahme bestehend aus einer Teilstromentnahme (Probenahmekopf und Transportleitung), einem Abscheide- und Sammelsystem (Filter) und einer Konditionierungsstrecke den Probenahmeort (Außenluft) mit dem Analysesystem (Wägung) [14], [15]. In dem strukturierten Flußdiagramm werden die wichtigsten Ursachen für die Verfälschung der gemessenen Partikelmassenkonzentration im standardisierten Meßsystem (Abbildung 2.2) aufgezeigt. Es kommt bereits bei der Probenahme vor der Wägung unter anderem durch Feuchte und durch erhöhte Temperatur, damit durch verstärkte Verdampfung zur Verfälschung bei der Bestimmung der (tatsächlichen) Partikelmassenkonzentration ($c_{m,Ac}$) in der Außenluft. Im folgenden wird auf die Verluste im standardisiertem Meßsystem näher eingegangen. Die Teilstromentnahme des Meßsystems hat die Aufgabe einer möglichst verlustarmen (z. B. vernachlässigbare Verluste an den Wänden der Leitungen) Übertragung eines Teilstroms der Außenluft zum Abscheide- und Sammelsystem (Filter). Je nach Standard übernehmen eingesetzte Probenahmeköpfe neben einer Teilstromentnahme die Funktion eines Partikelfraktionierers. Die Abscheidecharakteristik der Probenahmeköpfe ist nicht ideal, so daß eine scharfe Abgrenzung vorgegebener Partikelgrößen unmöglich ist [8]. Der entsprechend aufbereitete Teilstrom erreicht nach einer Transportstrecke das Abscheide- und Sammelsystem. In standardisierten

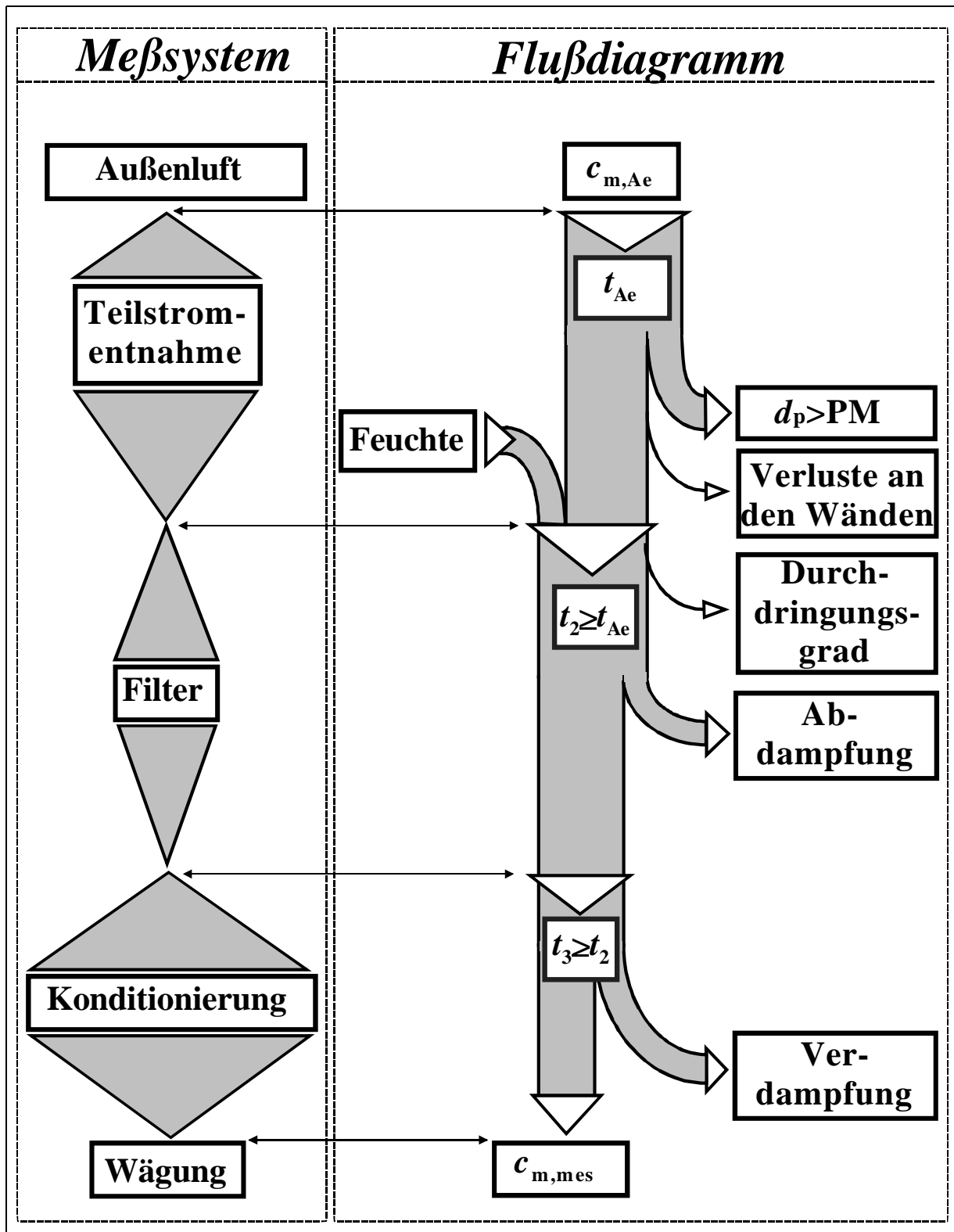


Abb. 2.2: Schematische Struktur des Massenkonzentrationsflusses in einem standardisierten Meßsystem zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration in der Außenluft.

Meßverfahren übernehmen Filter die Aufgabe der Trennung der Partikel von der Dampfphase und dienen gleichzeitig nach Partikelabscheidung als Partikelprobeträger. Die Qualität der Filter wird durch ihren Durchdringungsgrad (Abscheidecharakteristik) beschrieben. Während der Probenahme kann es im Filter durch Feuchteeinwirkung und Abdampfung als Folge der

Erhöhung der Außentemperatur t_{Ae} (auf die Temperatur t_2 in Abbildung 2.2) zur Veränderung der abgeschiedenen Partikelmasse kommen. Entsprechend den Richtlinien zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration in der Außenluft werden die Filter in diskontinuierlichen Standardmeßverfahren vor und nach einer Partikelabscheidung konditioniert. Bei der Konditionierung nach der Abscheidung wird die Partikelmasse im Filter, üblicherweise bei einem vorgegebenem thermodynamischen Zustand über einen vorgegebenen Zeitraum verändert. Bei beispielsweise erhöhter Temperatur (auf die Temperatur t_3 in Abbildung 2.2) verdampft das an Partikel gebundene Wasser. Nach der Bestimmung der abgeschiedenen Partikelmasse (Wägung) und gleichzeitig des Volumenstroms und der Sammelzeit wird auf die Massenkonzentration der im Meßobjekt enthaltenen Partikel geschlossen. Durch definierte Konditionierung und damit Wasserabdampfung vom beladenen Filter unterscheidet sich die gemessene Partikelmassenkonzentration $c_{\text{m,mes}}$ von der tatsächlichen Partikelmassenkonzentration $c_{\text{m,Ae}}$ im Aerosol. Gewonnene Meßergebnisse können aber miteinander unabhängig vom thermodynamischen Zustand und Feuchtegehalt am Meßort verglichen werden, wenn keine flüchtigen Partikelkomponenten vorkommen. Sonst darf die Vergleichbarkeit in Frage gestellt werden. Das diskontinuierliche Standardmeßsystem erweist sich für die Bestimmung der Partikelmassenkonzentrationen mit erhöhtem Anteil an flüchtigen Partikeln als problematisch [14], [15].

Demnach wird bei der Untersuchung der Partikelprobenahme hygroskopischer und verdampfbarer Partikel mit Filtern auf die Konditionierung der Filter z.B. durch off-line Temperierung der Filter nach der Probenahme, wie sie in den Standardmeßsystemen verwendet wird, verzichtet. Dies kann durch Einsatz von on-line Meßverfahren erfolgen, um durch Hygroskopie und Verdampfbarkeit der Partikel schnell veränderliche Partikelmassen im Filter zu quantifizieren. Darüber hinaus bieten on-line Meßverfahren gegenüber den diskontinuierlichen Standardmeßverfahren (off-line) den Vorteil einer schnellen Datenerfassung und Datenübertragung. Zu den bekanntesten on-line Meßverfahren zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration gehören das Beta-Staubmeter und das TEOM[®]-Meßgerät (Tapered Element Oscillating Microbalance). In beiden Fällen werden Partikel aus einem konstanten Probeluftvolumenstrom auf einem Filtermedium gesammelt und über unterschiedliche Analyseverfahren direkt auf den Filtern gewogen. Mit Beta-Staubmetern wird die Masse der auf einem der Filter eines Filterbandes abgeschiedenen Partikel durch Messung der Änderung der Betastrahlenabsorption während der Probenahme bestimmt. Das TEOM[®]-Meßgerät bestimmt die Partikelmasse ebenfalls quasi gleichzeitig mit der

Probenahme durch Messung der Frequenzänderung eines Oszillators mit einem Filter auf dessen Spitze. Es bietet zusätzlich die Möglichkeit im größten Teil der Transportleitung und im Sensorbereich (Wägung) (Kapitel 3.1, Abbildung 3.2) die Temperatur auf einem konstanten Niveau oberhalb der Außentemperatur bis auf 50°C einzustellen. Beide Meßgeräte bieten durch on-line Wägung und Volumenstrommessung eine on-line Bestimmung der Partikelmassenkonzentration an.

Die Untersuchung der Probenahme mit Filtern von Aerosolen mit hygroskopischen und verdampfbaren Partikeln erfolgte mit Hilfe kommerziell erhältlicher TEOM[®]-Meßgeräte. Durch ihre on-line Fähigkeit und hohe Empfindlichkeit bieten die TEOM[®]-Meßgeräte die Möglichkeit zur experimentellen Quantifizierung der unerwünschten Effekte der Artefaktbildung in Filtern und damit der Auswirkung auf die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration an. Die Bestimmung der Artefakte bei der Probenahme mit Filtern, die ausschließlich auf die Hygroskopizitäts- und Verdampfbarkeitseigenschaften der Partikel zurückzuführen sind, erforderte eine Analyse der Meßfehler der eingesetzten Meßgeräte bei der Probenahme inerter (nicht hygroskopischer und nicht verdampfbarer) Partikel. Erst nach der Fehleranalyse erfolgte die theoretische und die experimentelle Untersuchung der Veränderungen der Partikelmasse von Testaerosolen durch Anlagerung von Wasser an hygroskopischen Partikeln sowie durch Verdampfung der Partikel beim Transport zum Filter bzw. durch Abdampfung der Partikel im Filter und ihre Auswirkung auf die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration.

3 Bestimmung der Massenkonzentration inerter Aerosole mit TEOM®-Meßgeräten

3.1 Prinzipielle Funktion des TEOM®-Meßgerätes

Das verwendete TEOM® 1400a setzt sich grundsätzlich aus drei Hauptkomponenten zusammen: dem Probenahmekopf mit Vorabscheider (z. B. mit PM-10-Charakteristik), der Meßeinheit und der Steuer- und Kontrolleinheit (Abbildung 3.1). In der Meßeinheit im Bereich der Transportleitung und der Sensoreinheit befindet sich ein Wärmeübertrager. In Abbildung 3.1 ist schematisch die Aerosolführung im TEOM®-Meßgerät dargestellt [16]. Der Probenahmekopf mit dem PM-10-Vorabscheider und gesamter Bypass-Volumenstromführung (gestrichelt dargestellt) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt, weil für die Messungen definierte Testaerosole mit Partikeln kleiner als 1 µm verwendet wurden. Das Testaerosol wird in einem Behälter bereitgestellt, aus dem zwei TEOM®-Meßgeräte gleiche Proben über die Transportleitung (Kapitel 4.2) ansaugen. Der nachfolgende Wärmeübertrager ist in die Transportleitung und in die Sensoreinheit integriert. Die Transportleitung besteht aus einem Rohr (Durchmesser von 13 mm, Länge von 1 m) zur Aerosolführung umgeben von einer Heizmanschette. Auch die Sensoreinheit ist von einer Heizmanschette umgeben. Die Temperatur im Wärmeübertrager wird am Anfang, in der Mitte und am Ende des Rohres, direkt über dem Filter in der Sensoreinheit mit Hilfe von Thermoelementen kontrolliert. Die Temperatur des Aerosols kann spätestens am Ende des Rohres bis maximal 50°C eingestellt werden und ist gleich der Temperatur des Filters und der Sensoreinheit. Die Meßeinheit besteht aus einem Sensor zur Partikelmassendetektion (Abbildung 3.2) und einer Einrichtung zu seiner Ansteuerung. Die Steuer- und Kontrolleinheit beinhaltet im wesentlichen ein Mikroprozessorsystem, Gasmassenstrommesser und Netzgeräte. Während des Meßvorganges sorgt eine Pumpe für die Aufrechterhaltung des Gasmassenstromes im Meßgerät, dessen Konstanz durch den Einsatz des Gasmassenstrommessers gesichert ist. Das zu untersuchende inerte Testaerosol wird durch den Wärmeübertrager mit einem Volumenstrom von wahlweise 1 l/min bis 5 l/min (werkseitige Einstellung: 3 l/min) bei konstanter Labortemperatur von 23°C und konstantem Labordruck von 100 kPa zum Sensor weitergeleitet (Abbildung 3.2). Die im Aerosol enthaltenen Partikel werden im Glasfaserfilter in Form einer auswechselbaren Filterpatrone abgeschieden. Die Glasfasern des eingesetzten Filters sind mit Teflon beschichtet, was die Wasseraufnahme des Filters besonders während des Meßvorgangs bei hohen Feuchten minimiert. Die Filterpatrone wird auf einen am Ende konischen, röhrenförmigen Schwingstab

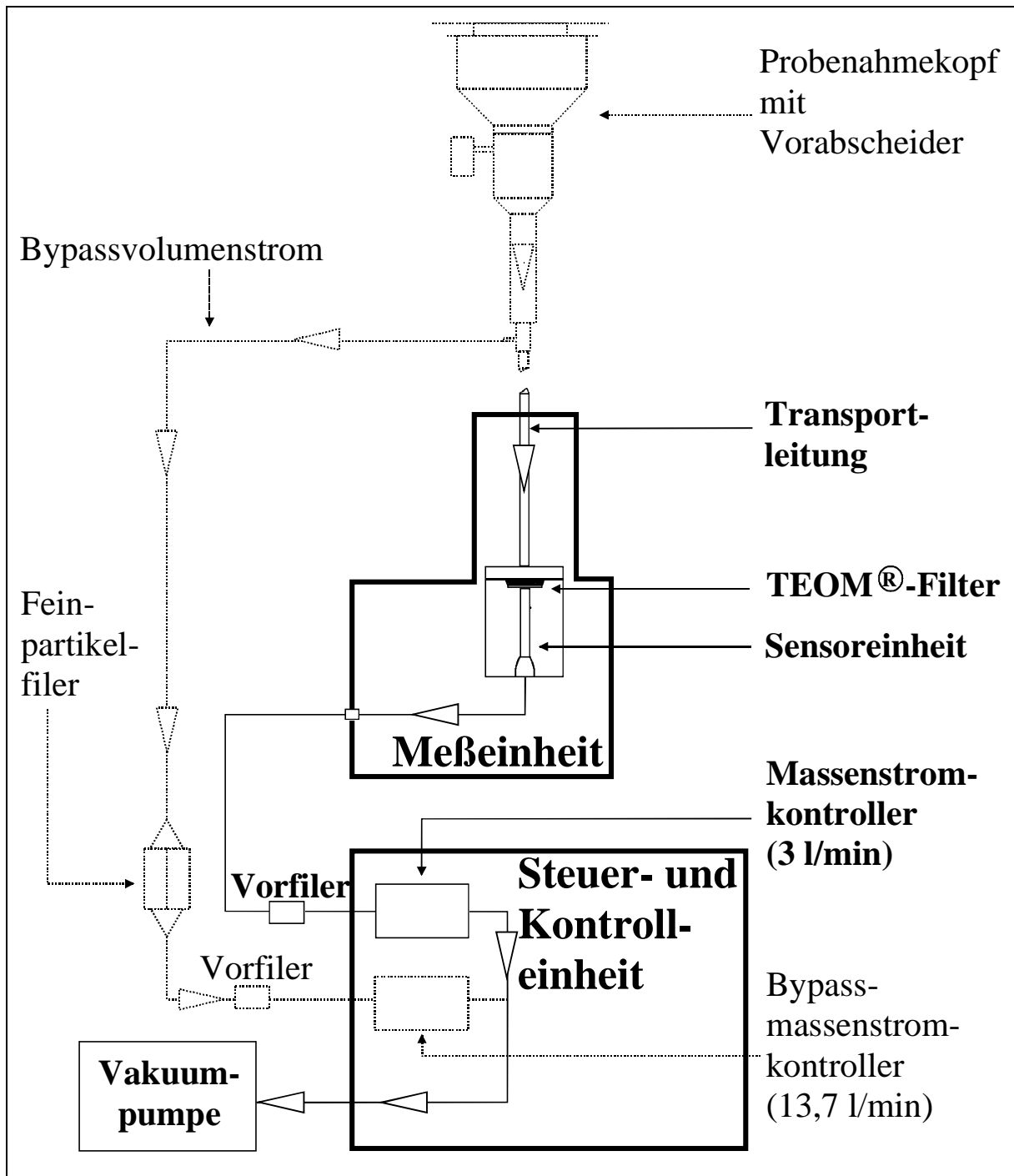


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Aerosolführung im TEOM®-Meßgerät [16].

aufgesetzt. Der Schwingstab, das Kernelement des Sensors, ist am unteren Ende starr montiert, während das obere Ende mit der aufgesetzten Filterpatrone frei schwingen kann. Durch eine kontinuierliche Anregung führt der Schwingstab eine Schwingung mit konstanter Amplitude in der Eigenfrequenz aus, die in Echtzeit angezeigt wird. Der typische Frequenzbereich liegt zwischen 200 Hz und 300 Hz. Der Schwingstab ist ein ungedämpfter harmonischer Oszillator [17]. Zwischen der Schwingfrequenz f_{m_0} und der wirksamen Masse des Schwingsystems m_0 (Schwingstab und Filterpatrone) gilt die Beziehung:

$$m_0 = \frac{K_0}{f_{m_0}^2}. \quad (3.1)$$

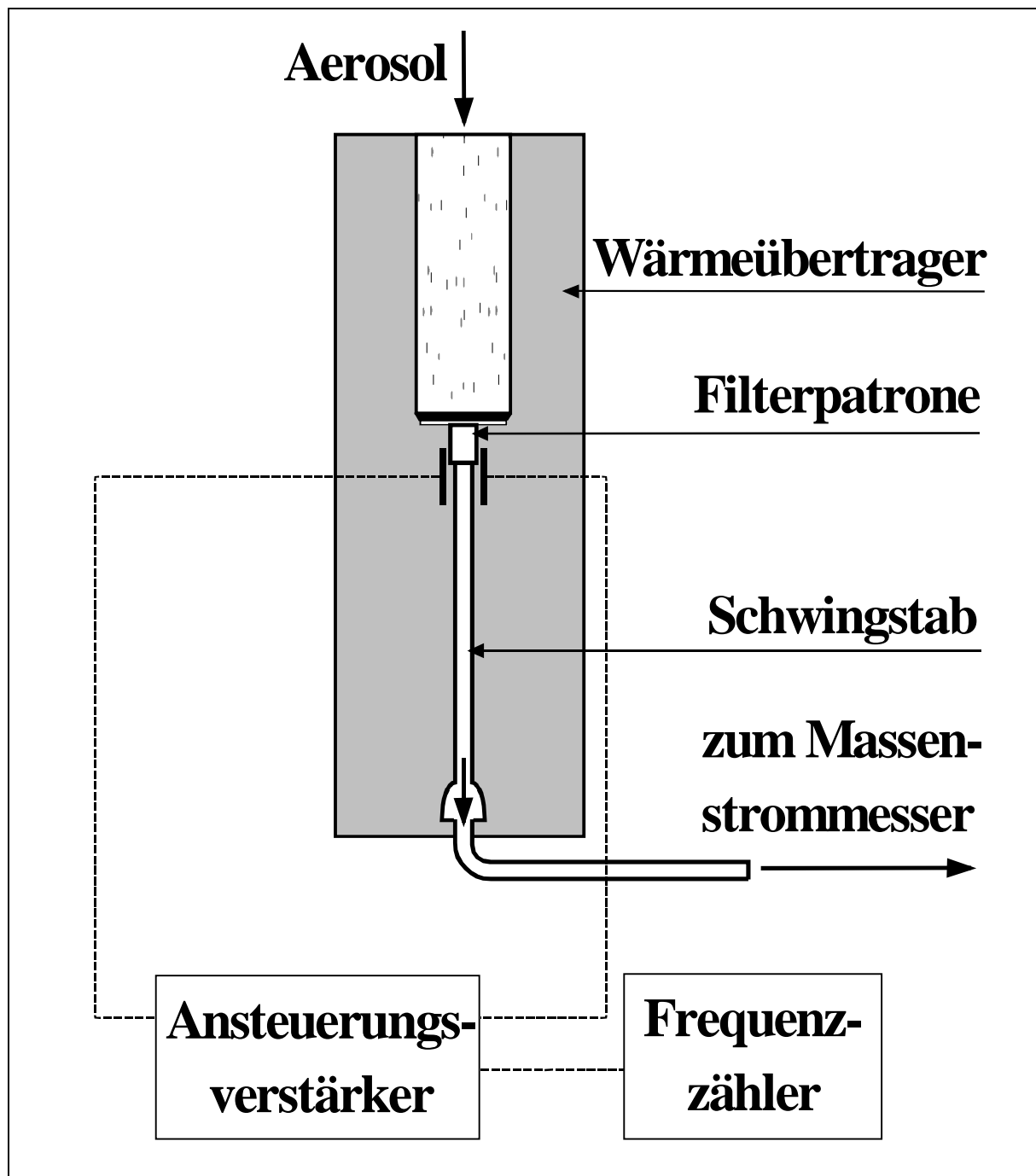


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des TEOM®-Sensors [16].

Dabei ist K_0 die Kalibrierkonstante des TEOM®-Sensors. [16], [17]. Die während der Probenahme auf dem Filter abgeschiedene Partikelmasse Δm ändert die Masse des Schwingsystems und somit seine Schwingfrequenz von f_{m_0} auf $f_{m_0+\ddot{A}m}$ [16], [17].

$$\ddot{A}m = K_0 \left(\frac{1}{f_{m_0+\ddot{A}m}^2} - \frac{1}{f_{m_0}^2} \right). \quad (3.2)$$

Die vom TEOM®-Meßgerät angegebene (gemessene) Partikelmassenkonzentration $c_{m,mes}$ ergibt sich aus der Änderung der Partikelmasse Δm im Filter während einer Sammelzeit Δt bei vorgegebenem Volumenstrom \dot{V} des Aerosols. Sie wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$c_{m,mes} = \frac{\dot{\Delta}m}{\dot{\Delta}t \dot{V}} \quad (3.3)$$

Durch die in Gleichung 3.2 angegebene Beziehung ist die gemessene Partikelmassenkonzentration $c_{m,mes}$ zusätzlich von der Anfangsfrequenz f_{m_0} , der Endfrequenz $f_{m_0+\dot{\Delta}m}$ und der Kalibrierkonstante K_0 abhängig.

3.2 Einflüsse auf die Bestimmung der Partikelmasse und der Partikelmassenkonzentration

Der Einsatz von TEOM®-Meßgeräten für die nachfolgenden Untersuchungen von Filterartefakten durch hygroskopische und verdampfbare Partikel macht eine systematische Abschätzung unterschiedlicher, zum Teil TEOM®-Meßgerät spezifischer Einflüsse auf die gemessene Massenkonzentration zunächst ohne Berücksichtigung der Hygroskopie- und Verdampfbarkeitseigenschaften des Aerosole notwendig. Als Beispiel für ein inertes Aerosol

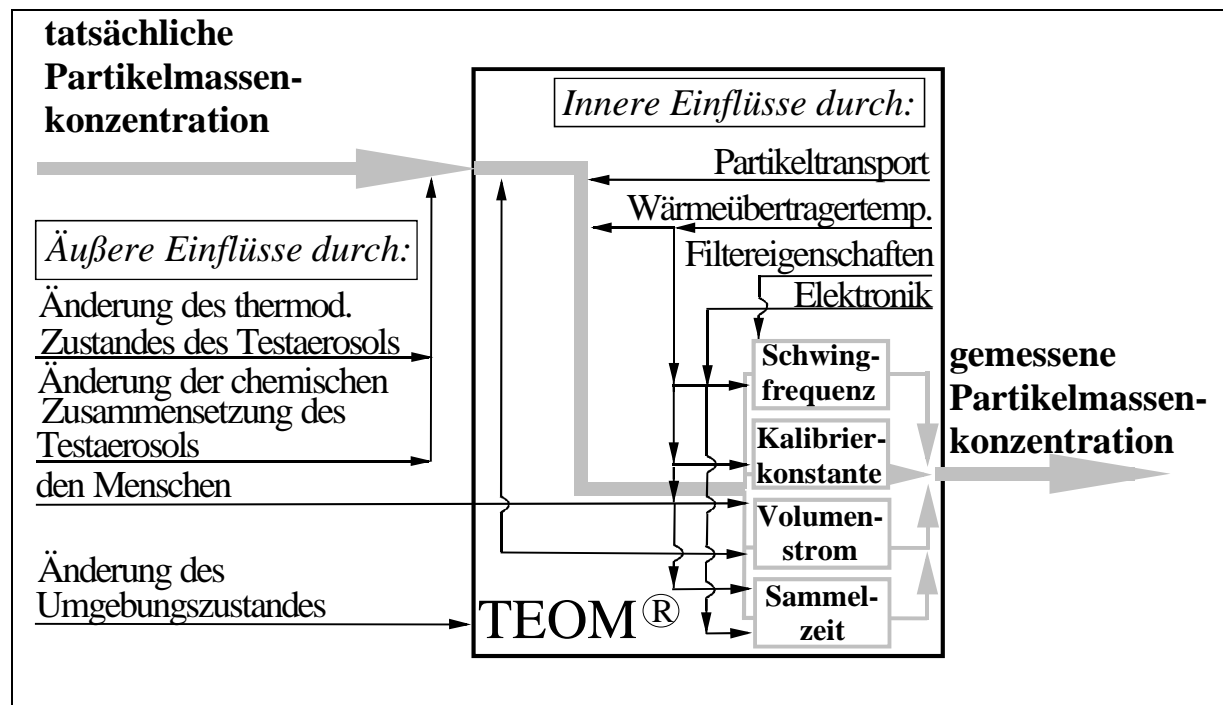


Abb. 3.3: Wirkung möglicher äußerer und innerer Einflüsse auf die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration im TEOM®-Meßgerät.

werden in Luft bei einer relativen Feuchtigkeit von kleiner als 5% dispergierte Kochsalzpartikel angesehen. Abbildung 3.3 zeigt schematisch die Ursachen für mögliche

Unterschiede zwischen der tatsächlichen und der gemessenen Partikelmassenkonzentration. Durch Einsatz des inerten Aerosols werden die äußeren Einflußgrößen relative Feuchtigkeit, Temperatur und chemische Zusammensetzung des Testaerosols eliminiert. Dies ist gerechtfertigt, weil das Ziel der Betrachtung im vorliegenden Kapitel die Bestimmung der Fehler der Meßeinrichtung für inerte Aerosole ist. Das Meßergebnis Partikelmassenkonzentration wird im Inneren des TEOM®-Meßgerätes durch Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager, Partikelverluste beim Transport, die Partikelpenetration durch das Filter und durch mögliche Fehler bei der Bestimmung der Meßgrößen: Schwingfrequenz, Volumenstrom und Sammelzeit beeinflusst. Darüber hinaus führen konstante Umgebungsbedingungen im Labor und konstante Temperatur und Feuchte des Testaerosols außerhalb des Meßgerätes dazu, daß die Betrachtung der äußeren Einflüsse sich auf die Untersuchung der vom Menschen durchzuführenden Kalibrierung beschränkt.

Die Abschätzung der Einflüsse auf die gemessene Partikelmassenkonzentration erfolgt durch die Bestimmung der Fortpflanzung der systematischen Fehler und Schätzwerte der Standardabweichung der einzelnen Parameter in den Gleichungen 3.2 und 3.3. Dazu zählen: Anfangsfrequenz, Endfrequenz, Kalibrierkonstante, gemessene Partikelmasse, Sammelzeit und Volumenstrom. Der relative systematische Fehler der gemessenen Partikelbeladung im Filter ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta m} = \frac{1}{\Delta m} \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial f_{m_0}} \Delta f_{m_0} + \frac{\partial \Delta m}{\partial f_{m_0 + \Delta m}} \Delta f_{m_0 + \Delta m} + \frac{\partial \Delta m}{\partial K_0} \Delta K_0 \right). \quad (3.4)$$

Analog wird der relative systematische Fehler der gemessenen Partikelmassenkonzentration durch folgende Gleichung angegeben:

$$\frac{\Delta c_{m,mes}}{c_{m,mes}} = \frac{1}{c_{m,mes}} \left(\frac{\partial c_{m,mes}}{\partial \Delta m} \Delta(\Delta m) + \frac{\partial c_{m,mes}}{\partial \Delta t} \Delta(\Delta t) + \frac{\partial c_{m,mes}}{\partial V\&} \Delta V\& \right). \quad (3.5)$$

Das Gaußsche Fehlergesetz für zufällige Fehler gibt die Standardabweichung vom Mittelwert eines Meßwertes an [18], [19]. Die Angabe der Standardabweichung setzt eine unendlich hohe Anzahl der Messungen voraus. In der Praxis ist die Standardabweichung nicht bekannt. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß das Gaußsche Fehlergesetz auch für Schätzwerte der Standardabweichungen gilt [18], [19]. Der Schätzwert der gesamten relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelbeladung im Filter, verursacht durch einzelne Schätzwerte der Standardabweichungen der einzelnen Parameter in Gleichung 3.2, ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung zu:

$$\frac{s_{\ddot{A}m}}{\ddot{A}m} = \frac{1}{\ddot{A}m} \sqrt{\left(\frac{\partial \ddot{A}m}{\partial f_{m_0}}\right)^2 s_{f_{m_0}}^2 + \left(\frac{\partial \ddot{A}m}{\partial f_{m_0+\ddot{A}m}}\right)^2 s_{f_{m_0+\ddot{A}m}}^2 + \left(\frac{\partial \ddot{A}m}{\partial K_0}\right)^2 s_{K_0}^2} \quad (3.6)$$

Analog ergibt sich der Schätzwert der relativen Standardabweichung von der gemessenen Partikelmassenkonzentration aus der Gleichung 3.3 zu:

$$\frac{s_{c_{m,mes}}}{c_{m,mes}} = \frac{1}{c_{m,mes}} \sqrt{\left(\frac{\partial c_{m,mes}}{\partial \ddot{A}m}\right)^2 s_{\ddot{A}m}^2 + \left(\frac{\partial c_{m,mes}}{\partial v_{\ddot{A}}}\right)^2 s_{v_{\ddot{A}}}^2 + \left(\frac{\partial c_{m,mes}}{\partial \ddot{A}t}\right)^2 s_{\ddot{A}t}^2} \quad (3.7)$$

Die Bestimmung der einzelnen Fehleranteile und ihr Beitrag zum gesamten relativen systematischen Fehler bzw. zum Schätzwert der gesamten relativen Standardabweichungen der gemessenen Partikelmasse bzw. Partikelmassenkonzentration wird in den folgenden Kapiteln durchgeführt.

3.3 Systematische Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen bei der Bestimmung der Partikelmasse

3.3.1 Systematische Fehler beim Partikeltransport zum Filter und bei der Partikelabscheidung im Filter

Bevor die Partikelmasse im Filter abgeschieden und entsprechend der Gleichung 3.2 vom Meßgerät bestimmt wird, kommt es im Transportrohr des Wärmeübertragers und wegen nicht vollständiger Abscheidung im Filter zu Partikelmassenverlusten. Die zu messende Partikelmasse Δm ist mit einem systematischen Fehler behaftet, dessen relative Größe zunächst bestimmt wird.

Der Aerosolstrom wird ohne Probenahmekopf mit Hilfe der ein Meter langen Aerosoltransportleitung (zylindrisches Stahlrohr) aus dem Testaerosolstrom entnommen und zum Filter im Wärmeübertrager geleitet (Abbildung 3.1 und 3.2). Beim Partikeltransport treten Partikelverluste durch Diffusion der Partikel zur Wand der rohrförmigen Transportleitung auf. Die Partikelverluste sind abhängig vom eingestellten Volumenstrom (Betriebseinstellung: 3 l/min). Die größten Verluste sind für den Fall des unbeheizten Rohres zu erwarten, weil bei einer höheren Rohrwandtemperatur die Thermophorese der Diffusion zur Wand entgegen wirkt. Die berechneten Partikelverluste nehmen stark mit abnehmenden Partikeldurchmessern zu, bleiben aber im Fall der in Experimenten verwendeten Testaerosole mit medianem Partikeldurchmesser von 0,31 μm (Kapitel 4.2) unter 0,5% [20].

Der Abscheidegrad des Filters gibt den relativen Anteil der im Filter zurückgehaltenen Partikel an. Er hat eine direkte Auswirkung auf die gemessene Partikelmasse. Für den

Abscheidegrad sind neben der Filteranströmgeschwindigkeit auch die Partikelgröße und Eigenschaften des Filtermediums verantwortlich [21]. Das im TEOM®-Meßgerät verwendete Filtermedium TX40 der Firma Pallflex Inc. besteht aus Borosilikatfasern, die zur Verminderung des Feuchteinflusses mit Teflon beschichtet sind. Aus den Herstellerangaben (Abbildung 3.4) kann der Filterabscheidegrad bei Aufgabe von inerten Partikeln einer für diese Arbeit relevanten Partikelgröße von $0,31 \mu\text{m}$ (Kapitel 4.2) abgeschätzt werden, wenn die Anströmgeschwindigkeit des Filters bekannt ist. Durch die Erhöhung der Temperatur im Wärmeübertrager von T_{Ac} auf T_{WT} (gemessen in der Strömung unmittelbar vor dem Filter) berechnet sich der Volumenstrom durch das Filter $V_0(T_{\text{WT}})$ unter des Gesetzes für ideale Gase zu:

$$V_0(T_{\text{WT}}) = \frac{T_{\text{WT}}}{T_{\text{Ac}}} V_0(T_{\text{Ac}}). \quad (3.8)$$

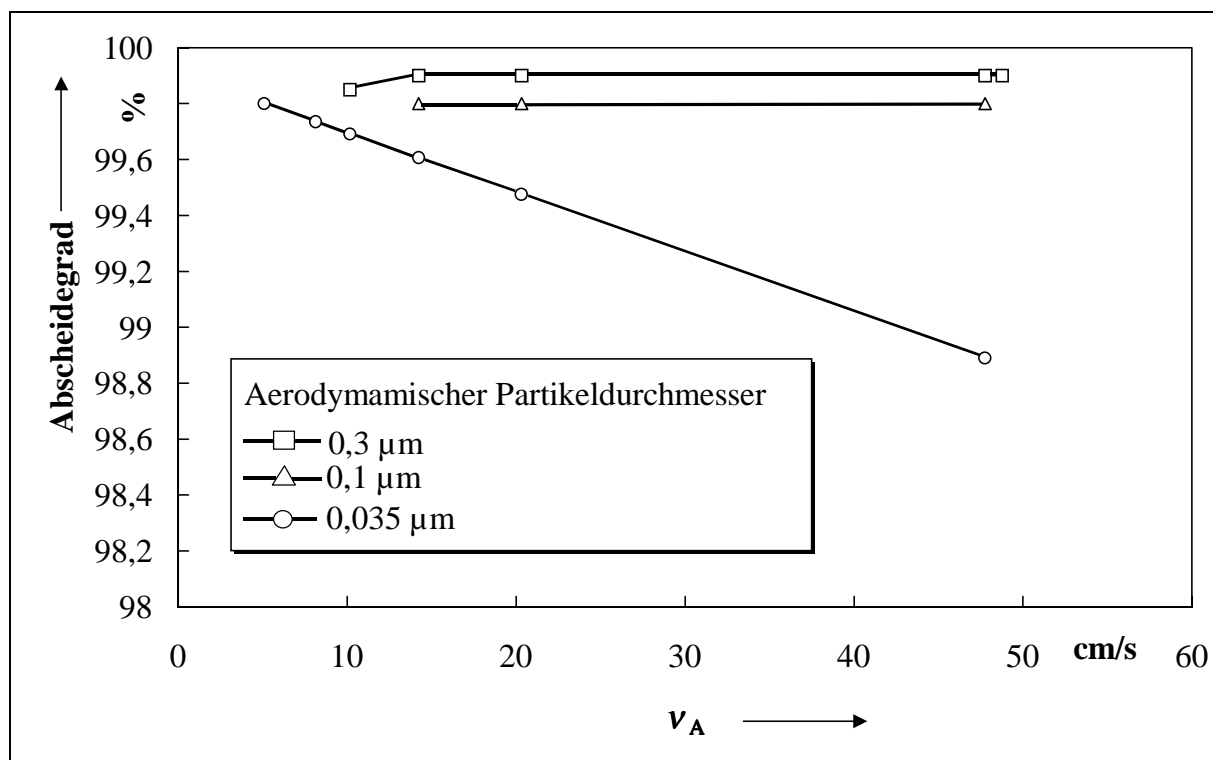


Abb. 3.4: Abscheidegrad der eingesetzten Filter in Abhängigkeit von der Anströmgeschwindigkeit nach Angaben der Firma Pallflex Inc. für das Filtermedium EMFAB TX40 (Herstellerangaben).

Die daraus ableitbare Anströmgeschwindigkeit v_A im TEOM®-Filter berechnet sich zu:

$$v_A = \frac{V_0(T_{\text{WT}})}{A_F}. \quad (3.9)$$

Bei einem in der Umgebungstemperatur von 23°C angesaugten Volumenstrom von 3 l/min beträgt sie nach einer Erhöhung der Wärmeübertragertemperatur auf 50°C $v_A = 0,42$ m/s. Aus der Abbildung 3.4 ergibt sich der Abscheidegrad von 99,9%. Die relativen Verluste durch Penetration und damit die relativen Verluste der abgeschiedenen Partikelmasse im Filter liegen demnach bei 0,1%. Partikeltransport und Partikelabscheidung sind voneinander unabhängige Vorgänge, daher beträgt der relative systematische Fehler durch Verluste beim Partikeltransport und Partikelabscheidung insgesamt -0,6%.

3.3.2 Systematische Fehler durch Nullpunktverhalten der Frequenz (Drift)

Die Bestimmung der im Filter abgeschiedenen Partikelmasse wird entsprechend der Gleichungen 3.4 und 3.6 durch die Anfangs- f_{m_0} und Endfrequenz $f_{m_0+\ddot{A}m}$ beeinflusst. Bei Aufgabe partikelfreier und auch partikelbeladener Luft (unabhängig von der Partikelmassenkonzentration) konstanter Temperatur und Feuchte ist eine systematische Änderung der Anfangsfrequenz $\ddot{A}f_{m_0}$ (Frequenzverschiebung) zu beobachten. Dieser, als Nullpunktdrift bezeichnete Effekt, ist auf Eigenschaften der Elektronik des TEOM®-Meßgerätes zurückzuführen. Im folgenden wird untersucht, welche Auswirkung die Drift auf die gemessene Partikelmasse $\ddot{A}m$ hat. Nach der Fehlerfortpflanzungsrechnung in der Gleichung 3.4 bestimmt sich der auf Frequenzeinfluss zurückzuführende relative systematische Fehler in der gemessenen Partikelmasse als partielle Ableitung der gemessenen Partikelmasse nach der Frequenz f_{m_0} , multipliziert mit dem absoluten Betrag der Frequenzdrift $\ddot{A}f_{m_0}$ bezogen auf den Betrag der im Filter abgeschiedenen Partikelmasse.

$$\frac{\ddot{A}(\ddot{A}m)_{\ddot{A}f_{m_0}}}{\ddot{A}m} = \frac{1}{\ddot{A}m} \left(\frac{\partial \ddot{A}m}{\partial f_{m_0}} \ddot{A}f_{m_0} \right) \quad (3.10)$$

Die Differentiation in obiger Gleichung ergibt für den Fehler den folgenden Ausdruck:

$$\frac{\ddot{A}(\ddot{A}m)_{\ddot{A}f_{m_0}}}{\ddot{A}m} = \frac{2 \frac{\ddot{A}f_{m_0}}{f_{m_0}}}{\left(\left(\frac{f_{m_0}}{f_{m_0+\ddot{A}m}} \right)^2 - 1 \right)}. \quad (3.11)$$

Die Frequenzverschiebung $\ddot{A}f_{m_0}$ ist unabhängig von der Partikelmassenkonzentration proportional zur Sammelzeit. Nach mehreren Versuchen mit Meßzeiten bis zu 700 Minuten

wurde die Frequenzänderungsgeschwindigkeit im Mittel zu $-4,46 \cdot 10^{-8}$ Hz/s ermittelt. Dieser fehlerhaften Frequenzänderung wird die gewünschte, auf Massenänderung im Filter zurückzuführende Frequenzänderung überlagert. Der in der Gleichung 3.11 ermittelte relative systematische Fehler in der gemessenen Partikelmasse ist im Gegensatz zur Frequenzverschiebung Δf_{m_0} von der Depositionsgeschwindigkeit der Partikel im Filter also nach Gleichung 3.3 von der aktuell gemessenen Partikelmassenkonzentration abhängig. Bei den im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Massenkonzentrationen des Testaerosols in Form von Partikeln bei Beladungsexperimenten (Kapitel 5.3.2) von mindestens $712 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kapitel 5.3.1.4) oder in Form von Gasen bei Abdampfungsexperimenten (Kapitel 5.3.2) von $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kapitel 5.3.2.2) ist der durch Frequenzdrift verursachte systematische Relativfehler der gemessenen Partikelmasse negativ und beträgt entsprechend maximal

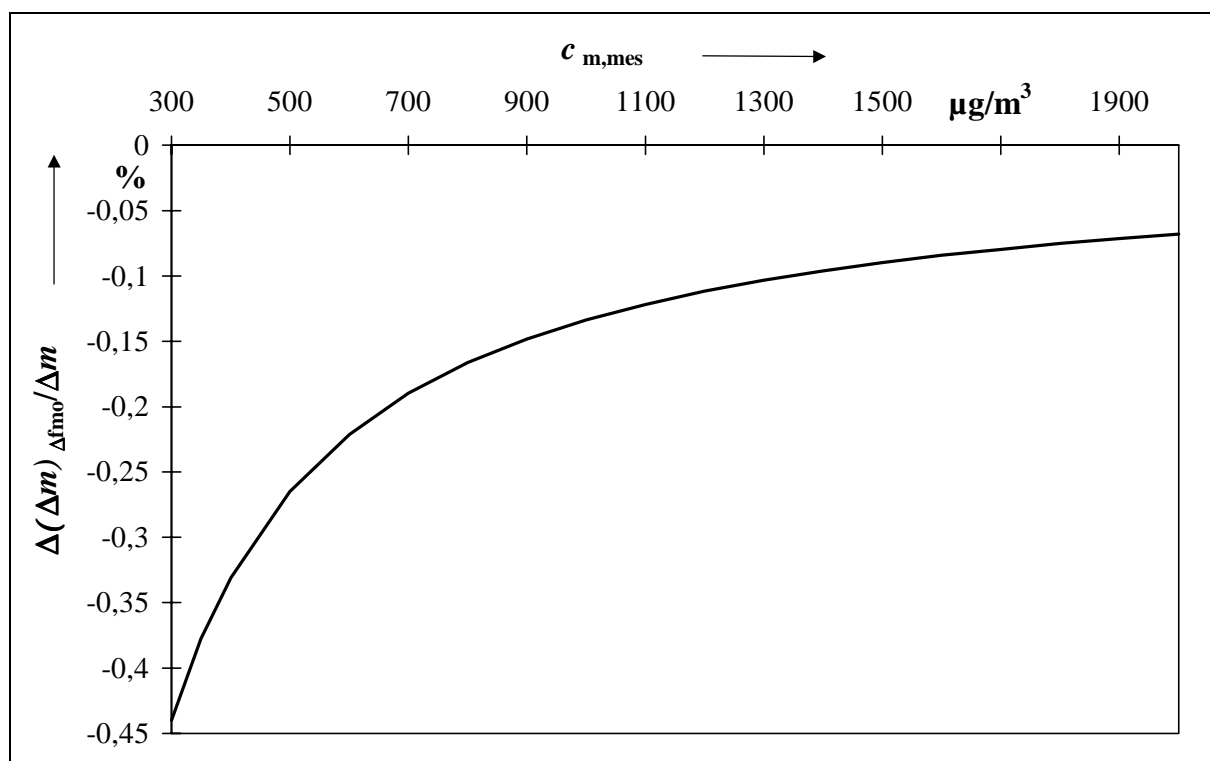


Abb. 3.5: Durch Frequenzdrift bedingte Abhängigkeit des relativen systematischen Fehlers der gemessenen Partikelmasse in Abhängigkeit von der gemessenen Partikelmassenkonzentration.

