

Technische Universität München

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie
Lehrstuhl für Analytische Chemie

Nitro-PAH-Bildung in Dieselpartikelfiltern
&
Partikelanzahl-Messverfahren für Dieselaabgas

Jan-Christoph Wolf

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner
2. Univ.-Prof. Dr. Michael Schuster

Diese Dissertation wurde am 27.08.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 04.11.2013 angenommen.

Der Dieselruß ernährt den Mann,
noch bestimmt die nächsten 20 Jahre lang.

- Da bin ich mir sicher!

Reinhard Nießner

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2010 bis August 2013 am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München unter der Leitung von o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner angefertigt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) finanziell gefördert.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Nießner für die Aufnahme in sein Institut, die Betreuung dieser Arbeit, sowie für seine Hilfe und Unterstützung bedanken. Durch ihn hatte ich die Möglichkeit, meine Forschung an einem besonders vielseitigen Themengebiet in optimal ausgestatteter Umgebung durchzuführen.

Meiner ehemaligen Masterstudentin und jetzigen Kollegin Bettina Kiwull danke ich für die freundschaftliche, tatkräftige Unterstützung und Hilfe im Labor, bei den Projekttreffen und auch außerhalb der Arbeit.

Ein weiterer wichtiger Dank ergeht an meine Kollegin Henrike Bladt für das unentwegte Korrekturlesen meiner Werke und ihre herzliche, offene und ehrliche Art. Darüber hinaus möchte ich mich bei der gesamten Aerosolgruppe für die tolle Zusammenarbeit, gegenseitige Hilfestellung und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Meinen Kooperationspartnern vom LVK, Herrn Prof. Dr. Georg Wachtmeister und Herrn Thomas Maier, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen.

Herrn Dr. Thomas Letzel danke ich herzlich für die Überlassung der Oxy-PAH-Standards.

Den Industriepartnern TSI, Grimm, MAHA, MAN, MTU, Oberland Mangold und AVL danke ich für die Beiträge zu meiner Forschung in Form von Leihgeräten und anderen Sachhilfen.

Herrn Sebastian Wiesemann und Herrn Roland Hoppe danke ich für die vielen technischen Hilfestellungen und Werkstücke, ohne die manche der hier gezeigten Experimente schwer möglich gewesen wären.

Frau Susanna Mahler danke ich für die Hilfe, die nette Gesellschaft und dafür, dass sie mir immer geholfen hat, das zu finden, was ich gerade gesucht habe.

Den von mir im Rahmen von Semester-, Bachelor- oder Forschungsarbeiten betreuten Studenten Alexander Danner, Manuel Ilg, Dominik Deierling, Claudia Heidi Hille, Tobias Bauch, Severin Schindler, Meera Mahle, Klemens Thaler und Sebastian Kollmannsberger danke ich für ihre Beiträge zu meiner Arbeit und ihren Arbeitseifer.

Allen anderen, hier nicht namentlich erwähnten Vorgesetzten, Kollegen und Freunden am Institut danke ich für alle Hilfestellungen, die freundliche Atmosphäre und den Zusammenhalt.

Zuletzt möchte ich noch meinen Eltern Dr. Uvo Andreas Wolf († 03.10.2012) und Angelika Wolf danken, die mich auch schon während meines Studiums immer nach Kräften unterstützt haben.

Veröffentlichungen

Wesentliche, mit dieser Arbeit in Verbindung stehende bzw. enthaltene Teile, wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

M. Carrara, J.-C. Wolf, R. Niessner **2010** "Nitro-PAH Formation Studied by Interacting Artificially PAH-Coated Soot Aerosol with NO₂ in the Temperature Range of 295-523 K." Atmospheric Environment; 44, (32): 3878-3885.

J.-C. Wolf, R. Niessner **2012** "High-Capacity NO₂ Denuder Systems Operated at Various Temperatures (298-473 K)." Analytical and Bioanalytical Chemistry; 404, (10): 2901-2907.

J.-C. Wolf, A. Danner, R. Niessner, C. Haisch **2013** "NO₂ Measurement Artifacts in the Presence of Soot." Analytical and Bioanalytical Chemistry; (eingereicht).

B. Grob, J.-C. Wolf, B. Kiwull, R. Niessner **2013** "Calibration System with an Indirect Photoelectric Charger for Legislated Vehicle Number Emission Measurement Counters." Journal of Aerosol Science; (eingereicht).

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den möglichen chemischen Transformationen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) im Abgas sowie den neuen messtechnischen Herausforderungen der Partikelanzahlmessung, welche aufgrund der Verwendung von Dieselpartikelfiltern (DPF) entstehen.

Die Bildung der hochkanzerogenen Nitro-PAHs und Oxy-PAHs während der passiven DPF-Regeneration mit NO_2 wurde unter definierten Bedingungen im Labor nachgestellt, untersucht und quantifiziert. Dazu wurde ein PAH-freies Graphitfunkenruß-Modellaerosol mit einer Submonolage Benzo[a]pyren beschichtet und kontinuierlich in einer miniaturisierten DPF-Struktur abgeschieden. Nach bzw. während der simulierten passiven Regeneration mit NO_2 wurde die emittierte Gasphase, die Partikelphase, sowie die Ablagerung im DPF mittels HPLC-MS auf PAH, Nitro-PAH und Oxy-PAH untersucht. Dabei wurde über ein speziell entwickeltes Denudersystem sichergestellt, dass keine Artefakte bei der Probenahme entstehen. Als Ergebnis konnte sowohl die Bildung von Nitro-Benzo[a]pyrenen, als auch von Benzo[a]pyrendionen während der passiven Regeneration der DPF-Struktur nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die gebildeten Mengen mit steigender Temperatur zunehmen. Über Sublimation oder adsorbiert auf Trägerpartikeln können sie in die Umwelt emittiert werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind dabei ein eindeutiger Hinweis auf die möglichen toxischen und gesundheitsgefährdenden Reaktionen innerhalb der aktuellen Abgasnachbehandlungssysteme.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die seit 2011 gesetzlich vorgeschriebene Messtechnik zur Partikelanzahlmessung im Abgas auf Limitierungen und Probleme untersucht. Hierzu wurden die darin verwendeten Kondensationskernzähler (CPC) mit verschiedenen Modellaerosolen (NaCl, (beschichteter-) Graphitfunkenruß, Flammenruß, Schwefelsäure, Tetrakontan, etc.) auf ihre Linearität, ihr Ansprechverhalten und ihre Robustheit untersucht. Es zeigte sich, dass das Ansprechverhalten der CPC signifikant durch flüchtige Komponenten wie Kohlenwasserstoffe oder Schwefelsäure beeinflusst wird, was direkt zu Fehlern bei der gemessenen Partikelanzahl führen kann. Der gesetzlich zur Abtrennung dieser flüchtigen Komponenten vorgesehene „Volatile Particle Remover“ (VPR) wurde ebenfalls detailliert charakterisiert. Hierbei wurde neben der vorgeschriebenen gesetzlichen Validierung zusätzlich die Abtrennungseffizienz von Dieselmimetika adsorbiert auf einer Rußoberfläche sowie die Morphologie und Strukturänderung der Rußpartikel im VPR analysiert. Der hier untersuchte VPR ist in der Lage, flüchtige Bestandteile abzutrennen, kann jedoch auch durch ein Re-Arrangement

der Rußagglomerate zu einer Reduktion der ursprünglichen Partikeldurchmesser und damit zu einer Beeinflussung der final gemessenen Partikelanzahl führen. Die zusammengefassten Ergebnisse zur Partikelanzahlmessung zeigen die signifikanten Limitierungen und geben erste Erklärungen für die unzureichende Reproduzierbarkeit des derzeitigen Messprocedures.

Abstract

The presented thesis focuses on the chemical transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) inside diesel particulate filters (DPF) as well as on the new technical challenges in the field of particle number counting in exhaust gas.

The formation of highly carcinogenic nitro- and oxy-PAH during the passive NO₂-aided DPF regeneration has been simulated and quantified under defined laboratory conditions. For that purpose a sub-monolayer of Benzo[a]pyrene was applied on a spark discharge generated soot aerosol. During continuous deposition in a miniaturized DPF structure, NO₂ was added to simulate the passive regeneration. Sampling was performed for the gas and particle phase and the DPF structure itself applying a newly developed NO₂ denuding technique for avoidance of artifact formation. After solid phase extraction, the analysis of PAH, nitro- and oxy-PAH was carried out by means of HPLC-MS. The obtained results clearly show the formation of Nitro-Benzo[a]pyrenes and Benzo[a]pyrene-diones during the NO₂-aided DPF regeneration. With increasing system temperature the formation of the observed products is significantly increased. These results indicate that DPF generate and release toxic nitro-PAH and oxidized PAH into the environment and may therefore be more harmful to human health than assumed.

In the following part of this thesis, current problems and limitations of the compulsory particle number measurement techniques, newly introduced in 2011, have been investigated in detail. Hereby the designated counting instrument, a condensation particle counter (CPC) was exposed to several model aerosols consisting of e.g. sodium chloride, (coated) spark discharge soot, flame soot, sulphuric acid or tetracontane. With these aerosols, the instrument's response behavior, linearity and reproducibility were investigated thoroughly. As a result a significant influence of volatile components (e.g. sulphuric acid or hydrocarbons) on the instrument's counting efficiency and response behavior was found. If these volatile components are not removed completely, this may lead to severe counting errors during real world sampling. Addressing this issue the required volatile particle remover (VPR) was investigated by applying soot particles with adsorbed diesel mimetics and measuring the efficiency of their removal. Additionally to basic system validation, the morphology and structure of soot was analyzed to determine VPR induced changes due to e.g. soot oxidation. As result the VPR demonstrated to efficiently remove diesel residues, but may thereby rearrange the soot agglomerate structure causing changes in subsequent particle number analysis. In summary, the presented results highlight the limitations and provide first explanations for the insufficient reproducibility of the particle number counting systems applied nowadays.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretischer Teil | 5 |
| 2.1 Dieselmotorische Verbrennung | 5 |
| 2.1.1 Technik..... | 5 |
| 2.1.2 Rußbildung | 6 |
| 2.1.3 Zusammensetzung des Abgases | 9 |
| 2.2 Grenzwerte | 11 |
| 2.3 Abgasnachbehandlung | 12 |
| 2.3.1 Oxidationskatalysator (DOC) | 12 |
| 2.3.2 Dieselpartikelfilter (DPF) | 13 |
| 2.3.3 Stickoxidreduktion (SCR) | 16 |
| 2.3.4 Chemische Transformationen im DPF | 17 |
| 2.4 (Nitro-) polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe | 18 |
| 2.4.1 Entstehung und Vorkommen | 18 |
| 2.4.2 Toxizität..... | 19 |
| 2.4.3 Analytik..... | 23 |
| 2.4.4 Probenahme von partikelgebundenen PAHs / NPAHs | 26 |
| 2.5 Partikelanalytik im Abgas..... | 27 |
| 2.5.1 Massenbasierte Messmethoden..... | 27 |
| 2.5.2 Partikelanzahlmessung..... | 28 |
| 2.6 Kondensationskernzähler (CPC) | 32 |
| 2.6.1 Funktionsprinzip | 32 |
| 2.6.2 Homogene und heterogene Nukleation | 34 |
| 2.6.3 Kalibration | 36 |
| 2.7 Entfernung flüchtiger Abgasbestandteile (VPR)..... | 38 |
| 2.7.1 Evaporation Tube (ET) | 38 |
| 2.7.2 Thermodenuder (TD)..... | 38 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.7.3 Catalytic Stripper (CS) | 39 |
| 3. Experimenteller Teil | 41 |
| 3.1 Modellaerosol Erzeugung | 41 |
| 3.1.1 Graphitfunkengenerator (GFG) | 41 |
| 3.1.2 Propan-Brenner (CAST)..... | 42 |
| 3.1.3 Verdampfung und Re-Kondensation | 43 |
| 3.2 Aerosol-/Gasmanagement und Konditionierung | 45 |
| 3.2.1 Beschichtung von Aerosolpartikeln | 45 |
| 3.2.2 Verdünnung..... | 46 |
| 3.2.3 Differentieller Mobilitäts-Analysator (DMA) | 47 |
| 3.3 Aerosolmesstechnik..... | 50 |
| 3.3.1 Kondensationskernzähler (CPC)..... | 50 |
| 3.3.2 Aerosolelektrometer | 50 |
| 3.3.3 „Scanning Mobility Particle Sizer“ (SMPS) | 51 |
| 3.3.4 Diffusionsbatterie | 52 |
| 3.4 Simulation eines passiv regenerierten Dieselpartikelfilters | 54 |
| 3.4.1 Aufbau des Simulationssystem | 54 |
| 3.4.2 NO ₂ -Abscheider | 55 |
| 3.4.3 NPAH/PAH-Denuder | 57 |
| 3.4.4 Filterbasierte Probenahme | 57 |
| 3.5 Messung des Ansprechverhaltens von Kondensationskernzählern..... | 58 |
| 3.5.1 Aufbau des Messsystems | 58 |
| 3.5.2 Kalibrierung der Diffusionsbatterie | 59 |
| 3.5.3 CPC-Gerätevergleich | 61 |
| 3.5.4 Datenerfassung und Auswertung | 62 |
| 3.6 Charakterisierung eines „Volatile Particle Removers“ (VPR)..... | 63 |
| 3.6.1 Aufbau des Verdampfungsrohres (Evaporation Tube) | 63 |
| 3.6.2 Validierung des VPR..... | 64 |
| 3.6.3 Abtrennung von Kohlenwasserstoffen von der Partikeloberfläche..... | 65 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.7 Analytische Methoden | 66 |
| 3.7.1 PAH/NPAH-Extraktion..... | 66 |
| 3.7.2 Nasschemische NO ₂ -Bestimmung | 67 |
| 3.7.3 PAH-Analytik mittels HPLC-FLD | 70 |
| 3.7.4 Analyse von Oxy-PAHs und Nitro-PAHs mit HPLC-APCI-MS | 72 |
| 3.7.5 Photoakustische NO ₂ - und Ruß-Quantifizierung..... | 74 |
| 3.7.6 Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)..... | 74 |
| 3.7.7 Ruß-Charakterisierung mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) | 75 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion | 77 |
| 4.1 Nitro- & Oxy-PAH-Analytik..... | 77 |
| 4.1.1 Fraktionierte Festphasenextraktion von NPAHs und PAHs | 77 |
| 4.1.2 (UV-)Lichtempfindlichkeit von NPAHs | 79 |
| 4.1.3 Sammeleffizienz von Gasphasenabscheidern zur NPAH-Probenahme | 81 |
| 4.1.4 HPLC-MS-Nachweis von Benzo[a]pyrendionen | 82 |
| 4.2 NO ₂ -Gasphasenabscheider | 84 |
| 4.2.1 Abscheideeffizienz von Kaliumiodidbeschichtungen | 84 |
| 4.2.2 Ionische Flüssigkeiten als Senke für NO ₂ | 87 |
| 4.2.3 Partikelverluste im Denuder..... | 90 |
| 4.2.4 Verluste von gasförmigen NPAHs/PAHs | 90 |
| 4.3 DPF-Simulationssystem..... | 92 |
| 4.3.1 Beschichtung mit Benzo[a]pyren..... | 92 |
| 4.3.2 PAH-Transformationen bei Raumtemperatur | 94 |
| 4.3.3 NPAH- vs. OPAH-Bildung bei 100 °C..... | 96 |
| 4.4 Vergleich verschiedener Kalibrier aerosole für Kondensationskernzähler | 99 |
| 4.4.1 Kochsalzaerosol..... | 99 |
| 4.4.2 Graphitfunkenaerosol | 100 |
| 4.4.3 CAST-Aerosol..... | 103 |
| 4.5 Einfluss leichtflüchtiger Verbindungen auf die CPC-Zähleffizienz | 105 |
| 4.5.1 n-Hexadekan-beschichteter GFG-Ruß..... | 105 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.2 Schwefelsäure..... | 107 |
| 4.5.3 Tetrakontan | 109 |
| 4.6 Einfluss anderer abgasrelevanter Gaskomponenten..... | 111 |
| 4.7 Untersuchungen zur CPC-Langzeitstabilität | 113 |
| 4.8 Validierung und Untersuchung der „Evaporation Tube“ | 114 |
| 4.8.1 PCRf mit Kochsalzaerosol..... | 114 |
| 4.8.2 Tetrakontan-Verdampfungseffizienz..... | 115 |
| 4.8.3 Einfluss des VPR auf die Struktur und Reaktivität von Ruß | 116 |
| 4.9 Charakterisierung der ET mit beschichteten Partikeln..... | 121 |
| 4.9.1 n-Hexadekan-beschichteter GFG-Ruß..... | 121 |
| 4.9.2 Einfluss der ET auf reales Dieselabgas..... | 125 |
| 5. Zusammenfassung..... | 129 |
| 6. Ausblick..... | 135 |
| 7. Anhang..... | 137 |
| 7.1 Abkürzungsverzeichnis | 137 |
| 7.2 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien | 141 |
| 7.3 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel | 144 |
| 8. Literatur..... | 147 |

1. Einleitung

Wie lange vermutet und 2012 durch die WHO bestätigt, ist Dieselaabgas ein starkes Karzinogen. Eine vermehrte Exposition diesem gegenüber führt in erster Linie zur Bildung von Lungen- und Blasenkarzinomen.^[1]

Dieselaabgas generell ist ein Vielkomponentensystem mit gasförmigen und festen sowie leicht- und schwerflüchtigen Bestandteilen.^[2] Die karzinogene Wirkung wird dabei überwiegend den auf den festen Bestandteilen adsorbierten Verbindungen zugeschrieben.^{[3-}

^{5]} Zu diesen aufkondensierten toxischen Verbindungen zählen vor allem die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, kurz PAH, und deren Derivate. Diese ubiquitär vorkommenden Schadstoffe werden entweder während der unvollständigen Verbrennung im Motor neu gebildet oder sind schon im Kraftstoff bzw. Öl vorhanden und überstehen die Verbrennung.^[6-10]

Zum Schutz der Bevölkerung wird die Automobilindustrie durch progressive Grenzwerte ^[11] dazu verpflichtet, die Emissionen an Partikeln und anderen Schadstoffen kontinuierlich zu vermindern. Dabei sind die aktuell geltenden Grenzwerte für dieselaetriebene Fahrzeuge nicht mehr rein durch motorische Maßnahmen zu erreichen, sondern erfordern den Einsatz komplizierter Abgasnachbehandlungssysteme.^[12, 13] Zur Verminderung der Partikel-emissionen werden dabei fast ausschließlich Dieselpartikelfilter (DPF) eingesetzt. Diese scheiden die Abgaspartikel, welche zum großen Teil aus Ruß bestehen, in keramischen oder metallischen Filterstrukturen ab.^[14, 15] Dabei wird zwischen offenen und geschlossenen Filtersystemen unterschieden. Durch die Einlagerung der Partikel wird der Abgasrückdruck kontinuierlich erhöht. Um eine Beschädigung des Motors durch die Verstopfung des Filters zu vermeiden, müssen die in den DPFs eingelagerten Partikel verbrannt und der Filter somit regeneriert werden.^[16] Je nach verwendetem System kann dies entweder kontinuierlich und/oder bei Bedarf erfolgen. Bei kontinuierlicher Regeneration werden üblicherweise die im Abgas enthaltenen Stickoxide durch einen Oxidationskatalysator zu NO₂ oxidiert, welches dann die Verbrennung von Ruß bereits ab einer Abgastemperatur von 250 °C ermöglicht.^[17-19]

Neben der Oxidation der Rußpartikel können solche passiv regenerierten Partikelfilter allerdings auch als chemische Reaktoren wirken und über die Bereitstellung von aktiven Zentren und Reaktionszeiten zu Transformationen der ebenfalls im DPF gesammelten anderen Schadstoffe führen.^[20] Hierbei sind wiederum die PAHs von Interesse, da bei der Wechselwirkung mit NO₂ nicht zwangsläufig die Oxidations-, sondern vielmehr auch eine Nitrierungsreaktion auftreten kann.^[21, 22] Bei dieser Reaktion werden aus den bereits

kanzerogenen PAHs Nitro-PAHs gebildet, welche in „In Vivo“-Studien im *Ames-Assay* eine um mehrere Größenordnungen höhere Mutagenität als ihre korrespondierenden PAH aufweisen.^[23, 24]

Durch diesen Umstand könnten die eigentlich zum Schutz der Bevölkerung eingeführten DPFs das karzinogene Potential von Dieselruß deutlich erhöhen und somit ein unbekanntes bzw. unterschätztes Gesundheitsrisiko darstellen.

Der erste Teil der hier vorgelegten Arbeit beschäftigt sich mit der oben beschriebenen möglichen Bildung von nitrierten- und teilweise oxygenierten-PAH-Derivaten während der passiven Regeneration von Dieselpartikelfiltern. Dabei lag der Fokus auf der Nachbildung eines möglichst abgasanalogen DPF-Modellsystems. In diesem wurde die Transformation eines Ruß-Modellaerosols, welches mit Benzo[a]pyren beschichtet war, während der simulierten passiven Regeneration des DPF-Simulationssystems untersucht. Für die Probenahme musste dabei zur Vermeidung von Artefakten eine spezielle diffusionsbasierte Abscheidetechnik für die Entfernung des bei der Regeneration im Überschuss vorliegenden NO₂ entwickelt werden. Der Nachweis der Transformationsprodukte erfolgte nach Festphasenextraktion mittels Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) gekoppelt mit hochaufgelöster Massenspektrometrie. Dabei wurde, neben dem Transfer der bestehenden NPAH-HPLC-Methode auf das HPLC-MS-System, diese um mehrere PAH-Dion-Derivate erweitert, was den gleichzeitigen Nachweis von Nitro-PAH und Oxy-PAH ermöglichte.

Neben diesen noch wenig untersuchten Transformationsreaktionen reduzieren die Dieselpartikelfilter nachgewiesenermaßen effektiv die emittierte Partikelmasse.^[25] Dies führt dazu, dass die bestehenden massebasierten Grenzwerte an die Grenzen der etablierten Messtechnik stoßen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die toxische Wirkung von Dieselruß eher mit der aktiven Partikeloberfläche als mit der Masse korreliert.^[26] Eine gezielte Reduktion der emittierten Partikelmasse wie in DPFs resultiert dabei hauptsächlich in einer Verschiebung zu kleineren Partikeln und damit größeren Oberflächen.^[27-29] Kleinere Partikel können tiefer in die menschliche Lunge und sogar in den Blutkreislauf eindringen und damit die Bioverfügbarkeit von darauf adsorbierten PAH oder NPAH drastisch erhöhen.^[30, 31]

Durch zwei im Jahr 2006 und 2011 erlassene EU-Verordnungen wurde diesem Umstand Rechnung getragen und ein zusätzlicher progressiver Partikelanzahl-Grenzwert von 6×10^{11} Partikel/kWh eingeführt.^[32, 33] Für die Überwachung dieses Grenzwertes wird in diesen Verordnungen indirekt die Verwendung von Kondensationskernzählern (CPC) vorgeschrieben. Diese sehr empfindlichen, ursprünglich für Reinräume konzipierten Geräte können selbst einzelne Nanopartikel mittels Streulichtdetektion nachweisen.^[34, 35] Da Partikel < 200 nm allerdings zu klein sind, um Licht effektiv zu streuen, werden die Partikel in den Geräten durch Aufkondensieren einer Arbeitsflüssigkeit (meist n-Butanol oder Wasser) bis in

den μm -Bereich vergrößert und anschließend detektiert. Dieser Kondensationsprozess ist dabei abhängig von der eingestellten Übersättigung, der Partikelgröße aber auch von der chemischen Beschaffenheit der Partikeloberfläche.^[36, 37] Daraus resultiert ein individuelles (exponentielles) Ansprechverhalten der einzelnen Geräte in Abhängigkeit des verwendeten Kalibrier aerosols und der eingestellten Übersättigung. Dieses wird meistens über den Cut-Off beschrieben. Dieser bezeichnet diejenige Partikelgröße, bei der 50 % der eingeleiteten Partikel im Gerät aktiviert, vergrößert und damit detektiert werden.^[38, 39]

Für die Partikelzählung im Abgas existieren für die CPCs spezielle Vorgaben. Die Geräte sollen bei $23 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ eine Zähleffizienz von $50 \% \pm 12 \%$ sowie eine Zähleffizienz $> 90 \%$ für $41 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ Partikel aufweisen. Untersuchungen belegen aber bereits, dass sich das Ansprechverhalten von CPCs signifikant verändert, wenn sich die Benetzbarkeit der gemessenen Partikel ändert.^[40, 41] In Konsequenz kann dies bei der Messung im Abgas durch die vielen dort vorhandenen unterschiedlichen Komponenten zu falschen bzw. nicht reproduzierbaren Messergebnissen führen.

Darüber hinaus schreibt die Gesetzgebung vor, dass ausschließlich feste Partikel gezählt werden sollen. Hierzu wird die Verwendung eines „Volatile Particle Removers“ (VPR) vorgeschrieben. Dieser soll die flüchtigen Bestandteile des Abgases vor der Messung mit dem CPC entfernen.^[42] Das von der Legislative präferierte System ist hier ein sogenannter „Evaporation Tube“ (ET)-Aufbau. Darin werden nach einer ersten Verdünnung die flüchtigen Bestandteile in einer auf $300 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ beheizten Röhre verdampft. Durch die anschließende zweite Verdünnung soll dann eine Rekondensation bzw. Renukleation verhindert werden.^[43]

All diese Messsysteme werden zwar schon kommerziell vertrieben und eingesetzt, jedoch wurde in mehreren vergleichenden Studien im Mittel nur eine Reproduzierbarkeit der Messwerte von $35 \% - 55 \%$ zwischen verschiedenen Testeinrichtungen und Geräten festgestellt. In Ausnahmefällen wurden auch noch höhere Abweichungen von bis zu 78% beobachtet.^[44-48]

Bedenkt man, dass die nach dem DPF emittierten Partikel als Träger bzw. Applikatoren für die PAH-Derivate wirken können, ist es zusätzlich von gesundheitlichem Interesse, die Partikelanzahlmessung weiter zu verbessern, um eine reproduzierbare und verlässliche Überwachung der Emissionen zu gewährleisten.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich daher mit den Problemen und Limitierungen der neuen Partikelanzahlmessung im dieselmotorischen Abgas. Dazu wurde mit verschiedenen Modellaerosolen der Einfluss auf das Ansprechverhalten aller bis jetzt kommerziell erhältlichen, für die Partikelanzahlmessung designierten CPCs untersucht. Dies beinhaltete auch die definierte Beschichtung von Aerosolpartikeln mit Diesel-Mimetika wie

n-Hexadekan und die Untersuchung des Einflusses solcher Adsorbate auf die CPC-Zähleffizienz. Mit diesen Aerosolen wurde ebenfalls die Effizienz und die Einflüsse der „Evaporation Tube“ auf die Beschichtung und die Partikelmorphologie untersucht. Die hier erhaltenen Ergebnisse sollen dazu beitragen, eine erhöhte Reproduzierbarkeit bzw. eine fehlerfreiere Untersuchung der Partikelanzahl zu ermöglichen.

In Summe soll diese Arbeit dabei helfen, die möglichen gesundheitlichen Risiken, welche durch den Einsatz von DPFs in Bezug auf die Bildung von NPAHs entstehen, weiter verstehen, quantifizieren und identifizieren zu können. Darüber hinaus soll mit den hier erzielten Ergebnissen die messtechnische Grundlage zur weiteren Überwachung der progressiven Grenzen zur Partikelanzahlemission weiter verstanden und verbessert werden.

2. Theoretischer Teil

2.1 Dieselmotorische Verbrennung

1892 wurde dem Erfinder und Namensgeber des heutigen Dieselmotors, Rudolph Diesel, das erste Patent für seinen neuartigen, selbstzündenden Verbrennungsmotor erteilt.^[49] Die grundlegende Funktionsweise des Motors ist dabei bis heute gleich geblieben, auch wenn in der Zwischenzeit unzählige technische Neuerungen und Verbesserungen entwickelt wurden. Im Brennraum des Motors wird ein Dieselkraftstoff-Luft-Gemisch verdichtet, bis es sich selbst entzündet und explosionsartig verbrennt. Durch den entstehenden Druck wird ein Kolben nach unten gedrückt und treibt damit eine Kurbelwelle an.

2.1.1 Technik

Die Mehrzahl der Dieselmotoren verwendet heutzutage Kolbenmotoren, welche nach dem Viertaktprinzip betrieben werden (s. Abbildung 2 - 1). Dabei wird im ersten Takt (Ansaugtakt) durch eine Abwärtsbewegung des Kolbens Luft in den Zylinder gesaugt. Beim zweiten Takt (Kompressionstakt) wird die Luft durch eine Aufwärtsbewegung des Kolbens auf den 15. bis 23. Teil ihres ursprünglichen Volumens verdichtet und dabei auf 700 °C bis 800 °C erwärmt. Kurz vor Erreichen des oberen Totpunktes des Kolbens wird der Kraftstoff eingespritzt, welcher durch die hohen Temperaturen verdampft und sich selbst entzündet. Im folgenden Takt (Arbeitstakt) bewegt sich der Kolben durch den Explosionsdruck nach unten und überträgt die Energie auf die Kurbelwelle. Im abschließenden Auslasstakt wird das Abgas über die Auslassventile und die Aufwärtsbewegung des Kolbens ausgeschoben.^[50-53]

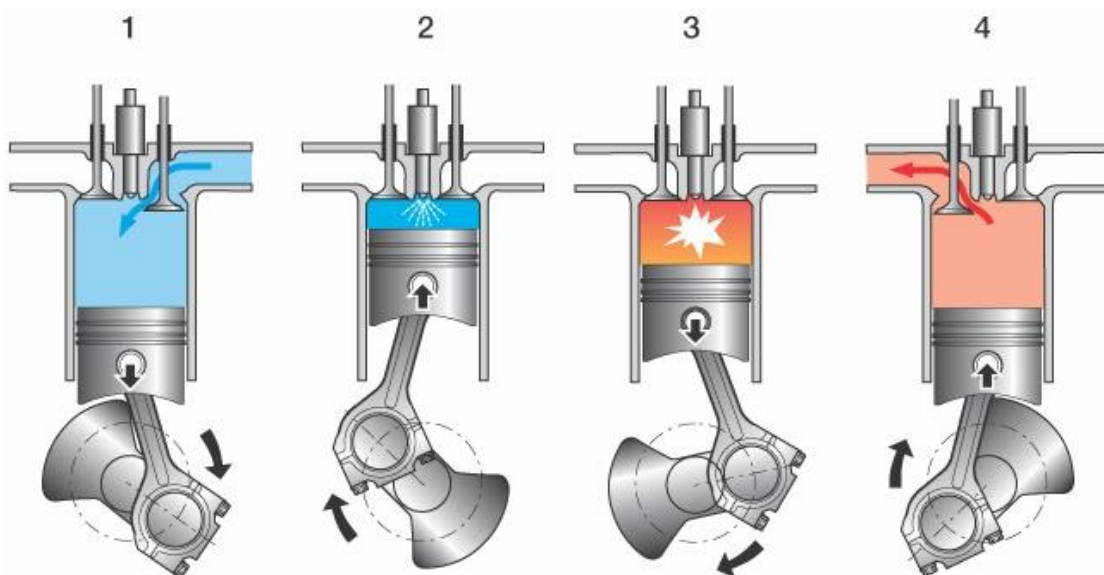
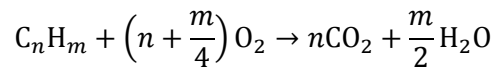


Abbildung 2 - 1: Schematische Darstellung des Viertaktverfahrens beim Dieselmotor (1 Ansaugtakt, 2 Kompressionstakt, 3 Arbeitstakt, 4 Auslasstakt).^[50]

Der eingespritzte Dieselkraftstoff besteht größtenteils aus langkettigen Alkanen ($C_n H_m$, $n > 10$). Eine vollständige Verbrennung kann dabei mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:^[54]



Somit würde bei der hypothetisch vollständigen Verbrennung nur Wasser und CO_2 entstehen. In der Realität kommt es allerdings durch Inhomogenitäten während der Verbrennung, z.B. während des Verdampfens der Kraftstoff-Tröpfchen, zur Bildung von sauerstoffarmen Zonen, dadurch zur unvollständigen Verbrennung und damit Rußbildung. Um die Rußbildung zu verringern, werden Dieselmotoren deshalb mit einem bis zu 10-fachen Luftüberschuss (im Leerlauf) betrieben.^[54, 55]

2.1.2 Rußbildung

Obwohl die Details der Rußbildung, wie Wachstum und Oxidation, noch nicht vollständig geklärt sind, ist allgemein akzeptiert, dass die Rußentstehung in sechs Teilschritten zusammengefasst werden kann:^[56]

- Bildung molekularer Vorläuferverbindungen
- Kern- bzw. Partikelbildung
- Massenzunahme der Partikel durch Anlagerung gasförmiger Moleküle
- Koagulation durch Teilchenkollisionen
- Karbonisierung bzw. Agglomeration von Teilchen
- Oxidation der Rußpartikel und PAHs

Molekulare Vorläuferverbindungen

Es wird angenommen, dass Ruß durch Wachstum aus kleinen Nukleationskeimen, welche eine Zusammenlagerung schwerer PAHs darstellen, entsteht. Der erste Schritt ist demnach die Bildung von PAHs während der Verbrennung. Hierzu gibt es viele Hypothesen. Die bekannteste ist die Acetylen-Hypothese, welche nachfolgend kurz diskutiert werden soll (s. Abbildung 2 - 2).^[56, 57]

Bei dieser Hypothese wird davon ausgegangen, dass es durch die vorherrschenden Temperaturen und den Sauerstoffmangel während der Verbrennung zu einer Aufspaltung (Cracken) der aliphatischen Kohlenwasserstoffe kommt. Die so gebildeten, meist radikalischen Bruchstücke werden bei diesen Temperaturen teilweise dehydriert und lagern sich zu stabileren Einheiten zusammen. Dabei entsteht, je nach Sauerstoffgehalt der Flamme, aus Methylen-, Ethylen- oder Propylenradikalen hauptsächlich das stabile Acetylen. Der Anstieg der thermodynamischen Stabilität von Acetylen mit steigender

Temperatur ist der Grund, weshalb Kohlenwasserstoffe in der Flamme nahezu komplett in Acetylen umgewandelt werden. Das so gebildete Acetylen kann zu Butadiin dimerisieren. Durch fortlaufende, radikalische Polymerisation mit Acetylenmolekülen und anschließendem Ringschluss bilden sich letztendlich PAHs, welche im nächsten Schritt die Rußkeime bilden.^[56, 58, 59]

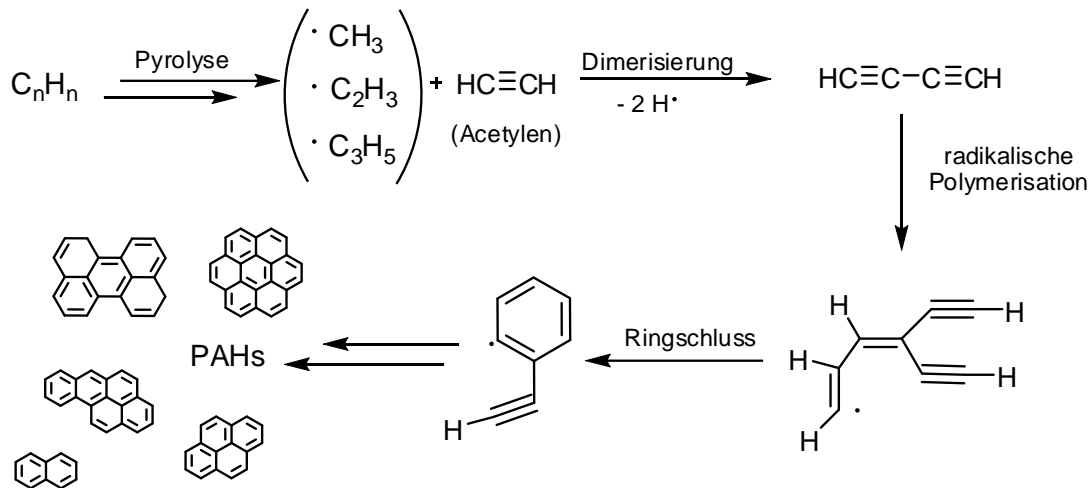


Abbildung 2 - 2: PAH-Bildung nach der Acetylen-Hypothese.

Kernbildung

In diesem Stadium findet ein Übergang von der Molekulare- zur Partikelebene statt. Die Rußpartikel werden aus wachsenden Nukleationskeimen gebildet, zu deren Entstehung zwei Theorien vorherrschen. Die PAH-Theorie besagt, dass sich die PAHs, wenn sie eine bestimmte Größe erreicht haben, zu Dimeren, Trimeren und Tetrameren zusammenlagern und so immer weiter bis zu Rußkeimen anwachsen.

Die in der Literatur favorisierte Polyin-Theorie besagt im Gegensatz dazu, dass jedes Radikal, welches zur Bildung von Polyinkomplexen befähigt ist, ein Zentrum der Polymerisation wird. Polyinradikale und Polyinmoleküle lagern sich dabei in immer größeren Komplexen zusammen, aus welchen letztendlich die Rußkerne aufgebaut werden.^[56]

Massenzunahme und Koagulation

Nach der Entstehung der Rußkeime wachsen diese stetig durch Anlagerung von gasförmigen Molekülen wie Acetylen oder PAHs an. Der genaue Mechanismus dieses Prozesses ist noch nicht geklärt. Ein Ansatz von *Frenklach et al*^[60] schlägt hierfür die Übertragung des HACA-Mechanismus auf das Größenwachstum der Partikel vor. HACA steht dabei für H-Abstraktion- C_2H_2 -Addition. Er interpretiert die heterogene Oberfläche der Rußpartikel als Kante eines PAH, an der durch H-Abstraktion und Radikalbildung eine

Aktivierung stattfindet. Anschließend wächst der Partikel an diesen aktivierten Stellen durch Anpolymerisation geeigneter Kohlenwasserstoffe oder PAHs.^[61, 62]

Die Partikelmasse nimmt nicht nur durch Reaktionen in der Gasphase zu. Auch eine Koagulation bzw. das Zusammenkleben zweier wachsender Partikel führt zu einem signifikanten Anstieg in der Partikelgröße. Dieser Prozess kann während der gesamten Rußentstehung stattfinden und reduziert somit die Anzahl der Partikel, jedoch nicht die Gesamtmasse an Ruß.^[56, 63]

Karbonisierung und Agglomeration

In der späten Phase der Rußbildung kommt es zur Karbonisierung der Partikel. Dabei werden funktionelle Gruppen an der Partikeloberfläche eliminiert und es treten weitere Zyklisierungen und Polymerisationen innerhalb der Partikel auf. Infolgedessen wird der ursprünglich amorphe Ruß immer graphitartiger. Dies ist auch der Grund, weshalb Rußpartikel aus vielen graphitartigen, sphärischen Schichten bestehen.^[56, 62]

Da ein Großteil der funktionellen Gruppen eliminiert ist, führt eine Kollision zweier Partikel während dieser Phase nicht mehr zu deren Fusion, sondern es bilden sich bei einer Kollision kettenartige Agglomerate aus bis zu 1800 Teilchen, den so genannten Primärpartikeln (s. Abbildung 2 - 3).^[56, 63]

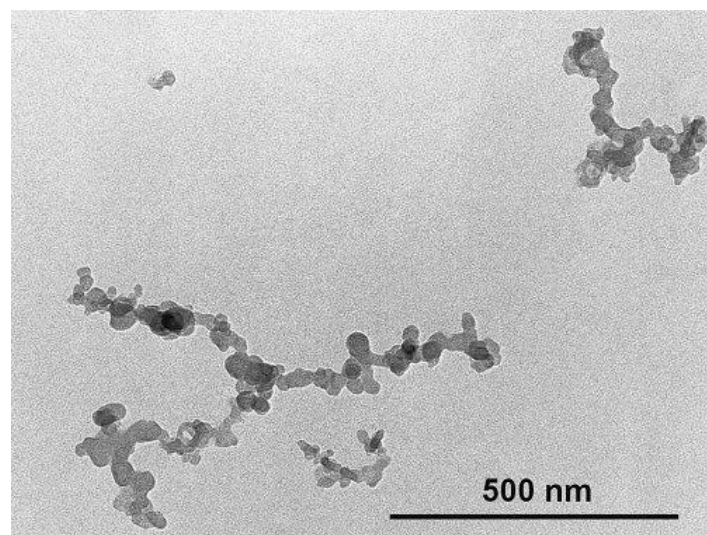


Abbildung 2 - 3: TEM-Aufnahme eines Dieselrußpartikel-Agglomerats.^[64]

Oxidation

Die Oxidation wirkt der Rußbildung entgegen, indem Kohlenwasserstoffverbindungen beim Vorhandensein von Sauerstoff zu CO bzw. CO₂ umgewandelt werden. Sie findet während jeder Phase der Rußbildung statt. Am größten ist der Effekt allerdings am Anfang des

Prozesses in der molekularen Phase. Da Sauerstoff mit fortschreitender PAH-Bildung durch die frei werdenden Wasserstoffatome zu Wasser abreagiert, wird mit zunehmender Rußbildung der Flamme immer mehr Sauerstoff entzogen und es kommt zu vermehrten Reaktionen der Kohlenstoffatome untereinander. Numerische Simulationen haben in der Tat das C_2H_3 -Radikal als Weichenmolekül zwischen PAH-Bildung und Oxidation ermittelt.^[60] Dennoch wird Sauerstoff während der Verbrennung benötigt, um die Radikale, die für die Polymerisation verantwortlich sind, zu bilden.^[58]

2.1.3 Zusammensetzung des Abgases

Neben den Produkten der vollständigen Oxidation (CO_2 , H_2O und SO_2), treten im realen (unbehandelten) Abgas auch Produkte aus der unvollständigen Verbrennung auf. Dazu zählen unter anderem Kohlenmonoxid (CO), nicht oder nur teilweise oxidierte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x), sowie partikelförmige Emissionen (PM) von Ruß und Asche.

Dabei variieren die jeweiligen Anteile im Abgas in Abhängigkeit der motorischen Betriebs- und Lastpunkte. Abbildung 2 - 4 zeigt eine mittlere Abgaszusammensetzung für die jeweiligen Komponenten am Beispiel eines Nutzfahrzeugmotors (ohne Abgasnachbehandlungssystem), welcher die Euro III Abgasnorm erfüllt. Demnach sind durchschnittlich nur 0,3 % des Abgases "schädlich". Der Großteil (99,7 %) der Emissionen besteht aus N_2 , CO_2 , H_2O und O_2 .^[50, 51]

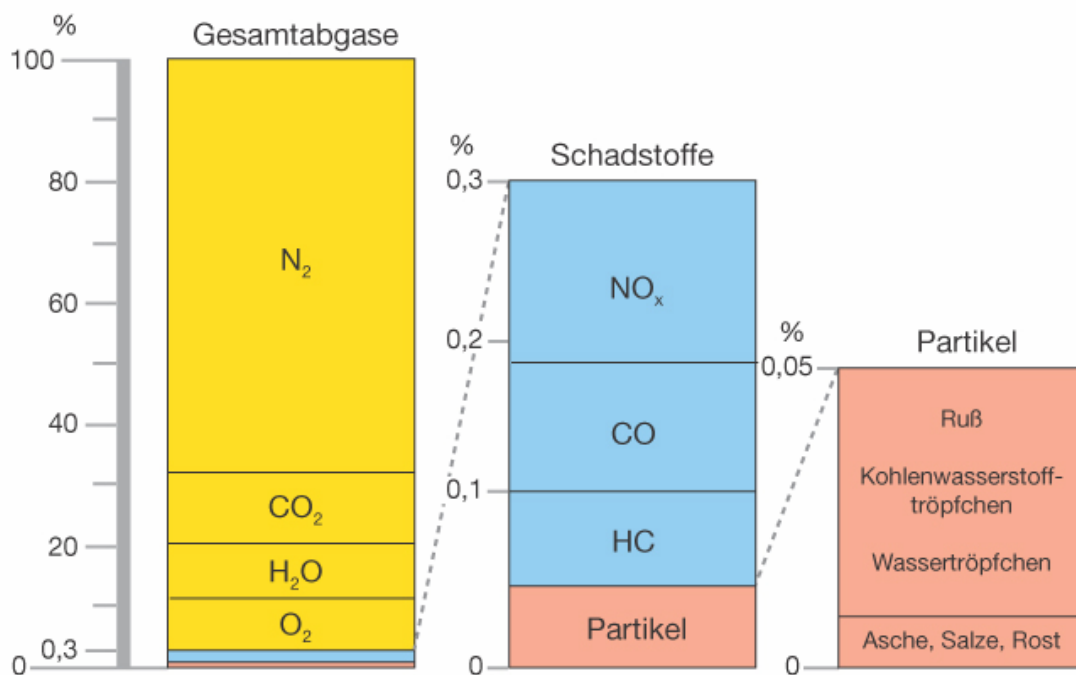


Abbildung 2 - 4: Durchschnittliche Abgaszusammensetzung eines Nutzfahrzeugmotors (Euro III).^[50]

Eine Sonderrolle im Abgas nehmen die Stickoxide (NO_x) ein. Unter diesem Sammelbegriff werden Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O ; ugs. „Lachgas“) zusammengefasst. Diese können durch unterschiedliche Mechanismen, entweder direkt durch Reaktion mit Luftstickstoff oder durch Oxidation von im Kraftstoff gebundenen Stickstoffverbindungen, entstehen. Entscheidend ist hierbei die Temperatur im Brennraum.^[50] Über diese besteht auch eine Wechselwirkung zwischen der Rußbildung, welche bei niedrigen Brenntemperaturen bevorzugt stattfindet, und der Stickoxidbildung bei hohen Temperaturen. Zur Verminderung der NO_x -Emissionen wird deshalb meist die sogenannte Abgasrückführung (AGR) verwendet. Dabei wird ein Teil des Abgases über einen Wärmetauscher in den Brennraum zurückgeführt und dadurch die lokale Verbrennungstemperatur und damit die Stickoxidemission vermindert.^[65]

Der Gehalt an Schwefeldioxid (SO_2) im Abgas wird direkt über den Schwefelgehalt im Treibstoff beeinflusst. Dabei kann Schwefeldioxid auch teilweise zu SO_3 weiter oxidiert werden, welches dann mit Wasser zu Schwefelsäure reagieren kann. Diese Emissionen führten in den 80er und 90er Jahren zu einem flächendeckenden Waldsterben (saurer Regen), worauf heutzutage in Europa und den USA nur entschwefelter Kraftstoff eingesetzt wird und die SO_2 Emissionen drastisch reduziert wurden.^[66-68]

Der Anteil an Kohlenwasserstoffen (HC) im Abgas ist für dieselbetriebene Fahrzeuge deutlich niedriger als für Ottomotoren, da im Zuge der Abgasnachbehandlung die im Rohabgas vorhandenen HCs im Oxidationskatalysator zumindest teilweise verbrannt werden.^[28]

Je nach Betriebs- und Lastpunkt des Motors herrschen im Brennraum unterschiedliche Temperaturen und Kraftstoff-/Luft-Verhältnisse, was zu unterschiedlichen Zusammensetzungen der Emissionen führt. Tabelle 2 - 1 gibt einen Überblick über die durchschnittlichen Emissionen eines Dieselmotors für den Leerlauf sowie den Vollastbetrieb.^[69]

Tabelle 2 - 1: Typische Zusammensetzung der Gasphase für Dieselabgas.^[69]

| Gaskomponente | Konzentration im Leerlauf | Konzentration bei Vollast |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Stickoxide (NO_x) | 50 ppm - 100 ppm | 600 ppm - 2000 ppm |
| Kohlenwasserstoffe (HC) | 50 ppm - 500 ppm | < 50 ppm |
| Kohlenmonoxid (CO) | 100 ppm - 450 ppm | < 300 ppm |
| Kohlendioxid (CO_2) | bis zu 3,5 Vol.-% | ca. 12 Vol.-% |
| Wasserdampf (H_2O) | 2 Vol.-% - 4 Vol.-% | bis zu 8 Vol.-% |
| Sauerstoff (O_2) | 18 Vol.-% | 4 Vol.-% - 8 Vol.-% |
| Stickstoff (N_2) u.a. | Rest | Rest |

2.2 Grenzwerte

Aktuell müssen Fahrzeuge, welche in Europa zugelassen werden, in sogenannte Schadstofftypklassen eingeordnet werden. Die hierfür vorgeschriebenen Grenzwerte werden in der Verordnung EG Nr. 715/2007 der Europäischen Union geregelt.^[11] Hierbei handelt es sich um progressive Grenzwerte, welche die Motorenhersteller dazu zwingen, die Schadstoffemissionen (CO, NO_x und PM) der Fahrzeuge sukzessive zu vermindern.

Zusätzlich wurde mit den Zusatzverordnungen wie EG Nr. 595/2009 und EG Nr. 566/2011 ein Partikelanzahlgrenzwert von $6,0 \times 10^{11}$ Partikel/km für Diesel PKW und $8,0 \times 10^{11}$ Partikel/kWh für Nutzfahrzeuge festgelegt.^[11, 70-73]

Die Emissionen an SO₂ werden indirekt über die Richtlinie 98/70/EG geregelt, welche den Schwefelanteil im Kraftstoff auf 10 ppm begrenzt.^[74] Die aktuell gültigen sowie die kommenden Grenzwerte für dieselbetriebene PKW sowie Nutzfahrzeuge > 3,5 t sind in Tabelle 2 - 2 und Tabelle 2 - 3 zusammengefasst.

Tabelle 2 - 2: Aktuelle und kommende Abgasgrenzwerte für PKW mit Dieselmotor.^[11, 70, 72]

| Norm | Euro 5a | Euro 5b | Euro 6 |
|------------------------------|---------------|----------------------|----------------------|
| Typprüfung | ab 01.09.2009 | ab 01.09.2011 | ab 01.09.2014 |
| Erstzulassung | ab 01.01.2011 | ab 01.01.2013 | ab 01.01.2015 |
| CO [mg/km] | 500 | 500 | 500 |
| HC + NO _x [mg/km] | 230 | 230 | 170 |
| NO _x [mg/km] | 180 | 180 | 80 |
| PM [mg/km] | 5 | 5 | 4,5 |
| PN [# /km] | - | $6,0 \times 10^{11}$ | $6,0 \times 10^{11}$ |

Tabelle 2 - 3: Aktuelle und kommende Abgasgrenzwerte für Nutzfahrzeuge > 3,5 t.^[71, 75]

| Norm | Euro V | Euro V | Euro VI | Euro VI |
|--------------------------|---------------|---------------|----------------------|----------------------|
| Typprüfung | ab 01.10.2008 | ab 01.10.2008 | ab 01.01.2013 | ab 01.01.2013 |
| Testzyklus | ESC/ELR | ETC | WHSC/ELR | WHTC |
| CO [mg/kWh] | 1500 | 4000 | 1500 | 4000 |
| HC [mg/kWh] | 460 | 1100 | 130 | 500 |
| NO _x [mg/kWh] | 2000 | 2000 | 400 | 400 |
| PM [mg/kWh] | 20 | 30 | 10 | 10 |
| PN [# /kWh] | - | - | $8,0 \times 10^{11}$ | $6,0 \times 10^{11}$ |

2.3 Abgasnachbehandlung

Aufgrund der progressiven Grenzwerte ist es für (Diesel-)Motorenhersteller inzwischen unumgänglich, komplizierte Abgasnachbehandlungssysteme zu deren Einhaltung zu verwenden. Dazu zählen neben den Partikelfiltern auch Oxidationskatalysatoren und Stickoxidreduktionssysteme (SCR). In jedem System laufen dabei unterschiedliche chemische Reaktionen ab, welche positiven oder negativen Einfluss auf die emittierten Schadstoffe haben können.

2.3.1 Oxidationskatalysator (DOC)

Der Dieseloxidationskatalysator (DOC) wurde ursprünglich zur Reduktion der flüchtigen Kohlenwasserstoffe und CO im Abgas entwickelt und ist seit 1996 in den USA bzw. 1998 in Europa gesetzlich vorgeschrieben. Er besteht aus einer keramischen oder metallischen Filterstruktur, welche meist mit Platin, Palladium oder einer Mischung aus beiden beschichtet ist.^[76]

Die Position im Abgassystem beeinflusst dabei über die Temperatur direkt die Effizienz des DOC. Kohlenmonoxid und HCs werden im DOC ab einer Temperatur ≥ 200 °C nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nahezu vollständig oxidiert. Dabei ist neben der Zusammensetzung auch die Partikelgröße der Edelmetallpartikel im DOC von entscheidender Bedeutung für die Effizienz. Platin ist dabei effizienter in der Oxidation von langkettigen Kohlenwasserstoffen, wobei Palladium eine höhere Effizienz für kurzkettige HCs zeigt. Deshalb werden heutzutage meist Mischungen der beiden Metalle mittels „washcoating“ auf die Substrate aufgebracht. Das Mischverhältnis von Pd/Pt variiert dabei meist von 3:1 bis 4:1 aufgrund des hohen Preises für Platin.^[77, 78]

Neben der Oxidation von HC und CO können DOCs auch andere Abgasbestandteile wie NO, SO₂ oder teilweise auch Ruß oxidieren. Die Oxidation von NO₂ wird vor allem in Kombination mit passiv regenerierten Dieselpartikelfiltern genutzt. Moderne DOCs produzieren dabei bis zu 60 % mehr NO₂ für die DPF-Regeneration.^[78] Dabei wird erst nach der vollständigen Verbrennung der HCs und CO NO₂ gebildet. Typischerweise werden in DOCs bei 300 °C – 350 °C rund 50 % der Stickoxide zu NO₂ umgewandelt.^[79, 80]

Die Oxidation von SO₂ zu SO₃ kann zur Deaktivierung der aktiven Metallzentren im DOC führen, weshalb für den Einsatz von DOCs schwefelfreier Kraftstoff verwendet werden muss. Neben Schwefelverbindungen kann auch eine thermische Überbeanspruchung über Sinterprozesse zur Deaktivierung der DOCs führen.^[77]

2.3.2 Dieselpartikelfilter (DPF)

Die heutzutage serienmäßig integrierten DPFs reduzieren die PM-Emissionen von Dieselmotoren signifikant. Typischerweise werden Reduktionen um 90 % - 99 % sowohl in der Partikelmasse als auch in deren Anzahl erreicht. Grundsätzlich werden derzeit zwei Arten von Filtersystemen verwendet. Der Wandstromfilter als geschlossenes Filtersystem und der Nebenstromfilter, welcher ein offenes System darstellt.^[14, 18, 81]

Geschlossene Filtersysteme

Wandstromfilter, welche aktuell meist zur Erstausrüstung von Diesel-Pkws eingesetzt werden, bestehen meist aus Metallen (z.B. hochfesten Chrom-Nickel-Stählen) oder klassischen Keramiken wie SiC, Aluminiumoxid und Cordierit.^[15] Sie bestehen aus mehreren röhrenartigen, parallel angeordneten, porösen Strukturen, die abwechselnd vorne und hinten verschlossen sind. Dadurch wird das Abgas gezwungen, die porösen Filterwände zu durchdringen, wobei es zur Abscheidung der Partikel an den Wandporen kommt.^[27]

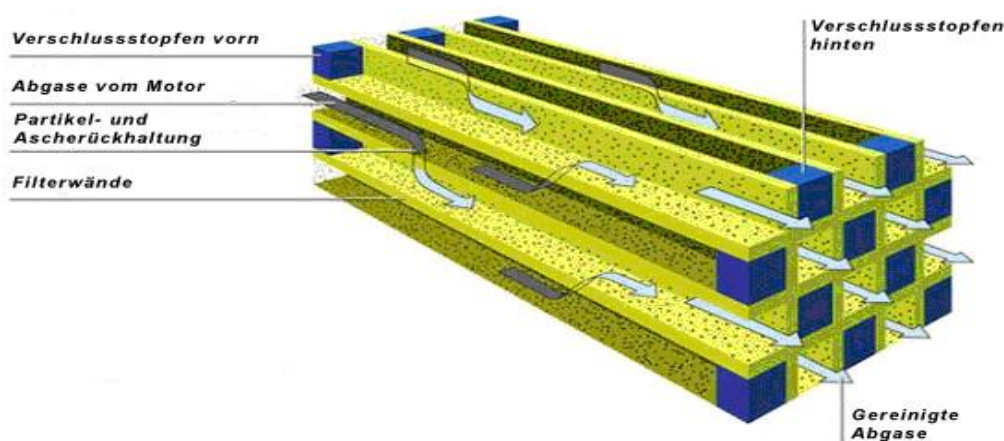


Abbildung 2 - 5: Funktionsprinzip eines Wandstrom Dieselpartikelfilters.^[82]

Diese so genannten „Honeycomb-Wall-Flow“-Filter besitzen eine extrem hohe Abscheideeffizienz (~95 %) und gelten als die effizienteste Art der Feinstaub-Reduktion. Sie zeichnen sich, vor allem bei der Verwendung von Siliziumcarbid, durch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den im DPF herrschenden Bedingungen aus.^[18] Ihre Regeneration kann sowohl über aktive als auch passive Verfahren erfolgen.^[83]

Offene Filtersysteme

Diese auch als Partikelkatalysatoren (PM-Kat) oder „Continuous Regeneration Traps,, (CRT) bezeichneten Systeme stellen eine relativ neue Technologie dar, welche im Wirkungsgrad zwischen Wandstromfiltern und Oxidationskatalysatoren einzuordnen ist. Sie bestehen meist aus dünnen Stahlfolien, hitzebeständigen Faservliesen oder Keramikschaümen. Je

nach Hersteller kommen unterschiedliche Filtergeometrien und Anordnungen zum Einsatz. Allen gemein ist, dass die Längskanäle bei PM-Kats im Gegensatz zu den Wandstromfiltern nicht verschlossen sind, was bei unzureichender Regeneration ein Verstopfen der Filter verhindert.^[84]

Die im Abgas enthaltenen Partikel scheiden sich durch Adhäsion und anschließende Tiefbettfiltration beim Durchströmen des porösen Materials ab.^[81] Setzen sich die Poren aufgrund unzureichender Regeneration zu, so erfolgt im Vergleich zu den Wandstromfiltern zwar kein Leistungsverlust im Motor, jedoch geht dabei die Filtereffizienz verloren. Typischerweise erreichen diese Partikelminderungssysteme nur Effizienzen von 30 % – 70 %.^[84]

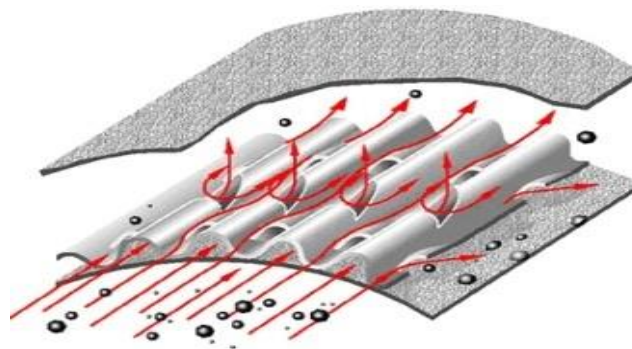


Abbildung 2 - 6: Funktionsprinzip eines Partikelkatalysators.^[85]

Trotz ihrer deutlich geringeren Effizienz werden diese PM-Kats wegen ihrer einfachen Bauweise und ihres geringen Gewichts meist zur Nachrüstung von älteren Dieselfahrzeugen oder von Lastkraftwagen und Schwerlastdieseln eingesetzt.^[18]

Die Regeneration bei offenen Filtersystemen ist aufgrund des nur geringen Anstiegs im Abgasgegendruck weniger problematisch und erfolgt ausschließlich über passive, meist NO₂-basierte Regenerationsverfahren.^[86] PM-Kats haben den Vorteil eines äußerst geringen Wartungsaufwands und besitzen gute Langzeitstabilitäten.^[84]

Regeneration

Aufgrund der kontinuierlichen Rußabscheidung im DPF erfolgt eine stetige Zunahme des Strömungswiderstandes im Filter. Dieser übt einen Gegendruck auf das Motorabgas aus, was zu einer schrittweise schlechteren Leistung des Motors in Form eines erhöhten CO-Ausstoßes, erhöhtem Kraftstoffverbrauch und einer erhöhten Feinstaubproduktion führt.^[18, 78] Darüber hinaus kann ein zu starker Abgas-Gegendruck zu einem Motorschaden führen. Dementsprechend müssen DPFs entweder in bestimmten Abständen (abhängig von Motor- und Fahrbedingungen) oder kontinuierlich durch eine Verbrennung des eingelagerten Rußes regeneriert werden.^[84, 87]

Normaler Dieselruß entzündet sich spontan erst bei 600 °C.^[86] Solche Abgastemperaturen werden von Dieselfahrzeugen, auch unter Vollastbedingungen, nicht erreicht. Deshalb wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um die Verbrennung entweder bei niedrigeren Temperaturen oder durch externe Energiezufuhr zu ermöglichen. Allgemein kann hier zwischen aktiven und passiven Regenerationsverfahren unterschieden werden.^[83, 84] Geschlossene Filtersysteme können dabei prinzipiell beide Regenerationsverfahren verwenden, während bei offenen Systemen ausschließlich das passive Verfahren zur Anwendung kommt.^[84, 87]

Bei der passiven Regeneration erfolgt die Verbrennung von Ruß unter Beteiligung reaktiver Oxidationsmittel wie O₂ oder NO₂. Beim NO₂-Verfahren erfolgt durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator eine Umsetzung von NO zu NO₂. Dieses oxidiert anschließend, in Gegenwart von Spuren von Eisen, Kupfer, Platin oder Cer, die auf dem Filter befindlichen Dieselpartikel bereits bei Temperaturen unter 270 °C.^[78, 86, 88] Aufgrund der höheren Abgastemperaturen (~450 °C) können Nutzfahrzeuge eine passive NO₂-Regeneration auch ohne den Einsatz von Katalysatoren durchführen.^[83, 89]

Für eine aktive Regeneration muss dem Filter bzw. dem Abgas diskontinuierlich Wärme zugeführt werden. Diese Temperaturerhöhung auf mehr als 450 °C wird nur ab einem bestimmten Abgasgegendruck eingeleitet. Dabei erfolgt die Heizung meistens entweder durch zusätzliche Kraftstoffverbrennung, elektrische Heizelemente oder Mikrowellenstrahlung.^[78, 83]

Die Energiezufuhr über zusätzliche Kraftstoffeinspritzung ist sensor- und systemtechnisch relativ komplex. Hierbei wird Dieseldieselkraftstoff, welcher mit Luft aus einem Druckreservoir des Fahrzeuges gemischt wird, in eine dem Motor nachgeschaltete Verbrennungskammer eingespritzt und mittels Zündelektroden gezündet. Aus dieser Methodik resultiert allerdings ein zusätzlicher Treibstoffverbrauch. Aufgrund der Komplexität von System und Sensoren ist diese Methode nicht zur Nachrüstung geeignet.^[83, 87]

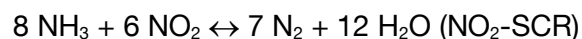
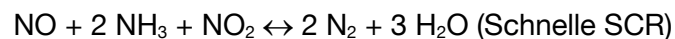
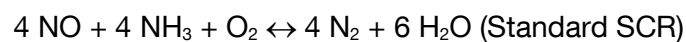
Die elektrische Regeneration mittels Widerstandsheizung sowie die Regeneration mittels Mikrowellenstrahlung erfordern zusätzliche Energie über die Autobatterie, was wiederum den Kraftstoffverbrauch erhöht. Letztere benötigt darüber hinaus ein spezielles mikrowellenaktives Filtermaterial.^[83]

Vergleichend ist zu sagen, dass die aktive Regeneration zwar sehr effektiv ist, jedoch allgemein einen erhöhten Treibstoffverbrauch zur Folge hat.^[87] In seltenen Fällen kann bei dieser Art der Regeneration der DPF durch spontane Temperaturgradienten, welche bei der Verbrennung auftreten können, beschädigt werden („wrong-way-behaviour“).^[90] Die passive Regeneration ist technisch wesentlich leichter zu realisieren, jedoch ist bei ihr eine Einhaltung der Emissionsgrenzwerte für NO_x und das mögliche Auftreten von

unerwünschten Nebenreaktionen während der Verbrennung ein zusätzliches Problem.^[20, 21, 78, 87, 91]

2.3.3 Stickoxidreduktion (SCR)

Das Absenken der NO_x-Grenzwerte im Zuge der Euro 5 und Euro 6 Norm, macht ein zusätzliches Abgasnachbehandlungssystem zur Verminderung der NO_x-Emissionen nötig. Hierzu wird bis jetzt die selektive katalytische Reduktion (SCR) verwendet. Hierbei werden die Stickoxide durch Reaktion mit Ammoniak zu Wasser und Stickstoff umgesetzt.^[78] Aufgrund der Toxizität von Ammoniak wird dieser allerdings durch Pyrolyse von Harnstoff direkt im Abgas erzeugt.^[16] Die Reaktion mit NO_x erfolgt dann in einem (meist) mit Vanadium, Kupfer oder Eisen beschichteten Katalysator bei Temperaturen von 250 °C – 500 °C. Je nach Temperatur und Stickoxidzusammensetzung kann die Umsetzung mit NH₃ auf unterschiedlichen Reaktionspfaden erfolgen:^[92]



In Gegenwart von NO₂ beschleunigt sich die Reaktion, wodurch sich die Effizienz des SCR-Systems vor allem bei niedrigen Temperaturen (≤ 300 °C) steigert.^[77]

Ein großer Nachteil der SCR ist die Komplexität des Harnstoffinjektions- und Steuerungssystems sowie die Notwendigkeit der Mitführung und Überwachung eines zusätzlichen Betriebsmittels.^[93]

Eine Alternative zur SCR stellen NO_x-Speicher-katalysatoren („lean NO_x Trap“; LNT) dar. Diese Systeme arbeiten mit zwei Betriebszuständen. Im ersten Zustand wird über einen längeren Zeitraum das emittierte NO₂ in Form von Nitrat im Katalysator, welcher meist mit Erdalkalimetalloxiden wie z.B BaO beschichtet ist, gespeichert. Von Zeit zu Zeit wird der Motor über ein Steuergerät auf einen fetten (hoher Treibstoffanteil) Brennmodus umgestellt, was eine hohe Konzentration an unverbranntem Kraftstoff im Abgas zur Folge hat. Dieser „eluiert“ dann die gespeicherten Stickoxide und reduziert sie in einem weiteren integrierten (Platin oder Rhodium beschichteten) Katalysator zu Stickstoff.^[77, 78, 92, 93]

2.3.4 Chemische Transformationen im DPF

Zusätzlich zu Ruß werden im DPF auch die meisten anderen verbliebenen Schadstoffe abgeschieden. Je nach Regenerationsverfahren muss dabei nicht zwangsläufig eine vollständige Oxidation der Schadstoffe erfolgen. Auch andere Neben- und Transformationsreaktionen sind unter diesen reaktiven Bedingungen denkbar.^[21, 94]

Heeb et al. berichteten bereits über die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen bzw. -furanen während der Verwendung von Kupfer, Eisen oder Kalium als Katalysator zur Ruß-Verbrennung in DPFs.^[20, 95]

Auch für die kontinuierliche, passive Regeneration mit NO₂ gibt es Hinweise auf Transformationen der eingelagerten Schadstoffe. Sie beziehen sich auf die mögliche Nitrierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH).^[21, 96] Diese sind aufgrund ihres aromatischen Ringsystems prädestiniert für Nitrierungsreaktionen und können bereits mit Spuren von NO₂ nitriert werden.^[97, 98] Bei den im Abgas vorhandenen NO₂-Konzentrationen von bis zu 500 ppm ist daher eine Bildung von Nitro-PAHs sehr wahrscheinlich.^[21, 22]

Die so entstandenen NPAHs könnten bei den vorherrschenden Temperaturen aus dem Partikelfilter heraussublimieren oder den Abbrand der Trägerpartikel überstehen und so in signifikanter Menge in die Umwelt gelangen. Da Nitro-PAHs und Di-Nitro-PAHs generell eine höhere Mutagenität aufweisen als ihre PAH-Vorläufer, würde eine solche Nebenreaktion das toxische Potential von Dieselabgas signifikant erhöhen. Erste Untersuchungen zeigen bereits die Reduktion der meisten emittierten PAH sowie NPAH, aber auch eine signifikante Neubildung für andere NPAH-Spezies.^[21, 22, 91]

Allerdings ist noch nicht hinreichend geklärt, ob und inwieweit die Nitrierungsreaktion oder die Oxidation und damit Zersetzung der NPAHs überwiegt.^[96]

2.4 (Nitro-) polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und ihre nitrierten Derivate (NPAH) sind ubiquitär vorkommende Schadstoffe. Sie besitzen ein starkes mutagenes bzw. kanzerogenes Potential und entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material.