– 0,18% ($712 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oder – 0,44% ($330 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Abbildung 3.5).

Unter Berücksichtigung der Nullpunktdrift der Anfangsfrequenz f_{m_0} wurde bei der nach einer Filterbeladung gemessenen Endfrequenz $f_{m_0+\Delta m}$ keine zusätzliche systematische Änderung festgestellt. Der Einfluß zufälliger Fehler der Frequenz auf die gemessene Partikelmasse wird nach Berücksichtigung des Schätzwertes der Standardabweichung bei der Kalibrierung bestimmt.

3.3.3 Systematische Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen bei der Kalibrierung des TEOM®-Sensors

Der TEOM®-Sensor liefert eine zur Partikelmasse proportionale Frequenzverschiebung. Der Proportionalitätsfaktor (Kalibrierkonstante) wird durch Kalibrierung bestimmt. Durch die Wahl einer Kalibriermethode und durch den zufälligen Sorgfaltsgrad bei der Durchführung der Kalibrierung nimmt der Mensch Einfluß auf das Meßsystem und verursacht mögliche Fehler bei der Bestimmung der Kalibrierkonstante K_0 . Diese Fehler werden im folgenden abgeschätzt.

Der als Kalibrierung bezeichneter Vorgang wird im allgemeinen als Gesamtheit aller Maßnahmen zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem Ausgangssignal (hier: Frequenz) und der zu messenden Größe (hier: Masse) bezeichnet. Eine korrekte Kalibrierung wird im stationären Zustand nach Abschätzung des Einflusses der Drifterscheinungen auf den Kalibriervorgang durchgeführt. Sie ist immer bei Herstellung, Eignungsprüfung oder nach Eingriffen, die zu einer Änderung der Verfahrenskenngrößen führen können, erforderlich [22], [23]. Dies gilt auch für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchung der Probenahme mit Filtern von hygroskopischen und verdampfbaren Partikeln.

Die vom Gerätehersteller verwendete Methode der Kalibrierung des TEOM®-Sensors zeichnet sich durch ihre Einfachheit und problemlose Umsetzung aus, basiert aber auf einigen Annahmen, die zu Ungenauigkeiten führen können. Die im vorliegenden Kapitel vorgestellten Kalibriermethoden berücksichtigen z.B. durch mögliche Schwerpunktverschiebungen oder veränderte Strömungsverhältnisse verursachte Fehlerquellen.

3.3.3.1 Meßbedingungen und prinzipielle Vorgehensweise bei der Kalibrierung

Bei jeder Kalibrierung des Sensors war die Temperatur und der Druck der Umgebungsluft weitestgehend konstant. Die Wärmeübertragertemperatur des TEOM®-Meßgerätes wurde auf 50°C eingestellt. Während der Kalibrierung wurde fremdgas- und partikelfreie Laborluft (Kapitel 4.1) mit einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von weniger als 30% verwendet.

Da der Schwingstab des TEOM®-Meßgerätes ein ungedämpfter harmonischer Oszillator [17] ist, gilt zwischen der Schwingfrequenz f_{m_0} und der wirksamen Masse des Schwingstabes mit aufgesetzter Zusatzmasse (z.B. Filterpatrone) die Gleichung 3.1. Zwischen der Schwingfrequenz f_m und der Masse des Schwingstabes m ohne Zusatzmasse (Abbildung 3.6) gilt die Beziehung:

$$m = \frac{K_0}{f_m^2}. \quad (3.12)$$

Da die Masse des Schwingstabes ohne weiteres nicht ermittelt werden kann, wird die Konstante K_0 durch Wägung der aufgesetzten Zusatzmasse mit Hilfe folgender Gleichung ermittelt:

$$K_0 = \frac{m_0 - m}{\frac{1}{f_{m_0}^2} - \frac{1}{f_m^2}}. \quad (3.13)$$

Zur Kalibrierung des TEOM®-Sensors werden demnach bekannte Massen auf den Schwingstab des TEOM®-Meßgerätes aufgebracht und die Frequenzänderungen bestimmt. Für die statistische Absicherung der Kalibrierung werden mehrere Massen hintereinander aufgebracht und es kann der Mittelwert und der Schätzwert der Standardabweichung der Kalibrierkonstanten ermittelt bzw. die Linearität des Zusammenhangs zwischen $m_0 - m$ und

$\frac{1}{f_{m_0}^2} - \frac{1}{f_m^2}$ in Gleichung 3.13 überprüft werden. Die Steigung der sich aus dem linearen

Zusammenhang ergebenden Gerade ist gleich der Kalibrierkonstante K_0 . Zur Überprüfung der Linearität wurden während der Kalibrierung mehrere unterschiedliche Massen, zugehörige Frequenzen und der Korrelationskoeffizient bestimmt. Die Wahl des Betrages der aufzusetzenden Kalibriermassen richtet sich nach dem Wert der Drift. Die Vernachlässigbarkeit der Drift hängt vom Verhältnis der durch Drift während eines Kalibriervorgangs entstehenden Massefehlers (Frequenzverschiebung) zur Kalibriermasse. Daher sollte der Kalibriervorgang in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden. Beispielsweise entsteht während einer maximalen Dauer eines Kalibriervorgangs von fünf Minuten und unter Zugrundelegung einer Frequenzdrift von $-4,46 \cdot 10^{-8} \text{ Hz/s}$ (Kapitel 3.3.2) ein Massefehler von maximal $0,09 \mu\text{g}$, der bei Anwendung erheblich größerer Kalibriermassen vernachlässigt werden kann.

3.3.3.2 Methoden zur Kalibrierung des TEOM®-Sensors

Bei den drei im folgenden vorgestellten Kalibriermethoden des TEOM®-Sensors werden Kalibriermassen verwendet, die auf unterschiedliche Art und Weise bestimmt bzw. aufgegeben werden. Für die Durchführung der ersten Kalibriermethode standen zwei TEOM®-Meßgeräte (TEOM®-1-Meßgerät und TEOM®-2-Meßgerät) zur Verfügung. Bei der

Durchführung der zweiten Kalibriermethode wurde nur das TEOM®-2-Meßgerät und bei der Durchführung der dritten Kalibriermethode nur das TEOM®-1-Meßgerät verwendet.

Kalibrierung durch Aufgabe von Filterpatronen mit unterschiedlichen Massen auf den Schwingstab des TEOM®-Meßgerätes (Methode 1)

Die Kalibriermethode, die auch vom Hersteller des Meßgerätes verwendet und empfohlen wird, kann schnell und mit Hilfe von einfachen Mitteln durchgeführt werden. Sie besteht darin Filterpatronen mit zuvor bestimmten Massen (m_0 - m) auf den Schwingstab aufzusetzen und die Schwingfrequenzen des Schwingensystems vor (f_m) und nach dem Aufsetzen (f_{m_0}) der Patronen zu bestimmen (Abbildung 3.6). Die Kalibrierkonstante wird dann mit Hilfe der Gleichung 3.13 bestimmt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Kalibrierkonstanten

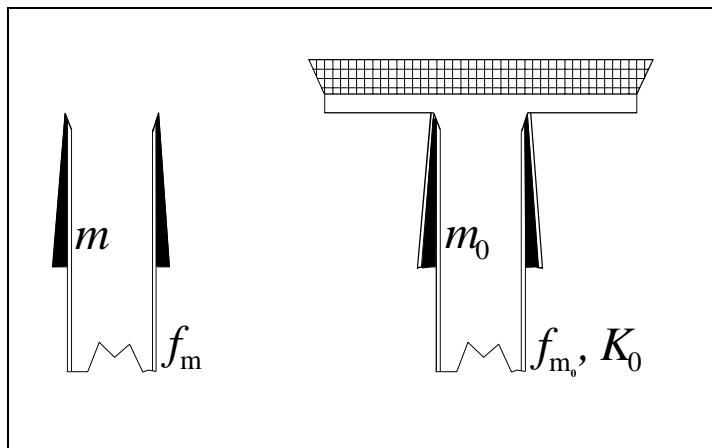


Abb. 3.6: Kalibriermethode 1: Schwingstabspitze ohne und mit aufgesetzter Filterpatrone.

wurden im Rahmen des vorliegenden Experimentes die Kalibrierungen fünf mal wiederholt. Dabei wurden Mittelwerte der Kalibrierkonstanten und die zugehörigen Schätzwerte der relativen Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten des TEOM®-1- und des TEOM®-2-Meßgerätes ermittelt (Tabelle 3.3). Sie betragen

entsprechend 0,4% und 0,08%. Die unterschiedlichen Schätzwerte der relativen Standardabweichungen können nicht auf die Drift der Frequenz der Meßgeräte zurückgeführt werden, weil die verwendeten Filterpatronen Massen von ca. 80 mg haben und damit so groß sind, daß der während eines fünf Minuten andauernden Kalibriervorgangs durch Frequenzdrift entstehende Massefehler von maximal 0,09 µg (Kapitel 3.3.3.1) vernachlässigbar ist. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Schätzwerte der relativen Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten vorwiegend auf die Verlängerung bzw. auf die Verkürzung der wirksamen Länge des gesamten Schwingensystems durch ungleichmäßiges Aufsetzen der Filterpatronen zurückzuführen sind, weil die relative Änderung dieser Länge von beispielsweise 1,6% einen relativen Fehler der Kalibrierkonstante von 5% ergibt [24], [25]. Es wurde daher experimentell zusätzlich untersucht, welchen Einfluß der Filterwechsel auf die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Kalibrierkonstanten hat. Dazu wurden von zwei

Anwendern (X und Y) jeweils fünf Kalibrierungen des TEOM®-2-Meßgerätes durchgeführt. Dabei wurde nur der Anwender X angewiesen, die Filterpatronen sehr gleichmäßig aufzusetzen. In Tabelle 3.1 sind die Schätzwerte der relativen Standardabweichungen der

Kalibrierkonstanten $\frac{s_{K_0}}{K_0}$ und der entsprechenden Frequenzen vor $\frac{s_{f_m}}{f_m}$ und nach $\frac{s_{f_{m_0}}}{f_{m_0}}$ der

Aufgabe der Filterpatronen angegeben. Für den Anwender X ergibt sich ein Schätzwert der relativen Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten von weniger als 0,08% und für den Anwender Y von ca. 0,2%. Die unerwünschten Effekte, wie z. B. Rauschen, verfälschen damit neben Ungenauigkeiten beim Aufsetzen einer Filterpatrone auf den Schwingstab eine Kalibrierkonstante um maximal 0,08%. Der Schätzwert der relativen Standardabweichung der Kalibrierkonstanten für den Anwender Y ist also überwiegend auf die Ungenauigkeiten beim Aufsetzen der Filterpatrone zurückzuführen.

	$\frac{s_{f_m}}{f_m} / \%$	$\frac{s_{f_{m_0}}}{f_{m_0}} / \%$	$\frac{s_{K_0}}{K_0} / \%$
Anwender X	$\pm 1,23 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,0174$	$\pm 0,08$
Anwender Y	$\pm 3,21 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,048$	$\pm 0,2$

Tab. 3.1: Schätzwerte der relativen Standardabweichungen der gemessenen Frequenzen und der dazugehörigen Kalibrierkonstanten aus mehreren Kalibrierungen.

Kalibrierung durch Aufgabe verschiedener Massen auf eine Filterpatrone (Methode 2)

Um Ungenauigkeiten beim Aufsetzen der Filterpatronen auf den Schwingstab in der Kalibriermethode 1 durch undefinierte Schwerpunktverschiebung zu minimieren, wurden die Kalibrierbedingungen mehr dem tatsächlichen Meßvorgang angepaßt. Ohne Wechsel der Filterpatronen wurden während des Kalibriervorgangs vier Gewichte nacheinander auf die Filterfläche aufgebracht (Abbildung 3.7). Als Gewichte dienten flache, runde Papierstückchen, die zuvor gewogen wurden. Bei einer Kalibrierdauer von einer Minute ist die Masse der Papierstückchen (Tabelle 3.2) erheblich größer als die durch Drift verursachten Massefehler, der in diesem Experiment $0,003 \mu\text{g}$ betrug (Kapitel 3.3.2), (Gleichung 3.2) und daher vernachlässigt wurde. Die geometrische Form des Schwingstabes und der Filterpatrone lassen die Annahme zu, daß sich der Massenschwerpunkt des gesamten Schwingensystems, bestehend aus dem Schwingstab und der Filterpatrone, in der Nähe der Filteroberfläche be-

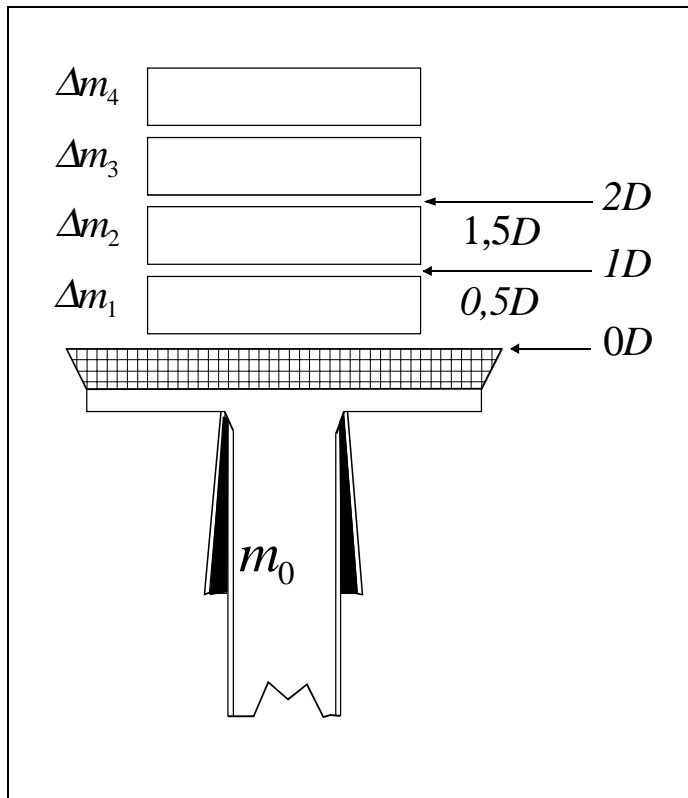


Abb. 3.7: Kalibriermethode 2: Lage der Massenschwerpunkte gleicher Papierstückchen in Abhängigkeit von deren Anzahl.

systems definiert nach oben verschoben, was eine entsprechende Änderung der Kalibrierkonstanten des gesamten Schwingensystems verursacht. Dabei wurde angenommen, daß die Dicke D der Papierstückchen konstant ist. Der Einfluß der sich voneinander geringfügig unterscheidenden Massen (Δm_k) der jeweiligen Papierstückchen auf die Verschiebung des Schwerpunktes (jeweils um δ_k) (Tabelle 3.2) wird durch Aufstellung der Momentengleichgewichte berücksichtigt.

Aufgrund der Schwerpunktverschiebung ändern sich die Kalibrierkonstanten des Schwingensystems bei Aufgabe jedes zusätzlichen Papierstückchens. Sie werden in der folgenden Gleichung mit $K_{0,k}$ bezeichnet.

$$K_{0,k} = \frac{\sum_{k=1}^n (\Delta m_k)}{\left(f_{m_0 + \sum_{k=1}^n (\Delta m_k)} \right)^{-2} - (f_{m_0})^{-2}}. \quad (3.14)$$

Die Kalibrierkonstante $K_{0,0}$ eines in der Filterebene belasteten Schwingensystems kann nicht aus den Meßwerten sondern näherungsweise durch eine Regressionsanalyse bestimmt werden. Dabei wird angenommen, daß der Zusammenhang zwischen den jeweiligen

findet. Die Kalibrierkonstante K_0 des Schwingensystems, die von der Lage des Massenschwerpunktes des gesamten Schwingensystems abhängig ist, wird durch die Beladung des Filters mit Partikeln kaum verändert. Doch die Beladung des Filters mit genau definierten Partikelmassen war nicht möglich. Durch sukzessives Aufbringen vorgewogener Papierstückchen (k -Zählindex für Papierstückchen) der Dicke D mit einer Schwerpunktlage jeweils bei $S_L = k/2D$ über der Filteroberfläche ($S_L = 0D$ für $k=0$) (Abbildung 3.7) wird die Lage des Massenschwerpunktes des Schwing-

Schwerpunktlagen und den entsprechenden Kalibrierkonstanten, der sich aus der sukzessiven Aufgabe der Papierstückchen ergab, linear ist. Es werden zunächst entsprechend den Gleichungen 3.15 und 3.16 die Regressionsgeraden mit $(K_0(k \cdot D/2))$ und ohne $(K_0(k \cdot D/2 + \delta_k))$ Berücksichtigung der korrigierten Abstände der Massenschwerpunkte der jeweiligen Papierstückchen von der Filterebene ermittelt.

$$K_0(k \cdot D/2) = B \cdot \left(\frac{k}{2} \cdot D\right) + A \quad (3.15)$$

$$K_0(k \cdot D/2 + \delta_k) = B_\delta \cdot \left(\frac{k}{2} \cdot D + \delta_k\right) + A_\delta \quad (3.16)$$

Der angenäherte Wert der Kalibrierkonstante in der Filterebene $K_0(0)$ ($S_L=0D$) ergibt sich dann nach der Bestimmung der Steigung A bzw. A_δ und des Achsenabschnittes B der bzw. B_δ und beträgt $12061,2 \text{ g/s}^2$ ohne und $12062,1 \text{ g/s}^2$ mit Korrektur der Abstände der Massenschwerpunkte der Papierstückchen von der Filterebene. In beiden Fällen ist der Korrelationskoeffizient r annähernd 1 und der Schätzwert der relativen Standardabweichung der durch die Regressionsgeraden $K_0(k D/2)$ bzw. $K_0(k D/2+\delta_k)$ und der durch das Experiment

k	$f_{m_0 + \sum_{k=0}^n(\Delta m_k)}$ s^{-1}	Δm_k μg	$k D/2$ -	$k D/2 + \delta_k$ -	$K_{0,k}$ g s^{-2}	$K_0(k D/2)$ g s^{-2}	$K_0(k D/2 + \delta_k)$ g s^{-2}
0	254,61658	0	0 D	0 D	-	12 061,2	12 061,2
1	252,18038	3,597	0,5 D	0,5 D	12 011,4	12 009,1	12 009,4
2	249,80456	3,577	1 D	0,9986 D	11 956,8	11 957,0	11 956,7
3	247,51928	3,502	1,5 D	1,4911 D	11 898,4	11 904,8	11 904,8
4	245,31921	3,450	2 D	1,9817 D	11 857,2	11 857,8	11 853,0
					A/gs^{-2}	12 061,2	12 062,1
					r	0,99754	0,99771
					$\frac{s_{K_0}}{K_0} / \%$	$\pm 0,04$	$\pm 0,039$

Tab.: 3.2: Die Meßfrequenzwerte des Schwingsystems $f_{m_0 + \sum_{k=0}^n(\Delta m_k)}$ und die dazugehörigen Kalibrierkonstanten $K_{0,k}$ mit entsprechenden Regressionswerten für jede Schwerpunktlage ohne ($K_0(k D/2)$) und mit ($K_0(k D/2 + \delta_k)$) Berücksichtigung der korrigierten Abstände der Massenschwerpunkte der Papierstückchen von der Filterebene.

ermittelten Kalibrierkonstanten ($K_{0,k}$) liegt $\frac{s_{K_0}}{K_0} = \pm 0,04\%$. Tabelle 3.2 stellt die Meßergebnisse und Regressionsanalysedaten einer Kalibrierung dar. Die Kalibrierkonstante für die Filterebene kann damit mit Hilfe der vorgestellten Kalibriervorgangs aus der Regressionsgleichung 3.15 und der zugehörigen Regressionsgeraden (Abbildung 3.8) mit hoher Zuverlässigkeit bestimmt werden. Die Ursachen für Abweichungen von idealen Regressionswerten (Korrelationskoeffizient $r=1$, $\frac{s_{K_0}}{K_0} = 0\%$) sind hauptsächlich auf die geringfügigen Toleranzwerte der Abmaße der Papierlagen und die Ungenauigkeit während des Meßvorgangs (z. B. Aufgabe der Papierstückchen) zurückzuführen.

Auch mehrfache Wiederholungen der hier beschriebenen Kalibriermethode liefern annähernd

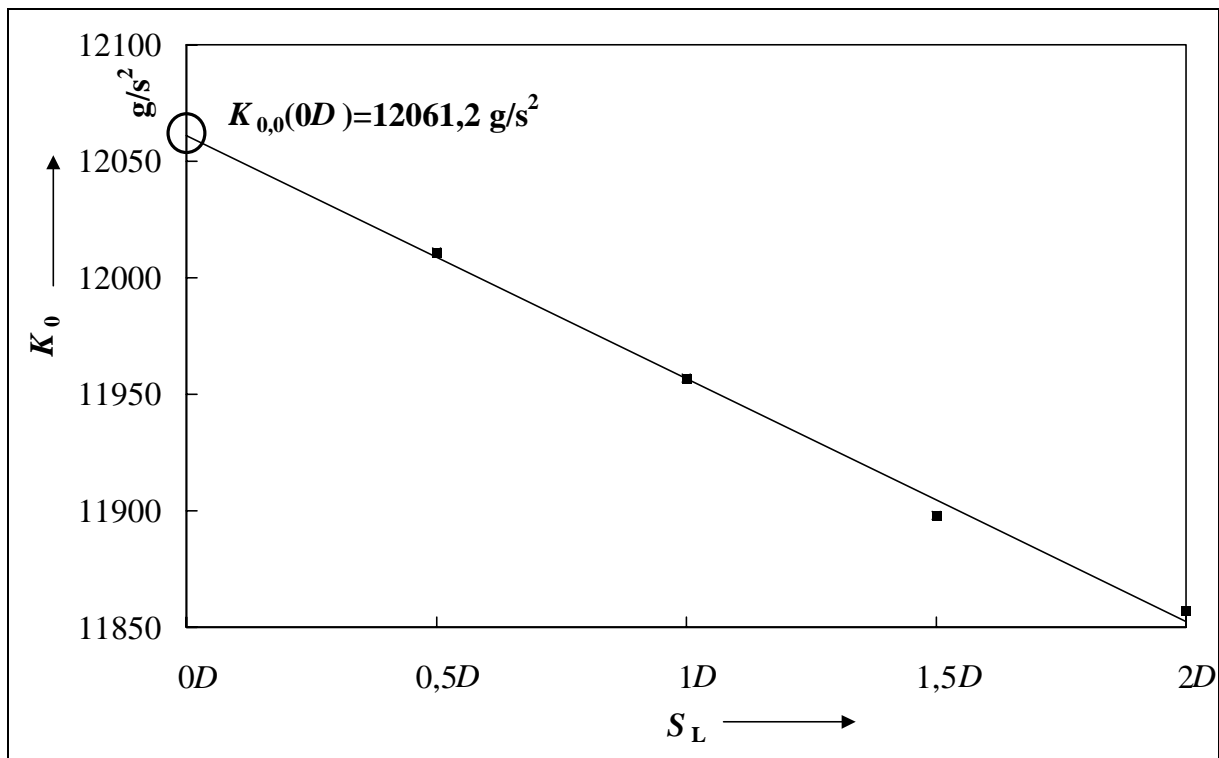


Abb. 3.8: Ermittlung der Kalibrierkonstanten K_0 in der Filterebene ($k=0$) mit Hilfe der Regressionsgleichung ohne Berücksichtigung der Massenunterschiede der Papierstückchen.

gleiche Kalibrierkonstanten mit einem Mittelwert von 12054 g/s^2 und einem Schätzwert der relativen Standardabweichung von $0,08\%$ (Tabelle 3.3).

Kalibrierung durch Aufgabe einer wäßrigen Kochsalzlösung (Methode 3)

Beide zuvor beschriebenen Kalibriermethoden haben den Nachteil, daß im Gegensatz zum Meßvorgang die Kalibrierkonstante K_0 nicht direkt durch die Belastung in der Filterebene des Schwingsystems ermittelt wird. Die folgende Kalibriermethode erfüllt die Bedingung, den

Schwinger in der Filterebene zu belasten. Dies wird durch die Aufgabe einer wäßrigen Kochsalzlösung auf die Filteroberfläche verwirklicht. Damit das Filter mit der Flüssigkeit vollständig benetzt wird und sich die Kochsalzkristalle im Filter und nicht auf der Filteroberfläche ausbilden, wurde der wäßrigen Kochsalzlösung eine leicht verdampfbare Flüssigkeit mit kleiner Oberflächenspannung, hier Propanol, beigemischt. Es wurde eine größere Menge Kochsalzlösung mit vordefiniertem Mischungsverhältnis hergestellt. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde dann mit Hilfe einer präzisen Mikroliterspritze auf die Filteroberfläche des Filters aufgebracht. Nachdem das Wasser verdampft war, verblieb im Filter eine kleine Kochsalzmenge.

Die nach einem vollständig abgeschlossenen Abdampfungsvorgang des Wassers und des Propanols im Filter verbleibende Kochsalzmasse wurde durch das aufgegebene Volumen bestimmt. Sie wurde demnach nicht gewogen, sondern rechnerisch nach Herstellung eines Mischungsverhältnisses der zuvor gewogenen Substanzen (Propanol und Salz) ermittelt. Um die Lösung mit genau definiertem Massenverhältnis herzustellen, wurden reine Lösungskomponenten gewählt. Das Salz wurde vor der Verwendung getrocknet. Bei der Bestimmung der Massen der drei Komponenten können bei der Wägung Meßfehler ähnlich, wie bei der Bestimmung der Kalibriermassen der zuvor beschriebenen Kalibrierexperimente auftreten. Durch die Verwendung größerer Mengen wurde der Fehler bei der Massenbestimmung der Komponenten klein gehalten. Der Vergleich zwischen dem berechneten und dem mit Hilfe einer Einrichtung zur Bestimmung von Gas- und Flüssigkeitsdichten ermittelten Dichtebetrag der Dreikomponentenlösung ergab einen nur unwesentlichen Unterschied. Mit Hilfe der Mikroliterspritze wurde eine definierte Volumenteilmenge der Lösung auf die Filteroberfläche aufgebracht.

Aufgrund einer relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit im Filter kommt es bei der Aufgabe der beschriebenen Lösung auf die Filteroberfläche zu einer Bildung von kleinen Flüssigkeitsblasen, die schnell platzen, was zu Massenverlusten am Filter führt. Außerdem kann es zur Kontamination des Schwingstabes mit Salz kommen, was im Hinblick darauf, daß Kochsalz hygroskopisch ist (Kapitel 2 und Kapitel 5), eine Abhängigkeit des Sensors von der relativen Feuchte der Umgebungsluft hervorrufen kann. Daher wurde der Volumenstrom nach der Beladung abgestellt, so daß gewährleistet werden konnte, daß keine Massenverluste entstehen. Da jedoch eine Kalibriermethode unter den normalen Betriebsbedingungen durchzuführen ist, wurde der Betriebsvolumenstrom (3 l/min) nach Abdampfung der Flüssigkeit wieder hergestellt. Für die erfolgreiche Durchführung der Kalibrierung wurden folgende Anforderungen erfüllt:

1. Die angezeigte Gesamtmasse (und damit die angezeigte Frequenz) muß nach Abstellung und Wiederherstellung des Volumenstroms den ursprünglichen Wert wieder erreichen.
2. Es muß eine vollständige Abdampfung von Propanol und Wasser von dem beladenen Filter durch entsprechende Wartezeit und eine Wärmeübertragertemperatur von 50°C gewährleistet sein.
3. Es dürfen während des Kalibrierexperimentes keine sonstigen Massenänderung der auf das Filter aufgebrauchten Salzmenge stattfinden

Im folgenden wird die Erfüllung der aufgestellten Anforderungen experimentell nachgewiesen. Dies erfolgt durch eine Überprüfung der Gesamtmasse im Filter bei jeder Phase eines Kalibriervorgangs. Während des Experimentes wurden die Beträge der Gesamtmassen (Δm) direkt mit Hilfe der vom Hersteller (Kalibriermethode 1) ermittelten Kalibrierkonstanten aus den zugehörigen gemessenen Frequenzen berechnet und angezeigt. Um festzustellen, ob durch die Reduktion des Volumenstroms von 3 l/min auf 0 l/min und nach seiner Wiederherstellung die Gesamtmassenanzeige den zuvor angezeigten Wert erreicht, wird eine ungebrauchte Filterpatrone eingesetzt und der Volumenstrom gereinigter Luft verstellt. Die Gesamtmassenanzeige erreicht bei der Umstellung des Volumenstroms auf 0 l/min einen Wert von 25 μg . Nach Wiederherstellung des Betriebsvolumenstromes (3 l/min) wurde der ursprünglich angezeigte Wert 0 μg (ohne ein Offset von 25 μg) wieder erreicht. Für das hier vorgestellte Experiment wurde eine Salzmasse von 827 μg ($\pm 66 \mu\text{g}$ ($\pm 0,8\%$)) verwendet. Abbildung 3.9 stellt die angezeigte Gesamtmassenwerte während des gesamten Kalibriervorgangs dar. Zunächst wurde der Volumenstrom von 3 l/min auf 0 l/min reduziert (A-Bereich). Danach wurde die Salzlösung auf das Filter aufgebracht. Nach vollständig abgeschlossenem Abdampfungsvorgang wurde der Betriebsvolumenstrom wieder hergestellt (B-Bereich). Eine Vergrößerung des B-Bereichs ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Reduktion des Volumenstroms bewirkt erwartungsgemäß ein Massenoffset von 25 μg . Es ist deutlich erkennbar, wann der Verdampfungsvorgang abgeschlossen ist. Die Wiederherstellung des Betriebsvolumenstromes von 3 l/min erfolgt erst nach Ablauf von ca. 20 Minuten nach der Aufgabe der Lösung auf die Filteroberfläche (Kontrollzeit). Nach wiederhergestelltem Betriebsvolumenstrom wird der Massenoffset von 25 μg wieder vollständig abgebaut (Abbildung 3.10) und es wird ein konstanter Gesamtmassenwert von 840 μg erreicht. Die Berücksichtigung des Massefehlers von 8,1 μg durch Drift während einer

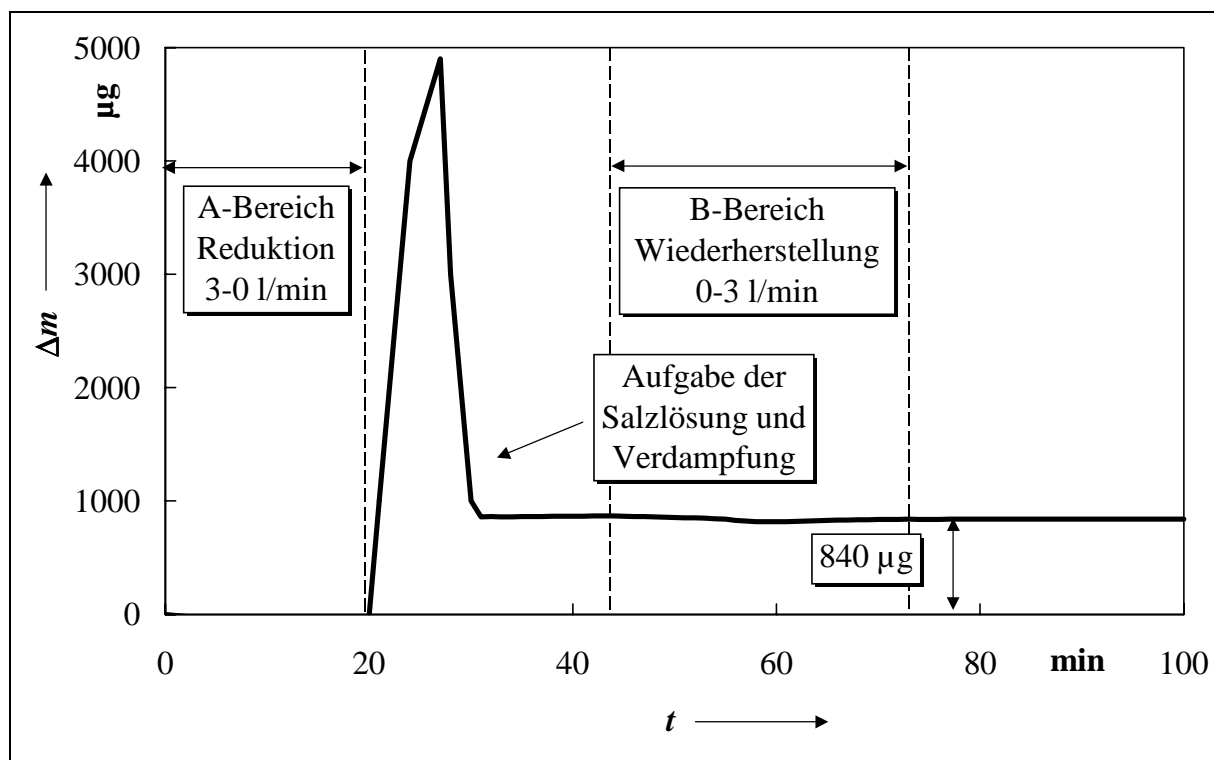


Abb. 3.9: Zeitlicher Verlauf der angezeigten Gesamtmasse (Δm) während des gesamten Kalibriervorgangs.

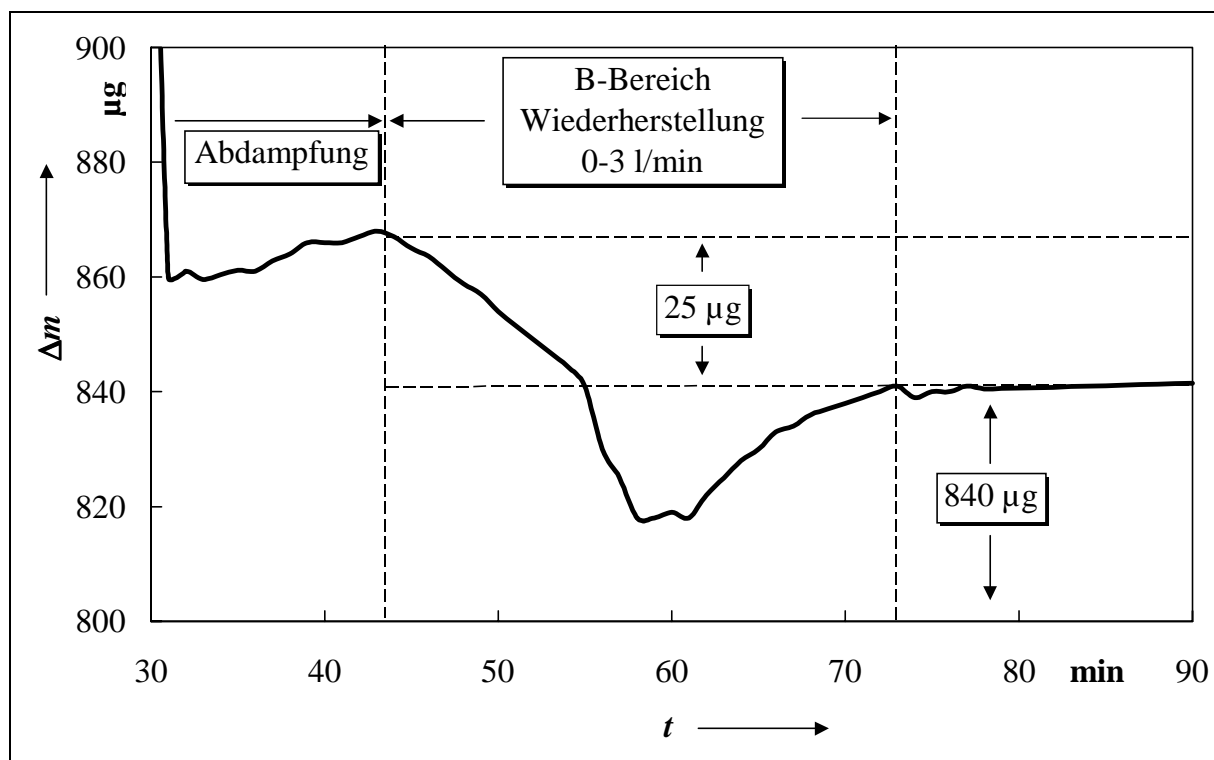


Abb. 3.10: Zeitlicher Verlauf der angezeigten Gesamtmasse (Δm) nach dem Abdampfungs-vorgang und nach der Wiederherstellung des Betriebsvolumenstromes (vergrößerter B-Bereich).

90 minutigen Kalibrierung (Kapitel 3.3.2), (Gleichung 3.2) ergibt schließlich einen gemessenen Wert der im Filter aufgetragenen Salzmasse von 848,1 μg . Da dieser Massenwert

in guter Näherung mit dem in der Lösung bestimmten Wert der Salzmasse ($827 \mu\text{g} \pm 66 \mu\text{g}$) übereinstimmt, gelten die aufgestellten Anforderungen als erfüllt.

Im Rahmen eines Kalibrierexperimentes wurde die Salzlösung auf die Filteroberfläche des selben Filters viermal aufgebracht. Die Einzelwerte der errechneten Salzmassen (Δm) wurden in Abhängigkeit von der Funktion $\frac{1}{f_{m_0+\Delta m}^2} - \frac{1}{f_{m_0}^2}$ aus Gleichung 3.2 aufgetragen (Abbildung 3.11). Die in Abbildung 3.11 dargestellte Regressionsgerade entspricht der folgenden Gleichung:

$$\Delta m = 13295 \text{ g/s}^2 \cdot \left(\frac{1}{f_{m_0+\Delta m}^2} - \frac{1}{f_{m_0}^2} \right) - 25,697 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (3.17)$$

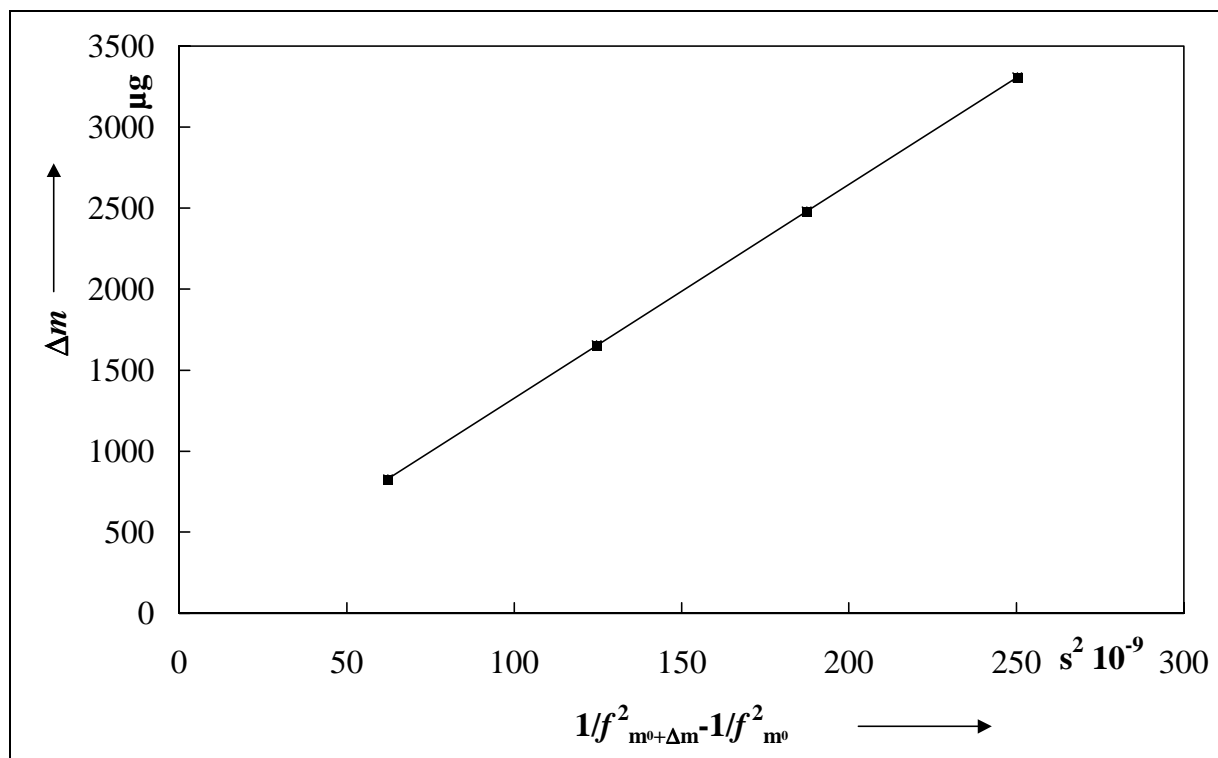


Abb. 3.11: Die mit Hilfe der Kalibriermethode 3 ermittelte Kalibriergerade mit K_0 als Steigung der Geraden.

Die Steigung dieser Regressionsgerade entspricht der Kalibrierkonstante des Gerätes. Dieser Kalibriervorgang wurde mehrmals wiederholt und anschließend wurde ein Mittelwert aus den Kalibrierwiederholungen ermittelten Kalibrierkonstanten von 13295 g/s^2 ermittelt. Der Korrelationskoeffizient r ist immer größer als 0,999. Der Schätzwert der relativen Standardabweichung der Kalibrierkonstanten in vier Kalibrierexperimenten liegt unter $\pm 0,13\%$.

3.3.3.3 Vergleich der verschiedenen Kalibriermethoden und der Kalibrierergebnisse

Die Kalibrierergebnisse der drei vorgestellten Kalibriermethoden sind in Tabelle 3.3 darge-

Methode 1		Methode 2		Methode 3			
TEOM® 1		TEOM® 2		TEOM® 2		TEOM® 1	
$\langle K_0 \rangle$ g s^{-2}	$\frac{s_{K_0}}{K_0}$ %	$\langle K_0 \rangle$ g s^{-2}	$\frac{s_{K_0}}{K_0}$ %	$\langle K_0 \rangle$ g s^{-2}	$\frac{s_{K_0}}{K_0}$ %	$\langle K_0 \rangle$ g s^{-2}	$\frac{s_{K_0}}{K_0}$ %
13428	±0,4	12259	±0,08	12052	±0,08	13295	±0,13

Tab. 3.3: Kalibrierergebnisse von drei Kalibriermethoden

stellt. $\langle K_0 \rangle$ ist der Mittelwert der Kalibrierkonstanten aus den Kalibrierwiederholungen. Die mit den Kalibriermethoden 2 und 3 ermittelten Kalibrierkonstanten sind kleiner als die mit Hilfe der ersten Methode ermittelten. Dies ist auf eine bei der ersten Methode unberücksichtigte Verschiebung des Schwerpunktes beim Aufsetzen der Filterpatrone auf den Schwingstab zurückzuführen. Die Differenzen zwischen den Mittelwerten der Kalibrierkonstanten der Methode 1 und der Methode 2 bzw. der Methode 3 sind dennoch geringfügig. Der maximale systematische Fehler beträgt 1,7%. Die nach Herstellermethode ermittelte Kalibrierkonstante wird demnach maximal mit einem systematischen Relativfehler $\frac{\ddot{A}K_0}{K_0}$ von 1,7% zu hoch gemessen. Die Auswirkung dieses systematischen Fehlers auf die gemessene Partikelmasse wird mit Hilfe der Gleichung 3.18 bestimmt. Es gilt:

$$\frac{\ddot{A}(\ddot{A}m)_{\ddot{A}K_0}}{\ddot{A}m} = \frac{1}{\ddot{A}m} \frac{\partial \ddot{A}m}{\partial K_0} \ddot{A}K_0 = \frac{\ddot{A}K_0}{K_0} \quad (3.18)$$

Danach gilt der relative systematische durch die Kalibrierung verursachte Fehler von 1,7% auch für die gemessene Partikelmasse.

Im Hinblick auf diesen unwesentlichen Unterschied bei der Bestimmung der Kalibrierkonstanten ist die Anwendbarkeit der anwenderfreundlicheren, bisher vom Hersteller eingesetzten Kalibriermethode weiterhin gerechtfertigt. Im Falle einer Forderung nach hoher Kalibrier Genauigkeit ist die Methode 2, die die Schwerpunktverschiebung berücksichtigt oder die Methode 3, die eine vernachlässigbare Schwerpunktverschiebung verursacht, der ersten Methode vorzuziehen. In der Tabelle 3.3 ist ebenfalls ein Maß für den Schätzwert der relativen Standardabweichung der Konstanten aus den Kalibrierwiederholungen $\frac{s_{K_0}}{K_0}$ angegeben. Bei der Anwendung der ersten Kalibriermethode und unter Voraussetzung sorgfältiger

Durchführung dieser Kalibrierung ergibt sich ein Schätzwert der relativen Standardabweichung der Kalibrierkonstante $\frac{s_{K_0}}{K_0}$ von $\pm 0,08\%$. Auch diese Abweichung beeinflusst die gemessene Partikelmasse und wird zusammen mit Einflüssen durch die Frequenzmessung im folgenden Kapitel bestimmt.

Des Weiteren wurden mit Hilfe der vom Hersteller empfohlenen Kalibriermethode abschließend alle in weiteren Experimenten verwendeten TEOM®-Meßgeräte bei jeweils konstanten Temperaturen von 23°C und von 50°C und jeweils bei konstanten relativen Feuchten von 5% und von 90% kalibriert. Die vom Hersteller angegebenen Werte für Kalibrierkonstanten wurden bestätigt. Eine Abhängigkeit der ermittelten Kalibrierkonstanten von Temperatur bzw. relativer Feuchte wurde nicht festgestellt.

3.3.4 Abschätzung des gesamten relativen systematischen Fehlers und des Schätzwertes der gesamten relativen Standardabweichungen

Der systematische relative Fehler der gemessenen Partikelmasse $\frac{\ddot{A}(\ddot{A}m)}{\ddot{A}m}$ ist auf die Verluste durch Partikeltransport zum Filter und Partikelabscheidung im Filter ($-0,6\%$), auf die Nullpunktdrift über die Frequenz f_{m_0} ($-0,44\%$) und auf den systematischen Fehler bei der Durchführung der ersten Kalibriermethode ($1,7\%$) zurückzuführen. Er beträgt entsprechend der Gleichung 3.4 nach Addition der einzelnen Fehlerbeiträge insgesamt $0,66\%$.

Der Schätzwert der relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelmasse $\frac{s_{\ddot{A}m}}{\ddot{A}m}$ ist auf Ungenauigkeiten bei der Frequenzmessung und beim Aufsetzen der Filterpatrone zurückzuführen. An die Meßgenauigkeit der Frequenz sind durch die on-line Meßfähigkeit geringer Partikelmassenkonzentrationen in der Außenluft hohe Anforderungen gestellt. Die Genauigkeit der gemessenen Frequenz unabhängig von der Beladung beträgt bei den verwendeten TEOM®-Meßgeräten $s_{f_{m_0}} = s_{f_{m_0+\ddot{A}m}} = \pm 10^{-5}$ Hz (Herstellerangabe). Die relativen Beträge dieser Schätzwerte der Standardabweichungen sind von der im Filter gesammelten Partikelmasse und der Anfangsfrequenz abhängig. Um trotz hoher Meßgenauigkeit der Frequenz geringe Schätzwerte der relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelmasse zu erhalten, werden bei geringen Partikelmassenkonzentrationen in der Außenluft lange Sammelzeiten eingesetzt. Um die durch Frequenzmessungen entstehenden Fehler zu verringern, wurden in der vorliegenden Arbeit bei kurzen Sammelzeiten hohe

Massenkonzentrationen des Testaerosols verwendet. Die Berechnung der Gleichung 3.6 führt auf den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{s_{\bar{\Delta}m}}{\bar{\Delta}m} &= \frac{1}{K_0 \left(\frac{1}{f_{m_0+\bar{\Delta}m}^2} - \frac{1}{f_{m_0}^2} \right)} \sqrt{\left(\frac{2K_0}{f_{m_0}^3} \right)^2 s_{f_{m_0}}^2 + \left(\frac{2K_0}{f_{m_0+\bar{\Delta}m}^3} \right)^2 s_{f_{m_0+\bar{\Delta}m}}^2 + \left(\frac{1}{f_{m_0+\bar{\Delta}m}^2} - \frac{1}{f_{m_0}^2} \right)^2 s_{K_0}^2} \\ &= \sqrt{\frac{\left(\frac{s_{f_{m_0}}}{f_{m_0}} \right)^2 \frac{4}{f_{m_0}^4} + \left(\frac{s_{f_{m_0+\bar{\Delta}m}}}{f_{m_0+\bar{\Delta}m}} \right)^2 \frac{4}{f_{m_0+\bar{\Delta}m}^4} + \left(\frac{s_{K_0}}{K_0} \right)^2}{\left(\frac{1}{f_{m_0+\bar{\Delta}m}^2} - \frac{1}{f_{m_0}^2} \right)^2}} \end{aligned} \quad (3.19)$$

In der Abbildung 3.12 wurde der Betrag des Schätzwertes der gesamten relativen Standardabweichungen der gemessenen Partikelmasse $\frac{s_{\bar{\Delta}m}}{\bar{\Delta}m}$ in Abhängigkeit von der im Filter abgeschiedenen Partikelmasse dargestellt. Dabei wurde eine maximale im TEOM®-Meßgerät

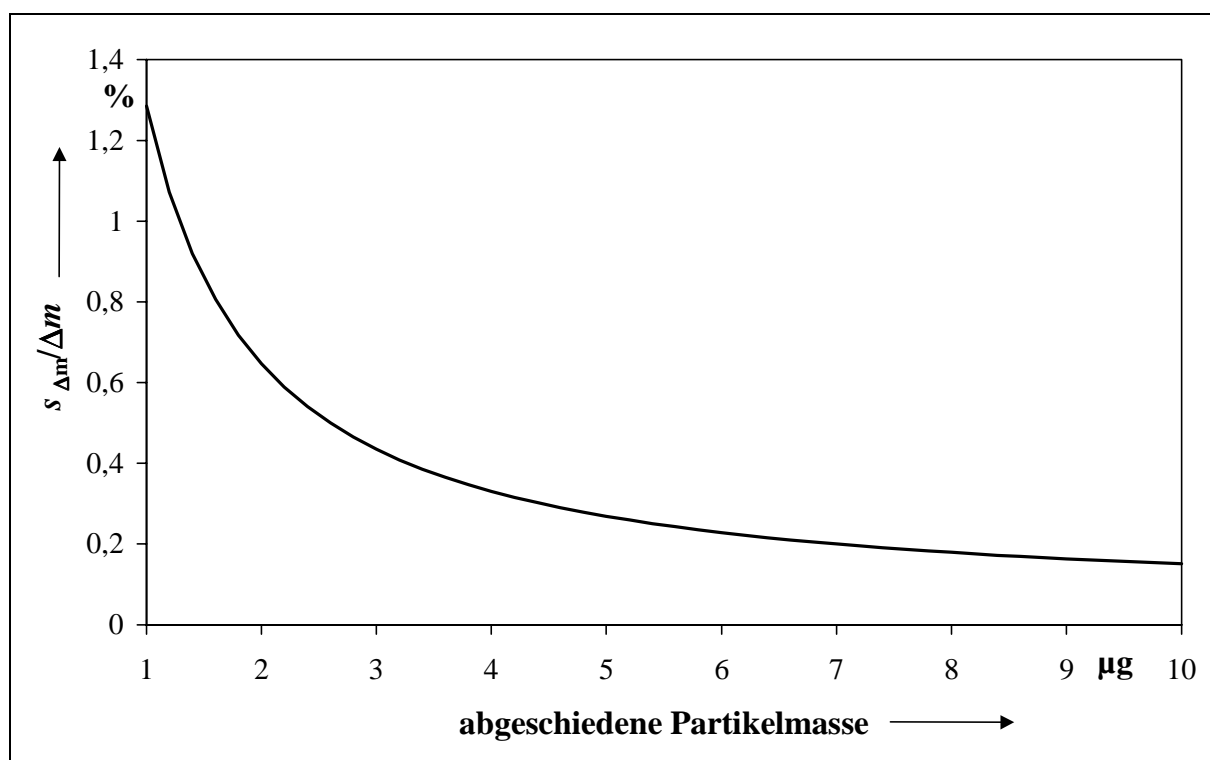


Abb. 3.12: Betrag des Schätzwertes der relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelmasse in Abhängigkeit von der im Filter abgeschiedenen Partikelmasse.

auftretende Anfangsfrequenz f_{m_0} von 300 Hz (Kapitel 3.1), die Kalibrierkonstante von 12247 g s^{-2} und der Schätzwert der relativen Standardabweichung der Kalibrierkonstante von $\frac{s_{K_0}}{K_0} = \pm 0,08\%$ eingesetzt. Da in der vorliegenden Arbeit eine Auflösung bis zu 1 μg der

gesammelten Partikelmasse im Filter verwendet wurde, wird für die weiteren Berechnungen von einem maximalen Schätzwert der relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelmasse von $\pm 1,29\%$ ausgegangen.

3.4 Systematische Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen bei der Bestimmung der Partikelmassenkonzentration

3.4.1 Systematischer Fehler durch die Partikelmassenbestimmung

Aus dem systematischen relativen Fehler der gemessenen Partikelmasse von 0,66% und aus der Fehlerfortpflanzungsrechnung in der Gleichung 3.5 ergibt sich der systematische relative Fehler der gemessenen Partikelmassenkonzentration zu:

$$\frac{\ddot{A}c_{m,mes} \Delta(\Delta m)}{c_{m,mes}} = \frac{\partial c_{m,m}}{\partial \ddot{A}m} \frac{\ddot{A}(\ddot{A}m)}{c_{m,mes}} = \frac{\ddot{A}(\ddot{A}m)}{\ddot{A}m} \quad (3.20)$$

und beträgt ebenfalls 0,66%.

3.4.2 Systematischer Fehler durch ungenaue Sammelzeit

Die Sammelzeit $\ddot{A}t$ wird direkt mit Hilfe einer Quarzuhr bestimmt. Bei der Anwendung des TEOM®-Meßgerätes wurde festgestellt, daß die Quarzuhr maximal eine Minute an einem Tag vorgeht. Daraus resultiert ein systematischer Relativfehler von 0,07%. Entsprechend der Gleichung 3.5 ergibt sich der durch fehlerhafte Sammelzeit verursachter relative systematische Fehler zu:

$$\frac{\ddot{A}c_{m,mes} \Delta(\Delta t)}{c_{m,mes}} = \frac{\partial c_{m,mes}}{\partial \ddot{A}t} \frac{\ddot{A}(\ddot{A}t)}{c_{m,mes}} = -\frac{\ddot{A}(\ddot{A}t)}{\ddot{A}t} \quad (3.21)$$

mit einem Betrag von -0,07%.

3.4.3 Systematischer Fehler durch die VolumenstromEinstellung

Der Volumenstrom \mathbb{V} im TEOM®-Meßgerät ist eine weitere Größe neben der gemessenen Partikelmasse Δm und der Sammelzeit $\ddot{A}t$, die nach Gleichung 3.3 die gemessene Partikelmassenkonzentration mitbestimmt. Er hat bei einer festen Umgebungstemperatur von 23°C (Testaerosoltemperatur) für alle Experimente einen Betriebswert von 3 l/min. Seine

Einstellung erfolgt mit Hilfe von Massenstrommessern in der integrierten Steuer- und Kontrolleinheit des TEOM®-Meßgerätes. Vor jeder Überprüfung des Volumenstroms wurde ein sogenannter, vom Hersteller empfohlener, Lecktest zur Überprüfung der Dichtigkeit des Meßgerätes durchgeführt. Bei vollständig geschlossener Transportleitung sank der vorgegebene Volumenstrom von 3 l/min auf unter 0,01 l/min. Damit wurde das TEOM®-Meßgerät als dicht angesehen. Ein systematischer Fehler wurde nicht festgestellt.

3.4.4 Schätzwerte der Standardabweichungen der Sammelzeit und des Volumenstroms

Die Standardabweichungen der gemessenen Sammelzeit wurde nicht beobachtet ($s_{\ddot{A}t}=0$).

Äußere und innere Einflüsse vor und während eines experimentellen Vorgangs können den gewählten Betriebsvolumenstrom verfälschen. Zur Abschätzung dieser Einflüsse wurde durch Überprüfung des Volumenstroms vor und nach jedem Meßvorgang am Einlaß der Transportleitung ein Durchflußmesser (Gilibrator) eingesetzt. Die Überprüfungen ergaben Schätzwerte der relativen Standardabweichungen des Betriebsvolumenstroms von stets unter $\pm 1,5\%$. Der Schätzwert der gesamten relativen Standardabweichung des Volumenstromes beträgt damit $\frac{s_{\ddot{V}}}{\ddot{V}} = \pm 1,5\%$.

3.4.5 Abschätzung des gesamten relativen systematischen Fehlers und des Schätzwertes der gesamten relativen Standardabweichung

Da bei der Bestimmung des Volumenstromes keine systematischen Fehler bestimmt wurden, setzt sich der gesamte systematische relative Fehler der gemessenen Partikelmassenkonzentration $\frac{\ddot{A}c_{m,mes}}{c_{m,mes}}$ nach Gleichung 3.5 additiv aus den durch fehlerhaft gemessene Partikelmasse (0,66%) und Sammelzeit (-0,07%) ermittelten Fehlerbeiträgen zusammen und beträgt 0,59%.

Der Schätzwert der gesamten relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelmassenkonzentration wird durch den Schätzwert der relativen Standardabweichung der gemessenen Partikelmasse ($\pm 1,29\%$) und durch den Schätzwert der relativen Standardabweichung bei der Bestimmung des Volumenstromes ($\pm 1,5\%$) verursacht. Die Sammelzeit liefert keinen Beitrag. Durch Anwendung der Gleichung 3.7 und 3.3 bestimmt sich der Schätzwert der gesamten Standardabweichung der gemessenen Partikelmassenkonzentration zu:

3 Bestimmung der Massenkonzentration inerter Aerosole mit TEOM®-Meßgeräten

$$\frac{s_{c_{m,mes}}}{c_{m,mes}} = \sqrt{\left(\frac{s_{\ddot{A}m}}{\ddot{A}m}\right)^2 + \left(\frac{s_{\mathcal{V}\&}}{\mathcal{V}\&}\right)^2} \quad (3.22)$$

und beträgt $\pm 1,98\%$.

4 Probenbereitstellung

4.1 Testaerosole

Zur Erzeugung von Testaerosolen wurde Ammoniumnitrat und Natriumchlorid stellvertretend für andere Komponenten, wegen ihrer Bedeutung hinsichtlich der Außenluftkonzentration aber auch wegen der chemischen und physikalischen Eigenschaften (Hygroskopizität, Verdampfbarkeit) ausgewählt. Die systematische Untersuchung der Probenahme mit Filtern durch Bestimmung der Partikelmassenkonzentration (Abbildung 2.2) in Abhängigkeit von thermodynamischen Parametern erfordert eine zeitlich aufeinander folgende Variation einzelner Einflußparameter, wobei die übrigen Einflußparameter konstant gehalten werden. Durch getrennte Aufgabe der Ammoniumnitrat- und Natriumchloridpartikel wird eine Trennung der Eigenschaften der verwendeten Testaerosole erreicht. Im untersuchten Temperaturbereich von 23°C bis 50°C und einer relativen Feuchte von weniger als 5% sind die Natriumchloridpartikel annähernd inert, d. h. sie verdampfen nicht [12]. Ammoniumnitratpartikel sind dagegen im genannten Temperaturbereich flüchtig. Bei höheren Feuchten nehmen beide chemische Komponenten Wasser aufgrund ihrer Hygroskopizitätseigenschaften auf [26].

Zur Herstellung der Dampfphase der Testaerosole wird gereinigte Laborluft verwendet. Sie ist frei von Partikeln und von gasförmigen Verbindungen, wie z. B. Kohlenstoffverbindungen, Ammoniak und Salpetersäure, um während eines Meßvorgangs Verdampfungen durch Gleichgewichtsverschiebung nicht zu beeinflussen und um Partikelentstehung zu vermeiden. Die Feuchtigkeit des Testaerosols wurde zwischen 5% und 90% relativer Feuchte bei einer konstanten Temperatur von 23°C eingestellt.

4.2 Versuchsaufbau zur Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen

In dem in Abbildung 4.1 schematisch dargestellten Versuchsaufbau werden Testaerosole unterschiedlicher Zusammensetzung bei einer Laborluft von 23°C und unterschiedlichen relativen Feuchten erzeugt und im Hinblick auf ihre Partikelgrößenverteilung und ihre Partikelmassenkonzentration charakterisiert.

Zur Herstellung reiner Luft, die zum Aufbau der Gasphase des Testaerosols benötigt wurde, wurde die Laborluft getrocknet und durch Einsatz von Glasfaserfiltern (teflonbeschichtet) von Partikeln befreit. Mögliche Gasverunreinigungen anorganischer und organischer Komponenten, die zur Partikelentstehung oder Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen

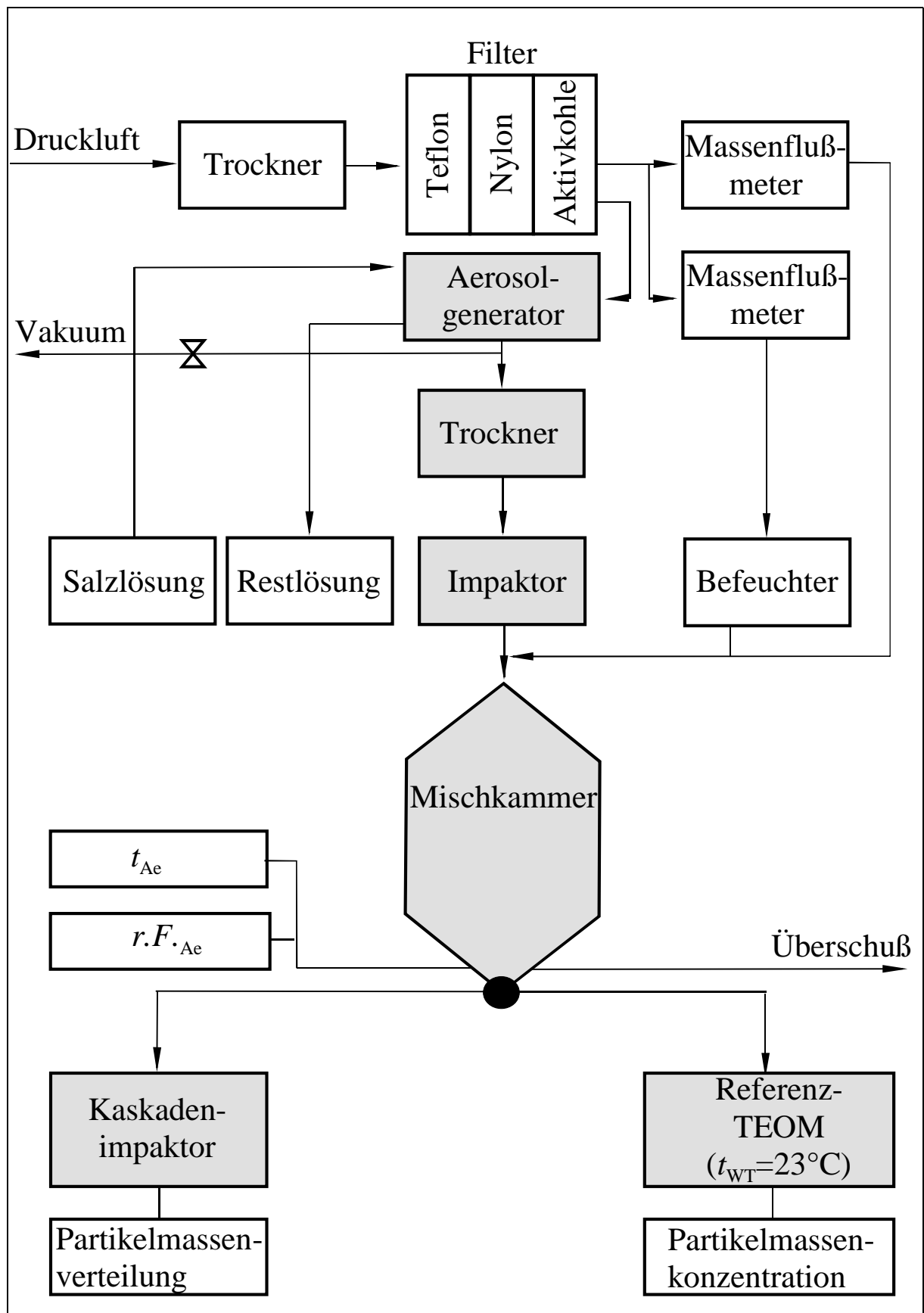


Abb. 4.1: Versuchsaufbau zur Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen.

der Fest- und Dampfphase des Aerosols beitragen würden, wurden in Nylon- und Aktivkohlefiltern beseitigt. Die gereinigte Luft diente einerseits zur Dispergierung einer

Salzlösung im Aerosolgenerator und andererseits zur Verdünnung und im Befeuchter zur Regelung der Aerosolfeuchte. Der kommerziell erhältliche Aerosolgenerator der Firma TSI Corp. erzeugte durch Drucklufteinwirkung dispergierte Flüssigkeitspartikel, die nach Durchlauf des Diffusionstrockners in trockener und gereinigter Laborluft Salzpartikel hoher Konzentrationen bildeten. Zur Einstellung der Partikelmassenkonzentration wurde ein Teil der Flüssigkeitspartikel mit Hilfe von geregelterm Vakuum zur Schonung des Diffusionstrockners direkt hinter dem Aerosolgenerator verworfen. Im weiteren wurde ein Impaktionsvorabscheider eingesetzt [27], der aufgrund seiner Durchlaßcharakteristik bei einem Volumenstrom \dot{V}_a von mehr als 9 l/min ausschließlich Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 1 μm durchließ. Das erzeugte Testaerosol konnte vor dem Eintritt in die Mischkammer definiert befeuchtet werden. Die Befeuchtung erfolgte durch Vermischung des trockenen und des befeuchteten Luftvolumenstromes. Um Messungen des Testaerosols durch mehrere Meßgeräte (z.B. TEOM[®]-Meßgeräte zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration) und Probenahme mit Filtern gleichzeitig zu ermöglichen, wurde eine Mischkammer (Abbildung 4.2) mit mehreren Anschlüssen gebaut. Die Kammer ist für möglichst verlustfreie Teilstromentnahme und möglichst homogene Verteilung der Partikel und damit eine repräsentative Teilstromentnahme konzipiert. Die Verwendung der Testaerosolpartikel mit Durchmessern kleiner als 1 μm , die den Strömungslinien nahezu verlustfrei folgen [28] und die Verwendung einer geometrischen Form des Einlaufteils mit einem Einlaßwinkel von zunächst 12° und dann von 35° (Abbildung 4.2) erlaubte eine nahezu verlustfreie Einleitung der Partikel in die Mischkammer [27]. Die in die Anschlüsse der Mischkammer eingeführten spitzen Sonden minimierten die Partikelverluste bei der Teilstromentnahme in der Kammer. Die starke Vermischung der Partikel beim Einlaß in die Kammer konnte durch laminare Strömungsführung in der Kammer aufrechterhalten werden. Zur Vermeidung von Turbulenzen durch Kanten wurden Winkel zur Verbreiterung der 20 mm Einlaßöffnung auf einen Mischkammerdurchmesser von zunächst 60 mm mit 12° und auf einen von 200 mm mit 35° gewählt (Abbildung 4.2), [29]. Zur Auflösung noch möglicher Turbulenzen wurden die Ansaugsonden in der Mischkammer auf einer Höhe von 400 mm platziert, was dem zwanzigfachen des Einlaßdurchmessers entspricht [30]. Die Meßsonde eines Meßgerätes zur Bestimmung der Temperatur und der relativen Feuchte wurde unterhalb der Teilstromentnahmestellen platziert, um die Strömung nicht zu beeinträchtigen. Die Art der Strömung, ob laminar oder turbulent, wird durch die Reynoldszahl Re bestimmt. Sie wird durch den Quotienten der Trägheitskraft F_T und der

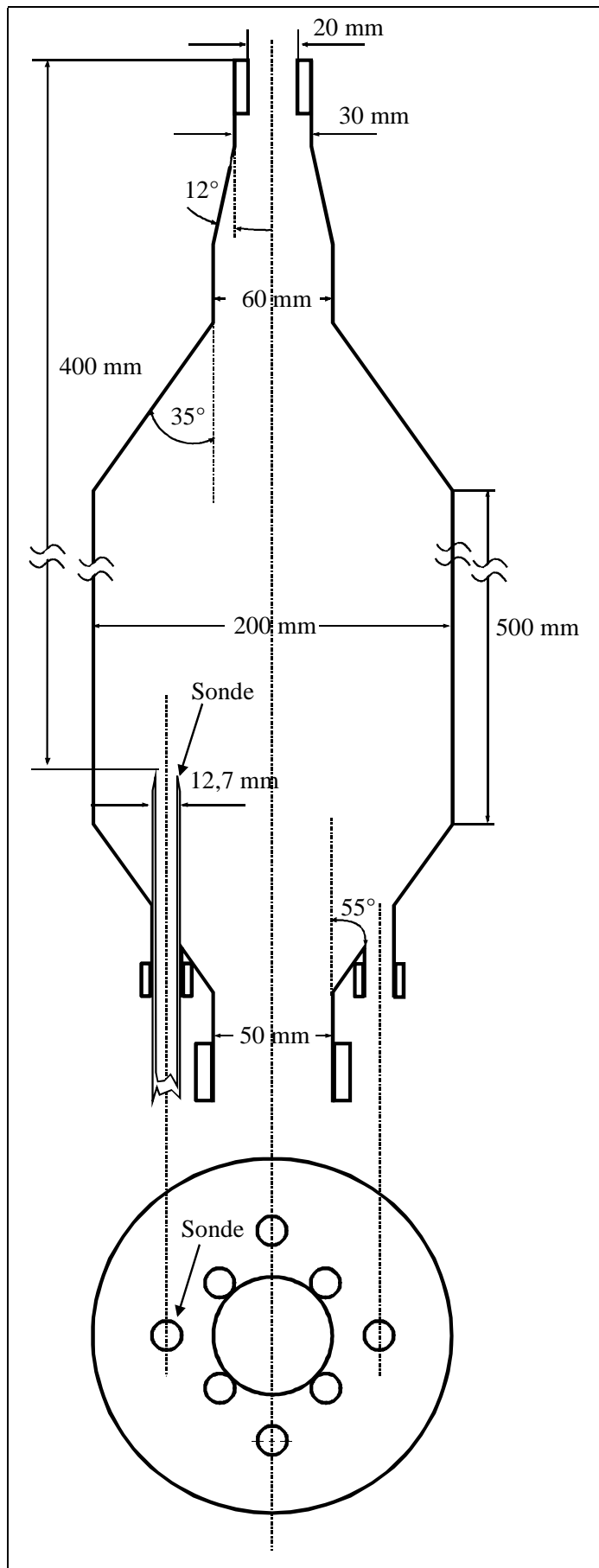


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Mischkammer in einem Längs- und einem Querschnitt.

Reibungskraft F_{Rb} , die sich auf ein Volumenelement der Strömung auswirken, gebildet. Gleichung 4.1 beschreibt diesen dimensionslosen Quotienten [28]:

$$Re = \frac{F_T}{F_{Rb}} = \frac{4\rho_g \dot{V}_a}{\pi\mu d_{in}} \quad (4.1)$$

Unter Berücksichtigung der Luftdichte ρ_g , der Luftviskosität μ und des Volumenstroms von $\dot{V}_a=9,4$ l/min (ausreichend zur Versorgung von mindestens drei TEOM[®]-Meßgeräten beim Betriebsvolumenstrom von 3 l/min) errechnet sich die Reynoldszahl bereits in der Einlaßöffnung der Mischkammer ($d_{in}=20$ mm) zu 974. Da dieser Wert kleiner als 2300 ist, ist die Bedingung für die laminare Strömung erfüllt. Mehrere mögliche Positionen der Teilstromentnahme, verteilt im unteren horizontalen Querschnitt der Mischkammer, boten die Möglichkeit zur experimentellen Verifizierung der repräsentativen Teilstromentnahme. Sie erfolgte mit Hilfe von zwei TEOM[®]-Meßgeräten durch Wiederholungsmessungen unterschiedlicher Partikelmassenkonzentrationen. Die jeweiligen, konstant

eingestellten Partikelmassenkonzentrationen waren an den unterschiedlichen Sondenanschlüssen mit einer Abweichung von weniger als 1% nahezu identisch.

Mit Hilfe des experimentellen Aufbaus konnten konstante Partikelmassenkonzentrationen des Testaerosols im Bereich von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und relative Feuchten von 5% bis über 90% bei der Testaerosoltemperatur von 23°C eingestellt werden. Zur Messung der Partikelmassenänderung, bzw. Partikelmassenkonzentration von bereitgestellten Testaerosolen wurde das Referenz-TEOM[®]-Meßgerät ohne Erwärmung des Wärmeübertragers eingesetzt.

Die Massenverteilung als Funktion des Partikeldurchmessers ist im Hinblick auf die theoretische Bestimmung der Massenänderung der im Filter abgeschiedenen Partikel durch Abdampfung eine wichtige Eigenschaft des erzeugten Testaerosols. Die Bestimmung der Verteilung erfolgte mit Hilfe eines Kaskadenimpaktors. Der Zehnstufen-Impaktor bietet den Vorteil einer direkten Meßmethode der Massenverteilung der Partikel im Aerosol. Der Partikeldurchmesser wurde durch die Abscheidecharakteristik einzelner Stufen bestimmt. Zur Auswertung der auf den einzelnen Impaktionsstufen abgeschiedenen Partikelmassen diente eine hochauflösende ($1 \mu\text{g}$) Waage (Firma Sartorius). Es wurden Natriumchlorid- bzw. Ammoniumnitratpartikel bei relativen Feuchten von weniger als 5% und einer Temperatur von 23°C eingesetzt. In Abbildung 4.3 ist die Massenverteilung der Partikel als Funktion des aerodynamischen Partikeldurchmessers dargestellt. Die Treppenfunktion stellt die Mittelwerte der Messungen der Massenverteilung für Ammoniumnitrat und Natriumchloridpartikel aus mehreren Wiederholungen dar. Die Verteilungen der Partikelmassen beider Salzkomponenten waren nahezu identisch. Die Anpassung der Meßwerte durch eine Glockenkurve erfolgte unter Annahme einer Log-Normalverteilung [28] der Partikeldurchmesser im Testaerosol und Minimierung der Fehlerquadrate von Stützpunkten der gemessenen und angepaßten Funktion. Der Mittelwert der kleinsten Fehlerquadrate betrug 2,4%. Die für die Log-Normalverteilung, die bezüglich des natürlichen Logarithmus der Partikeldurchmesser $\ln d_p$ eine Normalverteilung ist, definierte geometrische Standardabweichung σ_g bedeutet eine Standardabweichung der logarithmierten Werte in der Verteilung. Sie ist ein Maß für die Breite der Log-Normalfunktion und deutet mit dem Wert von 1,8 auf eine Verteilung, die in der Außenluft oft anzutreffen ist [30]. Der in vorliegender Arbeit als medianer Partikeldurchmesser bezeichnete Wert von $0,31 \mu\text{m}$ ist der Mass Median Diameter (*MMD*) der Verteilung. Der *MMD* ist definiert als Partikeldurchmesser, der die Massen-Log-Normalverteilung so teilt, daß eine Massenhälfte in Partikeln kleiner als *MMD* und eine in Partikeln größer als *MMD* aufgeteilt wird.

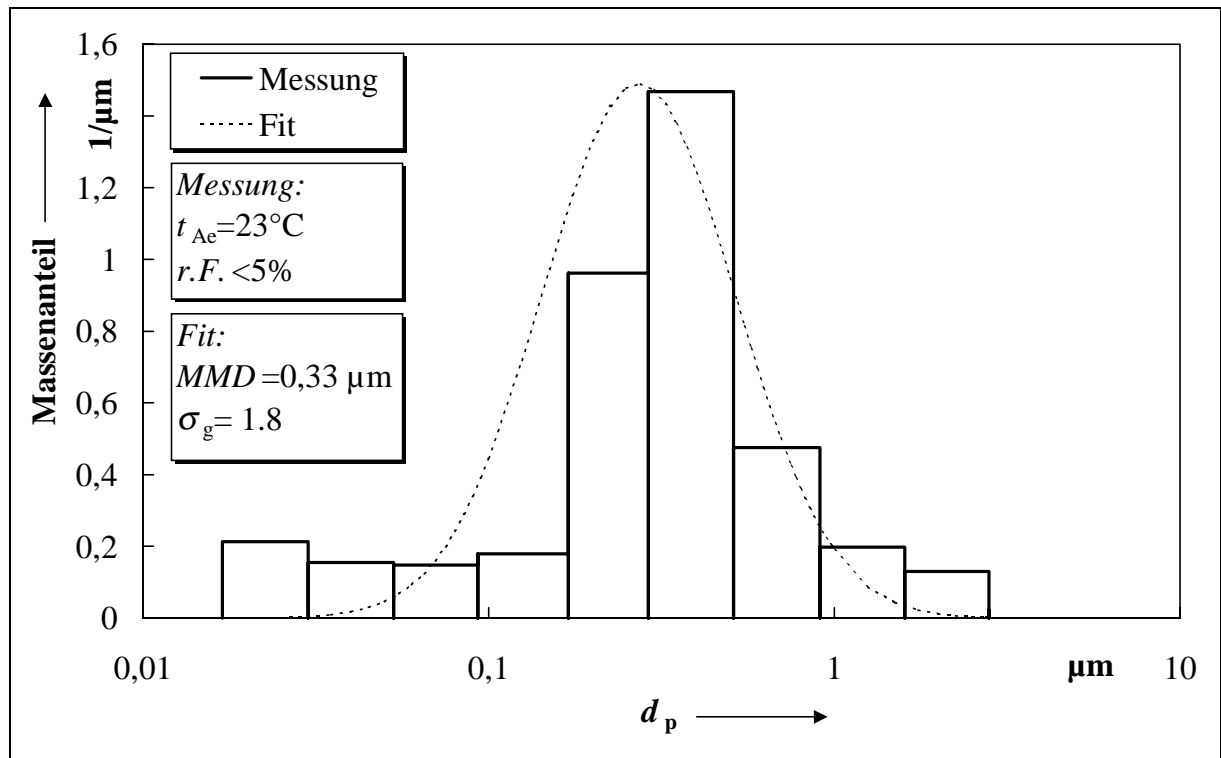


Abb. 4.3: Massen-Log-Normalverteilung von Ammoniumnitrat- und Natriumchloridpartikeln im Testaerosol als Funktion des Partikeldurchmessers.

5 Probenahme von hygroskopischen und verdampfbaren Salzpartikeln mit Filtern

Veränderungen der Wetterverhältnisse durch schwankende Feuchten und Temperaturen führen zur Veränderung der Massenkonzentrationen atmosphärischer Partikel durch Wasseraufnahme und -abgabe bzw. durch Verdampfung der Partikel. Dadurch kommt es zur Fehlinterpretation der Meßergebnisse. Durch experimentelle Einstellung der relativen Feuchte des zur Verfügung stehenden Testaerosols konstanter Temperatur (23°C) werden Veränderungen der Massen von Ammoniumnitrat- und Natriumchloridpartikeln zunächst aufgrund ihrer Hygroskopizität und damit verbundenen Wasseraufnahme bzw. Wasseraufgabe im Filter untersucht. Durch den Einsatz des Wärmeübertragers (50°C) werden Veränderungen der Massen durch Verdampfung der Partikel im Filter experimentell untersucht. Die theoretische Quantifizierung der Wasseraufnahme durch Partikel bzw. der Partikelverdampfung wird jeweils für konstante Feuchten und Temperaturen, bei denen sich ein Gleichgewicht zwischen der Partikel- und Dampfphase einstellt, ausgehend von einem Gleichgewichtsmodell [12] durchgeführt. Die theoretischen Untersuchungen der Feuchteeffekte berücksichtigen nur schwebende Partikel und die theoretischen Untersuchungen der flüchtigen Partikel berücksichtigen die Verdampfung sowohl schwebender Partikel als auch die Abdampfung der Partikel im Filter. Auch bei den durchgeführten Experimenten wird zwischen der Veränderung der Masse schwebender Partikel etwa beim Transport der Partikel von der Mischkammer zum Filter, und der Veränderung der Masse im Filter abgeschiedener Partikel unterschieden.

5.1 Versuchsaufbau

Zur experimentellen Untersuchung der Probenahme von hygroskopischen und verdampfbaren Partikeln mit Filtern wurde das in der Mischkammer (Abbildung 4.1) zur Verfügung stehende Testaerosol eingesetzt und im Wärmeübertrager zum Filter transportiert. Wärmeübertrager und Filter in Form eines Test-TEOM[®]-Meßgerätes wurden neben dem Referenz-TEOM[®] - Meßgerät direkt an die Mischkammer angeschlossen. Die Untersuchung der Probenahme von Partikeln des Testaerosols erfolgt mit Filtern im Test-TEOM[®]-Meßgerät bei unterschiedlichen Wärmeübertragertemperaturen (23°C, 50°C) mit nachgeschalteter on-line Wägung zur Bestimmung von Partikelmassen in Filtern (Abbildung 3.1 und 3.2). Darüber hinaus kann aus der on-line gemessenen Partikelmassenänderung in Filtern die Partikelmassenkonzentration abgeleitet werden.

5.1.1 Einfluß der Temperatur und Feuchte auf die Wägung nicht beaufschlagter Filter

Veränderungen der Masse des Filters und damit auch der gesamten oszillierenden Sensoreinheit des TEOM[®]-Meßgerätes führen zur Änderung der Sensoreigenfrequenz. Bei Aufgabe gereinigter partikelfreier Luft (Kapitel 4.1) zeigt das TEOM[®]-Meßgerät eine Frequenzänderung bei sprunghaft ändernden Temperaturen bzw. Feuchten. Diese Frequenzänderung der oszillierenden Einheit erfolgt nicht durch Partikelmasse, sondern z.B. durch Zusatzmassen, die durch veränderte Zustände und chemische Zusammensetzung der partikelfreien Luft z. B. durch Wasserablagerungen an Filterfaserkreuzen (Bildung von Menisken) entstehen [31]. Eine Quantifizierung der Eigenfrequenzverschiebung durch Temperaturveränderungen wurde nicht durchgeführt, weil alle Experimente bei bereits eingeschwungenen und demnach konstanten Temperaturen durchgeführt wurden. Dagegen wurde der Einfluß veränderlicher Feuchte auf die Frequenzverschiebung unmittelbar vor jeder experimentellen Messung aufgenommen, um durch Feuchte bedingte Massenänderungen im Filter abgeschiedener Salzpartikel (Kapitel 5.2) einwandfrei zu berücksichtigen..