2.4.1 Entstehung und Vorkommen

Die Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe umfasst mehr als 100 Verbindungen, welche bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien wie Kohle, Benzin, Diesel, Öl oder Müll gebildet werden.^[6, 99] Auch beim Rösten oder Räuchern von Lebensmitteln können signifikante Mengen an PAHs gebildet werden.^[100] Sie werden selbst in der Natur bei Waldbränden, vulkanischen Aktivitäten oder sogar bei der Biosynthese generiert.^[101, 102] Hauptgrund für ihr ubiquitäres Vorkommen sind jedoch die Emissionen aus Diesel- oder Verbrennungsabgas.^[103] Allgemein treten PAHs in der Umwelt nur als Gemisch und nicht als einzelne Substanzen auf.^[99]

Die nitrierten Derivate der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden entweder durch Radikalreaktionen mit NO_x oder durch elektrophile Substitution aus ihren PAH-Vorläufern gebildet. Deshalb kann überall dort mit ihnen gerechnet werden, wo auch PAHs zu finden sind, wobei die NPAHs meist in wesentlich geringeren Konzentrationen vorkommen. Obwohl sie um einen grob geschätzten Faktor 10 - 100 seltener sind als ihre unsubstituierten Vorläufer, verdienen sie wegen ihrer ungewöhnlich hohen biologischen Aktivität ebenso viel Aufmerksamkeit.^[104]

PAH und NPAH mit mehr als drei Ringen sind aufgrund ihrer schwerflüchtigen Natur meist an Partikel adsorbiert und können über diese weit verbreitet werden.^[105] Dies führt dazu, dass sie nahezu überall vorhanden sind und sich in der Nahrungskette oder in Sedimenten anreichern können. Große Mengen an PAHs finden sich z.B. in Teer, Öl, Bitumen, Ruß, Asphalt, Müllkompost oder Torf, weshalb auch Böden stark mit PAHs belastet sein können. In der Nähe von Kokereien oder Öl verarbeitenden Betrieben wurden schon Werte von bis zu 650 mg Benzo[a]pyren pro kg Boden (Trockengewicht) nachgewiesen. Von einer toxikologischen Relevanz ist ab ca. 1 mg/kg Boden auszugehen.^[99, 101]

Im Unterschied zu den PAHs kann bei den NPAHs noch unterschieden werden, durch welche Prozesse sie gebildet wurden. Je nachdem, ob sie während der Verbrennung oder in der Atmosphäre durch heterogene oder Gasphasenreaktionen gebildet wurden, unterscheiden sich NPAHs in ihrem Substitutionsmuster.^[104, 106, 107]

Dieses beeinflusst sehr stark ihren Metabolismus und damit ihre mutagene und kanzerogene Aktivität.^[23] Auch der photolytische Abbau von NPAHs zu Oxy-PAHs und polyzyklischen aromatischen Chinonen scheint vom jeweiligen Isomer abzuhängen.^[106] Zum Beispiel hat 6-Nitrobenzo[a]pyren bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht nur eine Halbwertszeit im Bereich von Minuten, wogegen die 1- und 3-Nitro-Isomere so gut wie keinerlei Zersetzung durch Sonneneinstrahlung erfahren.^[101] Aus diesem Grund lassen sich Aussagen zu ihrer Relevanz, Persistenz und Bioverfügbarkeit im Vergleich zu ihren polyzyklischen Vorläufern, sehr schwer verallgemeinern.^[104]

2.4.2 Toxizität

Aufnahme

Grundsätzlich kann eine Aufnahme von PAHs und NPAHs über die Atemwege, den Intestinaltrakt sowie über die Haut erfolgen. Die Aufnahme über die Lunge wird dabei maßgeblich von der Größe der Trägerpartikel beeinflusst. Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 5 µm können zum Teil mit der Luft wieder ausgeatmet werden. Sind die Partikel größer als 5 µm, erfolgt die Deposition in den oberen Atemwegen (Hauptbronchien und Nasen-Rachenraum). Die so deponierten Partikel werden über Sputum und Nasensekret wieder ausgeschieden oder verschluckt. Bei einem Durchmesser von 1 µm – 5 µm sedimentieren die Partikel im Verlauf der Bronchialverzweigungen. Diese Partikel werden über Phagozytose und mukoziliäre Clearance wieder in den Rachenraum befördert.^[101] Bei diesem vergleichsweise langsamen Prozess können allerdings darauf adsorbierte PAH und NPAH in Lösung gehen und in das Gewebe aufgenommen werden. Feinstaubpartikel wie z.B. Dieselruß mit einer Größe von unter 0,5 µm diffundieren tiefer in die Lunge und scheiden sich in den Bronchiolen und Alveolen ab. Diese Feinstaubpartikel können entweder die Lungenbläschen passieren und direkt ins Blut gelangen, phagozytiert werden oder in den Atemwegen verbleiben. Darauf adsorbierte Schadstoffe können auf diesem Weg direkt in den Blutkreislauf transportiert werden.^[31, 101, 108, 109]

Auch wenn täglich über die Nahrung PAHs aufgenommen werden, wird im Intestinaltrakt nur ein sehr geringer Teil (< 50 %, im Tierversuch) der aufgenommenen PAHs resorbiert. Der Mensch z.B. resorbiert nur ca. 10 % der über die Nahrung aufgenommenen B[a]P-Menge.^[101] Je nach Wohn- bzw. Expositionsort kann die Aufnahme durch die Atemluft oder durch die Nahrung einen größeren Anteil haben.^[99]

Eine besondere Exposition gegenüber PAHs besitzen Raucher. Bei einem Konsum von 20 Zigaretten pro Tag nehmen diese zusätzlich etwa die zweifache Menge an PAHs über den Tabakrauch als über die Nahrung zu sich.^[101] Diese zusätzliche PAH-Belastung der Lunge ist einer der Hauptgründe für das stark erhöhte Lungenkrebsrisiko bei Rauchern.^[110, 111]

Metabolismus

Nach der Aufnahme in den Körper können PAHs aufgrund ihrer Lipophilie rasch Zellwände passieren und sich über unbestimmte Zeit im Fettgewebe sowie in den Nieren und der Leber einlagern.^[99, 101, 112] Kleinere Mengen finden sich darüber hinaus in der Milz, den Nebennieren sowie den Ovarien.^[101]

Der Metabolismus bzw. die Bioaktivierung von PAHs ist hauptsächlich darauf ausgerichtet, über Oxidation oder Konjugation die PAHs in wasserlöslichere Verbindungen zu überführen, welche dann leichter ausgeschieden werden können.^[99] Diese Biotransformation ist der Hauptgrund für die toxischen Wirkungen von PAHs.^[113, 114] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zeigen PAHs in vielen Metabolisierungsstudien ein weitestgehend analoges Verhalten.^[99, 103] Deshalb soll hier stellvertretend für alle PAHs die Bioaktivierung von Benzo[a]pyren näher dargestellt werden.

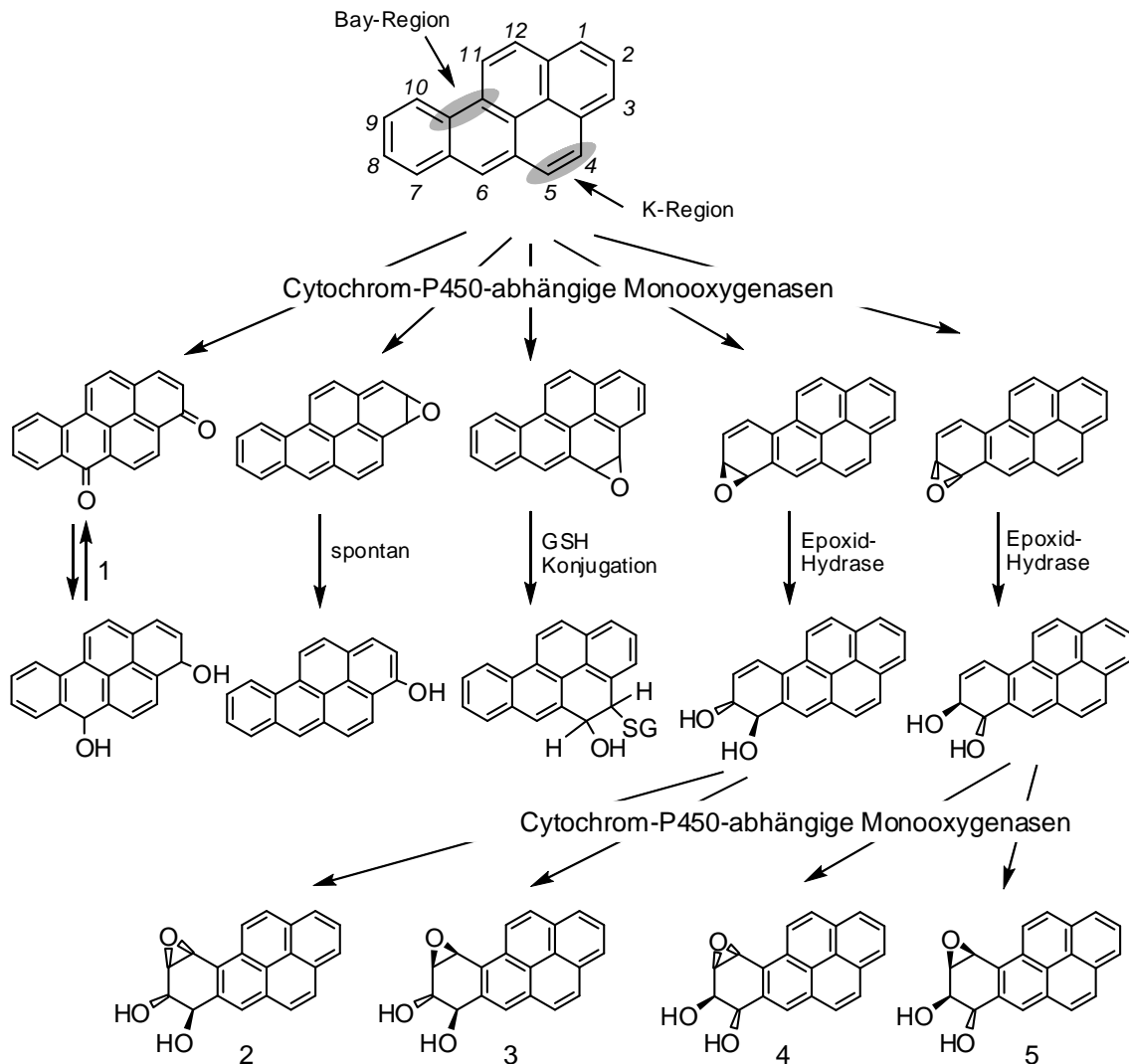


Abbildung 2 - 7: Ausgewählte Stoffwechselforgänge der metabolischen Umwandlung von Benzo[a]pyren. Ausgelassen sind die Sulfatierung und Glucuronidierung der OH-Gruppen sowie weitere GSH-Konjugate. 1 NADPH-abhängige Cytochrom-P450-Reduktase, NAD(P)H-Chinon-Reduktase oder DT-Diaphorase; 2, 3, 4 und 5 Isomere des kanzerogenen Produkts 7,8-Diol-9,10-epoxid-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[a]pyren.^[101]

Die erste Stufe in der Bioaktivierung von PAHs ist die Oxidation durch die Cytochrom-P450-abhängigen Monooxygenasen. Die Affinität zu diesem Enzym-Komplex wird oft auch als Maß für das kanzerogene Potential eines PAH verwendet.^[115] Durch die Monooxygenasen wird Benzo[a]pyren in verschiedene Epoxide umgewandelt, welche sich direkt zu Phenolen umlagern oder über die Epoxid-Hydrolasen in trans-Diole metabolisiert werden. Auch eine Konjugation mit Glutathion (GSH) kann entweder spontan oder Enzym-katalysiert erfolgen und führt zu einer höheren Wasserlöslichkeit und erleichtert die Eliminierung. Die trans-Diole können anschließend nochmals von den Cytochrom-P450-abhängigen Mono-oxygenasen epoxidiert werden, was schließlich zum ultimativen Karzinogen, dem 7,8-Diol-9,10-epoxid-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[a]pyren führt (vgl. Abbildung 2 - 7). Dessen vier Isomere können kovalent an die DNA binden, was Mutationen und Krebs zur Folge haben kann.^[99, 101, 113, 115]

Die Metabolisierung von NPAHs unterscheidet sich von der der PAHs, da vor oder nach der Epoxidierung durch die Cytochrom-P450-abhängigen Monooxygenasen auch eine Reduktion der Aminogruppe erfolgen kann. Dies führt zur Bildung von aromatischen Aminen, welche ebenfalls eine nachgewiesene kanzerogene Wirkung besitzen. Dementsprechend können aus NPAHs mehr toxische Metabolite generiert werden als aus PAHs.^[101, 116]

Toxizität

Generell besitzen PAHs und NPAHs nur ein geringes akut toxisches Potential. Die toxische Wirkung beruht fast vollständig auf der Bildung von DNA-Addukten oder Interkalationen und der damit verbundenen Mutagenität.^[113]

Die zuerst von Percival Pott^[117] beschriebene kanzerogene Wirkung von PAHs wurde vom deutschen Arzt Emil Klar in einem Selbstversuch mit Benzo[a]pyren durch die Bildung eines benignen Epithelioms bewiesen.^[118] Inzwischen sind mehrere Benzo[a]pyren-Metabolite eindeutig als Mutagene identifiziert. Hierzu zählen das 7,8-Oxid- und das 7,8-Dihydrodiol- sowie das 7,8-Diol-9,10-epoxid-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[a]pyren als ultimales Kanzerogen. Dieses bindet kovalent an verschiedene Stellen der DNA (s. Abbildung 2 - 8) und blockiert verschiedene Exonukleasen.^[119] Dies führt zu genotoxischen Mutationen und darüber letzten Endes zur Bildung von Krebs.

Allerdings sind nicht alle PAHs krebserregend oder so potent wie Benzo[a]pyren. Bei vergleichenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass nur PAHs, welche aufgrund eines angulären Benzolrings eine sogenannte Bay-Region (vgl. Abbildung 2 - 7) aufweisen, krebserregend sind. Diese strukturelle Besonderheit erhöht dabei die Affinität zum Cytochrom-P450-Enzym-Komplex. Die darauf gründende Bay-Region-Theorie ist bei der

Voraussage der kanzerogenen Eigenschaften von verschiedenen polyzyklischen Kohlenwasserstoffen mit wenigen Ausnahmen erfolgreich angewandt worden.^[101, 120]

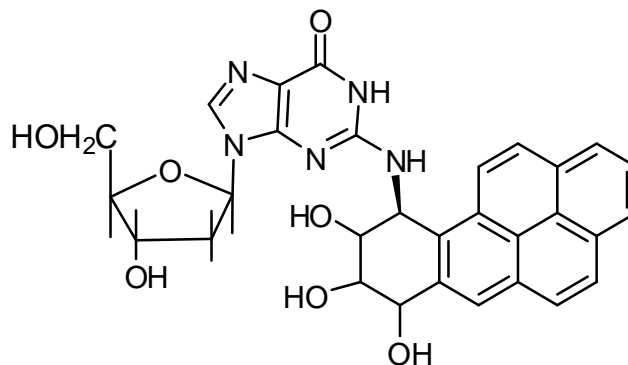


Abbildung 2 - 8: DNA-Addukt aus Guanin und einem Benzo[a]pyren-Metaboliten.^[101]

Die für die PAHs beschriebene Metabolisierung sowie die nachgewiesene kanzerogene Wirkung durch DNA-Addukte können direkt auf die NPAHs übertragen werden. Zusätzlich besitzen NPAHs allerdings die Möglichkeit, als direkte Mutagene ohne vorherige metabolische Aktivierung an die DNA zu binden.

Im Allgemeinen besitzen NPAHs ein signifikant höheres mutagenes Potential als ihre entsprechenden PAH-Vertreter. Laut Ames-Test (*S. Typhimurium*) befinden sich unter den Mono- und Dinitro-PAHs manche der stärksten dem Menschen bekannten Mutagene. Diese auch als Supermutagene bezeichneten Verbindungen wie z.B. 1,6- und 1,8-Dinitropyren, 1-Nitropyren sowie 3,6-Dinitrobenzo[a]pyren sind deutlich mutagener als ihre PAH-Verwandten.^[23, 104] Dies wird am Beispiel des Pyrens deutlich, das selbst keine mutagene Wirkung besitzt, wohingegen das Dinitro-Derivat 1,6-Dinitropyren zu den Supermutagenen gezählt wird. Dieses kann dabei genau wie Nitro-Benzo[a]pyren entweder direkt oder erst nach Metabolisierung DNA-Addukte bilden (s Abbildung 2 - 9).^[104, 116, 121]

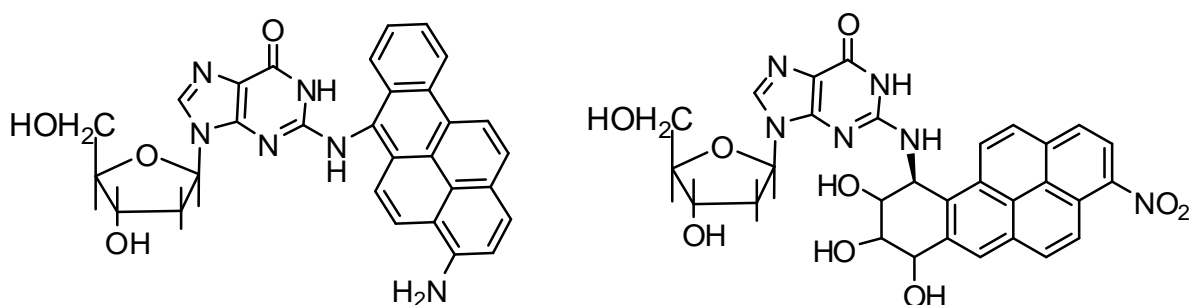


Abbildung 2 - 9: Isolierte DNA-Addukte von 3-Nitrobenzo[a]pyren (links: direkt; rechts: metabolisiert).^[23]

Ebenso wurden die hauptsächlich in der Gasphase vorkommenden NPAHs, 1- und 2-Nitronaphthalin auf ihre mutagenen Eigenschaften und ihre Metabolisierung untersucht. Die Studie ergab, dass die direkte mutagene Wirkung den Anteil der metabolisch aktivierten

Mutagenität durch die Cytochrom-P450-abhängigen Monooxygenasen überwiegt.[24] Die im Ames-Test beobachtete Mutagenität von NPAHs korreliert allerdings nicht mit der vergleichsweise schwachen kanzerogenen Wirkung in Tierversuchen, wofür es bislang noch keine Erklärung gibt.^[101, 104]

NPAH können somit trotz ihres weitaus geringeren Vorkommens einen signifikanten Einfluss auf die Mutagenität von z.B. Dieselabgas haben.

2.4.3 Analytik

Der Nachweis von PAHs und NPAHs erfolgt entweder mit spektroskopischen, chromatographischen, massenspektrometrischen oder immunologischen Verfahren. Dabei muss aufgrund der oft sehr komplexen Matrices eine für das Analyseverfahren spezifische Probenvorbereitung bzw. Extraktion durchgeführt werden.

Extraktion und Vorbereitung

Aufgrund der oft schwierigen und sehr unterschiedlichen Probenmatrices (z.B. Wasser, Ruß, Schlamm, Öl, Teer, Bitumen, Erde, Lebensmittel) ist es sinnvoll, bei der NPAH-/PAH-Analytik vorab eine Extraktion durchzuführen. Üblicherweise wird hierzu eine 12 h - 24 h Soxhlet- (SE) oder Festphasenextraktion (SPE) mit unpolaren Lösungsmitteln verwendet. Daneben werden auch Ultraschall- oder Hochdruck-Flüssigextraktion (PFE) in der Literatur beschrieben. Um eine quantitativ richtige Analyse zu gewährleisten, muss aufgrund der Verluste während der Extraktion mit internen Standards oder Standardaddition gearbeitet werden.^[122-125]

Vorschriften zur Extraktion und Probenvorbereitung sind, je nach Matrix, von verschiedenen Institutionen wie der United States Environmental Protection Agency (US EPA) für PAHs standardisiert worden.^[123]

Chromatographische Verfahren

Aufgrund der hohen Trennleistung werden gaschromatographische (GC) Methoden wesentlich häufiger zur PAH- bzw. NPAH-Analytik eingesetzt als die Flüssigchromatographie (HPLC). Die GC wird dabei häufig mit einem Massenspektrometer als Detektor gekoppelt (GC-MS). Dies bietet die Möglichkeit, über deuterierte Standards exakte Wiederfindungsraten für jeden Analyten zu bestimmen. Die Orthogonalität der Verfahren stellt zudem eine exakte Identifikation des Analyten sicher. Zur Ionisation wird fast ausschließlich die Chemische- (NICI) oder die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet.^{[123, 126,}

Als günstigere Alternativen zur Massenspektrometrie werden Elektroneneinfangdetektoren (ECD), Flammenionisationsdetektoren (FID) oder Chemilumineszenzdetektoren (CLD) eingesetzt.^[107, 123]

Die HPLC ist die wohl am zweithäufigsten eingesetzte Analyseverfahren für die Detektion von PAHs und NPAHs. Aufgrund des konjugierten π -Systems der PAHs wird neben der klassischen spektralphotometrischen Detektion vor allem die Fluoreszenzdetektion als Standardmethode verwendet.^[128-131]

Aufgrund ihrer Akzeptorsubstitution besitzen NPAHs im Vergleich zu PAHs eine deutlich abgeschwächte Fluoreszenzausbeute. Deshalb muss vor der Fluoreszenzdetektion eine zusätzliche Derivatisierung erfolgen. Hierzu werden die NPAHs in ihre gut fluoreszierenden Amino-Derivate überführt. Die Reduktion kann entweder offline vor der eigentlichen Trennung in der HPLC oder online via Nachderivatisierungssäule erfolgen. Typische Reagenzien für die Offline-Reduktion sind Natriumhydrogensulfid oder Natriumborhydrid mit Kupfer(II)chlorid.^[124, 132]

Für die Online-Reduktion von NPAHs sind in der Literatur zwei Verfahren beschrieben. Das erste beschreibt eine mit Zink gepackte Säule und ein Acetonitril/Wasser-Laufmittelgemisch (gepuffert mit Ammoniumacetat).^[133] Das zweite nutzt eine mit Pt auf γ -Aluminiumoxid gefüllte, auf 60 °C - 90 °C temperierte Derivatisierungssäule mit einem Methanol/Wasser-Laufmittelgemisch.^[134] Beide Reduktionssysteme wurden von Delhomme et al. vergleichend untersucht und optimiert, wobei die Reduktion mit Zink, neben der begrenzten Lebensdauer, nur eine Nachweisgrenze (LOD) im Bereich von 0,03 mg/l (für 1-Nitropyren) aufweist. Die Pt-Al₂O₃ Säule hingegen ermöglicht noch eine Detektion bei Konzentrationen um die 0,6 μ g/l, bei vermutlich unbegrenzter Lebensdauer der Nachderivatisierungssäule.^[132]

Die NPAH-Detektion mittels UV/Vis-Detektoren bzw. Dioden-Arrays (PDA) wird aufgrund ihrer zu geringen Sensitivität meist nur zur Methodenentwicklung und für Säulentests eingesetzt. Falls die Aufgabenstellung keine Analyse im Spuren- bzw. Ultrapurenbereich verlangt, kann aufgrund der günstigen Anschaffungskosten und zuverlässigen Detektion eine Verwendung dieser Detektoren trotzdem sinnvoll sein.^[124, 131]

Die möglicherweise sensitivste Methode für die PAH- bzw. NPAH-Analytik mit HPLC ist die Detektion mittels TCPO-H₂O₂-Chemilumineszenz (s. Abbildung 2 - 10). Hierbei werden die NPAHs wie bei der Fluoreszenzdetektion entweder offline oder online in Amino-PAHs überführt. Im Detektor erfolgt dann eine Reaktion von Oxalsäure-bis-(2,4,6-trichlorphenylester) mit Wasserstoffperoxid, bei der eine angeregte Oxalat-Spezies als Intermediat entsteht, welche ihre Anregung an den Fluorophor, in diesem Fall den NPAH, überträgt. Dieser wird damit direkt chemisch in einen angeregten S₁-Zustand überführt, aus dem er sich über Fluoreszenz abregt. Diese Abregung wird anschließend zur Detektion

verwendet. Da keine externe Lichtquelle zur Anregung verwendet wird, diese Reaktion also im Dunkeln abläuft, kommt es zu einer Absenkung des Hintergrundsignals, was sich in einer 1 - 2 Größenordnungen niedrigeren Nachweisgrenze (im Vergleich zur Fluoreszenzdetektion) bemerkbar macht.^[124, 131, 135]

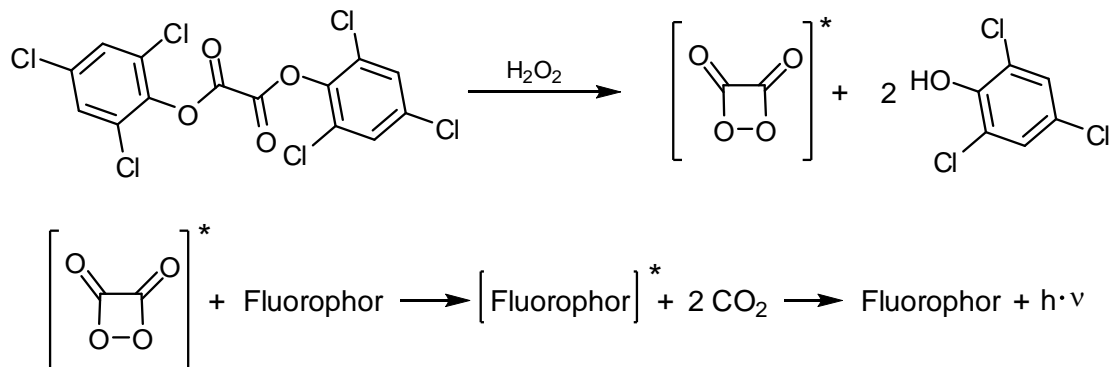


Abbildung 2 - 10: TCPO-H₂O₂-Chemilumineszenzreaktion zur Detektion von Fluorophoren.^[124]

Mit der zunehmenden Verfügbarkeit von LC-MS-Geräten hält auch die Verwendung der Massenspektrometrie zur Detektion von PAHs bzw. NPAHs in der HPLC Einzug. Sie bietet wie bei der Verwendung in der GC eine sehr gute Sensitivität und die Möglichkeit der Verwendung von deuterierten Standards.^[124, 136] Durch Verwendung von MS/MS kann die Sensitivität noch weiter gesteigert werden. Die Ionisation erfolgt meist über chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI), Elektronensprayionisation (ESI), Atmosphärendruck-Photoionisation (APPI) oder durch Atmosphärendruck-Elektronenstoßionisation (APEI).^[136-141]

Immunologische Verfahren

Neben den quantitativen Analyseverfahren gibt es auch mehrere qualitative bzw. semi-quantitative immunologische Schnelltestes. Diese werden hauptsächlich zu Bestimmung von PAH-Konzentrationen in Umweltproben eingesetzt. Sie basieren zumeist auf dem „Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay“ (ELISA)-Format. Im Vergleich mit quantitativen Analyseverfahren kommt es allerdings bei diesen Tests meist zu signifikanten Überbestimmungen. Diese sind auf die hohe Kreuzreaktivität der Antikörper für die strukturell sehr ähnlichen PAHs zurückzuführen.^[142, 143]

Für NPAHs zeigte ein erstes ELISA-System zur Quantifizierung von 1-Nitropyren gute Korrelationen mit HPLC-MS-Messungen. Allerdings offenbarten sich beim Vermessen von NPAH-Mischungen ebenfalls Kreuzreaktivitäten der verwendeten Antikörper.^[144]

Somit können immunologische PAH- und NPAH-Nachweisverfahren bis zur Entwicklung selektiverer Antikörper nur zur qualitativen bzw. semiquantitativen Abschätzung verwendet werden.^[142]

2.4.4 Probenahme von partikelgebundenen PAHs / NPAHs

Zur Probenahme von PAHs und NPAHs aus der Aerosolphase werden meist Filter- oder impaktorbasierte Sammelverfahren angewendet. Dabei werden die Partikel aus dem kontinuierlich vorbei oder hindurchströmenden Gasstrom abgeschieden. Allerdings können dabei im Gasstrom vorhandene Substanzen (z.B. Oxidantien) über die gesamte Dauer mit den gesammelten Partikeln und PAHs/NPAHs auf dem Träger wechselwirken. Werden durch diese Reaktionen neue Analyte (z.B. NPAHs) gebildet, spricht man von einer Bildung positiver Probenartefakte. Wird dabei Analyt verbraucht, unterschätzt die später detektierte Konzentration den tatsächlichen Wert um die entsprechenden negativen Artefakte.^[22, 145-147]

Sammelartefakte bei PAHs und NPAHs werden hauptsächlich durch sehr reaktive Gaskomponenten wie NO₂ oder O₃ ausgelöst und können zu signifikanten Unter- oder Überschätzungen der jeweiligen Konzentrationen führen.^[146, 147] Für ein richtiges Analyseergebnis muss deshalb sichergestellt werden, dass solche Oxidantien vor dem eigentlichen Sammelvorgang abgetrennt werden. Dabei werden meist diffusionsbasierte Verfahren wie z.B. speziell beschichtete Gasphasendenuder eingesetzt. Die Abscheidung beruht dabei auf der selektiven Reaktion des zu entfernenden Gases mit der Beschichtung der Denuderoberfläche.^[148-150] Gängige Beschichtungsmaterialien zur Abtrennung von NO₂ und/oder Ozon sind MnO₂, Kaliumiodid, Natriumsulfit oder Triethanolamin (TEA).^[148, 151-155] Zielinska und Samy et al. beschreiben darüber hinaus einen heizbaren NO_x-Denuder für Dieselabgas, basierend auf einer Cobaltoxidbeschichtung eines Aluminiumoxid-Substrats.^[156, 157]

Ein neuer Ansatz für Denuder-Beschichtungsmaterialien stellen ionische Flüssigkeiten (IL) dar. Diese aus organischen und anorganischen Ionen bestehenden Salze wurden ebenfalls bereits als Abscheidematerial für Ozon oder NO₂ eingesetzt. Dabei zeigte sich im Vergleich zu den bisherigen Verfahren eine signifikant erhöhte Kapazität.^[158, 159]

Die Verwendung von Diffusionsabscheidern hat allerdings auch häufig Partikel- und/oder Analytverluste durch unspezifische Adsorption zur Folge. Für eine richtige Analyse müssen diese vor deren Einsatz genau quantifiziert und berücksichtigt werden.

2.5 Partikelanalytik im Abgas

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung werden Partikel im Abgas meist über ihre Größe klassifiziert. Dabei werden Partikel < 100 nm als Nanopartikel, < 1 μm als ultrafeine Partikel (PM 1,0), $< 2,5$ μm als feine Partikel (PM 2,5) und < 10 μm als große Partikel (PM 10) bezeichnet. Die Größe der Partikel determiniert allgemein, wie lange sie in der Gasphase/Atmosphäre verweilen oder auch wie tief sie z.B. in die menschliche Lunge penetrieren können.^[12]

Die aktuellen Grenzwerte (mit Ausnahme der neuen Partikelanzahl-Grenzwerte) reglementieren ausschließlich die von den Motoren emittierte Partikelmasse auf 5 mg/m^3 bzw. 20 mg/kWh (Euro 5).^[11, 75] Damit sind die eigentlich toxikologisch relevanten Parameter wie chemische Zusammensetzung oder Partikelgröße nicht berücksichtigt.^[12]

2.5.1 Massenbasierte Messmethoden

Die gesetzlich vorgeschriebene Bestimmung der Partikelmasse (PM) im Abgas erfolgt nach Verdünnung des Abgases durch filterbasierte (PTFE-beschichtete Quarzfaserfilter) Probenahme und Wägung.^[160] Dabei werden die Filter bei der Probenahme auf 52 $^{\circ}\text{C}$ temperiert.^[71] Alle Substanzen, welche bei dieser Temperatur noch auf dem Filter verbleiben, werden als PM definiert. Dementsprechend wird neben festen Bestandteilen wie Ruß und Asche auch ein großer Anteil an flüchtigen Bestandteilen abgeschieden.^[160]

Moderne Dieselpartikelfilter reduzieren die emittierte Partikelmasse um bis zu 99 %, wobei die meisten flüchtigen Komponenten im Vergleich zu Ruß nicht im DPF zurückgehalten werden.^[161] Dadurch steigt der relative Anteil an flüchtigen Bestandteilen auf dem PM-Sammelfilter und kann sogar den der festen Bestandteile übersteigen. Daraus können sich Abweichungen von bis zu 50 % für die emittierten Partikelmassen bei ansonsten typgleichen Fahrzeugen ergeben.^[162] Mit Einführung der Partikelfiltersysteme im Abgas stößt die aktuelle PM-Messmethodik daher nicht nur aufgrund der kaum noch zu bestimmenden Massenzunahme der PM-Filter an ihre Grenzen.^[160, 163]

Alternativ zur gravimetrischen Bestimmung der Partikelmasse wird in der Industrie häufig die photoakustische Spektroskopie zur Bestimmung der Rußpartikelmasse angewandt.^[164] Dabei wird das Abgas durch eine Kavität mit einem gepulsten Laserstrahl geleitet. Dieser wird selektiv von Ruß adsorbiert und es kommt zur lokalen Erwärmung der Partikel. Dadurch entsteht eine Schall- bzw. Druckwelle im Trägergas, welche mit einem Mikrofon detektiert wird. Die Amplitude der Schallwelle ist dabei direkt mit der in der Kavität enthaltenen Rußmenge korreliert. Aufgrund der selektiven Absorption der Laserenergie ist das erhaltene Signal unabhängig von anderen Abgaskomponenten wie Kohlenwasserstoffen, Wasser oder

NO₂.^[165-167] Für kommerziell erhältliche Geräte wird dabei eine Nachweisgrenze für Ruß von ca. 5 µg/m³ angegeben.^[168, 169]

2.5.2 Partikelanzahlmessung

Mit der Implementierung der Grenzwerte für die emittierte Partikelanzahl (PN) im Jahr 2011 wurde auch ein neues Messverfahren zu deren Bestimmung eingeführt. Dieses Verfahren ist in den EU-Verordnungen R 49 bzw. R 83 detailliert festgelegt.^[32, 33] Nachfolgend sind die wesentlichen Bestandteile und Vorschriften beschrieben.

Messverfahren nach R 49/R 83

Für die Messung der Partikelanzahl ist (indirekt) laut Gesetzgebung ein Kondensationskernzähler (CPC) zur Zählung vorgeschrieben. Dieser muss eine 50 % (± 12 %) Zähleffizienz (sog. Cut-Off) bei einer Partikelgröße von 23 nm (± 1 nm) aufweisen. Darüber hinaus ist eine Zähleffizienz bei 41 nm (± 1 nm) von mehr als 90 % vorgeschrieben. Moderne Kondensationskernzähler besitzen Cut-Offs zwischen 3 nm und 10 nm. Dementsprechend müssen die Geräte für die Anwendung als Abgaspartikelzähler angepasst bzw. unempfindlicher gemacht werden.^[163, 170]

In vorangegangenen Studien zur Partikelanzahlmessung im Abgas war eine Partikelneubildung im Partikelzählsystem beobachtet worden. Diese Partikel wiesen eine für Nukleation typische Größenverteilung um die 10 nm auf.^[161, 171, 172] Bei einem CPC mit einem niedrigeren Cut-Off als 23 nm würden diese Teilchen demnach zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen, weshalb der 23-nm-Cut-Off in die Gesetzgebung implementiert wurde.^[173] Bedingt durch das Funktionsprinzip besitzen Kondensationskernzähler nur einen eingeschränkten Messbereich, wobei die Messgenauigkeit mit zunehmender Partikelanzahl abnimmt. Deshalb ist für die 23nm-CPCs ein Betrieb (bzw. eine Kalibrierung) im Einzelzählmodus (je nach Gerät bis ca. 2×10^4 Partikel/cm³) vorgeschrieben.^[174]

Zu Beginn des „Particle Measurement“-Programmes (PMP) wurde aufgrund der angestrebten hohen Reproduzierbarkeit des Verfahrens beschlossen, nur feste Partikel zu berücksichtigen, da die flüchtigen Komponenten „zu unberechenbar“ seien.^[175] Durch die Übernahme der PMP-Vorschläge in die Gesetzgebung gelten die aktuellen Grenzwert von $6,0 \times 10^{11}$ (bzw. $8,0 \times 10^{11}$ für LKW) Partikel pro m³ somit explizit nur für feste Partikel.^[173]

Das bedeutet, dass vor der eigentlichen Zählung eine Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile aus dem Abgas erfolgen muss. Der für die Abtrennung der flüchtigen Bestandteile vorgesehene Aufbau (VPR) wird gesetzlich über verschiedene Voraussetzungen definiert.

Das als VPR verwendete Gerät muss eine Abtrennungseffizienz $> 99\%$ gegenüber einem Tetrakontanaerosol mit einer Partikelgröße von 30 nm und einer Konzentration von $\geq 10^4\text{ Partikel/cm}^3$ aufweisen. Darüber hinaus darf das System nur eine definierte Anzahl an Partikeln verlieren. Dieser sogenannte „Particle Concentration Reduction Factor“ (PCRf) muss mit einem thermisch stabilen Aerosol bei 30 nm , 50 nm und 100 nm bestimmt werden. Dabei darf der PCRf für 30 nm maximal 30% größer oder 5% kleiner sein als für 100 nm . Der Vergleich des PCRf zwischen 50 nm und 100 nm darf maximal $+2\%$ oder -5% betragen.^[176]

Auch wenn kein definitiver Aufbau vorgeschrieben ist, ist doch eine Empfehlung bzw. ein Standardaufbau für ein VPR-System implementiert. Dieser sieht zuerst eine Verdünnung des heißen Abgases bei 150 °C vor (PND 1). Danach werden in einer auf $300\text{ °C} - 400\text{ °C}$ geheizten Röhre (Evaporation Tube bzw. ET) die flüchtigen Bestandteile verdampft. Durch die hohe Verdünnung soll dabei eine Re-Kondensation bzw. Nukleation verhindert werden. Dabei ist im Anschluss an die ET eine weitere Verdünnungsstufe (PND 2) empfohlen.^[177]

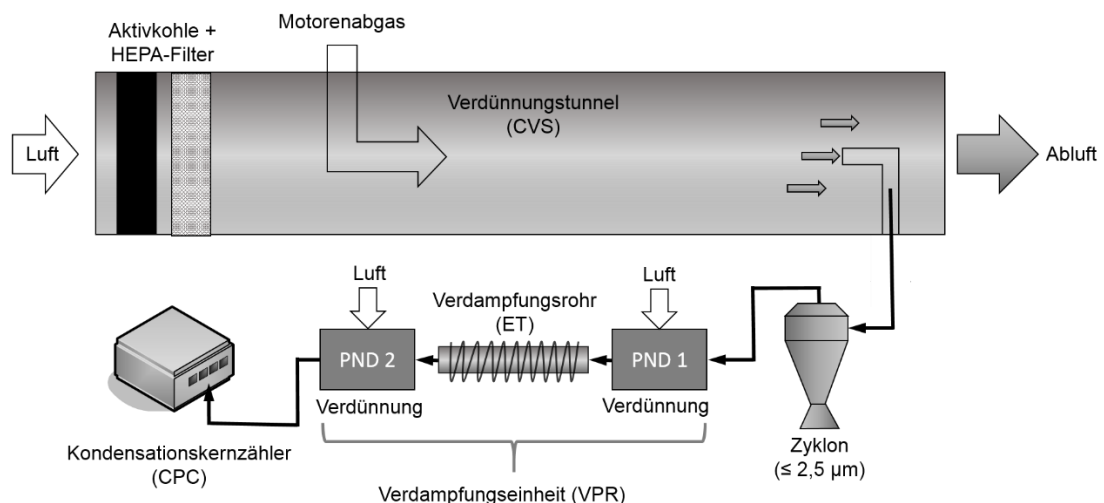


Abbildung 2 - 11: Schematische Darstellung des Aufbaus für eine Partikelanzahlmessung nach EU-Regulation R 49 und R 83 (Optional: Zyklon und PND 2).

Für die Probenahme des Partikelzählsystems ist eine Entnahme aus einer Vollstromverdünnung (CVS) des Abgases vorgeschrieben.^[173] Dabei wird das komplette Motorenabgas in einem großen Verdünnungstunnel mit gefilterter Luft in einem mittleren Verhältnis $1:5 - 1:10$ verdünnt. Über eine spezielle Pumpenanordnung wird dafür gesorgt, dass der Gesamtvolumenstrom aus Abgas und angesaugter Verdünnungsluft konstant bleibt.^[178] Da eine adäquate CVS-Anlage für Schwerlastmotoren aufgrund der hohen Abgasmassenströme technisch aufwendig sowie äußerst platz- und kostenintensiv ist, ist für Nutzfahrzeuge auch eine Entnahme mit einem Teilstromverdünnungssystem (PFDS) erlaubt. Dieses System entnimmt nur einen Teilstrom aus dem Abgas und stellt über eine

aktive Regelung der Verdünnungsluft und des abgesaugten Gesamtflusses eine (quasi) konstante Verdünnung des Abgases her.^[163, 173]

Ein Gesamtaufbau für die Partikelanzahlmessung im Abgas (nach Regulation R49 und R83) ist in Abbildung 2 - 11 schematisch dargestellt.

Kritik zur Partikelanzahlmessung

Auch wenn die Partikelanzahlmessung eine Möglichkeit darstellt, das toxische Potential von Dieselabgas besser überwachen zu können, wird dabei ein wesentlicher Abgasbestandteil vernachlässigt. Mit dem Ziel der besseren Reproduzierbarkeit wurden sämtliche flüchtigen Komponenten von der Partikelanzahlmessung ausgeschlossen. Dies beinhaltet damit auch sämtliche erwiesenermaßen toxische Abgaskomponenten, wie z.B. PAHs oder NPAHs. Auch wenn diese meist an Partikel adsorbiert sind, kann nicht davon ausgegangen werden, dass diese ausschließlich an feste Partikel adsorbiert sind. Auch in Bezug auf flüchtige Partikel ist noch nicht geklärt, inwieweit diese zum kanzerogenen Potential von Dieselruß beitragen. Die Verwendung der Partikelanzahlmessung zur besseren toxikologischen Quantifizierung von Dieselruß ist somit äußerst umstritten.^[179-181]

Mit der Beschränkung auf feste Partikel einher geht die Limitierung des Cut-Offs auf 23 nm. Diese ebenfalls zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit getroffene Einschränkung schließt Partikel aus, die tiefer in die Lunge und in die Alveolen diffundieren und somit ins Blut gelangen können.^[182] Als Voraussetzung wird davon ausgegangen, dass in diesem Größenbereich keine festen Bestandteile mehr vorhanden sind, da sie durch die DPFs effektiv gefiltert werden.^[183] Mehrere Studien zeigen allerdings das Auftreten von festen Bestandteilen im Größenbereich um 10 nm im Motorenabgas.^[184-186]

Abgesehen von den generellen Kritikpunkten ist das Verfahren selbst in mehreren Punkten nicht exakt definiert und lässt damit Spielraum für Unsicherheiten oder im schlimmsten Fall Manipulationen.

Das Ansprechverhalten von Kondensationskernzählern hängt unter anderem von der chemischen Oberflächenbeschaffenheit des gemessenen Aerosols ab. Da in den PMP-Regularien kein Kalibrier aerosol spezifiziert ist, kann der Cut-Off für reales Dieselabgas sich von dem der Kalibrierung unterscheiden, wenn ein Aerosol mit einer anderen Aktivierungswahrscheinlichkeit verwendet wurde.^[187, 188] Dies kann zu Diskrepanzen der kommerziell erhältlichen Geräte führen, da die meisten Hersteller unterschiedliche Kalibrier aerosole verwenden.^[174] Darüber hinaus ist das Ansprechverhalten der CPCs nur für 23 nm und 41 nm definiert. Mit dem typisch exponentiellen Ansprechverhalten von CPCs ergeben sich dadurch mehrere mögliche Kurvenverläufe (s. Abbildung 2 - 12). Dies kann wiederum zu Differenzen zwischen einzelnen Geräten und Herstellern führen.

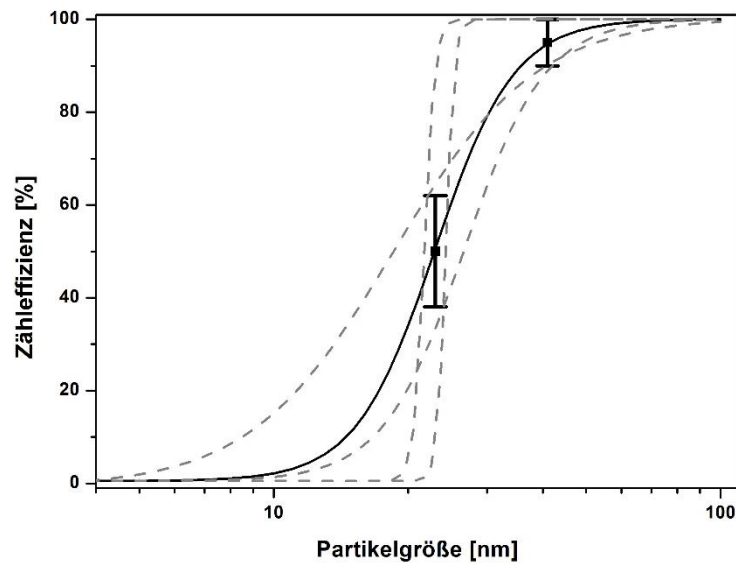


Abbildung 2 - 12: Nach EU Regulation R 49 bzw. R 83 theoretisch mögliche Ansprechkurven für CPCs. (Schwarz: PN-Grenzwerte und idealer Kurvenverlauf)

Neben den CPCs ist auch der VPR nicht exakt definiert. Für die Evaporation Tube ist z.B. ein Unterschied in der Betriebstemperatur von $\Delta 100\text{ °C}$ ($300\text{ °C} - 400\text{ °C}$) zulässig. Darüber hinaus gibt es keinen Anhaltspunkt, ob und bei welcher Temperatur der VPR alle flüchtigen Komponenten komplett aus dem Abgas entfernt. Dies kann direkt die Partikelanzahlmessung beeinflussen, da auf der Oberfläche von Partikeln adsorbierte Substanzen die Aktivierung und damit Zählung im CPC signifikant beeinflussen können.^[189, 190]

Da reaktiver Ruß bereits ab Temperaturen von 300 °C beginnt oxidiert zu werden, ist außerdem eine Verkleinerung oder Morphologieänderung der Rußpartikel durch teilweise Oxidation beim Durchtritt durch die (bis zu 400 °C) heiße ET denkbar.^[191] Dies würde sich ebenfalls direkt negativ auf die gemessene Partikelanzahl auswirken.

2.6 Kondensationskernzähler (CPC)

Kernstück der Partikelanzahlmessung im Abgas sind die Kondensationskernzähler. Diese ursprünglich zur Überwachung von Reinräumen konzipierten Geräte sind dabei in der Lage, einzelne Nanopartikel zu detektieren. Grundprinzip ist dabei die Kondensation eines Arbeitsmediums auf die Partikel zur Vergrößerung und anschließenden Streulichtdetektion. Für eine effektive Detektion ist die Kondensation des Arbeitsmediums auf die Partikel der entscheidende Prozess. Dabei ist die Aktivierung (bzw. Nukleation) der Partikel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

2.6.1 Funktionsprinzip

In einem Kondensationskernzähler (CPC) erfolgt die Detektion der Anzahlkonzentration von Partikeln über deren Streuung eines (Laser-) Lichtstrahls und das Zählen der so generierten Lichtpulse. Da die meisten Partikel in Aerosolen zu klein sind ($< 500 \text{ nm}$), um direkt über Lichtstreuung erfasst werden zu können, werden sie durch Kondensation um den Faktor 100 bis 1000 vergrößert und anschließend über die Lichtstreuung detektiert. Dieses Verfahren ist sehr empfindlich und ermöglicht eine Zählung einzelner Partikel.^[35] Abbildung 2 - 13 zeigt den schematischen Aufbau eines Kondensationskernzählers.

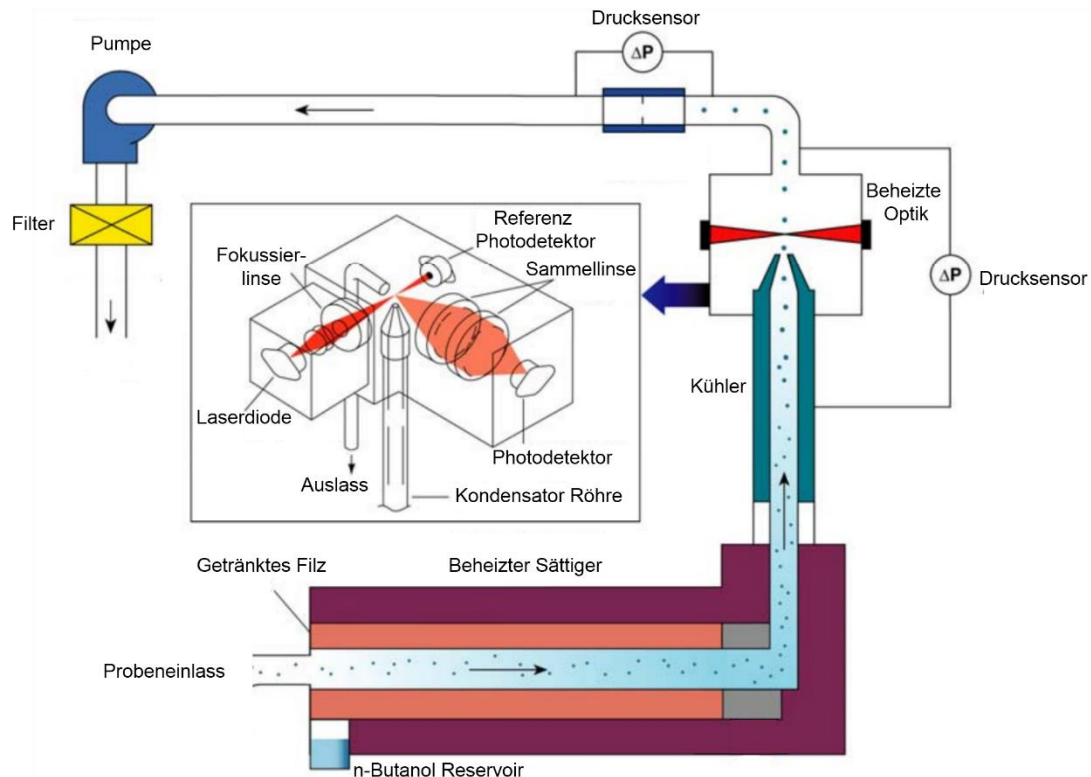


Abbildung 2 - 13: Schematischer Aufbau eines Kondensationskernzählers nach ^[170]

Nach dem Eintritt des Aerosolstroms in den CPC passiert dieser die Sättigungskammer, welche einen beheizten, mit Arbeitsmedium (meist 1-Butanol) getränkten Filz enthält. Dadurch wird die Gasphase mit der Arbeitsflüssigkeit gesättigt und strömt anschließend durch eine Kapillare in einen gekühlten Kondensator. Durch die Abkühlung entsteht eine Übersättigung mit Arbeitsflüssigkeit, wodurch die Kondensation eben dieser ausgelöst wird. Hierbei wirkt jeder vorhandene Aerosolpartikel als Kondensationskeim und wird somit vergrößert. Die so vergrößerten Aerosolpartikel werden durch eine Düse zur Messkammer geführt. Dort passieren sie den Laserstrahl. Das gestreute Licht der Partikel dient zur Detektion und wird mittels einer im 90°-Winkel angebrachten Photodiode ausgelesen.^[34, 170]

Entscheidend für die Detektion der Partikel im CPC ist der Kondensationsprozess. Dieser kann in zwei Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt, der Aktivierung, bilden sich auf den Partikeln kleine Kondensationscluster, welche dann, im zweiten Schritt (Wachstum), immer weiter anwachsen. Der kritische Prozess hierbei ist die Aktivierung, denn ohne sie findet kein Wachstum und somit letztendlich keine Detektion der Partikel statt.^[192] Wie nachfolgend im Abschnitt 2.6.2 beschrieben, ist nicht nur die Größe der Partikel, sondern auch der Kontaktwinkel der Partikeloberfläche mit dem Arbeitsmedium sowie die eingestellte Übersättigung entscheidend. Die Übersättigung wird im CPC vor allem durch die vorgegebene Temperaturdifferenz zwischen Sättiger und Kühler eingestellt, wobei jedoch auch die Geometrie dieser Bereiche (über Gradienten, Inhomogenität, etc.) einen Einfluss auf die Übersättigung hat.^[38, 39, 192] Zusätzlich kommt aufgrund der Oberflächenabhängigkeit des Aktivierungsprozesses der Kalibration bzw. dem Kalibrier aerosol entscheidende Bedeutung zu, da es optimaler Weise chemisch identisch bzw. sehr ähnlich zum tatsächlich gemessenen Aerosol sein sollte. Anderenfalls kann es zu einer Unter- bzw. Überschätzung der Anzahlkonzentration kommen, je nachdem, ob der CPC mehr oder weniger empfindlich auf das Messaerosol anspricht. Häufig werden (je nach Hersteller) zur Kalibrierung Silber-, Kochsalz-, Poly- α -olefin- und Zuckeraerosole verwendet.^[170, 174, 193]

Bedingt durch das Messprinzip der Lichtstreuung ist die maximal detektierbare Partikelanzahlkonzentration limitiert. Bei steigender Partikelkonzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Partikel gleichzeitig den Laserstrahl passieren, aber nur ein Streulichtpuls generiert wird, also das zweite Partikel nicht gezählt wird. Diese sog. Koinzidenzen können mathematisch bis zu einer Anzahlkonzentration von ca. $5 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ korrigiert werden. Manche Geräte können im Anschluss daran den messbaren Konzentrationsbereich durch einen ergänzenden photometrischen Messmodus (bis $1 \times 10^7 \text{ \#/cm}^3$) erweitern. Hierbei wird nicht das Streulicht, sondern die Extinktion des Laserstrahls gemessen und diese mit der Konzentration korreliert.^[36, 170]

2.6.2 Homogene und heterogene Nukleation

Die Partikelbildung über Kondensation (Nukleation) eines Stoffes kann entweder homogen (mit sich selbst) oder heterogen (mit Kondensationskeimen) erfolgen. Die Aktivierung eines Partikels als Kondensationskeim ist einerseits von der Größe und andererseits von seinen physikochemischen Eigenschaften abhängig. Für lösliche oder dementsprechend beschichtete Partikel kann die aus der Wolkenphysik bekannte Köhler-Theorie (homogene Nukleation) angewendet werden.^[40, 194]

Zentraler Parameter für die Nukleation ist die vorherrschende Übersättigung S des kondensierenden Mediums. Diese ergibt sich aus dem aktuellen Dampfdruck P_{Dampf} , dividiert durch den Sättigungsdampfdruck P_s bei der entsprechenden Temperatur T . Das bedeutet, dass ohne Übersättigung ($S \leq 1$) keine Kondensation stattfindet. Nach der Kelvin-Gleichung kann die kritische Übersättigung (für unlösliche, perfekt benetzbare sphärische Partikel), ab der eine Kondensation eintritt, berechnet werden:^[195-197]

$$\ln S_{\text{crit}} = \frac{4\sigma M}{\rho R T r_P} \quad (2-1)$$

Dabei entspricht σ der Oberflächenspannung, M der molekularen Masse und ρ der Dichte des Arbeitsmediums (im CPC meist n-Butanol oder Wasser). Neben der allgemeinen Gaskonstante R ist mit r_P der Partikelradius entscheidend. Je kleiner die Partikel (Nukleationskeime) werden, desto höhere Übersättigungen werden benötigt, um sie zu aktivieren. Grund dafür ist der Kelvin-Effekt. Dieser führt dazu, dass der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche mit zunehmender Krümmung exponentiell ansteigt. Betrachtet man nun Partikel mit einem löslichen Kern oder einer Beschichtung, in der sich das Arbeitsmedium löst, muss zusätzlich der Lösungseffekt (Raoult'sches Gesetz) berücksichtigt werden. Dieser beschreibt die Verringerung des Dampfdruckes P_{red} über einem Lösungsmitteltröpfchen in Abhängigkeit des molaren Anteils an kondensierendem Medium n_{WF} gegenüber dem im Tröpfchen gelösten n_{sol} .^[195, 196, 198]

$$P_{\text{red}} = \frac{n_{WF}}{n_{WF} + n_{\text{sol}}} P_{\text{Dampf}} \quad (2-2)$$

Kombiniert man dies mit der Köhler-Theorie, so ergibt sich Gleichung 2-3:

$$\ln S_{\text{crit}} = \frac{4\sigma M}{\rho R T r_P} - \ln\left(1 + \frac{i n_{\text{sol}}}{n_{WF}}\right) \quad (2-3)$$

Dabei gibt der Van't Hoff-Faktor i die effektive Menge an im Partikel gelösten Molekülen an. Nach Gleichung 2-3 ist die für lösliche Partikel benötigte kritische Übersättigung kleiner als

von der Köhler-Theorie vorhergesagt (Gleichung 2-1).^[40] Für die Aktivierung solcher Partikel im CPC bedeutet dies, dass im Arbeitsmedium lösliche (oder dementsprechend beschichtete) Partikel besser aktiviert werden als unlösliche.

Betrachtet man unlösliche Partikel, so ist der entscheidende Prozess für die Aktivierung die Bildung eines Arbeitsmediumclusters auf der Oberfläche der unlöslichen Partikel. Da die Energie zur Bildung solcher Cluster geringer ist als bei homogener Nukleation, wird die heterogene gegenüber der homogenen Nukleation bevorzugt. Ob diese Cluster schrumpfen oder anwachsen, wird aber weiterhin von der Kelvin-Gleichung bestimmt.^[40, 199]

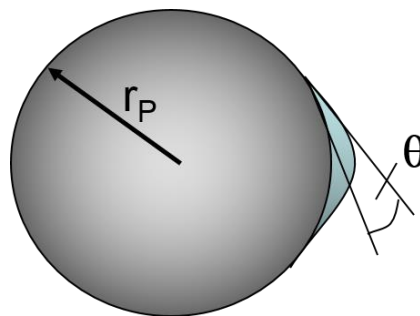


Abbildung 2 - 14: Bildung eines Kondensationsclusters auf einem unlöslichen Partikel.

Bei der homogenen Nukleation ist nach der klassischen Nukleationstheorie die Aktivierungsenergie ΔG_{Hom} zur Bildung solcher kritischen Cluster mit Radius r^* definiert als:^[200, 201]

$$\Delta G_{Hom} = \frac{4}{3} \pi (r^*)^2 \sigma \quad (2-4)$$

$$\text{mit } r^* = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln S}$$

Demnach entspricht die kritische Clustergröße dem halben Kelvin-Radius. Für die heterogene Nukleation kann Gleichung (2-4) erweitert werden:

$$\Delta G_{Het} = f_g \cdot \Delta G_{Hom} \quad (2-5)$$

Die Funktion f_g berücksichtigt dabei die geometrische Abhängigkeit der Bildung eines sphärischen Clusters auf einem sphärischen Partikel. Dabei ist die Form des gebildeten Clusters abhängig von der Benetzbarkeit bzw. vom Kontaktwinkel θ zwischen dem Cluster und dem unlöslichen Partikel.^[202]

$$f_g = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{1-zm}{g} \right) + z^3 \left(2 - 3 \left(\frac{z-m}{g} \right) + \left(\frac{z-m}{g} \right)^3 \right) + 3z^2 \left(\frac{z-m}{g} - 1 \right) \right] \quad (2-6)$$

Dabei entspricht $g = \sqrt{1 + z^2 - 2zm}$, $z = \frac{r_P}{2r^*}$ und $m = \cos \theta$

Somit ist die Aktivierung als Kondensationskern bei heterogener Nukleation sowohl vom Radius des unlöslichen Partikels r_p als auch vom Kontaktwinkel θ zwischen Partikeloberfläche und kondensierendem Medium abhängig. Je nach Wechselwirkung zwischen der Partikeloberfläche und dem Kondensat kann der Kontaktwinkel zwischen 0° (perfekte Benetzbarkeit) oder 180° (absolute Abstoßung) variieren.^[40, 202, 203]

Betrachtet man perfekt benetzbare Partikel mit $\cos \theta = 1$, so ergibt sich für f_g :

$$\begin{aligned} f_g &= 0 && \text{für } z > 1 \\ f_g &= (1 - z)^2(1 + 2z) && \text{für } z \leq 1 \end{aligned}$$

Für Partikel, welche größer sind als der zweifache kritische Clusterradius ($r_p > 2r^*$), bedeutet dies, dass die Bildung von Nukleationsclustern erfolgt, ohne dass Aktivierungsenergie ΔG aufgebracht werden muss. Mit abnehmendem Partikelradius ($r_p \leq 2r^*$) steigt die benötigte Aktivierungsenergie und nähert sich der der homogenen Nukleation der Arbeitsflüssigkeit.^[40] Für absolute Abstoßung ($\theta = 180^\circ$) ist die Energie, die zur Aktivierung benötigt wird, in jedem Fall höher als die der homogenen Nukleation, weshalb in diesem Fall keine heterogene Nukleation stattfindet.

Dies verdeutlicht, dass für die Partikelzählung im CPC neben dem Partikelradius die Benetzbarkeit und damit chemische Komposition der Partikel signifikanten Einfluss auf das Ansprechverhalten der Geräte hat. Darüber hinaus können aufgrund des Raoult'schen Gesetzes (Lösungseffekt) Beschichtungen, in denen sich das Arbeitsmedium löst, die Aktivierungswahrscheinlichkeit im CPC signifikant erhöhen.^[188, 195]

2.6.3 Kalibration

Aufgrund des chemisch sensitiven Ansprechverhaltens von CPCs kommt der Kalibration der Geräte besondere Bedeutung zu. Insbesondere, wenn wie bei der Partikelanzahlzählung im Abgas herstellerunabhängige und flächendeckend reproduzierbare Messwerte angestrebt werden.^[174]

Die Kalibration umfasst bei CPCs nicht nur die Anzahlkonzentration und die Linearität, sondern auch das Ansprechverhalten bzw. den Cut-Off. Da bis jetzt kein rückführbarer Partikelanzahlstandard zur Verfügung steht, muss die gemessene Partikelanzahl der Kondensationskernzähler gegen eine Referenz kalibriert werden. Hierzu dienen üblicherweise Aerosolelektrometer (AEM) oder ein Referenz-CPC, welcher bereits gegen ein solches kalibriert wurden.^[174, 193, 204]

Zur Kalibrierung des Ansprechverhaltens muss ein monodisperses Aerosol mit einer möglichst schmalen Größenverteilung (geometrische Standardabweichung $< 1,1$) verwendet

werden. Darüber hinaus sollte dies bei Verwendung eines AEM möglichst keine mehrfach geladenen Partikel aufweisen, da sonst eine Überbestimmung der Partikelanzahl durch das Elektrometer auftritt. Je nach Größenverteilung des verwendeten Kalibrier aerosols können mehrfach geladene Partikel auch bei der Erzeugung des monodispersen Aerosols in einem elektrostatischen Klassifizierer (DMA) zu Problemen führen. Durch die Mehrfachladungen können größere Partikel als die gewünschten den DMA passieren und den CPC in seiner Zähleffizienz falsch positiv beeinflussen. Um den Einfluss mehrfach geladener Partikel zu minimieren, empfiehlt es sich, den im DMA selektierten Partikeldurchmesser größer zu wählen als den mittleren Durchmesser der polydispersen Größenverteilung.^[205-209]

Wie bereits beschrieben, hat die chemische Zusammensetzung des Aerosols signifikanten Einfluss auf das Ansprechverhalten der CPCs. Deshalb muss bei bekannter Anwendung darauf geachtet werden, dass das Kalibrier aerosol dem späteren Mess aerosol chemisch möglichst ähnlich oder optimaler Weise identisch ist. Die aktuelle Praxis zeigt jedoch, dass alle CPC-Hersteller unterschiedliche Aerosole zur Kalibration verwenden, was zu signifikanten Abweichungen der Geräte untereinander führen kann.^[187, 210]

Um den spezifischen Anforderungen Rechnung zu tragen und die CPC-Kalibrierung zu vereinheitlichen, wurden diese in einer neuen ISO-Norm (ISO 27891) zusammengefasst.^[209]

2.7 Entfernung flüchtiger Abgasbestandteile (VPR)

Die Abtrennung von flüchtigen Verbindungen aus dem Motorenabgas ist gesetzlich vorgeschriebener Bestandteil der Partikelanzahlmessung. Hierfür können prinzipiell drei Verfahren verwendet werden. Neben dem in der EU Regulation R49 bzw. R83 empfohlenen „Evaporation Tube“ (ET)-Aufbau kann ein Thermodenuder (TD) oder ein sogenannter „Catalytic Stripper“ (CS) zur Abtrennung verwendet werden, sofern diese die unter Abschnitt 2.5.2 beschriebenen gesetzlichen Kriterien erfüllen.

2.7.1 Evaporation Tube (ET)

Nach der Probenahme wird das Abgas im Evaporation Tube-Aufbau in einer ersten Verdünnungsstufe (Particle Number Diluter, PND) mit $> 150\text{ °C}$ heißer, partikelfreier Druckluft zehn- bis zweihundertfach verdünnt. Direkt im Anschluss passiert das Aerosol die eigentliche Evaporation Tube. Diese besteht aus einem über einen Mantel beheizten Rohr. Die Temperatur von $300\text{ °C} - 400\text{ °C}$ wird dabei nur über den Mantel geregelt. Beim Durchtritt durch dieses Rohr wird das Abgas erwärmt und die flüchtigen Bestandteile gehen in die Gasphase über. In der darauffolgenden zweiten (optionalen) Verdünnungsstufe (PND 2) wird das Abgas erneut mit Druckluft im Verhältnis 1:10 - 1:30 verdünnt und abgekühlt. Durch die insgesamt starke Verdünnung werden die Partialdrücke der nun gasförmigen flüchtigen Verbindungen soweit vermindert, dass sie im Idealfall nicht erneut auskondensieren.^[176, 177]

Bei diesem Verfahren werden die flüchtigen Verbindungen nicht entfernt, sondern lediglich in die Gasphase gezwungen. Auch wenn eine Partikelneubildung durch die Reduktion des Partialdrucks weitestgehend verhindert werden kann, könnten sich bei dieser Art der Abtrennung die flüchtigen Komponenten (wieder) auf der Oberfläche der festen Partikel anlagern und deren Zähleffizienz im CPC beeinflussen. Darüber hinaus wurde bereits mehrfach eine Partikelneubildung durch homogene Nukleation oder sogar durch Verbrennungsvorgänge in der ET beobachtet. Durch die aktuelle Verwendung eines CPCs mit einem Cut-Off bei 23 nm wird der Einfluss dieser neu gebildeten Partikel umgangen. Für eine zukünftig geplante Absenkung des CPC Cut-Off auf 10 nm würden diese Partikel allerdings zu einer signifikanten Verfälschung der Zählergebnisse führen.^[47, 172, 183, 211, 212]

2.7.2 Thermodenuder (TD)

Eine weitere Methode zur Abtrennung flüchtiger Bestandteile aus dem Abgas stellt die Thermodenudertechnik dar. Dabei wird, wie in der Evaporation Tube, das flüchtige Material in einem beheizten Rohr bei $300\text{ °C} - 400\text{ °C}$ verdampft. Anschließend passiert das Aerosol

eine mit Aktivkohle gefüllte Adsorptionseinheit. Das Aerosol wird dabei durch ein perforiertes Rohr bzw. eine Stahlnetzröhre geleitet, welche außen von einer weiteren Glasröhre umschlossen ist. Im Zwischenraum der beiden Röhren befindet sich die Aktivkohle. Beim Durchtritt durch die Adsorptionseinheit diffundieren die gasförmigen Bestandteile an die Aktivkohle und werden dort adsorbiert. In der Literatur sind dabei sowohl beheizte als auch gekühlte Adsorptionseinheiten beschrieben.^[213, 214]

Im Gegensatz zur ET werden bei diesem Verfahren die verdampfenden Komponenten aus dem Abgas entfernt und stehen somit nicht für eine erneute Kondensation oder Nukleation zur Verfügung. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, dass die Aktivkohle eine begrenzte Kapazität besitzt. Im Betrieb ist dabei nicht ersichtlich, wann die Kapazität der Adsorptionseinheit erschöpft ist. Dementsprechend muss die Aktivkohle regelmäßig erneuert werden, wobei die Kapazität je nach Motor und Betriebsbedingungen (unterschiedlicher HC-Gehalt) variieren kann. Auch ist die Adsorption nicht spezifisch, d.h. dass auch andere gasförmige Bestandteile, wie z.B. Wasser, adsorbiert werden und somit Kapazität verbrauchen.^[190, 215]

Ein weiterer Nachteil des Thermodenuders sind die Partikelverluste im System. Durch das große Volumen der Adsorptionseinheit resultiert eine deutlich höhere Verweilzeit des Aerosols, was zur Folge hat, dass mehr Partikel durch Diffusion und Diffusiophorese abgeschieden werden. Bei einer gekühlten Adsorptionseinheit kommen zudem Partikelverluste aufgrund von Thermophorese dazu. Dementsprechend hängen die Partikelverluste im TD von vielen Faktoren wie Durchflussgeschwindigkeit, Temperaturgradienten und Kondensatmassenstrom ab. Die in der Gesetzgebung vorgeschriebene Bestimmung des „Particle Concentration Reduction Factor“ (PCRF) schreibt aber nur die Quantifizierung der unterschiedlichen Verluste für verschiedene Verdünnungen vor.^[213]

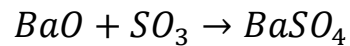
Auch wenn der TD die flüchtigen Abgasbestandteile (im Vergleich zur ET) komplett entfernen kann, entstehen bei dessen Verwendungen zur Partikelanzahlmessung bei der aktuellen Gesetzeslage weitere Unsicherheiten aufgrund der begrenzten Kapazität und der unterschiedlichen Partikelverluste.

2.7.3 Catalytic Stripper (CS)

Alternativ zur Evaporation Tube und dem Thermodenuder kann auch ein sogenannter Catalytic Stripper (CS) zur Abtrennung von flüchtigen Abgasbestandteilen verwendet werden. Bei diesem Verfahren wird das Abgas zuerst wie bei der ET verdünnt und anschließend durch eine auf ca. 300 °C temperierte Katalysatorstruktur geleitet. Diese ist wiederum in zwei Teile aufgeteilt. Im ersten Teil werden die flüchtigen Abgasbestandteile in

einem edelmetallbeschichteten Katalysator (Pd/Pt, analog zum Oxidationskatalysator) oxidiert. Bei der Verbrennung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen entsteht im Idealfall ausschließlich CO₂, N₂ und H₂O. In der zweiten, nachgeschalteten Komponente, der sog. S-Trap, werden auf einem meist mit Bariumoxid beschichteten Katalysatorsubstrat alle, noch im Abgas vorhandenen schwefelhaltigen Komponenten (größtenteils SO₃) abgeschieden. In einer darauf folgenden Kühlschleife oder Verdünnung wird das heiße Abgas dann soweit abgekühlt, dass es mit einem CPC vermessen werden kann.^[216, 217]

Auch bei diesem Verfahren werden optimaler Weise alle flüchtigen Bestandteile aus dem Abgas entfernt bzw. verbrannt. Der zusätzliche Schwefel-Speicher ist notwendig, da Schwefelkomponenten wie H₂SO₄ sehr leicht nukleieren und neue Partikel bilden können.^[218] Im Gegensatz zu der Reaktion im Oxidationskatalysator ist die Speicherreaktion in der S-Trap nicht katalytisch:



Bariumoxid reagiert mit dem im Oxidationskatalysator gebildeten Schwefeltrioxid zu Bariumsulfat und wird dabei verbraucht. Somit besitzt der CS wie der TD eine limitierte Kapazität. Diese kann je nach Schwefelgehalt des verwendeten Treibstoffs variieren. Hauptproblem des CS sind jedoch die hohen Partikelverluste. Diese treten hauptsächlich für kleine Partikel auf und sind auf Diffusionsverluste zurückzuführen. Für 10-nm-Teilchen können diese, je nach Durchflussrate und Aufbau, mehr als 70 % betragen. Neuere Geometrien zeigen aber bereits deutliche Fortschritte in der Reduktion der Partikelverluste, so dass der CS eine praktikable Alternative zur ET darstellt.^[190, 217, 219]

3. Experimenteller Teil

3.1 Modellaerosol Erzeugung

Für die Untersuchung der Nitro-PAH-Bildung in DPFs wurde ein Dieselruß-Aerosol im Labor nachgebildet. Die Validierung und Charakterisierung der Partikelmesstechnik benötigte darüber hinaus noch die Herstellung weiterer unterschiedlicher organischer und anorganischer Modellaerosole, welche im Folgenden erläutert wird.

3.1.1 Graphitfunkengenerator (GFG)

Ein Modell-Kohlenstoffaerosol wurde mit einem Graphitfunkengenerator (GFG 1000) der Firma Palas generiert.

In diesem Gerät wird durch eine Funkenentladung zwischen zwei hochreinen Graphitelektroden (> 99,999 %) ein Plasma in einem Argon-Gasstrom erzeugt. Durch die dabei entstehende Hitze kommt es zur teilweisen Verdampfung des Elektrodenmaterials. Über Kondensation und Koagulation bilden sich aus dem verdampften Graphit ca. 5 nm große Primärpartikel.^[220, 221] Diese bilden anschließend kettenartige Agglomerate mit einem Durchmesser zwischen 20 nm und 200 nm. Die Größe dieser Sekundärpartikel ist abhängig vom Elektrodenabstand, der angelegten Entladungsfrequenz, dem Argon-Trägergasstrom und einer optional anliegenden anschließenden Verdünnung.^[220-222] Die Funkenentladungsfrequenz kann über eine Kondensatorelektronik zwischen 2 und 300 Entladungen pro Sekunde reguliert werden. Um den Verschleiß der Elektroden auszugleichen, wird der Abstand der Elektroden automatisch über kleine Regelmotoren vom Gerät konstant gehalten.^[221] Durch das inerte Trägergas wird weiterhin eine Oxidation der Partikel und der Elektroden verhindert. Der schematische Aufbau des Funkengenerators ist in Abbildung 3 - 1 dargestellt.

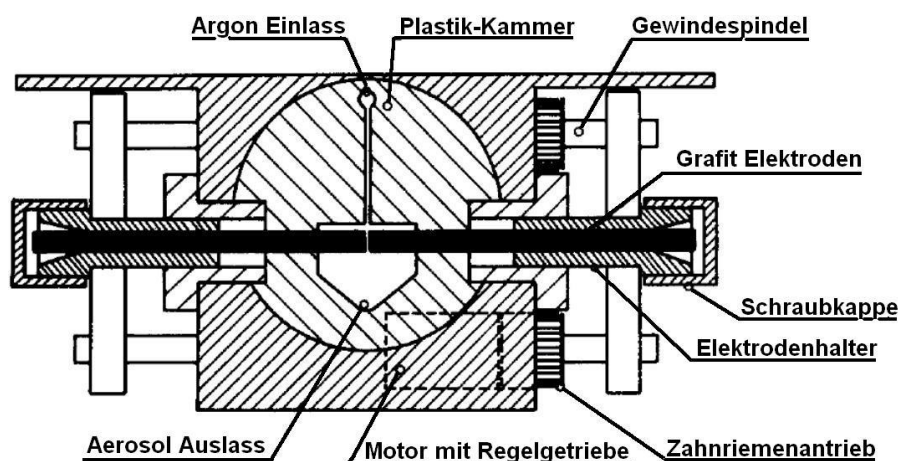


Abbildung 3 - 1: Schematischer Aufbau des Graphitfunkengenerators.^[221]

Der GFG wurde in dieser Arbeit bei zwei unterschiedlichen Einstellungen betrieben.

Der erste Betriebspunkt wurde zur Produktion von Partikeln mit einer Dieselruß-ähnlichen Größenverteilung (mittlerer geometrischer Durchmesser ca. 80 nm) verwendet.^[223] Hierbei wurde die maximale Entladungsfrequenz (300 Hz) des Gerätes bei einem Fluss von 4 l/min Argon ohne zusätzliche Verdünnung eingestellt.

Der zweite Betriebspunkt diente zur Herstellung von Modellaerosol zur CPC-Charakterisierung mit einem mittleren geometrischen Durchmesser von ~25 nm. Die Entladungsfrequenz betrug dabei 3 Hz bei einem Argon-Fluss von 4 l/min und einer zusätzlichen Verdünnung mit 6 l/min Druckluft. Abbildung 3 - 2 zeigt die Größenverteilung des Aerosols bei den unterschiedlichen Betriebspunkten, gemessen mit einem Differential Mobility Particle Sizer (DMPS).

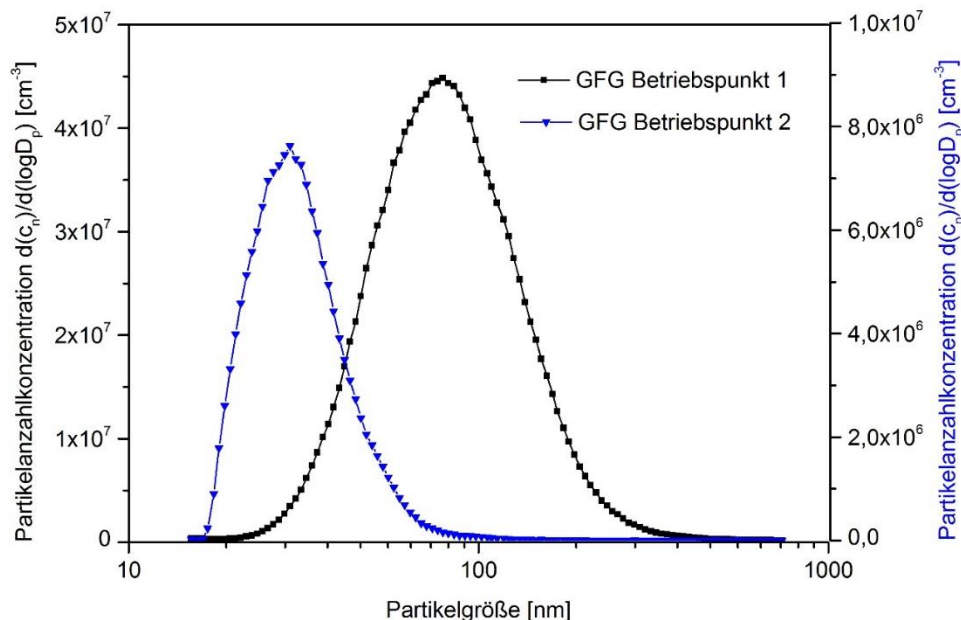


Abbildung 3 - 2: Größenverteilung der Rußpartikel aus dem Funkengenerator für die beiden unterschiedlichen Betriebspunkte, gemessen mit einem DMPS.

3.1.2 Propan-Brenner (CAST)

Im Zuge der CPC-Charakterisierung wurde als weitere Kohlenstoffaerosolquelle ein Mini-CAST (Combustion Aerosol Standard) der Firma Jing verwendet. Im Inneren dieses Aerosolgenerators wird in einem Brennraum ein Propan-/Luftgemisch verbrannt, wobei die so entstehende Flamme mit einem orthogonalen Stickstoffstrom gequenchet wird. Dadurch wird die weitere Verbrennung gestoppt und es kommt zu einer vermehrten Rußbildung. Der so gebildete Ruß wird mit dem Stickstoffstrom und einer optionalen (Luft-)Nachverdünnung aus der Brennkammer transportiert. Die Flamme reagiert sehr empfindlich auf kleinste Veränderungen der Gasflüsse und Drücke, weshalb eine sehr präzise Gasregelung für einen konstanten Betrieb erforderlich ist.^[224, 225] Bei dem hier verwendeten Gerät wurden die

Gasflüsse manuell mittels Präzisionsnadelventilen und Rotametern an der Vorderseite des Gerätes eingestellt. Ein schematischer Aufbau der Brennkammer eines CAST ist in Abbildung 3 - 3 dargestellt.

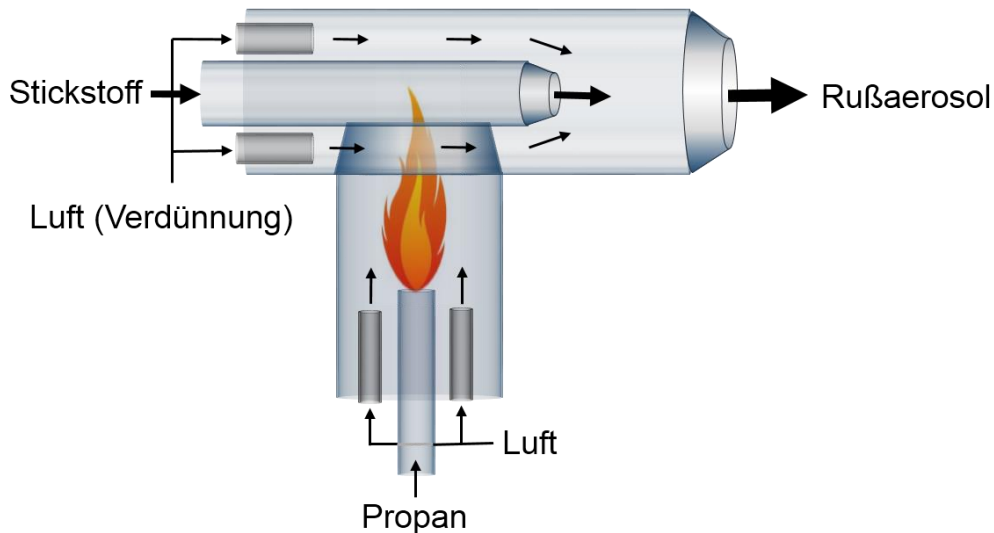


Abbildung 3 - 3: Schematischer Aufbau der Brennkammer im CAST.

Je nach Propan/Luft-Verhältnis und Quenchgasstrom lässt sich die vom Mini-CAST erzeugte mittlere Partikelgrößenverteilung zwischen 30 nm – 200 nm verschieben.^[225] Mit der Gaseinstellung bzw. dem Propan-zu-Luft-Verhältnis verändert sich auch der Anteil von elementarem zu organischem Kohlenstoff, da sich die Verbrennungsparameter ändern. Das produzierte Aerosol besteht dementsprechend aus einem Rußkern, der mit unterschiedlichen Schichten von flüchtigen organischen Substanzen bedeckt ist.^[226] In dieser Arbeit wurden die Flüsse (Propan, Luft und N₂) so eingestellt, dass ein Rußaerosol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 30 nm erzeugt wurde. Zur Probenahme wurde mittels einer Hakensonde ein Teilstrom aus dem Aerosolauslass entnommen.

3.1.3 Verdampfung und Re-Kondensation

Neben Rußaerosolen wurden noch verschiedene weitere Modellaerosole erzeugt. Diese wurden mittels Verflüchtigung und Kondensation in einem Rohrofen der Firma Heraeus hergestellt. Bei dieser Herstellungsmethode wird das Ausgangsmaterial (Salze, Metalle, etc.) aus einem Reservoir in einem beheizten Rohr verdampft. Das Rohr wird von einem Inertgasstrom durchströmt und transportiert das gasförmige Material weiter in den ungeheizten Bereich, wo durch Abkühlen (optional mit Kühlung oder Nachverdünnung) eine Übersättigung erzeugt wird. Dadurch wird die Kondensation initiiert. Ist die Übersättigung hoch genug, kommt es neben der Kondensation an der Gefäßwand zur homogenen Nukleation.^[227-230] Hierbei bilden sich aus dem gasförmigen Ausgangsmaterial zuerst kleine

Nukleationskeime, welche dann durch Kondensation weiter anwachsen. Somit entstehen fast ausschließlich sphärische Partikel.^[231] Die Größe der Partikel ist dabei abhängig von der eingestellten Übersättigung, dem Temperaturgradienten, und der Verweilzeit in der Übersättigung (z.B. Kühler).^[232] Der hierfür in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in Abbildung 3 - 4 schematisch dargestellt.

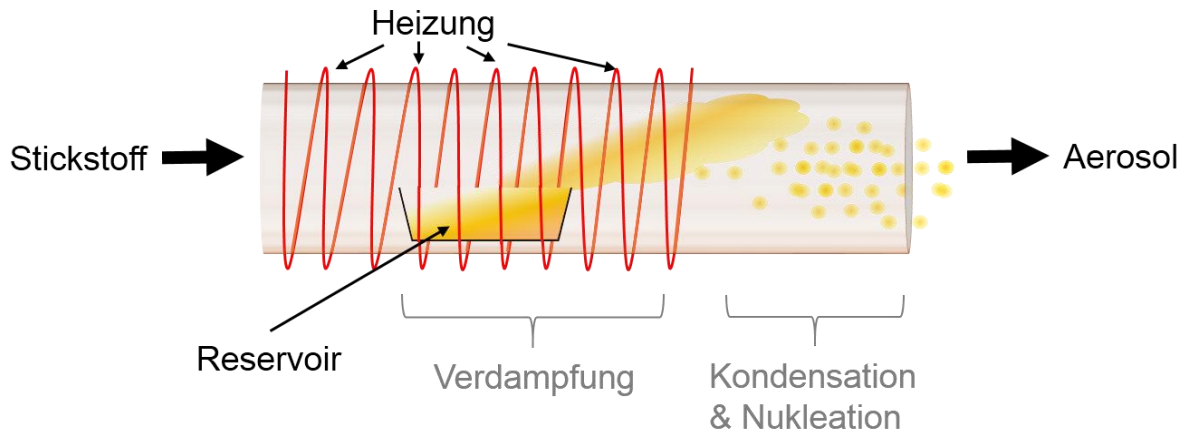


Abbildung 3 - 4: Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus zur Aerosolerzeugung mittels Verdampfung und Kondensation.

Es wurden NaCl-, Tetrakontan-, und Schwefelsäureaerosole generiert. Da jede dieser Substanzen einen unterschiedlichen Dampfdruck besitzt, war es erforderlich die einzelnen Parameter, wie Gasflüsse, Ofentemperatur und Kühler Temperatur entsprechend abzustimmen. Die zur Aerosolerzeugung nötige Temperatur liegt je nach Dampfdruck meist in der Nähe des Siedepunktes der Substanz. Als Ausnahme ist hier Schwefelsäure zu nennen, welche aufgrund ihrer hohen Hygroskopizität zusammen mit Wassermolekülen sehr schnell Nukleationskeime bildet und deshalb schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zur homogenen Nukleation tendiert.

Die entsprechenden Parameter für die in dieser Arbeit mittels Kondensation erzeugten Aerosole sowie die resultierenden Aerosolcharakteristika sind in Tabelle 3 - 1 zusammengefasst.

Tabelle 3 - 1: Verwendete Einstellungen und Aerosolcharakteristika für die mittels Kondensation erzeugten Aerosole.

| Substanz | Verdampfungs- temperatur | Trägergas- fluss | Mittlere d_p | Anzahlkonzentration |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------|-----------------------------------------|
| H ₂ SO ₄ | 70 °C | 1,5 l/min | 25 nm | 2x10 ⁶ [# /cm ³] |
| NaCl | 630 °C | 4,5 l/min | 18 nm | 1x10 ⁷ [# /cm ³] |
| C ₄₀ H ₈₂ | 230 °C | 2,5 l/min | 50 nm | 5x10 ⁶ [# /cm ³] |

3.2 Aerosol-/Gasmanagement und Konditionierung

Die Modellierung von Dieselabgas umfasst nicht nur die Produktion von Ruß mit ähnlicher Struktur und Partikelgröße, sondern auch die Erzeugung von Ruß mit an der Oberfläche adsorbierten organischen Verbindungen. Auch die Konditionierung und Manipulation der Gasphase vor den Messungen ist ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Nachfolgend sind die Verfahren zur Beschichtung sowie weitere verwendete Aerosolkonditionierungen beschrieben.

3.2.1 Beschichtung von Aerosolpartikeln

Zur Untersuchung der Bildung von NPAHs wurde GFG-Ruß mit einer Submonolage Benzo[*a*]pyren beschichtet.

Hierfür wurde das polydisperse GFG-Aerosol mit einem Fluss von 4 l/min durch einen beheizbaren Ringspaltmischer (25 °C – 200 °C) geleitet. An diesen war ein Beschichterkolben, welcher mit 500 mg Benzo[*a*]pyren gefüllt war, angeschlossen. Der Kolben wurde durch ein Haake-Ölbad auf 80 °C temperiert und von einem 1-l/min-Stickstoffstrom durchströmt. Dieser transportierte die PAHs aus der Dampfphase in den Aerosolstrom, wo diese dann auf die Partikel kondensierten bzw. darauf adsorbierten (s. Abbildung 3 - 5).

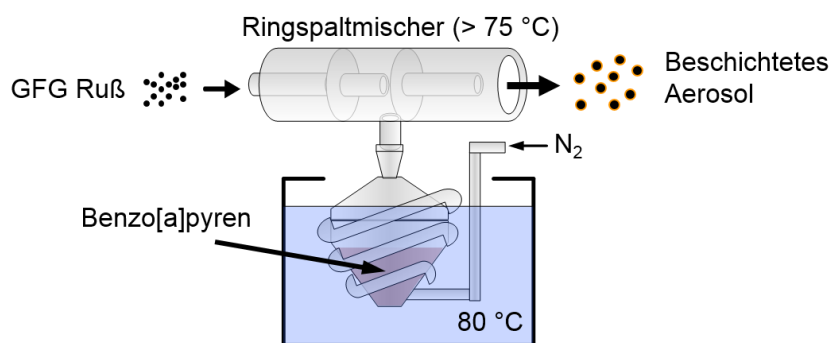


Abbildung 3 - 5: Prinzip des PAH-Beschichter-Systems (Schema).

Das entstehende Aerosol ist dabei polydispers, wobei die Schichtdicke von Partikel zu Partikel variieren kann. Dieses so generierte Modell-Aerosol wurde zur Untersuchung der NPAH-Bildung verwendet.

Für die Charakterisierung der Partikelzähler mussten die Modellpartikel über eine definierte Größe (monodispers) sowie eine definierte Beschichtung verfügen. Um eine solche genau definierte Beschichtung zu erhalten, musste zusätzlich die Zeit, die zur Kondensation zur Verfügung steht, definiert werden. Hierbei konnte die zeitliche Begrenzung entweder durch Einfügen einer Kondensationsstrecke (Kühler) oder durch eine terminale Verdünnung erreicht werden.^[229]

Für die definierte Beschichtung wird monodisperses GFG-Aerosol durch einen beheizten ($T_{\text{Ringspaltmischer}} > T_{\text{Reservoir}}$) Ringspaltmischer geleitet und mit gasförmigem n-Hexadekan gemischt, welches kontinuierlich mit einem 1 l/min N_2 Strom aus dem temperierten Reservoir in den Aerosolstrom transportiert wird. Das Dampf/Aerosolgemisch wird anschließend durch einen Kühler (0 °C) geleitet, welcher (über die Verweilzeit) die Kondensationszeit definiert (vgl. Abbildung 3 - 6). Durch die Variation der Temperatur des Reservoirs ($50\text{ °C} - 100\text{ °C}$) kann die Menge an dampfförmigem n-Hexadekan und damit die die Schichtdicke auf den Partikeln variiert werden.^[233, 234]

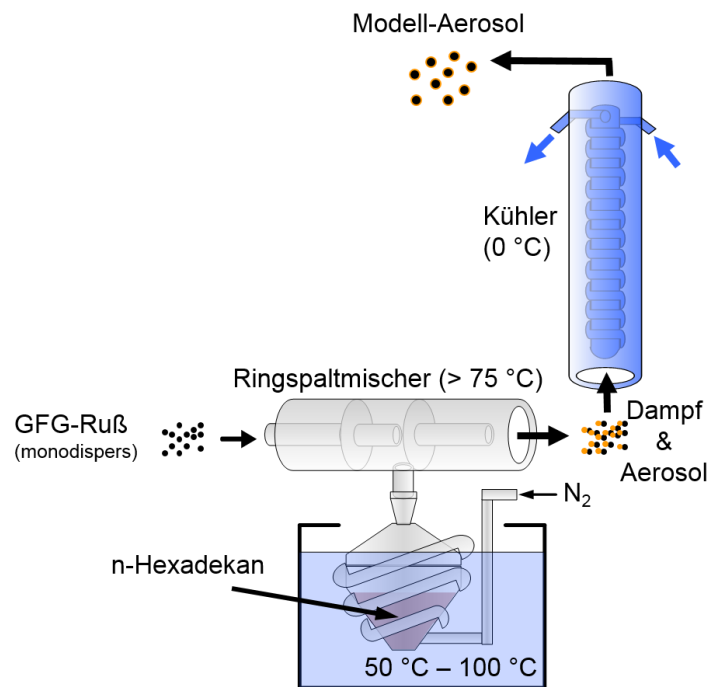


Abbildung 3 - 6: Schematischer Aufbau der Beschichtung von GFG Ruß mit n-Hexadekan.

Das resultierende Aerosol ist monodispers und besteht aus einem Rußkern, welcher mit einer definierten Schicht n-Hexadekan umgeben ist.

3.2.2 Verdünnung

Bei Verdünnung von Aerosolen muss unterschieden werden, ob ausschließlich die Partikelanzahl verringert oder ob das gesamte Aerosol/Gasgemisch (z.B. mit Druckluft) aktiv verdünnt wird.

Ersteres kann mittels einer Verdünnungsbrücke (engl. Dilution Bridge) erreicht werden. Dazu wird das Aerosol in zwei Flüsse aufgeteilt, wobei ein Volumenstrom über einen hocheffizienten Partikelfilter (HEPA-Filter) geleitet wird. Anschließend werden die Flüsse wieder vereinigt. Über eine Regelung des Verhältnisses der Volumenströme kann so ein definierter Teil der Partikelanzahl mit dem HEPA-Filter entfernt werden, ohne die

Gaszusammensetzung oder den Gesamtfluss zu ändern. Die hier verwendete Verdünnungsbrücke bestand aus zwei Tygon®-Schläuchen, welche an beiden Enden mit Y-Stücken verbunden waren, wobei ein Schlauch einen HEPA-Filter enthielt. Die Regelung der Flüsse erfolgte über eine Schlauchklemme.

Für die aktive Verdünnung wurde in dieser Arbeit, neben der direkten Verdünnung mittels Gaszugabe über ein T-Stück, ein Jetverdünner (VKL) der Firma Palas verwendet. Dieser erzeugt durch einen Druckluftstrom über eine Düse einen Unterdruck, welcher das Aerosol aktiv ansaugt (Venturi-Prinzip). Beim Durchtritt durch die Düse mischt sich das Aerosol mit der Druckluft. Aus diesem Strom kann das verdünnte Abgas entnommen werden. Die Verdünnungsrate ist hierbei fest über die Geometrie der Düse definiert. Tabelle 3 - 2 fasst die Parameter der verwendeten Jet-Verdünnungsstufen zusammen. Durch Messung der Verdünnung von NO₂ wurde eine Abweichung der Verdünnungsverhältnisse von der Herstellerangabe festgestellt. Dies kann auf eine leichte Veränderung der Düsengeometrie während der Reinigungen im mehrjährigen Gebrauch zurückgeführt werden.

Tabelle 3 - 2: Parameter der verwendeten Verdünnungsstufen.

| Name | Nominelle Verdünnung | Gemessene Verdünnung |
|------|----------------------|----------------------|
| VKL1 | 1:10 | 1:11 |
| VKL2 | 1:10 | 1:17 |
| VKL3 | 1:10 | 1:9 |

3.2.3 Differentieller Mobilitäts-Analysator (DMA)

Um aus einem polydispersen Aerosol ein monodisperses Aerosol zu erzeugen, wird ein differentieller Mobilitäts-Analysator (DMA) verwendet. Dieser kann die Partikel ähnlich wie in einem Massenspektrometer, aufgrund ihres Ladungs-zu-Masse-Verhältnisses separieren.

Da Aerosolpartikel herstellungsbedingt häufig undefiniert geladen sind, muss diese Ladung vor dem Eintritt in den DMA vereinheitlicht werden. Hierzu wird gängiger Weise ein ⁸⁵Kr-Aerosolneutralisator verwendet. Dieser Neutralisator („bipolar charger“) besteht im Wesentlichen aus einer in einer Metallröhre angebrachten, mit ⁸⁵Kr-Gas gefüllten, verschweißten Metallphiole. Die durch den hochenergetischen β-Zerfall des radioaktiven ⁸⁵Kr (370 MBq) ausgesandte Strahlung durchdringt die dünne Metallwand und ionisiert umliegende Gasmoleküle. Hierdurch bilden sich große Mengen positiv wie negativ geladener Ionen. Durch die Zusammenstöße der durchgeleiteten Aerosolpartikel mit den geladenen Gasmolekülen kommt es zum Ladungsausgleich und je nach Partikelgröße zur Einstellung eines konstanten Ladungs-Gleichgewichtes nach der Boltzmann-Verteilung.^[235]

Das so „neutralisierte“ Aerosol gelangt anschließend weiter in den DMA. Dieser besteht aus einer Stabelektrode, welche gegen das zylindrische Gehäuse geerdet ist. Der schematische Aufbau des hier verwendeten DMA ist in Abbildung 3 - 7 abgebildet.

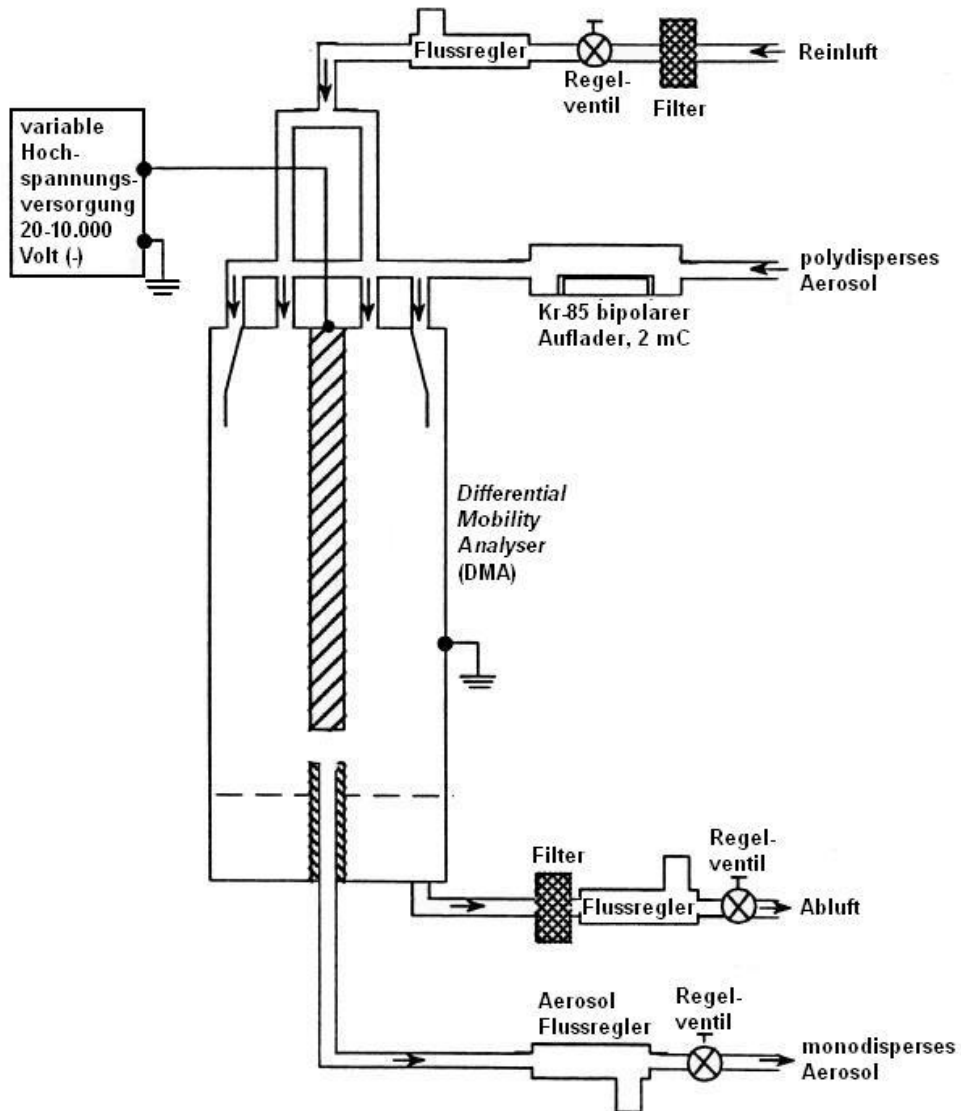


Abbildung 3 - 7: Schematischer Aufbau des elektrostatischen Klassifizierers TSI 3071.^[236]

Die innere Elektrode wird von einem konstanten Hüllluftstrom umspült. Das Aerosol wird an der Außenseite des Zylinders eingeleitet und zum Auslass an der Unterseite befördert.^[237] Sind die Flussbedingungen von Hüllstrom und Aerosol im richtigen Verhältnis (typischer Wert: 10:1) ergibt sich ein laminares Strömungsprofil. Liegt eine Hochspannung an der Elektrode an, bildet sich ein elektrisches Feld zwischen Zylinderwand und Elektrode aus. Je nach Polarität der Elektrode (meist negativ) werden nun Partikel mit der entgegengesetzten Ladung von der Elektrode angezogen. Durch die gleichzeitige Abwärtsbewegung des Hüll- und Aerosolstroms ergibt sich eine orthogonale Auftrennung nach dem Masse-zu-Ladungs-

Verhältnis. Am unteren Ende der Stabelektrode befindet sich ein schmaler Ringspalt, welchen nur Partikel, mit der über die Hochspannung selektierten Mobilität, passieren können.^[236] Für sphärische Partikel folgt diese Selektion der Gleichung 3-1^[237]:

$$Z = \frac{neC}{3\pi\mu d_p} \quad (3-1)$$

Wobei n der Anzahl an Ladungen pro Partikel, e der Elementarladung, C dem Cunningham-Slip-Korrekturfaktor, μ der Gasviskosität und d_p dem Partikeldurchmesser entspricht. Die elektrische Mobilität Z ist demnach abhängig von den Gas-Eigenschaften, der Ladung und der Geometrie der Partikel. Partikel im DMA werden dementsprechend nicht rein aufgrund ihrer Masse, sondern genauer betrachtet, bezüglich ihrer elektrischen Mobilität getrennt.^[235, 237, 238] Partikel mit derselben elektrischen Mobilität (z.B. doppelt geladenen Partikel) können somit nicht separiert werden.^[235]

Der in dieser Arbeit verwendete elektrostatische Klassifizierer der Firma TSI wurde mit einem Hüllgasstrom von 20 l/min und einem Aerosolfluss von 2-5 l/min betrieben.

3.3 Aerosolmesstechnik

Neben der Erzeugung ist die exakte Charakterisierung der Anzahl, sowie der Größe der Partikel eine wichtige Voraussetzung für diese Arbeit. Nachfolgend sind die hierfür verwendeten „Online“-Messverfahren beschrieben.

3.3.1 Kondensationskernzähler (CPC)

Die Anzahlkonzentration von Partikeln ist eine wichtige Kenngröße bei der Beschreibung eines Aerosols. Sie wird gängiger Weise mit einem Kondensationskernzähler (CPC) bestimmt. Hierbei erfolgt die Detektion über die Streuung eines Laserstrahls an den zu messenden Partikeln. Diese werden vor der Detektion im Gerät über Aufkondensation einer Arbeitsflüssigkeit (n-Butanol oder Wasser) in den μm -Bereich vergrößert. Genauere Details des Verfahrens sowie der theoretische Hintergrund sind in Kapitel 2.6 beschrieben.

Entscheidend für das Ansprechverhalten ist, wie in Abschnitt 2.6.2 beschrieben, die chemische Zusammensetzung des zu messenden Aerosols im Vergleich zum verwendeten Kalibrier aerosol.

Die wichtigsten Daten zur Kalibrierung und zu den möglichen Messbereichen der in dieser Arbeit verwendeten CPCs sind nachfolgend in Tabelle 3 - 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 - 3: Eigenschaften und Spezifikationen der verwendeten Kondensationskernzähler.

| Hersteller/Modell | Einzelzählmodus [#/cm ³] | Photometrischer- Modus [# /cm ³] | Cut-Off [nm] | Kalibriert mit |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|------------------------|
| TSI 3020 | 0.1-1x10 ⁴ | 1x10 ⁴ -1x10 ⁷ | 10 | Kochsalz |
| TSI 3025 | 0.1-1x10 ⁴ | 1x10 ⁴ -1x10 ⁷ | 3 | Kochsalz |
| TSI 3775 | 0.1-5x10 ⁴ | 1x10 ⁴ -1x10 ⁷ | 4 | Saccharose |
| TSI 3025a | 0.1-1x10 ⁴ | - | 3 | Kochsalz |
| TSI 3790 | 0.1-1x10 ⁴ | - | 23 | Poly- α -Olefin |
| Grimm 5.431 | 0.1-2x10 ⁴ | - | 23 | CAST |
| Airmodus A23 | 0.1-2x10 ⁴ | - | 23 | Silber |

3.3.2 Aerosolelektrometer

Neben den Kondensationskernzählern können Partikel auch mittels eines Faraday-Cup-Aerosolelektrometers (AEM) gezählt werden.

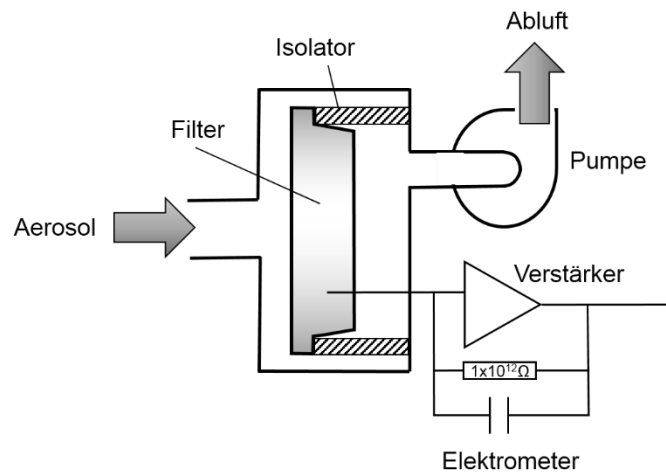


Abbildung 3 - 8: Funktionsprinzip eines Faraday-Cup-Aerosolelektrometers (AEM).

Ein AEM misst den von geladenen Partikeln induzierten Strom. Voraussetzung dafür ist eine unipolare, einfache (bzw. bekannte) Ladung der Partikel. Der generelle Aufbau eines Faraday-Cup-Aerosolelektrometers ist in Abbildung 3 - 8 dargestellt.

Das Aerosol wird zur Messung durch einen isolierten Absolutfilter gesaugt. Die Ladungen werden mit den Partikeln auf dem Filter abgeschieden und erzeugen so ein Potential, welches über einen hochohmigen Widerstand (als Verstärker) ausgeglichen wird. Ein Elektrometer misst den Stromfluss, welcher bei unipolar einfach geladenen Partikeln direkt mit der Partikelanzahl nach Gleichung 3-2 korreliert ist^[239]:

$$c = \frac{U}{e_0 \cdot V_e \cdot R} \quad (3-2)$$

Wobei c die Partikelanzahl pro Kubikzentimeter, U die angezeigte Spannung in Volt, e_0 die Elementarladung, V_e die Flussrate durch den Filter in Milliliter pro Sekunde und R den eingebauten Widerstand in Ohm darstellen.

Ein Aerosolelektrometer ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Aerosols, wobei die maximal detektierbare Partikelanzahlkonzentration aufgrund des elektronischen Rauschens im Bereich von 40 \#/cm^3 liegt.^[237, 239] Das hier verwendete AEM ist ein Eigenbau des IWC und wurde mit einem konstanten Fluss (kritische Düse) von 3 l/min betrieben.

3.3.3 „Scanning Mobility Particle Sizer“ (SMPS)

Um eine Größenverteilung eines Aerosols zu bestimmen kann ein DMA mit einem CPC oder einem Elektrometer kombiniert werden. Diese Kombination wird auch als „Scanning Mobility Particle Sizer“ (SMPS) bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird die Spannung im DMA kontinuierlich durchgestimmt und mittels CPC bzw. AEM die entsprechende Partikelanzahl

bei der jeweiligen selektierten Größe bestimmt. Als Ergebnis erhält man die Größenverteilung des jeweiligen Aerosols.^[236, 237]

Das hier verwendete SMPS bestand aus einem elektrostatischen Klassifizierer (TSI 3071), welcher mit einem Schleierluft-zu-Aerosol-Verhältnis von 3 l/min zu 0,3 l/min betrieben wurde und einem Kondensationskernzähler (TSI 3025a). Mit diesem System kann nominal eine Partikelgrößenverteilung von 13 nm - 750 nm aufgenommen werden.

3.3.4 Diffusionsbatterie

Alternativ zum SMPS kann für Partikel < 100 nm die Partikelgrößenverteilung exakter mittels einer Diffusionsbatterie bestimmt werden. Das Prinzip der Diffusionsbatterie beruht auf der größenabhängigen, diffusionsbedingten Abscheidung von Partikeln.^[240, 241]

Diffusion ist allgemein nicht nur von der Temperatur und dem Umgebungsdruck, sondern auch von der Größe des diffundierenden Moleküls/Partikels abhängig. Kleine Partikel besitzen einen wesentlich größeren Diffusionskoeffizienten als Große. Aus diesem Grund stoßen diese auch statistisch häufiger mit umgebenden Oberflächen. Zusätzlich sind die Haftkräfte zwischen Partikeln und Oberflächen sehr groß, wodurch Nanopartikel, welche mit einer Oberfläche stoßen, irreversibel an dieser abgeschieden werden. Je nach Mobilität werden deshalb kleinere Partikel beim Durchtritt durch ein Rohr oder Sieb schneller abgeschieden als große. Diese Größenselektion kann in Abhängigkeit der verfügbaren Oberfläche in Form der Penetration gemessen werden.^[242, 243] Hierbei gilt folgender Zusammenhang:

$$D = B \cdot k \cdot T \quad (3-3)$$

Mit dem Diffusionskoeffizienten D, der Boltzmannkonstante k, der mechanischen Mobilität der Partikel B und der absoluten Temperatur lässt sich (für ungeladene sphärische Partikel) ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und mechanischer Mobilität der Partikel herstellen. Die mechanische Mobilität wiederum ist direkt mit dem Partikeldurchmesser d_p korreliert:

$$B = \frac{C}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p} \quad (3-4)$$

wobei C dem Cunningham-Slip-Korrekturfaktor und η der dynamischen Gasviskosität entspricht.^[243]

Eine Diffusionsbatterie nutzt diese Abhängigkeit, indem das zu messende Aerosol durch eine ansteigende Anzahl an Messstufen mit unterschiedlich großer Oberfläche (z.B. Rohre, Platten oder Siebe) geleitet und die Penetration durch diese gemessen wird.

Die in dieser Arbeit verwendete Diffusionsbatterie (TSI Modell 3040) besteht aus einem 10-stufigen Aufbau mit einer ansteigenden Anzahl an Edelstahlsieben (je 635 mesh) in jeder Stufe (vgl. Abbildung 3 - 9). Über ein rotierendes Magnetventil (TSI Modell 3042) wird das Aerosol über Stufe 0 (kein Sieb) bis Stufe 10 (55 Siebe) zu einem Kondensationskernzähler (oder AEM) geleitet und so der Abfall der Penetration pro Stufe gemessen. Trägt man nun die Penetration halblogarithmisch gegen die Anzahl der Siebe auf, so erhält man die Penetrationskurve, welche charakteristisch für die vorliegende Partikelgrößenverteilung ist. Ist das gemessene Aerosol monodispers, ergibt sich ein linearer Abfall der Penetration, wobei die Steigung mit der Partikelgröße korreliert ist.^[242, 244]

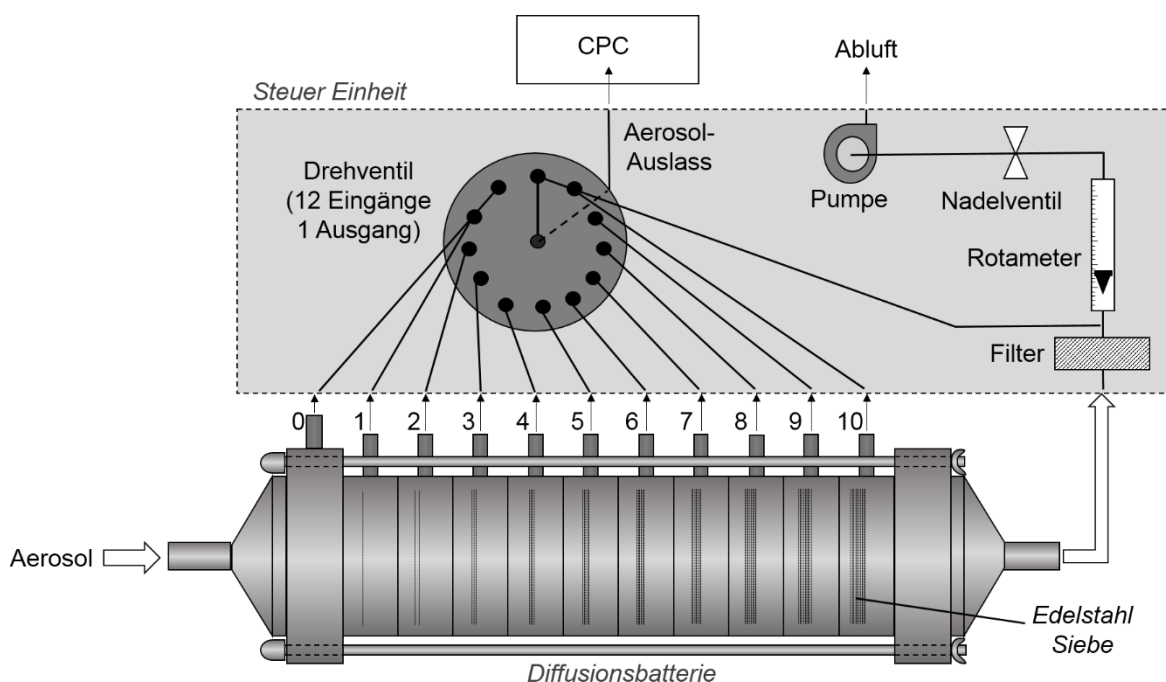


Abbildung 3 - 9: Schematischer Aufbau einer Diffusionsbatterie mit Drehventil.