5.1.2 Temperatureinstellung im Wärmeübertrager

Der Einsatz von Testaerosolen mit hygroskopischen bzw. verdampfbaren Partikeln und eine systematische Untersuchung der Artefakte im Filter verlangt stationäre, definierte Bedingungen. Dies ist für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen der Dampf- und Partikelphase und für die Abschätzung der Massenänderungen im Filter durch Hygroskopizität und Verdampfbarkeit entscheidend (Kapitel 5.2.1.2 und Kapitel 5.3.1.1). Zur Überprüfung der Genauigkeit der Temperatureinstellung im Wärmeübertrager des TEOM[®]-Meßgerätes wurde im Filterbereich neben dem mit Steuer- und Regeleinheit integrierten Widerstandsthermometer ein zusätzliches baugleiches Referenzwiderstandsthermometer plaziert. Die Bestimmung der Temperatur mit Hilfe des Referenzwiderstandsthermometers bot den Vorteil, daß Ungenauigkeiten durch die Temperatursteuer- und -regeleinheit vermieden wurden. Im Wärmeübertrager wurde eine Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$ gemessen, die in den Experimenten nicht berücksichtigt wurde. Berücksichtigt wurde dagegen ein systematischer Fehler von $0,5^{\circ}\text{C}$, der bei der Einstellung der Testaerosoltemperatur t_{Ac} von 23°C wegen vorhandener Elektronikwärme des TEOM[®]-Meßgerätes im Wärmeübertrager entsteht.

5.1.3 Druckänderungen im Filter

Die Untersuchung der Filterartefakte beim Einsatz des Testaerosols mit verdampfenden Partikeln verlangt die Kenntnis der Druckänderungen im Filter. Druckänderungen im Filter verschieben das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Dampf- und Partikelphase. Es kommt zu Massenänderungen im Filter durch Partikelverdampfung [32], (Kapitel 5.3.1.2). Es wurde zunächst der Gesamtdruckverlust ΔP im TEOM[®]-Filter ausgehend von Umgebungsdruck P_0 gemessen. Dies erfolgte mit Hilfe eines Druckmessers unter Vernachlässigung des Druckverlustes in der Verbindungsleitung mit einem maximalen relativen Fehler von $\pm 5\%$ (Herstellerangabe), der in nachfolgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt wird. Aus technischen Gründen konnte direkt nur der Druckverlust im Filter und dem Schwingstab (Tapered Element) des TEOM[®]-Meßgerätes zusammen bzw. ausschließlich im Schwingstab bestimmt werden. Aus der Differenz beider Druckverluste wurde der für die Abdampfung verantwortliche Druckverlust im Filter berechnet. Aufgrund unterschiedlicher Beschaffenheit des Filtermediums differierte der Druckverlust für unterschiedliche noch unbeladene Filter stark und mußte daher vor jeder Messung mit einem neuen Filter bestimmt werden. Außer bei Temperatur von 23°C wurde der Druckverlust im Filter auch bei im Wärmeübertrager auf 50°C erhöhten Temperatur des Aerosols bestimmt. Die einzige Ursache für die temperaturabhängige Druckänderung im Filter ist der von der Temperatur abhängige Volumenstrom. Um dies nachzuweisen wurden zuerst am Einlaß in den Wärmeübertrager bei der Testaerosoltemperatur T_{Ac} ($t_{Ac}=23^\circ\text{C}$) Volumenströme $\dot{V}_0(T_{Ac})$ von 1 l/min bis 5 l/min eingestellt. Die zugehörigen Volumenströme im Wärmeübertrager $\dot{V}_0(T_{WT})$ ($t_{WT}=50^\circ\text{C}$) wurden mit Hilfe der Gleichung 3.8 berechnet. Durch die Erhöhung der Temperatur im Wärmeübertrager von T_{Ac} auf T_{WT} erhöht sich der Betrag des bei 23°C eingestellten Volumenstromes ($\dot{V}_0(T_{Ac})$) von 3 l/min auf 3,27 l/min ($\dot{V}_0(T_{WT})$). Anschließend wurden die Druckverluste in einem willkürlich ausgewählten Filter für die beiden Testaerosol- und Wärmeübertragertemperatur gemessen und für die entsprechend eingestellten bzw. berechneten Volumenströme in Abbildung 5.1 dargestellt. Erwartungsgemäß haben die Druckverluste in Abhängigkeit vom Volumenstrom bei den beiden Temperaturen des Wärmeübertragers annähernd im Rahmen Meßgenauigkeit des Druckmeßgerätes den gleichen Verlauf, d. h., daß der Einfluß der Temperatur auf den Filterdruckverlust im Filter des TEOM[®]-Meßgerätes ausschließlich auf temperaturabhängige Volumenstromänderung zurückzuführen ist.

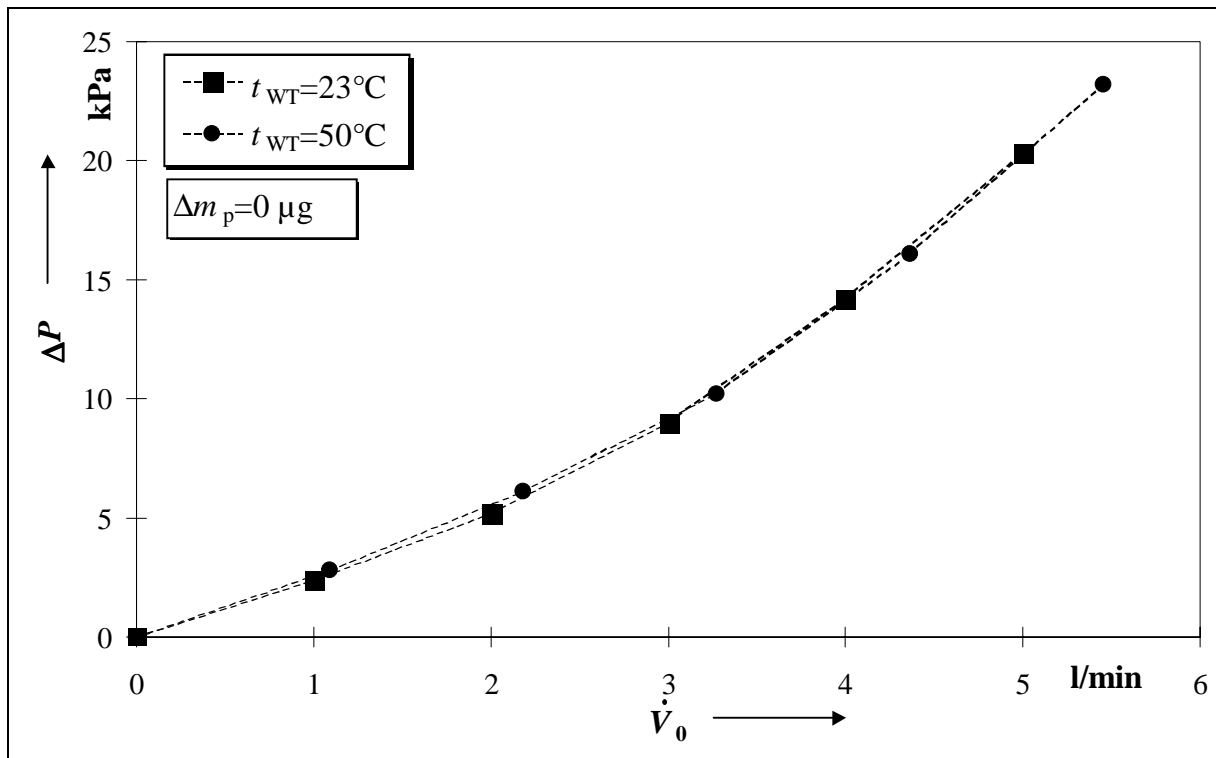


Abb. 5.1: Gemessener Druckverlust am Beispiel eines unbeladenen TEOM[®]-Filters in Abhängigkeit vom bei 23°C gemessenen und für 50°C nach Gleichung 3.8 berechneten Volumenstrom.

Die Druckänderungen im Filter sind darüber hinaus zusätzlich von der abgeschiedenen Partikelmasse abhängig. Die Abhängigkeit des Druckverlustes von der Beladungsmasse im Filter, d. h. nach Abzug des Druckverlustanteils im unbeladenen Filter (Abbildung 5.1) war für unterschiedliche, konstante Temperaturen im Wärmeübertrager von der Wahl der eingesetzten Filter weitestgehend unabhängig und reproduzierbar. Die ermittelten Mittelwerte der nach Filterbeladungen verursachten Zusatzdruckverluste in Filtern sind in Abbildung 5.2 in Abhängigkeit von der Beladungsmasse bei der Testaerosoltemperatur von 23°C und von 50°C dargestellt und wurden den jeweils zuvor gemessenen Druckverlusten unbelasteter Filter zu einem gesamten Druckverlust beladener Filter hinzuaddiert. Damit bot sich für den weiteren Verlauf der Messungen der Vorteil, daß der Druckverlust im unbeladenen Filter nur noch vor und nicht mehr während eines Beladungsvorganges bei gewähltem Zustand gemessen werden mußte. Die bei zunehmender Feuchte beobachtete Abnahme der Druckverluste durch Filterbeladung ist auf veränderte Filmstruktur der Partikel im Filter bei höheren Feuchten zurückzuführen.

5.1.4 Vergleichbarkeit von zwei TEOM[®]-Meßgeräten

Die experimentelle Bestimmung der Änderung der Massenkonzentrationen des Aerosols durch Feuchte- (Kapitel 5.2) und Temperatureinflüsse (Kapitel 5.3) erfordert den Einsatz

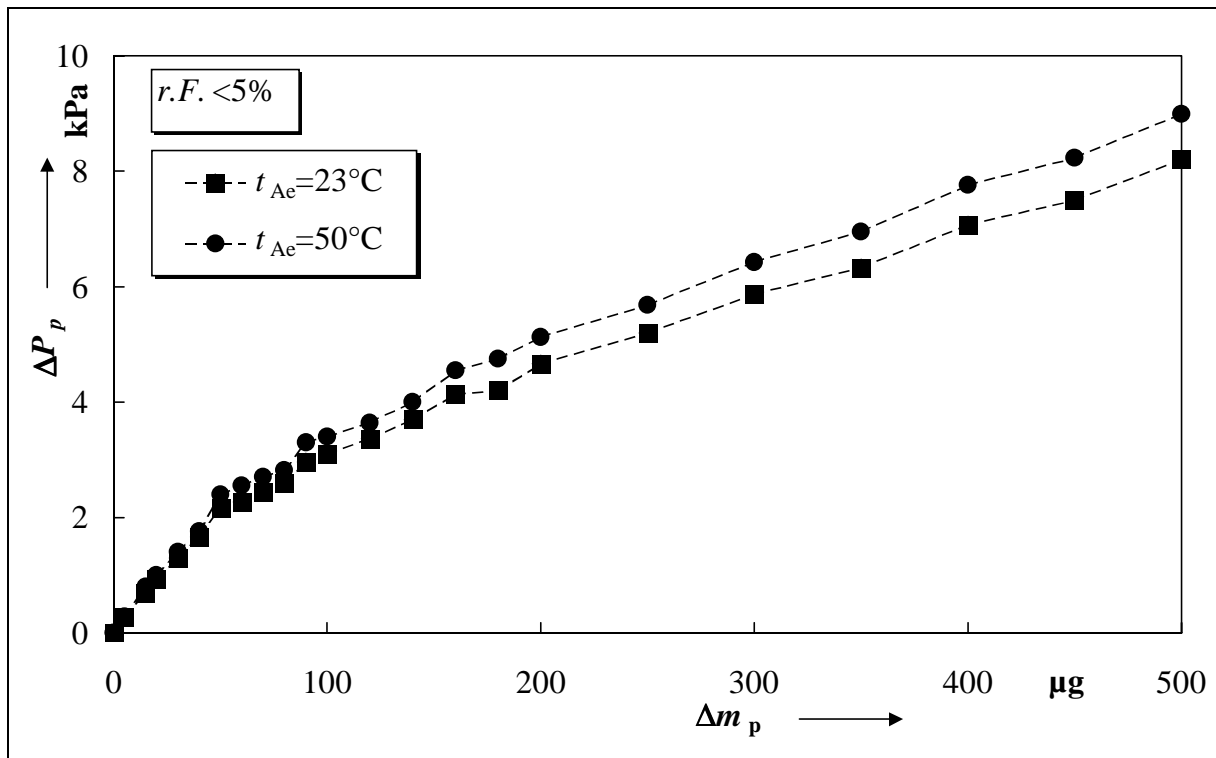


Abb. 5.2: Mittelwerte der nach Filterbeladungen verursachten Zusatzdruckverluste in Filter in Abhängigkeit von der Beladungsmasse und relativer Feuchte bei der Testaerosoltemperatur von 23°C und 50°C .

eines Referenzmeßgerätes, welches diesen Einflüssen nicht ausgesetzt ist. Die Bestimmung dieser Änderungen kann einwandfrei erfolgen, wenn die eingesetzten Meßgeräte unter gleichen Meßbedingungen gleiche Meßergebnisse liefern. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der angezeigten Massenkonzentrationen von zwei im experimentellen Aufbau (Kapitel 5.1) integrierten TEOM[®]-Meßgeräten (Test- und Referenz-TEOM[®]) wurde in Bezug auf die Temperatur inertes Testaerosol, bestehend aus in gereinigter Luft dispergierten Natriumchloridpartikeln verwendet. Es wurden mit Hilfe des Referenz-TEOM[®]-Meßgerätes bei vernachlässigbaren Feuchten konstante Massenkonzentrationen mit relativer Abweichung von weniger als $\pm 5\%$ in einem Bereich von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eingestellt. Die Vergleichbarkeit der Geräte wurde ohne und mit auf 50°C erhöhter Temperatur im Wärmeübertrager der beiden TEOM[®]-Meßgeräte jeweils bei unterschiedlichen Massenkonzentrationen überprüft. Die Messung der eingestellten Massenkonzentrationen ergab bei beiden TEOM[®]-Meßgeräten jeweils zeitliche Mittelwerte um den einzustellenden Massenkonzentrationswert. Der Schätzwert der relativen Standardabweichung der Mittelwerte der beiden Geräten bei unterschiedlichen Massenkonzentrationen war stets unter 1% . Da die Meßgeräte nahezu identische Meßwerte liefern, können mit verschiedenen TEOM[®]-Meßgeräten bei vergleichbaren thermodynamischen Bedingungen und Zusammensetzungen der Aerosole die in Labormessungen gewonnenen Meßdaten weitgehend verglichen werden.

5.2 Untersuchungen mit hygroskopischen Partikeln bei konstanter Temperatur

5.2.1 Theorie zur Hygroskopizität von Salzpartikeln

Die im Filter gesammelten Partikel werden an Glasfasern des Glasfaserfiltermediums abgeschieden. In den folgenden theoretischen Betrachtungen wird in erster Näherung angenommen, daß die Partikel vernachlässigbare Wechselwirkungen mit Filterfasern bzw. mit bereits abgeschiedenen Partikeln eingehen und sich, wie in der Luft schwebende Partikel verhalten.

5.2.1.1 Partikelmassenänderung unterhalb der relativen Grenzfeuchte

Es ist bemerkenswert, daß die Partikelmassenzunahme durch steigende Feuchte erst nach Überschreitung eines Schwellenwertes der relativen Feuchte stattfindet. Die Wasseraufnahme der in Luft schwebenden Salzpartikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchte erfolgt durch Ionenbindung der Wassermoleküle an Salzmoleküle [33]. Zur Bestimmung der Masse des an Salzpartikeln gebundenen Wassers wird bei vorgegebenem thermodynamischen Zustand von einem Gleichgewichtszustand zwischen der Dampf- und Flüssigphase ausgegangen [34]. Der Übergang einer Salzkomponente von der Fest- in die Flüssigphase erfolgt bei der relativen Feuchte, für die ein Salzlösungstropfen gesättigt ist, d. h. die Salzpartikel aufgrund der Anlagerung von Wassermolekülen ihre kristalline Form verlieren und als flüssige Partikel betrachtet werden. Diese relative Feuchte wird in vorliegender Arbeit als Grenzfeuchte $r.F._1$ bezeichnet. Der Schwellenwert der relativen Feuchte ist für die verwendeten Salzarten spezifisch. Die relativen Grenzfeuchten für Natriumchlorid und Ammoniumnitrat werden aus unterschiedlichen experimentellen Daten [35], [36] gewonnen und mit Hilfe eines Regressionsverfahrens als Funktion der Temperatur jeweils entsprechend in Gleichungen 5.1 und 5.2 angegeben [37]:

$$\ln \frac{r.F._{1,NC}}{0,7528} = 25 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right). \quad (5.1)$$

$$\ln \frac{r.F._{1,AN}}{0,6183} = 852 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right). \quad (5.2)$$

Erst oberhalb der jeweiligen relativen Grenzfeuchte werden wesentliche Wassermassen an Salze gebunden, so daß Salzlösungen und keine Salzkristalle mehr vorliegen. Die

Abhängigkeit der Grenzfeuchten von Natriumchlorid und Ammoniumnitrat von der Temperatur im Bereich von 20°C bis 50°C wird in Abbildung 5.3 dargestellt.

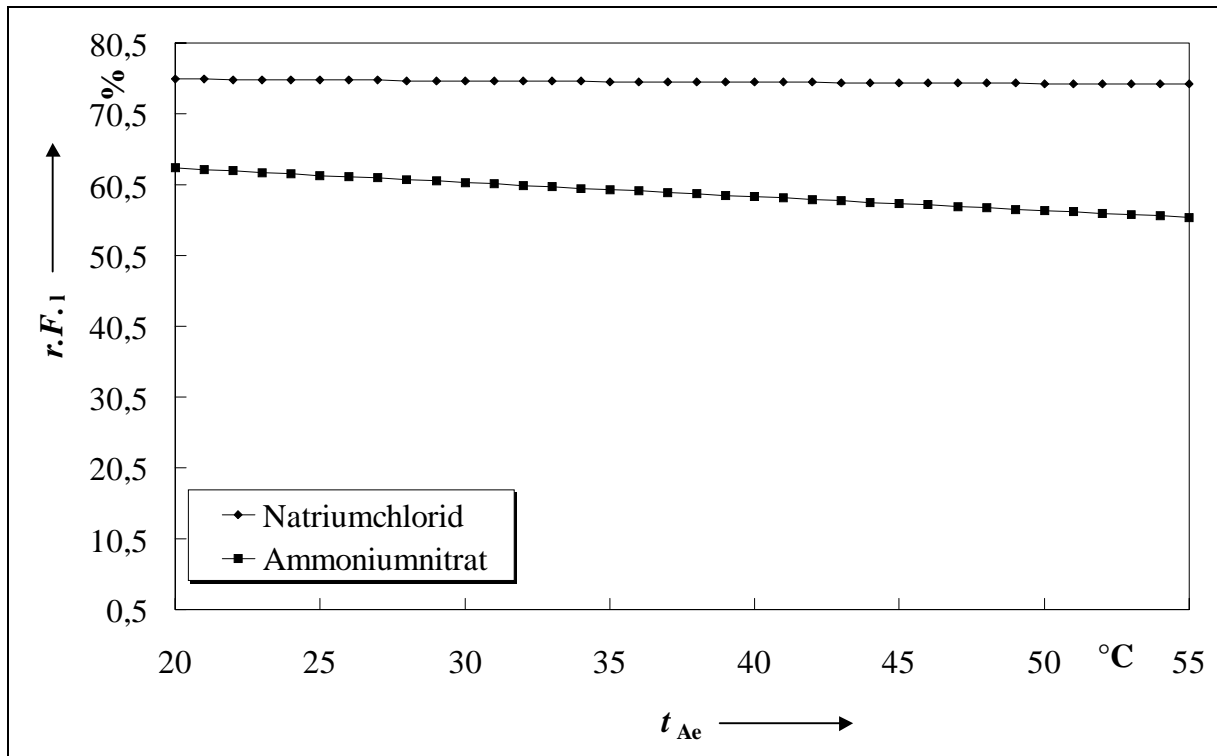


Abb. 5.3: Relative Grenzfeuchten verwendeter Salzkomponenten als Funktion der Aerosoltemperatur [37].

Bei abnehmenden Feuchten nimmt das an Partikel gebundene Wasser ebenfalls ab. Die Wasserabgabe endet jedoch erst bei kleineren Werten der relativen Feuchte, die unter den Werten der relativen Grenzfeuchten liegen. Dieses Verhalten ist theoretisch bis jetzt nicht eindeutig erforscht worden.

5.2.1.2 Gleichgewichtsmodell und Partikelmassenänderung oberhalb der relativen Grenzfeuchte

Die Hygroskopizität der Partikel wird definiert als die Bereitschaft der Partikel Wasser aus der umgebenden Dampfphase aufzunehmen. Dabei wird davon ausgegangen, daß Partikel vollständig von der Dampfphase (z. B. Luft erhöhter Feuchte) umgeben sind. Im folgenden wird die Änderung der Partikelmasse anorganischer Salze durch Wasseraufnahme für relative Feuchten oberhalb der relativen Grenzfeuchte und in Abhängigkeit von der Temperatur gereinigter Luft theoretisch abgeschätzt.

Die Änderung der Partikelmasse durch Wasseraufnahme, bzw. -abgabe wird mit Hilfe des bestehenden Gleichgewichtsmodells [12] abgeleitet. Es berücksichtigt die Wechselwirkung der Dampfphase mit den flüssigen bzw. festen Partikeln. In Tabelle 5.1 sind die anorganischen Komponenten aller Zustandsformen aus dem Modell aufgeführt. Die für die vorliegenden

Untersuchungen gewählten Ammoniumnitrat- (NH_4NO_3) und Natriumchloridpartikel (NaCl) als Festphase werden im Wasser als Flüssigphase in Kationen und Anionen aufgespalten. Außerdem tritt Ammoniumnitrat mit den Gasen Ammoniak NH_3 und Salpetersäure HNO_3 in Wechselwirkung. Die angewandte Theorie bezieht sich auf Partikel einer chemischen Komponente, die von Luft unterschiedlicher Feuchte und Temperatur vollständig umgeben sind.

Dampfphase	Flüssigphase	Festphase
NH_3 , HCl , HNO_3 , H_2O	H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , H^+ , Na^+ , Cl^- , HSO_4^- , H_2SO_4	Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NaCl , NaNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Tab. 5.1: Gas-, Flüssig- und Festphase anorganischer Komponenten des atmosphärischen Aerosols, die im Gleichgewichtsmodell [12] berücksichtigt sind.

Die Gibbssche Energie G , ein Maß für die Fähigkeit einer Phase Arbeit (außer Volumenarbeit) zu leisten, erreicht bei einem Gleichgewichtszustand ein Minimum [38], [39]. Bei in der Atmosphäre vorkommenden Lösungen mit fester, flüssiger oder gasförmiger Phase, wird eine Zunahme der Gibbsschen Energie G pro Mengeneinheit n_i der hinzugefügten Komponente i als Differenz im chemischen Potential bezeichnet. Diese Energiezunahme ist die treibende Kraft für eine chemische Reaktion oder die Diffusion einer Komponente von einer Phase in die andere. Für das chemische Potential μ_i gilt demnach [39]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right). \quad (5.3)$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erreicht die Gibbssche Energie ein Minimum nur dann, wenn für alle Reaktionen j die allgemeine Gleichgewichtsbedingung gilt:

$$\sum v_{i,j} \mu_i = 0. \quad (5.4)$$

$v_{i,j}$ ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktionsgleichung j .

Für ideale Gas- und Flüssigkeitsmischungen gilt für das chemische Potential μ_i jeder Komponente und für den Logarithmus des Stoffmengenanteils (Molenbruch) x_i dieser Komponente ein linearer Zusammenhang [39]:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i. \quad (5.5)$$

$\mu_i^0(T)$ wird bei gegebener Temperatur T und bei konstantem Atmosphärendruck ($P_0=101,3$ kPa) als Standardwert des chemischen Potentials bezeichnet (Gibbssche Energie pro Mol). Für das chemische Potential realer Lösungen wird die ideale Lösung als Bezugszustand angesehen. Jeder Komponente einer realen Lösung wird ein Aktivitätskoeffizient γ_i zugeschrieben, so daß sich wieder eine Beziehung der obigen Form ergibt. Es gilt für reale Mischungen folgende Gleichung:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i x_i. \quad (5.6)$$

Der Standardwert des chemischen Potentials $\mu_i^0(T)$ ist gleich dem chemischen Potential für reine Substanzen ($\gamma_i x_i = 1$) bei den gleichen Werten von Druck und Temperatur wie für die betrachtete Lösung. Dabei wird von Komponenten im reinen Zustand ausgegangen. Zusätzlich wird die Aktivität a_i der Komponente einer Lösung definiert. Sie ist ein Produkt aus Molenbruch und Aktivitätskoeffizient dieser Komponente:

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (5.7)$$

Für das hygroskopische Verhalten eines Aerosols mit Salzpartikeln ist der Dampfdruck entscheidend. Im Gleichgewicht müssen der Dampfdruck an der Partikeloberfläche und der Partialdruck des Wasserdampfes der Luft übereinstimmen. Das chemische Potential des Wassers in der Dampfphase entspricht im Gleichgewicht dem in flüssiger Phase [34]. Nach Gleichung 5.6 gilt:

$$\mu_{w,fl}^0(T) + RT \ln a_w = \mu_{w,g}^0(T) + RT \ln \frac{p_w}{p_w^{sat}}. \quad (5.8)$$

Dabei wird der Einfluß des Kelvineffekts auf den Dampfdruck für die verwendeten Testaerosolpartikel vernachlässigt. Für die Wasserdampfphase wurde das chemische Potential idealer Gase angenommen (Gleichung 5.5), wobei statt des Stoffmengenanteils der auf Sättigungsdampfdruck normierte Partialdruck des Wasserdampfes verwendet wurde, für den das chemische Potential die Gleichgewichtsbedingung ebenfalls erfüllt. Der Wasserdampfpartialdruck p_w wird auf den Sättigungsdampfdruck p_w^{sat} bei der Temperatur T bezogen. $\mu_{w,fl}^0$ und $\mu_{w,g}^0$ sind gleich und entsprechen dem Standardwert des chemischen Potentials. Die Wasseraktivität eines Partikels wäßriger Salzlösung im Gleichgewicht mit Wasserdampf wird demnach mit guter Näherung einfach durch Messung der relativen Feuchte bestimmt [34]:

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^{\text{sat}}} = r.F. \quad (5.9)$$

In zahlreichen Arbeiten wurde nachgewiesen [33], [34], [35], [36], daß im Gleichgewichtszustand beispielsweise in einem Partikel aus wäßriger Elektrolytlösung folgende Gleichung gilt:

$$\sum_i \frac{m_{\text{mol},i}}{m_{\text{mol},w,i}(a_w)} = 1. \quad (5.10)$$

$m_{\text{mol},i}$ bedeutet dabei die Molalität des Elektrolytes i in einer wäßrigen Multikomponenten-Elektrolytlösung mit der Wasseraktivität a_w , $m_{\text{mol},w,i}$ dagegen die Molalität einer wäßrigen Einkomponenten-Elektrolytlösung mit dem Elektrolyt i , deren Wasseraktivität gleich der Multikomponenten-Lösung ist.

Ausgehend von der Definition der Molalität $m_{\text{mol},i}$, die das Verhältnis der auf einen Kubikmeter Luft bezogener Stoffmengenkonzentration (Molarität) M_i der Komponente i in einem Elektrolytpartikel (Mol/m^3) zur Massenkonzentration c_w des an Partikel gebundenen Wasseranteils im Aerosol (Wassermasse/Luftvolumen, kg/m^3) angibt, kann Gleichung 5.10 umgeschrieben werden zu [37], [40]:

$$c_w = \sum_i \frac{M_i}{m_{\text{mol},w,i}(r.F.)}. \quad (5.11)$$

Die Molarkonzentration M_i wird bei vorgegebener Massenkonzentration $c_{m,i}$ trockener Partikel ($r.F. < 5\%$) einer der Salzkomponenten durch

$$M_i = \frac{c_{m,i}}{g_i} \quad (5.12)$$

berechnet [39]. Dabei ist g_i das Molargewicht der Salzkomponente i .

Die Molalität $m_{\text{mol},w,i}$ kann aus folgender Gleichung bestimmt werden: [39]:

$$m_{\text{mol},w,i}(r.F.) = \left(\frac{1}{x_i(r.F.)} - 1 \right)^{-1} \frac{1}{g_i}. \quad (5.13)$$

Zur Bestimmung des Stoffmengenanteils (Molenbruch) x_i von Ammoniumnitrat [34] bzw. Natriumchlorid [41] als Funktion der relativen Feuchte $r.F.$ (Wasseraktivität wäßriger Salzlösungen) wurden in der Literatur Polynomialfits von experimentell gewonnenen Daten

angegeben. In Abbildung 5.4 sind die angegebenen Fitfunktionen für beide Salzkomponenten dargestellt.

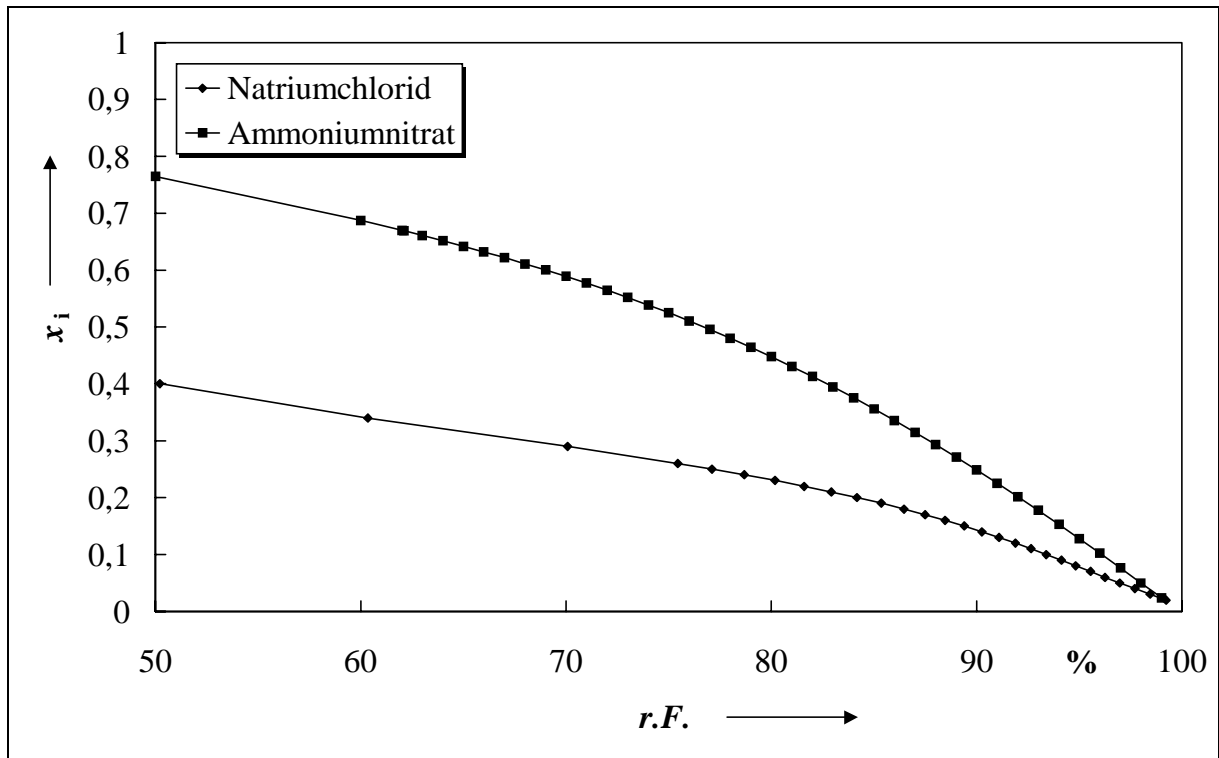


Abb. 5.4: Stoffmengenanteil von Natriumchlorid und Ammoniumnitrat als Funktion der relativen Feuchte aus Polynomialfits experimenteller Daten [34], [41].

Ausgehend von einer vorgegebenen Partikelmassenkonzentration $c_{m,i}$ einer Salzkomponenten i in trockener Luft bestimmt sich die gesamte Partikelmassenkonzentration der Komponente i nach Wasseraufnahme $c_{m,i,r.F.}$ bei relativer Feuchten oberhalb der Grenzfeuchte $r.F._{i,1}$ durch Addition des Wasseranteils c_w zu trockener Partikelmassenkonzentration $c_{m,i}$ zu:

$$c_{m,i,r.F.} = c_{m,i} + c_w \text{ für } r.F. \geq r.F._{i,1}. \quad (5.14)$$

Die relative Änderung der Partikelmassenkonzentration ($\frac{c_{m,i,r.F.}}{c_{m,i}}$) bzw. der Partikelmasse

($\frac{m_{m,i,r.F.}}{m_{m,i}}$) in einem Aerosolvolumen, bestehend aus Partikeln nur einer Salzkomponente, kann

unter Berücksichtigung von Gleichungen 5.11 bis 5.14 bestimmt werden zu:

$$\frac{c_{m,i,r.F.}}{c_{m,i}} = \frac{m_{m,i,r.F.}}{m_{m,i}} = 1 + [m_{\text{mol},w,i}(r.F.)g_i]^{-1} = [x_i(r.F.)]^{-1} \text{ für } r.F. \geq r.F._{i,1}. \quad (5.15)$$

Die theoretischen Verläufe der relativen Änderung der Partikelmassen bzw. Partikelmassenkonzentrationen als Funktion der relativen Feuchte sind für Natriumchlorid- und

Ammoniumnitratpartikel in Abbildungen 5.6 bis 5.9 dargestellt. Bei einer Temperatur von 23,5°C (mittlere Temperatur des Aerosols im TEOM[®]-Filter) ändern die Partikel ihre Gesamtmasse und werden zu wäßrigen Salzlösungen. Dies geschieht erst für relative Feuchten von mehr als 62% für Ammoniumnitrat und von mehr als 75% für Natriumchlorid (Abbildung 5.3). Oberhalb der relativen Grenzfeuchte von 75% sind die Natriumchloridpartikel wegen stärkerer Abhängigkeit von der relativen Feuchte hygroskopischer als Ammoniumnitratpartikel.

5.2.1.3 Dynamik der Wasseraufnahme bzw. Abgabe durch Partikel

Ist der Partikeldampfdruck höher als der Partialdruck des Dampfes so verdunstet Wasser und das Partikel wird kleiner. Ist der Partikeldampfdruck niedriger als der Dampfdruck der Feuchte, dann wird Wasser aus der Luft auf dem Partikel kondensieren und das Partikel dadurch wachsen. Das Wachstum bzw. die Schrumpfung der Partikel wird als reiner Diffusionseffekt betrachtet. Der Einfluß des Schwerefeldes, Turbulenzen und Kondensationswärme können vernachlässigt werden [42]. Ausgehend von einer Diffusionsgleichung für Kugelkoordinaten ergibt sich die Kondensations-Verdampfungs-Differentialgleichung [42]:

$$\frac{d(d_p^2)}{dt} = \frac{1}{2} d\ddot{A}r.F. \quad (5.16)$$

Die nach einer Veränderung der relativen Feuchte von $\Delta r.F.$ zur Erreichung des Gleichgewichtes benötigte Zeit wird durch die Lösung der Differentialgleichung 5.16 bestimmt [33].

$$\ddot{A}\tau = \frac{1}{2d} \frac{d_{p,r.F.}^2 - d_{p,0}^2}{\ddot{A}r.F.} \quad (5.17)$$

Unter Annahme kugelförmiger Partikel, eines konstanten Volumenstromes und einer vernachlässigbaren Partikeldichtedifferenz verändert sich der Partikeldurchmesser von $d_{p,0}$ auf $d_{p,r.F.}$ entsprechend der folgenden Gleichung, wenn sich die Massenkonzentration einer Salzkomponente (i: für Ammoniumnitrat bzw. für Natriumchlorid) trockener Partikel $c_{m,i}$ auf die Konzentration feuchter Partikel $c_{m,i,r.F.}$ bei einer Änderung der relativen Feuchte um $\Delta r.F.$ ändert.

$$d_{p,r.F.} = d_{p,0} \left(\frac{c_{m,i,r.F.}}{c_{m,i}} \right)^{1/3} \quad (5.18)$$

Bei vorgegebener Änderung der relativen Feuchte und bei bekannten Partikelmassenkonzentrationen vor und nach der Erhöhung der relativen Feuchte ergibt sich die zur Erreichung des Gleichgewichtes benötigte Zeit durch die folgende Gleichung [37]:

$$\Delta \tau = \frac{1}{2d} \frac{d_{p,0}^2}{\Delta r.F.} \left[\left(\frac{c_{m,i,r.F.}}{c_{m,i}} \right)^{2/3} - 1 \right]. \quad (5.19)$$

Ausgehend von monodispersen Aerosol mit dem Partikeldurchmesser von maximal 1 μm und einer Änderung der relativen Feuchte von 0% (bzw. aufgrund vorhandener Grenzfeuchte auch deutlich darüber) auf 90% beträgt die zur Erreichung des Gleichgewichtes benötigte Zeit entsprechend 1 μs für Ammoniumnitrat und 1,5 μs für Natriumchlorid. Dabei wird das

Verhältnis der Partikelmassenkonzentrationen $\frac{c_{m,i,r.F.}}{c_{m,i}}$ bei veränderter Feuchte aus der

Gleichung 5.15 verwendet. Bei der Temperatur von 23°C wird ein Diffusionskoeffizient von $d=0,25 \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen [28].

Die Aufenthaltsdauer der Partikel während der Erzeugung des Testaerosols nach ihrer Generation im Zerstäuber beträgt im Trockner über eine Sekunde und in der Mischkammer mehrere Minuten. In beiden Fällen ist die Verweildauer ausreichend, um ein im Generator erzeugtes Testaerosol zunächst vollständig zu trocknen und dann so in der Mischkammer zu befeuchten, daß die Testaerosolpartikel mit Wasser bei vorgegebener relativer Feuchte gesättigt sind.

5.2.2 Experimentelle Bestimmung der Massenkonzentrationsänderung

Während der Bestimmung der Partikelmassenkonzentration des Testaerosols bei unterschiedlichen relativen Feuchten in der Mischkammer wurde die vom Generator gelieferte Massenkonzentration des trockenen Aerosols vor der Mischkammer jeweils für jede eingestellte relative Feuchte immer auf einen gleichen Wert eingestellt und mit Hilfe des Referenz-TEOM[®]-Meßgerätes ohne Erhöhung der Temperatur im Wärmeübertrager überwacht. Die Partikelmassenkonzentration des in der Mischkammer stufenweise befeuchteten Testaerosols wurde mit Hilfe eines zweiten Test-TEOM[®]-Meßgerätes zunächst ebenfalls ohne Erhöhung der Temperatur im Wärmeübertrager gemessen. Vor jeder neuen Einstellung der relativen Feuchte in der Mischkammer und anschließender Filterbeladung wurde der Generator abgeschaltet und ein neues TEOM[®]-Filter eingesetzt. Die anschließende Partikelbeladung erfolgte erst nach abgeschlossener Verschiebung der Nullpunktes durch veränderte Feuchte, so daß die dadurch bedingte Drift in der Konzentrationsbestimmung nicht berücksichtigt

werden mußte. Um mutmaßliche Effekte im Filter und eine Beeinflussung durch die auf dem Filter während der Beladung bereits abgeschiedenen Partikel zu minimieren, wurden nur die ersten annähernd konstanten Konzentrationswerte mit einem Schätzwert der relativen Standardabweichung eines Zehnminuten-Mittelwertes von weniger als 5% zur Auswertung der Einflusses der Feuchte auf die Partikelmassenkonzentration berücksichtigt.

Die tatsächliche Temperatur im Filter war nicht identisch mit der Testaerosoltemperatur sondern bedingt durch Wärme der Elektronik des TEOM[®]-Meßgerätes um 0,5°C erhöht. Diese Temperaturänderung hat eine Auswirkung auf die relative Feuchte. Die relative Feuchte im Wärmeübertrager $r.F.(t_{WT})$ kann unter Berücksichtigung der Sättigungsdampfdrücke [54] für unterschiedliche Temperaturen und relative Feuchten des Testaerosols $r.F.(t_{Ae})$ mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$r.F.(t_{WT}) = r.F.(t_{Ae}) \frac{p_w^{\text{sat}}(t_{Ae})}{p_w^{\text{sat}}(t_{WT})}. \quad (5.20)$$

Die Abbildung 5.5 zeigt, wie stark unterschiedliche Werte der relativen Feuchte bei 23°C bei erhöhter Temperatur bis 55°C reduziert werden. Beispielsweise wird die relative Feuchte von 90% bei 23°C auf 20% bei 50°C reduziert.

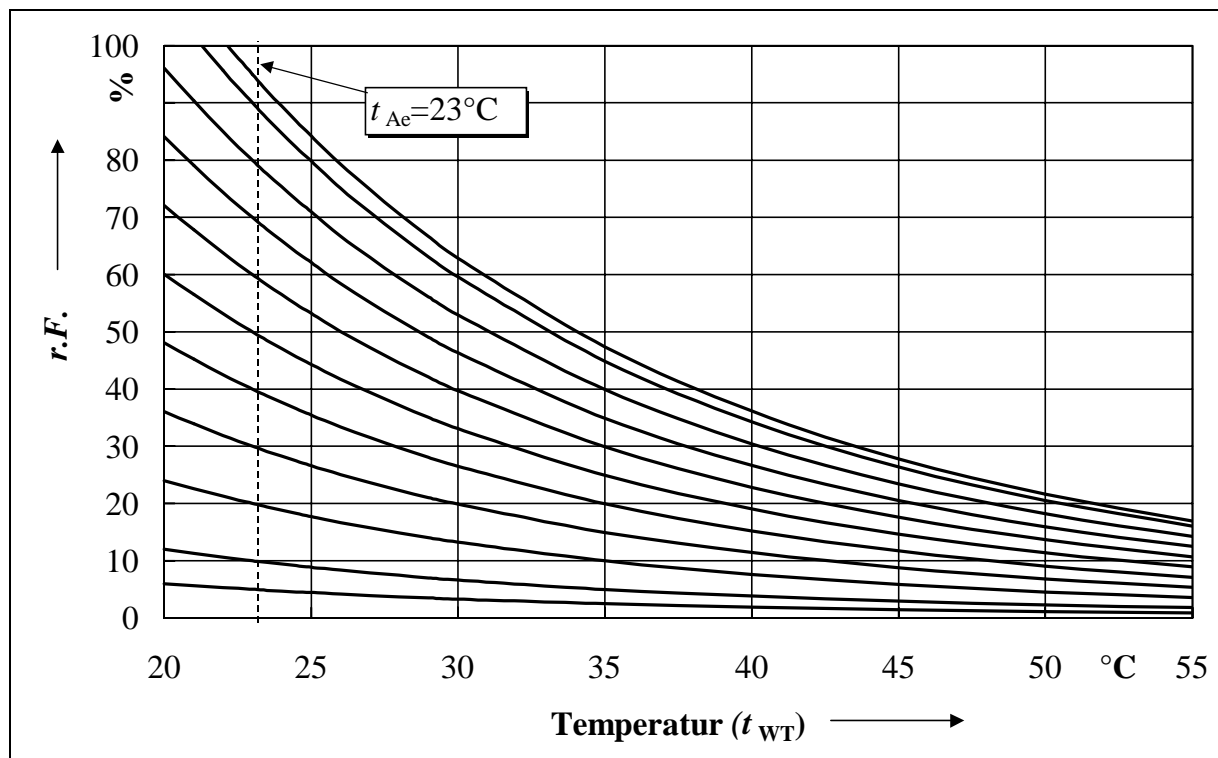


Abb. 5.5: Abhängigkeit der relativen Feuchte von der Temperatur.

Aus der Temperaturerhöhung um 0,5°C im Experiment resultiert eine Absenkung der relativen Feuchte im Filter um 3% und wurde bei der Bestimmung der Änderung der

Partikelmassenkonzentration in der Mischkammer berücksichtigt. In Abbildungen 5.6 und 5.7 sind die theoretisch und experimentell bestimmten Änderungen der Massenkonzentrationen in Abhängigkeit von der relativen Feuchte jeweils für Ammoniumnitrat- bzw. Natriumchloridpartikel dargestellt. Beide experimentellen Verläufe stimmen mit den theoretischen gut überein. Besonders deutlich ist der Übergang vom festen zum flüssigen Zustand bei der jeweiligen relativen Grenzfeuchte $r.F._1$ der Komponente zu erkennen. Bei relativen Feuchten weit unter den relativen Grenzfeuchten ist jeweils nur eine vernachlässigbare Massenkonzentrationsänderung zu erkennen. Sie steigt für beide Komponenten bei relativen Grenzfeuchten $r.F._1$ im Bereich des Übergangs von Fest- zur Flüssigphase sprunghaft an. Die geringe Abdampfung von Ammoniumnitrat bei 23°C wird bei erhöhten Feuchten noch geringer (Abbildung 5.11) und wurde bei Auswertung der durchgeführten Experimente berücksichtigt.

Bei erhöhter Temperatur im Wärmeübertrager auf 50°C sinkt die relative Feuchte im Wärmeübertrager bei 23°C von 90% auf nahezu 20% (Abbildung 5.5) und damit unter die relative Grenzfeuchte $r.F._1$ der hier verwendeten Salze. Die Aufenthaltsdauer der Partikel in der Transportleitung wird unter Berücksichtigung des Volumenstromes \dot{V}_0 von 3 l/min am Leitungseinlaß (23°C), seiner Erhöhung im Wärmeübertrager (50°C) auf $\dot{V}_0(T_{WT})$ (Gleichung 3.8) und der daraus ableitbaren Strömungsgeschwindigkeit v_A (Gleichung 3.9) in der Leitung

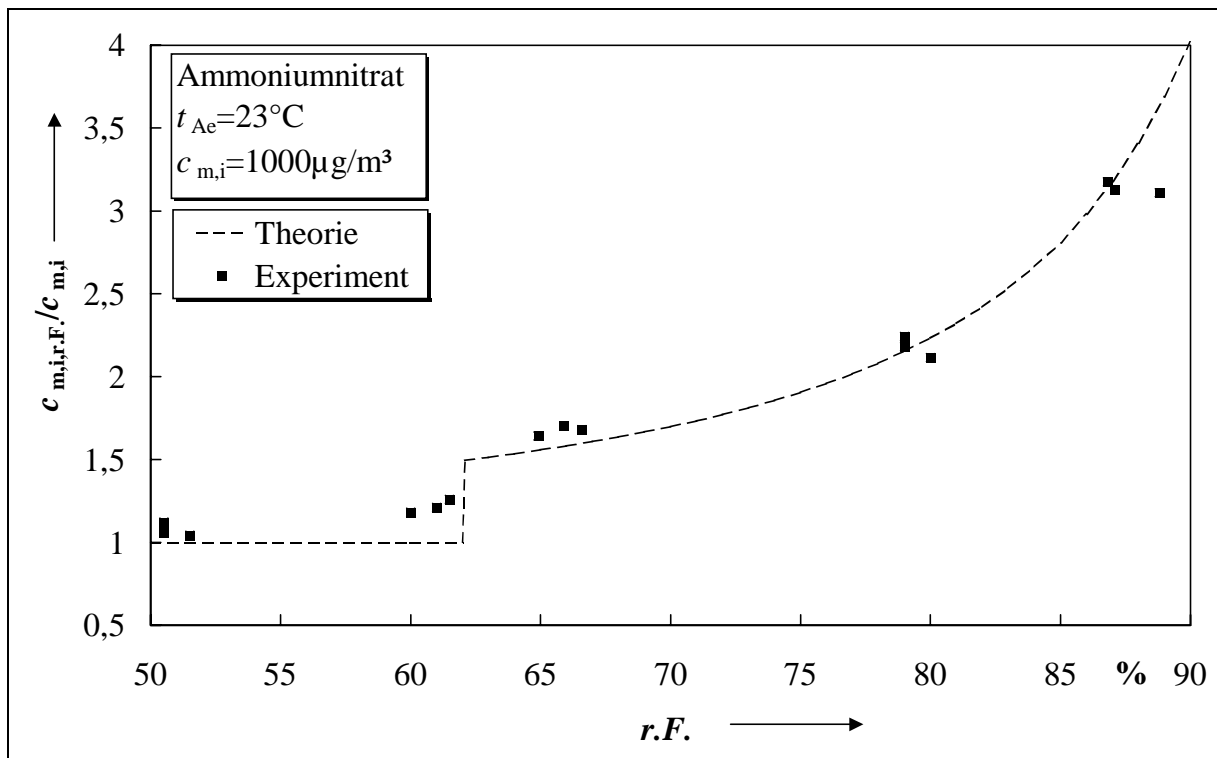


Abb. 5.6: Relative Änderung der Massenkonzentrationen von Ammoniumnitratpartikeln als Funktion der relativen Feuchte.

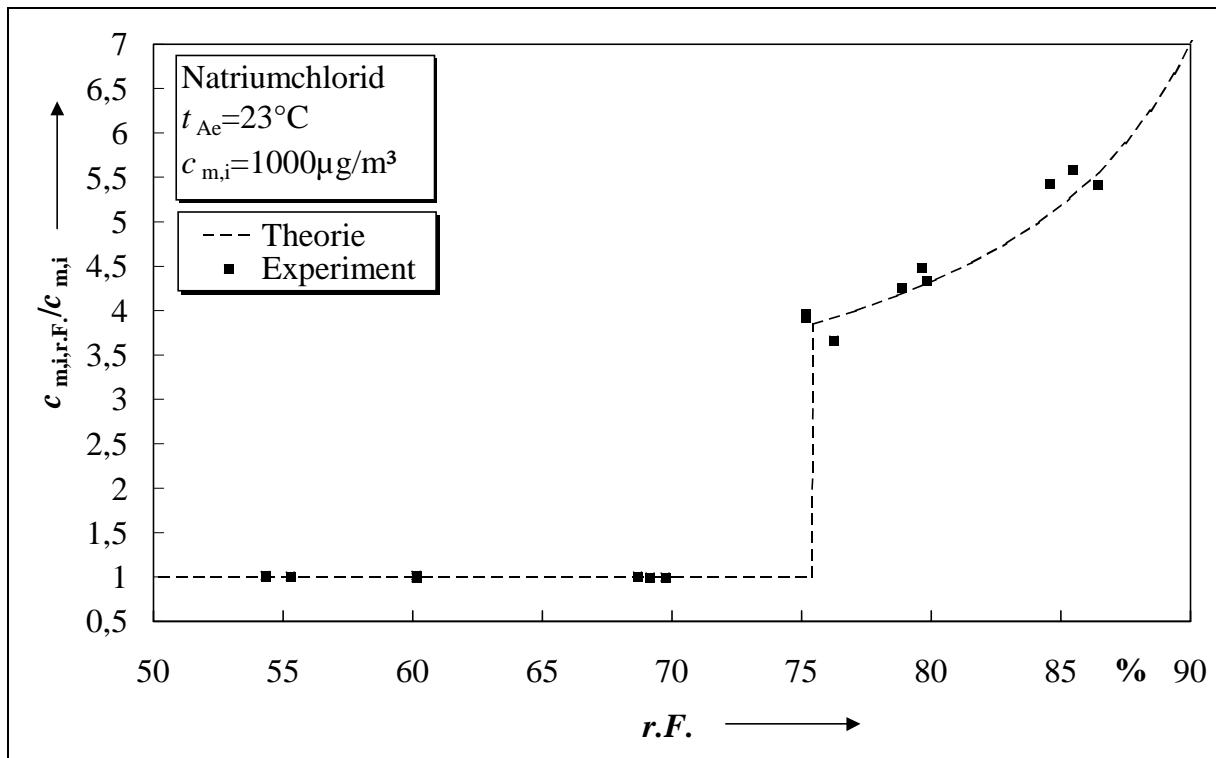


Abb. 5.7: Relative Änderung der Massenkonzentrationen von Natriumchloridpartikeln als Funktion der relativen Feuchte.

(entspricht der Anströmgeschwindigkeit am Filter wegen gleicher Querschnittsfläche A_F) entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$\tau_T = \frac{L_T}{v_A} = \frac{L_T A_F}{v_0(T_{WT})}. \quad (5.21)$$

Demnach beträgt die Aufenthaltsdauer der Partikel in der ein Meter langen Transportleitung ($L_T = 1$ m) 2,43 Sekunden. Sie ist ausreichend, um das Testaerosol zu trocknen (Kapitel 5.2.1.3). Es tritt daher bei der Wärmeübertragertemperatur von 50°C erwartungsgemäß keine Änderung der Massenkonzentration durch erhöhte relative Feuchte des Testaerosols (23°C) auf.

Die bei diesem Experiment verwendeten Massenkonzentrationen des Testaerosols lagen im Bereich von über $712 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kapitel 5.3.1.4), so daß die Nullpunktdrift vernachlässigt werden konnte (Kapitel 3.4.2).

5.2.3 Experimentelle Bestimmung der Massenänderung mit Partikeln beladener Filter

Die experimentelle Bestimmung der Massenänderung der im Filter abgeschiedenen trockenen Salzpartikel durch Aufgabe feuchter, gereinigter Luft bei der Temperatur von 23°C erfolgte mit Hilfe eines TEOM[®]-Meßgerätes mit und ohne Erhöhung der Wärmeübertragertemperatur.

Bei einer Wärmeübertragertemperatur von 50°C konnte allerdings auch für hohe relative Testaerosolfeuchten von 90% (23°C), ähnlich wie bei der Massenkonzentrationsänderung keine Massenänderung im Filter festgestellt werden. Dies ist ebenfalls auf die durch Temperaturerhöhung (von 23°C auf 50°C) bedingte Senkung der relativen Feuchte von 90% auf nahezu 20% (Abbildung 5.5) unter die relative Grenzfeuchte $r.F._1$ der im Experiment verwendeten Salze zurückzuführen.

Die experimentelle Bestimmung der Massenänderung bei 23°C ohne Erhöhung der Aerosoltemperatur im Wärmeübertrager setzt die Kenntnis der Reaktion des Meßgerätes auf die Aufgabe feuchter Luft auf unbeladene Filter voraus. Bei der Temperatur von 23°C erfährt der Sensor des TEOM[®]-Meßgerätes eine zu berücksichtigende Änderung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (Kapitel 5.1.1). Die Änderung der relativen Feuchte von 5% auf 90% bewirkte nach mehreren Versuchen eine aus der Frequenzänderung ableitbare Massenänderung (Gleichung 3.2) von maximal 80 µg. Diese mögliche Verfälschung der tatsächlichen Massenzunahme ist nur dann vernachlässigbar, wenn bei den ebenfalls hohen Feuchten die auf dem Filter abgeschiedene Partikelmasse und daran gebundenes Wasser ein Vielfaches der aus der Frequenzänderung ableitbaren Massenänderung ausmacht. Eine theoretische Abschätzung der Massenzunahme der verwendeten Salzpartikel aufgrund erhöhter relativer Feuchte von 0% auf 90% liegt bei einem Faktor von mindestens vier (Ammoniumnitrat), (Abbildung 5.8). Dies hatte zur Folge, daß im vorliegendem Experiment beispielsweise mindestens 800 µg trockener Partikelmasse im Filter zuvor abgeschieden werden mußte, um eine aus der Frequenzänderung ableitbare relative Massenänderung von 2,5% nicht zu überschreiten.

Nach Abscheidung der Partikelmasse bei trockenem Aerosol ($r.F. < 5\%$) wurde die relative Feuchte der partikelfreien Luft stufenweise erhöht und dann verringert. Die relative Zunahme der trockenen Anfangsmassen der Partikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchte wird in Abbildungen 5.8 und 5.9 für Ammoniumnitrat und Natriumchlorid dargestellt. Bei der Eintragung der Meßpunkte wurde neben der Drift, der geringen Abdampfung von flüchtigen Ammoniumnitratpartikeln und ihrer Abhängigkeit von der relativen Feuchte (Abbildung 5.11) vor allem die Verschiebung der relativen Feuchte durch leichte Temperaturerhöhung im Filter auf 23,5°C berücksichtigt.

Die Massenänderung der Partikelmasse für nicht verdampfbare Natriumchlorid- und verdampfbare Ammoniumnitratpartikel stimmt mit den theoretischen Daten nicht genau überein (Abbildungen 5.8 und 5.9). Für beide Fälle ist der Wasseranteil geringer als die Theorie es vorgibt. Hier soll nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Theorie eine

Massenänderung aufgrund von Feuchte lediglich für schwebende Partikel beschreibt und nicht für im Filter abgeschiedene Partikel. Dabei werden z. B. vielfältige Vorgänge und Mechanismen im Filter, die zur Veränderung des Anteils der Wassermasse an der gesamten Partikelmasse führen nicht berücksichtigt. Dazu zählt die Tatsache, daß die abgeschiedenen Partikel durch Kontakte mit anderen Partikeln und Filterfasern nicht vollständig von der feuchten Luft umschlossen werden. Die Wasseraufnahme an Filterfasern durch Bildung von Menisken (Kapitel 5.1.1) spielt dabei offensichtlich eine geringere Rolle.

Eine sprunghafte Änderung des Wasseranteils ist im Bereich des theoretischen Verflüssigungspunktes jeweils für beide Salzkomponenten erkennbar. Ebenfalls sichtbar ist der Hysteresecharakter der Wasseraufnahme und -abgabe durch Salzpartikel [43], [44]. Der Wassermassenanteil an der Partikelmasse ist für gleiche relative Feuchten bei abnehmender relativer Feuchte wesentlich größer als dies bei zunehmender Feuchte der Fall war. Dieser Hysteresecharakter hygroskopischer Partikel bei der Wasserauf- und Abnahme wurde auch bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten [44] beobachtet.

Die Wasseraufnahme, bzw. -abgabe durch Partikel in der Luft und im Filter bei unveränderten Aerosoltemperaturen verändert die gemessene Partikelmassenkonzentration. Ihre zugehöriger relative Maximaländerung ist gleich der Summe der relativen Änderung der Partikelmassenkonzentration in der Luft (Abbildungen 5.6 und 5.7) und der relativen Änderung der Partikelmasse im Filter (Abbildungen 5.8 und 5.9). Die dabei gemessene Partikelmassen-

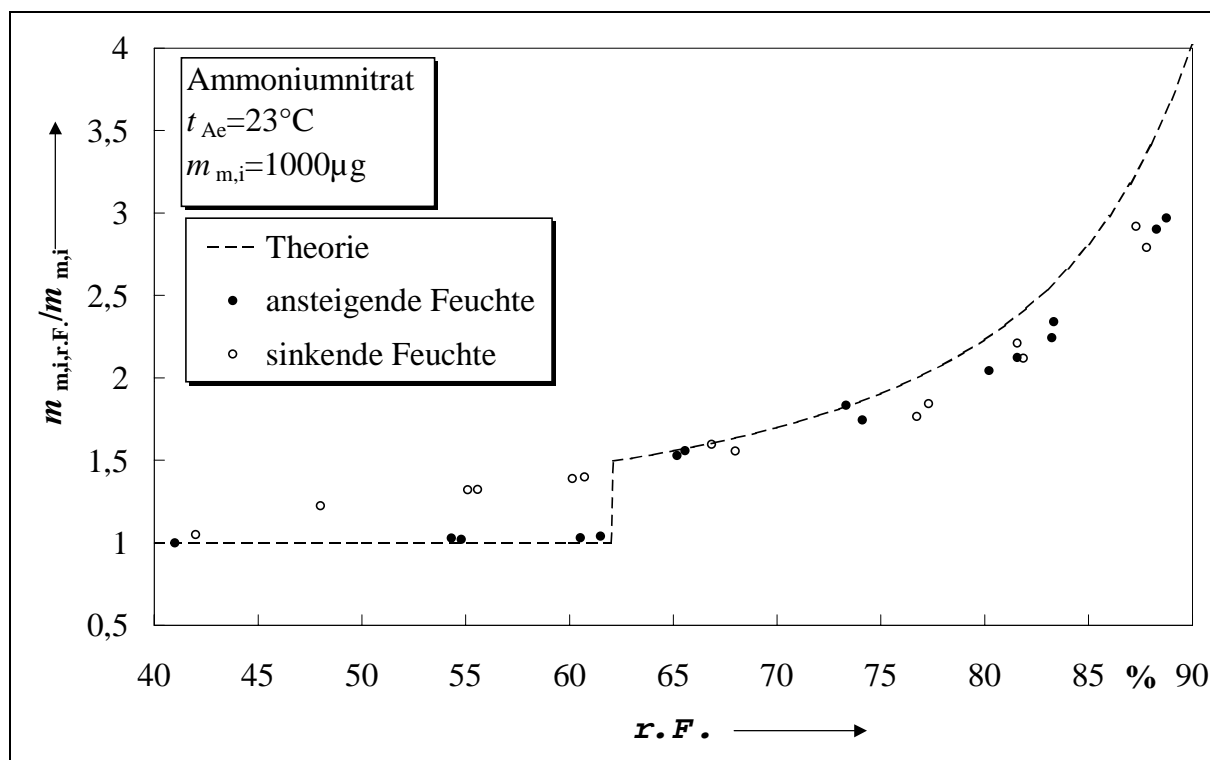


Abb. 5.8: Relative Massenänderung mit Ammoniumnitratpartikeln beladener Filter als Funktion der relativen Feuchte.

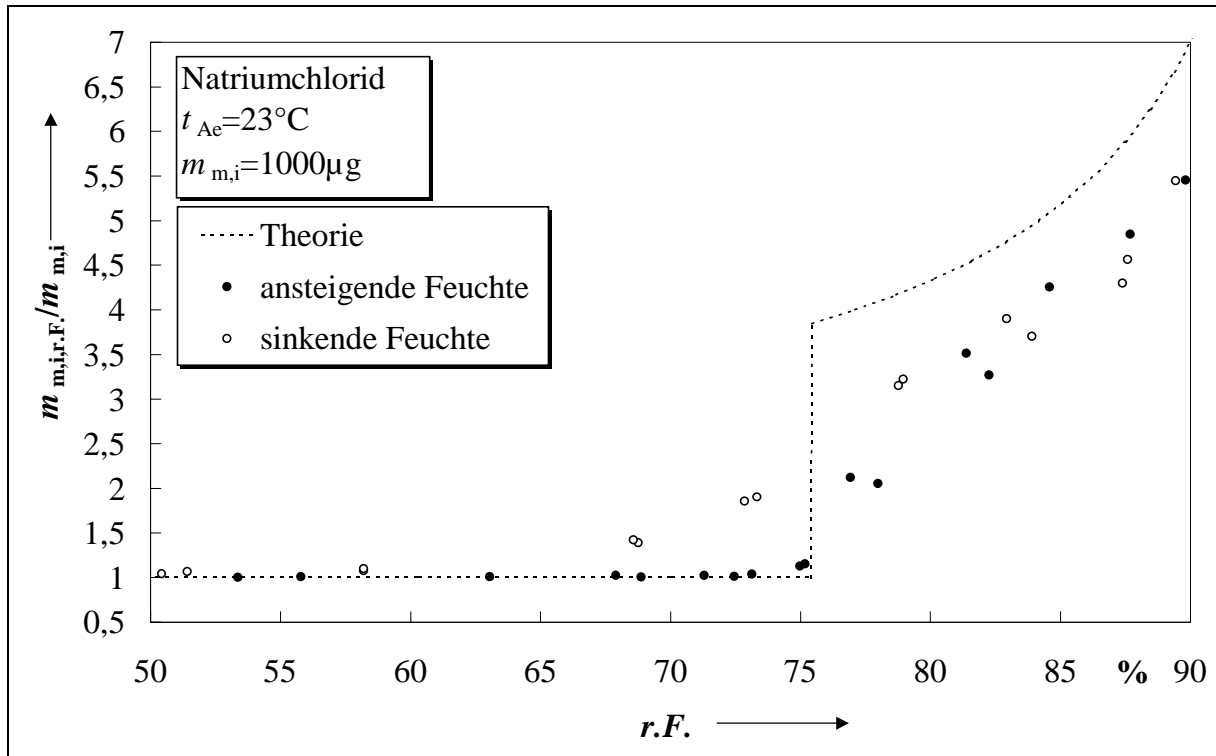


Abb. 5.9: Relative Massenänderung mit Natriumchloridpartikeln beladener Filter als Funktion der relativen Feuchte.

konzentration kann um ein Vielfaches von der tatsächlichen Massenkonzentration trockener Partikel abweichen, so daß eine Bestimmung der Partikelmassenkonzentration bei schwankenden Feuchten des Aerosols mit Hilfe von filternden on-line Meßverfahren verfälschte Ergebnisse liefert. Die Senkung der relativen Feuchte unter die Werte der Grenzfeuchte im Aerosol vorhandener Salzpartikel, so daß sie kein Wasser mehr aufnehmen, ist eine Maßnahme, um Verfälschung bei der Partikelmassenbestimmung durch Feuchteeinfluß zu vermeiden. Bei den Immissionsmessungen werden zu diesem Zweck oft Wärmeübertrager eingesetzt. Die Erhöhung der Temperatur im Wärmeübertrager bis auf 50°C war für die vorangegangenen Experimente ausreichend, weil die relative Feuchte von nahezu 100% bei der Aerosoltemperatur von 23°C durch die Temperaturerhöhung weit unter die relativen Grenzfeuchten verwendeter Komponenten gesenkt werden konnte (Abbildung 5.5).

5.3 Untersuchungen mit verdampfbaren Partikeln bei vernachlässigbarer Feuchte

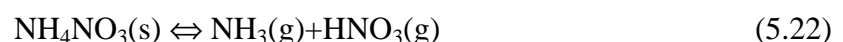
Bis jetzt wurden die durch das TEOM[®]-Meßgerät und durch die Feuchte verursachten Einflüsse auf die Partikelmassen im Filter bzw. auf die mit Hilfe von Filtern gemessene Partikelmassenkonzentration analysiert. Im folgenden wird bei vernachlässigbarer Feuchte durch Einsatz von verdampfbaren Ammoniumnitratpartikeln in gereinigter Luft untersucht,

wie die Temperatur Partikelmassen in Filtern bzw., wie die Temperatur die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration durch Einsatz von Filtern beeinflusst. Durch die Messung der Veränderung der Partikelmasse im Filter wird unter Berücksichtigung des Volumenstromes und der Probenahmezeit auf die gemessene Partikelmassenkonzentration geschlossen. Die Veränderung der Partikelmasse im Filter durch Abdampfung von Ammoniumnitrat verfälscht die gemessene Partikelmassenkonzentration [45], [46]. Um die Verfälschung experimentell zu untersuchen, werden auch im vorliegenden Kapitel Wärmeübertrager mit nachgeschalteten Filtern in Form von TEOM[®]-Meßgeräten eingesetzt. Während der Bestimmung der Partikelmassenkonzentration kommt es außer der Verflüchtigung der Partikel im Filter (Partikelabdampfung) auch zur Verflüchtigung der Partikel bei ihrem Transport zum Filter (Partikelverdampfung). Setzt die Partikelbeladung aus, kommt es nur zur Partikelabdampfung im Filter. Im folgenden wird zunächst geklärt, ob die Partikelabdampfung im Filter, wenn keine Beladung stattfindet und die Partikelverdampfung im Transportrohr während der Partikelbeladungszeit vergleichbar sind. Zur Quantifizierung der Ver- und Abdampfungsvorgänge wird die Größe Partikelmassenkonzentration bzw. ihre Reduktion verwendet. Die Erkenntnisse aus dem Vergleich der Ver- und Abdampfungsvorgänge fließen in die Überlegung, unter welchen theoretischen und experimentellen Bedingungen die tatsächliche Partikelmassenkonzentration aus den gemessenen Partikelmassenkonzentrationen möglichst genau abgeleitet werden kann.

5.3.1 Theoretische Bestimmung der Reduktion der Massen bzw. der gemessenen Massenkonzentration von Ammoniumnitratpartikeln

5.3.1.1 Sättigungsdampfkonzentration von Ammoniumnitrat in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Fest- und Dampfphase von Ammoniumnitrat im Gleichgewicht. Die Massenkonzentration der Dampfphase besitzt den maximalen Sättigungswert. Es gilt folgende chemische Reaktion:



Durch eine Temperaturerhöhung verflüchtigt sich festes Ammoniumnitrat und die Massenkonzentration der Gaskomponenten Ammoniak NH_3 und Salpetersäure HNO_3 erhöht sich auf einen neuen Sättigungswert, wenn Gleichgewicht erreicht ist. Im Filter, wo durch den Volumenstrom die Gase von der Filterumgebung stets abtransportiert werden, muß die Partikelmasse ausreichend sein, um Gleichgewicht, d. h. die Sättigungsdampfkonzentration in der Filterumgebung bei gegebener Temperatur aufrechtzuerhalten. Um die Ab- und

Verdampfungsvorgänge theoretisch zu berechnen, wird im folgenden die Abhängigkeit der Sättigungsdampfkonzentration von der Temperatur bestimmt.

Da die relative Feuchte vernachlässigt wird und nur ideale Gasmischungen berücksichtigt werden, kann die Gleichung 5.5 für das chemische Potential einer beliebigen Komponente i unter Berücksichtigung des Umgebungsdruckes P_0 und des Partialdruckes p_i auch in folgender Form geschrieben werden [39]:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{P_0}. \quad (5.23)$$

Unter Annahme des Gleichgewichtes ergibt sich das chemische Potential des Festphase als Summe der Potentiale des Gase Ammoniak und Salpetersäure (Reaktionsgleichung 5.22):

$$\mu_{\text{NH}_3(\text{g})} + \mu_{\text{HNO}_3(\text{g})} = \mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}. \quad (5.24)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 5.23 in die Gleichung 5.24 erhält man die folgende Beziehung:

$$\mu_{\text{NH}_3}^0(T) + \mu_{\text{HNO}_3}^0(T) + RT \ln K = \mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}. \quad (5.25)$$

Dabei ist $K = p_{\text{NH}_4} p_{\text{HNO}_3} / p_0^2$ eine von der Umgebungstemperatur abhängige Gleichgewichtskonstante. Zur Bestimmung ihrer Temperaturabhängigkeit wird unter Berücksichtigung der Unabhängigkeit des chemischen Potentials des Festphase vom Druck ($\mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})} = \mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}^0$) [47] die Gleichung 5.25 umgestellt und nach der Temperatur T differenziert:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}^0(T) - \mu_{\text{NH}_3}^0(T) - \mu_{\text{HNO}_3}^0(T)}{T} \right]. \quad (5.26)$$

Für ideale Gasmischungen gilt für jede an einer Reaktion beteiligte Komponente i die folgende Beziehung [39]:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0(T)}{T} \right) = -\frac{h_i}{T^2}. \quad (5.27)$$

Zwischen den experimentell bestimmbaren [36], [48] molaren Wärmekapazitäten c_{pi} und den Enthalpien h_i gilt darüber hinaus beim konstantem Druck in Form eines vollständigen Differentials die folgende Beziehung :

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right)_p = c_{pi}. \quad (5.28)$$

Durch Integration dieser Gleichung können die Enthalpien aus den Wärmekapazitäten bestimmt werden. Demnach erhält die Gleichung 5.26 die folgende Gestalt:

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \int_{298}^T \frac{1}{RT^2} (c_{p,NH_3} + c_{p,HNO_3} - c_{p,NH_4NO_3}) dT', \quad (5.29)$$

wobei der Ausdruck $\frac{\Delta H_0}{RT^2}$ die Integrationskonstante ist, ΔH_0 die Wärme der Reaktion bei 298 K bedeutet und $c_{p,NH_3}, c_{p,HNO_3}, c_{p,NH_4NO_3}$ die molaren Wärmekapazitäten von NH_3 , HNO_3 und NH_4NO_3 sind. Die Integration der Gleichung 5.29 gibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur an:

$$\ln(K) = \alpha - \frac{\Delta H_0}{RT} + \int_{298}^T \frac{1}{RT'^2} \cdot \int_{298}^{T'} (c_{p,NH_3} + c_{p,HNO_3} - c_{p,NH_4NO_3}) dT' dT''. \quad (5.30)$$

α ist eine Integrationskonstante. Für die Angabe von K aus der Gleichung 5.30 werden für relative Feuchten unterhalb der relativen Grenzfeuchte $r.F._1$ (Abbildung 5.3) und für Temperaturen unter 170°C experimentelle Daten verwendet [36]. Die neusten thermodynamischen Messungen für Ammoniumnitrat werden in der Literatur [48] angegeben. Für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K in ppb^2 von der Temperatur des Testaerosols T_{Ae} wird die folgende zugeschnittene Größengleichung [48] angegeben:

$$\ln K(T_{\text{Ae}}) = 118,87 - \frac{24084}{T_{\text{Ae}}} - 6,025 \ln T_{\text{Ae}}. \quad (5.31)$$

Die Temperatur des Aerosols in der Umgebung T_{Ae} wird in Kelvin (K) angegeben. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur in Gleichung 5.31 wird aufgrund von möglichen Meßfehlern ausdrücklich mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 12\%$ angegeben [48].

Zur Bestimmung der Sättigungsdampfkonzentration wird die Tatsache herangezogen, daß die Gleichgewichtskonstante K für die chemische Reaktion in der Gleichung 5.22 im Gleichgewicht ein Produkt der Volumenanteile der Komponenten NH_4 und HNO_3 in der Luft liefert. Demnach kann im Gleichgewichtsfall die Volumenkonzentration der Dampfphase bestehend aus den Gaskomponenten NH_4 und HNO_3 mit \sqrt{K} angegeben werden. Die Volumenkonzentration ist komponentenspezifisch und wird als Verhältnis der Molar-

konzentration der Dampfphase von Ammoniumnitrat zur Molarkonzentration der Luft angegeben. Die Konzentration $c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ der Dampfphase als Verhältnis der Massenkonzentration der Dampfphase zum Molargewicht hat die folgende zugeschnittene Größengleichung

$$c_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 10^{-6} \frac{\rho_{s,\text{Ae}}}{g_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, \quad (5.32)$$

wenn die Sättigungsdampfkonzentration vom Ammoniumnitrat $\rho_{s,\text{Ae}}$ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und das Molargewicht in g/mol angegeben werden. Die Molarkonzentration der Luft bestimmt sich aus der idealen Gasgleichung und hat die folgende zugeschnittene Größengleichung:

$$c_{\text{Luft}} = \frac{10^3 P_0}{8,313 T_{\text{Ae}}} \frac{1}{\text{m}^3} \text{ mol}. \quad (5.33)$$

Dabei muß der Umgebungsdruck in kPa und die Temperatur in Kelvin angegeben werden. Die Volumenkonzentration von Ammoniumnitrat ergeben sich dann aus Gleichung 5.32 und 5.33 zu:

$$\frac{c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{c_{\text{Luft}}} = \sqrt{K} = \frac{\rho_{s,\text{Ae}} T_{\text{Ae}} 8,314}{P_0 g_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \text{ ppb}. \quad (5.34)$$

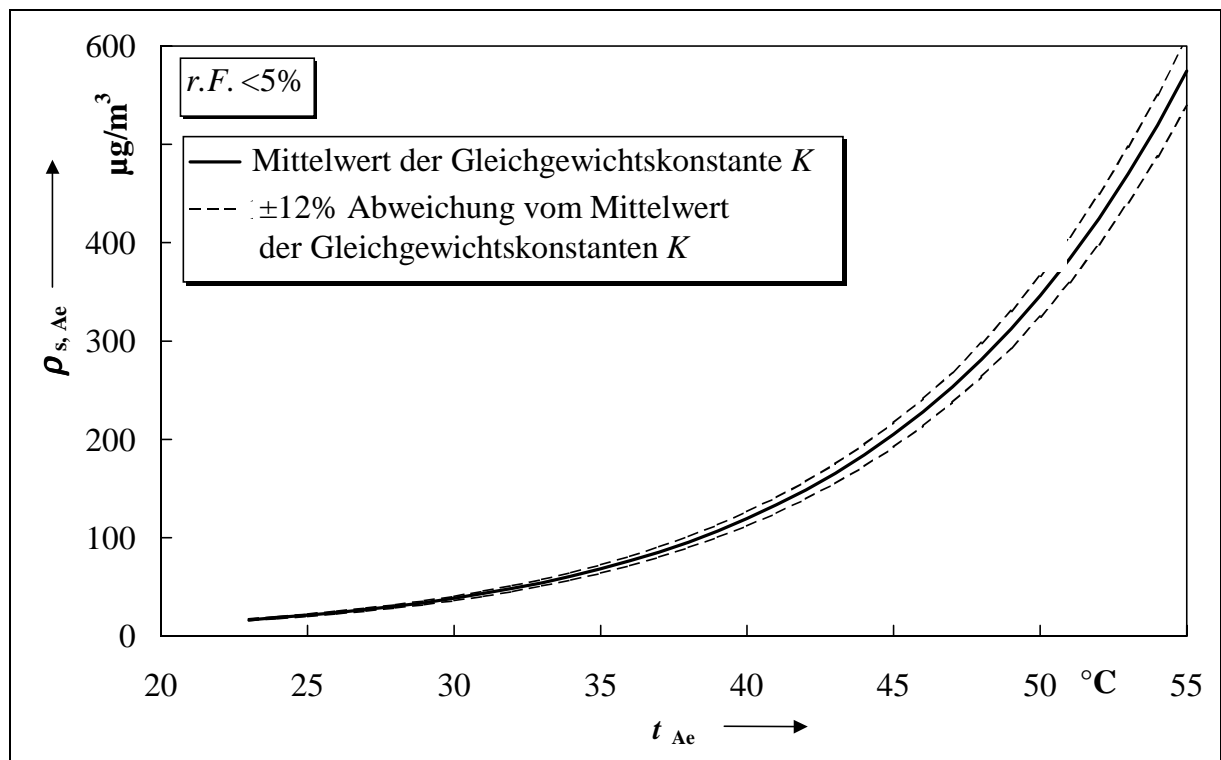


Abb. 5.10: Abhängigkeit der aus der Gleichgewichtskonstanten K abgeleiteten Sättigungsdampfkonzentration des Ammoniumnitrats von der Temperatur.

Da die Volumenkonzentration ein Volumenanteil der Dampfphase von Ammoniumnitrat an einem Luftvolumen angibt, wird sie in ppb angegeben. Die zugeschnittene Größengleichung der Sättigungsdampfkonzentration von Ammoniumnitrat in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ergibt sich unter der Berücksichtigung des Umgebungsdruckes P_0 von 101,3 kPa und des Molargewichtes $g_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ von 80 g/mol direkt aus der Gleichung 5.34:

$$\rho_{s,\text{Ae}}(T_{\text{Ae}}) = \frac{\sqrt{K(T_{\text{Ae}})}}{T_{\text{Ae}}} 974,74 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}, \quad (5.35)$$

wobei die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante in ppb^2 von der Temperatur des Test-aerosols T_{Ae} in Kelvin (K) aus der Gleichung 5.31 berücksichtigt wird. In Abbildung 5.10 ist die Sättigungsdampfkonzentration von Ammoniumnitrat unter Berücksichtigung der Gleichungen 5.31 und 5.35 als Funktion der Temperatur dargestellt. Es sind zusätzlich die minimalen und maximalen Werte der Sättigungskonzentration eingetragen, die aus der angegebenen relativen Genauigkeit der Gleichgewichtskonstante von $\pm 12\%$ in Gleichung 5.31 resultieren.

5.3.1.2 Sättigungsdampfkonzentration von Ammoniumnitrat in Abhängigkeit von relativer Feuchte

In Abbildung 5.11 ist die Sättigungsdampfkonzentration in Abhängigkeit von der relativen

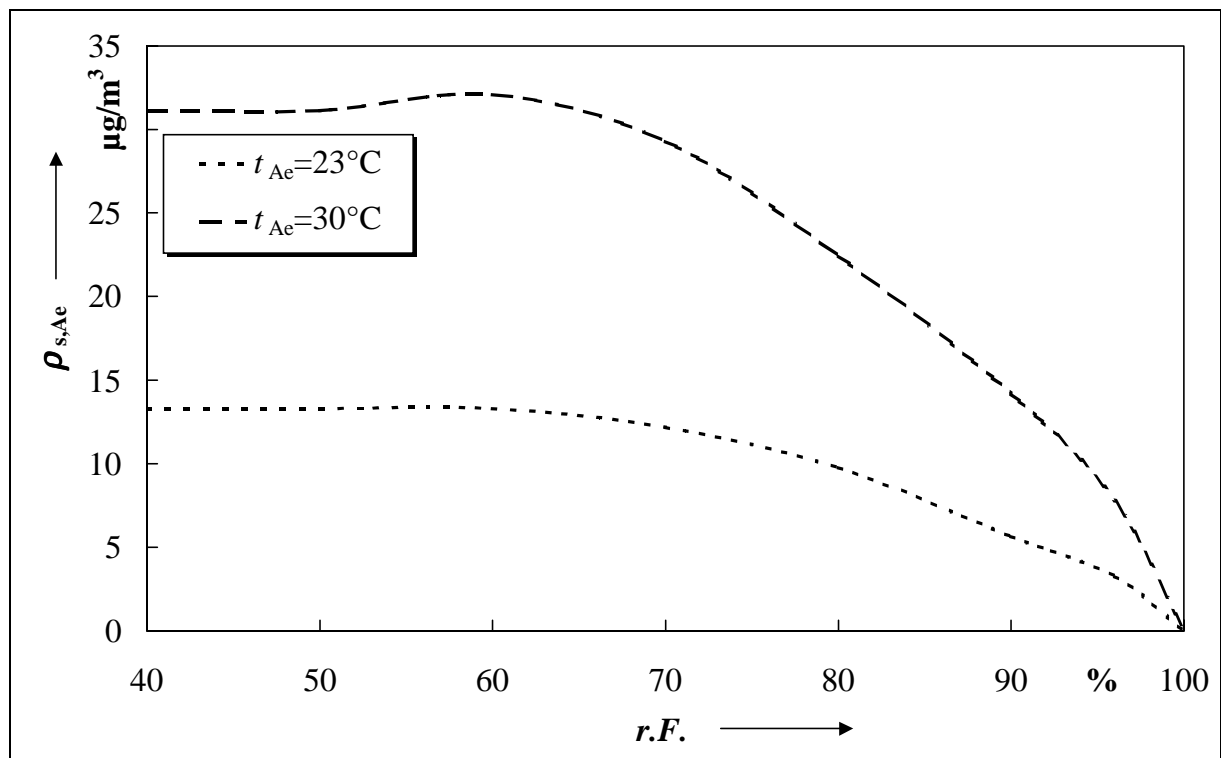
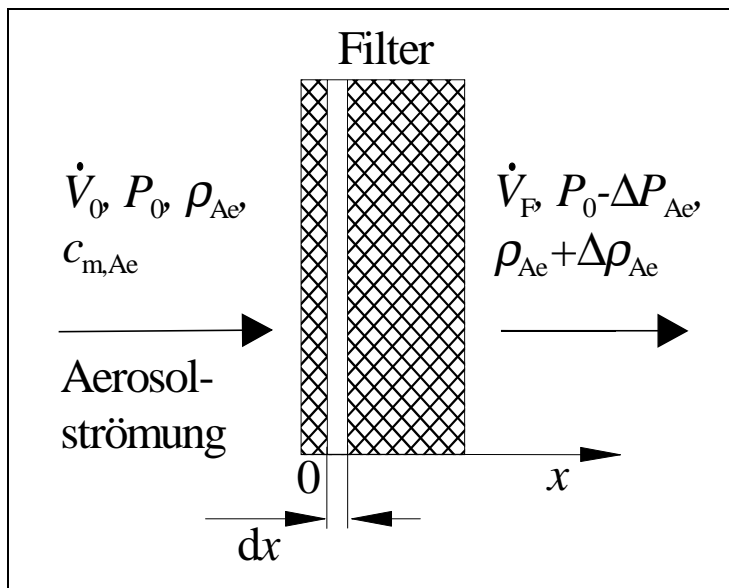


Abb. 5.11: Abhängigkeit der Sättigungsdampfkonzentration des Ammoniumnitrats von der Feuchte [36].

Feuchte für zwei Temperaturen dargestellt. Die Durchführung der Experimente mit Ammoniumnitratstaerosol bei 23°C auch bei höheren Feuchten machten die Bestimmung dieses funktionalen Zusammenhangs erforderlich. Seine Herleitung beruht auf einem Fit zahlreicher experimenteller Daten. Oberhalb der relativen Grenzfeuchte $r.F._1$, wenn Ammoniumnitrat als wässrige Lösung ($\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$) vorliegt, kann die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von der relativen Feuchte und von der Temperatur nur implizit nach Anwendung eines interaktiven Schemas angegeben werden [36], [48]. Die Darstellung für 30°C dient lediglich als Vergleich. Bei den Verläufen für beide Temperaturen wurde die Temperaturabhängigkeit der relativen Grenzfeuchte $r.F._1$ berücksichtigt. In beiden Fällen sinkt die Dampfkonzentration mit zunehmender Feuchte wesentlich erst oberhalb der jeweiligen relativen Grenzfeuchten $r.F._1$, bei 23°C ab ca. 62% und bei 30°C ab ca. 60%.