Ist das gemessene Aerosol polydispers, gestaltet sich die Auswertung unweit schwieriger. Erste Verfahren basierten darauf, die Penetrationskurve über eine Geradenschar anzunähern und mit den Kalibriergeraden zu vergleichen. Dieses Prinzip weiterführend werden Algorithmen zur Auswertung von Penetrationskurven polydisperser Aerosole in der Literatur beschrieben.^[242, 245, 246]

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Größenbestimmung monodisperser Aerosole im Größenbereich von 7 nm - 60 nm, weshalb die Auswertung mittels linearer Interpolation und mathematischem Vergleich mit den Kalibrierkurven durchgeführt wurde.

3.4 Simulation eines passiv regenerierten Dieselpartikelfilters

Die Komplexität von Dieselabgas sowie verschiedene unkontrollierbare Einflüsse der motorischen Verbrennung verhindern eine differenzierte Untersuchung der NPAH-Bildung in Dieselpartikelfiltern an realem Abgas. Aus diesem Grund wurde die NO₂-basierte Regeneration eines DPFs im Labor simuliert. Das dazu verwendete System und die kritischen Komponenten werden im Folgenden erläutert.

3.4.1 Aufbau des Simulationssystem

Wie unter 3.2.1 beschrieben, wird zuerst ein mit Benzo[a]pyren beschichtetes GFG-Aerosol generiert. Der GFG wurde dabei mit einer Entladungsfrequenz von 300 Hz und einem Argonfluss von 4 l/min betrieben. Die Ölbadtemperatur betrug 25 °C – 90 °C und die Temperatur des Ringspaltmischers > 100 °C.

Das beschichtete Aerosol passiert anschließend zwei weitere beheizte (25 °C – 250 °C) Ringspaltmischer, wobei im ersten Luft zur Verdünnung und im zweiten ein NO₂-Gasgemisch (1000 ppm NO₂ in Stickstoff) zugegeben werden kann. Nach dem Beschichter beträgt der Volumenstrom 5 l/min (4 l/min Ar aus dem GFG, 1 l/min N₂ aus der Beschichtung). Die im zweiten Ringspaltmischer zugegebene (trockene) Verdünnungsluft (≤ 5 l/min) kann bei Bedarf mit Wasserdampf gesättigt werden, um die relative Luftfeuchte im System zu variieren. Je nach eingestellter Verdünnung kann über die Zugabe des NO₂-Gasgemisches (0,2 l/min – 2,0 l/min) eine Gesamtkonzentration von 10 – 200 ppm NO₂ eingestellt werden. Das Modellaerosol besteht also aus Argon, Stickstoff, Sauerstoff und 10 – 200 ppm NO₂ sowie GFG-Rußpartikeln, welche eine Submonolagen-Beschichtung Benzo[a]pyren tragen. Die Gastemperatur im gesamten System kann über die integrierte Heizung auf bis zu 250 °C angehoben werden.

Das Dieselabgas-Modellaerosol wird anschließend in eine beheizte (25 °C – 300 °C) DPF-Struktur geleitet, wo ein Teil des Rußes (ca. 75 %) abgeschieden wird. Die verwendete metallische DPF-Struktur ist kommerziell erhältlich (Oberland Mangold GmbH, Eschenlohe, Deutschland) und ist werksseitig mittels „Washcoating“ beschichtet, um die Oberfläche zu vergrößern und somit eine höhere Abscheiderate zu erzielen. Der Durchmesser des miniaturisierten DPF beträgt 30 mm bei einer Gesamtlänge von 250 mm. Die Struktur kann mittels Schraubkappen verschlossen und dadurch nasschemisch extrahiert werden.

Zur Probenahme nach dem DPF passiert das Aerosol einen auf 25 °C – 200 °C beheizten NO₂-Abscheider (s. Abschnitt 3.4.2), welcher überschüssiges NO₂ entfernt, um Artefakte bei der Probenahme zu vermeiden. Die Heizung ist hierbei nötig, um eventuell vom DPF emittierte schwerflüchtige NPAHs in der Gasphase zu halten und im direkt

nachgeschalteten NPAH-Gasphasenabscheider sammeln und quantifizieren zu können. Die partikelgebundenen NPAHs/PAHs werden anschließend in einem Filterhalter auf Quarzfaserfiltern gesammelt. Abbildung 3 - 10 zeigt schematisch den kompletten Aufbau des Simulationssystems inklusive Probenahme.

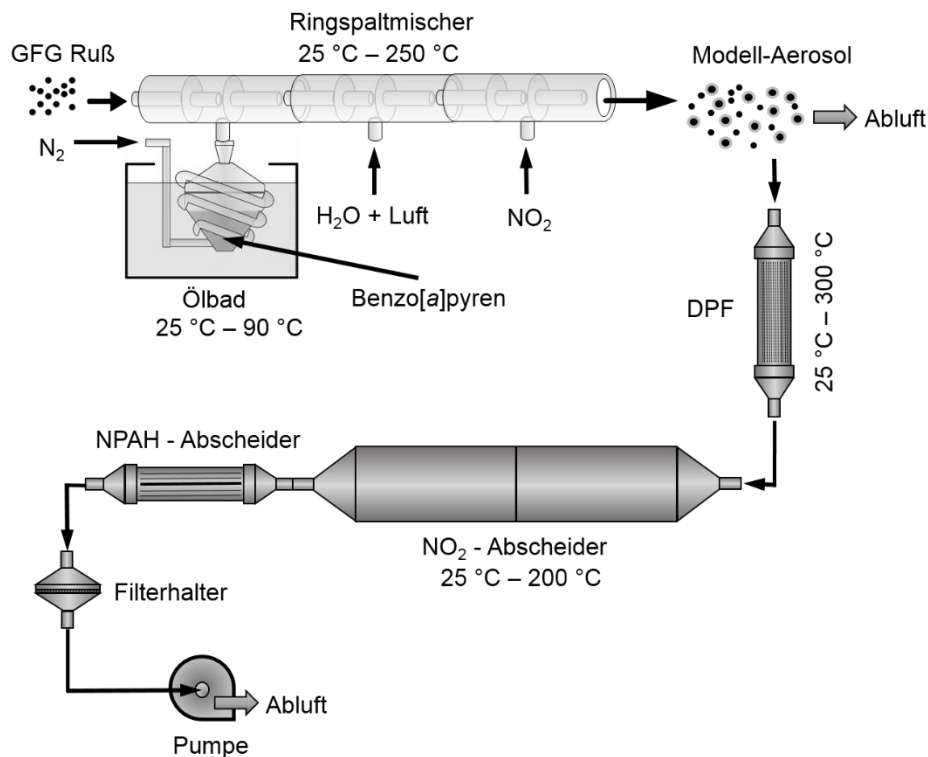


Abbildung 3 - 10: Schematischer Aufbau des Abgas-Simulationssystems mit anschließender Probenahme.

3.4.2 NO₂-Abscheider

Essentielle Voraussetzung für eine Quantifizierung der im DPF gebildeten NPAHs ist die Entfernung des überschüssigen NO₂ vor der Probenahme. Hierzu wurde neben einem beheizbaren 11-Kanal-Abscheider (Denuder) eine neuartige temperaturbeständige NO₂-selektive Beschichtung entwickelt und charakterisiert.^[159]

Aufbau

Der Denuder besteht aus 11 konzentrisch um einen inneren Glasstab angeordneten, sandgestrahlten Glasrohren. Die Spaltweite zwischen den Rohren beträgt $1,4 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ und deren Länge 300 mm. Somit ergeben sich 11 Kanäle mit einer Gesamtfläche von $1,3 \text{ m}^2$ durch welche das Aerosol strömt. Der Glaskörper ist mit einer 3,0 m langen Heizschnur umwickelt (370 W), welche über ein eingebautes Thermoelement (Typ K) geregelt wird. Um die elektrischen Komponenten bei der Beschichtung und Reinigung vor Feuchtigkeit und Chemikalien zu schützen, ist der Glaskörper mitsamt Heizung in ein PTFE-Gehäuse

eingebaut (vgl. Abbildung 3 - 11). Dieses besitzt, neben einer 25 mm langen Einlasssektion zur Laminarisierung des Gasstroms, einen modularen Aufbau, welcher es ermöglicht, mehrere Einheiten direkt miteinander zu verbinden.

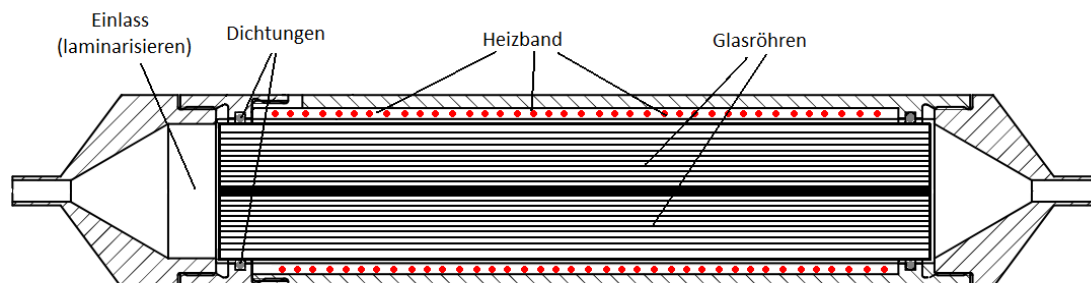


Abbildung 3 - 11: Längsschnitt durch den 11-Kanal-NO₂-Abscheider.

Synthese der Beschichtungssubstanz [BMIm⁺][I⁻]

Zu einer Lösung von 50 ml 1-Methyl-Imidazol (630 mmol, 1 eq.) in Dichlormethan (300 ml) werden langsam 78,9 ml (693 mmol, 1,1 eq.) 1-Iodbutan unter Rühren zugegeben. Die farblose Lösung wird anschließend 14 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum unter schwacher Hitze entfernt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 164,8 g (619,1 mmol, 98 %) Butyl-Methyl-Imidazoliumiodid [BMIm⁺][I⁻] als weiße, viskose Flüssigkeit. (Lagerung bei 4 °C – 8 °C im Dunkeln) Elementaranalyse: N 11,62 %; C 36,57 %; H 5,53 %.

[BMIm⁺][I⁻] Beschichtung

100 g [BMIm⁺][I⁻] werden in 250 ml Methanol suspendiert. Der Denuder wird einseitig mit einer Kappe verschlossen und mit der weißen Suspension gefüllt (~200 ml). Danach wird der Denuder entleert, geöffnet und die Beschichtung unter leichtem Drehen im Stickstoffstrom getrocknet. Diese Prozedur wird dreimal wiederholt, um eine homogene Beschichtung zu gewährleisten.

Kaliumiodid Beschichtung

Die KI-Beschichtungslösung besteht aus 10 % (m/m) Kaliumiodid in Methanol mit 25 % (m/m) Polyethylenglykol 400. Die Applikation erfolgt analog zu der von [BMIm⁺][I⁻], durch einseitiges Verschließen, Füllen, Leeren und Trocknen des Denuders. Auch diese Prozedur wird dreimal wiederholt.

Charakterisierung der Beschichtungen

Für die Überprüfung der Denuder-Kapazität und -Effizienz wurde über Mischung eines Referenzgases (1000 ppm NO₂ in N₂) mit einem 10 l/min Stickstoffstrom, in diesem eine

NO₂-Konzentration von 50 ppm erzeugt. Das Ende eines frisch beschichteten Denuders wurde über zwei T-Stücke mit dem NO₂-Chemilumineszenzdetektor (CLD 700 AL), dem photoakustischen NO₂-Sensor (s. Abschnitt 3.7.5) und einer Pumpe verbunden. Der Fluss durch den Denuder wurde über ein Nadelventil vor der Pumpe auf 5,0 l/min eingestellt und ein Blindwert der NO₂-Konzentration bestimmt. Anschließend wurde der Denuder über ein T-Stück mit dem überströmenden NO₂-Testgasstrom verbunden und die Messung gestartet. Nach Abfall der Abscheideeffizienz unter 90 % bzw. einer gemessenen NO₂-Konzentration > 5 ppm wurde die Messung gestoppt. Jede Messreihe wurde dreifach wiederholt. Vor der Messung wurde die Konzentration an NO₂ und die Kalibration der Geräte zusätzlich nasschemisch über die Saltzman-Methode^[247] (s. Kapitel 3.7.2) überprüft.

3.4.3 NPAH/PAH-Denuder

Gasförmige NPAHs und PAHs, die den NO₂-Denuder passieren, wurden mithilfe eines NPAH-Denuders gesammelt.^[147, 248] Dieser besteht aus einem kommerziell erhältlichen 4-Kanal-Denuder (URG corp., Carboro, USA), welcher mit XAD-4-Resin beschichtet ist. Zur Beschichtung wurden 5 g XAD-4-Resin in einer Kugelmühle gemahlen, bis eine Korngröße von ca. 1 µm erreicht war. Das so erhaltene Pulver wurde in 50 ml n-Pentan suspendiert und in den einseitig verschlossenen Denuder gefüllt und dieser anschließend entleert und getrocknet. Nach dreimaligem Wiederholen der Prozedur ist eine weiße Beschichtung deutlich zu erkennen und der Denuder gebrauchsfertig.

3.4.4 Filterbasierte Probenahme

Alle Partikelproben wurden mithilfe von thermisch vorbehandelten, bindemittelfreien Quarzfaserfiltern (Advantec, Japan) gesammelt.

Die Quarzfaserfilter werden vor der Verwendung für 10 h bei 500 °C ausgeheizt und anschließend mindestens 24 h im Exsikkator über Kieselgel getrocknet. Anschließend werden die Filter gewogen und bis zur Verwendung weiter im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Probenahme werden die Filter in einen Filterhalter aus Edelstahl eingespannt, welcher ein Edelstahlnetz als Stützmaterial beinhaltet. Mittels einer Pumpe wird die Probe mit einem Fluss von 5 l/min durch den Filter gesaugt, wobei der Fluss mit Hilfe einer kritischen Düse konstant gehalten wird.

Nach der Probenahme werden die Proben erneut im Exsikkator getrocknet und anschließend gewogen.

3.5 Messung des Ansprechverhaltens von Kondensationskernzählern

Die Aktivierung eines Partikels als Kondensationskern hängt nicht nur von der Partikelgröße, sondern auch von der Wechselwirkung des kondensierenden Mediums und der Partikeloberfläche ab. Für eine genaue Charakterisierung der CPCs ist es daher notwendig, das Ansprechverhalten mit möglichst vielen, unterschiedlichen genau definierten Modell-Aerosolen zu untersuchen. Das hierzu in dieser Arbeit verwendete System sowie die durchgeführten Kalibrierungen der Geräte werden im nächsten Abschnitt dargestellt.

3.5.1 Aufbau des Messsystems

Zur Messung des CPC Ansprechverhaltens wird das entsprechende polydisperse Aerosol durch einen ^{85}Kr -Neutralisator (Aktivität 370 MBq) in den elektrostatischen Klassifizierer geleitet, welcher mit einem Schleierluft-zu-Aerosol-Verhältnis von 20 l/min zu 5 l/min betrieben wird. (s. Abschnitt 3.2.3). Durch Einstellen der Spannung im Klassifizierer können die gewünschten Partikeldurchmesser selektiert werden. Das nun monodisperse Aerosol wird anschließend entweder direkt zur Messung weitergeleitet, oder durch den Beschichter (s. Abschnitt 3.2.1) geleitet und dort definiert mit n-Hexadekan beschichtet.

Hierzu wird, wie unter 3.2.1 beschrieben, das Aerosol mit gasförmigem n-Hexadekan (in 1 l/min N_2) aus dem mittels Wasserbad temperierten Reservoir in einem beheizten Ringspaltmischer (90 °C) vermischt. Daraufhin wird das Dampf-Aerosolgemisch in einen Rückflusskühler (0 °C) geleitet. Die dadurch entstehende Übersättigung führt zur Kondensation des n-Hexadekan auf den Partikeln. Über die Aufenthaltszeit im Kühler ist die Übersättigung zeitlich begrenzt und somit die Schichtdicke über die Temperatur des n-Hexadekan Reservoirs definiert steuerbar. Folglich ist das Aerosol auch nach der Beschichtung noch monodispers.

Das unbehandelte sowie das beschichtete Aerosol können darauffolgend entweder direkt in einen Jet-Verdünner oder über den „Volatile Particle Remover“ (VPR) geleitet werden.

Der VPR entfernt dabei flüchtige Partikel oder Beschichtungen und wird unter Punkt 3.6.1 genauer beschrieben. Über den Jet-Verdünner im System bzw. eingebaut im VPR steht ausreichend Aerosol zur Verfügung, um alle Messgeräte parallel zu versorgen. Des Weiteren wird über diese Art der Verdünnung eine Homogenisierung des Aerosols gewährleistet.

Zur Steuerung der Partikelanzahl, bei gleichbleibender Gaszusammensetzung, ist nach dem Jet-Verdünner bzw. VPR eine Verdünnungsbrücke integriert (s. Abschnitt 3.2.2).

Nach der Verdünnungsbrücke sind, über einen 4-Wege Verbinder, die Diffusionsbatterie mit Referenz-CPC, das Aerosolelektrometer, sowie der zu prüfende CPC angeschlossen. Die Diffusionsbatterie dient dabei zur unabhängigen Messung der Partikelgröße bzw. zur

Bestimmung der Schichtdicke auf den beschichteten Partikeln und wird mit einem Fluss von 4 l/min betrieben. Über den angeschlossenen Referenz-CPC (Cut-Off 4 nm) kann darüber hinaus zusätzlich zum Elektrometer das Ansprechverhalten des zu prüfenden Zählers referenziert werden. Als Referenz für die Partikelanzahl dient ein Aerosolelektrometer mit einem Fluss von 3 l/min, welcher über eine kritische Düse fixiert ist. Der Prüf-CPC wird entsprechend seiner Spezifikationen angeschlossen. Ab dem Verbindner werden leitfähige Schläuche verwendet, welche in ihrer Länge auf die jeweiligen Flussraten der angeschlossenen Geräte abgestimmt sind, um eine zeitlich identische Aerosoldistribution an alle Instrumente zu gewährleisten. Abbildung 3 - 12 gibt einen Überblick über den kompletten Aufbau zur Messung des CPC-Ansprechverhaltens.

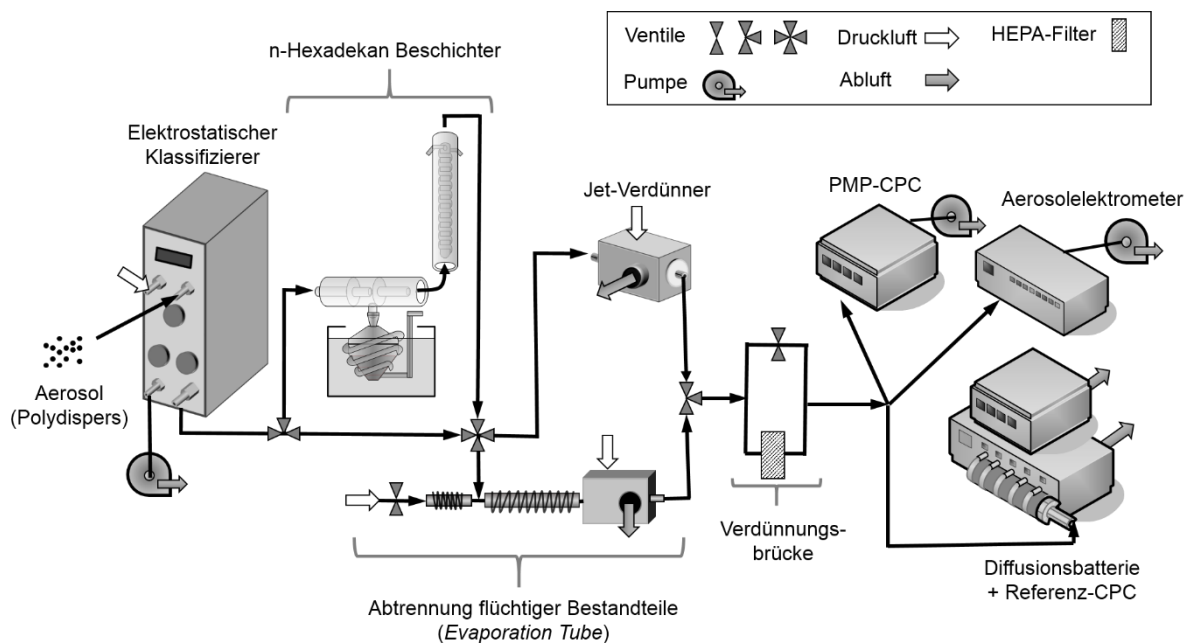


Abbildung 3 - 12: Verwendeter Messaufbau zur Charakterisierung des Ansprechverhaltens von Kondensationskernzählern (Skizze).

3.5.2 Kalibrierung der Diffusionsbatterie

Um vergleichbare Ergebnisse zwischen dem elektrostatischen Klassifizierer und der Diffusionsbatterie zu erhalten, wurde zunächst eine Kalibrierung der Diffusionsbatterie mit GFG-Ruß erstellt. Dazu wurde mittels DMA ein monodisperses Aerosol erzeugt. Die eingestellte Partikelgröße wurde daraufhin mit der Diffusionsbatterie und einem SMPS (TSI Modell 3936) parallel an einem Y-Stück gemessen. Dies wurde für die Partikelgrößen von 5 nm – 42 nm in 1 nm - 2 nm Schritten wiederholt durchgeführt. Ist das gemessene Aerosol monodispers, ergibt sich für die Diffusionsbatterie bei Auftragung der gemessenen Penetration gegen die Anzahl der Siebe ein exponentieller Abfall der Form $100 \cdot e^{-a \cdot x}$, wobei a bei halblogarithmischer Auftragung der Steigung der Geraden entspricht. Für die

gemessenen Partikelgrößen ist die Diffusionsbatterieauswertung in Abbildung 3 - 13 dargestellt.

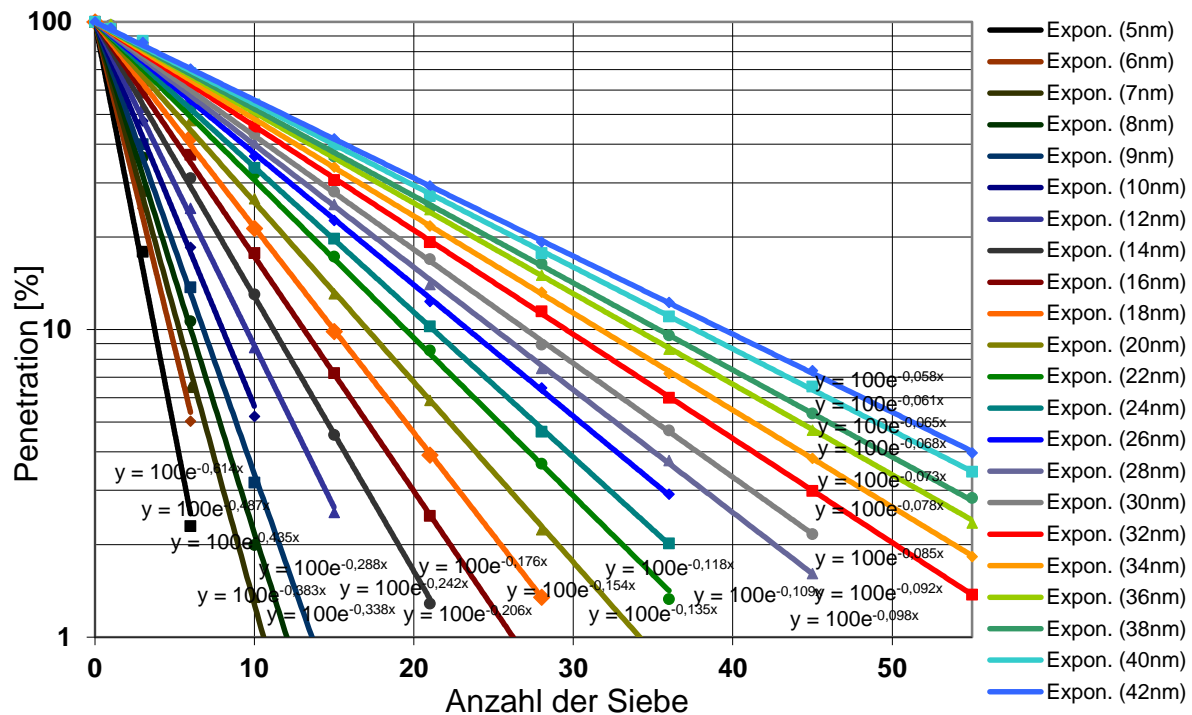


Abbildung 3 - 13: Auswertung der Diffusionsbatterie Kalibrierungsmessung für Graphitfunkenruß. Die Punkte repräsentieren die gemessenen Penetrationen, die Linien entsprechen den genäherten Exponentialfunktionen.

Trägt man nun die ermittelten Steigungen gegen die am DMA eingestellten und mittels SMPS referenzierten Partikelgrößen auf, so erhält man den empirischen Zusammenhang zwischen elektrostatischem Klassifizierer und Diffusionsbatterie (vgl. Abbildung 3 - 14).

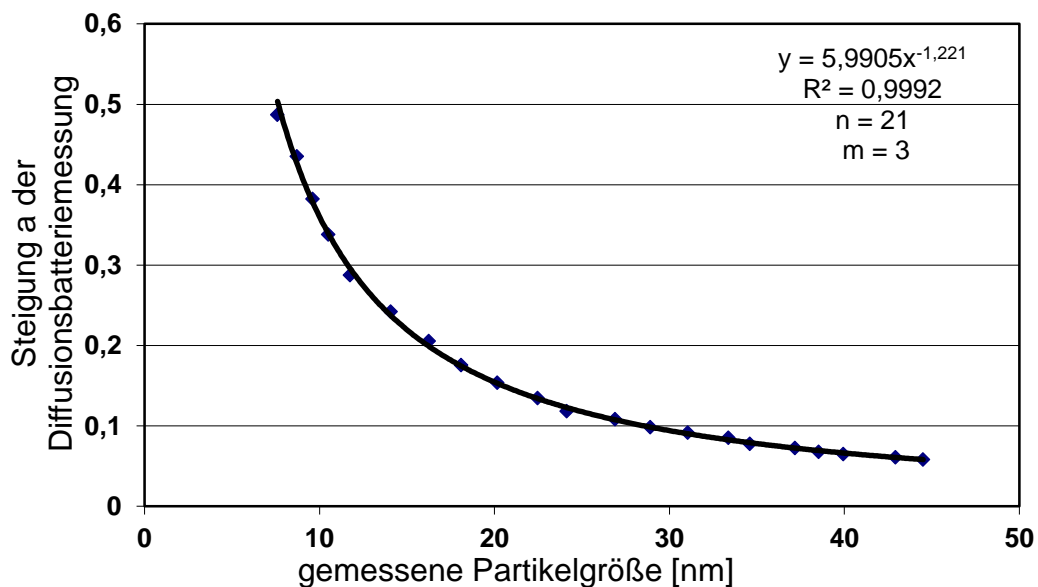


Abbildung 3 - 14: Korrelation zwischen der gemessenen Partikelgröße (SMPS) und den entsprechenden Steigungen der Geradengleichungen aus der Diffusionsbatterieauswertung.

Über eine exponentielle Näherungsfunktion lässt sich nun für Graphitfunkenruß der empirische Zusammenhang zwischen Diffusionsbatterie und elektrostatischem Klassifizierer ermitteln. Löst man diesen nach d_p auf, so erhält man die Kalibrierfunktion für die mit der Diffusionsbatterie ermittelte Partikelgröße in nm:

$$d_p = \left(\frac{a}{5,9905}\right)^{-\frac{1}{1,2209}} \quad (3-5)$$

Diese empirische Kalibrierfunktion wurde für alle in dieser Arbeit gezeigten Diffusionsbatteriemessungen verwendet.

3.5.3 CPC-Gerätevergleich

Im Zuge der Charakterisierung des CPC-Ansprechverhaltens wurde auch eine systematische Untersuchung herstellerbedingter Einflüsse durchgeführt. Dazu wurden alle auf dem Markt verfügbaren PMP-konformen CPCs miteinander verglichen (TSI Modell 3790; Grimm 5.431; Airmodus A23).

Die Aerosolkonditionierung erfolgte analog zu der unter Punkt 3.5.1 beschriebenen. Als Prüfaerosole wurden GFG-Ruß, CAST-Ruß, und n-Hexadekan beschichteter GFG-Ruß verwendet. Für den Gerätevergleich wurde das Prüfaerosol nach Durchgang durch den Jet-Verdünner gesplittet, wobei 4 l/min in die Diffusionsbatterie mit angeschlossenem Referenz-CPC zur Größencharakterisierung abgezogen wurden. Das restliche Aerosol passierte die Verdünnungsbrücke und wurde von dieser auf alle zu prüfenden CPCs sowie das Aerosolelektrometer aufgeteilt. Dabei waren alle Schläuche entsprechend der Flussraten der Geräte bemessen, um eine zeitgleiche Aerosolapplikation zu gewährleisten.

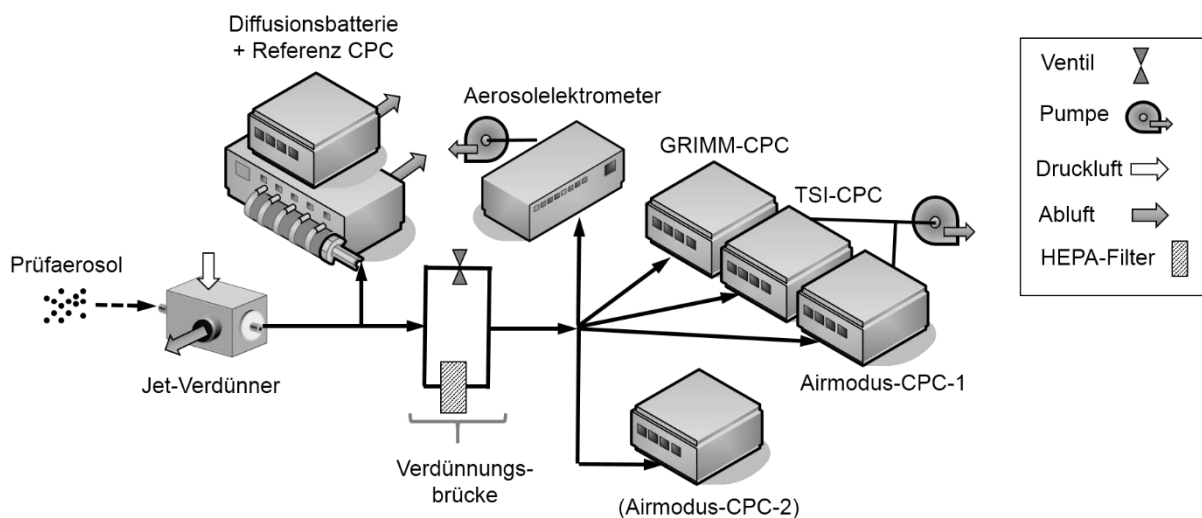


Abbildung 3 - 15: Flussschema für die verwendeten Geräte während des CPC-Vergleichs. Die Aerosolerzeugung/Konditionierung erfolgte analog zu Punkt 3.5.1.

Die Flussraten der CPCs von TSI (1,0 l/min) und Airmodus (1,0 l/min) sowie die des Aerosolelektrometers (3,0 l/min) wurden mit externen Pumpen und kritischen Düsen reguliert, wohingegen der CPC der Firma Grimm (0,6 l/min) über eine eingebaute Pumpe und Regelung verfügte. Alle Flüsse wurden regelmäßig mit einem Blasenähler (Gilibrator 2, Gilian) überprüft. Im Laufe des Gerätevergleichs wurde ein zusätzlicher CPC der Firma Airmodus angeschlossen (Airmodus-CPC-2). Das erste zur Verfügung gestellte Gerät war auf dem Transportweg beschädigt und vor Ort repariert worden, weshalb die Kalibrierung dieses Gerätes erloschen war. Die Anordnung der Messgeräte während des CPC-Vergleichs ist in Abbildung 3 - 15 abgebildet.

3.5.4 Datenerfassung und Auswertung

Die Datenerfassung und Steuerung des gesamten Messaufbaus erfolgte zentral über ein selbst entwickeltes LabView (National Instruments)-Programm und einen 14-Bit-Analog-Digitalwandler (National Instruments NI-6009). Die Kondensationskernzähler der Firma TSI wurden analog ausgelesen, wohingegen die Geräte von Airmodus und Grimm über USB und deren internen Seriell-USB-Wandler an den Messrechner angegliedert waren. Der DMA sowie die Diffusionsbatterie wurden ebenfalls digital über die Software gesteuert bzw. ausgewertet. Alle eingelesenen Werte und Einstellungen wurden automatisch in einem Logfile dokumentiert. Die Datenaufzeichnung erfolgte mit einer Abfragerate von 1 Hz.

Alle aufgezeichneten Daten wurden anschließend mittels Microsoft Excel und Microcal Origin ausgewertet und aufbereitet. Für die Auswertung des Ansprechverhaltens wurden aus den Daten des Aerosolelektrometers und des Prüf-CPCs zuerst die Zähleffizienz (CE) berechnet:

$$CE [\%] = \frac{CPC \left[\frac{1}{cm^3} \right]}{AEM \left[\frac{1}{cm^3} \right]} \cdot 100 \quad (3-6)$$

Anschließend wurde für jede Partikelgröße über jeweils 100 Sekunden der Mittelwert und die Standardabweichung der jeweiligen Zähleffizienz bestimmt. Diese mittleren Zähleffizienzen wurden anschließend gegen die gemessenen Partikelgrößen aufgetragen und ergaben das Ansprechverhalten des CPCs.

3.6 Charakterisierung eines „Volatile Particle Removers“ (VPR)

Die gesetzlich vorgeschriebene Abtrennung flüchtiger Bestandteile vor der Partikelzählung wurde in dieser Arbeit anhand des nachfolgend beschriebenen Verdampfungsrohr-Prinzips (Evaporation Tube) untersucht. Alternativ kann eine Abtrennung auch mittels Thermodenuder oder „Catalytic Stripper“ erfolgen. Diese sind Bestandteil weiterführender Untersuchungen und werden hier nicht weiter diskutiert.

3.6.1 Aufbau des Verdampfungsrohres (Evaporation Tube)

Laut gesetzlichen Vorgaben (ECE R 49/R 83) wird das heiße Abgas beim Eintritt in die Evaporation Tube zuerst mit $> 150\text{ °C}$ heißer Druckluft verdünnt (PND_1), um Kondensations-effekte von z.B. Wasser zu verhindern. Danach passiert das verdünnte Abgas ein auf $300\text{ °C} - 400\text{ °C}$ beheiztes Rohrstück. In diesem werden flüchtige Partikel oder Beschichtungen in die Gasphase überführt. Anschließend erfolgt eine weitere (optionale) Verdünnung (PND_2) mit Druckluft, um eine Re-Kondensation zu verhindern.

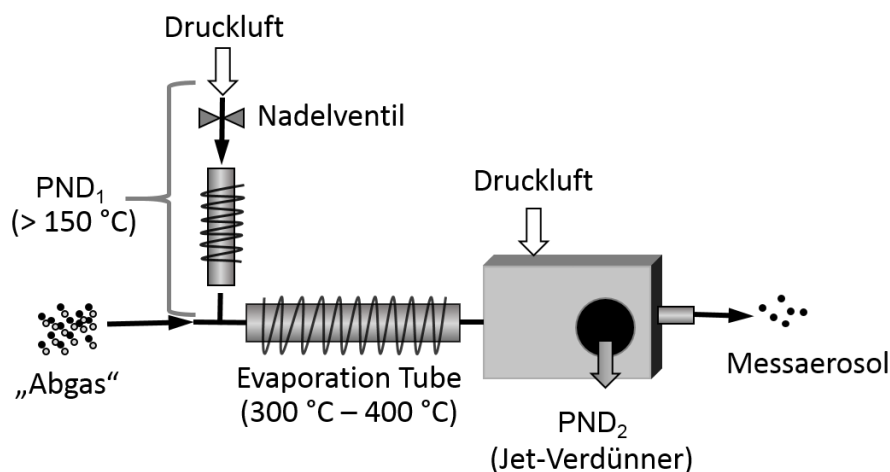


Abbildung 3 - 16: Aufbau des am IWC verwendeten Volatile Particle Removers nach dem Verdampfungsrohr (Evaporation Tube) Prinzip.

Die erste Verdünnungsstufe (PND_1) bei dem hier verwendeten Aufbau bestand aus einem T-Stück aus Edelstahl, in dem vorgeheizte Druckluft ($> 150\text{ °C}$) mit dem Probegasstrom zusammengeführt und dieser somit verdünnt wurde. Die Flüsse und damit die Verdünnung wurden dabei über die Menge an zugeführter Druckluft mittels Nadelventil geregelt. Die zweite Verdünnungsstufe (PND_2) bestand aus einem Jet-Verdünner, welcher die Probe aktiv mit einem Fluss von $1.5\text{ l/min} - 4\text{ l/min}$ über das Venturi-Prinzip ansaugt und in einem konstanten, über die Geometrie der Düse definierten, Verhältnis von 1:10 verdünnt. Zwischen PND_1 und PND_2 befindet sich die Evaporation Tube, welche aus einem 23 cm

langen, über einen Mantel beheizten Edelstahlrohr (ID 6 mm, AD 8 mm) besteht. Der ET-Mantel wird über 8 integrierte 250-W-Heizpatronen auf 300 °C – 400 °C geheizt und mithilfe eines eingebauten Thermoelement Typ-K geregelt. Da die PND₂ aktiv durch die ET saugt, wird die Probe in den VPR gezogen, wodurch der VPR druckentkoppelt betrieben werden kann.

3.6.2 Validierung des VPR

Zur Validierung des VPR wurden die in EU Norm R 83 vorgeschriebenen Prüfungen durchgeführt. Dazu gehören die Bestimmung des „Particle Concentration Reduction Factors“ (PCRF) sowie die quantitative Abtrennung (> 99 %) eines Tetrakontan-Aerosols.

Bestimmung des PCRF

Zur Messung des PCRF wurde, wie unter 3.1.3 beschrieben, ein Kochsalzaerosol mittels Kondensation erzeugt. Der Ofen wurde dabei auf 700 °C geheizt und mit 3,5 l/min Stickstoff durchströmt. Im direkten Anschluss an den Ofen wurde das Gas-/Dampfgemisch mit 3,5 l/min Stickstoff in einem Ringspaltmischer verdünnt. Im Ofen befanden sich 1 g NaCl in einem Porzellantiegel.

Aus dem so gebildeten Aerosol wurden mittels DMA Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von 30 nm, 50 nm und 100 nm selektiert. Dabei wurde die Größe mittels Diffusionsbatteriemessungen kontinuierlich kontrolliert. Die Partikelanzahl wurde dann mit einem Aerosolelektrometer (3 l/min) vor und nach dem VPR bestimmt. Während der Messung wurde die PND₁ konstant bei 150 °C und die ET bei 300 °C betrieben. Die Messzeit betrug jeweils 1 Minute. Aus den gemessenen Partikelanzahlen N_{in} und N_{out} wurden die den jeweiligen Partikeldurchmessern d_p entsprechenden PCRFs nach folgender Formel berechnet:

$$PCRF(d_p) = \frac{N_{in}(d_p)}{N_{out}(d_p)} \quad (3-7)$$

Bestimmung der Tetrakontan-Abtrennungseffizienz

Zur Ermittlung der Abtrennungseffizienz wurde ein Tetrakontan-Aerosol mittels Verdampfung und Kondensation erzeugt. Die Temperatur des Ofens betrug 280 °C bei einem Stickstoffstrom von 3,1 l/min. Nachverdünnt wurde mit 3,5 l/min Stickstoff. Im DMA wurden Partikel mit einem Durchmesser von 30 nm selektiert und die Partikelgröße mittels Diffusionsbatterie überprüft. Mit diesen Einstellungen wurde eine Ausgangskonzentration von $1,5 \cdot 10^4$ Partikel/cm³ erzeugt (gemessen mittels Referenz-CPC).

Die Temperatur der PND₁ betrug 150 °C und die der ET 300 °C. Die Partikelkonzentration vor und nach dem VPR wurde für jeweils 1 Minute mit dem Referenz-CPC gemessen und die Messung dreimal wiederholt.

3.6.3 Abtrennung von Kohlenwasserstoffen von der Partikeloberfläche

Die vollständige Entfernung aller flüchtigen Bestandteile und Beschichtungen von der Partikeloberfläche ist Voraussetzung für reproduzierbare CPC-Messergebnisse. Diese Abtrennung wurde mit n-Hexadekan-beschichteten GFG-Rußpartikeln untersucht.

Die Beschichtung erfolgt wie unter Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Der GFG wird dabei mit einer Entladungsfrequenz von 10 Hz und einem Druck von 1,5 bar Argon betrieben. Im DMA werden Größen von 13 nm, 21 nm und 27 nm selektiert. Der Aerosolaustritt des DMA wird gesplittet, wobei ein kleiner Teil (1 l/min) zur Messung der Kern-Partikelgröße in einen Jet-Verdünner gesaugt wird und der Hauptteil mit 4 l/min in den Beschichter geleitet und dort mit dampfförmigem n-Hexadekan aus einem temperierten Reservoir gemischt wird. Anschließend passiert das Dampf-/Aerosolgemisch den Kühler (0 °C), in dem die Alkane auf den Partikel kondensieren. Die Schichtdicke ist dabei (über den Dampfdruck) abhängig von der Temperatur des n-Hexadekan-Reservoirs. Die Temperatur wurde so eingestellt, dass sich eine 1 nm dicke Beschichtung auf den Partikeln bildete.

Das beschichtete Aerosol wurde durch den unbeheizten VPR geleitet und die Größe der Partikel mittels Diffusionsbatterie sowie die CPC-Zähleffizienz bestimmt. Danach wurde die Temperatur der PND₁ und der ET auf 150 °C und 300 °C angehoben und erneut die Größe der Partikel, sowie die Zähleffizienz ermittelt. Die Messzeit betrug jeweils 2 Minuten. Dieses Experiment wurde anschließend für ET-Temperaturen von 350 °C und 400 °C wiederholt.

3.7 Analytische Methoden

Für die Analyse der Transformationsprodukte im DPF sowie für verschiedene andere Untersuchungen wurden mehrere unterschiedliche „klassische“ Analysemethoden verwendet. Diese werden im Folgenden zusammengefasst erläutert.

3.7.1 PAH/NPAH-Extraktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als (Nitro-)PAH-Extraktionsverfahren die Methode von Schauer et al.^[129] angewandt und weiterentwickelt. Alle Arbeitsschritte wurden stets bei indirektem Tageslicht durchgeführt, um die lichtinduzierte Zersetzung der zu analysierenden NPAHs zu vermeiden.

Extraktion der Filter (nach Schauer et al.^[129])

Die zu extrahierenden Filter wurden zunächst mit einem definierten Volumen einer Lösung, bestehend aus 3-NPhe (interner NPAH-Standard I), 7-B[a]A (interner NPAH-Standard II) und B[a]A (interner PAH-Standard) (je 500 µg/l in Cyclohexan), versetzt. Nach dem Trocknen und anschließender Überführung in 50-ml-Spitzkolben wurden die Filter mit ca. 25 ml Extraktionslösung (Dichlormethan/Methanol/Toluol; 1:1:1) überschichtet und für 30 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Im Anschluss wurden die Filter, unter gründlichem Nachspülen mit Cyclohexan, entfernt und die Lösungen im Vakuum bei schwacher Hitze auf ca. 1 - 2 ml eingengt. Zur Fraktionierung von PAHs und NPAHs und um die enthaltenen Ruß- und Filter-Reste zu entfernen, wurden die Proben mittels quantitativem Transfer auf mit 1 g Silica gepackten Glassäulen (Länge: 80 mm, Durchmesser: 11 mm) mit PTFE-Fritten aufgetragen, welche zuvor mit Cyclohexan konditioniert worden waren. Die Elution der Säulen erfolgte mit 4 ml Cyclohexan (PAH-Fraktion), gefolgt von 8 ml eines Cyclohexan/Dichlormethan-Gemisches (1:1) (NPAH-Fraktion). Die Eluate wurden separat in 25-ml-Spitzkolben aufgefangen. Nach dem erneuten Einengen im Vakuum auf ca. 0,5 ml wurden sie mittels quantitativem Transfer in HPLC-Ampullen überführt. Die Proben wurden in den HPLC-Ampullen in einem sanften Argon-Strom auf 10 µl eingedampft und anschließend mit 490 µl Methanol auf ein Gesamtvolumen von 500 µl aufgefüllt. Die so vorbereiteten Proben wurden entweder sofort vermessen oder bis zur Messung im Dunkeln aufbewahrt.

Extraktion der Filter (Kurzverfahren)

Die zu extrahierenden Filter wurden zunächst mit 100 µl einer Lösung, bestehend aus 7,12-B[a]A-dion (interner Oxy-PAH-Standard), 7-B[a]A (interner NPAH-Standard) und B[a]A (interner PAH-Standard) (je 500 µg/l in Methanol), versetzt. Nach dem Trocknen und anschließender Überführung in 25-ml-Spitzkolben wurden die Filter mit ca. 15 ml

Extraktionslösung (Dichlormethan/Methanol/Toluol; 1:1:1) überschichtet und für 30 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Im Anschluss wurden die Filter, unter gründlichem Nachspülen mit Methanol, entfernt und die Lösung durch einen Spritzenfilter (reg. Cellulose; hydrophil, 0,2 μm , 30 mm) filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei schwacher Hitze entfernt. Der Rückstand wird in 1 ml Methanol (bzw. 1 ml Acetonitril für die PAH-Analyse) aufgenommen und in eine HPLC-Ampulle überführt.

Extraktion des DPF und des NPAH-Denuders

Der DPF bzw. der NPAH-Denuder wurden einseitig verschlossen und mit 100 μl einer Lösung, bestehend aus 7,12-B[a]A-dion (interner Oxy-PAH-Standard), 7-B[a]A (interner NPAH-Standard) und B[a]A (interner PAH-Standard) (je 500 $\mu\text{g/l}$ in Methanol), versetzt. Danach wurden sie mit Extraktionslösung (Dichlormethan/Methanol/Toluol; 1:1:1) gefüllt (ca. 50 ml), verschlossen und im Ultraschallbad 30 min extrahiert. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Trichters in einen 100-ml-Spitzkolben überführt und im Vakuum bei schwacher Hitze auf ca. 15 ml eingengt. Anschließend wurde die Lösung über einen Spritzenfilter filtriert und in einen 25-ml-Spitzkolben überführt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei schwacher Hitze vollständig entfernt und der Rückstand in 1 ml Methanol aufgenommen und zur Messung in eine HPLC-Ampulle überführt.

3.7.2 Nasschemische NO_2 -Bestimmung

Als orthogonale Messmethode zu der Chemilumineszenz-basierten bzw. photoakustischen NO_2 -Messung wurde die nasschemische Methode nach B. E. Saltzman^[247] verwendet. Die NO_2 -Konzentration wird bei diesem Verfahren durch eine Farbreaktion bestimmt, welche mittels eines UV/Vis-Spektrometers ausgelesen wird.

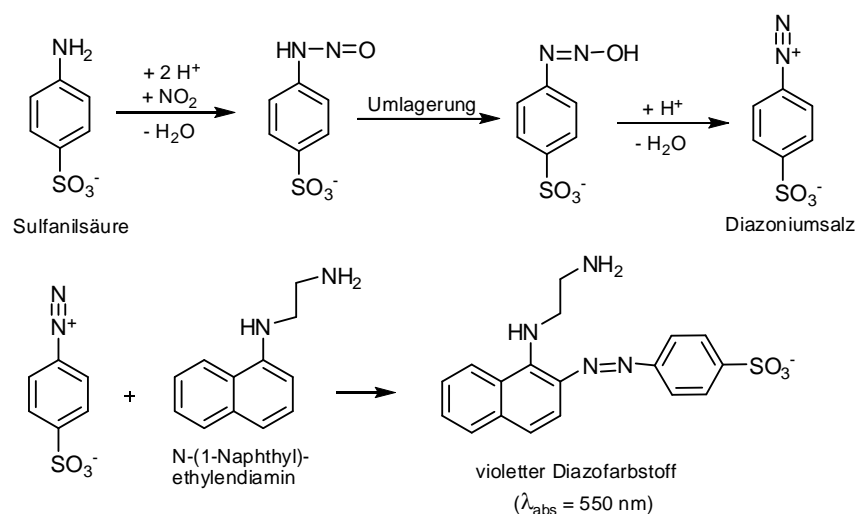


Abbildung 3 - 17: Farbreaktion beim NO_2 -Nachweis nach Saltzman.

Die Reaktion beruht dabei auf der Kondensation von NO_2 und Sulfanilsäure. Durch säurekatalysierte Umlagerung bildet sich aus dem Additionsprodukt das Diazoniumsalz, welches anschließend unter elektrophiler Substitution mit N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin reagiert. Dies führt zur Bildung eines violetten Diazofarbstoffs, welcher ein Absorptionsmaximum bei 550 nm besitzt (vgl. Abbildung 3 - 17).

Die Probenahme erfolgt mittels Durchleiten des zu messenden Gasstromes durch eine Waschflasche mit Fritte, welche mit dem Absorptionsreagenz gefüllt ist. Das durchströmende NO_2 geht dabei in Lösung und reagiert mit der enthaltenen Sulfanilsäure, was nach kurzer Entwicklungszeit zur Bildung des Farbstoffs führt (s. Abbildung 3 - 18).

Durch Aufstellen einer Kalibrierreihe mit einer Natriumnitrit-Standardlösung kann diese Farbreaktion mit einer Messung am UV/Vis-Spektrometer quantifiziert und mithilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Menge an absorbierten NO_2 bestimmt werden.



Abbildung 3 - 18: Farbentwicklung nach Einleiten von Spuren an NO_2 in die Absorptionslösung nach Saltzman.

Absorptionslösung:

5,0 g (28,8 mol) Sulfanilsäure wurden in 800 ml bidestilliertem Wasser aufgelöst, welches zuvor mit 140 ml Eisessig angesäuert wurde. Anschließend wurden 20 ml einer wässrigen, 0,1 prozentigen N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid-Lösung zugegeben und im Messkolben auf einen Liter aufgefüllt.

Natriumnitrit-Standardlösung:

Diese bestand aus einer wässrigen, 0,0203 g/l Natriumnitrit-Lösung, welche über eine Verdünnungsreihe aus einer 100-mg/l-Stammlösung hergestellt wurde. Diese Standardlösung erzeugte ein Farbäquivalent von 10 μl NO_2 (also 10 ppmV NO_2); sie musste zu jedem Versuch neu über Verdünnung hergestellt werden.

Kalibrierung:

Zur Kalibrierung wurden abgestufte Mengen (0,2 ml; 0,4 ml; 0,6 ml und 1 ml) der NaNO_2 -Standardlösung in 25-ml-Messkolben gegeben, mit Absorptionslösung aufgefüllt und

geschüttelt. Die 1-ml-Verdünnung entsprach dabei einem Farbäquivalent von 4 µl NO₂ pro 10 ml Absorptionsreagenz. Die violette Farbentwicklung war nach 15 Minuten abgeschlossen. Die Lösungen wurden in Küvetten überführt und die Extinktion am UV/Vis-Spektrometer bei 550 nm gemessen. Die pure Absorptionslösung wurde hierbei als Untergrund vermessen und von den gemessenen Werten subtrahiert. Die so erhaltenen Extinktionswerte wurden nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz gegen die eingesetzte Menge an Standardlösung bzw. ihren entsprechenden NO₂-Äquivalenten aufgetragen. Mittels linearer Regression ergibt sich daraus die entsprechende Kalibriergerade.

Probenahme:

Zur Probenahme wurden Waschflaschen mit Glasfritten mit 70 ml Absorptionslösung gefüllt. Ein Strom (0,4 L/min) des zu messenden Gasgemisches wurde durch die Waschflasche geleitet, bis sich eine leichte Farbentwicklung zeigte. Die Gaszufuhr wurde gestoppt. Über die gemessene Zeit konnte das durchgeleitete Volumen bestimmt werden. Nach dem Abwarten der vollständigen Farbentwicklung (15 min) wurde die Probe in eine Küvette überführt und am UV/Vis-Spektrometer bei 550 nm vermessen.

Berechnung der NO₂-Konzentration:

Über die Geradengleichung der Kalibriergerade wurde die theoretische NO₂-Konzentration (pro 10 ml Absorptionsreagenz) ermittelt, die benötigt wurde, um eine Extinktion von 1 zu erreichen. Dieser Wert entspricht dem Korrekturfaktor M. Die Berechnung erfolgte anschließend nach folgender Formel:

$$ppmV NO_2 = E_{korr} \times \frac{M}{V} \quad (3-8)$$

E_{korr}: Um den Untergrund korrigierte Extinktion der Probe

M: Korrekturfaktor

V: Probenvolumen pro 10 ml Absorptionsreagenz

3.7.3 PAH-Analytik mittels HPLC-FLD

Die Quantifizierung der PAHs wurde mittels einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor (Prominence LC20A von Shimadzu) durchgeführt.

PAH-Anlage (Prominence LC20A):

Pumpen: 2 x LC-20AT (*Shimadzu*, Kyoto, Japan)
 Auto-Sampler: SIL-20A F (*Shimadzu*, Kyoto, Japan)
 Entgaser: DGU-20A (*Shimadzu*, Kyoto, Japan)
 Säulenofen (25 °C): CTO-20AS (*Shimadzu*, Kyoto, Japan)
 Fluoreszenzdetektor: RF-10A XL (*Shimadzu*, Kyoto, Japan)
 Steuermodul: CBM-20A (*Shimadzu*, Kyoto, Japan)
 Säule: Pinnacle PAH II; 150 x 3,5 mm, 4 µm (*Restek*, Bad Homburg, Deutschland)

Methode:

Bei der PAH-Methode wurde ein Acetonitril/Wasser-Gemisch als Laufmittel verwendet. Die RP-18-Trennsäule war auf 25 °C temperiert und die Flussrate betrug 0,5 ml/min. Das injizierte Volumen pro Probe war auf 20 µl eingestellt. Das verwendete Gradientenprogramm ist in Tabelle 3 - 4 aufgeführt:

Tabelle 3 - 4: Gradientenprogramm der PAH-Methode

| Zeit [min] | Acetonitril [%] | Wasser [%] |
|------------|-----------------|------------|
| 0 | 60 | 40 |
| 2,5 | 60 | 40 |
| 15 | 100 | 0 |
| 27 | 100 | 0 |
| 28 | 60 | 40 |
| 30 | STOP | STOP |

Das Gradientenprogramm startete bei 60 % ACN/H₂O und steigerte die ACN-Konzentration von 2,5 Minuten bis 15 Minuten kontinuierlich auf 100 %. Diese Konzentration wurde für 12 Minuten gehalten und anschließend innerhalb einer Minute wieder auf 60 % heruntergefahren. Nach 2 Minuten Äquilibrierungszeit war die Messung nach insgesamt 30 Minuten beendet.

Die zur Detektion der einzelnen PAHs verwendeten Anregungs- und Emissionswellenlängen sind nachfolgend (Tabelle 3 - 5) zusammengefasst.

Tabelle 3 - 5: Anregungs- und Detektionswellenlängen der PAH-Methode.

| PAH | λ_{ex} [nm] | λ_{em} [nm] |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Naphthalin | 275 | 322 |
| Acetnaphthen | 275 | 322 |
| Fluoren | 275 | 322 |
| Phenanthren | 275 | 322 |
| Anthracen | 252 | 370 |
| Fluoranthen | 277 | 462 |
| Pyren | 277 | 462 |
| Triphenylen | 270 | 380 |
| Benzo[a]anthracen | 270 | 380 |
| Chrysen | 270 | 380 |
| Benzo[a]pyren | 297 | 410 |
| Benzo[b]fluoranthen | 297 | 410 |
| Benzo[k]fluoranthen | 297 | 410 |
| Dibenz[a,h]anthracen | 297 | 410 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 297 | 410 |
| Indeno[1,2,3,cd]pyren | 290 | 466 |

Kalibrierung:

Zur Kalibrierung der PAH-Methoden wurde für jeden der 16 PAHs eine 5-Punkt-Kalibrierung durchgeführt. Dazu wurden aus einer referenzierten 16-PAH-EPA-Standardlösung (1 mg/l in Cyclohexan) über eine Verdünnungsreihe Kalibrierlösungen mit Konzentrationen von 0,1 µg/l, 0,5 µg/l, 1 µg/l, 5 µg/l, 10 µg/l hergestellt. Jede Konzentration wurde dreimal vermessen.

Die Berechnung der Nachweisgrenze erfolgte über die 3s-Methode. Hierzu wurde das Rauschen der Basislinie eines reinen Laufmittel-Chromatogramms bei den entsprechenden Retentionszeiten integriert und die Standardabweichung berechnet. Über das Einsetzen der dreifachen Standardabweichung in die Kalibrierung wurde die Nachweisgrenze erhalten.

Nach der Auswertung und Eingabe in die LC-Solution-Software war das Programm in der Lage, automatisch zu integrieren und die Konzentrationen der Proben zu berechnen.

3.7.4 Analyse von Oxy-PAHs und Nitro-PAHs mit HPLC-APCI-MS

Zur Analytik von NPAHs und Oxy-PAHs wurde ein HPLC-APCI-MS-System verwendet. Als Detektor kam ein APCI-Orbitrap-Massenspektrometer zum Einsatz.

Anlage:

| | |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pumpen: | Finnigan Surveyor MS Pump Plus (<i>Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA</i>) |
| Auto-Sampler: | Finnigan Surveyor AS Plus Lite (<i>Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA</i>) |
| Säulenofen (25 °C): | HotDog 5090 (<i>Prolab Instruments GmbH, Reinach, Schweiz</i>) |
| MS: | Orbitrap Exactive (<i>Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA</i>) |
| Säule: | Agilent PAH Eclipse 1,8 µm, 4,6x100 mm (<i>Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA</i>) |

HPLC-Methode:

Als Laufmittel wurde ein Methanol/Wasser Gemisch mit Gradientenelution verwendet. Die Trennsäule war auf 40 °C temperiert, wodurch bei einem Fluss von 500 µl/min ein Systemdruck von max. 300 bar entstand. Das Zeitprogramm ist in Tabelle 3 - 6 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen betrug standardmäßig 10 µL. Der Gradient startete bei einem 60 % zu 40 % Methanol/Wasser Gemisch und wurde linear über 15 Minuten bis auf 100 % Methanol gesteigert. Diese Einstellung wurde 15 Minuten gehalten und anschließend wieder auf 60 % Methanol zurückgefahren. Nach 5 Minuten Äquilibrierzeit wurde die nächste Probe aufgegeben.

Tabelle 3 - 6: Zeitprogramm für die OPAH/NPAH-HPLC-Methode.

| Zeit [min] | Laufmittel A: Methanol [%] | Laufmittel B: Wasser [%] |
|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 60 | 40 |
| 15 | 100 | 0 |
| 25 | 100 | 0 |
| 25,01 | 60 | 40 |
| 30 | STOP | STOP |

Detektion via MS:

Die Ionisation der NPAH und OPAH erfolgte bei Atmosphärendruck durch chemische Ionisation. Der Entladungsstrom an der Corona-Nadel war auf 3,1 μA und die Temperatur der APCI-Quelle auf 500 °C eingestellt. Die HPLC-Flussrate betrug 500 $\mu\text{l}/\text{min}$, der Gasfluss des Spülgases 30 ml/min und der des Hilfsgases 15 ml/min. Das Massenspektrometer wurde im negativen Messmodus betrieben. Die Transferkapillare war auf 330 °C temperiert und auf ein -60 V Potential gelegt. Das MS wurde mit der höchsten Auflösung (100.000) und zwei Lockmassen betrieben, um eine maximale Massengenauigkeit zu erreichen. Gemessen wurde im Bereich von 100 m/z – 600 m/z. Für die Orbitrap wurde das AGC-Ziel „Balanced“ (1e6) und die maximale Einlasszeit mit 500 ms verwendet.

Kalibration:

Aus einer 500 $\mu\text{g}/\text{l}$ Stammlösung (hergestellt aus 10 mg/l NPAH-Einzelstandards), welche alle verwendeten NPAHs und OPAHs enthält (s. Tabelle 3 - 7), wurden über eine Verdünnungsreihe Kalibrierlösungen mit Konzentrationen von 50 $\mu\text{g}/\text{l}$, 25 $\mu\text{g}/\text{l}$, 5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 2,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ und 0,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ in Methanol erstellt. Die Lösungen wurden anschließend in aufsteigender Reihenfolge je dreimal am HPLC-MS vermessen (Injektionsvolumen 20 μl). Die ermittelten Signalflächen wurden gegen die Konzentration aufgetragen und eine lineare Regression erstellt. Die Kalibriergeradengleichungen wurden nach der Konzentration aufgelöst und mit den gemessenen Flächenwerten die jeweilige Konzentration berechnet. Da bei massenspektrometrischer Detektion kein sinnvoller Blindwert ermittelt werden kann, wurde hier die Nachweisgrenze anhand der Entscheidungsgrenze nach ISO 11843 abgeschätzt. Dabei wird der Fehler des y-Achsenabschnitts aus der linearen Regression mit 2,33 multipliziert und in die Geradengleichung eingesetzt. Der ermittelte Wert entspricht der Entscheidungsgrenze und stellt eine Näherung für die Nachweisgrenze dar.

Tabelle 3 - 7: Entscheidungsgrenzen (EG) und Bestimmtheitsmaß, der NPAH/OPAH-Kalibration für die einzelnen Substanzen am Orbitrap Exactive (konnten aufgrund unzureichender Trennung nicht aus der Stammlösung kalibriert werden).*

| NPAH/OPAH | R ² (n = 5; m = 3) | Entscheidungsgrenze (ISO 11843) [$\mu\text{g}/\text{l}$] |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1,5-Dinitronaphthalin | 0,9602 | -0,21 |
| 1-Nitronaphthalin | 0,9843 | 0,22 |
| 2-Nitronaphthalin | 0,9756 | 0,33 |
| 2,7-Dinitrofluoren | 0,9982 | 3,85 |
| 2-Nitrofluoren | 0,9984 | 4,19 |
| 3-Nitrophenanthren | 0,9987 | 4,52 |

| | | |
|-------------------------------------|--------|------|
| 1,6-Dinitropyren | 0,9988 | 4,84 |
| 1-Nitropyren | 0,9990 | 5,16 |
| 7-Nitrobenz[<i>a</i>]anthracen | 0,9969 | 2,44 |
| 6-Nitrobenzo[<i>a</i>]pyren | 0,9992 | 5,78 |
| 1-Nitrobenzo[<i>a</i>]pyren | 0,9993 | 6,08 |
| 7,12-Benzo[<i>a</i>]anthracendion | 0,9676 | 5,12 |
| 7,10-Benzo[<i>a</i>]pyrendion | 0,9799 | 1,21 |
| 4,5- Benzo[<i>a</i>]pyrendion | 0,9335 | 1,14 |
| 6,10- Benzo[<i>a</i>]pyrendion | 0,9699 | 1,79 |
| 3,6- Benzo[<i>a</i>]pyrendion* | - | - |
| 1,6- Benzo[<i>a</i>]pyrendion* | - | - |

3.7.5 Photoakustische NO₂- und Ruß-Quantifizierung

Neben der Chemilumineszenz wurde NO₂ auch mittels eines am Institut entwickelten Photoakustik-Sensors (Twin-PAS) zur Abgasüberwachung quantifiziert. Dabei wird ein Laserpuls durch den Analyten absorbiert, wodurch dieser sich schlagartig erwärmt und einen Druckpuls aussendet. Dieser kann mittels Lock-in-Verstärker und Mikrofon detektiert werden. Die Amplitude des Schallpulses ist proportional zur Menge an (bei dieser Wellenlänge) absorbierendem Material in der Messzelle.

Das hier verwendete Instrument hat den Vorteil, dass neben NO₂ parallel auch Ruß quantifiziert werden kann. NO₂ wird dabei bei einer Wellenlänge von 435 nm detektiert und Ruß bei 1025 nm. Die Messzelle kann zudem auf bis zu 80 °C geheizt werden, um Kondensationseffekte zu verhindern. Durch die Abwesenheit eines Filters vor der Messzelle, wird das Auftreten von Messartefakten verhindert. Weitere Informationen zur Funktionsweise des Geräts sind in der Literatur^[165] verfügbar.

3.7.6 Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)

Um die thermische Reaktivität von Ruß zu charakterisieren, wurde eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) nach Schmid et al.^[191] durchgeführt. Zuerst wurden zur Entfernung flüchtiger Verbindungen die beladenen Filter bei 150 °C für 30 min im Trockenschrank gelagert. Anschließend wurde die Probe in einem Filterhalter platziert und um 5 °C pro Minute von 100 °C auf 700 °C erhitzt. Während des Aufheizvorgangs wurde die Probe von Stickstoff (3 l/min), welcher 5 Vol.-% Sauerstoff enthielt, durchströmt und somit schrittweise oxidiert. Die flüchtigen Verbrennungsprodukte wurden mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers (Bruker IFS 66/s) quantifiziert.

3.7.7 Ruß-Charakterisierung mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)

Weitere Reaktivitätsuntersuchungen wurden mittels Raman-Mikrospektroskopie durchgeführt. Analog zu Blatt et al.^[249] wurde hier ein Helium-Neon-Laser (633 nm), ein Filter zur Abschwächung der Strahlungsleistung des Lasers (F3), ein optisches Gitter (600 #/mm) sowie ein 50x-Objektiv verwendet. Der Filter wurde hierbei unter dem Mikroskop positioniert und an acht symmetrisch über den Filter verteilten Positionen untersucht. An jeder Position wurden über 400 Sekunden 20 Spektren akkumuliert. Anschließend wurden alle Spektren in einem Spektrum zusammengefasst.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nitro- & Oxy-PAH-Analytik

Für die Analyse von nitrierten und oxidierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Probenvorbereitung von zentraler Bedeutung. Insbesondere bei der Detektion mittels HPLC-FLD bzw. HPLC-MS muss zuerst eine Festphasenextraktion erfolgen, die unerwünschte Matrixbestandteile (z.B. Rußpartikel oder andere PAHs) abtrennt, um Coelutionen oder Beschädigungen am System zu vermeiden. Darüber hinaus sind einige Nitro-PAHs sehr lichtempfindlich, weshalb die Aufarbeitung so schnell wie möglich und nur bei indirekter Beleuchtung erfolgen sollte.^[106, 146, 250] Diese und weitere wichtige Parameter, wie z.B. die Sammeleffizienz von NPAH-Denudern sowie weitere Untersuchungen über deren Einfluss auf die Analyse, werden im Folgenden dargestellt.

4.1.1 Fraktionierte Festphasenextraktion von NPAHs und PAHs

Für die Extraktion der NPAHs und PAHs wurde zu Beginn ein modifiziertes Verfahren nach Schauer et al. verwendet.^[129] In diesem Verfahren wird der Ruß im Ultraschallbad mit einem Lösungsmittelgemisch extrahiert und der Rußextrakt über eine mit Kieselgel gepackte Säule gereinigt und in NPAHs und PAHs fraktioniert. Hierbei war es erforderlich, die Vollständigkeit der Fraktionierung zu überprüfen. Es wurden je 3 Filter mit einem NPAH-Standard und einem PAH-Standard versetzt, extrahiert und die gesammelten Fraktionen jeweils auf NPAHs und PAHs analysiert (Abbildung 4 - 1 und Abbildung 4 - 2).

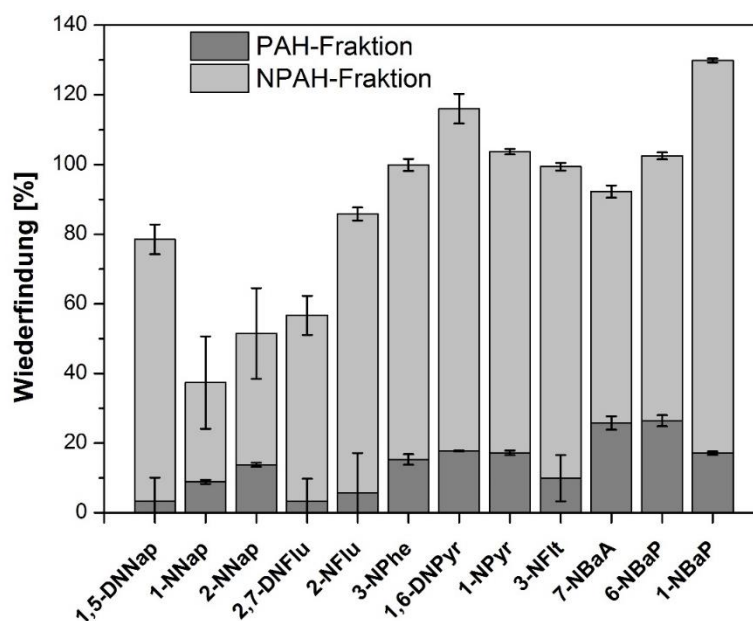


Abbildung 4 - 1: Anteilige Wiederfindung eines NPAH-Standards in der PAH- bzw. NPAH-Fraktion nach Extraktion ($m = 3$).

Für die NPAH-Fraktion erfolgt mit diesem Verfahren eine nahezu vollständige Abtrennung der NPAHs von den PAHs. Die summierten Wiederfindungen für die > 3 Ring-NPAHs liegen (mit Ausnahme von 1-NBaP und 2,7-DNFlu) im Bereich um 100 % \pm 10 %. Auffällig sind bei diesem Verfahren die hohen Verluste der leichter flüchtigen Nitro-Naphthalinen. Eine mögliche Erklärung für diese Verluste wäre das Verdampfen der Nitro-Naphthaline bei der Aufarbeitung der Filterextrakte im Rotationsverdampfer oder beim späteren Abdampfen des Lösungsmittels.

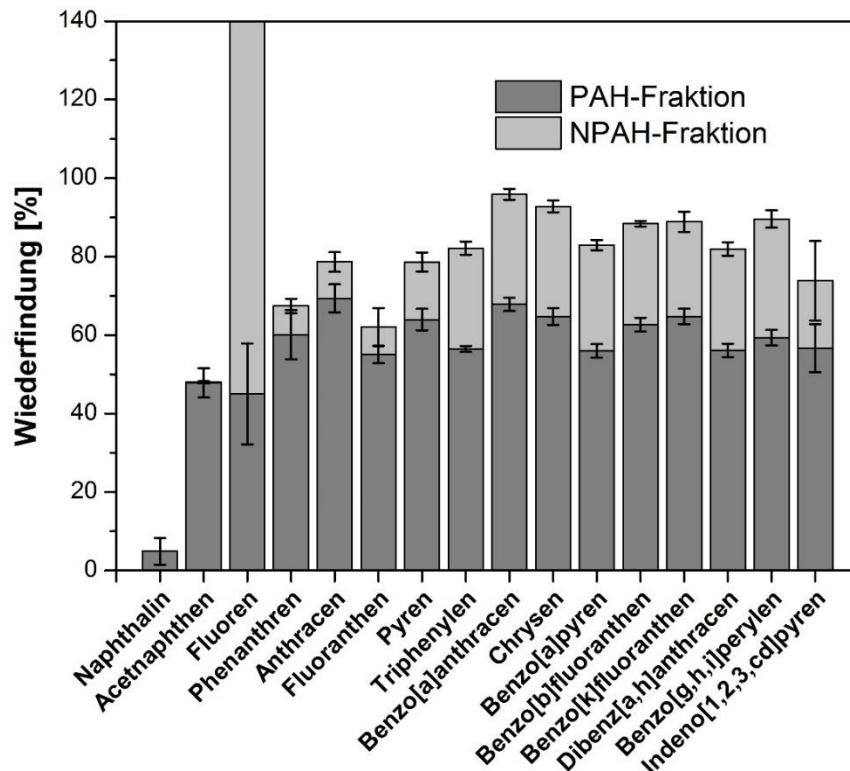


Abbildung 4 - 2: Anteilige Wiederfindung eines PAH-Standards in der PAH- bzw. NPAH-Fraktion nach Extraktion ($m = 3$).

Für die 16 vermessenen PAHs ergeben sich ab Phenanthren kombinierte Wiederfindungen von 60 % - 91 %. Dabei wird jedoch je nach PAH ein signifikanter Anteil (bis zu 30 %) in der NPAH-Fraktion detektiert. Allgemein sinkt die Wiederfindungsrate mit der Flüchtigkeit der Verbindung, was in einer 5 %igen Wiederfindung von Naphthalin gipfelt. Bei Fluoren kam es bei allen Proben in der NPAH-Fraktion zu einer drastischen Überbestimmung von 1113 %, was auf eine Coelution mit einer Verunreinigung in der Probe zurückgeführt werden konnte. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Fraktionierung der NPAHs und PAHs mit dem Verfahren von Schauer et al.^[129] prinzipiell möglich und für Realproben sinnvoll ist. Jedoch treten signifikante Verluste im Bereich der leichter flüchtigen PAHs und NPAHs auf, die vorab quantifiziert werden müssen. Darüber hinaus ist die Fraktionierung nicht vollständig, was dazu führt, dass zumindest für die PAHs beide Fraktionen quantifiziert und summiert

werden müssen. Die dabei ebenfalls in der NPAH-Fraktion vorhandenen NPAHs stören dabei die Quantifizierung der PAHs nicht, da sie meistens in sehr viel geringerer Konzentration als die PAHs auftreten und ohne Nachderivatisierung eine wesentlich schlechtere Fluoreszenzausbeute besitzen. Je nach PAH-/NPAH-Mengenverhältnis können aber die in der NPAH-Fraktion enthaltenen PAHs die NPAH-Detektion stören. Für die hier durchgeführten Laborexperimente wurde deshalb das Extraktionsverfahren stark vereinfacht und auf eine Fraktionierung verzichtet, was die Wiederfindung und Reproduzierbarkeit der Extraktion verbesserte. Bei Verwendung von HPLC-MS oder ausreichender Trennleistung in der HPLC ist eine parallele Quantifizierung von PAHs und NPAHs auch ohne Fraktionierung möglich.

4.1.2 (UV-)Lichtempfindlichkeit von NPAHs

Zur Untersuchung der Photostabilität von NPAHs wurden je zwei HPLC-Ampullen, welche einen Mix aus 11 NPAHs in Methanol enthielten, kontinuierlich unter Arbeitsbeleuchtung im Labor bzw. im direkten Sonnenlicht belichtet. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen und mittels HPLC-FD vermessen. Die Ergebnisse zur Untersuchung für Laborlicht sind in Abbildung 4 - 3 dargestellt.

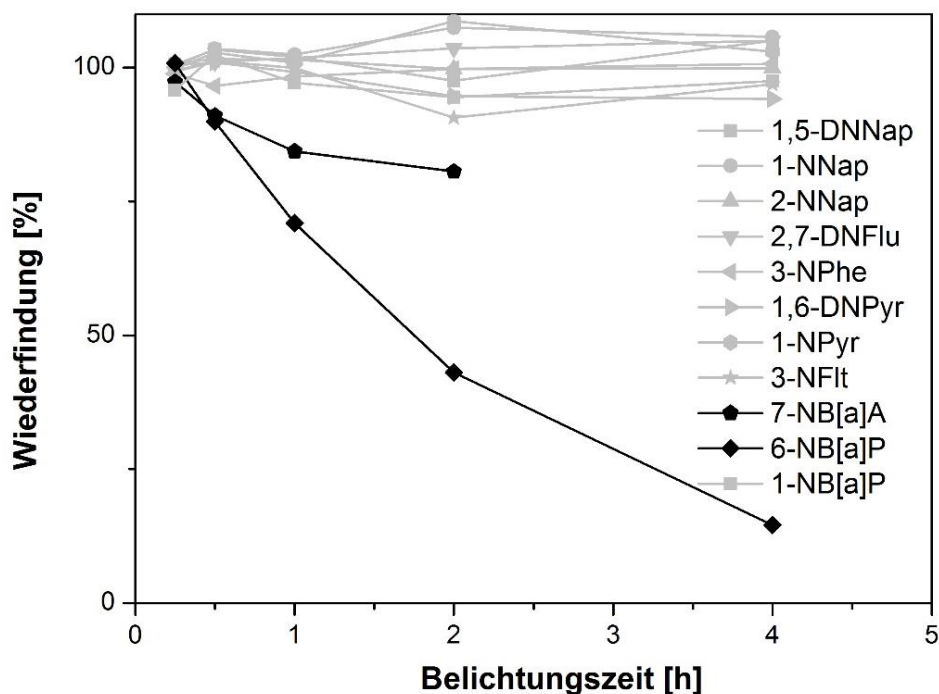


Abbildung 4 - 3: Verlauf der Wiederfindung von 11 NPAHs bei kontinuierlicher Belichtung im Labor ($n = 5$; $m = 2$).

Über die Dauer von vier Stunden zeigten nur 7-Nitro-Benzo[a]anthracen und 6-Nitrobenzo[a]pyren eine signifikante Abnahme der Konzentration. Alle anderen NPAHs blieben im Rahmen der Messgenauigkeit stabil.

Die Zerfallskurven für 6-NB[a]P sowie 7-NB[a]A zeigen einen exponentiellen Abfall. Daraus lassen sich die Halbwertszeiten für 6-NB[a]P (1:40 h) sowie für 7-NB[a]A (5:17 h) berechnen. Der lichtinduzierte Zerfall dieser beiden NPAHs kann auf eine strukturelle Besonderheit zurückgeführt werden. Sowohl für 6-NB[a]P als auch für 7-NB[a]A ist die Nitrogruppe zur planaren Aromatenstruktur verdreht, was zu einer Schwächung der C-N-Bindung führt.^[251]

Abbildung 4 - 4 zeigt den Verlauf der NPAH-Wiederfindung für die Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht. Hierbei zeigten neben 6-NB[a]P und 7-NB[a]A auch 1-NPyr und 1,6-DNPyr lichtinduzierten Zerfall. Für Sonnenlicht erfolgt der Zerfall wesentlich schneller als für Raumlicht. Nach 1 h waren weniger als 3 % der anfänglichen Konzentration an 6-NB[a]P und 7-NB[a]A vorhanden. Für 1-NPyr und 1,6-DNPyr waren nach 2,5 h noch ca. 20 % der Ausgangskonzentration detektierbar.

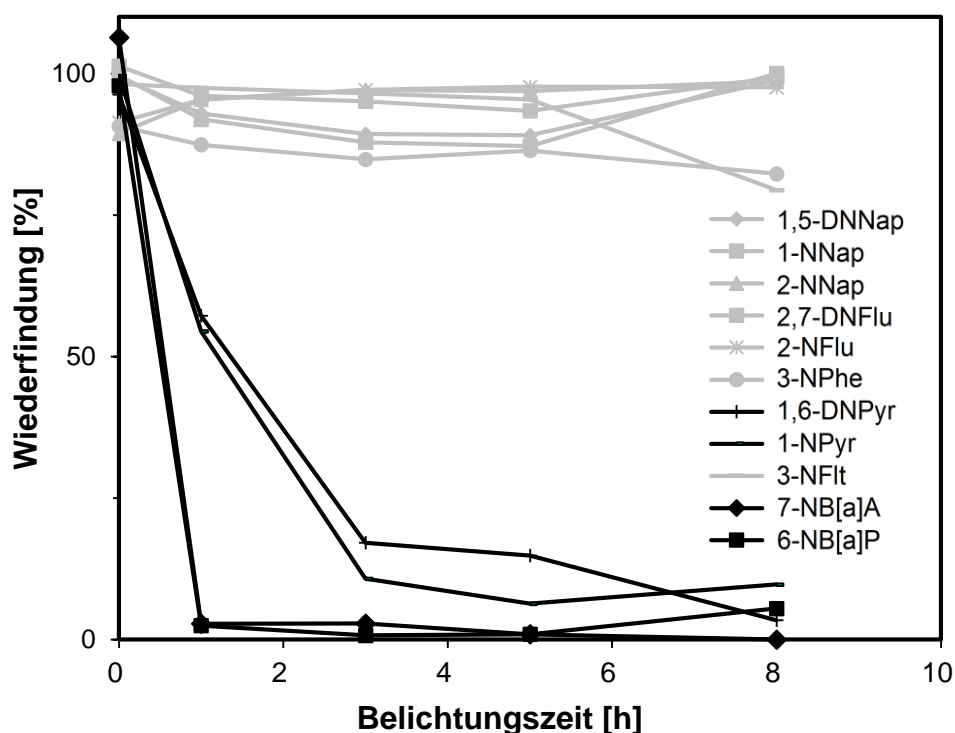


Abbildung 4 - 4: Verlauf der Wiederfindung von 11 NPAHs bei kontinuierlicher Belichtung mit direktem Sonnenlicht ($n = 5$; $m = 2$).

Diese Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit der lichtgeschützten Probenvorbereitung und Probenahme bei der NPAH-Analyse. Über die Verwendung von 7-NB[a]A als internen Standard können die entsprechenden Ergebnisse von 6-NB[a]P für den lichtinduzierten Verlust während der Probenvorbereitung korrigiert werden. Allgemein zeigen die Ergebnisse,

dass der lichtinduzierte Zerfall von NPAHs (in Lösung) von der Strahlungsintensität und vom beobachteten Isomer abhängig ist. Deshalb wurde beim Umgang mit NPAH-Lösungen eine lichtgeschützte Arbeitsweise (Infrarotlicht, Braunglasgefäße, etc.) sichergestellt.

4.1.3 Sammeleffizienz von Gasphasenabscheidern zur NPAH-Probenahme

Zur Probenahme von gasförmigen NPAHs wurden mit XAD-4-Resin beschichtete Diffusionsabscheider (Denuder) verwendet. Zur korrekten Quantifizierung der NPAHs war es nötig, die Sammeleffizienz dieser Denuder zu bestimmen.

Eine definierte Menge an NPAHs wurde in einem beheizten Filterhalter von einem Quarzfaserfilter über 30 Minuten im Stickstoffstrom verdampft und der Gasstrom durch zwei frisch beschichtete Denuder in Serie geleitet. Dieses Experiment wurde zehnmal wiederholt und die Filter sowie die beiden Denuder extrahiert und analysiert. Die Analyse der Filter und des hinteren Denuders zeigte keine NPAHs auf. Somit kann sowohl von einer vollständigen Verdampfung, als auch von einer quantitativen Adsorption der NPAHs im ersten Denuder ausgegangen werden.

Abbildung 4 - 5 zeigt die Wiederfindung des NPAH-Standards nach Extraktion des ersten Denuders. Die aufgetragenen Werte repräsentieren die Mittelwerte aus 10 Messungen mit einfacher Standardabweichung als Fehlerbalken.

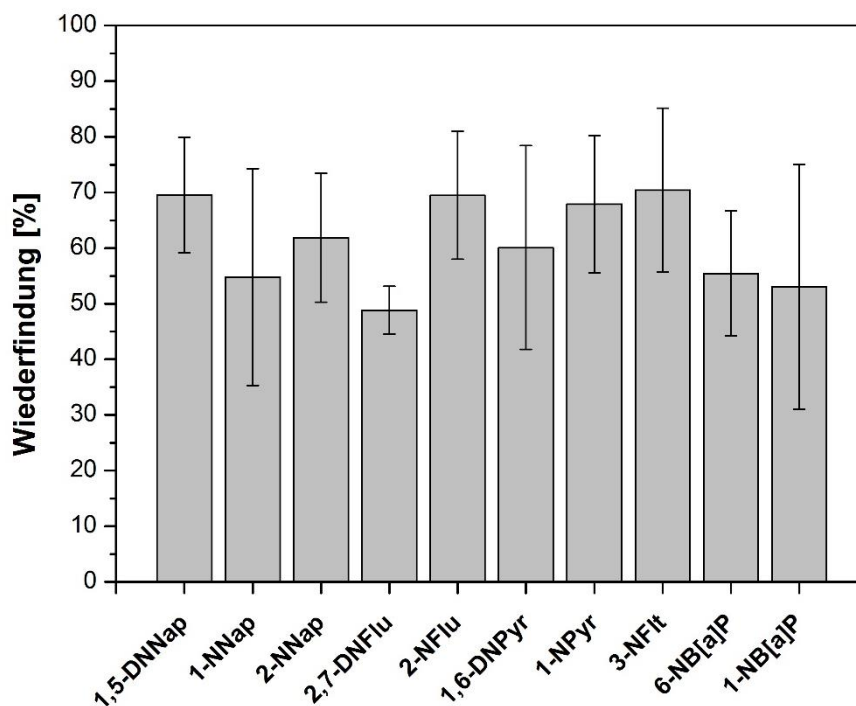


Abbildung 4 - 5: Wiederfindung von 10 NPAHs nach Sammeln in der Gasphase mittels eines XAD-4 beschichteten Denuders ($m = 10$).

Die Wiederfindung nach der Extraktion liegt für alle untersuchten NPAHs im Bereich von 50 % bis 70 %. Durch die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse waren diese Wiederfindungen für die weiteren Untersuchungen ausreichend und wurden bei den weiteren NPAH-Quantifizierungen berücksichtigt.

4.1.4 HPLC-MS-Nachweis von Benzo[*a*]pyrendionen

Im Rahmen des Methodentransfers von der HPLC-FLD hin zur HPLC-MS wurde die bestehende NPAH-Analytik um einige oxygenierte PAHs erweitert. Neben der direkten Oxidation werden Oxy-PAHs auch durch den lichtinduzierten Zerfall von NPAHs gebildet und beschleunigen diesen.^[252] Dementsprechend war ihr Nachweis von besonderem Interesse, um neben der direkten Bildung auch die Zerfallsprozesse der NPAHs studieren zu können.

Analog zu den NPAHs sind Oxy-PAHs sehr temperaturstabil, weshalb sich ebenfalls die Ionisation mittels APCI anbietet. Die Ketogruppen der Oxy-PAHs können darüber hinaus, ähnlich der Nitro-Gruppe der NPAHs, negative Ladungen im aromatischen PAH-System stabilisieren (-I-Effekt). Dementsprechend konnte zur Ionisation von NPAHs sowie Oxy-PAHs die APCI im negativen Modus verwendet werden.

Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer für PAH-optimierten Säule (Agilent Zorbax Eclipse PAH) mit 1,8- μ m-Partikeln. Durch Erhöhung der Säulentemperatur (40 °C) konnte diese mit einem Methanol/Wasser Laufmittelgemisch bei Drücken um 200 bar betrieben werden. Dadurch wurde die bisherige Analysedauer für die NPAH-HPLC-FLD-Methode bei gleichbleibender Trennleistung von 55 min auf 30 min reduziert.

Das gleiche Gradientenprogramm wie für die NPAHs wurde auch für den Nachweis von Oxy-PAHs verwendet. Abbildung 4 - 6 zeigt das Chromatogramm eines mittels HPLC-MS vermessenen Oxy-PAH-Standards. Hierbei ist die Intensität des jeweiligen M⁻-Peaks gegen die Zeit aufgetragen.

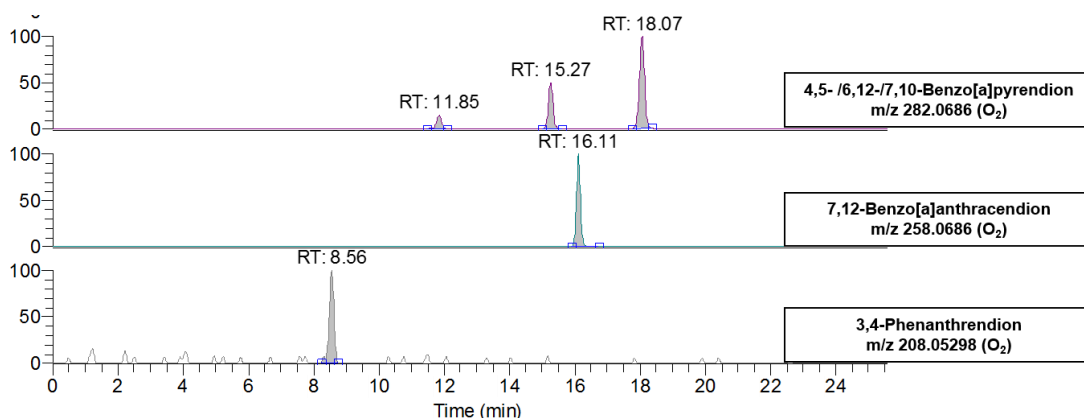


Abbildung 4 - 6: Chromatogramm eines Oxy-PAH-Standards, gemessen mittels HPLC-MS (Exactive Orbitrap; APCI; negativer Modus; M⁻; 50 μ g/l; 10 μ l Injektionsvolumen)

Alle Komponenten zeigen eine saubere Basislinientrennung. Auch die Isomere (4,5-; 6,12- und 7,10) des Benzo[a]pyrendions sind basisliniengetrennt.

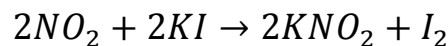
Neben den drei oben genannten B[a]P-dion-Isomeren wurden noch 3,6- und 1,6-Benzo[a]pyrendion vermessen. Diese coeluierten allerdings zusammen mit dem 6,12-Isomer. Auch nach mehrfachen Optimierungen des Gradientenprogramms war mit der hier verwendeten Anlage und Säule keine hinreichende Trennung dieser drei Isomere möglich. Da sie über ähnliche Ionisationswahrscheinlichkeiten verfügen, war es möglich, für die weiteren Proben eine Summenbestimmung dieser drei Isomere durchzuführen.

4.2 NO₂-Gasphasenabscheider

Ein wichtiger Bestandteil der NPAH-Probenahme ist der NO₂-Denuder. Dieser stellt sicher, dass bei der Probenahme keine Artefakte auftreten.^[146, 159] Für die Probenahme unter abgasanalogen Bedingungen muss dieser allerdings eine Reihe an Sonderspezifikationen erfüllen. Die Probenahme von heißem Abgas erfolgt bei Temperaturen von bis zu 200 °C. Daher musste der in dieser Arbeit verwendete Denuder in der Lage sein, eine möglichst große Menge an NO₂ bei Temperaturen von 25 °C bis 200 °C zu binden. Dabei sollte der Denuder selbst chemisch inert und beheizbar sein. Die Beschichtung sollte nicht toxisch, möglichst polar und selektiv für NO₂ sein, um die Adsorption von PAHs/NPAHs etc. zu verhindern.^[159] Im Folgenden wird die durchgeführte Entwicklung der Beschichtung des temperaturbeständigen Denuders zur Abtrennung von NO₂-Konzentrationen bis zu 100 ppm beschrieben. Dabei wurden die aufgrund eines vorangegangenen Screenings ausgewählten sowie die neu entwickelten Beschichtungen genauer charakterisiert.

4.2.1 Abscheideeffizienz von Kaliumiodidbeschichtungen

Eine der ersten Beschichtungen zum selektiven Abscheiden von NO₂ wurde von Possanzini et al. beschrieben.^[151] Diese basiert auf einer methanolischen Kaliumiodid-Lösung mit Additiven von Ethylenglykol und Natriumarsenit. Die Abfangreaktion kann dabei mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Das NO₂-Radikal verdrängt das Iodid aus seiner Verbindung und bildet Kaliumnitrit und ein Iodradikal. Dieses Iodradikal rekombiniert mit einem anderen Iodradikal zu elementarem Iod. Ethylenglykol fungiert dabei als Benetzungsmittel zur Erleichterung des Stofftransportes, wohingegen Natriumarsenit das bei der Reaktion gebildete Iod binden soll. Aufgrund der Toxizität von Natriumarsenit (Kontaktgift) wurde dessen Effektivität bzw. Notwendigkeit in dieser Beschichtung überprüft. Hierfür wurde bei einer Betriebstemperatur von 150 °C eine Waschflasche mit einer Stärke-Lösung an den Ausgang eines, ohne Arsenit, abreagierten NO₂-Denuders angeschlossen. Es konnte keine Farbreaktion und somit keine Emission von Iod beobachtet werden. Dies bestätigt, dass auch ohne Arsenit und erhöhten Temperaturen kein elementares Iod aus dem Denuder emittiert wird. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für alle weiteren KI-Beschichtungen auf Natriumarsenit verzichtet.

Um die Temperaturstabilität weiter zu verbessern, wurde das von Possanzini et al.^[151] verwendete Ethylenglykol durch Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht

von 400 g/mol (PEG 400) ersetzt. Eine vergleichende Untersuchung zeigte keine Verminderung der Abscheideeffizienz oder Kapazität durch diese Substitution.

Zur Bestimmung der Effektivität der Beschichtung wurden mehrere Durchbruchkurven für eine NO_2 -Konzentration von 50 ppm aufgenommen. Die Kapazität (in ppmh) ergibt sich dabei aus der Durchbruchzeit (NO_2 -Abscheideeffizienz < 97 %) multipliziert mit der NO_2 -Konzentration in ppm.

Für die Kaliumiodidbeschichtung sind je drei NO_2 -Durchbruchkurven für 20 °C, 100 °C und 150 °C in Abbildung 4 - 7 dargestellt. Für Raumtemperatur zeigte die KI-Beschichtung eine Durchbruchzeit von 2:14 h \pm 8 Minuten. Mit steigender Temperatur reduzierte sich diese signifikant auf 15 Minuten bei 150 °C, was zumindest partiell auf den steigenden Einfluss der Entropie auf die Reaktion zurückzuführen ist.

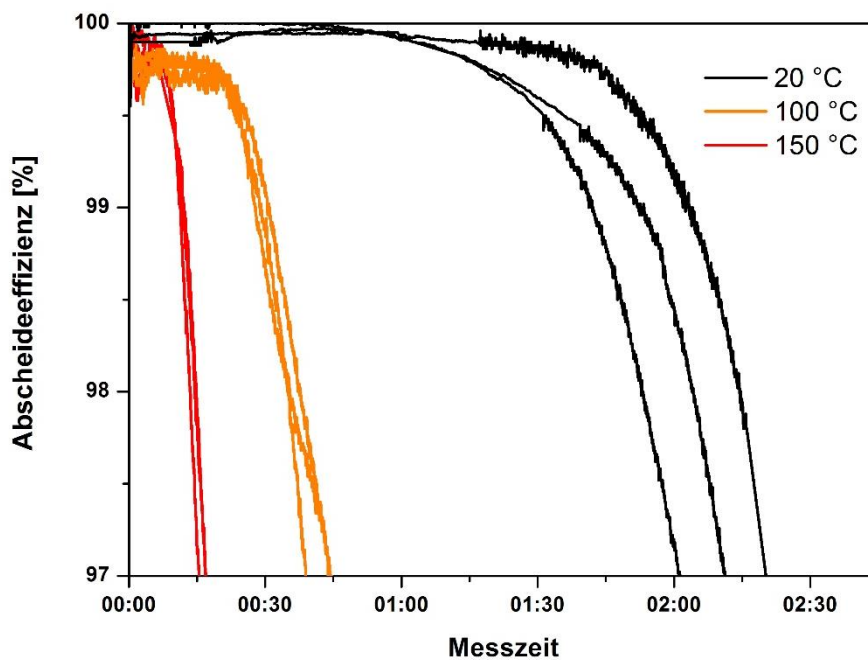


Abbildung 4 - 7: Durchbruchkurve in Abhängigkeit der Temperatur für Kaliumiodidbeschichtung. (5 l/min; 0 % RH; 50 ppm NO_2 in N_2).

Alle für Kaliumiodid ermittelten Kapazitäten sind in Tabelle 4 - 1 zusammengefasst. Die Messungen bei 200 °C zeigten nicht reproduzierbare Durchbruchkurven, weshalb hier keine Kapazität berechnet werden konnte. Das irreproduzierbare Verhalten bei Temperaturen > 150 °C konnte auf eine Verdampfung des Benetzungsmittels PEG 400 zurückgeführt werden. Bei Temperaturen > 150 °C wurde eine starke Emission an Partikeln ($> 10^7$ #/cm³) hinter dem Denuder mittels CPC gemessen. Hierbei handelte es sich um verdampftes und renukleiertes PEG. Um Kontaminationen bei der anschließenden

Filterprobenahme zu vermeiden, kann diese Beschichtung daher nur bis zu Temperaturen von 150 °C eingesetzt werden.

Tabelle 4 - 1: Mittelwert der ermittelten NO_2 -Abscheidkapazität für KI-Beschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur.

| Betriebstemperatur [°C] | Kapazität [ppmh] (m = 3) |
|-------------------------|-----------------------------|
| 25 | 119 ± 6.1 |
| 50 | 121.5 ± 3.3 |
| 100 | 34.7 ± 1.9 |
| 150 | 13.7 ± 0.3 |
| 200 | n.d. |

Über die verwendete Chemilumineszenzdetektion konnte mit steigender Temperatur ein Anstieg der NO-Konzentration nach dem Denuder festgestellt werden. Abbildung 4 - 8 zeigt den zeitlichen Verlauf der NO- und NO_2 -Konzentration hinter dem Denuder für eine Eingangskonzentration von 50 ppm NO_2 bei einer Betriebstemperatur von 150 °C.

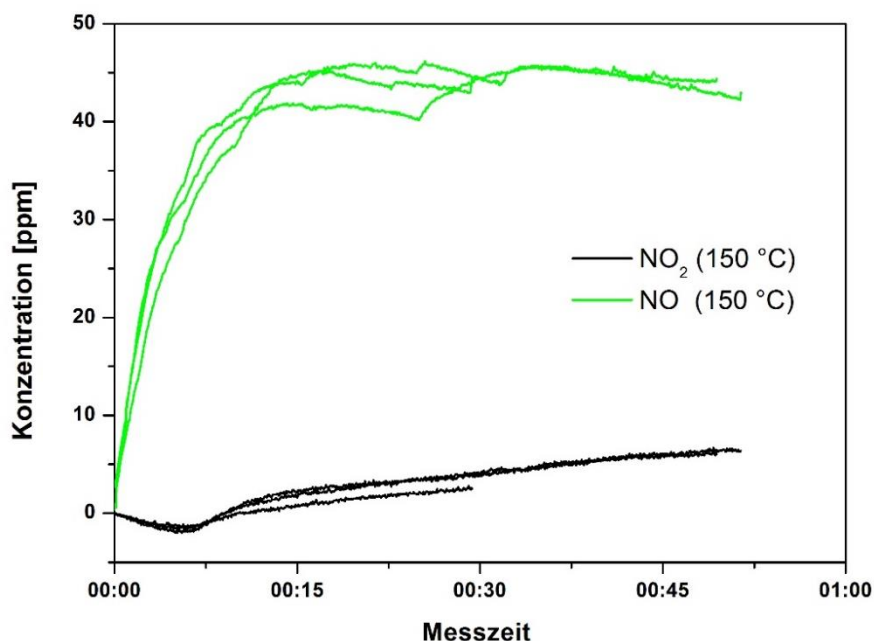
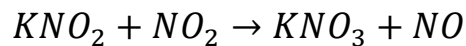


Abbildung 4 - 8: Zeitlicher Verlauf der NO_2 - und NO-Konzentration hinter einem KI-beschichteten Denuder bei 150 °C und 50 ppm NO_2 -Eingangskonzentration (5 l/min; 0 % RH).

Die NO-Konzentration stieg dabei innerhalb von 15 Minuten auf 45 ppm. Dementsprechend wurden 90 % des vorhandenen NO_2 zu NO umgesetzt. Dies kann nicht durch die Reaktion mit Kaliumiodid erklärt werden, da bei der oben beschriebenen Abfangreaktion kein NO

gebildet wird. Eine mögliche Erklärung ist die Weiterreaktion des gebildeten Kaliumnitrits zu Kaliumnitrat und NO:



Die ionenchromatographische Analyse eines wässrigen Denuderextrakts, nach zweistündigem Denuderbetrieb bei 50 ppm NO₂ und 150 °C ergab zwar messbare Mengen an Nitrat, allerdings mit deutlich geringerer Konzentration als Nitrit. Daraus lässt sich folgern, dass die Weiterreaktion partiell stattfindet, aber nur zu einem sehr kleinen Teil zur Konversion von NO₂ zu NO beiträgt.

Dementsprechend bleibt nur die (partielle) Oxidation des Trägermaterials PEG durch NO₂ als mögliche Erklärung für die Konversion zu NO. In der Literatur^[253] wird für Polyethylenglykol die Zersetzung bereits bei Temperaturen > 80 °C mit Luftsauerstoff angegeben. Da das oxidative Potential von NO₂ deutlich höher ist als von O₂, ist diese Reaktion sehr wahrscheinlich der Hauptgrund für die beobachtete NO₂-Konversion und die sinkende Kapazität. Da NO im Vergleich zu NO₂ wesentlich weniger reaktiv ist, ist für die weiter durchgeführten Messungen von keiner NPAH- oder OPAH-Artefaktbildung durch das emittierte NO auszugehen. Dementsprechend kann diese Beschichtung bei Temperaturen ≤ 150 °C zum Sammeln von Proben aus dem simuliertem Dieselabgas verwendet werden.

4.2.2 Ionische Flüssigkeiten als Senke für NO₂

Die bestehende Beschichtung aus Kaliumiodid und Polyethylenglykol wurde im Laufe der Arbeit weiterentwickelt. Dabei wurde die Abfangreaktion mit Iodid beibehalten und das Kalium durch ein organisches Kation ersetzt. Als Abfangreagenz wurde die ionische Flüssigkeit Methylbutyl-Imidazolium Iodid [BMIm⁺][I⁻] verwendet. Der Vorteil ionischer Flüssigkeiten ist der sehr niedrige Dampfdruck, was zur Folge hat, dass sie auch bei Temperaturen um die 200 °C nicht verdampfen und deshalb keine Aerosole bilden können. Darüber hinaus lässt sich die Viskosität über das organische Kation steuern und auf den entsprechend gewünschten Temperaturbereich anpassen. Ein weiterer Vorteil dieser flüssigen Salze in dieser Anwendung ist ihre hohe Polarität, die einerseits die Löslichkeit von NO₂ erhöht und andererseits die Wechselwirkung mit sehr unpolaren Verbindungen wie PAHs etc. minimiert. Da [BMIm⁺][I⁻] auch direkt als Suspension ohne Benetzungsmittel aufgetragen wird, erhöht sich außerdem die Menge an verfügbarem Iodid, was die Kapazität der Denuder weiter steigert.

Abbildung 4 - 9 zeigt die Durchbruchkurven für einen mit [BMIm⁺][I⁻] beschichteten Denuder für 50 ppm NO₂ in Stickstoff, bei einem Gasfluss von 5 l/min in Abhängigkeit der Temperatur.

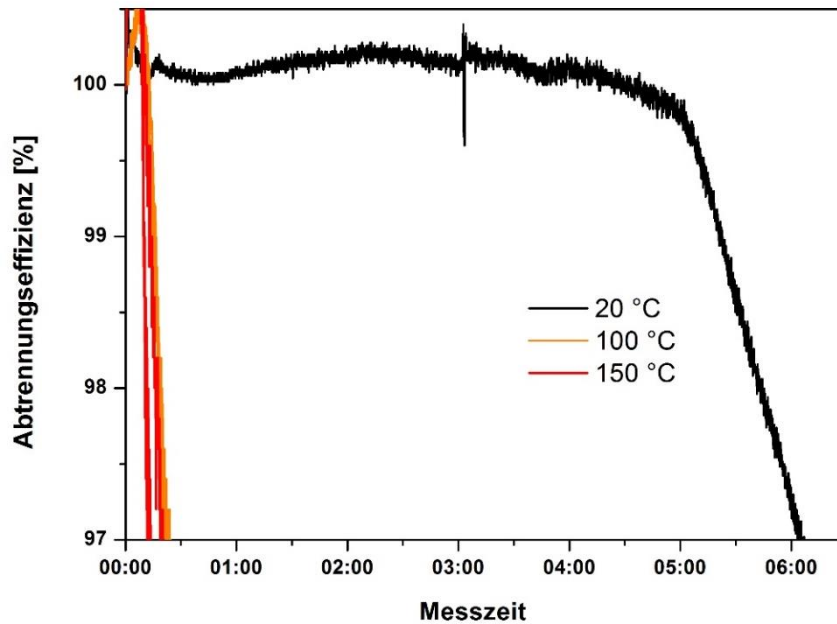


Abbildung 4 - 9: Durchbruchkurve in Abhängigkeit der Temperatur für einen mit [BMIm⁺][f] beschichteten Denuder. (5 l/min; 0 % RH; 50 ppm NO₂ in N₂).

Auffällig ist die deutlich erhöhte Durchbruchzeit bei Raumtemperatur (~6 h). Im Vergleich mit KI besitzt [BMIm⁺][f] damit ungefähr die dreifache Kapazität. Für höhere Temperaturen nehmen die Durchbruchzeit und damit auch die Kapazität wie bei KI signifikant ab. In Tabelle 4 - 2 sind die ermittelten Kapazitäten für die Temperaturen von 25 °C – 150 °C zusammengefasst.

Bei 100 °C bzw. 150 °C besitzt die neu entwickelte Beschichtung eine vergleichbare Kapazität wie eine KI-Beschichtung. Im Unterschied dazu kann bei Temperaturen > 150 °C für [BMIm⁺][f] keine Aerosolentwicklung festgestellt werden. Allerdings ist die Kapazität in diesem Temperaturbereich stark limitiert (< 3 ppmh bei 200 °C), weshalb auch diese Beschichtung nicht für Temperaturen > 150 °C einsetzbar ist.

Tabelle 4 - 2: Mittelwert der ermittelten NO₂-Abscheidekapazität für [BMIm⁺][f]-Beschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur.

| Betriebstemperatur | [°C] | Kapazität [ppmh] | (m |
|--------------------|------|------------------|----|
| | | = 2, 3) | |
| 25 | | 325 | |
| 100 | | 17.5 ± 0.8 | |
| 150 | | 12.5 ± 2.7 | |

Eine Erklärung für die unzureichende Kapazität kann wie bei KI in der Oxidation der organischen Beschichtungskomponente gefunden werden. Betrachtet man die in Abbildung 4 - 10 dargestellte Entwicklung von NO sowie NO_x (Summe aller Stickoxide), so ist wie bei

Kaliumiodid eine nahezu vollständige Konversion des NO_2 zu NO zu erkennen. Dies wird besonders deutlich, vergleicht man den Verlauf der NO_x^- mit der NO -Konzentration. Zu Beginn wird alles NO_2 zu NO konvertiert (beide Linien deckungsgleich). Mit fortschreitender Reaktionszeit wird dann mehr NO_2 emittiert, da die Reaktionspartner verbraucht sind.

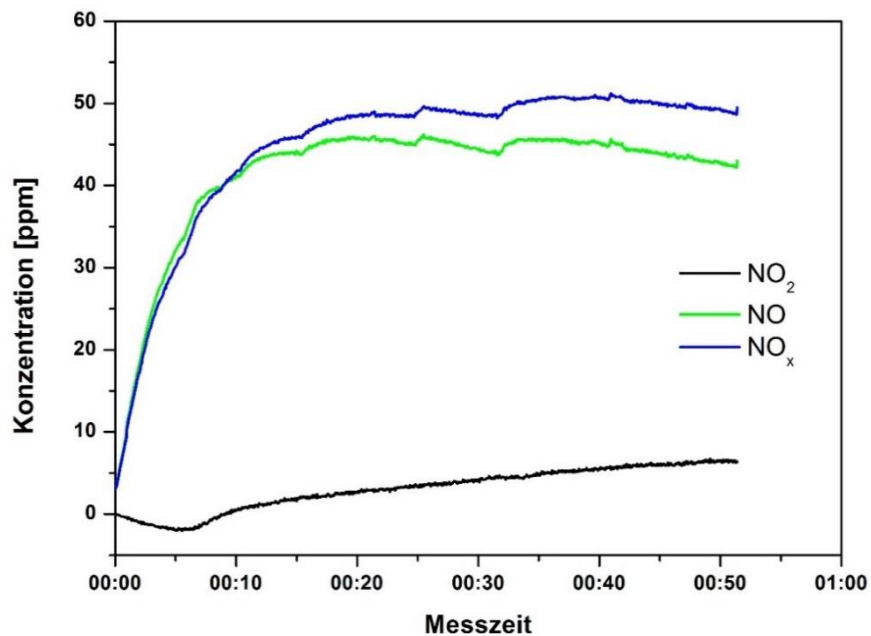
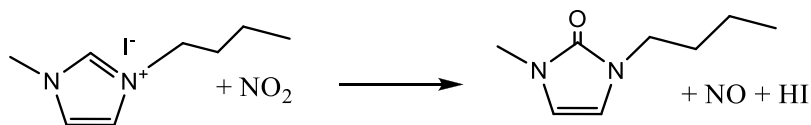


Abbildung 4 - 10: Zeitlicher Verlauf der NO_x^- (Summe aller Stickoxide), NO_2 - und NO -Konzentration beim Messen einer Durchbruchkurve eines $[\text{BMIm}^+][\text{I}^-]$ -beschichteten Denuder bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und 50 ppm NO_2 (5 l/min ; 0 \% RH).

Dies bestätigt analog zu Kaliumiodid, die Oxidation des organischen Materials. Durch die Donorwirkung der Methyl- und Butylreste ist die Oxidation an der 2-Position des Imidazolrings bevorzugt:



Die Bildung von 1,3-Butyl-Methyl-2-Oxo-Imidazol Stickstoffmonoxid und Iodwasserstoff durch die Oxidation umgeht die eigentliche Abfangreaktion. Diese Nebenreaktion würde auch die verminderte Kapazität bei erhöhten Temperaturen erklären.

Wie bereits bei der KI-Beschichtung erwähnt, ist für die Vermeidung von Artefakten bei der NPAH-Probenahme nur die Penetration von NO_2 durch den Denuder relevant. Diese wird auch für diese Beschichtung durch die Nebenreaktion bei höheren Temperaturen effektiv verhindert. Dementsprechend kann diese neu entwickelte Beschichtung bei der Probenahme von NPAHs zur Abtrennung von NO_2 verwendet werden. Durch Synthese eines

entsprechend oxidationsstabilen Kations könnte die Effektivität dieser Beschichtung weiter verbessert werden.

4.2.3 Partikelverluste im Denuder

Neben der Abtrennung von gasförmigen Komponenten kommt es in Diffusionsabscheidern zwangsläufig auch zu ungewollten Partikelverlusten aufgrund von Impaktion, Diffusion und Interzeption. Diese Verluste sollten so gering wie möglich sein, um eine ausreichende Partikelmenge zur anschließenden Probenahme passieren zu lassen.

Zur Quantifizierung der Partikelverluste wurde ein polydisperses GFG-Aerosol durch den Denuder geleitet und die Anzahlgrößenverteilung mit einem SMPS vor und nach dem Abscheider bestimmt. Die mittlere Größenverteilung vor dem Denuder betrug 80 nm. Nach dem Passieren des Denuders war die GFG-Mode, aufgrund des Verlustes von kleinen Partikeln, um 5 nm auf 85 nm verschoben. Der gemessene Partikelanzahlverlust beträgt $14,5 \% \pm 1,5 \%$. Aufgrund der vertikalen Ausrichtung des Denuders kann Sedimentation als Grund für die Partikelverluste ausgeschlossen werden. Auch Impaktion und Interzeption sind als Verlustmechanismen bei den im Denuder vorherrschenden Flussgeschwindigkeiten und den verwendeten Partikelgrößen vernachlässigbar. Die diffusiven Verluste können über die Gleichung von Gormley und Kennedy^[254] berechnet werden. Für die hier vorliegende Geometrie und Reynoldszahlen betragen die berechneten Verluste aufgrund von Diffusion bei Partikeln > 10 nm weniger als 5 %. Dementsprechend müssen andere Mechanismen wie z. B. elektrostatische Präzipitation für den Großteil der Partikelverluste verantwortlich sein. Da das Gehäuse und die Einlassektion des Denuders aus PTFE besteht, ist ein Partikelverlust durch elektrostatische Wechselwirkungen mit dem PTFE die wahrscheinlichste Erklärung. Bei der hier gemessenen Verteilung passieren rund 85 % der eingeleiteten GFG-Partikel den Denuder, was für weiterführende Probenahmen ausreichend ist.

4.2.4 Verluste von gasförmigen NPAHs/PAHs

Durch unspezifische Adsorption an der Oberfläche innerhalb des NO_2 -Abscheiders können signifikante Verluste an gasförmigen PAHs, NPAHs und Oxy-PAHs auftreten. Diese mussten vor der Verwendung zur DPF-Simulation/Probenahme quantifiziert werden, um diese bei der späteren Analyse korrigieren zu können.

Analog zur Sammeleffizienz-Untersuchung der NPAH-Denuder (vgl. Kapitel 4.1.3) wurde ein Filter mit einer definierten Menge eines NPAH-Mix beladen und in einen beheizbaren Filterhalter gespannt. Der auf 150 °C temperierte NO_2 -Denuder wurde mit dem Filterhalter verbunden und dieser auf 250 °C erhitzt, wobei ein Stickstoffstrom die verdampfenden NPAHs durch den NO_2 -Denuder in den direkt dahinter angeschlossenen NPAH-Denuder

transportierte. Die über drei Messungen gemittelten Wiederfindungen der 11-NPAHs (im NPAH-Denuder) für eine Sammelzeit von je 1h sind in Abbildung 4 - 11 dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung.

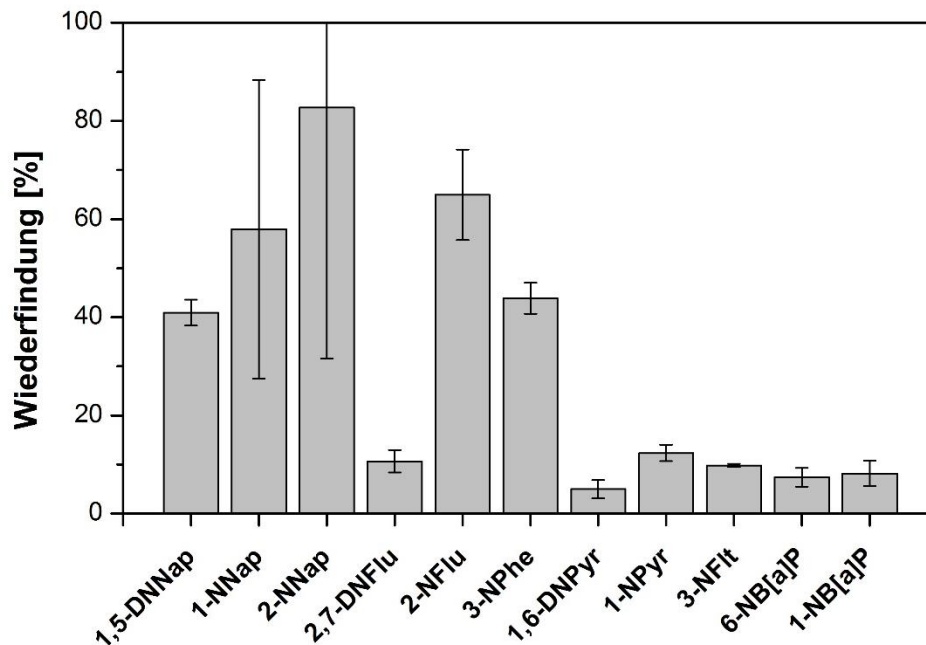


Abbildung 4 - 11: Wiederfindung von 11 NPAHs nach Sublimation durch den NO_2 -Denuder (1 h Sammelzeit; 5 l/min; XAD-4 beschichteter NPAH-Denuder)($m = 3$).

Für die leichter flüchtigen 2 - 3 Ring-NPAHs wie 1-Nitronaphthalin oder 3-Nitrophenanthren liegt die mittlere Wiederfindung zwischen 40 % und 80 %, wohingegen die Wiederfindung der schwerer flüchtigen 4 - 5 Ring-NPAHs wie 6-Nitrobenzo[a]pyren ca. 10 % beträgt. Allgemein spiegelt sich in den hier dargestellten Ergebnissen die Flüchtigkeit der Verbindungen wider. Dies zeigt sich auch bei den schwerer flüchtigen Dinitro-Verbindungen, welche im Vergleich zu ihren korrespondierenden Mononitro-PAHs eine deutlich reduzierte Wiederfindung aufweisen.

Da die ermittelten Wiederfindungen direkt mit der Flüchtigkeit korreliert sind und der NO_2 -Denuder, bedingt durch die Beschichtung maximal bei 150 °C und einem Fluss von 5 l/min betrieben werden kann, ist es nicht möglich, die Wiederfindung durch eine Erhöhung dieser Parameter zu verbessern. Die Korrelation mit dem Dampfdruck der NPAHs zeigt außerdem, dass es sich hierbei um einen rein physikalischen Effekt handelt. Eine chemische Wechselwirkung der PAHs mit z.B. der [BMIm+][I-]-Beschichtung des Denuders würde eine eher gleichmäßig niedrige Wiederfindung erzeugen, da die NPAHs strukturell und funktionell sehr ähnlich sind. Die im weiteren Fortlauf dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen für die gasförmigen NPAHs wurden, bei Verwendung des NO_2 -Denuders, mit den hier ermittelten Wiederfindungen korrigiert.

4.3 DPF-Simulationssystem

Für die erste zentrale Fragestellung dieser Arbeit, der möglichen NPAH-Bildung in Dieselpartikelfiltern, wurde um eine miniaturisierte DPF-Struktur (PM-Kat[®]) ein Abgas Simulations- und Probenahmesystem aufgebaut. Dabei wurde als Modellaerosol ein mit einer Submonolage Benzo[a]pyren beschichtetes GFG-Aerosol verwendet. Dieses wurde durch Aufkondensieren des Benzo[a]pyrens aus der Gasphase auf das vorbeiströmende Aerosol erzeugt (vgl. Kapitel 3.2.1). Das so generierte Aerosol wurde dann zusammen mit einer definierten Menge an NO₂ durch die (beheizte) DPF-Struktur geleitet. Im Anschluss daran erfolgte die Probenahme des reagierten Abgases mit Hilfe den unter 3.4.2 und 3.4.3 beschriebenen NO₂- und NPAH-Denudern sowie einem Quarzfaserfilter. Somit ergaben sich drei Probenahmestellen. Die gasförmigen PAH-Bestandteile, welche den DPF passierten bzw. verließen, wurden im NPAH-Denuder gesammelt. Direkt im Anschluss wurde dann die Partikelphase auf einem Filter abgeschieden. Darüber hinaus wurde die DPF-Struktur nach jeder Messung ausgebaut, extrahiert und ebenfalls auf PAHs, NPAHs und OPAHs untersucht.

4.3.1 Beschichtung mit Benzo[a]pyren

Vor der eigentlichen Untersuchung der NPAH-Bildung musste zuerst das Modellaerosol charakterisiert werden. Vor allem die definierte Beschichtung mit Benzo[a]pyren sowie deren Reproduzierbarkeit waren wichtige Voraussetzungen für die weiteren Untersuchungen.

Die Menge an auf dem GFG-Aerosol adsorbierten Benzo[a]pyrens wird über den Dampfdruck und damit die Temperatur des Reservoirs gesteuert. Zur Bestimmung der B[a]P-Beladung pro Milligramm Ruß wurden je drei Filterproben bei unterschiedlichen Reservoirtemperaturen (40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) genommen, extrahiert und der Gehalt an B[a]P mittels HPLC-FLD bestimmt.

Darüber hinaus wurde der Dampfdruck von Benzo[a]pyren für die entsprechenden Temperaturen berechnet bzw. genähert. Für den Dampfdruck von Benzo[a]pyren sind experimentelle Werte erst ab einer Temperatur von 120 °C beschrieben.^[255, 256] Dementsprechend wurden der Sättigungsdampfdruck (P^0) für den Bereich von 40 °C-100 °C mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet:

$$\ln P^0 = -\frac{\Delta H_{sub}}{RT} + \frac{\Delta S_{sub}}{R} \quad (4-1)$$

Hierbei entspricht ΔH_{sub} der Sublimationsenthalpie, ΔS_{sub} der Sublimationsentropie, R der allgemeinen Gaskonstante und T der Temperatur in Kelvin. Mit den von Goldfarb et al. im Temperaturbereich von 392K - 424K ermittelten Werten für $\Delta H_{sub}/R$ (13633 ± 375) und

$\Delta S_{sub}/R$ (32.17) lässt sich der Dampfdruck für den hier betrachteten Temperaturbereich interpolieren.^[255]

Abbildung 4 - 12 vergleicht den so genäherten Dampfdruck mit den experimentell bestimmten Benzo[a]pyren-Belegungen pro mg Ruß.

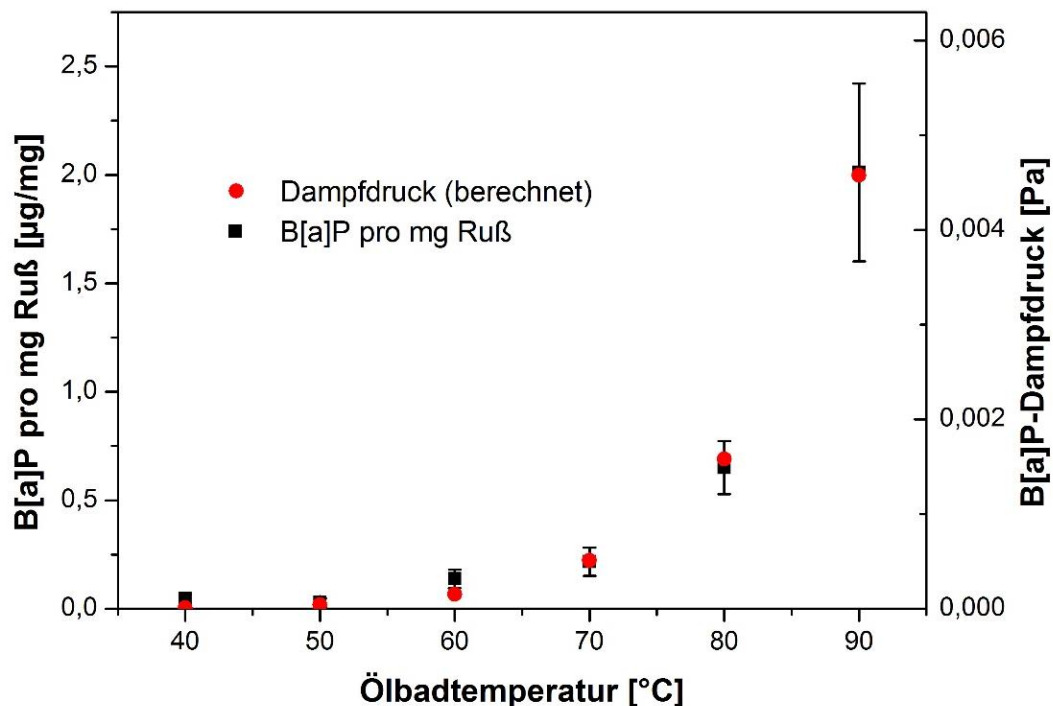


Abbildung 4 - 12: Vergleich der Benzo[a]pyren-Beladung pro mg Ruß mit dem interpolierten Dampfdruck von Benzo[a]pyren in Abhängigkeit der Reservoirtemperatur

Wie zu erwarten, zeigen die Ergebnisse einen exponentiellen Anstieg in der ankondensierten B[a]P-Menge mit zunehmender Temperatur. Dieser stimmt sehr gut mit dem Anstieg für die berechneten Dampfdrücke überein.