5.3.1.3 Maximale Massenabdampfungsrate

Durch die Abdampfung abgeschiedener Partikel stellt sich unmittelbar an der angeströmten



Fläche eines Faserfilters (Abbildung 5.12) ein Gleichgewicht ein. Die im allgemeinen nicht gesättigte Dampfkonzentration des Aerosols ρ_{Ae} erhöht sich bei vorgegebener Temperatur t_{Ae} auf den Sättigungswert $\rho_{s,Ae}$. Im Falle genügend hoher Partikelmassen im Filter (z. B. durch hohe Beladungsmassen oder konstant hohe Beladungsraten) wird auch im

Abb. 5.12: Schematische Darstellung eines angeströmten Filters.

Inneren des Filters in Strömungsrichtung bis zur abgeströmten Filterseite das Gleichgewicht aufrechterhalten. Unter Annahme des idealen Gases und einer linearen Abnahme des Druckes im Filter um ΔP_{Ae} kommt es wegen Luftexpansion zur Kompensation der Sättigungsdampfkonzentration am Filterende um den Wert $\rho_{s,Ae} \Delta P_{Ae} / P_0$. Die gesamte Änderung der Dampfkonzentration im Aerosol auf der Strecke von der An- bis zur Abströmseite des Filters wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\ddot{A}P_{\text{Ae}} = \rho_{\text{s,Ae}} - \rho_{\text{Ae}} + \rho_{\text{s,Ae}} \frac{\ddot{A}P_{\text{Ae}}}{P_0}. \quad (5.36)$$

Die in dieser Gleichung angegebene Erhöhung der Dampfkonzentration im Aerosol auf der abgeströmten Filterseite hat ihre Ursache im Massentransfer der Dampfphase vom Filter, wobei die zugehörige Massenabdampfungsrate bei hohen Beladungsmassen einen maximalen Wert $\dot{m}_{\text{c,max}}$ erreicht. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 5.36 und der Tatsache, daß aufgrund des Druckverlustes $\ddot{A}P_{\text{Ae}}$ im Filter der Volumenstrom $V_0(T_{\text{Ae}})$ sich vor dem Filter auf einen Wert von

$$V_{\text{F}} = V_0(T_{\text{Ae}}) \frac{P_0}{P_0 - \ddot{A}P_{\text{Ae}}} \quad (5.37)$$

hinter dem Filter erhöht, gilt für die maximale Massenabdampfungsrate im Filter die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{c,max}} &= V_0(T_{\text{Ae}}) (\rho_{\text{s,Ae}} - \rho_{\text{Ae}}) + V_{\text{F}} \rho_{\text{s,Ae}} \frac{\ddot{A}P_{\text{Ae}}}{P_0} \\ &= \rho_{\text{s,Ae}} V_0(T_{\text{Ae}}) \frac{\ddot{A}P_{\text{Ae}}}{P_0 - \Delta P_{\text{Ae}}} \left[\frac{\rho_{\text{Ae}}}{\rho_{\text{s,Ae}}} + \left(1 - \frac{\rho_{\text{Ae}}}{\rho_{\text{s,Ae}}} \right) \frac{P_0}{\ddot{A}P_{\text{Ae}}} \right]. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Dampfkonzentration des Aerosols ρ_{Ae} zeitlich konstant ist. Die maximale Massenrate der Dampfphase vom Quarzfaserfilter wurde ebenfalls [32], [49], [50], [51] nach filtertheoretischen Ansätzen durch Lösung einer Differentialgleichung [52], die die Massendiffusion von der Filterfaserfläche zur freien Strömung beschreibt, bestimmt. Sie erhält die analytische Form der Gleichung 5.38, unter der Annahme, daß es aufgrund hoher Beladungsraten z. B. mit verdampfbaren Ammoniumnitrat zu ausreichenden Filterbeladungen kommt und die Partikel nicht einzeln auf Filterfasern abgeschieden werden, sondern ein Film bilden. Obwohl die Abdampfungsbereitschaft einzelner Partikel erhöht wird [50], reicht insgesamt die durch verringerte Partikelanzahl und Partikelgröße erzeugte Dampfkonzentration nicht mehr zur Aufrechterhaltung maximaler Abdampfungsrate.

5.3.1.4 Maximale Reduktion gemessener Massenkonzentration beim Einsatz von Filtern

Die Messung der tatsächlichen Partikelmassenkonzentration vom verdampfbaren Ammoniumnitrat-aerosol $c_{\text{m,Ae}}$ beim Einsatz von Filtern mit vernachlässigbarer Penetration (Kapitel 3.4.1) wird durch den Effekt der Abdampfung des Partikelmaterials von Filtern

verfälscht. Die gemessene Partikelmassenkonzentration $c_{m,F}$ ist gegenüber der tatsächlichen Massenkonzentration $c_{m,Ae}$ maximal um den Wert $\Delta c_{m,F}$ reduziert. Zur Bestimmung der Konzentrationsreduktion $\Delta c_{m,F}$ wird vom Verhältnis der gemessenen und der tatsächlichen Massenkonzentration ausgegangen. Zur Vereinfachung werden die dimensionslosen Druckverhältnisse $\delta_{Ae} = \ddot{A}P_{Ae} / P_0$, $\xi_{Ae} = \ddot{A}P_{Ae} / (P_0 - \Delta P_{Ae})$ und der Sättigungswert des Aerosols $S_{Ae} = \rho_{Ae} / \rho_{s,Ae}$ definiert. Es gilt:

$$\frac{c_{m,F}}{c_{m,Ae}} = 1 - \frac{\dot{m}_{e,max}}{\dot{m}_d} = \frac{1}{1 + \xi_{Ae} \left[S_{Ae} + \frac{1 - S_{Ae}}{\delta_{Ae}} \right] \frac{\rho_{s,Ae}}{c_{m,F}}}. \quad (5.39)$$

Dabei ist \dot{m}_d die Massenbeladungsrate der im Filter deponierten Massen:

$$\dot{m}_d = V_0(T_{Ae}) c_{m,Ae}. \quad (5.40)$$

Nach einer Umstellung der Gleichung 5.39 ergibt sich die maximale Konzentrationsreduktion bei der Temperatur von 23° (t_{Ae}) zu:

$$\Delta c_{m,F,Ae} = c_{m,Ae} - c_{m,F,Ae} = \xi_{Ae} \rho_{s,Ae} \left[S_{Ae} + \frac{1 - S_{Ae}}{\delta_{Ae}} \right], \quad (5.41a)$$

und bei der Temperatur von 50° (t_{WT}) zu:

$$\Delta c_{m,F,WT} = c_{m,Ae} - c_{m,F,WT} = \xi_{WT} \rho_{s,WT} \left[S_{WT} + \frac{1 - S_{WT}}{\delta_{WT}} \right], \quad (5.41b)$$

Die Bestimmung der maximalen Reduktion der Massenkonzentration für Ammoniumnitrat setzt damit die Kenntnis des Sättigungswertes im Aerosol S_{Ae} bzw. S_{WT} vor dem Filter, des Druckverlustes im Filter $\ddot{A}P_{Ae}$ bzw. $\ddot{A}P_{WT}$ sowie der Sättigungsdampfkonzentration $\rho_{s,Ae}$ bzw. $\rho_{s,WT}$ für vorgegebene thermodynamische Zustände voraus.

5.3.1.5 Maximale Reduktion gemessener Massenkonzentration beim Einsatz von TEOM®-Meßgeräten

Beladungsvorgang

Zur theoretischen Untersuchung der Reduktion der gemessenen Partikelmassenkonzentration im Aerosol mit Hilfe des Test-TEOM®-Meßgerätes bei auf 50°C erhöhter Temperatur muß

außer der Abdampfung der Ammoniumnitratpartikel im Filter auch die Verdampfung der Partikel in der Transportleitung zum Filter des Meßgerätes berücksichtigt werden. Bei einem Meßvorgang (Beladungsvorgang) wird durch ausreichend hohe Massenkonzentration der Partikel und deren ebenfalls ausreichende Aufenthaltsdauer im Aerosol gewährleistet, daß bei gewählten Temperaturen im Aerosol vor dem Einlaß in den Wärmeübertrager und im Wärmeübertrager selbst Gleichgewicht vorliegt und die Sättigungswerte gleich sind ($S_{\text{Ae}} = S_{\text{WT}} = 1$). Ohne Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager ($t_{\text{WT}} = t_{\text{Ae}}$) ist die (im Referenz-TEOM[®]-Meßgerät) gemessene Massenkonzentration $c_{\text{m,ref}}$ gegenüber der tatsächlichen Partikelmassenkonzentration $c_{\text{m,Ae}}$ um den Wert $\ddot{A}c_{\text{m,F,Ae}}$ reduziert. Unter Berücksichtigung der Gleichung 5.41a, der gemessenen Druckdifferenz im Filter ΔP_{Ae} und der Aerosoltemperatur t_{Ae} gilt:

$$c_{\text{m,ref}} = c_{\text{m,Ae}} - \ddot{A}c_{\text{m,F,Ae}} = c_{\text{m,Ae}} - \xi_{\text{Ae}} \rho_{\text{s,Ae}}. \quad (5.42)$$

Der Temperaturanstieg im Wärmeübertrager von 23°C auf 50°C erhöht die Sättigungskonzentration der Dampfphase des Aerosols im Wärmeübertrager von $\rho_{\text{s,Ae}}(23^\circ\text{C})$ auf $\rho_{\text{s,WT}} (= \rho_{\text{s,Ae}}(50^\circ\text{C}))$ (Abbildung 5.10). Zur Vereinfachung wird im weiteren die Sättigungsdampfkonzentration bei 23°C mit $\rho_{\text{s,Ae}}$ bezeichnet. Die zur Verschiebung des Gleichgewichtes notwendige Reduktion der Partikelmassenkonzentration im Wärmeübertrager ist gleich der Differenz der Sättigungskonzentrationen bei den unterschiedlichen Temperaturen.

$$\ddot{A}c_{\text{m,WT}} = \rho_{\text{s,WT}} - \rho_{\text{s,Ae}}. \quad (5.43)$$

Die bereits durch Temperaturerhöhung und damit auch durch die Gleichgewichtsverschiebung im Wärmeübertrager reduzierte Massenkonzentration wird erneut im Filter reduziert. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 5.41b und 5.43 und der gemessenen Druckdifferenz im Filter $\ddot{A}P_{\text{WT}}$, gilt für die bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur t_{WT} mit Hilfe des TEOM[®]-Meßgerätes gemessene Partikelmassenkonzentration der folgende Ausdruck:

$$c_{\text{m,WT}} = c_{\text{m,Ae}} - (\ddot{A}c_{\text{m,F,WT}} + \ddot{A}c_{\text{m,WT}}) = c_{\text{m,Ae}} - (\rho_{\text{s,WT}} (\xi_{\text{WT}} + 1) - \rho_{\text{s,Ae}}). \quad (5.44)$$

Die Anwendung eines Referenzmeßgerätes ohne und eines Test-Meßgerätes mit erhöhter Temperatur im Wärmeübertrager führt beim Beladungsversuch der Filter mit identischer Partikelmassenkonzentration $c_{\text{m,Ae}}$ demnach zu unterschiedlichen Meßkonzentrationen $c_{\text{m,ref}}$

und $c_{m,WT}$. Ihre Differenz $\ddot{A}c_{m,B}$ ist theoretisch gleich der Differenz der Sättigungsdampfkonzentrationen und der Massenkonzentrationsreduktionen in Filtern ($S_{Ae}=1$, Gleichung 5.41) bei den jeweils unterschiedlichen Temperaturen und kann aus den Gleichungen 5.42 und 5.44 wie folgt berechnet werden:

$$\ddot{A}c_{m,B} = c_{m,ref} - c_{m,WT} = \rho_{s,WT} - \rho_{s,Ae} + (\xi_{WT}\rho_{s,WT} - \xi_{Ae}\rho_{s,Ae}). \quad (5.45)$$

Abdampfungsvorgang

Die Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole ist zeitlich nicht konstant und es kann in einem Extremfall zum vollständigen Abbau einer zuvor im Filter abgeschiedenen Partikelkomponente kommen. In einem Experiment wird nach einem Beladungsvorgang mit Partikeln des verdampfbaren Ammoniumnitrats das TEOM[®]-Filter mit gereinigter Luft angeströmt ($S_{Ae} = S_{WT} = 0$). Es kommt ausschließlich zur Abdampfung der im Filter abgeschiedenen Partikelmasse. Der Abdampfungsvorgang hat eine Massenabdampfungsrate im Filter zur Folge. Sie wird rechnerisch als Reduktion der gemessenen Partikelmassenkonzentration aufgefaßt. Da keine physikalische Partikelmassenkonzentration vorhanden ist, kann beim Abdampfungsvorgang von der Massenkonzentration der Dampfphase auf abströmender Filterseite gesprochen werden. Zur ihrer theoretischen Bestimmung wird Gleichung 5.41 herangezogen. Für das Referenz-TEOM[®]-Meßgerät ohne Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager gilt:

$$\ddot{A}c_{m,F,Ae} = \frac{\xi_{Ae}}{\delta_{Ae}} \rho_{s,Ae}. \quad (5.46)$$

Für das Test-TEOM[®]-Meßgerät mit Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager gilt:

$$\ddot{A}c_{m,F,WT} = \frac{\xi_{WT}}{\delta_{WT}} \rho_{s,WT}. \quad (5.47)$$

Der Vergleich der beim Abdampfungsvorgang gemessenen Massenkonzentrationen mit und ohne Erhöhung der Wärmeübertragertemperatur führt beim vorliegendem Fall auf folgende Gleichung:

$$\ddot{A}c_{m,Ab} = c_{m,ref} - c_{m,WT} = \ddot{A}c_{m,F,WT} - \ddot{A}c_{m,F,Ae} = \frac{\xi_{WT}}{\delta_{WT}} \rho_{s,WT} - \frac{\xi_{Ae}}{\delta_{Ae}} \rho_{s,Ae}. \quad (5.48)$$

Vergleich der Reduktionen gemessener Massenkonzentrationen beim Beladungs- und Abdampfungsvorgang

Unter Berücksichtigung, daß unabhängig von der Temperatur im Wärmeübertrager für die dimensionslosen Druckverhältnisse die Beziehung $\frac{\xi}{\delta} = \xi + 1$ gilt, sind die Massenkonzentrationsreduktionen der bei unterschiedlichen Temperaturen betriebenen TEOM[®]-Meßgeräte beim Beladungs- und Abdampfungsvorgang entsprechend den Gleichungen 5.45 und 5.48 identisch ($\ddot{A}c_m = \ddot{A}c_{m,B} = \ddot{A}c_{m,Ab}$). Dieses Ergebnis deutet auf einen Weg zur experimentellen Bestimmung der Reduktion der gemessenen Partikelmassenkonzentration gegenüber der tatsächlichen hin, wenn z.B. für eine Konditionierungsmaßnahme eine Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager erfolgt. Dieser experimentelle Weg besteht in einem zur Konzentrationsmessung (Beladungsvorgang) parallel verlaufenden Abdampfungsversuch bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur. Die experimentell bestimmbare Massenkonzentrationsreduktion $\ddot{A}c_m$ kann als Korrekturfaktor verwendet werden, wenn außer der Bedingungen, die zu Gleichungen 5.45 und 5.48 geführt haben (z.B. maximale Abdampfungsrate), in einem Experiment möglichst Filter mit gleichem Druckverlust eingesetzt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß unterschiedliche Druckverluste der Filter über den dimensionslosen Druckverlust ξ einen direkten Einfluß auf die Massenkonzentrationsreduktion $\ddot{A}c_m$ haben. Der theoretische Verlauf der gesamten Massenkonzentrationsreduktion $\ddot{A}c_m$ als Funktion der Filterbeladung setzt sich unter Verwendung des Testaerosols bei 23°C und bei Wärmeübertragertemperatur von 50°C aus der Reduktion der Massenkonzentration im Wärmeübertrager $\ddot{A}c_{m,WT}$ und aus der Reduktion der Massenkonzentration durch den Filtereinsatz $\ddot{A}c_{m,F,WT}$ zusammen und sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Unstetigkeiten der theoretischen Verläufe in Abbildung 5.13 sind auf Messung der Druckverluste für drei verschiedene Filter und für drei verschiedene Beladungsbereiche zurückzuführen, obwohl darauf geachtet wurde, daß Filter mit möglichst gleichem Druckverlust eingesetzt werden. Des weiteren wurde der Einfluß der relativen berücksichtigt.

Korrektur gemessener Partikelmassenkonzentration

Die Addition der Massenkonzentrationsreduktion (Korrekturfaktor) $\ddot{A}c_m$ zur bei erhöhter Temperatur gemessenen Massenkonzentration $c_{m,WT}$ führt jedoch nicht exakt auf die Ung-

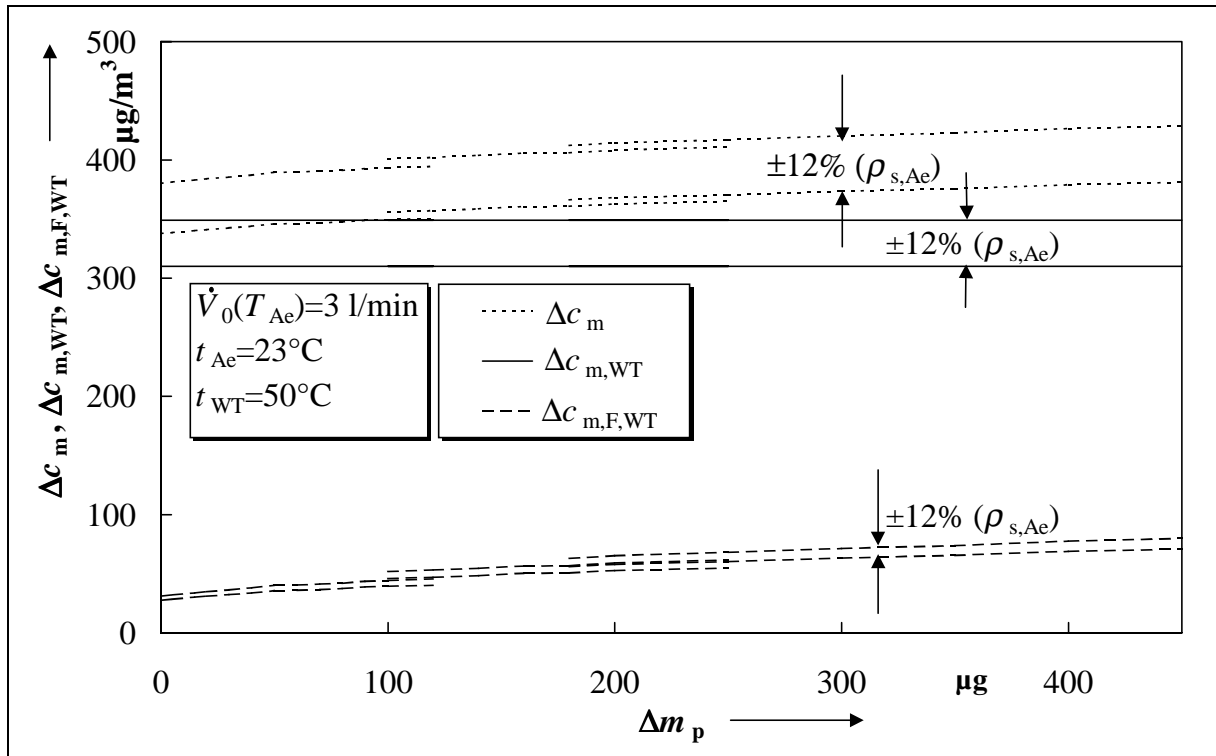


Abb. 5.13: Theoretische Reduktion der gemessenen Partikelmassenkonzentration (Δc_m) durch Konzentrationsreduktionen im Wärmeübertrager ($\Delta c_{m,WT}$) und durch Filtereinsatz ($\Delta c_{m,F,WT}$) in TEOM[®]-Meßgeräten bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur von 23°C auf 50°C.

genauigkeit der Wertes der Gleichgewichtskonstante $\rho_{s,Ae}$ von 12% (Kapitel 5.3.11) tatsächliche Massenkonzentration $c_{m,Ae}$, sondern auf die ohne Temperaturerhöhung vom Referenz-TEOM[®]-Meßgerät meßbare Massenkonzentration $c_{m,ref}$. Nach Gleichung 5.42 verbleibt die vom Filterdruckverlust (folglich auch von der Beladung) und von der Dampfkonzentration abhängige Restabweichung F_R :

$$F_R = c_{m,Ae} - (c_{m,WT} + \ddot{A}c_m) = \xi_{Ae} \rho_{s,Ae} = \frac{\ddot{A}P_{Ae}}{P_0 - \ddot{A}P_{Ae}} \rho_{s,Ae} \quad (5.49)$$

Die Restabweichung F_R ist darauf zurückzuführen, daß eine experimentelle Bestimmung der tatsächlichen Massenkonzentration $c_{m,Ae}$ verdampfbarer Komponenten mit Hilfe von Filtern wegen des vorhanden Filterdruckverlustes nicht möglich ist. Durch Einsatz eines zusätzlichen Referenzmeßgerätes ist jedoch die Bestimmung der tatsächlichen Massenkonzentrationen durch Bestimmung der Restabweichung F_R möglich. Die Restabweichung F_R ist maximal gleich der Sättigungsdampfkonzentration des Aerosols $\rho_{s,Ae}$ (abhängig von der Aerosoltemperatur, Abbildung 5.10), weil das dimensionslose Druckverhältnis ξ_{Ae} bei voller Filterbeladung und dadurch entstehenden Filterdruckverlust von einem halben Wert des Außendruckes maximal den Wert eins erreicht.

Bei genügend kleinen Temperaturen (z. B. 23°C) einerseits und genügend hohen Partikelmassenkonzentrationen andererseits ($\rho_{s,Ae} \ll c_{m,Ae}$) wird die Sättigungsdampfkonzentration $\rho_{s,Ae}$ vernachlässigbar klein. Ihre Vernachlässigung läßt nach Gleichung 5.48 eine neue Definition des Korrekturfaktors zu:

$$\ddot{A}c_{m,Ab}^* = (1 + \xi_{WT})\rho_{s,WT}. \quad (5.50)$$

Der neue Korrekturfaktor $\ddot{A}c_{m,Ab}^*$ kann im Experiment ebenfalls durch einen Abdampfungsvorgang ermittelt werden, mit dem Vorteil, daß statt des Referenz-TEOM[®]-Meßgerätes nur ein Test-TEOM[®]-Meßgerät benötigt wird. Auch die Berücksichtigung des Korrekturfaktors $\ddot{A}c_{m,Ab}^*$ führt nicht exakt auf die tatsächliche Partikelmassenkonzentration. Es verbleibt die Restabweichung F_R^* :

$$F_R^* = c_{m,Ae} - (c_{m,WT} + \ddot{A}c_{m,Ab}^*) = \rho_{s,Ae}. \quad (5.51)$$

Sie ist konstant und gleich der Sättigungsdampfkonzentration bei der Testaerosoltemperatur (z. B. 23°C). Die Restabweichung F_R^* kann im Gegensatz zur Restabweichung F_R in Gleichung 5.49 durch kleinere Druckverluste im Filter (z. B. durch kleinere Beladungen oder kleinere Volumenströme) nicht mehr reduziert werden.

Die abgeleitete Korrektur setzt durch Anwendung eines Abdampfungsvorgangs voraus (Gleichungen 5.45 und 5.48), daß die Sättigungsfaktoren S_{Ae} und S_{WT} während der Messung (Beladungsvorgang) für alle Temperaturen gleich eins sind. Der Wert des Sättigungsfaktors des Testaerosols S_{Ae} von eins ist durch die Erzeugung hoher Konzentrationen im experimentellen Aufbau gewährleistet. Die Erfüllung der Forderung nach einem Wert des Sättigungsfaktors im Wärmeübertrager S_{WT} von eins wird gewährleistet, wenn die Partikelmassenkonzentration des Aerosols $c_{m,Ae}$ mindestens gleich der maximal möglichen Reduktion der gemessenen Massenkonzentration im Test-TEOM[®]-Meßgerät bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur ist.

$$c_{m,Ae} \geq \rho_{s,WT}(1 + \xi_{WT}). \quad (5.52)$$

Eine experimentelle Überprüfung der abgeleiteten Korrekturmöglichkeit (Kapitel 5.3.2) verlangt unter Berücksichtigung der Ungleichung 5.52, der Sättigungsdampfkonzentration $\rho_{s,WT} = 356 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 50°C und des Wertes des dimensionslosen Druckverhältnisses ξ (ξ

maximal gleich 1 bei voller Filterbeladung) (Abbildung 5.10), den Einsatz der Partikelmassenkonzentration des Testaerosols $c_{m,Ae}$ von mindestens $712 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5.3.1.6 Abdampfungsrates bei kleinen Beladungen der Filter und erhöhter Wärmeübertragertemperatur

Unter der Annahme, daß Wärmeübertrager zur Konditionierung eines Aerosols auch in der externen Meßpraxis eingesetzt werden sollen, muß überlegt werden, inwiefern Korrekturmöglichkeiten bestehen, wenn geringe Partikelmassenkonzentrationen eingesetzt werden und nicht solche von mehr als $712 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei $t_{WT}=50^\circ\text{C}$). Im Rahmen dieser Arbeit wird durch die Ermittlung der Abdampfungsrates bei kleinen Beladungen der Filter ein erster Ansatz in diese Richtung gemacht. Bei geringen Massen der Partikel im Filter am Ende eines Abdampfungsvorgangs oder bei einer Filterbeladung mit kleinen Partikelmassenkonzentrationen kann nicht mehr davon ausgegangen werden, daß die Partikel einen geschlossenen Film auf den Filterfasern bilden, sondern einzeln zu betrachten sind [50]. Darüber hinaus reicht ein Angebot neuer Partikel nicht mehr zur Aufrechterhaltung einer konstanten mittleren Partikelgröße. Es ist im folgenden das Ziel die Massenabdampfungsrates einzelner Partikel zu bestimmen, um Aussagen über die gesamte Massenabdampfungsrates aller im Filter abgeschiedenen Partikel zu bekommen. Es wird von der Betrachtung des Abdampfungsvorgangs, nach abgeschlossener Beladung und anschließender Filteranströmung mit gereinigter Luft ($S=0$) ausgegangen. Dabei wird die mittlere Größe abgeschiedener Partikel immer kleiner und das Gleichgewicht der Partikel- und Dampfphase im Filter nicht mehr erreicht (Kapitel 5.3.1.2). Daher weicht die Massenabdampfungsrates der im Filter abgeschiedenen Partikel während des Abdampfungsvorgangs zunehmend von ihrem maximalen Wert $\dot{m}_{g,max}$ ab. Sie ist ähnlich, wie die Dampfkonzentration $\rho(x, t)$ im Filter eine Funktion von Zeit und Ort im Filter. Für die geometrische Anordnung eines angeströmten Filters (Abbildung 5.12) gilt der Massenerhaltungssatz der Dampfphase. Dieser wird mit Hilfe folgender Differentialgleichung beschrieben [50]:

$$\dot{m}_g(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} [\rho V(x)] + A_F \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (5.53)$$

Der Volumenstrom $V(x)$ an jeder beliebiger Stelle im Filter errechnet sich nach Gleichung 5.37 mit dimensionsloser, auf die Filterdicke L bezogener Ortskoordinate in Strömungsrichtung $x' = \frac{x}{L}$ zu:

$$V(x) = V_0(T_{WT}) \frac{P_0}{P_0 - \ddot{A}P(x)} = V_0(T_{WT}) \frac{1}{1 - \delta x'} \quad (5.54)$$

Die gesamte Abdampfungsrate $\dot{m}_{\ddot{A}}$ der im Filter abgeschiedenen Partikel ergibt sich durch die Aufsummierung der Abdampfungsraten einzelner Partikel im Filter. Entsprechend der Maxwell'schen Gleichung [50] errechnet sich die Abdampfungsrate einzelner Partikel zu:

$$\frac{d\Delta m_{p,p}}{dt} = 2\pi d_p f_C d (\rho_{s,Ae} - \rho) = 2\pi d_p f_C d \Delta \rho = 2\pi d_p f_C d \rho_{s,Ae} (1 - S) \quad (5.55)$$

$$\text{mit } S = \frac{\rho}{\rho_{s,Ae}},$$

wobei f_C ein Korrekturfaktor ist, der eine Wechselwirkung der Partikel mit Filterfasern berücksichtigt [50]. Unter Annahme kugelförmiger Partikel mit dem Durchmesser d_p und der Partikeldichte ρ_p kann Gleichung 5.55 umgeschrieben werden zu:

$$\frac{d\ddot{A}m_{p,p}}{dt} = \frac{\pi}{2} d_p^2 \frac{dd_p}{dt} \rho_p, \quad (5.56)$$

Für die Partikeldurchmesser folgt dann:

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{4 f_C d \ddot{A} \rho}{\rho_p d_p} = \frac{4 f_C d \rho_{s,Ae} (1 - S)}{\rho_p d_p}. \quad (5.57)$$

In der Endphase der Abdampfung werden die Partikel im Filter beliebig klein. Die Effekte von Kelvin und Fuchs [28] gewinnen an Bedeutung und können in der folgenden Gleichung berücksichtigt werden.

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{4 f_C f_F}{\rho_p d_p} (f_K \rho_{s,Ae} - \rho) \quad (5.58)$$

$$f_K = \exp\left(-\frac{4\sigma g_i}{\rho_p R T_{WT} d_p}\right); \quad f_F = \frac{2\lambda + d_p}{d_p + 5.33(\lambda^2 / d_p) + 3.42\lambda}.$$

Dabei sind f_K und f_F Korrekturfaktoren, die entsprechend den Kelvin- und Fuchseffekt bei der Abdampfung der Partikel in Filtern in Gleichung 5.58 berücksichtigen [28]. Da die Faktoren beachtliche Instabilitäten bei der numerischen Berechnung der Abdampfung verursachen, werden der Kelvin- und Fuchseffekt, um das Modell der Abdampfung zu vereinfachen, vernachlässigt. Entsprechend der Filtrationstheorie [53] ist die Gesamtanzahl der

abgeschiedenen Partikel in der Filterschicht zwischen $x = 0$ und x nach einer Beladungszeit t_0 von der Partikelanzahlkonzentration c_N , dem Volumenstrom $V(x)$, der Faserpackungsdichte α , dem Faserdurchmesser D_f und dem Einzelfaserabscheidegrad η_s abhängig.

$$N(x) = c_N V(x) t_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{4\eta_s \alpha x}{\pi D_f (1 - \alpha)} \right] \right\}. \quad (5.59)$$

Die Massenabdampfungsrate aller Partikel im Filter ergibt sich unter Anwendung der Gleichung 5.56 und 5.59 zu:

$$\begin{aligned} \dot{m}_\xi &= \frac{d\Delta m_{p,p}}{dt} \frac{dN}{dx} = \frac{\pi V(x) c_N \rho_p t_0 \gamma}{2L} \exp(-\gamma x') \cdot d_p^2 \frac{dd_p}{dt} \\ \gamma &= \frac{4\eta_s \alpha L}{\pi D_f (1 - \alpha)}; \quad x' = \frac{x}{L}; \quad V(x) = \frac{V_0(T_{WT})}{1 - \delta x'}; \quad \delta = \frac{\ddot{A}P}{P_0}. \end{aligned} \quad (5.60)$$

γ ist ein dimensionsloser Faktor, der durch die Funktion $1 - e^{-\gamma x}$ den Filterabscheidegrad (Kapitel 3.4.1) beschreibt [28], x' ist die dimensionslose Ortskoordinate, δ das dimensionslose Druckverhältnis und α die Faserpackungsdichte. Das Einsetzen der Gleichung 5.60 in Gleichung 5.53,

$$\frac{\partial}{\partial x} [\rho V(x)] + A_F \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\pi V_0(T_{WT}) c_N \rho_p t_0 \gamma}{2L} \exp(-\gamma x') \cdot d_p^2 \frac{dd_p}{dt} \quad (5.61)$$

anschließende Umformung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{V_0(T_{WT})}{A_F L} \left[- \frac{L}{V_0(T_{WT})} \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho \frac{V_0(T_{WT})}{1 - \delta x'} \right] + \frac{\pi c_N \rho_p t_0 \gamma}{2} \exp(-\gamma x') \cdot d_p^2 \frac{dd_p}{dt} \right] \quad (5.62)$$

und Differentiation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{V_0(T_{WT})}{A_F L} \left[- \frac{\partial}{\partial x'} \left[\rho \frac{1}{1 - \delta x'} \right] + \frac{\pi c_N \rho_p t_0 \gamma}{2} \exp(-\gamma x') \cdot d_p^2 \frac{dd_p}{dt} \right] \quad (5.63)$$

liefert eine partielle Differentialgleichung zur Beschreibung der Dampfkonzentration im Filter während der Abdampfung.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{V_0(T_{WT})}{A_F L} \left[\frac{-1}{1 - \delta x'} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x'} + \frac{\delta}{1 - \delta x'} \rho \right) + \frac{\pi c_N \rho_p t_0 \gamma}{2} \exp(-\gamma x') \cdot d_p^2 \frac{dd_p}{dt} \right]. \quad (5.64)$$

Im Gegensatz zu hohen Beladungen kommt es während eines Abdampfungsvorgangs bei geringen Beladungen zu rascher Reduktion mittlerer Partikelgröße abgeschiedener Partikel durch die sich entlang der Ortskoordinate x im Filter ändernde Dampfkonzentration ρ . Es ist daher eine Verwendung der vollständigen Form der Gleichung 5.64 erforderlich und der zweite Summand kann im Gegensatz zur Vorgehensweise von Zhang und McMurry [50] nicht mehr vernachlässigt werden. Nach der Definition dimensionsloser Parameter: (Gleichung 5.60 und 5.65) Sättigungsfaktor S , Partikeldurchmessers d'_p mit $d_{p,0}$ als Partikeldurchmesser zu Beginn des Abdampfungsvorgangs und Zeit t' erhält Gleichung 5.64 die folgende Form:

$$\frac{\partial S}{\partial t'} = -\frac{1}{1-\delta x'} \left(\frac{\partial S}{\partial x'} + \frac{\delta}{1-\delta x'} S \right) + \frac{\pi V_0(T_{WT}) c_N t_0 \rho_p \gamma d_{p,0}^3}{2 A_f L \rho_{s,Ae}} \exp(-\gamma x') \cdot d_p'^2 \frac{d d_p'}{d t'} \quad (5.65)$$

$$d_p' = \frac{d_p}{d_{p,0}}; t' = \frac{V_0(T_{WT}) t}{A_f L}.$$

Zur Vereinfachung dieser Gleichung für den Sättigungsfaktor S in Abhängigkeit von der Filtertiefe x wird ein dimensionsloser Faktor τ_f eingeführt. Er bietet den Vorteil, daß alle übrigen physikalischen Größen zusammenfaßt werden.

$$\tau_f = 2\pi f_c d c_N t_0 \gamma d_{p,0} d_p', \quad (5.66)$$

Gleichung 5.65 erhält unter Berücksichtigung der Gleichung 5.57 die endgültige Gestalt für ihre numerische Lösung:

$$\frac{\partial S}{\partial t'} = -\frac{1}{1-\delta x'} \left(\frac{\partial S}{\partial x'} + \frac{\delta}{1-\delta x'} S \right) + \tau_f \exp(-\gamma x') \cdot (1-S). \quad (5.67)$$

Die Randbedingung für den Sättigungsfaktor S liefert die Anströmung des Filters mit gereinigter Luft, die frei von Partikeln und Dampfkonzentrationen des Ammoniumnitrats ist. An der Oberfläche des beladenen Filters ($x=0$) wird Sättigung angenommen ($S=1$).

Im Gegensatz zum Verdampfungsvorgang während einer Beladung mit hohen Partikelkonzentrationen oder zum Abdampfungsprozess eines unlängst beladenen Filters (Abdampfungsbeginn), bei dem die Reduktion der mittleren Partikelgröße im gesamten Filter vernachlässigbar und die Abdampfungsrate im wesentlichen auf Druckverlust im Filter zurückzuführen ist, wird im vorliegenden Fall geringer Beladung die Abdampfungsrate \dot{m}_d zusätzlich auf die vom Sättigungsfaktor S abhängige Partikelgröße zurückgeführt. Sie wird

iterativ aus Gleichung 5.60 in Kombination mit Gleichungen 5.57 und 5.67 bestimmt. Dabei wird der Abdampfungsprozeß in kleinen Zeitschritten simuliert. Für einen aktuellen Zeitschritt wird Gleichung 5.57 mit Hilfe des Runge-Kutta Schemas [19] gelöst. Der dabei benötigte Wert des Sättigungsfaktors S wird aus dem vorhergegangenen Zeitschritt, während dessen er als konstant angenommen wurde, ermittelt. Aus der auf diese Art und Weise berechneten Abdampfungsrate \dot{m}_g wird die theoretische Reduktion der abgeschiedenen Partikelmasse pro Zeiteinheit nach einem Beladungsvorgang bestimmt. Sie wird im Vergleich mit der von der maximalen Abdampfungsrate $\dot{m}_{g,max}$ abgeleiteten maximalen Reduktion (Kapitel 5.3.1.2) in Abbildung 5.14 dargestellt. Bei der Berechnung wird angenommen, daß durch den Partikeltransport im Wärmeübertrager bei 50°C der Durchmesser der monodispersen, sphärischen Partikel von 0,33 µm auf 0,31 µm abnimmt (Kapitel 5.3.2.2). Für die Dichte der Ammoniumnitratpartikel wurde der Wert von 1700 kg/m³ angesetzt. Die geometrische Abmessung der Filter betrug 1,8 · 10⁻⁴ m für ihre Dicke und 1,3 · 10⁻² m für ihre Faserdurchmesser. Die Faserpackungsdichte wurde zu 0,15 angesetzt. Des weiteren wurde ein Volumenstrom von 3 l/min, ein Druckverlust im Filter von 7,5 kPa (Abbildung 5.1) und die Dampfkonzentration des Ammoniumnitrats von 356 µg/m³ (Abbildung 5.10) angenommen.

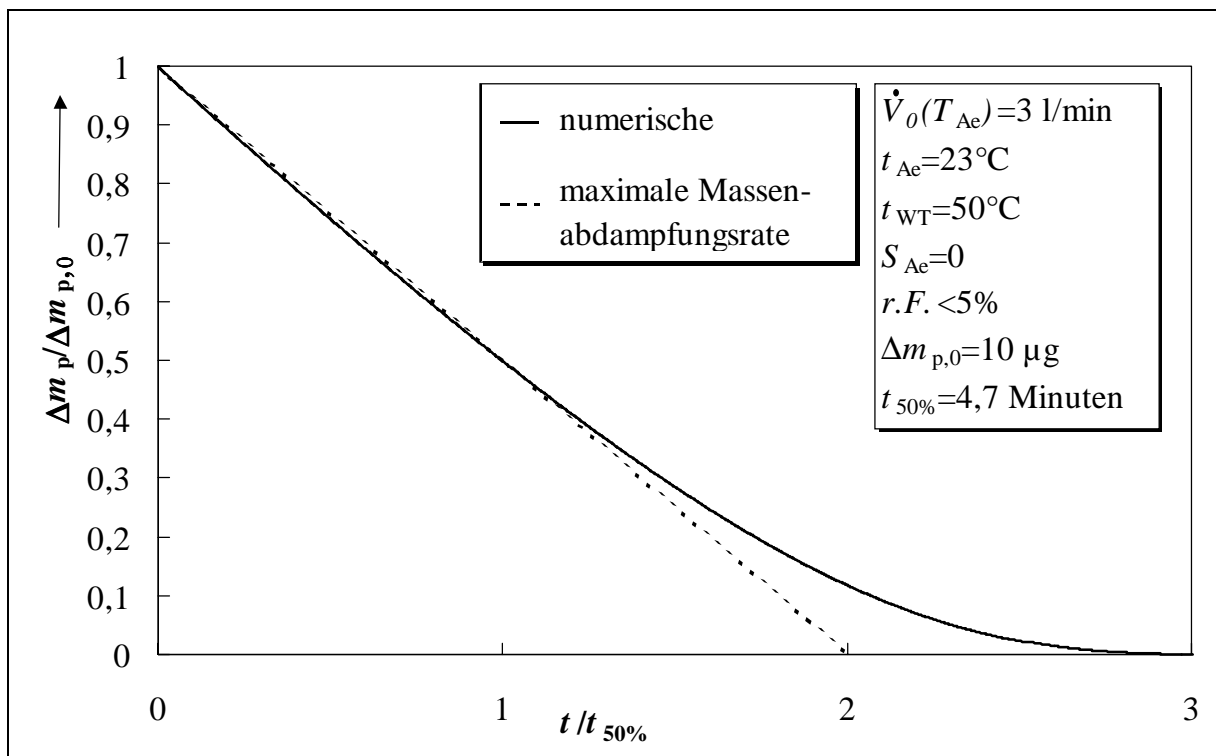


Abb. 5.14: Relative Reduktion abgeschiedener Partikelmasse während eines Abdampfungs-vorgangs mit und ohne (numerische Näherung) Annahme maximaler Massenabdampfungsrate.

Um später in einem Experiment (Kapitel 5.3) eine Darstellung der Abdampfung von kleinen und großen Beladungsmassen zu ermöglichen, wurde die aktuelle berechnete Masse in Ab-

bildung 5.14 auf die für die Berechnung angenommene Anfangsbeladungsmasse $\Delta m_{p,0}$ von $10 \mu\text{g}$ und die Abdampfungszeit auf die zur Abdampfung der halben Anfangsbeladungsmasse ($\dot{\Delta}m_{p,0}/2$) benötigte Zeit $t_{50\%}$ normiert. Kurz nach der Beladung ist die Abdampfungsrate konstant. Die Partikel sind noch groß genug um im Gleichgewicht für eine maximale Abdampfungsrate zu sorgen. Im Zeitverlauf nimmt die Abdampfungsrate erwartungsgemäß ab. Die Ermittlung der in Abbildung 5.14 oben dargestellten Massenwerte ist bereits für die Anfangsbeladung von $10 \mu\text{g}$ sehr rechenzeitintensiv. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Beladungen mit Partikelmassen von mehr als $1 \mu\text{g}$ insbesondere auf der Filteranströmseite, wo die meisten Partikel abgeschieden sind, zur starken Abdampfung kommt und rapide Änderungen der Sättigungskonzentration kleine Rechenschritte verlangen. Sie gewährleisten die notwendige Stabilität der numerischen Berechnung.