Für alle weiteren Simulations-Experimente wurde das Ölbad auf 80 °C temperiert. Dies resultierte in einer Beladung von $0,65 \mu\text{g} \pm 0,12 \mu\text{g}$ Benzo[a]pyren pro Milligramm Ruß. Mit diesen Werten wurde die Submonolagen-Beladung der Rußpartikel berechnet.

Berechnung der Monolagenbeschichtung

Die durchschnittliche Partikelkonzentration im System betrug 2×10^7 Partikel/cm³. Die Probenahme dauerte jeweils 0,5 h, mit einem Aerosolfluss von 5 l/min, was einem Gesamtvolumen von 300 l entspricht. Nimmt man an, dass die Partikelkonzentration über die Zeit konstant war, so ergibt sich eine Gesamtanzahl von 6×10^{12} Partikeln pro Filter. Durch Division der Rußmasse von durchschnittlich 0,6 mg durch die Partikelanzahl erhält man die durchschnittliche Masse eines Partikels $m_P = 1 \times 10^{-16}$ g. Mit der in der Literatur^[221] beschriebenen Oberfläche für GFG-Ruß von 395 m²/g lässt sich die durchschnittliche

Oberfläche eines Partikels zu $A_P = 3,95 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ berechnen. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Benzo[a]pyren-Menge von durchschnittlich $0,65 \mu\text{g}$ pro Filter gleichmäßig auf alle Partikel verteilt ist, erhält man die Masse an Benzo[a]pyren pro Partikel $m_{B[a]P} = 1,1 \times 10^{-19} \text{ g}$. Über die molare Masse ($252,32 \text{ g/mol}$) und die Avogadrokonstante ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) errechnet sich eine Beladung von $262,5$ B[a]P-Molekülen pro Partikel. Mit der von Dickhut et. al.^[257] bestimmten Moleküloberfläche für Benzo[a]pyren von $231,39 \text{ \AA}^2$ ($= 2,3139 \times 10^{-17} \text{ m}^2$) ergibt sich eine mit Benzo[a]pyren bedeckte Fläche pro Partikel von $A_{B[a]P} = 6,07 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. Dividiert man $A_{B[a]P}$ durch A_P so erhält man die Benzo[a]pyren-Beschichtung in Monolagen $B_P = 0,154$.

Auch wenn dieses Ergebnis nur eine Abschätzung mit Durchschnittswerten darstellt, so kann aufgrund der Größenordnung des berechneten Wertes von einer durchgängigen Submonolagen-Beschichtung der Rußpartikel ausgegangen werden.

Das so generierte Modellaerosol ist dementsprechend in Bezug auf die B[a]P-Beladung vergleichbar mit realem Dieselabgas,^[96, 258] mit dem Unterschied, dass hier nur Benzo[a]pyren und keine zusätzliche undefinierte PAH-Mischung auf der Partikeloberfläche adsorbiert ist.

4.3.2 PAH-Transformationen bei Raumtemperatur

In vorangegangenen Arbeiten ist die Bildung von NPAHs bereits bei Raumtemperatur, 5 ppm NO_2 sowie mit (Benzo[a]pyren beschichtetem) Ruß beladenen Filtern gezeigt worden.^[22] Dementsprechend wurden die ersten Untersuchungen am Dieselpartikelfilter-Simulationssystem bei Raumtemperatur sowie einer NO_2 -Konzentration von 50 ppm durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei Raumtemperatur für die drei verschiedenen Sammelpositionen sind in Abbildung 4 - 13 zusammengefasst.

Als Reaktionsprodukte wurden in allen Proben 6- und 1-Nitro-Benzo[a]pyren sowie Benzo[a]pyrendione detektiert. Letztere waren aufgrund der unter 3.7.4 beschriebenen Co-Elution nicht eindeutig zu identifizieren und werden daher als Summe aller drei Isomere (3,6-; 1,6- und 6,12-Benzo[a]pyrendion) angegeben.

Als Hauptprodukt wurde 6-Nitro-Benzo[a]pyren gefunden. Dies entspricht der laut Literatur erwarteten Verteilung, da die 6-Position bei B[a]P gegenüber der 1-Position für eine elektrophile Substitution bevorzugt ist.^[259]

Die DPF-Struktur weist dabei für alle detektierten B[a]P-Transformationsprodukte den höchsten Gehalt auf. Geht man von einer irreversiblen Abscheidung der Partikel in der DPF-Struktur aus, so ist der im Vergleich zur Partikel- und Gasphase höhere Gehalt an NB[a]P

und Oxy-B[a]P durch die längere Exposition der adsorbierten PAHs gegenüber NO₂ zu erklären.

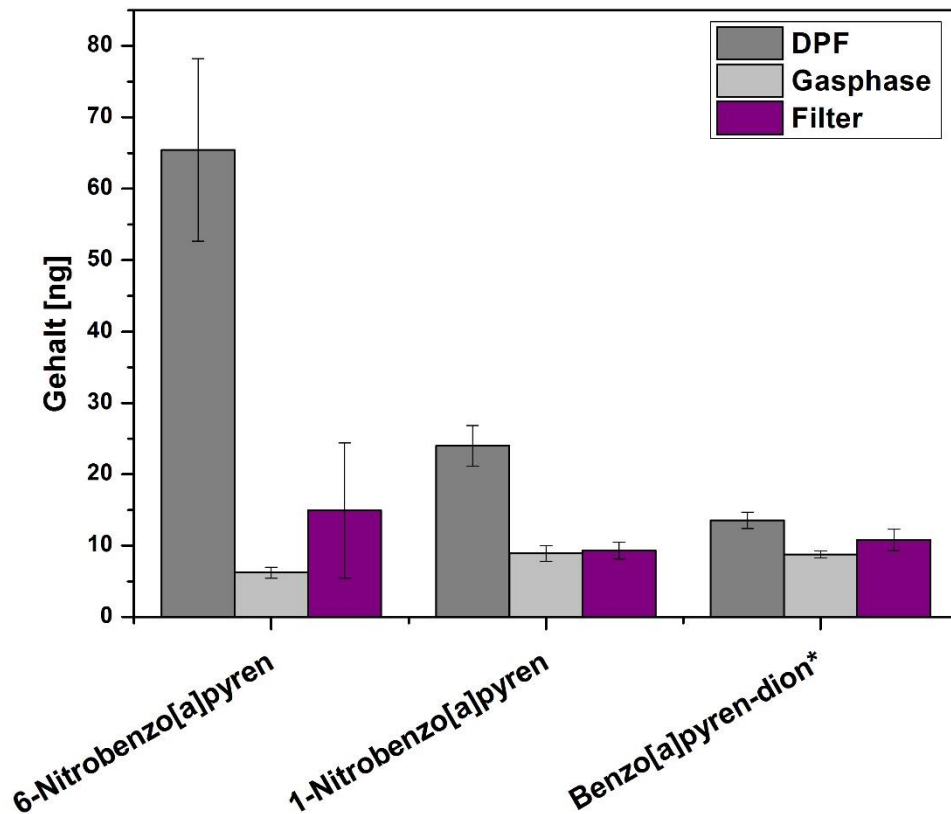


Abbildung 4 - 13: Im DPF-Simulationssystem detektierte Menge an NB[a]P und Oxy-B[a]P bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Sammelposition (B[a]P-beschichteter GFG-Ruß, 1 h Sammelzeit, 50 ppm NO₂). *Summe von 3,6-; 1,6- und 6-12-Benzo[a]pyrendion.

Die detektierten NPAH- und OPAH-Gehalte in der Gasphase sind von allen drei Positionen am niedrigsten und bewegen sich nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund des hohen Siedepunkts der hier untersuchten B[a]P-Derivate liegen diese bei Raumtemperatur fast vollständig als Feststoff oder Adsorbat vor. Dementsprechend sind die hier detektierten NPAHs/OPAHs vermutlich auf im Denuder ungewollt abgeschiedene Partikel mit darauf adsorbierten NPAHs zurückzuführen. Die Partikelphase zeigt ein vergleichbares NPAH/OPAH-Muster wie die DPF-Struktur, allerdings mit geringeren Mengen.

Diese Ergebnisse belegen eindeutig, dass die Bildung von Nitro-Benzo[a]pyrenen sowie Benzo[a]pyrendionen aus Benzo[a]pyren bei der (simulierten) NO₂-basierten DPF-Regeneration bereits bei Raumtemperatur und relativ geringen NO₂-Konzentrationen (50 ppm) stattfindet. Hierbei ist die NPAH-Bildung gegenüber der partiellen Oxidation deutlich bevorzugt.

4.3.3 NPAH- vs. OPAH-Bildung bei 100 °C

Der Einfluss der Temperatur auf die Nitrierung wurde bei einer System- und DPF Temperatur von 100 °C untersucht. Dabei wurde analog zu den Raumtemperaturexperimenten für alle drei Sammelpositionen der Gehalt an PAHs, NPAHs und Oxy-PAHs nach einer Reaktionszeit von 1h bestimmt und das Experiment dreifach wiederholt.

Abbildung 4 - 14 zeigt die bei 100 °C gebildete Menge an NB[a]P und Oxy-B[a]P für die einzelnen Sammelpositionen (DPF, Gasphase und Partikelphase).

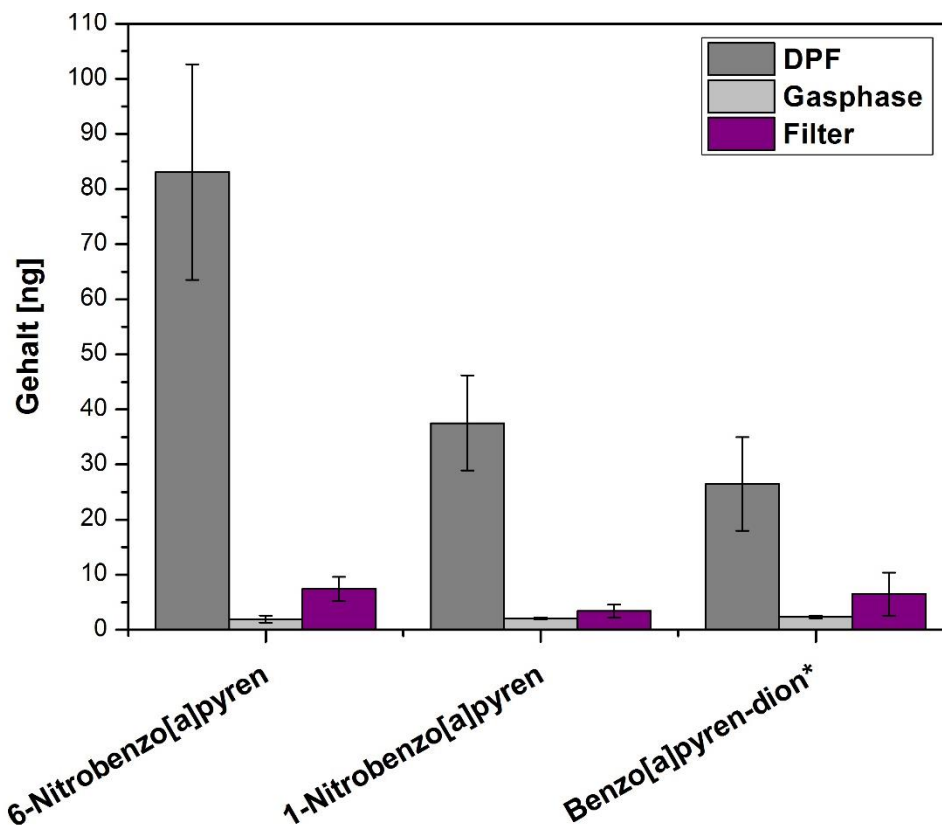


Abbildung 4 - 14: Im DPF-Simulationssystem detektierte Menge an NB[a]P und Oxy-B[a]P bei 100 °C in Abhängigkeit der Sammelposition (B[a]P-beschichteter GFG-Ruß, 1 h Sammelzeit, 50 ppm NO₂). *Summe von 3,6-; 1,6- und 6-12-Benzo[a]pyrendion.

Auch bei 100 °C zeigte sich die höchste B[a]P-Transformation in der DPF-Struktur. Dabei ist die mittlere Menge an gebildetem 6-NB[a]P von 66 ng ±17 ng (Raumtemperatur) auf 83 ng ±19 ng angestiegen.

Vergleicht man die ermittelten Gehalte in der DPF-Struktur für Raumtemperatur und 100 °C (Abbildung 4 - 15), so fällt auf, dass der Anstieg des Gehalts an 1-NB[a]P (+74 %) stärker ist als für 6-NB[a]P (+39 %). Dies zeigt, dass die Nitrierungsreaktion bei höheren Temperaturen weniger selektiv ist und damit auch weitere Isomere als die hier erfassten auftreten können.

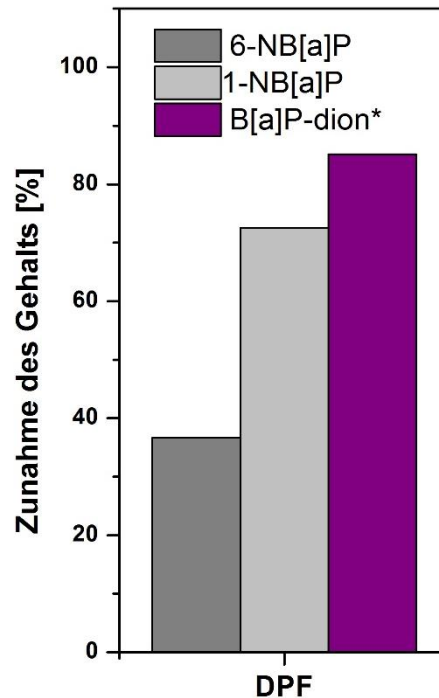


Abbildung 4 - 15: Prozentualer Vergleich der in der DPF-Struktur detektierten Mengen an NB[a]P und Oxy-B[a]P für Raumtemperatur und 100 °C. *Summe von 3,6-; 1,6- und 6-12-Benzo[a]pyrendion.

Der vergleichbar größte Anstieg (+85 %) kann allerdings für die Benzo[a]pyrendione verzeichnet werden. Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Temperaturen die partielle Oxidation gegenüber der Nitrierung bevorzugt sein kann. Bei den hier untersuchten Temperaturen dominiert jedoch deutlich die Nitrierung.

Da keine Wägung der abgeschiedenen Rußmassen im Denuder und der DPF-Struktur möglich war, wurde die in das System eingetragene Benzo[a]pyrenmenge über die durchschnittliche Beladung und die applizierte Rußmenge abgeschätzt. Bei einer Rußmenge von $1,3 \text{ mg/h} \pm 0,2 \text{ mg/h}$ und einer durchschnittlichen Benzo[a]pyrenbeladung von $0,65 \text{ } \mu\text{g/mg} \pm 0,12 \text{ } \mu\text{g/h}$ ergibt sich ein Benzo[a]pyren-Eintrag ins System von $0,85 \text{ } \mu\text{g/h} \pm 0,32 \text{ } \mu\text{g/h}$. Bei einer Sammelzeit von 1 h beträgt die B[a]P-Gesamtmenge also $0,85 \text{ } \mu\text{g} \pm 0,32 \text{ } \mu\text{g}$. Summiert man die detektierten Werte an NPAHs und OPAHs, so lässt sich daraus die Konversion von B[a]P berechnen. Für Raumtemperatur wird demnach rund 16 % bzw. 4 % des gesamten B[a]P in NB[a]P und B[a]P-dion umgewandelt. Für 100 °C erhöht sich die Konversion bereits auf 21 % bzw. 6 %.

Fasst man die Ergebnisse der hier durchgeführten DPF-Simulation zusammen, so ist die Bildung von Nitro-Benzo[a]pyren in passiv regenerierten DPF-Strukturen evident. Die DPF-Struktur agiert dabei als chemischer Reaktor im Abgassystem und stellt nicht nur die hohen NO_2 -Konzentrationen (über den Oxidationskatalysator), sondern vielmehr auch die entsprechende Verweilzeit für die PAHs zur Nitrierung/Oxidation zur Verfügung. Die

Ergebnisse lassen sich jedoch nur teilweise auf andere PAHs übertragen, da diese große Unterschiede in ihren Reaktivitäten aufweisen.^[98] Da Benzo[a]pyren, wie gezeigt, bereits bei Raumtemperatur in signifikanten Mengen zu NB[a]P umgewandelt wird, ist bei den erhöhten Temperaturen (300 °C – 550 °C) und NO₂-Konzentrationen (50 ppm - 1000 ppm) im Motorenabgas auch die Nitrierung von weniger reaktiven PAHs sehr wahrscheinlich. Unter solch reaktiven Bedingungen ist auch die Bildung von mehrfach nitrierten PAHs denkbar, was nochmals zu einer Steigerung der Mutagenität führen würde.

Neben der Nitrierung wurde auch die partielle Oxidation von Benzo[a]pyren nachgewiesen. Für Temperaturen bis 100 °C ist allerdings die Nitrierung die bevorzugte Reaktion. Bei höheren Temperaturen könnte sich dies jedoch umkehren, weshalb zur Klärung dieses Sachverhalts weiterer Untersuchungen nötig sind. Die gebildeten OPAHs besitzen ein bis jetzt noch unzureichend untersuchtes mutagenes und toxisches Potential.^[260, 261] Deshalb kann in Bezug auf die Erhöhung der Toxizität von Dieselabgas, durch die DPF-induzierte Bildung von OPAHs, noch keine quantitative Aussage getroffen werden.

In anderen Untersuchungen wurde bereits gezeigt, dass Dieselpartikelfilter die Größe der emittierten Partikel reduzieren können,^[262] was die Bioverfügbarkeit der darauf adsorbierten Schadstoffe potenziert. Die hier erhaltenen Ergebnisse der Transformation von PAHs zu NPAHs bzw. OPAHs deuten somit darauf hin, dass passiv regenerierende DPFs nicht nur die kanzerogene Wirkung von Dieselabgas, sondern auch dessen Aufnahme in den menschlichen Organismus signifikant erhöhen können. Damit stellen sie ein allgemein unbekanntes bzw. unterschätztes Gesundheitsrisiko dar.

Auf diesem Hintergrund ist die im zweiten Teil dieser Arbeit untersuchte neue Gesetzgebung zur Partikelanzahlmessung und deren Limitierung im Abgas sehr sinnvoll, wobei die im DPF gebildeten NPAHs nicht zwangsläufig an Partikel gebunden sein müssen, sondern auch als gasförmige Schadstoffe den DPF verlassen können. Nichtsdestoweniger ist die Verminderung der Partikelanzahlemissionen eine Möglichkeit, die Bioverfügbarkeit und damit das mutagene Potential von Dieselruß zu senken.

4.4 Vergleich verschiedener Kalibrier aerosole für Kondensationskernzähler

Zur Ermittlung eines geeigneten Kalibrier aerosols für Kondensationskernzähler wurde deren Ansprechverhalten für verschiedene unlösliche Aerosole untersucht. Hierzu wurde Kochsalz-, GFG- und CAST-Aerosol verwendet, wobei für die GFG- und CAST-Experimente zusätzlich das Ansprechverhalten verschiedener auf dem Markt verfügbarer Geräte untersucht wurde.

4.4.1 Kochsalzaerosol

Abbildung 4 - 16 zeigt das Ansprechverhalten eines TSI 3790 CPCs für thermisch generiertes Kochsalzaerosol, sowie die durch die ECE Regulation R 83 bzw. 49 geforderten Grenzwerte. Die Fehlerbalken repräsentieren die einfache Standardabweichung der Mittelwerte von je 60 Messwerten. Der Cut-Off dieses Gerätes liegt für Kochsalzaerosol bei ~25 nm. Das Gerät zeigt einen typischen exponentiellen Anstieg der Zähleffizienz, wobei die erste gesetzliche Vorgabe einer $50 \% \pm 12 \%$ Zähleffizienz für $23 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ Partikel erfüllt wird. Die zweite Vorgabe einer Zähleffizienz $> 90 \%$ bei $41 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ wird nicht bzw. nur im Rahmen der Streuung der Messung erreicht.

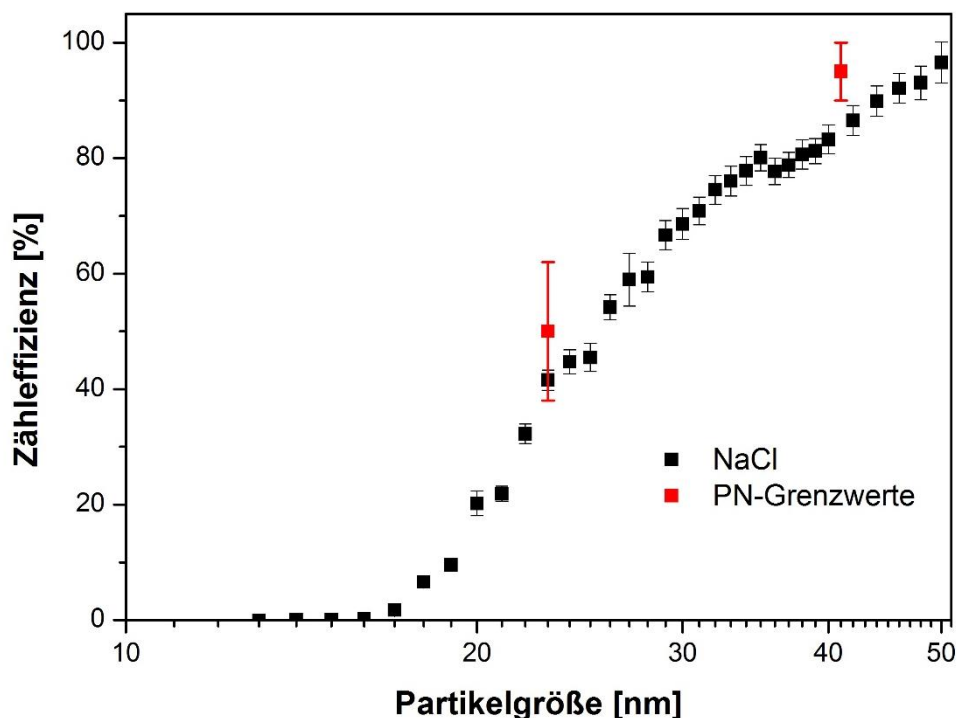


Abbildung 4 - 16: Gesetzliche Grenzwerte (Rot) und Ansprechverhalten eines TSI 3790 CPCs bei der Messung von thermisch generiertem Kochsalzaerosol (schwarz) (Referenz AEM; die Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung).

Laut Kalibrierzertifikat des Herstellers (21.06.2012 Serien Nr.70721012) sollte dieses Gerät über eine Zähleffizienz von 49,7 % bei 23 nm und 91,1 % bei 41 nm verfügen. Die

Kalibrierung wurde dabei nach Herstellerangaben mit einem Emery-Oil-Aerosol und einem Aerosolelektrometer (TSI 3068B) als Referenz durchgeführt. Das hier ermittelte Ansprechverhalten für Kochsalz weicht somit geringfügig von der werksseitigen Kalibrierung ab. Dies könnte auf die unterschiedliche Benetzbarkeit, bzw. den unterschiedlichen Kontaktwinkel von n-Butanol auf Kochsalz bzw. poly- α -Olefin- (Emery Oil) Aerosoloberflächen zurückgeführt werden.

4.4.2 Graphitfunkenaerosol

Die Messung von Graphitfunkenaerosol und CAST-Ruß erfolgte parallel für vier PMP-konforme Kondensationszähler. Hierfür wurden ein TSI Modell 3790-, ein Grimm 5.431-PMP-Counter, und zwei Airmodus A23 CPCs verwendet. Aufgrund eines reparierten Transportschadens war bei dem ersten Airmodus-Instrument die Kalibrierung erloschen, weshalb bei der Cut-Off-Messung zusätzlich ein Ersatzgerät vermessen wurde.

Zuerst wurden die Geräte mit 55-nm-GFG-Partikeln auf ihre Linearität untersucht (s. Abbildung 4 - 17). Die Ergebnisse der Linearitätsuntersuchung sind in Tabelle 4 - 3 zusammengefasst.

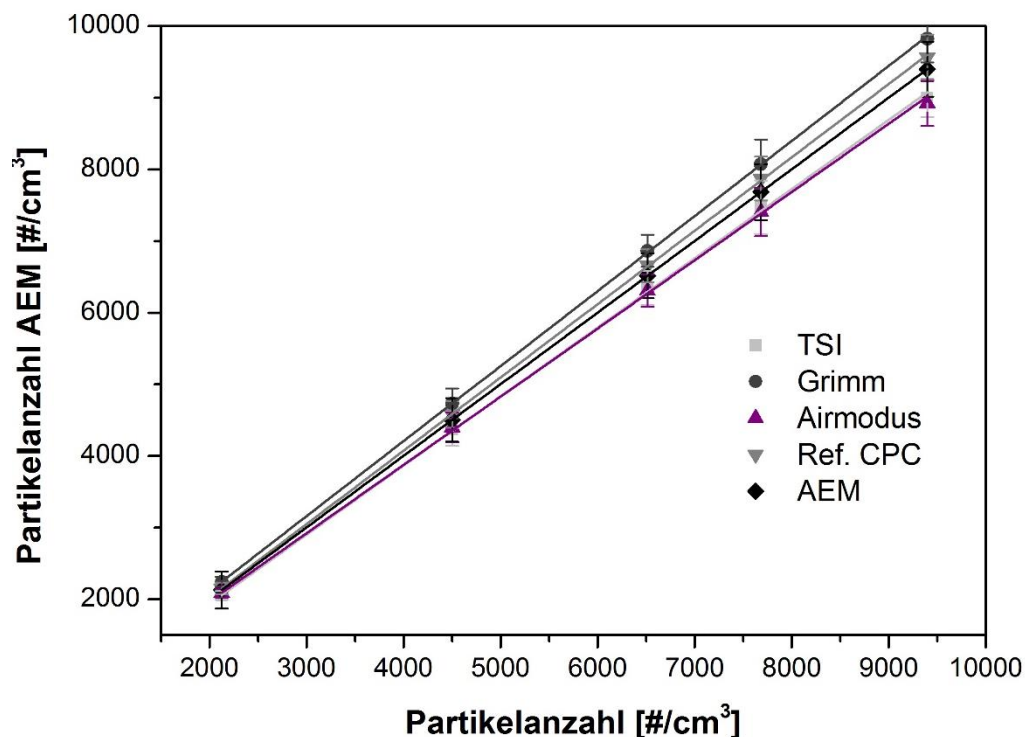


Abbildung 4 - 17: Linearitätsuntersuchung für 3 PMP-Kondensationskernzähler und den Referenz-CPC. (TSI 3790 = Hellgrau; Grimm 5.431 = Dunkelgrau, Airmodus A23 (beschädigt) = Violett, Ref. CPC TSI 3775 = Grau) Dreifachmessung bei 55-nm-GFG Partikeln (Referenz AEM).

Die Steigung der linearen Regression liegt für alle Zähler innerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Werte von 0,9 - 1,1. Die beste Korrelation besteht zwischen Referenz-CPC (3775) und dem Aerosolelektrometer.

Tabelle 4 - 3: Ergebnisse der Linearitätsuntersuchung für GFG Ruß (n = 5, m = 3).

| | Steigung | Achsenabschnitt | R ² |
|--------------|----------|-----------------|----------------|
| TSI 3790 | 0,9651 | 3,1 | 0,9999 |
| Grimm 5.431 | 1,0475 | 15,2 | 0,9999 |
| Airmodus A23 | 0,9525 | 62,6 | 0,9991 |
| TSI 3775 | 1,0240 | -25,3 | 0,9999 |

Bei den Geräten von TSI und Grimm wird werksseitig individuell für jedes Gerät mittels K-Faktor die Korrelation mit dem Kalibrierelektrometer hergestellt. Diese Faktoren sind in den Geräten hinterlegt und werden automatisch mit der gemessenen Partikelanzahl multipliziert. Da diese Korrektur nach der eigentlichen Cut-Off-Kalibrierung durchgeführt wird, beeinflusst diese indirekt auch das spezifische Ansprechverhalten der Geräte. Auch ohne K-Faktor weist das vor Ort instandgesetzte Airmodus Gerät eine gute Korrelation mit dem Aerosolelektrometer auf.

Für die Messung der Cut-Off-Kurven wurde seitens Airmodus ein Ersatzgerät geliefert, welches zusätzlich zum Bestehenden angeschlossen und vermessen wurde. Abbildung 4 - 18 zeigt die Mittelwerte (Dreifachmessung) und einfache Standardabweichung der Zähleffizienzen der vier Geräte für unbehandelten Graphitfunkenruß, sowie die zwei gesetzlichen Grenzwerte mit Toleranzen.

Alle Geräte (mit Ausnahme des beschädigten A23) zeigen ein nahezu identisches exponentielles Ansprechverhalten, das erst ab einer Partikelgröße von ~27 nm messbare Unterschiede aufzeigt. Der vorgeschriebene 23-nm-Cut-Off wird von allen CPCs im Rahmen der erlaubten Toleranz eingehalten, wohingegen nur das TSI Gerät im Mittel die geforderte Zähleffizienz > 90 % bei 41 nm einhält. Alle anderen erreichen sie nur im Rahmen der Messunsicherheit. Bei Partikeln > 50 nm wurde für den TSI und den Grimm CPC eine Überschätzung der Anzahlkonzentration um 5 % - 10 % festgestellt.

Das Ansprechverhalten für Graphitfunkenruß ist vergleichbar dem von NaCl (s. Abschnitt 4.4.1). Da das Ansprechverhalten ähnlich ist, obwohl die Oberflächen und damit auch Kontaktwinkel dieser beiden Aerosole sehr unterschiedlich sind, lässt sich folgern, dass feste, unlösliche Partikel ein vergleichbares Ansprechverhalten in diesen CPCs besitzen. Für die Kalibrierung der PMP-CPCs bedeutet dies, dass prinzipiell alle festen Aerosole (wie z.B.

Silber, Kochsalz oder GFG-Ruß) verwendet werden können, sofern diese keine weiteren Substanzen an der Oberfläche adsorbiert haben, die die Kondensation beeinflussen können.

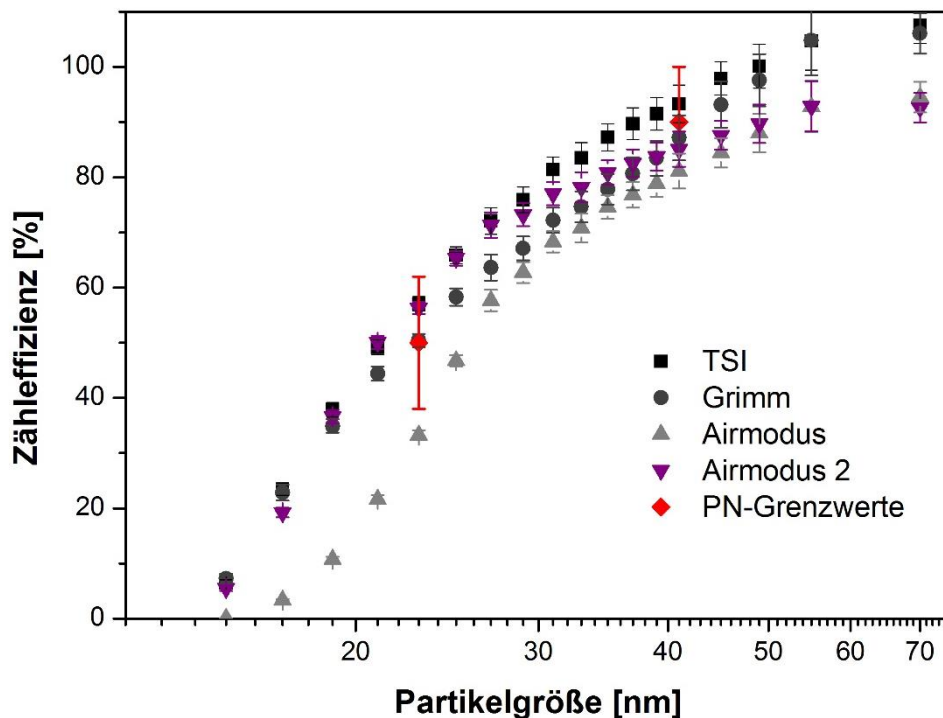


Abbildung 4 - 18: Gesetzliche Grenzwerte (Rot) und Ansprechverhalten von vier Kondensationskernzählern (TSI 3790 = Schwarz; Grimm 5.431 = Grau, Airmodus A23 (beschädigt) = Hellgrau, Airmodus A23 = Violett) bei der Messung von Graphitfunkenruß (Dreifachmessung; Referenz AEM).

Wie oben erwähnt, besitzen die Geräte von TSI und Grimm gerätespezifische Kalibrierkonstanten. Darüber hinaus korrigieren diese Geräte ihre gemessene Partikelanzahl um den eingelassenen Aerosolfluss, wohingegen das Airmodus-Gerät dieses nicht standardmäßig durchführt.

Abbildung 4 - 19 zeigt die Cut-Off-Kurven der vier CPCs für GFG-Ruß, wobei hier die Werte ohne K-Faktoren (TSI und Grimm) und mit korrigiertem Aerosolfluss (Airmodus) aufgetragen sind. Durch das Eliminieren der K-Faktoren und Korrigieren des Aerosolflusses wird die Vergleichbarkeit der Geräte erhöht. Positiv hervorzuheben ist der Airmodus A23, welcher durch die Flusskorrektur bei 23 nm zwar am oberen Limit der Toleranz liegt, aber bei 41 nm im Mittel eine 92 %ige Zähleffizienz besitzt. Die Geräte von TSI und Grimm liefern ohne K-Faktoren ein nahezu identisches Ansprechverhalten, wobei nun beide Geräte die geforderte Zähleffizienz bei 41 nm nur im Rahmen der Messtoleranz erreichen, aber die Partikelanzahl > 50 nm nicht mehr überschätzen.

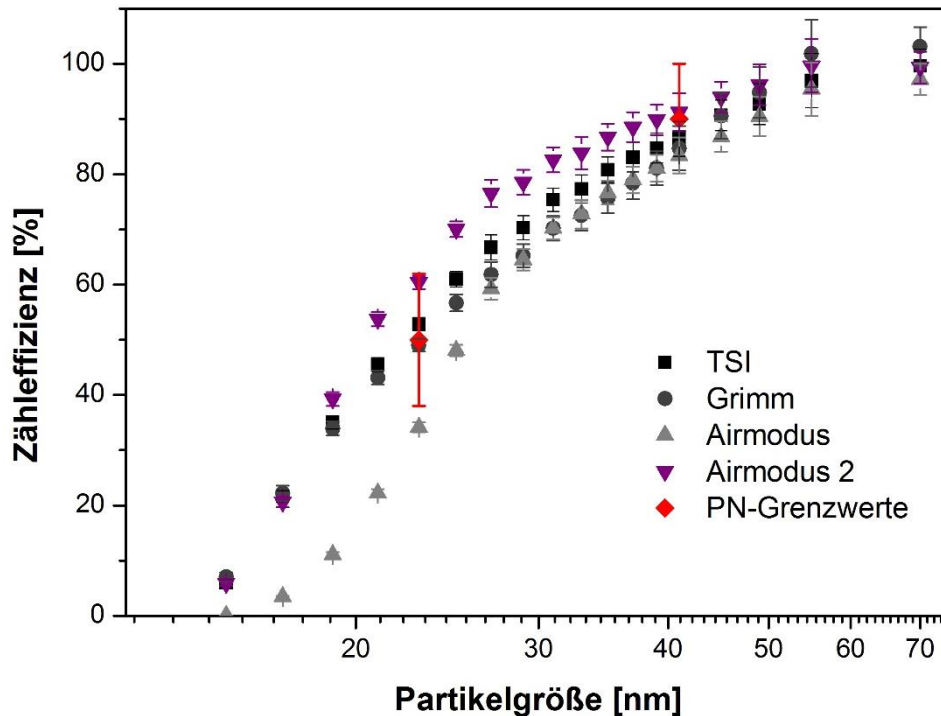


Abbildung 4 - 19: Gesetzliche Grenzwerte (Rot) und Ansprechverhalten von vier Kondensationskernzählern ohne k -Faktoren und mit Flusskorrektur (TSI 3790 = Schwarz; Grimm 5.431 = Grau, Airmodus A23 (beschädigt) = Hellgrau, Airmodus A23 = Violett) für Graphitfunkenruß (Dreifachmessung; Referenz AEM).

Alle getesteten PMP-konformen CPCs (mit Ausnahme des beschädigten A23) zeigen vergleichbares Ansprechverhalten (< 10 % Unterschied) für GFG-Ruß. Die Vergleichbarkeit kann durch Einführen einer Flusskorrektur bei den Airmodus-Geräten und Entfernen der K -Faktoren bei den TSI und Grimm CPCs gesteigert werden. Der Einsatz solcher K -Faktoren ist allerdings in der PMP-Gesetzgebung vorgeschrieben, weshalb hier weitere Untersuchungen bzw. Revisionen sinnvoll erscheinen. Die hohe Reproduzierbarkeit, die Einfachheit der Generierung, die einfach zu manipulierende Größenverteilung sowie die Analogie zum Dieselruß empfehlen den Graphitfunkenruß als PMP-CPC Kalibrier aerosol.

4.4.3 CAST-Aerosol

Neben GFG-Ruß wird in der Industrie gängiger Weise Propan-Flammenruß verwendet. Dieser sog. CAST-Ruß (Combustion Aerosol Standard) wird bereits von einigen Unternehmen (Grimm, MAHA und AVL) zur Kalibrierung von PMP-CPCs eingesetzt. Abbildung 4 - 20 zeigt das Ansprechverhalten der vier PMP-CPCs für CAST-Ruß. Der Kurvenverlauf ist vergleichbar dem von Graphitfunkenruß und NaCl, jedoch leicht zu kleineren Partikelgrößen verschoben, was zur Folge hat, dass der Airmodus- und der TSI-Zähler im Mittel die vorgeschriebene Zähleffizienz bei 23 nm überschreiten. Außerdem erreicht kein Zähler im Mittel eine > 90 %-Zähleffizienz bei 41 nm. Die große

Standardabweichung im Bereich von 13 nm – 25 nm ist durch die geringe Partikelanzahl während der Messung und damit einem erhöhten Elektrometerrauschen zu erklären.

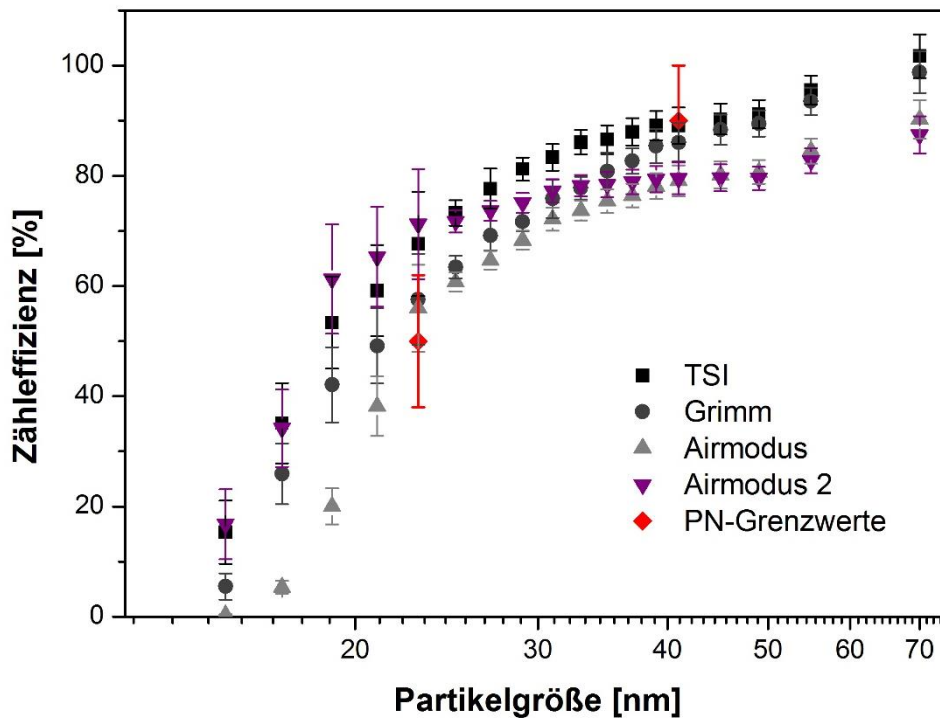


Abbildung 4 - 20: Ansprechverhalten und Grenzwerte (Rot) von vier Kondensationskernzählern (TSI 3790 = Schwarz; Grimm 5.431 = Grau, Airmodus A23 (beschädigt) = Hellgrau, Airmodus A23 = Violett) bei der Messung von CAST-Ruß (Dreifachmessung; Referenz AEM).

Die Cut-Off-Verschiebung kann durch auf der Oberfläche des Rußes adsorbierte flüchtige Verbindungen erklärt werden. Während der Verbrennung entstehen, je nach Gaszusammensetzung in der Flamme, neben Ruß auch andere flüchtige Kohlenwasserstoffe, welche sich auf der Oberfläche der Rußpartikel anlagern und die Zähleffizienz beeinflussen können (vgl. Kapitel 4.5).

Unbehandelter CAST-Ruß ist somit nicht zur Kalibrierung von PMP-CPCs geeignet, da die nicht steuerbare Belegung der Rußoberfläche mit Kohlenwasserstoffen zur Beeinträchtigung der Zähleffizienz führen kann.

4.5 Einfluss leichtflüchtiger Verbindungen auf die CPC-Zähleffizienz

Dieselabgas enthält neben festen Partikeln auch sehr viele flüchtige Komponenten und Partikel, welche die Aktivierung von Partikeln in CPCs beeinflussen oder selbst aktiviert und gezählt werden können. Diese Einflüsse wurden mit Hilfe von n-Hexadekan beschichtetem Graphitfunkenruß, Schwefelsäure- und Tetrakontan-Aerosol untersucht.

4.5.1 n-Hexadekan-beschichteter GFG-Ruß

Vergleicht man die Zähleffizienzen der PMP-CPCs von reinem GFG-Ruß (Abbildung 4 - 21) mit der von GFG-Ruß, welcher das ausgeschaltete Beschichtersystem passierte (Abbildung 4 - 22), so zeigt sich bereits ohne „aktive“ Beschichtung eine signifikante Verschiebung des Cut-Offs um ~3 nm für alle Geräte zu kleineren Partikelgrößen. Dies hat zur Folge, dass nur das beschädigte Airmodus Gerät noch die geforderte Zähleffizienz von 50 % ± 12 % bei 23 nm einhält.

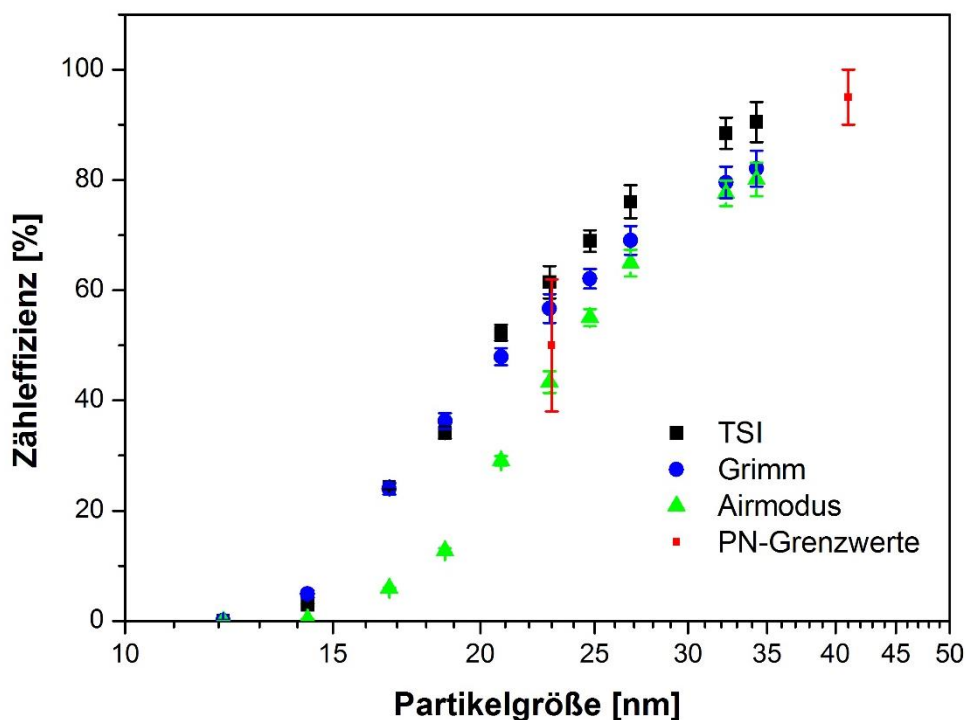


Abbildung 4 - 21: Gesetzliche Grenzwerte (Rot) und Ansprechverhalten von drei Kondensationskernzählern (TSI 3790 = Schwarz; Grimm 5.431 = Blau, Airmodus A23 (beschädigt) = Grün) bei der Messung von Graphitfunkenruß (Dreifachmessung; Referenz AEM).

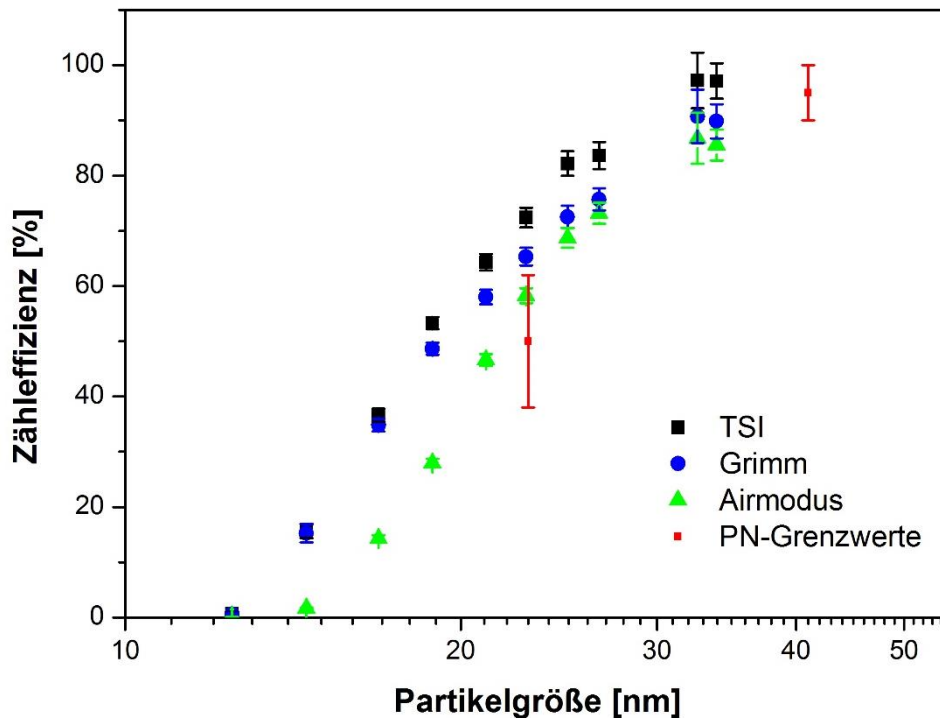


Abbildung 4 - 22: Gesetzliche Grenzwerte (Rot) und Ansprechverhalten von drei Kondensationskernzählern (TSI 3790 = Schwarz; Grimm 5.431 = Blau, Airmodus A23 (beschädigt) = Grün) bei der Messung von, mit einer Submonolage *n*-Hexadekan beschichtetem Graphitfunkenruß (Dreifachmessung; Referenz AEM).

Die in Abbildung 4 - 22 dargestellte Verschiebung kann auf eine Submonolagen-Beschichtung des GFG-Rußes mit *n*-Hexadekan zurückgeführt werden. Bei Raumtemperatur befindet sich im Beschichtersystem schon ein geringer Teil an *n*-Hexadekan in der Dampfphase, welches an die Oberfläche von vorbeiströmendem GFG-Ruß kondensiert. Mittels Diffusionsbatterie konnte vor und nach dem Beschichtersystem keine Größenänderung festgestellt werden. Aufgrund der hohen Größenauflösung der Diffusionsbatterie ($< 0,2$ nm bei 23 nm) kann somit gefolgert werden, dass sich noch keine vollständige *n*-Hexadekan-Monolage auf den Partikeln gebildet hat.

Für die Partikelzählung im realen Abgas bedeutet dies, dass schon wenige organische Moleküle an der Oberfläche eines Aerosols ausreichen können, um das Ansprechverhalten und damit die gemessene Partikelanzahl signifikant zu beeinflussen.

Sind die Partikel mit einer $1\text{-nm} \pm 0,2$ nm-Schicht *n*-Hexadekan überzogen (s. Abbildung 4 - 23), ist der Cut-Off noch weiter zu kleineren Partikeln verschoben. Für die hier untersuchten Geräte kann eine Verschiebung von ~ 4 nm (Grimm), ~ 6 nm (TSI) und ~ 7 nm (Airmodus) festgestellt werden. Durch die bessere Aktivierung im CPC erreichen alle Geräte die > 90 % Zähleffizienz schon bei 27 nm. Bei den Geräten von Grimm und TSI wird ab ~ 35 nm wieder

eine Überbestimmung von $104 \% \pm 3 \%$ bzw. $109 \% \pm 3 \%$ beobachtet, was für beide Geräte auf eine herstellerbedingt falsche k-Faktor Kalibrierung schließen lässt.

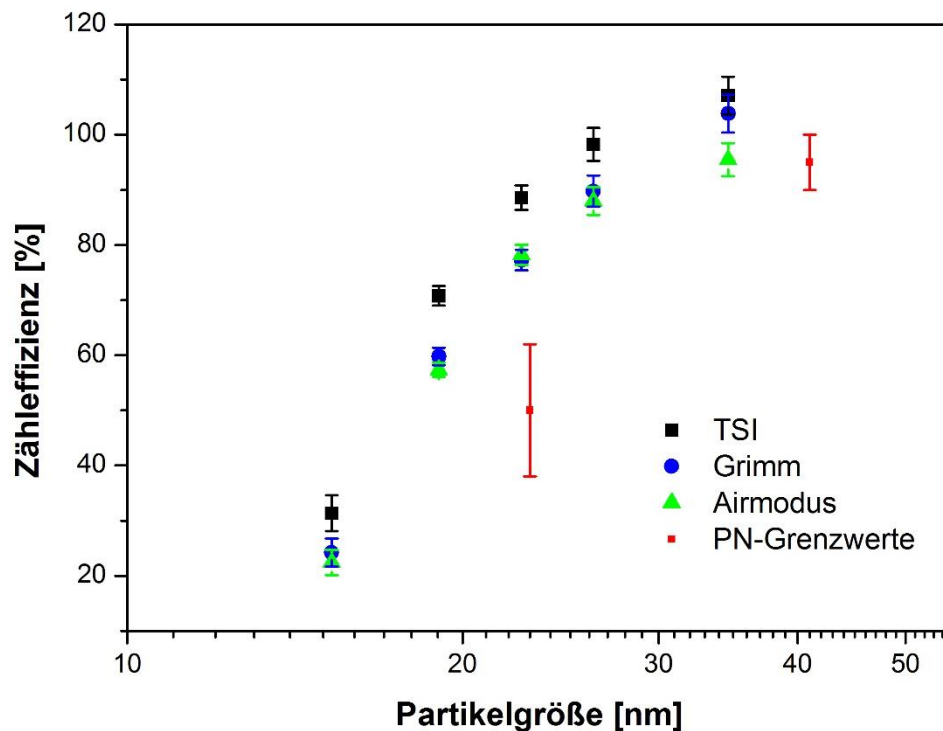


Abbildung 4 - 23: Gesetzliche Grenzwerte (Rot) und Ansprechverhalten von drei Kondensationskernzählern (TSI 3790 = Schwarz; Grimm 5.431 = Blau, Airmodus A23 (beschädigt) = Grün) bei der Messung von *n*-Hexadekan beschichtetem Graphitfunkenruß (Dreifachmessung; Referenz AEM).

n-Hexadekan stellt ein Simulans für Dieselkraftstoff dar, welches auch in messbaren Mengen im Abgas enthalten ist. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen muss vor der Zählung von Partikeln im Abgas sichergestellt werden, dass alle Kraftstoffreste, auch in Form von einzelnen auf der Rußoberfläche adsorbierten Molekülen, entfernt werden. Andernfalls kann es zu signifikanten Überschätzungen und damit Messfehlern bei der Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration kommen, falls die Partikelgröße im Bereich des Cut-Offs liegt und die Partikel Reste von unvollständig verbranntem Diesel auf der Oberfläche tragen.

4.5.2 Schwefelsäure

Neben Beschichtungen auf der Partikeloberfläche können auch rein flüchtige Partikel im CPC aktiviert und gezählt werden. Schwefelsäure ist aufgrund seiner Tendenz zur homogenen Nukleation und des Vorkommens im Abgas (vor allem im Schwerlastbereich) eine geeignete Testsubstanz.

Abbildung 4 - 24 vergleicht das Ansprechverhalten eines Grimm-5.431-CPCs für reines Schwefelsäureaerosol und GFG-Ruß-Aerosol, welches mit ~1-nm-n-Hexadekan beschichtet ist.

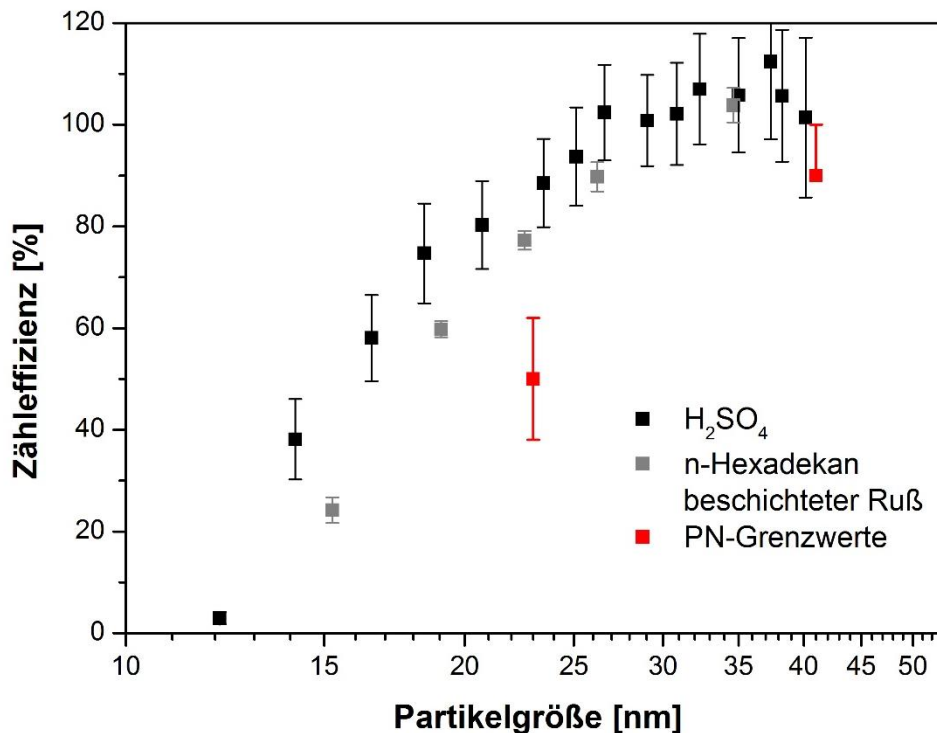


Abbildung 4 - 24: Vergleich des Ansprechverhaltens eines Grimm-5.431-PMP-CPC für Schwefelsäure- (Schwarz) und mit n-Hexadekan beschichtetes GFG-Aerosol (Grau), sowie den gesetzlichen Grenzwerten (Rot) (Dreifachmessung; Referenz AEM).

Der Cut-Off für das Schwefelsäure-Aerosol liegt bei ~16 nm. Somit wird Schwefelsäure noch besser im CPC aktiviert als n-Hexadekan-beschichteter Ruß (Cut-Off ~18 nm). Das Grimm-Gerät zeigt auch in diesem Experiment eine Überschätzung der Partikelanzahl bis zu $112 \% \pm 15 \%$. Außerdem lässt sich erkennen, dass Schwefelsäureteilchen schon bei einer Partikelgröße von ~13 nm mit einer Effizienz von mehr als 15 % gezählt werden.

Diese Ergebnisse implizieren weitere Anforderungen an die vorbereitende Behandlung des zu messenden Aerosols. Die Vorbehandlung zur Entfernung der flüchtigen Komponenten muss in der Lage sein, sämtliche flüchtigen Komponenten und Partikel entfernen zu können, um eine erneute Kondensation und/oder Nukleation zu verhindern. Dies ist vor allem bei der Entfernung von Schwefelsäure sehr diffizil, da Schwefelsäure schon bei minimalen Übersättigungen und Konzentrationen zur Aerosolbildung neigt. Deshalb kann sie über eine reine Verdampfung nicht entfernt werden, da es bei anschließender Abkühlung sofort wieder zur Re-Nukleation kommt.

4.5.3 Tetrakontan

Neben unverbrannten Dieselanteilen und Schwefelsäure sind auch langkettige Alkane Teil des Abgasgemisches. Diese sind zum Großteil Residuen von unverbrannten Schmierstoffen. Um den Einfluss eines solchen Rückstandes auf das CPC-Ansprechverhalten zu untersuchen, wurde ein Tetrakontan-(C₄₀H₈₂)-Aerosol erzeugt und vermessen. Tetrakontan-Aerosol ist darüber hinaus gesetzlich zur Überprüfung der Abtrennungseffizienz des VPR vorgeschrieben.

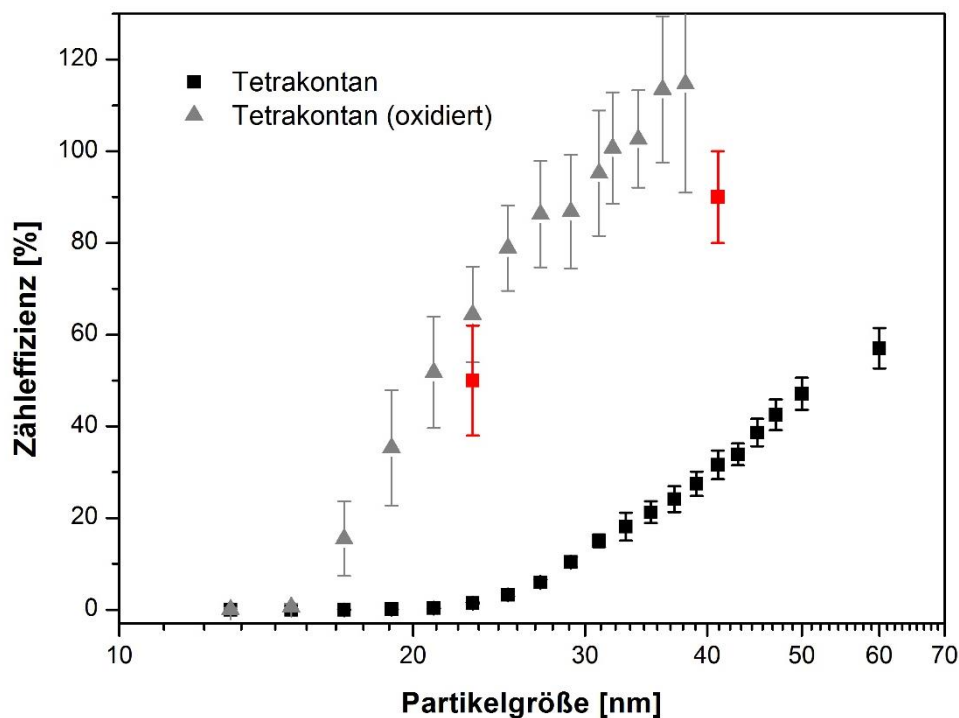


Abbildung 4 - 25: Vergleich des Ansprechverhaltens eines Grimm 5.431 PMP-CPC für Tetrakontan-aerosole generiert in Stickstoff (Schwarz) und mit einem Luft-/Stickstoffgemisch (Grau), sowie den gesetzlichen Grenzwerten (Rot) (Dreifachmessung; Referenz AEM).

Abbildung 4 - 25 zeigt das Ansprechverhalten eines Grimm-5.431-CPC für Tetrakontan-Aerosol. Die schwarzen Datenpunkte entsprechen dabei reinem Tetrakontan-Aerosol, welches in einer Stickstoffatmosphäre generiert wurde. Auffallend ist der im Vergleich zur Kalibrierung um 27 nm zu größeren Partikeln verschobene Cut-Off für reines Tetrakontan Aerosol. Tetrakontan wird demnach signifikant schlechter aktiviert als Ruß und das Gerät zählt deutlich weniger Partikel als vorgeschrieben. Dies würde im Realfall zu einer Unterschätzung der Partikelanzahl, also zu einem falsch negativen Ergebnis führen.