Die weniger intensiven Berechnungen für kleinere Anfangsbeladungsmassen bieten dennoch weitere nachvollziehbare Informationen über die physikalischen Vorgänge bei Abdampfung der Partikel im Filter, die im folgenden vorgestellt werden. Abbildung 5.15 zeigt die relative Partikelgröße im Filter der anfangs monodispersen Partikeln mit einem im Wärmeübertrager reduziertem Massenmediandurchmesser von $0,31 \mu\text{m}$ (Kapitel 5.3.2.2) für unterschiedliche

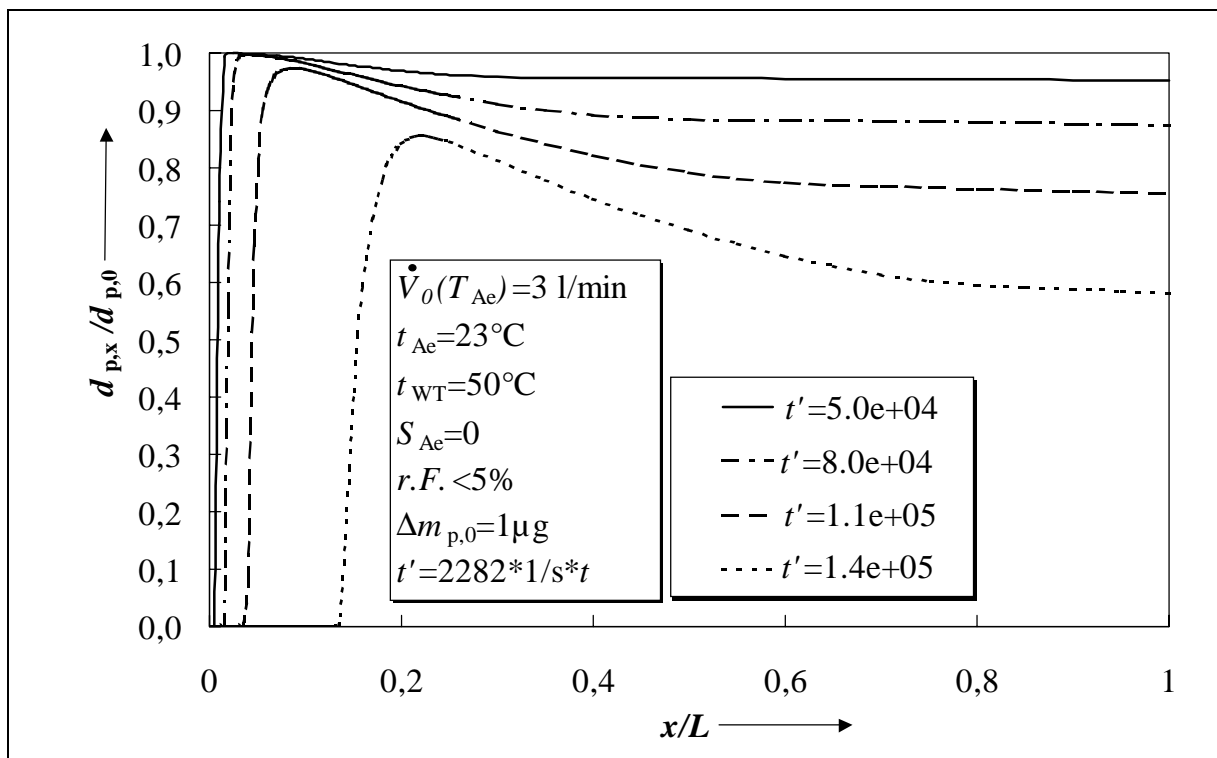


Abb. 5.15: Relative Partikelgröße in Abhängigkeit von der Filtertiefe für unterschiedliche Zeiten nach der Beladung.

Zeiten nach der Beladung mit einer Anfangsmasse $\dot{\Delta}m_{p,0} = 1 \mu\text{g}$. Dabei ist die Partikelgröße $d_{p,x}$ entlang der Filtertiefe x auf die Partikelanfangsgröße $d_{p,0}$ bezogen. Die Parameter

Filtertiefe x' und Zeit t' (Gleichungen 5.60 und 5.65) sind dimensionslos. Auf der Filteranströmseite, wo der Sättigungsfaktor S gleich Null ist, dampfen die Partikel vollständig ab. Dieser partikelfreie Bereich im Filter nimmt mit zunehmender Abdampfungszeit und Filtertiefe zu. Im Bereich, wo die Partikel noch nicht abgedampft sind, nimmt die Sättigungsfaktor S in Richtung der Filtertiefe x zu. Die Partikelgröße verringert sich durch den linear zunehmenden Druckverlust und dadurch mit der Filtertiefe verstärkte Abdampfung. Mit zunehmender Abdampfungszeit wird dieser Effekt verstärkt. Die Masse der abgeschiedenen Partikel ist jedoch außer von der Größen- auch von der Anzahlverteilung der Partikel entlang der Filtertiefe x abhängig. In Abbildung 5.16 ist die relative Änderung der Partikelmassen im Filter dargestellt. Der Ausdruck $d(\Delta m_{p,p}/\Delta m_{p,p,0})$ bezeichnet den zwischen $x' + dx'$ enthaltenen Massenanteil von Partikeln der Größe $d_{p,x}$. Dabei wirkt sich die mit der Filtertiefe stark abnehmende Partikelanzahl auf die relative Partikelmassenänderung besonders stark aus. Am Anfang des Abdampfungsprozesses ist die Partikelmasse genügend, um hohe Abdampfungsraten aufrechtzuerhalten. Danach sinkt die Partikelmasse und die Abdampfungsrate verliert ihren Wert zunehmend. Bei kleineren Filterbeladungen nimmt während eines Abdampfungsprozesses die Änderung der Abweichung der gemessenen von der tatsächlich im Filter abgeschiedenen Partikelmasse mit zunehmender Abdampfungszeit ab. Es wird daher

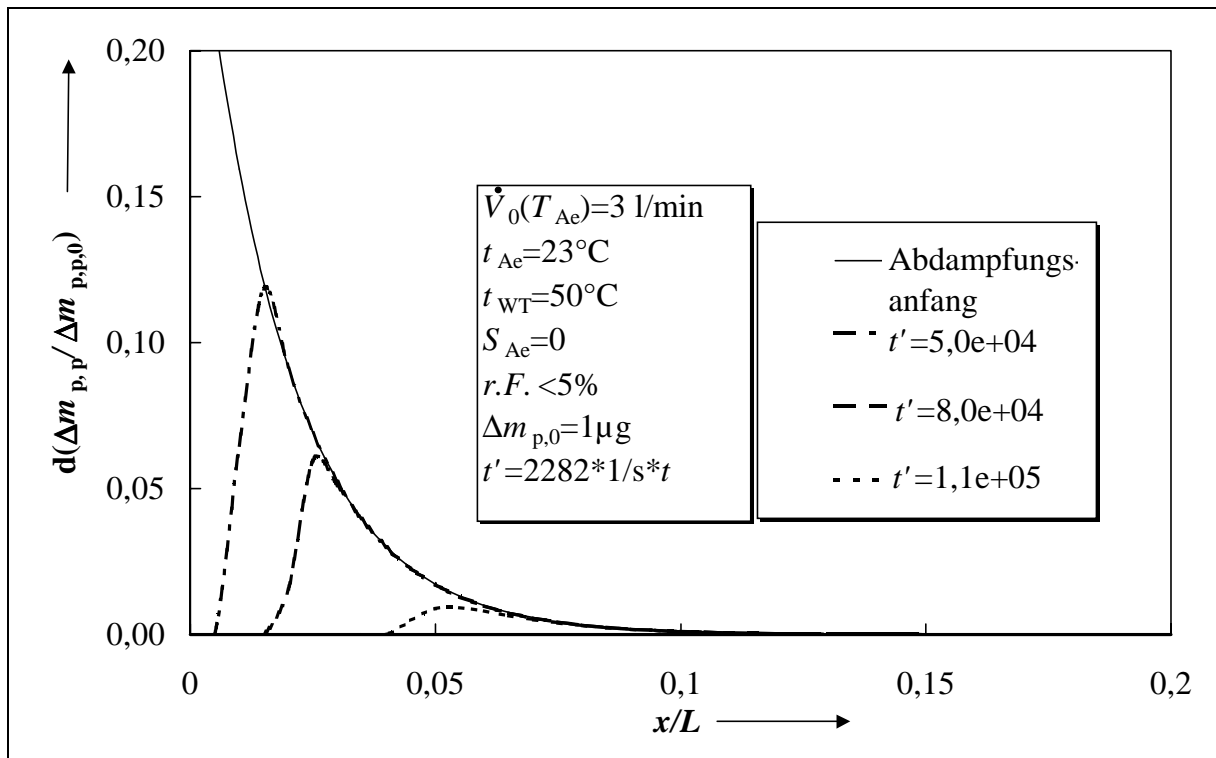


Abb. 5.16: Relative Partikelmassenänderung in einem Partikelgrößenintervall in Abhängigkeit von der Filtertiefe für unterschiedliche Zeiten nach der Beladung.

angenommen, daß bei entsprechenden Beladungsvorgängen, d. h. während der Messung kleiner Partikelmassenkonzentrationen, die Abweichungen der gemessenen von der

tatsächlichen Partikelmassenkonzentration nicht mehr so groß sind, wie es bei den hohen Filterbeladungen der Fall war. Die Kehrseite dieses Vorteils besteht jedoch darin, daß eine Abschätzung der Abweichungen wegen des nicht linearen Verlaufs der Abdampfungsrate sehr schwierig ist und daher nicht ohne weiteres durchgeführt werden kann.

5.3.2 Experimentelle Bestimmung der Reduktion der Massen bzw. der gemessenen Massenkonzentration von Ammoniumnitratpartikeln

Die Bestimmung der Massenkonzentration verdampfbarer Partikel mit Hilfe von filternden Meßgeräten ist mit Fehlern behaftet. Dies wird verstärkt, wenn zur Vermeidung der Feuchteinflüsse die Konditionierungsmaßnahme durch Erwärmung der Partikelprobe durchgeführt wird. Im vergangenen Kapitel wurden Auswirkungen der Fehler durch Ver- und Abdampfung der Partikel auf die gemessene Partikelmassenkonzentration bzw. Partikelmasse theoretisch quantifiziert. Darüber hinaus wurden Bedingungen erarbeitet, unter welchen die theoretischen Ergebnisse experimentell verifiziert werden können.

5.3.2.1 Beladungs- und Abdampfungsvorgang

Im vorliegendem Experiment wurde im Versuchsaufbau zur Erzeugung und Charakterisierung des Testaerosols (Kapitel 4.2) ein Testaerosol, bestehend aus gereinigter, annähernd trockener (*r.F.*<5%) Luft und dispergierten Ammoniumnitratpartikeln, bereitgestellt. An die Mischkammer wurden das Referenz- und das Test-TEOM[®]-Meßgerät angeschlossen. Im Referenz-TEOM[®]-Meßgerät wurde die Temperatur des Wärmeübertragers auf die Temperatur des Testaerosols von 23°C und im Test-TEOM[®]-Meßgerät auf 50°C eingestellt. Zur Veranschaulichung des Experimentes sind in Abbildung 5.17 die in den TEOM[®]-Meßgeräten auf jeweils maximale Werte bezogenen angezeigten Massenkonzentrationen $c_{m,ref}$ und $c_{m,WT}$ bzw. zugehörigen Beladungsmassen der Filter $\ddot{A}m_p$, während eines Beladungs- bzw. Abdampfungsvorgangs auf einen Blick dargestellt. Um die Abdampfbarkeit der Ammoniumnitratpartikel im Filter zeitgerecht und unter Erfüllung der Anforderung der Ungleichung 5.52 zu untersuchen, wurden hohe Massenkonzentrationen von mehr als $712 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eingestellt (Kapitel 5.3.1.4). Die im Experiment eingesetzten Filter wurden so ausgewählt, daß ihre Druckverluste nahezu gleich und dadurch die theoretischen Verläufe der Massenkonzentrationsreduktionen $\ddot{A}c_m$ für unterschiedliche Beladungen, trotz Einsatz unterschiedlicher Filter annähernd stetig waren (Abbildungen 5.13, 5.18 und 5.19).

Durch Zuschaltung des Generators begann ein Beladungsvorgang mit Ammoniumnitratpartikeln der zuvor leeren Filter der beiden TEOM[®]-Meßgeräte. Die Einstellung des Generators richtete sich nach dem Referenz-TEOM[®]-Meßgerät und erfolgte so, daß die

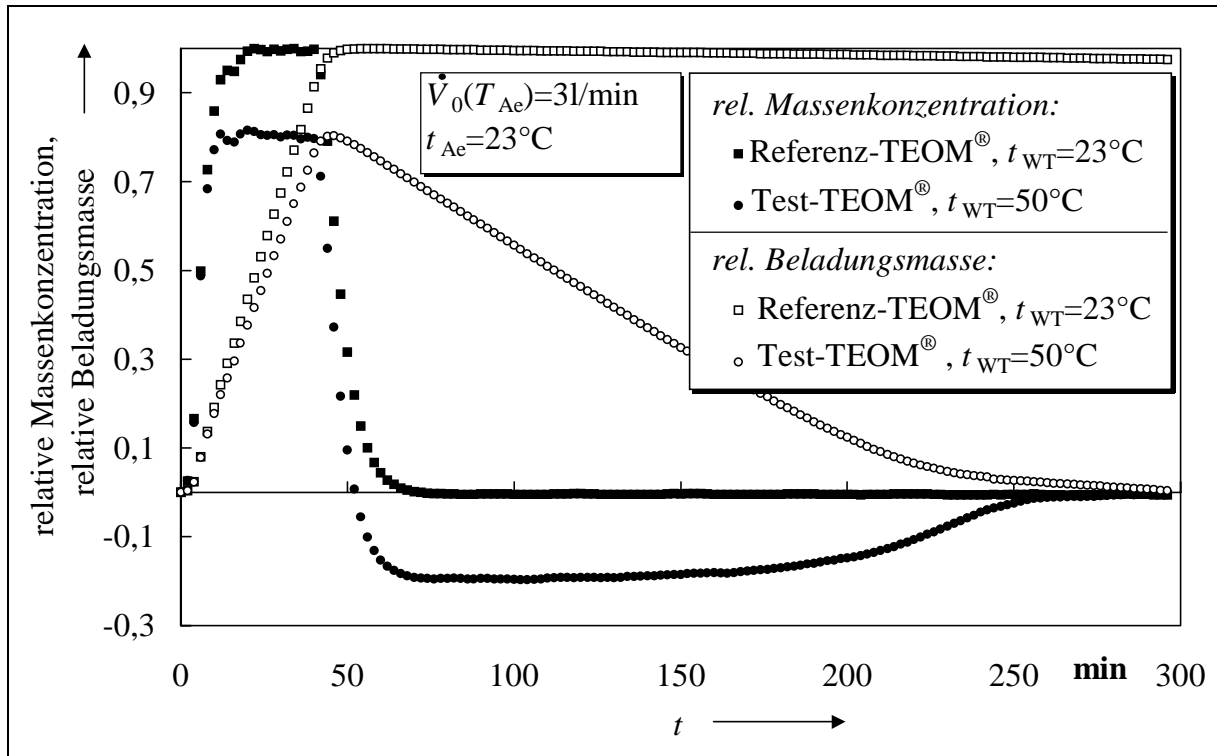


Abb. 5.17: Experimentell ermittelte und auf ihre Maximalwerte (max. Massenkonzentration: $2000\mu g/m^3$; max. Beladungsmasse: $250\mu g$) bezogenen relativen Massenkonzentrationen und relativen Beladungsmassen während eines Beladungs- und Abdampfungsvorgangs.

angezeigte Massenkonzentration des Referenz-TEOM[®]-Meßgerätes nach einer Einschwingzeit annähernd konstante Werte erreichte und die Beladung annähernd konstant anstieg. Die Meßwerte des Test-TEOM[®]-Meßgerätes wurden zur Auswertung der gemessenen Massenkonzentrationsreduktion durch Verdampfung während der Beladung (was gleichbedeutend mit der Messung der Partikelmassenkonzentration ist) herangezogen. Der Generator wurde abgeschaltet, als mindestens zehn Meßwerte in zeitlicher Folge ein Schätzwert der relativen Standardabweichung von weniger als 5% vom Mittelwert erreichten und damit eine konstante Anfangsmassenkonzentration sichergestellt war.

Die Filter der beiden TEOM[®]-Meßgeräte wurden anschließend mit partikelfreier Luft angeströmt ($S_{Ae}=S_{WT}=0$). Darauf setzte ein Abdampfungsvorgang der abgeschiedenen Partikel ein. Nach einer Abklingzeit erreichten die angezeigten Werte des Referenz-TEOM[®]-Meßgerätes, wegen vernachlässigbarer Sättigungsdampfkonzentration bei $23^\circ C$, annähernd den Wert Null. Die negativen Massenkonzentrationswerte des Test-TEOM[®]-Meßgerätes verdeutlichen, daß die gemessene Konzentration, die Konzentration der Dampfphase von dem Filter abdampfender Partikel und nicht die Partikelmassenkonzentration vor dem Filter ist

(Kapitel 5.3.1.4). Der Betrag der angezeigten Massenkonzentration ist eine Zeitlang annähernd konstant, um dann stärker abzunehmen. Diese zum Abschluß des Abdampfungsvorgangs stärkere Abnahme ist darauf zurückzuführen, daß die Größe und die Anzahl der abgeschiedenen Partikel so stark abnimmt, daß keine Deckung der Filterfaser mit einem Partikelfilm angenommen werden kann. Es muß dann mit Abdampfung einzelner Partikel gerechnet werden, deren Größe und Anzahl sich mit Zeit ändert, so daß sich die Massenabdampfungsrate durch Gleichgewichtsstörung verringert und immer stärker von der maximalen Massenabdampfungsrate $m_{e,max}$ abweicht (Kapitel 5.3.1.2). Die Beladungs- und Abdampfungsversuche wurden für drei willkürlich gewählte Massenkonzentrationen, die nacheinander mit Hilfe eines Referenz-TEOM[®]-Meßgerätes eingestellt wurden, durchgeführt. In Abbildung 5.18 werden die Differenzen der beim Beladungsvorgang mit den Referenz- und Test-TEOM[®]-Meßgeräten gemessenen Massenkonzentrationen $\Delta c_{m,B}$ als Funktion der mittleren Beladungsmasse beider TEOM[®]-Meßgeräte im Vergleich zu theoretischen Werten aufgetragen. Die Meßwerte wurden diskret in zeitlich konstanten Abständen aufgenommen,

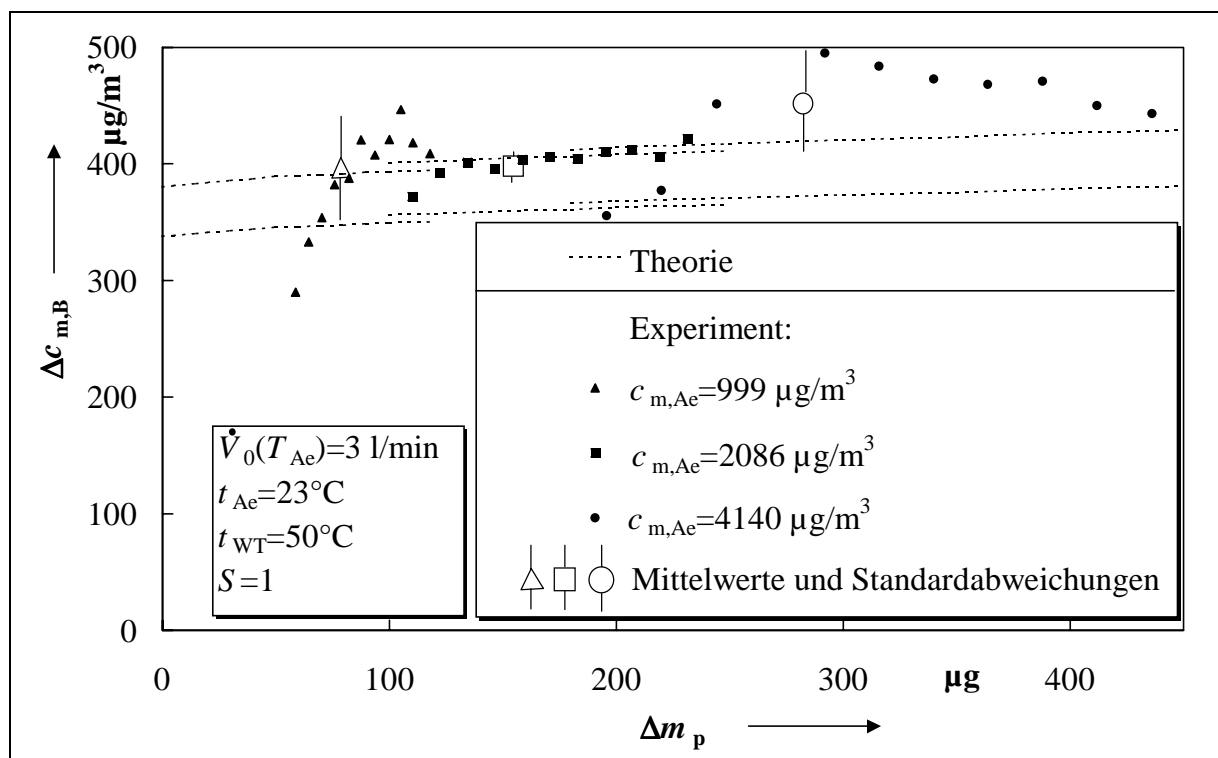


Abb. 5.18: Differenz gemessener Partikelmassenkonzentrationen mit TEOM[®]-Meßgeräten mit und ohne Temperaturerhöhung als Funktion der Beladung beim Beladungsvorgang.

so daß für höhere Massenkonzentrationen nach Ablauf identischer Zeit größere Beladungsmassen erreicht wurden. Für die Konzentrationsdifferenzen aller Meßpunkte der jeweiligen Konzentrationseinstellung wurde ein Mittelwert mit zugehörigem Schätzwert der Standardabweichung ermittelt. Die größte Abweichung der Mittelwerte von den theoretischen

Werten trat bei der höchsten Massenkonzentration auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die relative Genauigkeit der Generatoreinstellung bei 1% lag und der ermittelten Konzentrationsdifferenz eine mit höherer Massenkonzentration abnehmende absolute Genauigkeit beider Meßgeräte überlagert werden muß. Beim Abdampfungsvorgang wird die Differenz der angezeigten Konzentrationen $\ddot{A}c_{m,Ab}$ direkt dann aufgenommen, wenn nach der Generatorabstellung und nach der Abklingzeit der Schätzwert der relativen Standardabweichung vom Mittelwert aus 10 Meßpunkten weniger als 5% beträgt. Die Meßwerte können im Gegensatz zu den Meßwerten bei der Beladung genauer, beschränkt nur durch die Meßgenauigkeit der Meßgeräte für die momentane Abdampfungskonzentrationen bei jeweiligen Beladungen, bestimmt werden. Es liegt eine gute Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Werten vor (Abbildung 5.19). Der mit Hilfe eines Abdampfungsvorgangs ermittelte Korrekturfaktor $\ddot{A}c_m = \ddot{A}c_{m,Ab}$ (Kapitel 5.3.1.3) als Funktion der Beladung kann zur Korrektur der Konzentrationsreduktion bei der Messung vorhandener Partikelmassenkonzentration herangezogen werden, weil näherungsweise eine Übereinstimmung mit den ermittelten Massendifferenzen beim Beladungsvorgang vorliegt.

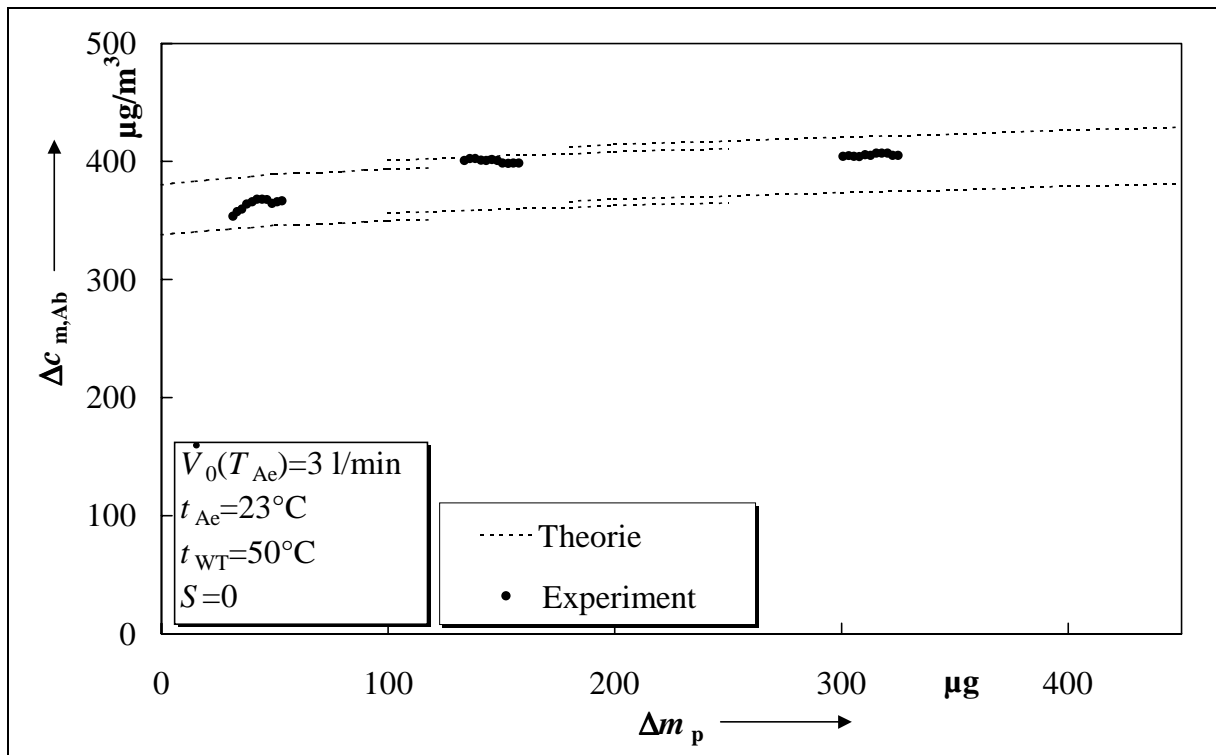


Abb. 5.19: Differenz gemessener Partikelmassenkonzentrationen mit TEOM[®]-Meßgeräten mit und ohne Temperaturerhöhung als Funktion der Beladung beim Abdampfungsvorgang.

Die zunehmende Abweichung der Massenkonzentrationsdifferenzen beim Beladungsvorgang (Abbildung 5.18) bei höheren Massenkonzentrationen ist auf die Meßgenauigkeit bei

Erzeugung und Charakterisierung des Testaerosols zurückzuführen und kann daher bei einer möglichen Korrektur vernachlässigt werden.

5.3.2.2 Abdampfungsrate bei kleinen Beladungen der Filter und bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur

In Kapitel 5.3.1.2 wurden Bedingungen hergeleitet, unter welchen die Abdampfung von Ammoniumnitratpartikeln im Filter maximal und dadurch eine Korrektur der gemessenen Werte zulässig war. Durch die Korrektur wurden Meßwerte der Massenabdampfungsrate berücksichtigt, die direkt nach abgeschlossener Beladung des Filters aufgenommen worden waren.

Bei kleineren Beladungsmassen im Filter, die durch kurze Beladungs- bzw. bei längeren Abdampfungszeiten entstehen, nimmt die Abdampfungsrate mit der Zeit zunehmend ab (Abbildung 5.17). Die verringerte, nicht maximale Abdampfungsrate kann nicht mehr zur Korrektur der gemessenen Partikelmassenkonzentration (Beladungsvorgang) verwendet werden. Ihre Quantifizierung ist dennoch von Bedeutung, weil es bei Immissionsmessungen durch kurzzeitige und kleine Partikelmassenkonzentration oft zu sehr kleinen Beladungen des Filters kommt.

Im folgenden wird untersucht, ob die in Kapitel 5.3.1.5 berechnete Abdampfungsrate von Ammoniumnitratpartikeln bei kleineren Beladungen der Filter im Experiment bestätigt werden kann. Dazu wurden jeweils neue Filter eines TEOM[®]-Meßgerätes nacheinander mit geringen Anfangsmassen von 10 µg, 35 µg, 85 µg und 240 µg bei Partikelmassenkonzentrationen von 2000 µg/m³ beladen. Die Untersuchung der Abdampfungsraten von Beladungsmassen kleiner als 10 µg war mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Aufbaus aufgrund, verglichen mit der Abdampfungszeit kleinerer Massen, hoher Totzeiten, nicht möglich. Außerdem ist der gesamte relative Schätzer der gemessenen Partikelmasse von der Beladungsmasse abhängig und nimmt für Massen unter 10µg stark zu (Abbildung 3.12). Die von 23°C (Testaerosoltemperatur) auf 50°C erhöhte Temperatur im Wärmeübertrager führt während der Partikelbeladung zur Verdampfung der Partikel in der Transportleitung des TEOM[®]-Meßgerätes und folglich zu ihrer Verkleinerung bevor sie im Filter abgeschieden werden. Unter Berücksichtigung der Differenz der Sättigungskonzentrationen bei 23°C und 50°C von 330 µg/m³ (Kapitel 5.3.1.1), der Partikelmassenkonzentration bei der Beladung von 2000 µg/m³ und der Annahme kugelförmiger Partikel ergibt sich eine mittlere Reduktion des Partikeldurchmessers in der Transportleitung des TEOM[®]-Meßgerätes von 0,33 µm (*MMD* als mittlerer Partikeldurchmesser, Kapitel 4.2) auf 0,31 µm.

Die Wahl der hohen Massenkonzentrationen von $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ führt bei der Beladung der Filter zu einem vernachlässigbaren Fehler durch Frequenzdrift von maximal $-0,05\%$ (Abbildung 3.5). Dabei wird vorausgesetzt, daß dieser systematische Fehler in der gemessenen Partikelmasse, bedingt durch die Fehlerfortpflanzung, dem systematischen Fehler in der Parti-

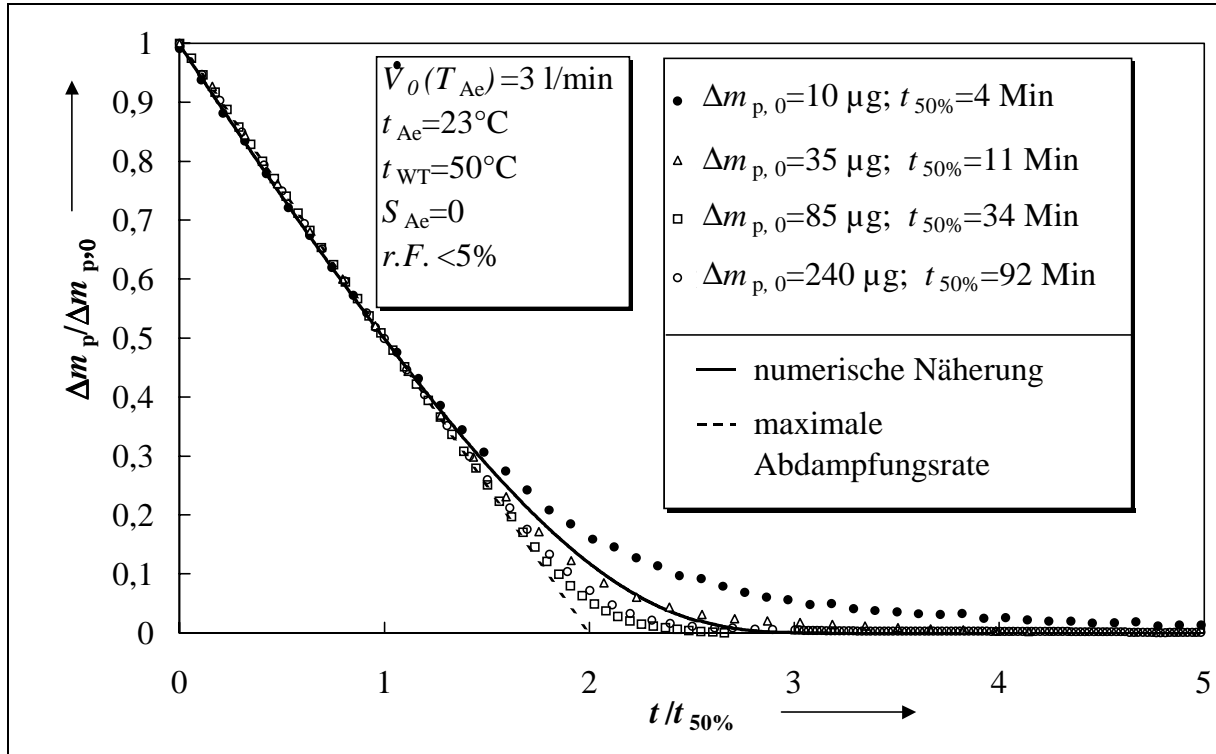


Abb. 5.20: Gemessene und berechnete relative Massenänderung mit Anfangsbeladungsmasse als Parameter in Abhängigkeit von auf die jeweilige Halbwertszeit ($t_{50\%}$) bezogenen Abdampfungszeiten.

kelmassenkonzentration entspricht (Kapitel 3.3). Der Einfluß der Frequenzdrift macht sich bei der Durchführung des Abdampfungsexperimentes stärker bemerkbar. Die Abdampfungstemperatur von 50°C führt zunächst bei hoher Filterbeladung zu einer Sättigungskonzentrationsdifferenz von $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und der Fehler durch Frequenzdrift beträgt $0,44\%$ (Abbildung 3.5).

Zur Darstellung der Abdampfung von kleinen und großen Beladungsmassen in Abbildung 5.20 wurde die aktuelle Masse auf die jeweilige Anfangsbeladungsmasse $\ddot{A}m_{p,0}$ und die Abdampfungszeit auf die zur Abdampfung der halben Anfangsbeladungsmasse ($\ddot{A}m_{p,0}/2$) benötigte Zeit $t_{50\%}$ (Halbwertszeit) normiert. Kurz nach der Beladung ist die Abdampfungsrate für alle Beladungsmassen gleich (maximale Abdampfungsrate, Kapitel 5.3.1.2). Die experimentell ermittelten Werte liegen auf der Gerade, die den zeitlichen Verlauf der relativen Beladungsmasse unter Annahme maximaler Abdampfungsrate (Sättigungskonzentration) darstellt. Während des Abdampfungsvorgangs nimmt die Abdampfungsrate für kleinere

Anfangsbeladungen ab und zwar schneller als für größere, was den Überlegungen in Kapitel 5.3.1.5 entspricht. In Abbildung 5.20 sind ebenfalls die theoretisch berechneten Werte der Abdampfungsrate für die Anfangsbeladungsmasse von $10 \mu\text{g}$ eingetragen. Die Abweichungen von den experimentellen Werten sind einerseits auf die Einflüsse durch Frequenzdrift zurückzuführen. Die Dampfkonzentrationsdifferenz zwischen 23°C und 50°C erreicht den Sättigungswert von $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht mehr, was eine Fehlerzunahme von mehr als $0,44\%$ zur Folge (Abbildung 3.5) hat. Andererseits sind die Abweichungen auch darauf zurückzuführen, daß wegen numerischer Instabilitäten der Einfluß des Kelvineffekts auf die theoretischen Werte bis jetzt noch nicht untersucht werden konnte (Kapitel 5.3.1.5).

Bei der Untersuchung der Abdampfungsvorgänge erlaubt einerseits der experimentelle Aufbau keine genaue Beladungsmassen von weniger als $10 \mu\text{g}$, andererseits erlaubt die hohe Rechenintensität die Bestimmung der theoretischen Ergebnisse für Beladungsmassen von maximal $10 \mu\text{g}$. Es ist daher im folgenden das Ziel zu überprüfen, ob in einer dimensionslosen Darstellung der Abdampfungsvorgänge für unterschiedliche Beladungsmassen die berechneten mit den experimentellen Daten vergleichbar sind. In Abbildung 5.21 ist der Verlauf der Abdampfungsrate \dot{m}_e bezogen auf ihren maximalen Anfangswert $\dot{m}_{e,\text{max}}$ (Kapitel 5.3.1.2) in Abhängigkeit von der im Filter verbleibenden Partikelmasse Δm_p während des Ab-

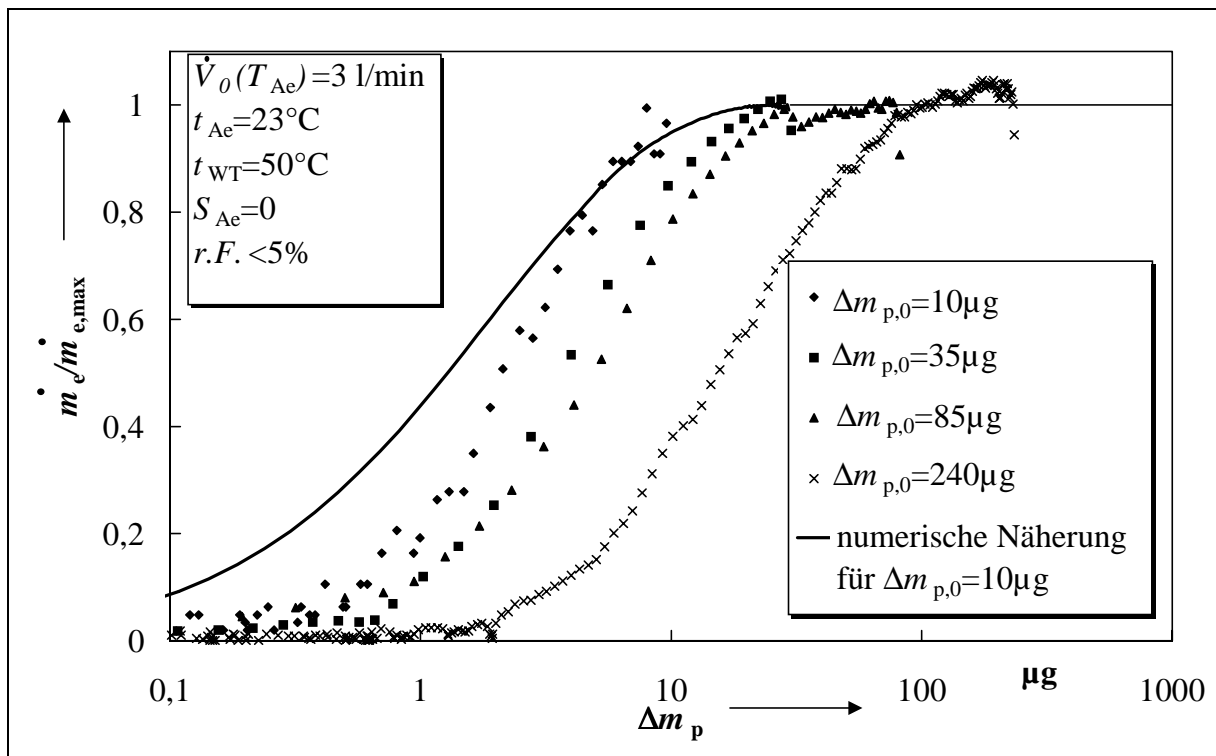


Abb. 5.21: Experimentell für mehrere und theoretisch für eine Anfangsbeladungsmasse ermittelte relative Massenabdampfungsrate in Abhängigkeit von der restlichen Beladungsmasse.

dampfungs Vorgangs für theoretische und experimentellen Daten dargestellt. Die theoretisch berechnete relative Abdampfungsrate $\dot{m}_g / \dot{m}_{g,max}$ ist demnach im Gegensatz zu den experimentell ermittelten Abdampfungsraten von der Anfangsbeladungsmasse $\Delta m_{p,0}$ unabhängig. Für die Berechnung theoretischer Werte wird die Diffusivität d (Gleichung 5.65) so gewählt, daß die theoretische Kurve die experimentell bestimmten Daten für die Anfangsbeladung $\Delta m_{p,0}$ von $10 \mu\text{g}$ mit einer relativen Genauigkeit von 2% anpaßt. In Bereichen, in denen die Abdampfungsraten nicht mehr maximal sind (d. h. $\dot{m}_g / \dot{m}_{g,max} < 1$) und daher mit einzelnen Partikeln und nicht mit Partikelfilm gerechnet werden muß, nimmt die relative Abdampfungsrate $\dot{m}_g / \dot{m}_{g,max}$ entsprechend den experimentell ermittelten Werten für Anfangsbeladungsmassen $\Delta m_{p,0}$ von $10 \mu\text{g}$, $35 \mu\text{g}$, $85 \mu\text{g}$ und $240 \mu\text{g}$ mit zunehmender Anfangsbeladungsmasse ab. Der Mittelwert $\Delta m_{p,a}$ der im Filter verbleibender Partikelmasse, bei einem um 50% reduzierten Wert der relativen Abdampfungsrate ($\dot{m}_g / \dot{m}_{g,max} = 0,5$), ist während eines Abdampfungs Vorgangs proportional zur Anfangsbeladungsmasse $\Delta m_{p,0}$ (Abbildung 5.22). Zwei Effekte können dabei eine Rolle spielen. Dies ist der Druckverlust im Filter und die Wechselwirkung der Partikel miteinander und mit Filterfasern. Die in Abbildung 5.21 und 5.22 aufgezeigte Abnahme der Massenabdampfungsrate mit zunehmender Anfangsbeladung ist nicht darauf zurückzuführen, daß für unterschiedliche Be-

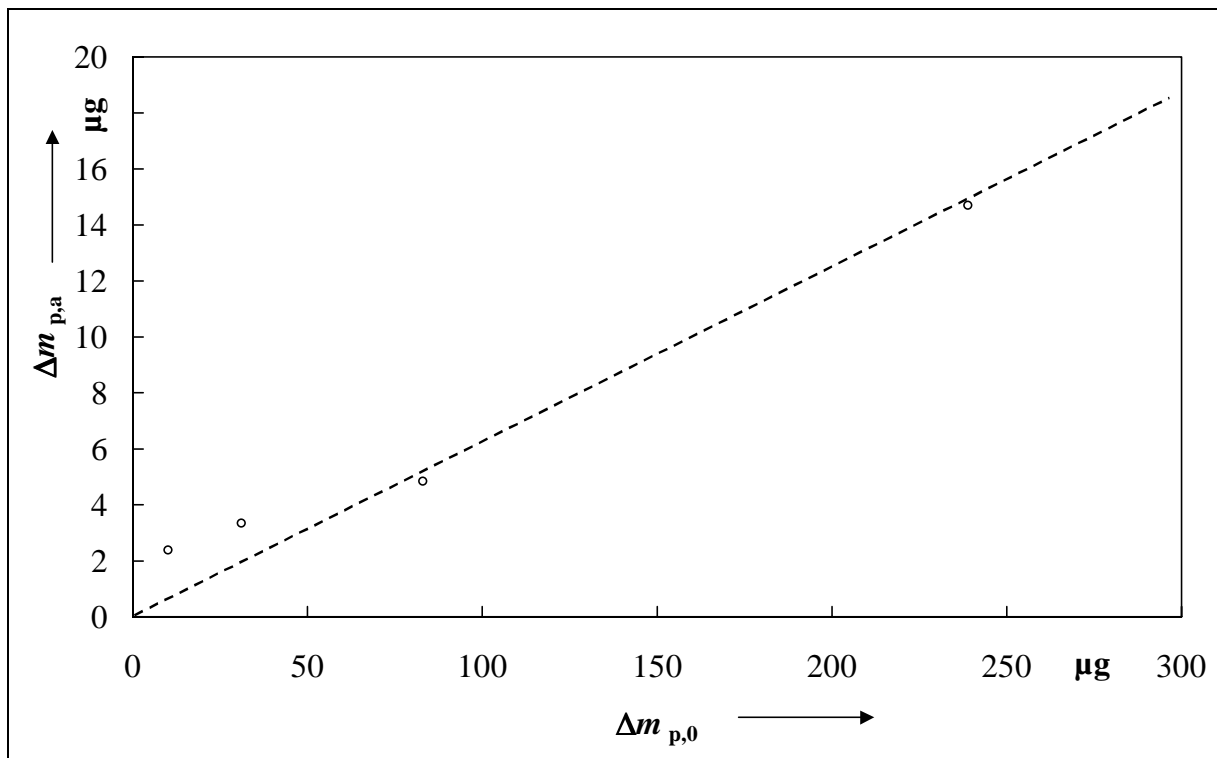


Abb. 5.22: Der Mittelwert der im Filter verbleibender Partikelmasse, bei einem um 50% reduzierten Wert der relativen Abdampfungsrate ($\dot{m}_g / \dot{m}_{g,max} = 0,5$) in Abhängigkeit von der Anfangsbeladungsmasse.

ladungsmassen unterschiedliche Beladungszeiten z. B. bei einer im Wärmeübertrager reduzierten Partikelmassenkonzentration von $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $1730 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für $10 \mu\text{g}$ ca. 2 Minuten und für $240 \mu\text{g}$ ca. 48 Minuten benötigt werden und es dadurch während der Beladung bereits zur nennenswerten Verdampfung durch Druckverlust im Filter (Gleichung 5.38) kommt. Es wird vielmehr festgestellt, daß die Partikelgröße am Anfang eines Abdampfungsvorgangs für unterschiedliche Beladungsmassen nahezu konstant ist, weil entsprechend der Gleichung 5.38 und der Annahme des gesättigten Aerosols ($S=1$) während der Beladung die maximale Partikelverdampfungsrate für die Temperatur von 50°C und den Volumenstrom von $3 \text{ l}/\text{min}$ sich zu $3,22 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{s}$ errechnet. Dies führt zur vernachlässigbaren Partikelmassenverdampfung von beispielsweise $8 \mu\text{g}$ für die Beladungsmasse von $240 \mu\text{g}$. Der Druckverlust ist damit nicht groß genug, um signifikante Abnahme der Abdampfungsrate bei zunehmender Beladung zu erklären. Auch in Abbildung 5.23, in der die relative Abdampfungsrate $\dot{m}_e / \dot{m}_{e,\text{max}}$ in Abhängigkeit vom dimensionslosen Faktor τ_f dargestellt ist, beobachtet man, daß die experimentell bestimmte Massenabdampfungsrate mit zunehmender Anfangsbeladung $\Delta m_{p,0}$ abnimmt. Die theoretische Kurve gilt wieder für die Anfangsbeladungsmasse $\Delta m_{p,0}$ von $10 \mu\text{g}$. Die Bestimmung des Faktors τ_f erfolgt über die Gleichung 5.66.