Für Grenzwertbestimmungen ist solch ein falsch negatives Zählergebnis nicht tolerierbar, da es dadurch im schlimmsten Fall direkte Auswirkungen auf die Öffentlichkeit geben kann.

Bei der in Abbildung 4 - 25 grau dargestellten Datenreihe ist während der Aerosolgeneration Sauerstoff in der Gasphase enthalten. Dies führt zur partiellen Oxidation des Tetrakontans.

Das gebildete Aerosol besteht demnach aus Tetrakontan und dessen Abbau- bzw. Oxidationsprodukten (Aldehyde, Ketone etc.). Für dieses Aerosol ist die Zähleffizienz im CPC deutlich erhöht und der Cut-Off liegt bei $19 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Vergleicht man die Ergebnisse von unoxidiertem und oxidiertem Tetrakontan-Aerosol, so zeigt sich ein großer Unterschied zwischen beiden Ansprechverhalten. Je nach Grad der Oxidation des Aerosols kann demnach das Ansprechverhalten variieren. In Bezug auf die Verwendung von Tetrakontan als Kalibrier aerosol bedeutet dies, dass zur reproduzierbaren Erzeugung unter permanentem Ausschluss von Sauerstoff (auch während den Abkühlphasen des Ofens) gearbeitet werden muss.

Darüber hinaus stellt es die Verwendung von Tetrakontan als VPR-Validieraerosol in Frage, da der VPR das Aerosol ebenfalls in Gegenwart von Sauerstoff erhitzt und es somit während des Durchtritts durch den VPR zu einer Veränderung des Aerosols und damit zur Änderung der Zähleffizienz kommen kann. Auch wenn das Ziel des VPR die Entfernung des Aerosols ist, kann diese aufgrund der veränderten Zähleffizienz nicht mehr exakt (mit einem PMP-CPC) bestimmt werden.

Giechaskiel et al.^[40] haben bereits das Ansprechverhalten von CPCs für Tetrakontan-Aerosol untersucht. Als Ergebnis fanden sie ein ebenfalls stark unterschiedliches CPC-Ansprechverhalten, welches sie allerdings über unterschiedliche Temperaturdifferenzen und damit Aktivierungswahrscheinlichkeiten in den verwendeten CPCs zu erklären versuchten.

Da diese Unterschiede in den hier durchgeführten Experimenten mit demselben Gerät (also der gleichen geräteinternen Temperaturdifferenz) gemessen wurden, kann die Erklärung von Giechaskiel et al.^[40] widerlegt werden.

4.6 Einfluss anderer abgasrelevanter Gaskomponenten

Rußpartikel sind im Abgastrakt hohen Temperaturen und reaktiven Gasen wie SO_2 oder NO_2 ausgesetzt. Letzteres wird in manchen Abgasnachbehandlungssystemen in hohen Konzentrationen (bis zu 1000 ppm) erzeugt, um die DPF-Regeneration zu erleichtern. Wasser, welches ebenfalls in signifikanten Mengen im Abgas enthalten ist, kann die Reaktion von NO_2 und Ruß begünstigen. Da die Oxidation an der Oberfläche möglicherweise das Aktivierungsverhalten während der Kondensation beeinflusst, wurde dies eingehend untersucht.

Hierfür wurde ein Grimm-5.431-CPC und GFG-Ruß-Aerosol verwendet. Der Ruß wurde dabei in unterschiedlichen Atmosphären vorbehandelt. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur (250 °C) sowie der relativen Luftfeuchtigkeit (rel. 50 %) und 200 ppm NO_2 untersucht. Die ermittelten Cut-Off-Kurven sind in Abbildung 4 - 26 dargestellt, wobei die Zähleffizienz aufgrund der geringen Partikelanzahl mittels Referenz-CPC bestimmt wurde.

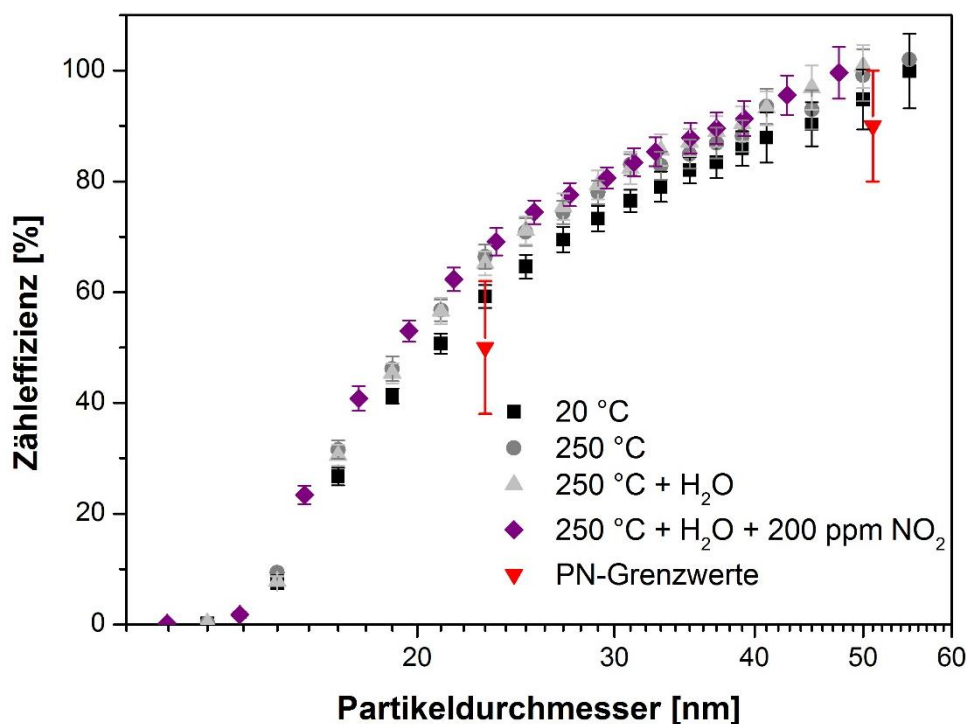


Abbildung 4 - 26: Vergleich des Ansprechverhaltens eines Grimm 5.431 PMP-CPC für unterschiedlich vorbehandeltes GFG-Aerosol (Schwarz = unbehandelt; Grau = behandelt bei 250 °C; Hellgrau = behandelt bei 250 °C und 50 % relativer Luftfeuchte; Violett = behandelt bei 250 °C, 50 % rel. Luftfeuchte und 200 ppm NO_2), sowie den gesetzlichen Grenzwerten (Rot) (Dreifachmessung; Referenz CPC TSI 3775).

Die erkennbare leicht erhöhte Zähleffizienz im Vergleich zu vorherigen GFG-Messungen kann durch die unterschiedliche Art der Referenzierung (CPC vs. AEM) erklärt werden. Da es sich hier um eine Relativuntersuchung handelt, wird kein weiterer Bezug auf die Grenzwerte genommen. Als Ergebnis wird eine leichte Zunahme der Zähleffizienz (3 % - 7 %) für

thermisch behandeltes GFG-Aerosol festgestellt. Die Zugabe von Wasser und 200 ppm NO₂ während der thermischen Vorbehandlung zeigen darüber hinaus keinen weiteren signifikanten Unterschied. In Konsequenz kann die Oxidation der Ruß-Oberfläche im Abgas als Fehlerquelle für die PMP-Partikelanzahlbestimmung vernachlässigt werden.

4.7 Untersuchungen zur CPC-Langzeitstabilität

Für einen konstanten Routinebetrieb ist die Langzeitstabilität der Kalibrierung von wesentlichem Interesse. Es ist bekannt, dass sich die Kalibrierung der CPCs mit der Zeit z.B. durch Verschmutzung des Sättiger-Filzes verschieben kann.^[263]

Deshalb wurden in Kooperation mit dem LVK Langzeituntersuchungen mit einem TSI 3790 PMP-Zähler durchgeführt. Dabei wurde das Ansprechverhalten des CPC über einen Zeitraum von zwei Monaten regelmäßig mittels monodispersen GFG-Ruß untersucht. Über diesen Zeitraum war der CPC ansonsten kontinuierlich im Messbetrieb an Motorenprüfständen des LVK.

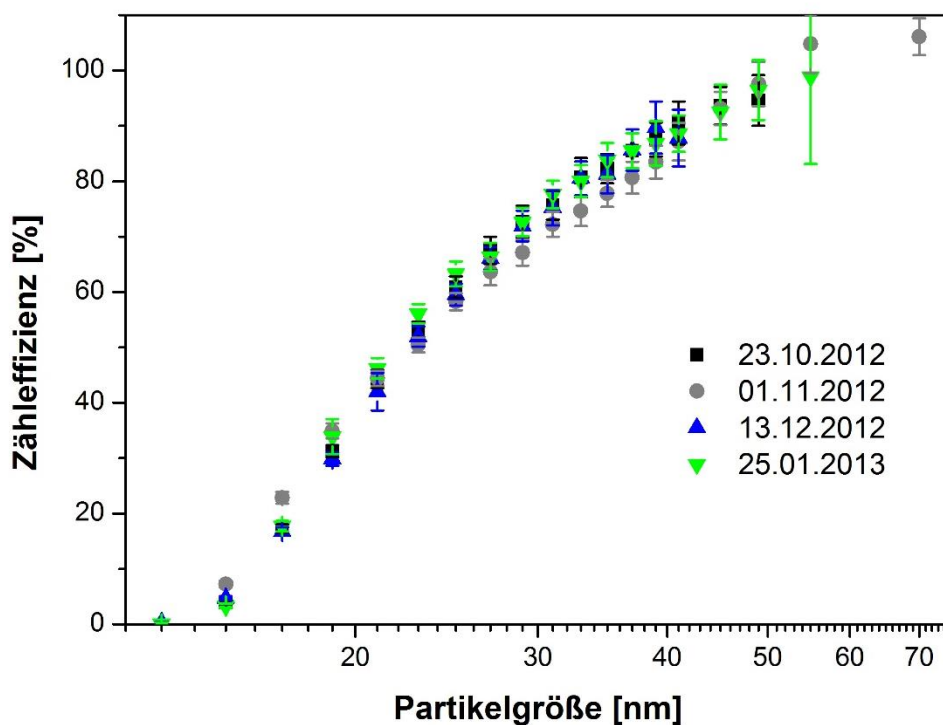


Abbildung 4 - 27: Langzeituntersuchung des Ansprechverhaltens eines TSI 3790 CPC über einen Zeitraum von zwei Monaten (Je Dreifachmessung; Referenz AEM).

Wie aus Abbildung 4 - 27 ersichtlich, wurden über den beobachteten Zeitraum keine signifikanten Veränderungen im Ansprechverhalten des CPC festgestellt.

Dementsprechend ist die Kalibrierung des CPC auch bei intensiver Benutzung für einen Zeitraum von mindestens zwei Monaten stabil.

4.8 Validierung und Untersuchung der „Evaporation Tube“

Die Abtrennung flüchtiger Bestandteile ist ebenso wie die Zählung der Partikel gesetzlich in der EU Regulation R 49 bzw. R 83 vorgeschrieben. Als VPR wird die Verwendung eines Verdampfungs- und Verdünnungsprinzips (Evaporation Tube) empfohlen.

Für den in dieser Arbeit verwendeten VPR musste zuerst eine Validierung erfolgen, um die Funktionstüchtigkeit zu bestätigen. Diese Validierung umfasste die Bestimmung der Partikelverluste im VPR (Particle Concentration Reduction Factor, PCRF) sowie die quantitative (> 99 %) Entfernung eines 30-nm-Tetrakontan-Aerosols. Anschließend folgten weiterführende Untersuchungen in Bezug auf die Abtrennungseffizienz sowie die mögliche Veränderung der (Ruß-)Partikelmorphologie durch den VPR.

4.8.1 PCRF mit Kochsalzaerosol

Als erster Punkt der Validierung mussten die Partikelverluste im VPR mit einem festen, inerten Aerosol bei drei unterschiedlichen Partikelgrößen (30 nm, 50 nm und 100 nm) bestimmt werden. Hierzu wurde, wie in der Gesetzgebung empfohlen, ein monodisperses Kochsalzaerosol verwendet. Abbildung 4 - 28 zeigt die Partikelanzahlgrößenverteilungen des Kochsalzaerosols in Abhängigkeit der Ofentemperatur vor der Größenselektion im DMA.

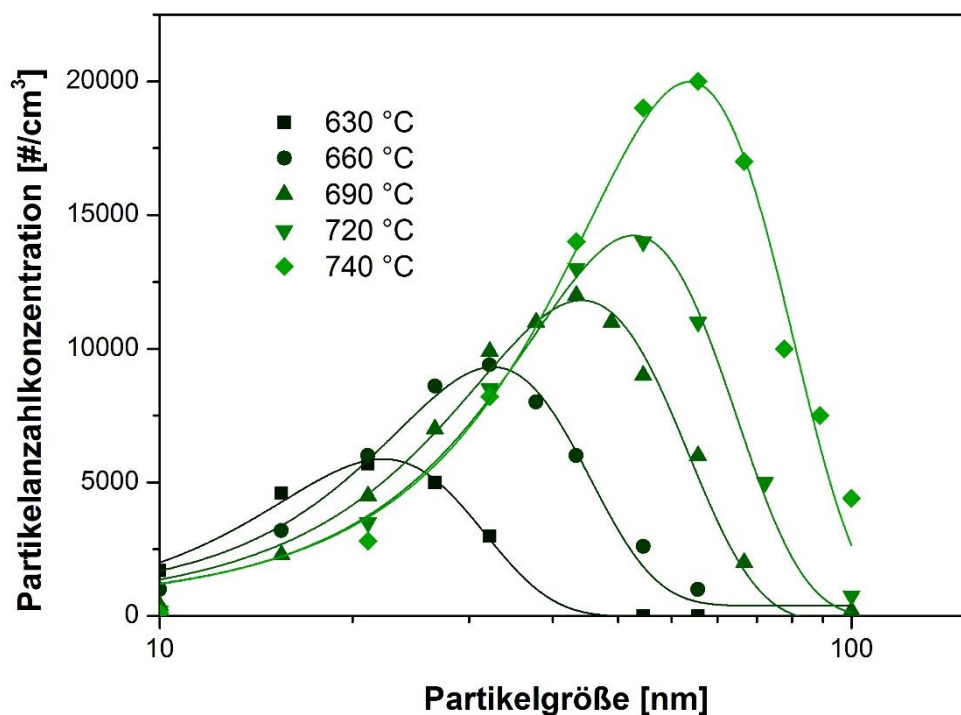


Abbildung 4 - 28: Gemessene Partikelanzahlgrößenverteilungen von Kochsalzaerosol, welches bei unterschiedlichen Temperaturen generiert wurde.

Um eine ausreichende Anzahl an Partikeln für die Messung zu gewährleisten, wurde die Größenverteilung durch Erhöhung der Temperatur (690 °C zu 740 °C) zu größeren Partikeldurchmessern verschoben. Die Bestimmung der Partikelverluste erfolgt mittels Aerosolelektrometer durch Messung der Anzahl vor und nach der ET.

Tabelle 4 - 4 fasst die ermittelten PCRF-Werte, die jeweils prozentualen Vergleiche mit dem PCRF₁₀₀ sowie die gesetzlichen Grenzwerte für diese zusammen.

Tabelle 4 - 4: Ermittelte PCRF-Werte und gesetzliche Grenzwerte (Fehler entsprechen der einfachen Standardabweichung; n = 3, m = 120).

| Partikeldurchmesser [nm] | PCRF | Prozentsatz [%] | Grenzwert nach R 83 [%] |
|--------------------------|------------|-----------------|-------------------------|
| 30 | 40,9 ± 3,5 | 24 ± 11 | 30 |
| 50 | 35,7 ± 1,4 | 8 ± 4 | 20 |
| 100 | 33,0 ± 2,5 | 0 ± 8 | - |

Für Kochsalz-Partikel mit einer elektrischen Mobilität von 30 nm wurde eine Penetration von 89 % gemessen, was einer Gesamtverdünnung von 1:34 und einem PCRF₃₀ von 40,9 ± 3,5 entspricht. Für 50 nm und 100-nm-Partikel wurden Penetrationen von 95 % bzw. 100 % gemessen. Daraus resultiert ein PCRF₅₀ von 35,7 ± 1,4 sowie ein PCRF₁₀₀ von 33,0 ± 2,5. Zur Validierung ist ein prozentualer Vergleich der Verluste des PCRF₁₀₀ mit dem PCRF₅₀ und PCRF₃₀ vorgeschrieben. Hierbei darf der PCRF₃₀ maximal 30 % größer (oder 5 % kleiner) sein als der PCRF₁₀₀. Für den PCRF₅₀ dürfen +20 % (-5 %) nicht über- beziehungsweise unterschritten werden.

Beide ermittelten Werte (24 % und 8 %) liegen innerhalb der geforderten Grenzen. Somit erfüllt die hier verwendete Evaporation Tube die gesetzlichen Vorgaben in Bezug auf die Partikelverluste.

4.8.2 Tetrakontan-Verdampfungseffizienz

Die zweite Vorgabe zur Validierung eines „Volatile Particle Removers“ zielt auf die Demonstration seines Abtrennungsvermögens und sieht die quantitative Entfernung eines 30-nm-Tetrakontanaerosols vor. Dabei darf bei einer Ausgangskonzentration von mehr als 10.000 Partikeln pro cm³ maximal 1 % der Partikel den VPR passieren.

Die Partikelanzahlkonzentration nach dem VPR wurde mit dem PCRF₃₀ korrigiert. Die ermittelten Partikelkonzentrationen für ein in Stickstoff generiertes Tetrakontan-Aerosol, vor und nach VPR, sind in Abbildung 4 - 29 vergleichend aufgetragen. Es ergab sich eine Abtrennungseffizienz von 99,8 % ± 0,3 %.

Der verwendete VPR erfüllt demnach mit einer Effizienz $> 99\%$ auch das zweite Validierungskriterium und ist damit PMP-konform, mit der Ausnahme, dass die erste Verdünnung nur im Verhältnis 1:2 erfolgt. Da im Messsystem das Aerosol grundsätzlich mehr als 1:5 verdünnt wird (z.B. DMA), ist jedoch eine vergleichbare Verdünnung (1:10) vorhanden und somit das System in Übereinstimmung mit den PMP-Regularien.

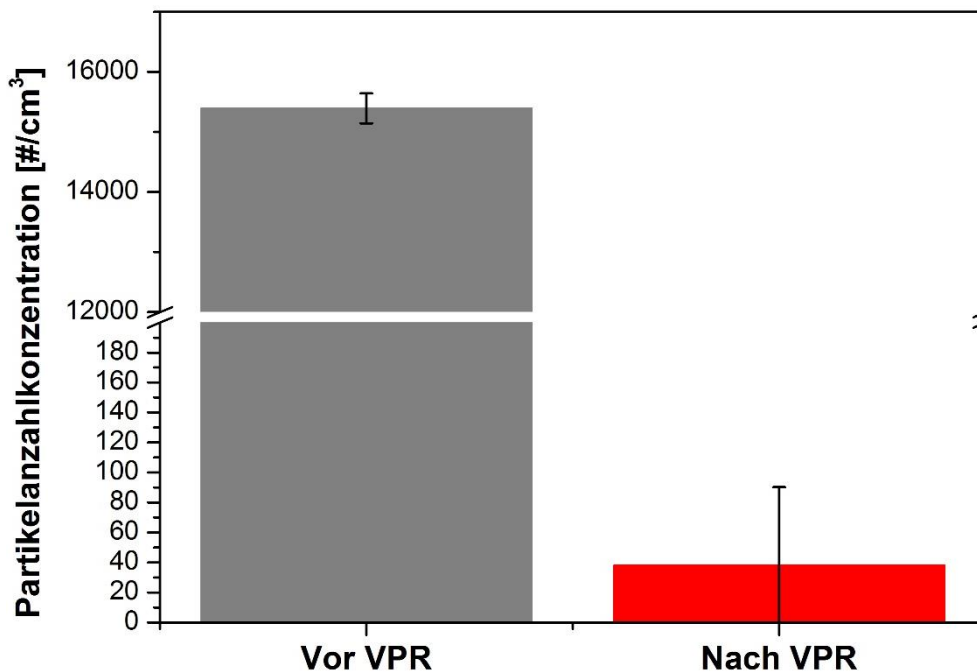


Abbildung 4 - 29: Gemessene Partikelanzahl vor und nach der Evaporation Tube (Aerosolelektrometer; Kochsalz-Aerosol; Mittelwert über 120 Messpunkte)

4.8.3 Einfluss des VPR auf die Struktur und Reaktivität von Ruß

Das zu messende Aerosol wird im VPR kurzzeitig auf bis zu 400 °C erhitzt. Durch die vorherige Verdünnung mit Druckluft sind im Aerosolgemisch $\sim 21\%$ Sauerstoff enthalten. Reaktive Rußarten wie z.B. Graphitfunkenruß können schon ab 300 °C mit Sauerstoff oxidiert und verbrannt werden. Daher wurde der Einfluss der thermischen Behandlung des Aerosols im VPR eingehend betrachtet. Neben der CPC-Zähleffizienz wurde auch die Ruß-Morphologie und Reaktivität mittels TPO und Raman-Mikrospektroskopie untersucht.

CPC-Zähleffizienz

Die Zähleffizienz wurde anhand von GFG-Ruß vergleichend vor und nach der Evaporation Tube mit Hilfe eines TSI-3790-CPCs bestimmt. Dabei wurde die Temperatur des Verdampfungsrohres im Rahmen der gesetzlich erlaubten Parameter von 300 °C – 400 °C variiert, um eventuelle Temperaturabhängigkeiten sichtbar zu machen.

Die hierbei ermittelten Ansprechkurven sind in Abbildung 4 - 30 aufgezeigt. Deutlich zu erkennen ist der „typische“ Verlauf des Ansprechverhaltens. Das Gerät liegt für 23 nm innerhalb der Vorgaben, jedoch für 41 nm wird die Zähleffizienz > 90 % nur im Rahmen der einfachen Standardabweichung erreicht. Auch für die erhitzten Aerosolproben ergibt sich ein analoger Verlauf. Das Ansprechverhalten ist jedoch im Bereich des Anstiegs, wie schon unter Punkt 4.6 beobachtet, für die erhitzten Rußproben leicht erhöht (ca. 8 %). Dabei zeigen sich keine Unterschiede zwischen den 300 °C-, 350 °C- und 400 °C-Messreihen. Da GFG-Ruß einer der reaktivsten Ruße ist,^[191] lässt sich folgern, dass die thermische Behandlung des Abgases im VPR einen messbaren, wenn auch vernachlässigbaren Einfluss auf das Ansprechverhalten eines PMP-CPC hat.

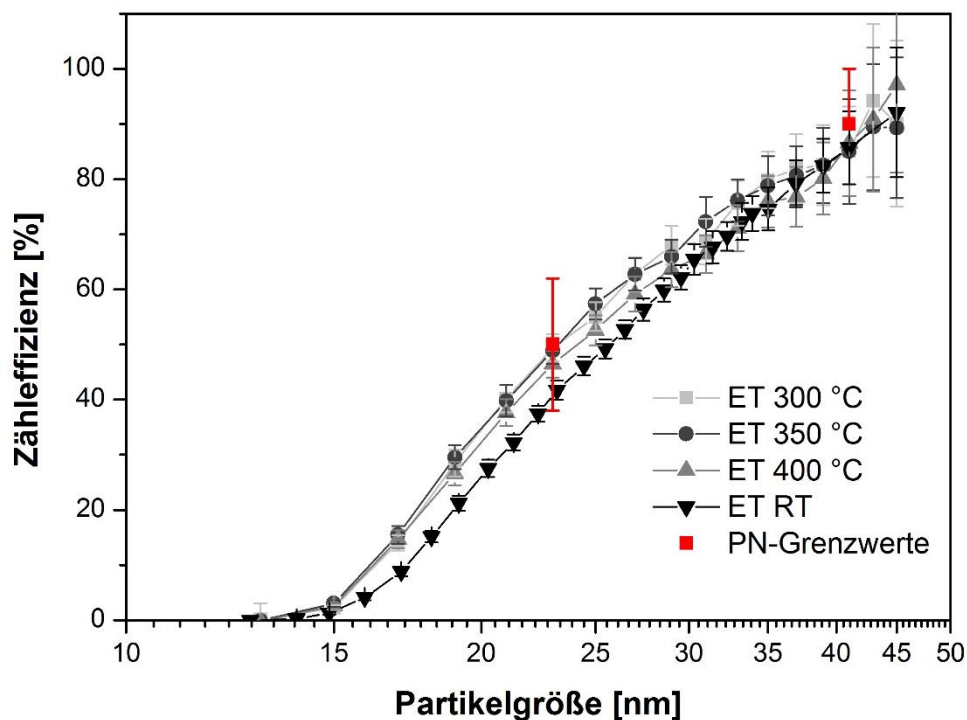


Abbildung 4 - 30: Vergleich des Ansprechverhaltens eines TSI 3790 PMP-CPC für unterschiedliche Temperatureinstellungen im VPR (Schwarz = 20 °C; Grau = 400 °C; Hellgrau = 300 °C; Dunkelgrau = 350 °C), sowie den gesetzlichen Grenzwerten (Rot) (Dreifachmessung; AEM).

Raman-Morphologie-Untersuchung

Raman-Mikrospektroskopie (RM) bietet den Vorteil einer orts aufgelösten chemischen und teilweise auch strukturellen Analyse. Dahingehend kann sie auch für Reaktivitäts- und Morphologie-Untersuchungen an Ruß eingesetzt werden. Für die Untersuchung mittels RM wurden GFG-Rußproben vor und nach der ET (bei 300 °C und 400 °C) auf Filtern gesammelt, vermessen und verglichen.

Abbildung 4 - 31 vergleicht die erhaltenen Raman-Spektren. Sie zeigen die zwei für Ruß typischen überlappenden Banden. Die Bande bei 1300 cm^{-1} , die sog. Defekt-Bande, wird den amorphen Strukturen des Rußes zugeordnet. Die Graphit-Bande bei 1580 cm^{-1} wird

durch den hochgeordneten graphitischen Anteil des Rußes hervorgerufen. Bei einer Änderung der Struktur bzw. Reaktivität (z.B. durch Oxidation) würde sich das Intensitätsverhältnis der Banden verschieben. Für den im VPR thermisch behandelten und den unbehandelten Ruß können im Raman-Spektrum keine Differenzen festgestellt werden, woraus sich folgern lässt, dass der hier verwendete VPR keinen Einfluss auf die Morphologie bzw. Oberflächenbeschaffenheit der Rußpartikel hat.

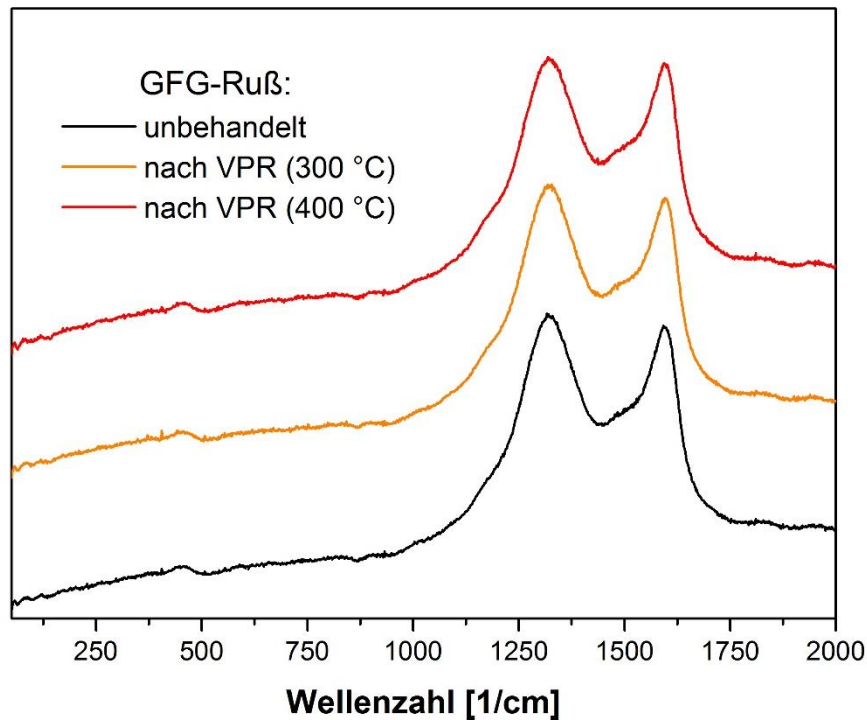


Abbildung 4 - 31: Raman-Spektren von unbehandeltem GFG Ruß (Schwarz) und im VPR bei 300 °C (Orange) und 400 °C (Rot) behandeltem GFG-Ruß. (Quartzfaserfilter, λ 633 nm)

Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)

Die temperaturprogrammierte Oxidation ist eine gängige Methode zur Charakterisierung des Abbrand-Verhaltens und damit der Reaktivität bzw. des Oxidationsverhaltens von Ruß.

In Abbildung 4 - 32 ist die CO_2 - und CO -Emission (normiert auf das Maximum der Emission) von unbehandeltem und thermisch behandeltem Ruß in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt (Mittelwerte für je zwei Filter mit einfacher Standardabweichung).

Die Emission von CO und CO_2 beginnt ab ca. 230 °C und erreicht bei 330 °C ein Emissions-Plateau. Ab 430 °C steigt sie dann bis zum Erreichen der maximalen Emission bei 550 °C und fällt anschließend wieder bis 650 °C auf ca. 20 % des maximalen Signals ab. Von 650 °C bis 750 °C erfolgt dann ein weiterer Anstieg der Emission mit geringerer Intensität, welcher nicht in den bereits publizierten Ergebnissen für GFG-Ruß zu finden ist.^[264] Hierbei

handelt es sich möglicherweise um Verunreinigungen, die während der Probenvorbereitung entstanden sein können.

Für den Bereich bis 650 °C ist kein Unterschied, weder in der Intensität noch in der Lage der Kurven, für thermisch behandelten und unbehandelten Ruß festzustellen. In Konsequenz kann davon ausgegangen werden, dass sich das Oxidationsverhalten von Ruß sowie der Gehalt an amorphem Kohlenstoff beim Durchtritt durch den VPR nicht ändert.

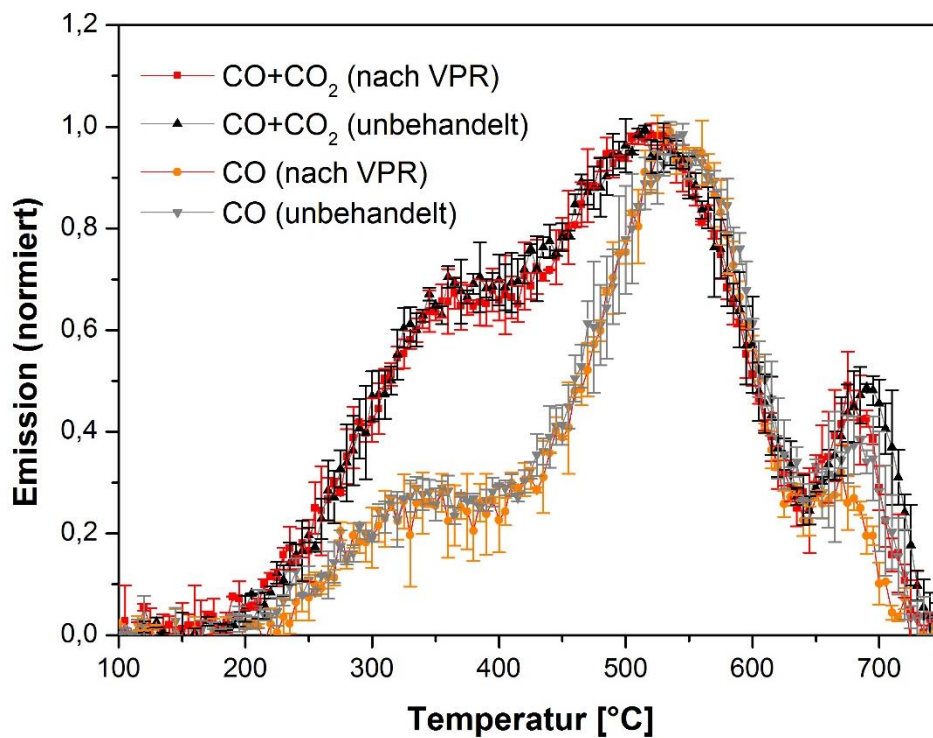


Abbildung 4 - 32: CO- und CO₂-Emission (normiert auf das Maximum der Emission) während des Abbrands von im VPR bei 400 °C behandeltem und unbehandeltem Ruß.

Diffusionsbatteriemessungen

Ein zentraler Parameter für die korrekte Zählung der Partikel ist die Partikelgröße. Da die Aktivierung direkt von der Größe der Partikel abhängt, darf sich diese beim Passieren des VPR nicht ändern. Dies wird mit Hilfe einer Diffusionsbatteriemessung und GFG-Ruß untersucht.

Zu Beginn des Experiments wurden Partikel mit einer Größe von 13 nm, 23 nm und 33 nm im DMA selektiert und durch den ungeheizten VPR geleitet. Anschließend wurde mittels Diffusionsbatterie die Größe der Partikel dreifach bestimmt. Daraufhin wurde die Temperatur der ET von 300 °C über 350 °C bis 400 °C angehoben und jeweils die Partikelgröße gemessen. Die Verweilzeit der Partikel in der ET beträgt dabei 0,40 s.

Abbildung 4 - 33 zeigt die im DMA selektierte Partikelgröße (Abszisse) im Vergleich zur mittels Diffusionsbatterie gemessenen Partikelgröße (Ordinate) für die verschiedenen ET Temperaturen.

Für Raumtemperatur entspricht der Durchmesser der Partikel dem im DMA selektierten. Darüber hinaus ist kein signifikanter Unterschied in der Partikelgröße bei erhöhten Temperaturen zu erkennen. Dies zeigt, dass die thermische Behandlung im VPR (bei den hier gewählten Bedingungen (reiner GFG-Ruß, Verweilzeit 0,4 s, 300 - 400 °C, 21 % O₂) keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

Im Vergleich dazu belegen die TPO-Messungen (s. Abbildung 4 - 32), dass GFG-Ruß schon bei Temperaturen um 250 °C und 5 % O₂ beginnt oxidiert zu werden. Allerdings ist die Reaktion von Ruß und Sauerstoff in diesem Temperaturbereich vermutlich zu langsam, als dass sie bei Aufenthaltszeiten < 2 s zu signifikanten Massen- und damit Größenverlusten führen kann.

Es sollte darauf geachtet werden, dass das Aerosol nach bzw. während der zweiten Verdünnung nach der ET entsprechend abgekühlt wird, um eine (aufgrund des erhöhten O₂ Gehalts) mögliche Oxidation des Rußes nach dem VPR auszuschließen.

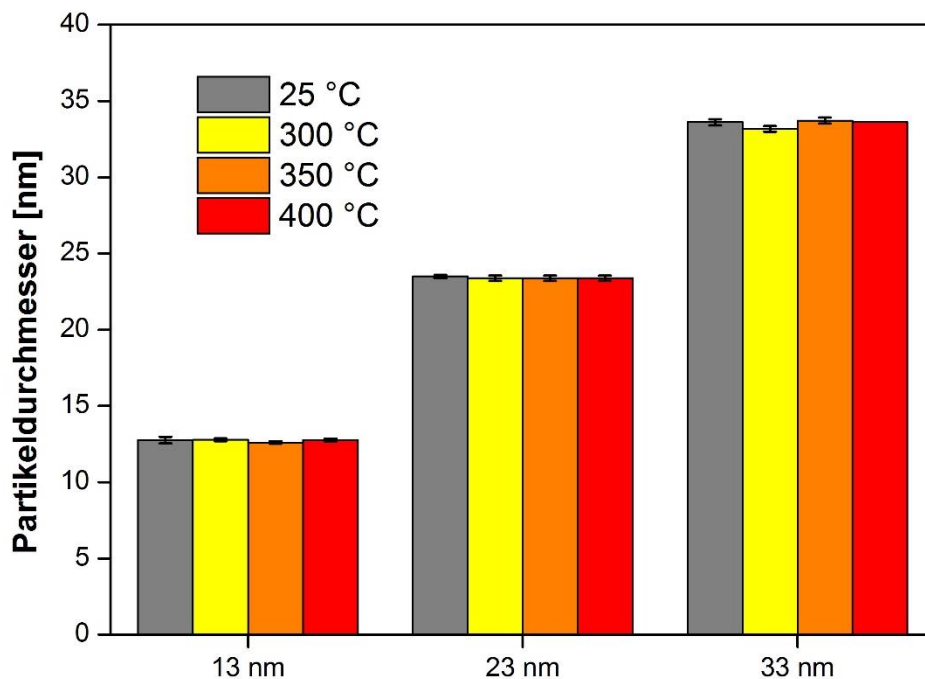


Abbildung 4 - 33: Vergleich der Partikelgröße von GFG-Ruß nach Passieren des VPR bei verschiedenen Temperatureinstellungen der Evaporation Tube (x-Achse: mittels DMA selektierte Partikelgröße; Y-Achse: Mit Diffusionsbatterie gemessene Größe)

4.9 Charakterisierung der ET mit beschichteten Partikeln

Die zentrale Aufgabe des VPR ist die vollständige Entfernung aller flüchtigen Komponenten aus dem Aerosolabgas. Dies schließt auch die Abtrennung von auf der Rußoberfläche adsorbierten Verbindungen mit ein. Diese Abtrennung wurde mit Hilfe eines n-Hexadekan-beschichteten GFG-Aerosols eingehend untersucht.

Abgeschlossen wurden die Untersuchungen mit dem Einsatz des IWC-VPR am realen Motorabgas am Prüfstand des Lehrstuhls für Verbrennungskraftmaschinen der TUM (LVK) mit einer SMPS-Untersuchung zur Änderung der Größenverteilung des Abgases.

4.9.1 n-Hexadekan-beschichteter GFG-Ruß

Zur Untersuchung der Abtrennung von Kohlenwasserstoffen von der Partikeloberfläche wurde n-Hexadekan-beschichtetes Graphitfunkenaerosol verwendet. Dabei wurde die Partikelgröße bei ausgeschaltetem Beschichtersystem nach der Beschichtung sowie nach Passieren des VPR mittels Diffusionsbatterie gemessen und verglichen. Zusätzlich wurde zu jedem Messpunkt der Diffusionsbatterie die Zähleffizienz eines TSI-3790-CPC aufgenommen, da hier etwaige n-Hexadekan-Reste eine deutliche Verschiebung zur Folge haben (vgl. Kap. 4.5.1). Diese Untersuchung wurde für verschiedene Kernpartikelgrößen (15 nm, 21 nm und 27 nm) sowie variierende n-Hexadekan-Beschichtungsdicken (0,5 nm - 7 nm) durchgeführt. Dabei wurde die Abtrenneffizienz des VPR im Hinblick auf ET-Temperatur, Kapazität und Verweilzeit des Aerosols untersucht.

Die Ergebnisse für 15 nm große Partikel mit einer 0,5-nm-n-Hexadekanbeschichtung sind in Abbildung 4 - 34 aufgetragen. Die Abszisse zeigt dabei die gemessene Partikelgröße. Auf der Ordinate ist die Zähleffizienz des TSI 3790 CPC aufgetragen. Zum Vergleich sind die der jeweiligen Partikelgröße entsprechenden Zähleffizienzen für unbeschichteten GFG-Ruß (Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.2) mit eingezeichnet (Grau). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung einer Dreifachmessung (Mittelwert aus je 60 Messwerten).

Die im Vergleich zu reinem GFG ca. 2 % höhere Zähleffizienz der Partikel nach dem kalten Beschichtersystem ist, wie unter Abschnitt 4.5.1 beschrieben, auf eine Submonolagen-Beschichtung mit n-Hexadekan zurückzuführen. Für die gezielt beschichteten Partikel ist ein Anstieg um 20 % in der Zähleffizienz festzustellen, welcher durch den VPR wieder entfernt wird. Vergleicht man die im VPR behandelten Partikel mit der GFG-Referenz, so kann eine 1 % geringere Zähleffizienz festgestellt werden, welche hier aber im Bereich der Messunsicherheit liegt.

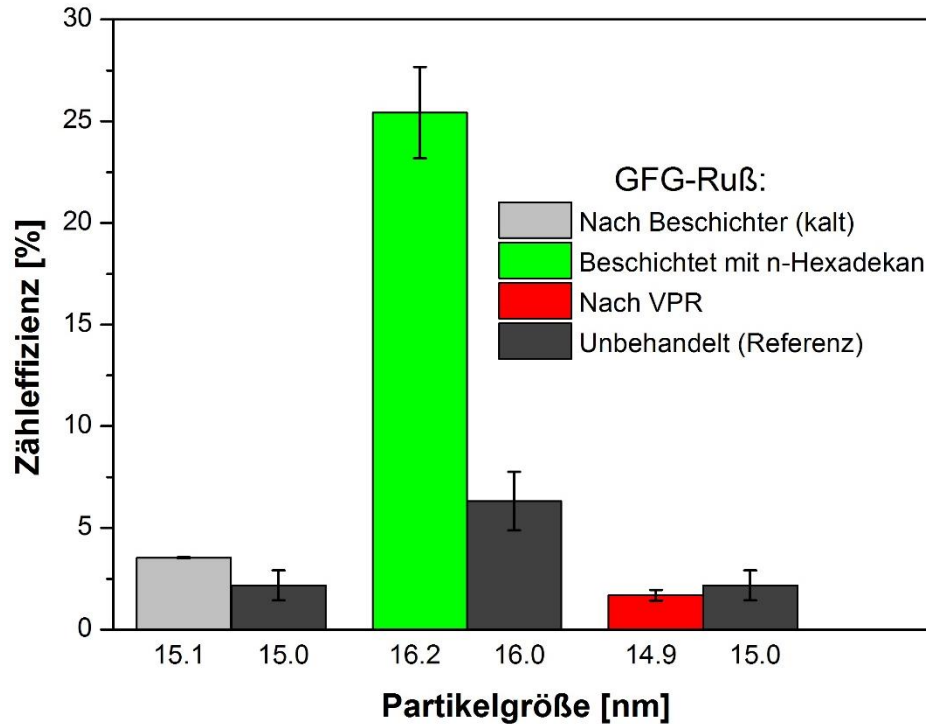


Abbildung 4 - 34: Zähleffizienz (TSI 3790) und Partikelgröße für n-Hexadekan-beschichtete 15-nm-GFG-Partikel, vor und nach Beschichtung und Behandlung im VPR, sowie entsprechende Werte für reinen GFG-Ruß (Schwarz) als Referenz.

Für die analog durchgeführten Messungen der Partikel mit 22 nm und 27 nm sind die Ergebnisse in Abbildung 4 - 35 und Abbildung 4 - 36 dargestellt.

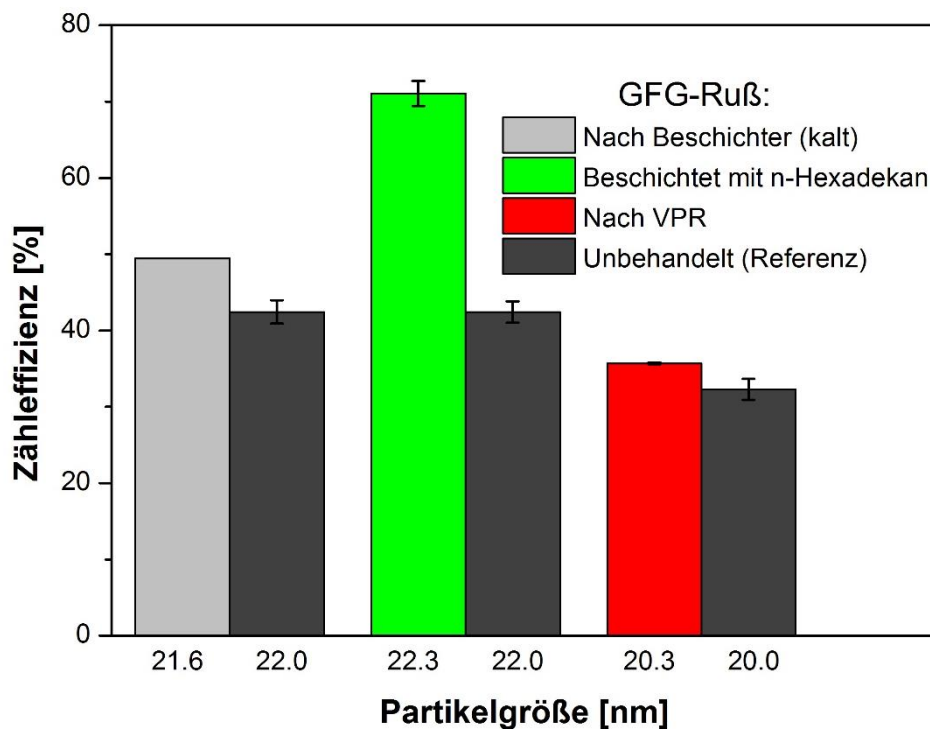


Abbildung 4 - 35: Zähleffizienz (TSI 3790) und Partikelgröße für n-Hexadekan-beschichtete 22-nm-GFG-Partikel, vor und nach Beschichtung und Behandlung im VPR, sowie entsprechende Werte für reinen GFG-Ruß (Schwarz) als Referenz.

Für beide Graphen ist ein Anstieg (5 % bzw. 7 %) der Zähleffizienz für die „unbeschichteten“ Partikel verglichen mit der GFG-Referenz festzustellen. Durch die weitere Beschichtung ist die Zähleffizienz im Vergleich mit gleich großen GFG-Partikeln signifikant (23 %) erhöht. Nach Passieren des VPR nähert sich für die beobachteten Partikelgrößen die Zähleffizienz wieder der GFG-Referenz. Dabei ist festzuhalten, dass die gemessene Partikelgröße rund 1,3 nm kleiner ist als die der zu Beginn applizierten Rußkerne. In Konsequenz ist die ermittelte Zähleffizienz verglichen mit der Initialen um 10 % erniedrigt.

Da eine Oxidation der Rußpartikel durch vorhergehende (Kap. 4.8.3) Experimente ausgeschlossen werden kann, muss es sich hierbei um eine Umstrukturierung der Partikel handeln. Dabei kann durch ein Re-Arrangement der Primärpartikel der aerodynamische Partikeldurchmesser verringert werden.^[265, 266]

Für die Messung an realem Abgas kann solch ein Effekt zur Unterschätzung der emittierten Partikelanzahl führen, da sich die Wahrscheinlichkeit der Zählung mit der Partikelgröße ändert. Aufgrund der Größenreduktion durch Umordnung der beschichteten Partikel im VPR verringert sich die Zähleffizienz und somit auch das Zählergebnis.

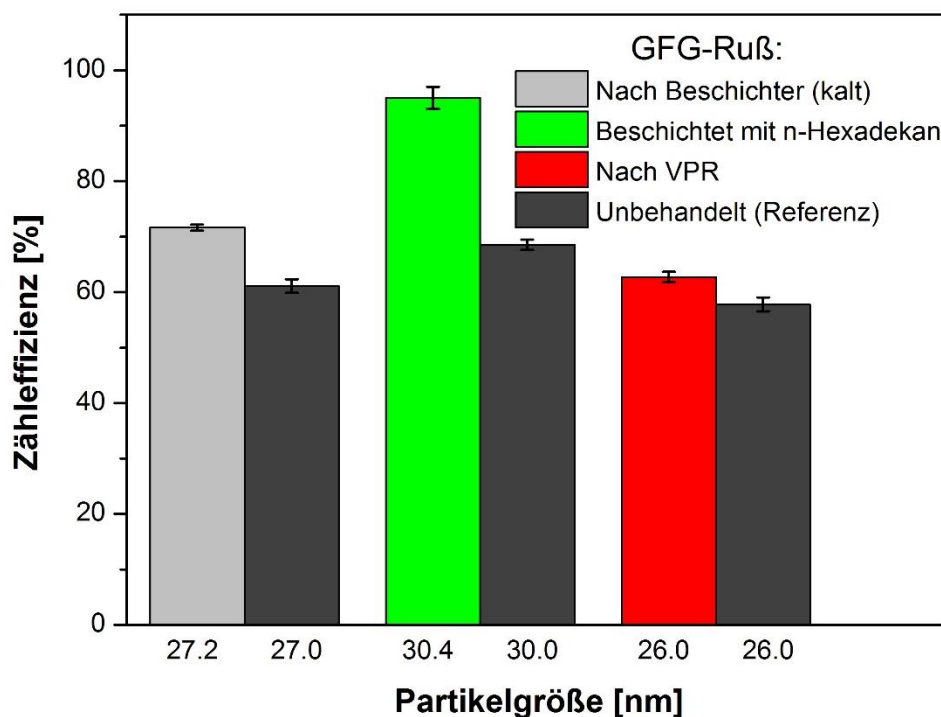


Abbildung 4 - 36: Zähleffizienz (TSI 3790) und Partikelgröße für n-Hexadekan-beschichtete 27-nm-GFG-Partikel, vor und nach Beschichtung und Behandlung im VPR, sowie entsprechende Werte für reinen GFG-Ruß (Schwarz) als Referenz.

Partikel im Abgas sind nicht definiert beschichtet, deshalb können auch große Schichtdicken von mehreren Nanometern auftreten, welche ebenfalls vollständig entfernt werden müssen. Dementsprechend wurde das Experiment mit 22-nm-Rußpartikeln

wiederholt und dabei eine 7-nm-n-Hexadekan Schicht aufgebracht. Darüber hinaus wurde die Verweilzeit in der ET von 0,44 s auf 0,14 s verkürzt und die Temperatur der ET auf 300 °C reduziert, um anspruchsvollere Testbedingungen zu generieren und deren Einfluss auf die Abtrennungseffizienz zu untersuchen.

Wie in Abbildung 4 - 37 zu erkennen, wurden die Partikel durch die Beschichtung von 22 nm auf 36 nm vergrößert. Die Zähleffizienz wurde dadurch wiederum um ca. 20 % in Vergleich zu normalem GFG-Ruß erhöht. Nach Passieren der ET entsprach die Zähleffizienz in etwa der für 20-nm-Rußpartikel, wobei die Partikel in ihrer Größe von 22 nm auf ~20 nm geschrumpft waren. Ein analoges Verhalten wurde für die verkürzte Verweilzeit beobachtet. Daraus kann gefolgert werden, dass der VPR auch bei den minimal vorgeschriebenen Temperaturen und Verweilzeiten eine n-Hexadekan-Beschichtung vollständig entfernt. Die beobachtete Verkleinerung der Partikel nach Entfernung der Beschichtung führt zu einer Verminderung der Zähleffizienz in Vergleich zu den unbeschichteten Kern-Partikeln. Diese Größenreduktion wurde bereits bei den niedrigsten erlaubten Betriebstemperaturen und sehr kurzen Verweilzeiten beobachtet, und kann die gezählte Partikelanzahl falsch negativ beeinflussen.

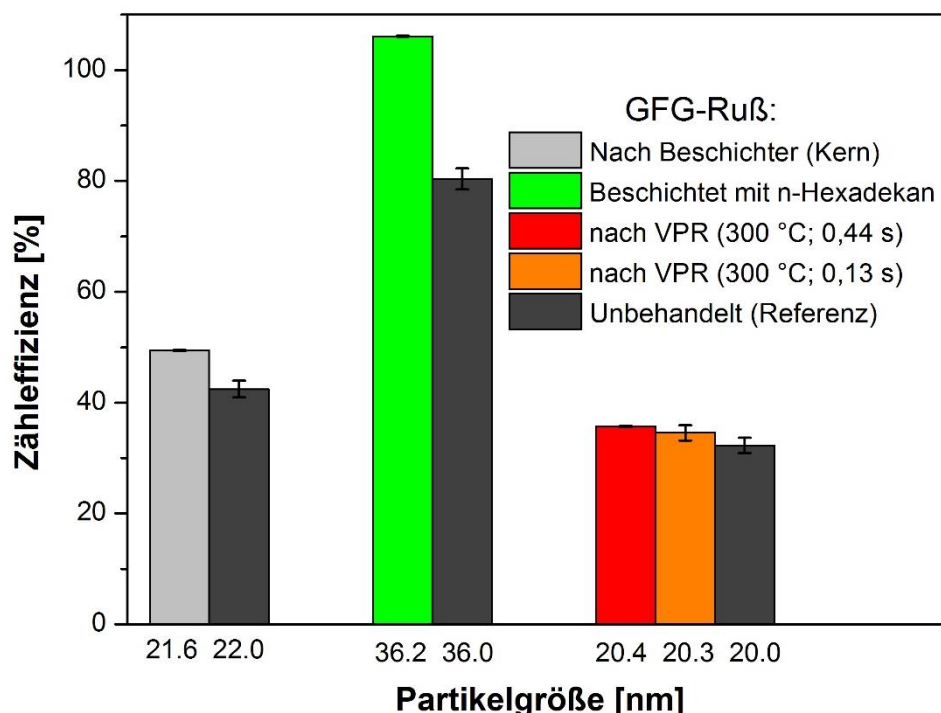


Abbildung 4 - 37: Zähleffizienz (TSI 3790) und Partikelgröße für n-Hexadekan-beschichtete 22-nm-GFG-Partikel, vor und nach Beschichtung und unterschiedlicher Verweilzeit im VPR, sowie entsprechende Werte für reinen GFG-Ruß (Schwarz) als Referenz.

Zusammenfassend betrachtet, entfernt der hier untersuchte VPR selbst bei den minimal erlaubten Temperaturen (300 °C) und der maximal möglichen Durchflussrate (3,2 l/min) alle

ankondensierten Kohlenwasserstoffe. Dabei ist allerdings zu erwähnen, dass im Abgas auch schwerer zu verflüchtigende Kohlenwasserstoffe als n-Hexadekan (Siedepunkt 287 °C) enthalten sein können.^[267] Dazu zählt z.B. Tetracosan mit einem Siedepunkt von 391 °C.^[268] Über die Abtrennungseffizienz von solch höher als n-Hexadekan siedenden Stoffe kann demnach noch keine finale Aussage getroffen werden.

Die beobachtete Reduktion des Partikeldurchmessers durch die Beschichtung und deren Entfernung könnte zu falsch negativen Ergebnissen während der Partikelanzahlmessung an realem Abgas führen. Dabei ist allerdings weiter zu untersuchen, ob dieser Effekt auch für Rußarten auftritt, welche z. B. durch Verbrennung generiert wurden.

4.9.2 Einfluss der ET auf reales Dieselabgas

Der Einfluss des VPR auf die Größenverteilung von realem Dieselabgas wurde am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen durchgeführt. Als Motor wurde ein MAN D0836 LOH mit 6900 cm³ Hubraum, 6 Zylindern und 213 kW Leistung verwendet. Unter konstanten Laufbedingungen von 1800 Umdrehungen pro Minute und 20 % Last wurde über den SMPS-Ausgang eines Teilstromverdünnersystems (Nova Microtroll 5) eine Abgasprobe (Rohabgas vor DPF) entnommen. Diese wurde entweder direkt mittels SMPS vermessen oder durch den VPR und anschließend zum SMPS geleitet. Der VPR bestand in diesem Aufbau aus erster Verdünnungsstufe und Verdampfungsrohr. Die zweite (optionale) Verdünnungsstufe wurde ausgelassen, da ansonsten die Partikelanzahl für eine SMPS-Messung zu weit verdünnt worden wäre. Über die Verdünnung des Teilstromverdünners zusammen mit der ersten Verdünnungsstufe des VPR wurde eine Gesamtverdünnung von 1:10 erzielt. Dadurch entsprach der experimentelle Aufbau weitgehend den PMP-Vorgaben, wobei die darin geforderte Partikelanzahl < 10000 #/cm³ aufgrund der nachfolgenden SMPS-Messung absichtlich (durch Auslassen der 2. Verdünnungsstufe) überschritten wurde.

Abbildung 4 - 38 zeigt die Ergebnisse der SMPS-Untersuchung. Für die Größenverteilung ohne VPR wurden sechs SMPS-Scans vor und nach den VPR-Messungen gemittelt. Für die Messungen durch den VPR wurden je sechs Scans pro Temperatur (300 °C und 400 °C) gemittelt und aufgetragen. Alle Fehlerbalken repräsentieren die einfache Standardabweichung der Messungen.

Die Größenverteilung des unbehandelten Motorenabgases zeigte eine monomodale Log-Normalverteilung um 50 nm, wohingegen die nach dem VPR gemessenen Verteilungen bimodal waren. Dabei nahm die Partikelanzahl für die Hauptmode mit zunehmender Temperatur signifikant ab, wobei die Partikelgröße für diese Mode konstant blieb. Zusätzlich zur Akkumulationsmode um 50 nm zeigte sich für die VPR-Messungen eine zweite Mode

unterhalb von ~ 20 nm. Hierbei handelte es sich sehr wahrscheinlich um eine Nukleationsmode, welche durch rekondensierende Kohlenwasserstoffe oder vergleichbare Substanzen erzeugt wurde.

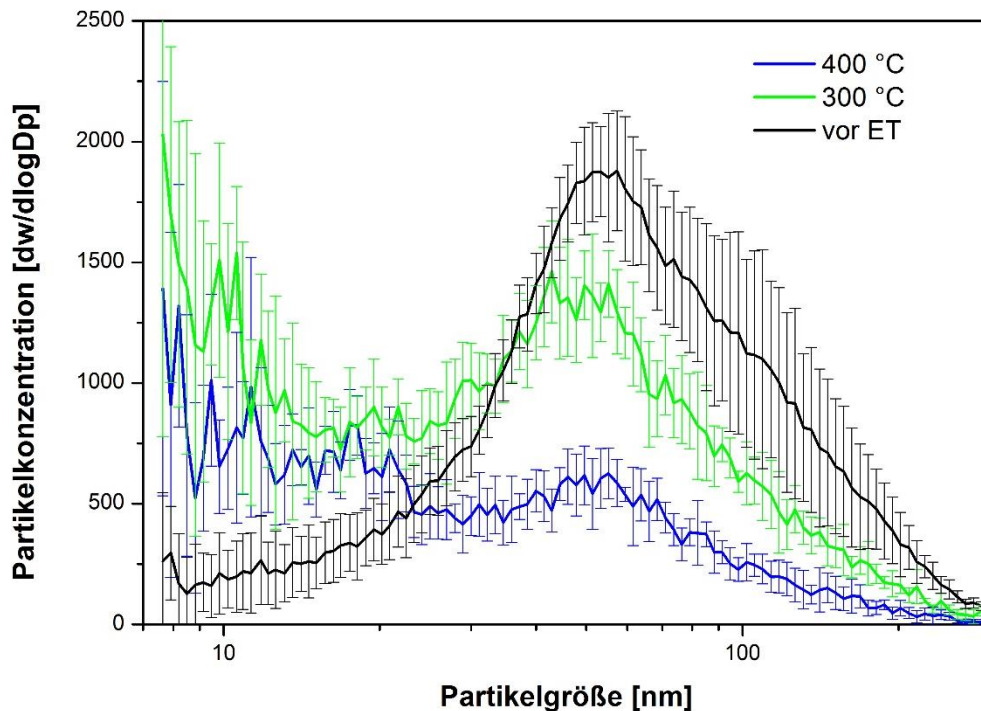


Abbildung 4 - 38: Mittels SMPS bestimmte Partikelgrößenverteilungen von realem Dieselruß vor und nach VPR (betrieben bei 300 °C und 400 °C).

Die starke Abnahme der Akkumulationsmode kann durch die Verdampfung von flüchtigen Partikeln bzw. Beschichtungen erklärt werden. Letzteres würde allerdings zu einer Verschiebung der Mode hin zu kleineren Partikeldurchmessern führen. Da dies nicht beobachtbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass ein großer Teil der Akkumulationsmode aus flüchtigen Partikeln bestand, welche im VPR verdampft wurden. Für Motoren, welche mit geringer Last betrieben werden, ist im Vergleich zu Hochlastpunkten der Anteil an Kohlenwasserstoffen meist erhöht.^[218]

Der hohe HC-Gehalt kann wiederum das Auftreten der Nukleationsmode erklären, da durch das Verdampfen eine erneute Übersättigung nach dem VPR auftreten kann und damit neue Partikel entstehen können. Liegt eine Nukleation vor, so kann auch eine erneute Kondensation der HCs auf der Partikeloberfläche nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren zeigt die Abnahme der Akkumulationsmode mit Erhöhung der VPR-Temperatur von 300 °C auf 400 °C, dass die Beschichtung bzw. die flüchtigen Partikel bei einer VPR-Temperatur von 300 °C nicht vollständig entfernt werden konnten. Wie unter Abschnitt 4.5 erläutert, kann dies, je nach aufkondensierter Substanz, die Zähleffizienz eines CPC signifikant beeinflussen.

Die Nukleationsmode wiederum wird bei der Partikelzählung über das entsprechend eingestellte Ansprechverhalten (Cut-Off 23 nm) weitestgehend ausgeschlossen, wodurch die Messung durch die neu gebildeten Partikel < 20 nm wenig beeinflusst werden sollte.

Durch Verwendung einer zweiten Verdünnungsstufe direkt nach dem VPR (wie empfohlen) kann eine erneute Nukleation möglicherweise vermindert werden, weshalb eine genauere Definition des VPR-Aufbaus sowie eine exakte VPR-Betriebstemperatur in die Gesetzgebung implementiert werden sollten.