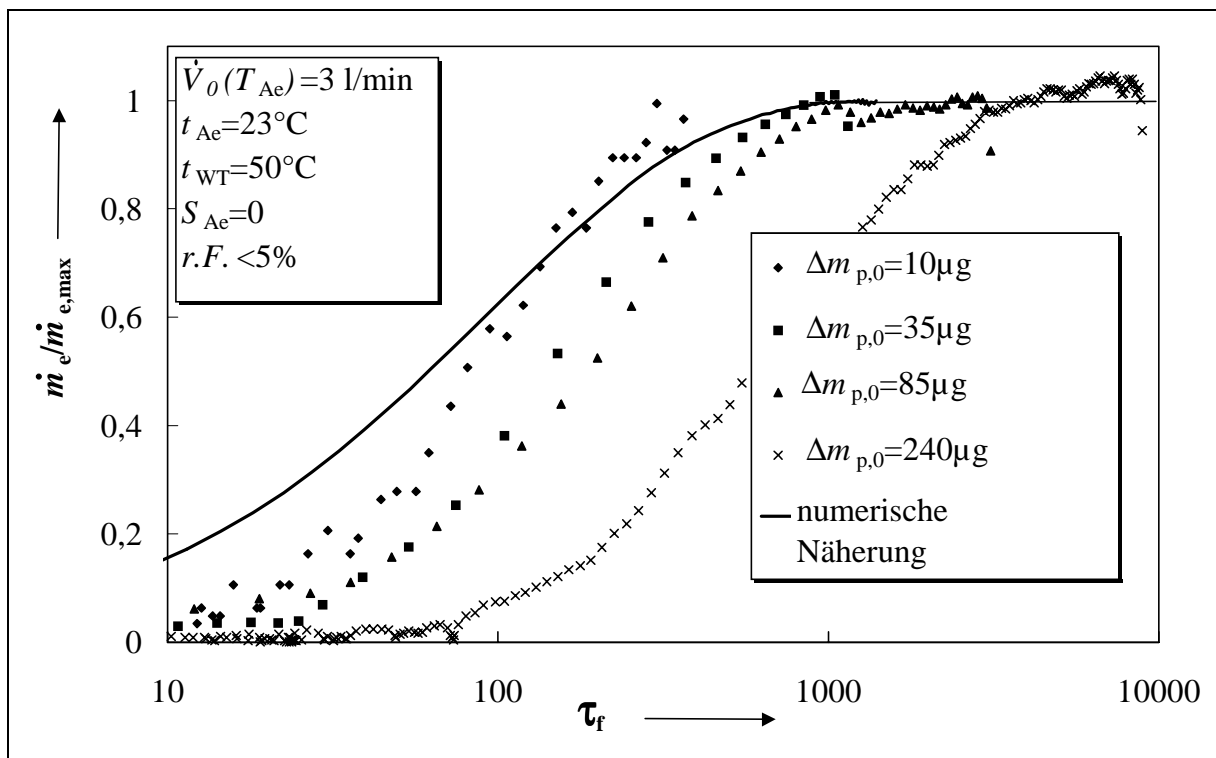


Abb. 5.23: Experimentell für mehrere und theoretisch für eine Anfangsbeladungsmasse ermittelte relative Massenabdampfungsrate in Abhängigkeit vom dimensionslosen Faktor τ_f .

Die Ursache für die experimentell aber nicht theoretisch bestimmte Abnahme der Massenab-
dampfungsrate mit zunehmender Anfangsbeladung $\Delta m_{p,0}$ in Abbildungen 5.21 und 5.23 ist
auf theoretisch unberücksichtigte Wechselwirkung der Partikel untereinander und mit
Filterfasern zurückzuführen. Eine höhere Anfangsbeladungsmasse führt durch erhöhte
Partikelanzahl zu intensiverer Partikelwechselwirkung. Die Partikel wachsen dann oft
zusammen und es kommt zur Verringerung der effektiven Abdampfungsfläche und der
Diffusivität der Dampfphase durch den erschwerten Dampftransport durch die Filterfaser. Um
die Reduktion der Abdampfungsrate durch Berührung der Partikel mit Filterfasern zu
berücksichtigen, wurde in Gleichung 5.57 der Faktor f_c verwendet. Der Faktor f_c für die
Anfangsbeladungsmasse von $10 \mu\text{g}$ wurde zu 1 und für andere Anfangsbeladungsmassen so
gewählt, daß die theoretischen Werte der Gleichung 5.65 die experimentellen Werte für
 $\dot{m}_g / \dot{m}_{g,\text{max}} = 0,5$ am besten angleichen. In Abbildung 5.24 erkennt man, daß mit zunehmender
Anfangsbeladungsmasse der Faktor f_c umgekehrt proportional zu negativen
Exponentialwerten der Anfangsbeladung ist.

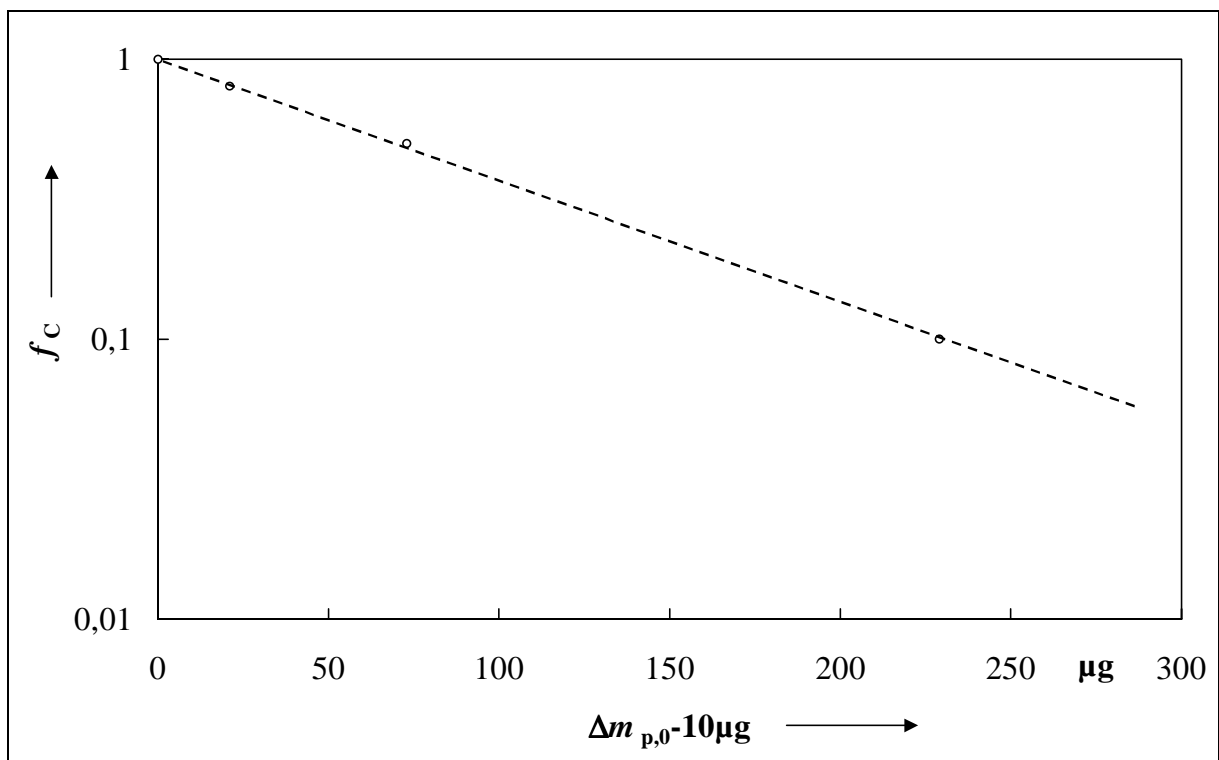


Abb. 5.24: Experimentell ermittelter Faktor zur Berücksichtigung der Wechselwirkung der Partikel mit Filterfasern in Abhängigkeit von der Anfangsbeladungsmasse.

Die Abbildungen 5.22 und 5.24 zeigen annähernd lineare Zusammenhänge zwischen den
wichtigen Merkmalen der Abdampfung, wie der Abdampfungsratenreduktion und ihrer
Ursache (Faktor f_c) und der Beladungsmasse hin.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur quantitativen Bestimmung der Belastung der Atmosphäre durch Partikel wird zur Zeit in den Richtlinien die Meßgröße Partikelmassenkonzentration herangezogen. Die Sammlung der Partikelmasse erfolgt in Filtern durch Trennung der Partikelphase von der Gasphase und durch Partikelabscheidung an Filterfasern. Erst der Einsatz von filternden on-line Verfahren macht eine Erfassung momentaner Einflüsse auf die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration mit Filtern durch unerwünschte physikalische Vorgänge, wie Anlagerung des Wassers an Partikeln in Abhängigkeit von veränderlichen relativen Feuchten bzw. wie Partikelverdampfung aufgrund veränderlicher Temperaturen und Druckverluste in Filtern möglich. Die Deutung der Einflüsse ist jedoch schwierig, weil die Außenluft ein Aerosol ist, dessen Zusammensetzung und thermodynamischer Zustand sich ständig undefiniert ändern.

Bei den experimentellen Untersuchungen der Einflüsse wurden vordefinierte Testaerosole mit hygroskopischen Natriumchlorid- bzw. verdampfbaren und hygroskopischen Ammoniumnirtatpartikeln verwendet. Ihr aerodynamischer Durchmesser war vergleichbar mit den Partikeldurchmessern der Außenluft. Diese in der Atmosphäre weit verbreiteten Salzpartikel wurden in gereinigter Luft unterschiedlicher Feuchte bei 23°C dispergiert und in Filtern bei 23°C und 50°C abgeschieden. Die Bestimmung veränderlicher Partikelmassen in Filtern erfolgte on-line mit Hilfe einer empfindlichen Waage (TEOM®).

Bevor eine Interpretation experimenteller Ergebnisse möglich war, wurden die eingesetzten TEOM®-Meßgeräte überprüft. Dabei wurden die systematischen Fehler und Schätzwerte der Standardabweichungen analysiert, die die Meßgrößen Partikelmasse bzw. Partikelmassenkonzentration beeinflussen. Setzt man bezüglich der Hygroskopie und der Verdampfbarkeit inerte Aerosole ein, sind die gesamten Fehler bei der Bestimmung beider Meßgrößen vernachlässigbar. Beim Einsatz von hygroskopischen und verdampfbaren Partikeln in Testaerosolen, wurde Einflüsse durch Temperatur- und Feuchteschwankungen im Wärmeübertrager und in Filtern sowie Druckverluste in Filtern charakterisiert und bei der Auswertung experimenteller Ergebnisse berücksichtigt.

Zunächst wurden Untersuchungen zur Hygroskopizität der Partikeln bei konstanter Temperatur von 23°C durchgeführt. Die Wasseranlagerung erfolgte erst bei der Überschreitung der relativen Grenzfeuchten. Dabei wurden je nach Komponente bei zunehmender Feuchte Zunahmen von Partikelmassen bzw. Partikelmassenkonzentrationen um ein Vielfaches gemessen. Durch unterschiedliche Mechanismen der Anlagerung des Wassers an schwebende und bereits im Filter abgeschiedene Partikel kommt es bei sich ändernder Feuchte zu unterschiedlich starken Massenzunahme der schwebenden und der im

Filter abgeschiedenen Partikel. Damit ist die in Experimenten bestimmte Massenänderung im Filter bereits abgeschiedener Partikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchte nur annähernd mit der Theorie für die Massenänderung schwebender Partikel beschreibbar. Ein Hysteresecharakter der Zu- und Abnahme der Massen führt dazu, daß eine Interpretation der gemessenen Partikelmassenkonzentrationen mit Hilfe von Filtern besonders schwierig ist.

Die Schwankungen der relativen Feuchte des Testaerosols bei 23°C haben auf die Messungen des gleichen Testaerosols bei 50°C keinen Einfluß, weil die relative Feuchte durch die Temperaturerhöhung weit unter die relativen Grenzfeuchten reduziert wird, so daß eine Wasseranlagerung an Salzkristalle der Aerosolpartikel unmöglich ist. Daher wird im TEOM[®]-Meßgerät, um Einflüsse durch Feuchte grundsätzlich zu vermeiden, eine Temperaturerhöhung des Aerosols in der Probenahme standardmäßig verwirklicht. Diese Konditionierungsmaßnahme zur Vermeidung der Feuchteinflüsse durch Einsatz des Wärmeübertragers bei 50°C kann in gemäßigten Klimazonen zunächst empfohlen werden. In Klimazonen, in denen jedoch die Änderung der relativen Feuchte bei Lufttemperaturen von über 35°C auch bei 50°C zur Änderung der Massen durch Wasseranlagerung an Partikel führt, müssen andere Maßnahmen (z.B. Einsatz von Trocknern) zur Vermeidung der Feuchte bei der Partikelprobenahme mit Filtern getroffen werden.

Für den Fall, daß verdampfbare Partikel in hohen Konzentrationen auftreten, die relative Feuchte vernachlässigbar ist und die Temperaturerhöhung von 50°C während der Probenahme als Konditionierungsmaßnahme eingesetzt wird, wurden Reduktionen gemessener Partikelmassenkonzentrationen gegenüber Messungen bei 23°C experimentell erfaßt und theoretisch erklärt. Es wurde nachgewiesen, daß die Reduktion gemessener Partikelmassenkonzentrationen während der Filterbeladung durch die lineare Abdampfungsrate abgeschiedener Partikel nach erfolgter Beladung bei Aufrechterhaltung des Volumensstroms gereinigter Luft beschrieben werden kann.

Die experimentelle und theoretische Untersuchung der Abdampfung der Partikel bei geringen Massenbeladungen in Filtern ergab eine nicht lineare Abdampfungsrate. Auf Basis dieser Erkenntnisse soll im Zuge weiterer Arbeiten geklärt werden, unter welchen Bedingungen auch bei nicht linearen Abdampfungsraten meßtechnische Korrekturmaßnahmen der durch Verdampfung verfälschten Messungen der Partikelmassenkonzentrationen in der Außenluft möglich sind.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Goldberg, E.D.
Black Carbon in the Environment.
John Willey & Sons, New York, 1985
- [2] Dockery, D.W.; Pope III, C.A.; Xu, X.; Spengler, J.D.; Ware, J.H.; Fay, M.E.; Ferris, B.G.; Speizer, F.E.
An Association between Air Pollution and Mortality in six US Cities.
New Eng. J. Med., 329, 1993, pp. 1753-1759
- [3] TEMES-Monatsberichte
Luftqualität in NRW.
Landesumweltamt NRW, Essen
- [4] Baumbach, G.
Luftreinhaltung
Springer Verlag, 1993
- [5] **Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz.**
(Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft-TA Luft), 1986
- [6] DIN-Norm EN 12341 (Entwurf 1996)
Felduntersuchung zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Probenahmeverfahren für die thorakale Fraktion des Schwebstaubes (SPM) mit einem Referenz-Probenahmeverfahren für die thorakale Fraktion des Schwebstaubes.
Beuth Verlag, Berlin
- [7] Kommission der Europäischen Gemeinschaften.
Vorschlag für eine Richtlinie des Rates über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft.
Brüssel, 1997
- [8] Horodecki, J.; Koepsell, M.
PM-10-Immissionstechnik.
Chemie-Technik, Nr. 1, 1993, pp. 52-55
- [9] Wilson, E. W; Suh, H.H.
Differentiating Fine and Coarse Particles: Definitions and Exposure Relationships Relevant to Epidemiological Studies.
Trends in Aerosol Research IV
Seminar of the Sonderforschungsbereich 209, Duisburg
Gerhard Mercator-Universität-GH-Duisburg, 1995, pp. 57-71
- [10] Schwartz, J.; Dockery, D.W.; Neas, L.M.
Is daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles?
J. Air & Waste Manage. Assoc., 46, 1996, pp. 927-939
- [11] Appel, B.R.
Atmospheric Sample Analysis and Sampling Artifacts.

- In Aerosol Measurement, K. Willeke and P.A. Baron (Eds.), van Nonstrand Rheinhold, New York, 1993, pp. 233-259
- [12] Pilinis, C.; Seinfeld, J.H.; Seigneur, C.
Mathematical Modeling of the Dynamics of Multicomponent Atmospheric Aerosols.
Atmos. Environ., 21, 1987, pp. 943-955
- [13] Pilinis, C.; Seinfeld, J.H.
Development and Evaluation of an Eulerian Photochemical Gas-Aerosol Model.
Atmos. Environ., 22, 1988, pp. 1985-2001
- [14] US-EPA
Federal Register 24724
Vol. 52, Nr. 126, 1987
- [15] VDI-Richtlinien. VDI-2463.
Messen von Partikeln in der Außenluft
Beuth Verlag, Berlin, 1987
- [16] TEOM[®] 1400a Schwebstaubmeßgerät.
Ein MLU Bedienungshandbuch.
Monitor Labs Umweltmeßtechnik G.m.b.H., Mödling, 1994
- [17] Patashnick, H.; Rupprecht, E.G.
Continuous PM-10 Measurements Using the Tapered Element Oscillating Microbalance.
J. Air Waste Manage. Assoc. 41, 1991, pp. 1079-1083
- [18] Kreyszig, E.
Statistische Methoden und ihre Anwendungen.
Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1991
- [19] Bronstein-Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik
Harry Deutsch Verlag, 1976
- [20] Gormley, P.G.; Kennedy, M.
Diffusion from a Stream Flowing through a Cylindrical Tube
Proc. Royal Irish Acad. 52A, 1949, pp. 163-169
- [21] Brown, R.C.
Air Filtration
Pergamon Press, Oxford, 1993
- [22] Horodecki, J.; Fissan, H.
Vergleich unterschiedlicher Kalibriermethoden für den Sensor des TEOM[®]-Meßgerätes.
Gefahrstoffe-Reinhalt. Luft 56, Nr. 1, Springer Verlag, 1996, pp. 5-10
- [23] Karl, W.

- Gesetzliche Grundlagen der Kalibrierung von Immissionseinrichtungen.**
Staub-Reinhalt. Luft, 53, Springer Verlag, 1993, pp. 133-137
- [24] Steiger, W.
Partikelmessung im Dieselmotoren-Abgas.
VDI-Fortschrittberichte, Reihe 12, Nr. 143, VDI-Verlag, 1990, pp. 46-53
- [25] Whitby, R.; Johnson, R.; Gibbs, R.
Second generation TEOM[®] filters-diesel particulate mass comparisons between TEOM[®] and conventional filtration techniques.
Society of Automotive Engineers, No. 850 403. International Congress & Exposition
Detroit, Michigan, 1985
- [26] Köhler, H.
The Nucleus in and the Growth of Hygroscopic Droplets.
Trans. Faraday Soc. 32, 1936, pp. 1152-1161
- [27] Belyaev, S.P.; Levin, M.
Techniques for Collection of Representative Aerosol Samples
J. Aerosol Sci., 5, 1974, pp. 325-338
- [28] Hinds, W.C.
Aerosol Technology
John Wiley & Sons, 1982
- [29] Grinsphun, S.; Chang, C.W.; Navalainen, A.; Willeke, K.
Inlet Characteristics of Bioaerosol Samplers
J. Aerosol Sci., 25, 1994, pp. 1503-1520
- [30] Laskus, L.; Bake, D.; Möller, M.; Kura, J.; Möhlmann, T.
Artefaktbildungen auf Schwebstaubfiltern.
Staub-Reinhalt. Luft, 51, Springer Verlag, 1991, pp. 277-282
- [31] Glasstetter, R.; Ricketts, C.I.; Wilhelm, J.G.
Towards Modeling the Meniscus Geometry and Volume of Capillary Water Between Two Contacting Microspheres in Moist Air.
J. Aerosol Sci., 22, 1991, pp. 195-198
- [32] Zhang, X.Q.; McMurry, P.H.
Theoretical Analysis of Evaporative Losses from Impactor and Filter Deposits.
Atmos. Environ., 21, 1987, pp. 1779-1789
- [33] Pilinis, C.; Seinfeld, J.H.; Grosjean, D.
Water Content of Atmospheric Aerosols
Atmos. Environ., 23, 1989, pp. 1601-1606
- [34] Chan, C.K.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H.
Water Activities of NH₄NO₃/(NH₄)₂SO₄ Solutions.
Atmos. Environ., 26A, 1992, pp. 1661-1673
- [35] Robinson, R.A.; Stokes, R.H.

- Electrolyte Solutions.**
Butter Worths, 1959
- [36] Stelson, A.W.; Seinfeld, J.H.
Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammoniumnitrate Dissociation Constant.
Atmos. Environ., 16, 1982, pp. 983-992
- [37] Wexler, A.S.; Seinfeld, J.H.
Second-Generation Inorganic Aerosol Model.
Atmos. Environ., 25A, 1991, pp. 2731-2748
- [38] Pilinis, C.; Seinfeld, J.H.
Continued Development of a General Equilibrium Model for Inorganic Multi-component Atmospheric Aerosols.
Atmos. Environ., 21, 1987, pp. 2453-2466
- [39] Denbigh, K.
Prinzipien des chemischen Gleichgewichts.
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1974
- [40] Kim, Y.P.; Seinfeld, J.H.; Saxena, P.
Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium I. Thermodynamic Model.
Aerosol Sci. Technol., 19, 1993, pp. 157-181
- [41] Cohen, M. D; Flagan, R.C; Seinfeld, J.H.
Studies of Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrodynamic Balance. 1. Water Activities for Single-Electrolyte Solutions
J. Phys. Chem., 91, 1987, pp. 4563-4574
- [42] Keith, C.H.; Arons, A.B.
The Growth of Sea-Salt Particles by Condensation of Atmospheric Water Vapor.
Journal of Meteorology, Vol. 11, 1954
- [43] Winkler, P.
Untersuchungen über das Grenzenwachstum natürlicher Aerosolteilchen mit der relativen Feuchte nach einer Wägemethode.
Ann. Meteor., Nr. 4, 1969, pp. 134-137
- [44] Winkler, P.; Junge, C.E.
Comments on „Anomalous Deliquescence of Sea Spray Aerosols“.
Journal of Applied Meteorology, Vol. 10, 1971, pp. 159-163
- [45] Wang, H.C.; John, W.
Characteristics of the Berner Impactor for Sampling Inorganic Ions.
Aerosol Science and Technology, 8, 1988, pp. 157-172
- [46] Fißan, H.; Horodecki, J.
Einfluß der Temperatur auf die Schwebstaubmassenbestimmung.
Kommission Reinhaltung der Luft. Aktuelle Aufgaben der Meßtechnik in der Luftreinhaltung, VDI-Berichte 1257, 1996, pp. 291-307

- [47] Seinfeld, J.H.
Atmospheric Chemistry and Physics of Air pollution.
John Wiley & Sons, 1986
- [48] Mozurkewich, M.
The Dissociation Constant of Ammonium Nitrate and its Dependence on Temperature, Relative Humidity and Particle Size.
Atmos. Environ., 27A, 1993, pp. 261-270
- [49] Zhang, X.Q.
Measurements of Size Resolved Atmospheric Aerosol Chemical Composition with Impactors: Data Integrity and Applications.
Ph.D. Dissertation, University of Minnesota, Minneapolis, 1990
- [50] Zhang, X.Q.; McMurry, P.H.
Theoretical Analysis of Evaporative Losses of Adsorbed or Absorbed Species during Atmospheric Aerosol Sampling.
Environ. Sci. Technol., 25, 1991, pp. 456-459
- [51] Zhang, X.Q.; McMurry, P.H.
Evaporative Losses of fine Particulate Nitrates during Sampling.
Atmos. Environ., 26A, 1992, pp. 3305-3312
- [52] Lee, K.L.; Liu, B.Y.H.
Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters.
Aerosol Sci. Technol., 1, 1982, pp. 147-161
- [53] Lee, K.W.; Ramamurthi, M.
Aerosol Measurement
K. Willeke und P.A. Baron (Eds.), van Nonstrand Rheinhold, New York, 1993, pp.179-205
- [54] Cerbe, G.; Hoffmann, H.J.
Einführung in die Thermodynamik
C. Hanser Verlag, 1994

8 Nomenklatur

Formelzeichen	SI-Einheit	Bedeutung
A	kg/s^2	Steigung der Regressionsgerade ohne Korrektur
A_F	m^2	Filterfläche, Querschnittsfläche der Transportleitung
A_δ	kg/s^2	Steigung der Regressionsgerade mit Korrektur
a_i	-	Aktivität
a_w	-	Wasseraktivität
B	$\text{kg}/(\text{ms}^2)$	Achsenabschnitt der Regressionsgerade ohne Korrektur
$B_{\ddot{a}}$	$\text{kg}/(\text{ms}^2)$	Achsenabschnitt der Regressionsgerade mit Korrektur
c_i	mol/m^3	Molarkonzentration einer Komponente i
c_N	$1/\text{m}^3$	Partikelanzahlkonzentration
c_w	kg/m^3	Massenkonzentration des an Partikel gebundenen Wasseranteils
$c_{m,Ae}$	kg/m^3	tatsächliche Partikelmassenkonzentration
$c_{m,F,Ae}$	kg/m^3	mit Hilfe von Filtern gemessene Partikelmassenkonzentration bei der Aerosoltemperatur t_{Ae} von 23°C
$c_{m,F,WT}$	kg/m^3	mit Hilfe von Filtern gemessene Partikelmassenkonzentration bei der Wärmeübertragertemperatur t_{WT} von 50°C
$c_{m,mes}$	kg/m^3	gemessene Partikelmassenkonzentration
$c_{m,ref}$	kg/m^3	die vom TEOM [®] -Meßgerät bei nicht erhöhter Wärmeübertragertemperatur gemessene Partikelmassenkonzentration
$c_{m,WT}$	kg/m^3	die vom TEOM [®] -Meßgerät bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur gemessene Partikelmassenkonzentration
$c_{m,i}$	kg/m^3	Massenkonzentration trockener Partikel
$c_{m,i,r.F.}$	kg/m^3	Massenkonzentration feuchter Partikel
$c_{p,i}$	J/Kmol	molare Wärmekapazität einer Komponente i bei konstantem Druck
D	m	Papierstückchendicke
D_f	m	Faserdurchmesser
d	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d_{in}	m	Durchmesser des Mischkammereinlasses
d_p	m	Partikeldurchmesser
$d_{p,x}$	m	Partikeldurchmesser entlang der Filtertiefe während eines Abdampfungs Vorgangs
$d_{p,r.F.}$	m	Durchmesser feuchter Partikel vor der Abdampfung
$d_{p,0}$	m	Durchmesser trockener Partikel vor der Abdampfung
$d'_{p,0}$	-	dimensionsloser Durchmesser trockener Partikel vor der Abdampfung
F_R	kg/m^3	Restabweichung der gemessenen Partikelmassenkonzentration von der tatsächlichen nach einer Korrektur durch Abdampfung
F_{Rb}	N	Reibungskraft
F_R^*	kg/m^3	Restabweichung der gemessenen Partikelmassenkonzentration

Formelzeichen	SI-Einheit	Bedeutung
		zentration von der tatsächlichen nach einer Korrektur durch Abdampfung bei vernachlässigbar kleinen Sättigungsdampf- konzentration $\rho_{s,Ae} \ll c_{m,Ae}$
F_T	N	Trägheitskraft
f	1/s	Schwingfrequenz
f_C	-	Korrekturfaktor (Filterfaser)
f_F	-	Korrekturfaktor (Fuchseffekt)
f_K	-	Korrekturfaktor (Kelvineffekt)
f_m	1/s	Schwingfrequenz des Sensors ohne Filterpatrone
f_{m_0}	1/s	Schwingfrequenz des Sensors mit Filterpatrone
$f_{m_0+\ddot{A}m}$	1/s	Schwingfrequenz des Sensors mit beladener Filterpatrone
$f_{m_0+\sum_{k=1}^n \ddot{A}m_k}$	1/s	Schwingfrequenz des Sensors mit Papierstückchen beladener Filterpatrone
G	J	Gibbssche Energie
g_i	kg/mol	Molargewicht
h_i	J/mol	molare Enthalpie einer Komponente i
K	-	Gleichgewichtskonstante
K_0	kg/s ²	Kalibrierkonstante
$K_{0,k}$	kg/s ²	Kalibrierkonstante bei Aufgabe eines Papierstückchens
$K_{0,0}$	kg/s ²	Kalibrierkonstante des in Filterebene belasteten Schwingers
k	-	Zählindex für Papierstückchen
L	m	Filterdicke
L_T	m	Länge der Transportleitung
M_i	mol/m ³	Stoffmengenkonzentration (Molarität)
MMD	m	Mass-Median-Durchmesser der Partikel
m	kg	Sensormasse ohne Filterpatrone
m_0	kg	Sensormasse mit Filterpatrone
$m_{m,i}$	kg	Masse trockener Partikel
$m_{mol,i}$	mol/kg	Molalität in wässriger multikomponenten Elektrolytlösung
$m_{m,i,r.F.}$	kg	Masse feuchter Partikel
$m_{mol,w,i}$	mol/kg	Molalität in wässriger einkomponenten Elektrolytlösung
\dot{m}_d	kg/s	Partikelmassenbeladungsrate
\dot{m}_e	kg/s	Massenabdampfungsrate abgeschiedener Partikel im Filter
$\dot{m}_{e,max}$	kg/s	maximale Massenabdampfungsrate abgeschiedener Partikel im Filter
\dot{m}_g	kg/s	Gasmassenstrom
N	-	Partikelanzahl
n_i	mol	Menge einer Komponente i
P_0	Pa	Umgebungsdruck
p_i	Pa	Partialdruck einer Komponente i
p_w	Pa	Wasserdampfpartialdruck
p_w^{sat}	Pa	Sättigungsdampfdruck
R	J/(K mol)	universelle Gaskonstante

Formelzeichen	SI-Einheit	Bedeutung
Re	-	Reynoldszahl
R_L	J/KgK	spezifische Gaskonstante der Luft
r	-	Korrelationskoeffizient
$r.F.$	%	relative Feuchte
$r.F._1$	%	relative Grenzfeuchte
$r.F._{1,NC}$	%	relative Grenzfeuchte von Natriumchlorid
$r.F._{1,AN}$	%	relative Grenzfeuchte von Ammoniumnitrat
S	-	Sättigungswert
S_{Ae}	-	Sättigungswert im Aerosol
S_{WT}	-	Sättigungswert im Wärmeübertrager
S_L	-	Schwerpunktlage als Vielfaches(k) von der Filterdicke D
$s_{f(m)}$	-	Schätzwert der relativen Standardabweichung von Sensorfrequenzen ohne aufgesetzte Filterpatrone
$s_{f_{m0}}$	1/s	Schätzwert der Standardabweichung von Sensorfrequenzen mit aufgesetzter Filterpatrone
$s_{f_{m0+\Delta m}}$	kg/m ³	Schätzwert der Standardabweichung von Sensorfrequenzen mit aufgesetzter und beladener Filterpatrone
s_{K_0}	kg/s ²	Schätzwert der Standardabweichung von Kalibrierkonstanten
$s_{\dot{V}}$	m ³ /s	Schätzwert der Standardabweichung von Volumenströmen
$s_{\Delta m}$	kg	Schätzwert der Standardabweichung von Beladungen in Form von Partikelmassen
$s_{\Delta t}$	s	Schätzwert der Standardabweichung von Sammelzeiten
T	K	Temperatur
T_{Ae}	K	Aerosoltemperatur
T_{WT}	K	Wärmeübertragertemperatur
t	s	Zeit
t'	-	dimensionslose Zeit
t_0	s	Beladungszeit
t_{Ae}	°C	Aerosoltemperatur
t_{WT}	°C	Wärmeübertragertemperatur
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
\dot{V}_a	m ³ /s	Volumenstrom in der Mischkammer
\dot{V}_F	m ³ /s	Volumenstrom hinter dem Filter
\dot{V}_0	m ³ /s	Volumenstrom vor dem Filter
v_A	m/s	Anströmgeschwindigkeit des Filters
x	m	Ortskoordinate
x'	-	auf Filterdicke bezogene Ortskoordinate
x_i	-	Stoffmengenanteil (Molenbruch)
α	-	Faserpackungsdichte
α_I	-	Integrationskonstante
γ	-	dimensionsloser Faktor in der Funktion des Filterabscheidegrades ($1 - e^{-\alpha}$)
γ_i	-	Wasseraktivität einer Komponente
δ	-	dimensionsloses Druckverhältnis

Formelzeichen	SI-Einheit	Bedeutung
δ_k	m	Verschiebung des Schwerpunktes
η_s	-	Einzelfaserabscheidegrad
λ	m	mittlere freie Weglänge der Moleküle
μ	kg/ms	dynamische Luftviskosität
μ_i	J/mol	chemisches Potential
μ_i^0	J/mol	chemisches Standardpotential
$\mu_{w,fl}^0$	J/mol	chemisches Standardpotential von Wasser in Flüssigphase
$\mu_{w,g}^0$	J/mol	chemisches Standardpotential von Wasser in Dampfphase
$V_{i,j}$	-	stöchiometrischer Koeffizient
ξ	-	dimensionsloses Druckverhältnis
ξ_{Ae}	-	dimensionsloses Druckverhältnis bei der Aerosoltemperatur t_{Ae} von 23°C
ξ_{WT}	-	dimensionsloses Druckverhältnis bei der Wärmeübertragertemperatur t_{WT} von 50°C
ρ	kg/m ³	Dampfkonzentration im Filter
ρ_g	kg/m ³	Luftdichte
ρ_p	kg/m ³	Partikeldichte
ρ_{Ae}	kg/m ³	Dampfkonzentration des Aerosols
$\rho_{s,Ae}$	kg/m ³	a. Sättigungsdampfkonzentration des Aerosols vor der Probe- nahme als Funktion der Temperatur b. Sättigungsdampfkonzentration des Aerosols vor der Probe- nahme bei 23°C
$\rho_{s,WT}$	kg/m ³	Sättigungsdampfkonzentration des Aerosols im Wärme- übertrager bei erhöhter Temperatur
σ	kg/s ²	Oberflächenspannung
σ_g	-	geometrische Standardabweichung einer Log- Normalverteilung
τ_f	-	dimensionsloser Zeitfaktor
τ_T	s	Aufenthaltsdauer der Partikel in der Transportleitung
Δc_m	kg/m ³	Differenz der bei unterschiedlichen Wärmeübertrager- temperaturen gemessenen Partikelmassenkonzentrationen ($\Delta c_m = \Delta c_{m,Ab} = \Delta c_{m,B}$)
$\Delta c_{m,Ab}$	kg/m ³	Differenz der bei unterschiedlichen Wärmeübertrager- temperaturen gemessenen Partikelmassenkonzentrationen bei Abdampfung
$\Delta c_{m,Ab}^*$	kg/m ³	bei erhöhter Wärmeübertragertemperatur gemessene Partikel- massenkonzentration bei Abdampfung
$\Delta c_{m,B}$	kg/m ³	Differenz der bei unterschiedlichen Wärmeübertrager- temperaturen gemessenen Partikelmassenkonzentrationen bei Beladung
$\Delta c_{m,WT}$	kg/m ³	Reduktion der Partikelmassenkonzentration im Wärme- übertrager bei erhöhter Temperatur (50°C)
$\Delta c_{m,F,Ae}$	kg/m ³	Reduktion der Partikelmassenkonzentration durch Filterein- satz ohne Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager
$\Delta c_{m,F,WT}$	kg/m ³	Reduktion der Partikelmassenkonzentration durch Filterein-

Formelzeichen	SI-Einheit	Bedeutung
$\Delta c_{m,mes}$	kg/m ³	satz mit Temperaturerhöhung im Wärmeübertrager Fehler in der gemessenen Partikelmassenkonzentration
ΔH	J/mol	Enthalpiedifferenz
ΔH_0	J/mol	Enthalpiedifferenz bei 298,15 K
ΔK_0	kg/s ²	Abweichung der Kalibrierkonstante
Δm	kg	auf Filter aufgebrauchte Masse
$\Delta \dot{m}_g$	kg/s	Abweichung vom Gasmassenstrom
Δm_k	kg	Massen der Papierstückchen
Δm_p	kg	im Filter abgeschiedene Partikelmasse
$\Delta m_{p,0}$	kg	im Filter abgeschiedene Masse trockener Partikel vor der Abdampfung
$\Delta m_{p,p}$	kg	Massenänderung einzelner Partikel beim Abdampfungsvorgang
$\Delta m_{p,p,0}$	kg	Anfangsmasse einzelner Partikel vorm Abdampfungsvorgang
$\Delta r.F.$	%	Feuchteänderung
ΔP	Pa	Gesamtdruckverlust im Filter
ΔP_{Ae}	Pa	Gesamtdruckverlust bei der Aerosoltemperatur t_{Ae} von 23°C
ΔP_p	Pa	Druckverlust durch im Filter abgeschiedene Partikel
ΔP_{WT}	Pa	Gesamtdruckverlust bei der Wärmeübertragertemperatur t_{WT} von 50°C
ΔP_0	Pa	Abweichung vom Umgebungsdruck
Δp_w^{sat}	Pa	Abweichung vom Sättigungsdampfdruck
$\Delta \dot{V}_0$	m ³ /s	Abweichung des Volumenstromes
ΔT	K	Abweichung der Temperatur
Δt	s	Sammelzeit
$\ddot{\Delta} \rho_{Ae}$	kg/m ³	Dampfkonzentrationsverlust im Filter bei hohen Beladungsmassen
$\Delta \tau$	s	zur Erreichung des Gleichgewichtes benötigte Zeit
$\ddot{\Delta}(\ddot{\Delta} t)$	s	systematischer Fehler in der Bestimmung der Sammelzeit
$\ddot{\Delta}(\ddot{\Delta} m)$	kg	gesamter systematischer Fehler in der Bestimmung der gemessenen Partikelmasse
$\ddot{\Delta}(\ddot{\Delta} m)_{\ddot{\Delta} f_{m0}}$	kg	durch Frequenzdrift bedingter systematischer Fehler in der Bestimmung der gemessenen Partikelmasse
$\ddot{\Delta}(\ddot{\Delta} m)_{\ddot{\Delta} K_0}$	kg	durch Kalibrierung bedingter systematischer Fehler in der Bestimmung der gemessenen Partikelmasse
$\ddot{\Delta} \rho$	kg/m ³	Dampfkonzentrationsverlust im Filter
$\langle K_0 \rangle$	g/s ²	Mittelwert der Kalibrierkonstanten

Zählindizes

	Bedeutung
i	Komponente
j	Reaktion
k	Zählindex für Papierstückchen
n	Gesamtanzahl der Papierstückchen