5. Zusammenfassung

Dieseruß ist ein signifikantes Problem in der Luftreinhaltung und nachgewiesenermaßen toxisch bzw. karzinogen für den Menschen. Angetrieben durch progressive Grenzwerte zur emittierten Partikelmasse, setzt die Industrie inzwischen flächendeckend Dieselpartikelfilter zu deren Einhaltung ein. Diese, an sich sehr effizienten Systeme, reduzieren allerdings nicht nur die Masse an Ruß, sondern können auch den Reaktionsraum und die -zeit für Transformationen anderer Schadstoffe bieten. Insbesondere bei passiver Regeneration mit reaktiven Substanzen, wie NO_2 oder Additiven, können Umwandlungen oder Neubildungen von toxischen Verbindungen auftreten. Hierbei können zum Beispiel PAHs aufgrund ihrer aromatischen Struktur leicht nitriert werden, was die Bildung der hochkanzerogenen Nitro-PAHs zur Folge hat.

Als erstes Ziel dieser Arbeit wurden daher die Transformationsreaktionen von Benzo[a]pyren in einem simulierten Dieselabgassystem inklusive DPF im Labor untersucht. Zur Simulation von Dieseleruß wurde dabei ein PAH-freies Graphitfunkenruß-Aerosol mit einer Submonolage Benzo[a]pyren beschichtet. Dieses wurde dann in einer miniaturisierten DPF-Struktur kontinuierlich abgeschieden. Durch vorherige Zugabe von NO_2 zum geheizten Aerosolstrom, wurde die passive Regeneration der ebenfalls beheizten DPF-Struktur simuliert. Die folgende Probenahme umfasste die gasförmigen, die partikelgebundenen, sowie die in der DPF-Struktur gebildeten NPAHs/OPAHs und PAHs.

Zur Vermeidung einer Artefaktbildung während der Probenahme wurde ein spezieller, hocheffizienter, heizbarer NO_2 -Denuder entwickelt. Die hierfür neu entwickelte Beschichtung Butyl-Methyl-Imidazoliumiodid ($[\text{BMIm}^+][\text{I}^-]$), eine ionische Flüssigkeit, ermöglichte die effiziente NO_2 -Abtrennung bei Temperaturen bis zu $150\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Raumtemperatur besitzt diese eine sechsfach höhere Kapazität als die bisher gängigen Beschichtungen basierend auf Kaliumiodid. Somit wurde sichergestellt, dass keine Sammelartefakte während der Probenahme auftraten.

Zur Analyse wurde zunächst eine Festphasenextraktion mit interner Standardaddition durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit hochaufgelöster Massenspektrometrie. Die hierfür entwickelte Methode umfasst die gleichzeitige Analyse von 13 NPAHs und 7 Oxy-PAHs. Als Ionisationsmethode wurde eine chemische Ionisation bei Atmosphärendruck verwendet. Die erzielten absoluten Nachweisgrenzen liegen je nach Analyt zwischen $4,4\text{ fg}$ und $121,6\text{ fg}$.

Die durchgeführten Blankmessungen ohne Zugabe von NO_2 ergaben keinerlei NPAHs oder OPAHs, weder in der gesammelten Gas- oder Partikelphase noch in der Filterstruktur. Bei

der Bestimmung der PAHs wurde ausschließlich das aufgedampfte Benzo[a]pyren nachgewiesen. Die Ergebnisse für die passive Regeneration mit 50 ppm NO₂ bei Raumtemperatur zeigen die Bildung von signifikanten Mengen an 6- und 1-Nitrobenzo[a]pyren sowie von 6,10-, 3,6- und 1,6-Benzo[a]pyrendion. Das Hauptprodukt ist dabei 6-Nitrobenzo[a]pyren. Der höchste Gehalt an Transformationsprodukten wurde in der DPF-Struktur detektiert. Dies verdeutlicht, dass die DPF-Struktur für die Transformation von PAHs zu NPAHs/OPAHs verantwortlich ist. Der Gehalt in der Partikelphase war wie erwartet höher als der in der Gasphase.

Über die Annahme eines konstanten Eintrags an Benzo[a]pyren in das System konnte die Konversion von B[a]P zu NB[a]P/B[a]P-dion berechnet werden. Bereits bei 25 °C System/DPF-Temperatur und 50 ppm NO₂ werden demnach 16 % des anfänglich vorhandenen Benzo[a]pyrens zu Nitrobenzo[a]pyren und 4 % zu Benzo[a]pyrendion umgewandelt.

Für die Experimente bei 100 °C wurde der größte Anteil an Transformationsprodukten ebenfalls in der DPF-Struktur detektiert. Der Gehalt an Produkten in der Partikel- und Gasphase war vergleichbar mit dem bei Raumtemperatur. Dies lässt den Schluss zu, dass bei den hier untersuchten Temperaturen das gebildete NB[a]P erst zu einem geringen Teil aus der Struktur emittiert wird, da die Produkte zu schwerflüchtig sind. Insgesamt wurde jedoch 39 % mehr 6-NB[a]P gebildet als bei Raumtemperatur. Im Vergleich dazu wurde eine 73 % größere Menge an 1-NB[a]P gebildet. Dies zeigt, dass die Reaktion mit höherer Temperatur erwartungsgemäß weniger selektiv wird und auch die Bildung anderer Isomere wahrscheinlicher wird. Die stärkste Zunahme wurde jedoch für die gebildeten B[a]P-dione beobachtet (+85 %), was darauf hindeutet, dass die partielle Oxidation, bei noch höheren Temperaturen, gegenüber der Nitrierung bevorzugt sein könnte. Die Ergebnisse des hier untersuchten Temperaturbereiches zeigen jedoch die Nitrierung als eindeutig favorisierte Reaktion. Dies wird auch an der berechneten Konversion (bei 100 °C und 50 ppm NO₂) von 21 % für NPAHs und 6 % für OPAHs deutlich. Das bedeutet, dass bei einer DPF-Temperatur von 100 °C und einer (verglichen mit Realbedingungen) relativ niedrigen NO₂-Konzentration bereits nahezu ein Drittel des im Abgas enthaltenen Benzo[a]pyrens umgewandelt wird.

Die erhaltenen Ergebnisse belegen eindeutig die Bildung von Nitrobenzo[a]pyrenen und Benzo[a]pyrendionen während der passiven Regeneration von Dieselpartikelfiltern. In Konsequenz bedeutet dies, dass die aktuell verwendete Technologie zur Verminderung der ausgestoßenen Partikelmasse über die Transformation von PAHs zu NPAHs zu einer Erhöhung des kanzerogenen Potentials des Dieselrußes führen kann.

Aufgrund der effektiven Verminderung der ausgestoßenen Partikelmasse, durch den Einsatz von Dieselpartikelfiltern, entsteht neben der zu Beginn dieser Arbeit untersuchten Transformation von PAHs zu NPAHs ein zusätzliches, messtechnisches Problem. Die aktuellen massebasierten Grenzwerte werden über Wägung von Filterproben überprüft. Durch die progressive Absenkung dieses Grenzwertes und die dadurch immer effektiver werdenden Dieselpartikelfilter stößt die Quantifizierung der Ruß-Masse mittels Wägung an die Grenze des Praktikablen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Toxizität von Dieselruß nicht mit der Partikelmasse, sondern vielmehr mit der Oberfläche der Partikel korreliert ist, also viele kleine Partikel toxischer sind, als wenige große mit insgesamt identischer Masse. Aus diesem Grund wurde im Jahr 2011 ein neuer Partikelanzahlgrenzwert festgelegt. Dieser sieht die Zählung von ausschließlich festen Abgaspartikeln vor. Als Verfahren wird dabei ein Kondensationskernzähler (CPC) mit vorgeschalteter Verdünnung und Abtrennungseinheit für flüchtige Verbindungen vorgeschrieben. Die nach den gesetzlichen Vorgaben konstruierte und inzwischen kommerziell verfügbare Messtechnik zeigte allerdings in mehreren Untersuchungen an Motorenprüfständen eine unzureichende Reproduzierbarkeit und andere Schwachpunkte.

Das zweite Ziel dieser Arbeit ist daher, die Geräte und Methoden zur Partikelanzahlmessung auf einer wissenschaftlichen Basis auf Limitierungen zu untersuchen. Damit soll ein Beitrag zur Verbesserung des Verfahrens geleistet und eine reproduzierbarere Messung der Partikelanzahl ermöglicht werden. Darüber hinaus trägt dies indirekt dazu bei, die Toxizität von Dieselemissionen bzw. Dieselrußpartikeln besser quantifizieren zu können.

Hierfür wurden alle kommerziell erhältlichen Abgas-Kondensationskernzähler (Grimm, TSI, Airmodus) mit einer Vielzahl von Modellaerosolen (Kochsalz, (beschichteter) Graphitfunkenruß, Flammenruß, Schwefelsäure, Tetrakontan, etc.) auf ihre Linearität, Stabilität und auf ihr Ansprechverhalten untersucht. Letzteres hängt neben den Geräteeinstellungen (Kalibrierung, Sättiger-, Kondensatortemperatur etc.) von der Partikelgröße, aber auch von der chemischen Beschaffenheit der Partikeloberfläche ab. Für Abgas-CPCs muss laut UN ECE R 83 bzw. R 49 eine Zähleffizienz von $50 \% \pm 12 \%$ bei $23 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ und $> 90 \%$ bei $41 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ eingehalten werden.

Für den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Partikel auf das Ansprechverhalten, wurde mittels Verdampfung und Kondensation sowie anschließender, elektrostatischer Klassifizierung ein trockenes, monodisperses Natriumchloridaerosol hergestellt. Damit wurde das Ansprechverhalten eines TSI-Abgas-CPC bestimmt. Als Referenz wurde für alle Messungen ein Aerosolelektrometer verwendet. Das Ansprechverhalten für NaCl wurde mit dem von trockenem Graphitfunkenruß verglichen. Der Vergleich zeigt ein ähnliches Ansprechverhalten des Gerätes für Ruß und Kochsalz, welches, im Rahmen der

Messtoleranz, den gesetzlichen Vorgaben entspricht. Daraus lässt sich folgern, dass sowohl Kochsalz als auch Graphitfunkenruß zur Kalibrierung geeignet sind. Obwohl die Oberflächen chemisch sehr unterschiedlich sind (Salz und Graphit), hat dies nur einen marginalen Einfluss auf die Aktivierung im Kondensationskernzähler.

Der Einfluss flüchtiger Komponenten auf die Zähleffizienz wurde mit einem monodispersen Schwefelsäureaerosol sowie einem Tetrakontanaerosol untersucht. Für Schwefelsäure zeigte sich dabei eine signifikante Verschiebung (ca. 5 nm) des Ansprechverhaltens hin zu kleineren Partikeldurchmessern. Damit wird Schwefelsäure wesentlich effizienter aktiviert als z.B. Ruß. Dies kann beim Vorhandensein von Schwefelsäure im Abgas, sowie einer unzureichenden Abtrennung dieser, zu einer Überschätzung der gemessenen Partikelanzahl führen. Der gegenteilige Effekt wurde für reines Tetrakontanaerosol beobachtet. Dieses wird wesentlich schlechter aktiviert (50 % Zähleffizienz erst bei 51 nm), was in Konsequenz zu einer signifikanten Unterschätzung der realen Partikelanzahlkonzentration führt. Auch der Einfluss von adsorbierten, flüchtigen Bestandteilen wurde untersucht. Dazu wurde ein Graphitfunkenaerosol mit einer definierten Schicht n-Hexadekan beschichtet und die Aktivierung von drei CPCs (von jedem der derzeit vorhandenen kommerziellen Anbietern) bei verschiedenen Schichtdicken vergleichend gemessen. n-Hexadekan stellt hier ein Simulans für nicht verbrannten Dieselkraftstoff dar. Dabei zeigt sich für n-Hexadekan im Vergleich zu n-Tetrakontan eine Verschiebung aller Cut-Offs (50 % Zähleffizienz) zu kleineren Partikeln. Diese Verschiebung nimmt mit steigender Schichtdicke bis zu einem Maximum von ca. 5 nm zu. Dies zeigt, dass bereits eine Submonolage ohne, mittels hochauflösender Diffusionsbatterie, detektierbarer Größenänderung zu einer messbaren Verschiebung der Aktivierung führen kann. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass für eine reproduzierbare Messung der Partikelanzahlmessung eine vollständige Abtrennung aller flüchtigen Komponenten und auch Beschichtungen sichergestellt werden muss.

Alle untersuchten CPCs zeigten dasselbe Verhalten in Bezug auf den Einfluss von flüchtigen Komponenten sowie für die vergleichenden Untersuchungen zwischen Flammenruß und Graphitfunkenruß. Die Geräte besitzen jeweils ein individuelles Ansprechverhalten, welche zwar im Rahmen der Messtoleranz die gesetzlichen Normen erfüllen, sich aber trotzdem 5 % - 10 % zwischen den verschiedenen Herstellern unterscheiden. Diese Differenz ist auf die unterschiedliche Kalibrierung der CPCs mit unterschiedlichen Aerosolen und Verfahren zurückzuführen. Somit ist bereits durch die CPC-Hersteller eine Reproduzierbarkeit des Verfahrens auf 5 % - 10 % beschränkt.

Im weiteren Verlauf wurde das gesetzlich vorgesehene (Evaporation Tube-) Verfahren zur Abtrennung der flüchtigen Bestandteile untersucht. Dabei ist eine heiße Verdünnung (> 1:10) des Abgases (PND1) sowie eine anschließende Verdampfung der flüchtigen Komponenten

bei 300 °C – 400 °C, gefolgt von einer erneuten Verdünnung (PND2), vorgeschrieben. Durch die starke Verdünnung soll eine erneute Nukleation oder Kondensation der flüchtigen Bestandteile verhindert werden.

Für die Untersuchung wurde ein eigener Evaporation Tube-Aufbau (ET) konstruiert und nach den gesetzlichen Vorgaben im Hinblick auf Partikelverluste (PCRF) und Tetrakontan-Abtrennungseffizienz validiert. Mit diesem wurde zuerst der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Größe, Morphologie und Struktur reiner (Graphitfunken-)Rußpartikel untersucht. Bei einer Verweilzeit von ca. 0,4 s im System wurde für 13 nm, 23 nm und 33 nm große Rußteilchen beim Durchtritt durch die ET keine Änderung der Größe festgestellt. Die Messung erfolgte mit einer Diffusionsbatterie (Auflösung ca. 0,2 nm). Für die Morphologie und Strukturuntersuchungen wurden Rußproben mit und ohne ET-Behandlung gesammelt und mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) und Raman-Mikrospektroskopie untersucht. Beide Verfahren zeigten keine Veränderung des gesammelten Rußes durch die thermische Behandlung in der ET. Für den Cut-Off eines CPC wurde durch die thermische Behandlung des Rußes eine leichte Verschiebung (ca. 1 nm) beobachtet, was zumindest für eine partielle Oxidation der Oberfläche spricht. Insgesamt kann jedoch gefolgert werden, dass das ET-Verfahren keinen signifikanten Einfluss auf die festen Bestandteile des Abgases hat.

Die Abtrennung der flüchtigen Bestandteile durch den VPR wurde zusätzlich mit monodispersen, n-Hexadekan-beschichtetem Ruß untersucht. Dabei wurde die Änderung der Partikelgröße vor der Beschichtung, vor der ET und nach Entfernung durch die ET mittels Diffusionsbatterie untersucht. Zeitgleich wurde auch die Änderung der Zähleffizienz eines Abgas-CPC aufgezeichnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Evaporation Tube in der Lage ist, eine n-Hexadekan-Beschichtung (unabhängig von der Schichtdicke) vollständig zu verdampfen. Im Laufe des Verdampfungsvorganges wurde allerdings ein Schrumpfen der Partikelkerne um 1 nm - 2 nm festgestellt. Dieser, auf ein Re-Arrangement der Rußagglomerate zurückzuführende Effekt, führt über die Verkleinerung der festen Rußpartikel zu einer Verminderung der Zähleffizienz und damit wiederum zu einer möglichen Unterbestimmung der Partikelanzahl. Abschließend wurde die Größenverteilung von realem Dieselabgas mit und ohne Evaporation Tube untersucht. Es zeigte sich, dass die Hauptmode bei 80 nm zum großen Teil aus flüchtigen Partikeln bestand, welche auch bei einer ET-Temperatur von 400 °C nicht mit Sicherheit entfernt werden konnten. Darüber hinaus zeigte sich durch den Einsatz der ET die Ausbildung einer Nukleationsmode (um 10 nm), welche auf die erneute Kondensation bzw. Nukleation von flüchtigen Abgasbestandteilen zurückgeführt werden konnte. Dies verdeutlicht, dass die Abtrennungsleistung der ET keineswegs ausreichend ist, da es bei hohen Anteilen an

flüchtigen Verbindungen zu einer Partikelneubildung kommen kann. Die Partikelanzahlmessung wird aufgrund des 23-nm-Cut-Offs allerdings nur marginal beeinflusst.

Die im zweiten Teil dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen somit eindeutig, dass für eine reproduzierbare Partikelanzahlmessung zuerst eine (für alle Hersteller) einheitliche Kalibrierung der CPCs mit einem festen, unbeschichteten, rußähnlichen Aerosol erfolgen sollte. Darüber hinaus muss, über die entsprechende Vorbehandlung, eine vollständige Abtrennung aller flüchtigen Komponenten vor der eigentlichen Messung gewährleistet werden. Der hier untersuchte Evaporation Tube-Aufbau entfernte im Labor effektiv eine n-Hexadekan-Beschichtung von Rußteilchen. Aufgrund der Experimente am realen Motor kann die Vollständigkeit der Abtrennung für reale Dieselabgaskomponenten jedoch in Frage gestellt werden. Somit sollten auch alternative Verfahren zur Abtrennung von flüchtigen Bestandteilen, wie Thermodenuder oder „Catalytic Stripper“, untersucht und in Erwägung gezogen werden.

Durch Umsetzen der in dieser Arbeit aufgezeigten Kritikpunkte könnte somit das aktuelle Verfahren zur Partikelanzahlmessung verbessert werden und einen wichtigen Beitrag zur Überwachung der toxischen Nanopartikelemissionen aus Automobilabgas liefern.

6. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen die Bildung von Nitro-, sowie Oxy-Benzo[a]pyren bei der passiven Regeneration von Dieselpartikelfiltern. Aufgrund des limitierten Temperaturbereiches der Untersuchung bietet sich für folgende Arbeiten eine Erweiterung auf höhere Reaktionstemperaturen an.

Um Artefakte bei der Probenahme zu verhindern, müsste allerdings zuerst die NO₂-Denudertechnologie verbessert werden. Eine mögliche Optimierung der hierfür entwickelten ionischen Flüssigkeit wäre die Verwendung eines (oxidations-)stabilen Kations.

Darüber hinaus wäre eine Ausweitung der Analytik auf Dinitro- oder sogar Trinitroverbindungen eine sinnvolle Ergänzung zu den bisherigen Untersuchungen. Auch die Betrachtung anderer PAHs im Hinblick auf ihre möglichen Transformationen könnte neue Erkenntnisse zu den toxischen Nebenreaktionen in Dieselpartikelfiltern liefern.

Die ideale Erweiterung dieser Untersuchungen würde jedoch die Verwendung bzw. Entwicklung eines in situ-Analyseverfahrens zur Detektion der NPAHs im Abgas ohne die Notwendigkeit von Denudern darstellen.

Für die Untersuchungen zur Partikelanzahlmesstechnik wäre die Entwicklung eines Partikelanzahlstandards, z.B. basierend auf einer Gas-zu-Partikel-Transformation, eine weitreichende Verbesserung. Zusätzlich sollten die Experimente zur Verdampfungseinheit auf die alternativen Verfahren wie „Catalytic Stripper“ oder Thermodenuder ausgedehnt werden. Besonderes Augenmerk müsste hierbei auf die Vollständigkeit der Abtrennung gerichtet werden. Dazu wären z.B. Versuche mit radioaktiven Beschichtungen eine geeignete Möglichkeit zum Nachweis der vollständigen Abtrennung.

Auch die Suche nach einem alternativen Testaerosol für die Validierung des VPR wäre ein lohnender Forschungsbeitrag. Dieses sollte dabei schwerer zu verflüchtigen und nicht, wie Tetrakontan thermisch instabil sein.

7. Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ACN | Acetonitril |
| AEM | Aerosolelektrometer |
| AGR | Abgasrückführung |
| APCI | Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (<i>engl. atmospheric pressure chemical ionization</i>) |
| APEI | Elektronenstoßionisation bei Atmosphärendruck (<i>engl. atmospheric pressure electron impact ionization</i>) |
| APPI | Photoionisation bei Atmosphärendruck (<i>engl. atmospheric pressure photo ionization</i>) |
| B[a]A | Benzo[a]anthracen |
| B[a]P | Benzo[a]pyren |
| B[b]F | Benzo[b]fluoranthren |
| CAST | Propan-Flammrußgenerator (<i>engl. combustion aerosol standard</i>) |
| CE | Zähleffizienz (<i>engl. counting efficiency</i>) |
| CI | Chemische Ionisation |
| CLD | Chemilumineszenz-Detektor |
| CPC | Kondensationskernzähler (<i>engl. condensation nuclei counter</i>) |
| CRT | Kontinuierlich regenerierender Partikelfilter (<i>engl. continuous regeneration trap</i>) |
| CS | Katalysatorbasierte Abtrennungseinheit für flüchtige Bestandteile (<i>engl. catalytic stripper</i>) |
| CVS | Vollstromverdünnung (<i>engl. constant volume sampling</i>) |
| DFG | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| DN | Dinitro |
| DNA | Desoxyribonukleinsäure |
| DCM | Dichlormethan |
| DMA | Elektrostatischer Klassifizierer (<i>engl. differential mobility analyser</i>) |
| DMPS | s. SMPS |
| DOC | Diesel-Oxidationskatalysator (<i>engl. diesel oxidation catalyst</i>) |
| DPF | Dieselpartikelfilter |
| EC | Elementarer Kohlenstoff (<i>engl. elemental carbon</i>) |
| ECD | Elektroneneinfang Detektor (<i>engl. electron capture detector</i>) |

| | |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| EG | Erfassungsgrenze |
| EI | Elektronenstossionisation |
| ELISA | Enzymgekoppelter Immunoassay (<i>engl. enzyme-linked immunosorbent assay</i>) |
| ESI | Elektronensprayionisation |
| ET | Verdampfungsrohr (<i>engl. evaporation tube</i>) |
| EU | Europäische Union |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| FLD | Fluoreszenzdetektor |
| Flu | Fluoren |
| Flt | Fluoranthren |
| FTIR | Fourier-Transform-Infrarotspektrometer |
| FVV | Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen e.V. |
| GC | Gaschromatographie |
| GFG | Graphitfunkengenerator |
| GSH | Glutathion |
| HACA | H-Abstraktion-CH ₂ -Addition |
| HC | Kohlenwasserstoffe (<i>engl. hydrocarbons</i>) |
| HEPA-Filter | Hocheffizienz-Partikelfilter |
| HPLC | Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (<i>engl. high pressure liquid chromatography</i>) |
| HR | Hoch aufgelöst (<i>engl. high resolution</i>) |
| Hz | Hertz |
| IL | Ionische Flüssigkeit (<i>engl. ionic liquid</i>) |
| ISO | International Standardization Organization |
| IWC | Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München |
| KI | Kaliumiodid |
| LC | Flüssigkeitschromatographie (<i>engl. liquid chromatography</i>) |
| LMU | Ludwig-Maximilians-Universität |
| LNT | NO _x -Speichersystem (<i>engl. lean NO_x trap</i>) |
| LOD | Nachweisgrenze (<i>engl. limit of detection</i>) |
| LVK | Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen |
| m | Anzahl der wiederholten Messungen |
| M- | Molekülmasse + Masse eines Elektrons |
| m/z | Masse zu Ladungs-Verhältnis |

| | |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MS | Massenspektrometrie |
| n | Anzahl gemittelter Messwerte |
| N | Nitro |
| Nap | Naphthalin |
| NICI | <i>engl. negative ion chemical ionization</i> |
| NMR | Kernresonanz (<i>engl. nuclear magnetic resonance</i>) |
| NO _x | Stickoxide |
| NPAH | Nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| Oxy-/OPAH | Oxygenierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PAH | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (<i>engl. polycyclic aromatic hydrocarbons</i>) |
| PCRF | <i>engl. particle concentration reduction factor</i> |
| PEG | Polyethylenglykol |
| PDA | Photodioden-Array |
| PFDS | Teilstromverdünner (<i>engl. partial flow dilution system</i>) |
| PFE | Hochdruck-Flüssigextraktion (<i>engl. pressurized fluidic extraction</i>) |
| Phe | Phenanthren |
| Pkw | Personenkraftwagen |
| PM | Feinstaub (<i>engl. particulate matter</i>) |
| PM ₁₀ | Feinstaub mit einer Größe von weniger als 10 µm |
| PM-Kat | Partikelkatalysator |
| PMP | <i>engl. particle measurement program</i> |
| PN | Partikelanzahl (<i>engl. particle number</i>) |
| PND | Partikelanzahlverdünner (<i>engl. particle number diluter</i>) |
| ppm | <i>engl. parts per million</i> |
| PTFE | Polytetrafluorethylen (<i>ugs. Teflon</i>) |
| PU | Polyurethan |
| PUF | Polyurethanschaum (<i>engl. Polyurethane foam</i>) |
| Pyr | Pyren |
| RM | Raman-Mikrospektroskopie |
| RP | Umkehrphase (<i>engl. reversed phase</i>) |
| SCR | Selektive katalytische Reduktion (<i>engl. selective catalytic reduction</i>) |
| SE | Soxhlet-Extraktion |
| SMPS | Partikelgrößen-Klassifizierer (<i>engl. scanning mobility particle sizer</i>) |
| SPE | Festphasenextraktion (<i>engl. solid phase extraction</i>) |
| TCPO | Oxalsäure-bis-(2,4,6-trichlorphenylester) |

| | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TEA | Triethanolamin |
| TD | Thermodenuder |
| TPO | Temperatur-programmierte Oxidation |
| TUM | Technische Universität München |
| TWIN-PAS | Photoakustik-basiertes Messinstrument zur Bestimmung von Ruß und NO ₂ |
| UN | Vereinte Nationen (<i>engl. united nations</i>) |
| US-EPA | Umweltschutzorganisation der USA (<i>engl. united states environmental protection agency</i>) |
| USA | Vereinigte Staaten von Amerika |
| USB | <i>engl. universal serial bus</i> |
| UV | Ultraviolett |
| Vis | Sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums |
| VKL | Jet-Verdünnungsstufe |
| VPR | Abtrennungseinheit für flüchtige Bestandteile (<i>engl. volatile particle remover</i>) |
| WHO | Weltgesundheitsorganisation (<i>engl. world health organization</i>) |

7.2 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien

Standardgeräte

Analog-Digital-Wandler NI USB-6009 (*National Instruments Germany GmbH, München, Deutschland*)

Heizbänder (*Hillesheim AG, Waghäusel, Deutschland*)

Heizpatronen (*Watlow GmbH, Kronau, Deutschland*)

Kryo-Thermat 140 (*Thermo Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Laborwaage AT 261 Delta Range (*Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland*)

Laborwasserbad Typ S (*Thermo Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Reinstwasseranlage MilliQ plus 185 (*Merck Millipore Corporation, Billerica, USA*)

Rotationsverdampfer Rotavapor (*Büchi Labortechnik AG, Flawil, Schweiz*)

Thermoelemente Typ HKMTIN-IM150U-150 (*Newport Electronics GmbH, Stuttgart; Deutschland*)

Ultraschallbad Sonorex RK510S (*Bandelin GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland*)

Verbrauchsmaterialien

Gewebeband isoTHERM® ST (*Frenzelit Werke GmbH, Himmelkron, Deutschland*)

Graphitelektroden, 99,9994 % (*Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland*)

Leitfähige Schläuche Ultra Vanshield RFI/EMI (*Vanguard products corporation, Danbury, USA*)

Membran Filter, 47 mm Pall Zefluor™ 0.5 µm Porengröße (*VWR international LLC, Radnor, USA*)

Silica-Gel Orange 2-5 mm (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Quarzfaserfilter, 47 mm QR-100 (*Advantec Co. Ltd., Saijyo-City, Japan*)

Tygon®-Schläuche ST R-3603 (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Aerosolmesstechnik

Aerosolelektrometer (*Eigenbau IWC, München, Deutschland*)

Diffusionsbatterie Model 3040 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Diffusionsbatterie Steuereinheit Model 3042 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Elektrostatischer Klassifizierer DMA 3071 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler A23 Condensation Particle Counter (*Airmodus Ltd., Helsinki, Finland*)

Kondensationskernzähler CPC 3775 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler CPC 3025a (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler CPC 3025 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler CPC 3772 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler CPC 100 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler CPC 3790 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Kondensationskernzähler PMP-Automotive CPC Model 5.431 (*Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Ainring, Deutschland*)

SMPS Model 3936 (*TSI GmbH, Aachen, Deutschland*)

Aerosolerzeugung und Handling

Graphitfunkengenerator GfG 1000 (*Palas GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Heraeus Regelgerät Typ RE 1.1-S (*Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA*)

Heraeus Rohrofen Typ ROK/A 6/60 (*Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA*)

Propanbrenner miniCAST 5200 (*Jing Ltd, Zollikofen, Schweiz*)

Verdünnungsstufe VKL 10 (*Palas GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

HPLC gekoppelt mit Fluoreszenzdetektion

Auto Sampler SIL-20A F (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*)

Entgaser DGU-20A (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*)

Fluoreszenzdetektor RF-10A XL (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*)

Pumpen LC-20AT (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*)

Säule Pinnacle PAH II; 150 x 3,5 mm, 4 µm (*Restek GmbH, Bad Homburg, Deutschland*)

Säulenofen CTO-20AS (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*)

Steuermodul CBM-20A (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*)

HPLC gekoppelt mit Massenspektrometrie

Auto Sampler Finnigan Surveyor AS Plus Lite (*Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA*)

Massenspektrometer Orbitrap Exactive (*Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA*)

Pumpe Finnigan Surveyor MS Pump Plus (*Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA*)

Säule Agilent PAH Eclipse 1,8 µm, 4,6x100 mm (*Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA*)

Säulenofen HotDog 5090 (*Prolab Instruments GmbH, Reinach, Schweiz*)

Raman-Mikrospektroskopie

Raman Mikroskop LabRAM HR (*HORIBA Ltd., Kyoto, Japan*)

Temperatur-programmierte Oxidation

FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66/s (*Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland*)

MCT-Detektor D 316 (*Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland*)

Multireflexionsgaszelle A 136 (*Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland*)

Prüfstandsmessungen LVK

Motor MAN D0836L OH60 (*MAN Truck und Bus GmbH, München, Deutschland*)

Verdünnungstunnel Microtrol® 5 (*Nova-Systems, Schwarzenberg, Deutschland*)

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektrometer UV-DU650 (*Beckman Coulter Inc., Fullerton, USA*)

NO₂-Messung

Chemilumineszenzdetektor CLD 700 AL (ECO Physics GmbH, München , Deutschland)

Photoakustik TwinPAS (Eigenbau IWC, München, Deutschland)

7.3 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Gase

Argon 5.0, (*Westfalen AG, Münster, Deutschland*)

Druckluft (*Hausleitung*)

Propan > 95% (*Tyczka Totalgaz GmbH, Geretsried, Deutschland*)

Stickstoff 5.0 (*Westfalen AG, Münster, Deutschland*)

Stickstoffdioxid, 1.8, 1000 ppm, in Stickstoff 4.8 (*Westfalen AG, Münster, Deutschland*)

Zertifizierte Standardlösungen

1,5-Dinitronaphthalin 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

1,6-Dinitropyren 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

1-Nitronaphthalin 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

2-Nitrofluoren 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

2-Nitronaphthalin 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

3-Nitrofluoranthren 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

3-Nitrophenanthren 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

6-Nitrobenzo[a]pyren 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

7-Nitrobenzo[a]anthracen 10 mg/l (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

16-EPA-PAH-Mix 100 mg/l (*Dr. Werner Schmid Institut für PAH-Forschung, Greifenberg, Deutschland*)

Chemikalien

1,6-Benzo[a]pyrendion 10 mg/l (*Dr. Thomas Letzel, Weihenstephan, Deutschland*)

1-Hexanol > 99 % (*Fisher Scientific GmbH., Schwerte, Deutschland*)

1-Iodbutan > 99 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

1-Methylimidazol > 99 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

1-Nitropyren > 99 % (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

2,7-Dinitrofluoren > 99 % (*Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland*)

3,6-Benzo[a]pyrendion 10 mg/l (*Dr. Thomas Letzel, Weihenstephan, Deutschland*)

4,5-Benzo[a]pyrendion 10 mg/l (*Dr. Thomas Letzel, Weihenstephan, Deutschland*)

6,12-Benzo[a]pyrendion 10 mg/l (*Dr. Thomas Letzel, Weihenstephan, Deutschland*)

7,10-Benzo[a]pyrendion 10 mg/l (*Dr. Thomas Letzel, Weihenstephan, Deutschland*)

7,12-Benzo[a]anthracendion 10 mg/l (*Dr. Thomas Letzel, Weihenstephan, Deutschland*)

Amberlite XAD4 Porengröße 40 Å (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Essigsäure 100 %, zur Synthese (*Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland*)

Ethylenglykol > 99,5% (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Kaliumiodid > 99,5 % (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

N-(1-naphthyl)ethylendiamidihydrochlorid 98 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Natriumarsenit reagent grade (*Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Deutschland*)

Natriumchlorid > 99 % (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Natriumnitrit > 99 % (*Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland*)

n-Butanol > 99,5 % , (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

n-Hexadekan, > 99 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

n-Tetrakontan > 95 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

n-Tetrakontan > 99 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Polyethylenglykol 400, Rotipuran (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Schwefelsäure 98 % (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Silica, 70-230 mesh (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Sulfanilsäure > 99 % (*Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland*)

Lösungsmittel

Aceton > 99,5 % (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Acetonitril > 99,5 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Cyclohexan > 99,5 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Dichlormethan, > 99,5 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

Isopropanol > 99,5 % (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Methanol > 99,5 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

n-Pentan > 99 % (*Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland*)

Toluol > 99,5 % (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland*)

8. Literatur

- [1] International Agency for Reaserach on Cancer, *Diesel exhaust carcinogenic*. Press Release No. 213, **2012**, 1 - 4.
- [2] McDonald, J.D., M.J. Campen, K.S. Harrod, J. Seagrave, S.K. Seilkop, and J.L. Mauderly, *Engine-operating load influences diesel exhaust composition and cardiopulmonary and immune responses*. Environmental Health Perspectives, **2011**, 119, 1136-1141.
- [3] Totlandsdal, A.I., J.I. Herseth, A.K. Bolling, A. Kubatova, A. Braun, R.E. Cochran, M. Refsnes, J. Ovreik, and M. Lag, *Differential effects of the particle core and organic extract of diesel exhaust particles*. Toxicology Letters, **2012**, 208, 262-268.
- [4] McDonald, J.D., I. Eide, J. Seagrave, B. Zielinska, K. Whitney, D.R. Lawson, and J.L. Mauderly, *Relationship between composition and toxicity of motor vehicle emission samples*. Environmental Health Perspectives, **2004**, 112, 1527-1538.
- [5] Takano, H., R. Yanagisawa, and K.-i. Inoue, *Components of diesel exhaust particles diversely enhance a variety of respiratory diseases related to infection or allergy: Extracted organic chemicals and the residual particles after extraction differently affect respiratory diseases*. Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition, **2007**, 40, 101-107.
- [6] Ravindra, K., R. Sokhi, and R. Van Grieken, *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation*. Atmospheric Environment, **2008**, 42, 2895-2921.
- [7] Borrás, E., L.A. Tortajada-Genaro, M. Vázquez, and B. Zielinska, *Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions*. Atmospheric Environment, **2009**, 43, 5944-5952.
- [8] Marr, L.C., T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, A.H. Miguel, S.V. Hering, and S.K. Hammond, *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions*. Environmental Science & Technology, **1999**, 33, 3091-3099.
- [9] Lim, M.C.H., G.A. Ayoko, L. Morawska, Z.D. Ristovski, and E. Rohan Jayaratne, *Effect of fuel composition and engine operating conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses*. Atmospheric Environment, **2005**, 39, 7836-7848.

- [10] Turrio-Baldassarri, L., C.L. Battistelli, L. Conti, R. Crebelli, B. De Berardis, A.L. Iamiceli, M. Gambino, and S. Iannaccone, *Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend*. Science of The Total Environment, **2004**, 327, 147-162.
- [11] European Parliament, C., *Regulation (EC) No. 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information*. Official Journal of the European Union, **2007**.
- [12] Prasad, R. and V.R. Bella, *A review on diesel soot emission, its effect and control*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, **2010**, 5, 69-86.
- [13] Squaiella, L.L.F., C.A. Martins, and P.T. Lacava, *Strategies for emission control in diesel engine to meet Euro VI*. Fuel, **2013**, 104, 183-193.
- [14] Fino, D., *Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal*. Science and Technology of Advanced Materials, **2007**, 8, 93-100.
- [15] Schaefer-Sindlinger, A., I. Lappas, C.D. Vogt, T. Ito, H. Kurachi, M. Makino, and A. Takahashi, *Efficient material design for diesel particulate filters*. Topics in Catalysis, **2007**, 42/43, 307-317.
- [16] Alkemade, U.G. and B. Schumann, *Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications*. Solid State Ionics, **2006**, 177, 2291-2296.
- [17] Goersmann, C., *Catalytic coatings for active and passive diesel particulate filter regeneration*. Monatshefte für Chemie, **2005**, 136, 91-105.
- [18] Adler, J., *Ceramic diesel particulate filters*. International Journal of Applied Ceramic Technology, **2005**, 2, 429-439.
- [19] Hawker, P., G. Huthwohl, J. Henn, W. Koch, H. Luders, B. Luers, and P. Stommel, *Effect of a continuously regenerating diesel particulate filter on non-regulated emissions and particle size distribution*. Society of Automotive Engineers, **1998**, SP-1313, 37-44.
- [20] Heeb, N.V., M. Zennegg, E. Gujer, P. Honegger, K. Zeyer, U. Gfeller, A. Wichser, M. Kohler, P. Schmid, L. Emmenegger, A. Ulrich, D. Wenger, J.-L. Petermann, J. Czerwinski, T. Mosimann, M. Kasper, and A. Mayer, *Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: Copper-induced formation of PCDD/Fs*. Environmental Science & Technology, **2007**, 41, 5789-5794.

- [21] Heeb, N.V., P. Schmid, M. Kohler, E. Gujer, M. Zennegg, D. Wenger, A. Wichser, A. Ulrich, U. Gfeller, P. Honegger, K. Zeyer, L. Emmenegger, J.-L. Petermann, J. Czerwinski, T. Mosimann, M. Kasper, and A. Mayer, *Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: Conversion of PAHs versus formation of nitro-PAHs*. Environmental Science & Technology, **2008**, 42, 3773-3779.
- [22] Carrara, M., J.-C. Wolf, and R. Niessner, *Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295-523 K*. Atmospheric Environment, **2010**, 44, 3878-3885.
- [23] Fu, P.P., D. Herreno-Saenz, L.S. Von Tungeln, J.O. Lay, Y.S. Wu, J.S. Lai, and F.E. Evans, *DNA adducts and carcinogenicity of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons*. Environmental Health Perspectives, **1994**, 102 Suppl. 6, 177-183.
- [24] Möller, L., *In vivo metabolism and genotoxic effects of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons*. Environmental Health Perspectives, **1994**, 102, 139-146.
- [25] Hesterberg, T.W., C.M. Long, S.N. Sax, C.A. Lapin, R.O. McClellan, W.B. Bunn, and P.A. Valberg, *Particulate matter in new technology diesel exhaust (NTDE) is quantitatively and qualitatively very different from that found in traditional diesel exhaust (TDE)*. Journal of the Air & Waste Management Association, **2011**, 61, 894-913.
- [26] Murphy, S.A., K.A. Berube, and R.J. Richards, *Bioreactivity of carbon black and diesel exhaust particles to primary Clara and type II epithelial cell cultures*. Occupational and Environmental Medicine, **1999**, 56, 813-819.
- [27] Van Setten, B.A.A.L., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *Science and technology of catalytic diesel particulate filters*. Catalysis Reviews, Science and Engineering, **2001**, 43, 489-564.
- [28] Kittelson, D.B., *Engines and nanoparticles: a review*. Journal of Aerosol Science, **1998**, 29, 575-588.
- [29] Mayer, A., M. Kasper, T. Mosimann, F. Legerer, J. Czerwinski, L. Emmenegger, J. Mohn, A. Ulrich, and P. Kirchen, *Nanoparticle-emission of EURO4 and EURO5 HDV compared to EURO3 with and without DPF*. Society of Automotive Engineers, **2007**, SP-2089, 335-343.
- [30] Carvalho, T.C., J.I. Peters, and R.O. Williams, III, *Influence of particle size on regional lung deposition: What evidence is there?* International Journal of Pharmaceutics, **2011**, 406, 1-10.

- [31] Gerde, P., B.A. Muggenburg, M. Lundborg, Y. Tesfaigzi, and A.R. Dahl, *Respiratory epithelial penetration and clearance of particle-borne benzo[a]pyrene*. Research report (Health Effects Institute), **2001**, 101, i-iv, 1-32.
- [32] Europäisches Parlament, R., *Regulation No 83 of the Economic Commission for Europe of the United Nations (UN/ECE) – Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to the emission of pollutants according to engine fuel requirements (Revision 3)*. Official Journal of the European Union, **2006**.
- [33] Europäisches Parlament, R., *Regulation No. 49 of the Economic Commission for Europe of the United Nations (UN/ECE) – Uniform provisions concerning the measures to be taken against the emission of gaseous and particulate pollutants from compression ignition engines for use in vehicles, and the emission of gaseous pollutants from positive-ignition engines fuelled with natural gas or liquefied petroleum gas for use in vehicles*. Official Journal of the European Union, **2011**.
- [34] Agarwal, J.K. and G.J. Sem, *Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter*. Journal of Aerosol Science, **1980**, 11, 343-357.
- [35] McMurry, P.H., *The history of condensation nucleus counters*. Aerosol Science and Technology, **2000**, 33, 297-322.
- [36] Takegawa, N. and H. Sakurai, *Laboratory evaluation of a TSI condensation particle counter (Model 3771) under airborne measurement conditions*. Aerosol Science and Technology, **2011**, 45, 272-283.
- [37] Franklin, L.M., A.S. Bika, W.F. Watts, and D.B. Kittelson, *Comparison of water and butanol based CPCs for examining diesel combustion aerosols*. Aerosol Science and Technology, **2010**, 44, 629-638.
- [38] Buzorius, G., *Cut-off sizes and time constants of the CPC TSI 3010 operating at 1-3 lpm flow rates*. Aerosol Science and Technology, **2001**, 35, 577-585.
- [39] Iida, K., M.R. Stolzenburg, and P.H. McMurry, *Effect of working fluid on sub-2 nm particle detection with a laminar flow ultrafine condensation particle counter*. Aerosol Science and Technology, **2009**, 43, 81-96.
- [40] Giechaskiel, B., X. Wang, D. Gilliland, and Y. Drossinos, *The effect of particle chemical composition on the activation probability in n-butanol condensation particle counters*. Journal of Aerosol Science, **2011**, 42, 20-37.

- [41] Niessner, R., B. Daeumer, and D. Klockow, *Investigation of surface properties of ultrafine particles by application of a multistep condensation nucleus counter*. *Aerosol Science and Technology*, **1990**, 12, 953-963.
- [42] Montajir, R.M., T. Kawai, Y. Goto, and M. Odaka, *Thermal conditioning of exhaust gas: Potential for stabilizing diesel nano-particles*. Society of Automotive Engineers, **2005**, SP-1941, 35-41.
- [43] Kasper, M., *Characterisation of the second generation PMP "golden instrument"*. Society of Automotive Engineers, **2008**, SP-2150, 101-107.
- [44] Giechaskiel, B., P. Dilara, and J. Andersson, *Particle measurement programme (PMP) light-duty inter-laboratory exercise: repeatability and reproducibility of the particle number method*. *Aerosol Science and Technology*, **2008**, 42, 528-543.
- [45] Zervas, E., P. Dorlhene, L. Forti, C. Perrin, J.C. Momique, R. Monier, H. Ing, and B. Lopez, *Interlaboratory study of the exhaust gas particle number measurement using the condensation particle counter (CPC)*. *Energy Fuels*, **2006**, 20, 2426-2431.
- [46] Giechaskiel, B., P. Dilara, E. Sandbach, and J. Andersson, *Particle measurement program (PMP) light-duty inter-laboratory exercise: comparison of different particle number measurement systems*. *Measurement Science and Technology*, **2008**, 19, 095401/095401-095401/095416.
- [47] Andersson, J., B. Giechaskiel, R. Muñoz-Bueno, E. Sandbach, and D. Panagiota, *Particle measurement programme (PMP) light-duty inter-laboratory correlation exercise (ILCE_LD) final report 2007*, European Commission, Joint Research Centre, http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/429/2/7386%20-%20PMP_LD_final.pdf.
- [48] Andersson, J., A. Mamakos, B. Giechaskiel, M. Carriero, and G. Martini, *Particle measurement programme (PMP) heavy-duty inter-laboratory correlation exercise (ILCE_HD) final report*. **2010**, European Commission, Joint Research Centre, <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/15075/1/pmp%20hd%20validation%20exercise%20final%20report.pdf>.
- [49] Diesel, R., *Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungskraftmaschinen*, in *Deutsches Patent- und Markenamt*. **1892**, Nr. 67207.
- [50] Rothe, D., *Dissertation: Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung*. **2005**, Technische Universität München.

- [51] MAN-Nutzfahrzeuge-Aktiengesellschaft, *Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen Lkw und Bus*. 2004, MAN-Marketing-Training.
- [52] Wallington, T.J., E.W. Kaiser, and J.T. Farrell, *Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective*. Chemical Society Reviews, 2006, 35, 335-347.
- [53] Ma, S., Z. Zheng, H. Liu, Q. Zhang, and M. Yao, *Experimental investigation of the effects of diesel injection strategy on gasoline/diesel dual-fuel combustion*. Applied Energy, 2013, 109, 202-212.
- [54] Bechmann, O., *Dissertation: Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren*. 2000, Universität Hannover.
- [55] Schmid, J., *Dissertation: Charakterisierung der partikulären Emission von Motoren: Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselrußen*. 2012, Technische Universität München.
- [56] Xi, J. and B.-J. Zhong, *Soot in diesel combustion systems*. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29, 665-673.
- [57] Krestinin, A.V., *On the kinetics of heterogeneous acetylene pyrolysis*. Kinet. Catal., 2000, 41, 729-736.
- [58] Frenklach, M., *Reaction mechanism of soot formation in flames*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, 4, 2028-2037.
- [59] Krestinin, A.V., M.B. Kislov, A.V. Raevskii, O.I. Kolesova, and L.N. Stesik, *On the mechanism of soot particle formation*. Kinetics and Catalysis, 2000, 41, 90-98.
- [60] Frenklach, M. and J. Warnatz, *Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame*. Combustion Science and Technology, 1987, 51, 265-283.
- [61] Miller, J.H., A. Hamins, T.A. Kohout, K.C. Smyth, and W.G. Mallard, *Soot formation in hydrocarbon diffusion flames*. Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1987, 32, 505-512.
- [62] Wang, H., *Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33, 41-67.
- [63] Mansurov, Z.A., *Soot formation in combustion processes (review)*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 2005, 41, 727-744.
- [64] Messerer, A. and R. Niessner, *Dieselruß als Feinstaubproblem messtechnischer Art*. Gesellschaft Deutscher Chemiker, Aktuelle Wochenschau, 2005, Woche 23.

- [65] Maiboom, A., X. Tauzia, and J.F. Hetet, *Influence of high rates of supplemental cooled EGR on NO_x and PM emissions of automotive HSDI diesel engine using an LP EGR loop*. International Journal of Energy Research, **2008**, 32, 1383-1398.
- [66] Bricker, O.P. and K.C. Rice, *Acid rain*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, **1993**, 21, 151-174.
- [67] Truex, T.J., W.R. Pierson, and D.E. McKee, *Sulfate in diesel exhaust*. Environmental Science & Technology, **1980**, 14, 1118-1121.
- [68] Hampp, R., *Comparative evaluation of the effects of gaseous pollutants, acidic deposition, and mineral deficiencies on the carbohydrate metabolism of trees*. Agriculture, Ecosystems & Environment, **1992**, 42, 333-364.
- [69] Dietsche, K.H., *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. **2007**, Vieweg & Sohn Verlag: Wiesbaden.
- [70] European Parliament, C., *Commission Regulation (EC) No. 692/2008 of 18 July 2008 implementing and amending Regulation (EC) No. 715/2007 of the European Parliament and of the Council on type-approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information*. Official Journal of the European Union, **2008**.
- [71] European Parliament, C., *Regulation (EC) N.o 595/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on type-approval of motor vehicles and engines with respect to emissions from heavy duty vehicles (Euro VI) and on access to vehicle repair and maintenance information and amending Regulation (EC) No. 715/2007 and Directive 2007/46/EC and repealing Directives 80/1269/EEC, 2005/55/EC and 2005/78/EC*. Official Journal of the European Union, **2009**.
- [72] European Parliament, C., *Commission Regulation (EU) No. 566/2011 of 8 June 2011 amending Regulation (EC) No. 715/2007 of the European Parliament and of the Council and Commission Regulation (EC) No. 692/2008 as regards access to vehicle repair and maintenance information*. Official Journal of the European Union, **2011**.
- [73] European Parliament, C., *Commission Regulation (EU) No. 459/2012 of 29 May 2012 amending Regulation (EC) No. 715/2007 of the European Parliament and of the Council and Commission Regulation (EC) No. 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6)*. Official Journal of the European Union, **2012**.

- [74] European Parliament, C., *Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC*. Official Journal of the European Union, **1998**.
- [75] Umweltbundesamt, *Abgasgrenzwerte für LKW und Busse (Fahrzeuge ab 2 610 kg ; Grenzwerte für die Typ- und Serienprüfungen)*. **2012**.
- [76] Fino, D. and V. Specchia, *Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement*. Powder Technology, **2008**, 180, 64-73.
- [77] Russell, A. and W.S. Epling, *Diesel oxidation catalysts*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, **2011**, 53, 337-423.
- [78] Johnson, T.V., *Review of diesel emissions and control*. International Journal of Engine Research, **2009**, 10, 275-285.
- [79] Kandylas, I.P., O.A. Haralampous, and G.C. Koltsakis, *Diesel soot oxidation with NO₂: Engine experiments and simulations*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2002**, 41, 5372-5384.
- [80] Shrivastava, M., A. Nguyen, Z. Zheng, H.-W. Wu, and H.S. Jung, *Kinetics of soot oxidation by NO₂*. Environmental Science & Technology, **2010**, 44, 4796-4801.
- [81] Yang, J., M. Stewart, G. Maupin, D. Herling, and A. Zelenyuk, *Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles*. Chemical Engineering Science, **2009**, 64, 1625-1634.
- [82] *Dieselpartikelfilter*. 22.07.2013; Verfügbar unter: <http://www.kfztech.de/Unterricht/aufgaben/bilder2/partikelfilter.jpg>.
- [83] Pallavkar, S., T.-H. Kim, D. Rutman, J. Lin, and T. Ho, *Active regeneration of diesel particulate filter employing microwave heating*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2008**, 48, 69-79.
- [84] Umweltbundesamt, *Messtechnische Untersuchung offener Partikelminderungssysteme*. Umweltbundesamt Abschlussbericht, **2007**, B186, 1-33.
- [85] TwinTec GmbH. *Twintec particle filter*. 22.07.2013; Verfügbar unter: http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/verkehr/auswirkungen_verkehr/verschadstoffe/abgasnachbehandlung/filter/

- [86] Votsmeier, M., J. Gieshoff, M. Kögel, M. Pfeifer, J.F. Knoth, A. Drochner, and H. Vogel, *Wall-flow filters with wall-integrated oxidation catalyst: a simulation study*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**, 70, 233-240.
- [87] California Air Resource Board, *Initial statement of reasons for proposed regulation for the verification procedure for in-use strategies for controlling emissions from diesel engines*. California Air Resource Board Staff Report, **2002**, Appendix B. Diesel Engine Emission Control Technologies, B1-4.
- [88] Hinot, K., H. Burtscher, A.P. Weber, and G. Kasper, *The effect of the contact between platinum and soot particles on the catalytic oxidation of soot deposits on a diesel particle filter*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**, 71, 271-278.
- [89] Johnson, T., *Diesel engine emissions and their control: an overview*. Platinum Metals Review, **2008**, 52, 23-37.
- [90] Chen, K., K.S. Martirosyan, and D. Luss, *Wrong-way behavior of soot combustion in a planar diesel particulate filter*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2009**, 48, 8451-8456.
- [91] Carrara, M. and R. Niessner, *Impact of a NO₂-regenerated diesel particulate filter on PAH and NPAH emissions from an EURO IV heavy duty engine*. Journal of Environmental Monitoring, **2011**, 13, 3373-3379.
- [92] Kim, C.-G., *Dissertation: A crank angle resolved CIDI engine combustion model with arbitrary fuel injection for control purpose*. **2004**, Ohio State University; Verfügbar unter: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu1086154960.
- [93] Parks, J.E., *Less costly catalysts for controlling engine emissions*. Science, **2010**, 327, 1584-1585.
- [94] Bikas, G. and E. Zervas, *Regulated and non-regulated pollutants emitted during the regeneration of a diesel particulate filter*. Energy Fuels, **2007**, 21, 1543-1547.
- [95] Heeb, N.V., M. Zennegg, R. Haag, A. Wichser, P. Schmid, C. Seiler, A. Ulrich, P. Honegger, K. Zeyer, L. Emmenegger, P. Bonsack, Y. Zimmerli, J. Czerwinski, M. Kasper, and A. Mayer, *PCDD/F formation in an iron/potassium-catalyzed diesel particle filter*. Environmental Science & Technology, **2013**, 47, 6510-6517.
- [96] Carrara, M., *Dissertation: Formation of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulate Filters: Laboratory Experiments and Test-Bench Measurements*. **2010**, Technische Universität München.

- [97] Nielsen, T., *Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species*. Environmental Science & Technology, **1984**, 18, 157-163.
- [98] Ringuet, J., A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, and E. Villenave, *Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants*. Atmospheric Environment, **2012**, 61, 15-22.
- [99] *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. U.S. Dept. Health & Human Services: Atlanta, GA, **1995**.
- [100] Houessou, J.K., S. Maloug, A.-S. Leveque, C. Delteil, B. Heyd, and V. Camel, *Effect of roasting conditions on the polycyclic aromatic hydrocarbon content in ground arabica coffee and coffee brew*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2007**, 55, 9719-9726.
- [101] Hans Marquardt, S.S., *Lehrbuch der Toxikologie*. **2004**, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.
- [102] Nakajima, D., S. Nagame, H. Kuramochi, K. Sugita, S. Kageyama, T. Shiozaki, T. Takemura, F. Shiraishi, and S. Goto, *Polycyclic aromatic hydrocarbon generation behavior in the process of carbonization of wood*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, **2007**, 79, 221-225.
- [103] Courter, L.A., C. Pereira, and W.M. Baird, *Diesel exhaust influences carcinogenic PAH-induced genotoxicity and gene expression in human breast epithelial cells in culture*. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, **2007**, 625, 72-82.
- [104] Mücke, W. and H. Fielder, *Nitro-PAK*. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, **1990**, 2, 170-176.
- [105] Rehwagen, M., A. Mueller, L. Massolo, O. Herbarth, and A. Ronco, *Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas*. Science of The Total Environment, **2005**, 348, 199-210.
- [106] Feilberg, A., R.M. Kamens, M.R. Strommen, and T. Nielsen, *Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere*. Atmospheric Environment, **1999**, 33, 1231-1243.
- [107] Zielinska, B. and S. Samy, *Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2006**, 386, 883-890.

- [108] U.S. EPA, *Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust*. United States Environmental Protection Agency, **2002**, EPA/600/8-90/057F.
- [109] Gerde, P., B.A. Muggenburg, M. Lundborg, and A.R. Dahl, *The rapid alveolar absorption of diesel soot-adsorbed benzo[a]pyrene: bioavailability, metabolism and dosimetry of an inhaled particle-borne carcinogen*. *Carcinogenesis*, **2001**, 22, 741-749.
- [110] Godschalk, R., J. Nair, S.F.J. van, A. Risch, P. Drings, K. Kayser, H. Dienemann, and H. Bartsch, *Comparison of multiple DNA adduct types in tumor adjacent human lung tissue: Effect of cigarette smoking*. *Carcinogenesis*, **2002**, 23, 2081-2086.
- [111] Gyorffy, E., L. Anna, Z. Gyori, J. Segesdi, J. Minarovits, I. Soltesz, S. Kostic, A. Csekeo, M.C. Poirier, and B. Schoket, *DNA adducts in tumour, normal peripheral lung and bronchus, and peripheral blood lymphocytes from smoking and non-smoking lung cancer patients: correlations between tissues and detection by ³²P-postlabelling and immunoassay*. *Carcinogenesis*, **2004**, 25, 1201-1209.
- [112] Korchowiec, B., Y. Corvis, T. Viitala, C. Feidt, Y. Guiavarch, C. Corbier, and E. Rogalska, *Interfacial approach to polyaromatic hydrocarbon toxicity: phosphoglyceride and cholesterol monolayer response to phenanthrene, anthracene, pyrene, chrysene, and benzo[a]pyrene*. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112, 13518-13531.
- [113] Jacob, J., *The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens*. *Pure and Applied Chemistry*, **1996**, 68, 301-308.
- [114] Harvey, R.G. and N.E. Geacintov, *Intercalation and binding of carcinogenic hydrocarbon metabolites to nucleic acids*. *Accounts of Chemical Research*, **1988**, 21, 66-73.
- [115] Shimada, T., N. Murayama, K. Tanaka, S. Takenaka, Y. Imai, N.E. Hopkins, M.K. Foroozesh, W.L. Alworth, H. Yamazaki, F.P. Guengerich, and M. Komori, *Interaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with human cytochrome P450 1B1 in inhibiting catalytic activity*. *Chemical Research in Toxicology*, **2008**, 21, 2313-2323.
- [116] Fu, P.P., *Metabolism of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Drug Metabolism Reviews*, **1990**, 22, 209-268.
- [117] Pott R.S., P., *Chirurgical observations relative to cancer of the scrotum*. *Cancer Journal for Clinicians*, **1974**, 24, 110-116.

- [118] Klar, E., *Über die Entstehung eines Epithelioms beim Menschen nach Experimentellen Arbeiten mit Benzpyren*. *Klinische Wochenschrift*, **1938**, 17, 1279-1280.
- [119] Yakovleva, L., C.J. Handy, H. Yagi, J.M. Sayer, D.M. Jerina, and S. Shuman, *Intercalating polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts poison DNA religation by vaccinia topoisomerase and act as roadblocks to digestion by exonuclease III*. *Biochemistry*, **2006**, 45, 7644-7653.
- [120] Hecht, S.S., B.J. Zinggeler, and J.B. Hochalter, *Preferential glutathione conjugation of a reverse diol epoxide compared to a bay region diol epoxide of phenanthrene in human hepatocytes: relevance to molecular epidemiology studies of glutathione-S-transferase polymorphisms and cancer*. *Chemical Research in Toxicology*, **2009**, 22, 426-432.
- [121] Zwirner-Baier, I. and H.-G. Neumann, *Polycyclic nitroarenes (nitro-PAHs) as biomarkers of exposure to diesel exhaust*. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **1999**, 441, 135-144.
- [122] de Boer, J. and R.J. Law, *Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Journal of Chromatography A*, **2003**, 1000, 223-251.
- [123] Poster, D., M. Schantz, L. Sander, and S. Wise, *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2006**, 386, 859-881.
- [124] Cvacka, J., J. Barek, J. Zima, A. G. Fogg, and J. C. Moreira, *Critical review. High-performance liquid chromatography of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Analyst*, **1998**, 123, 9R-18R.
- [125] Purcaro, G., S. Moret, and L.S. Conte, *Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods*. *Talanta*, **2013**, 105, 292-305.
- [126] Beiner, K., L. Montero, U. Winkler, C. Bauer, and P. Popp, *Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate matter*. *Chromatographia*, **2003**, 57, S219-S223.

- [127] Crimmins, B.S. and J.E. Baker, *Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter*. Atmospheric Environment, **2006**, 40, 6764-6779.
- [128] Noel, L., M. Authier-Martin, G. Patry, A. Marcoux, and P. Jean, *Quantitative analysis of PAH in pitch by HPLC with fluorescence detector*. Polycyclic Aromatic Compounds, **1996**, 9, 373-380.
- [129] Schauer, C., R. Niessner, and U. Poeschl, *Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2004**, 378, 725-736.
- [130] Danyi, S., F. Brose, C. Brasseur, Y.-J. Schneider, Y. Larondelle, L. Pussemier, J. Robbens, S. De Saeger, G. Maghuin-Rogister, and M.-L. Scippo, *Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector*. Analytica Chimica Acta, **2009**, 633, 293-299.
- [131] Hayakawa, K., *Chromatographic methods for carcinogenic/mutagenic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons*. Biomedical Chromatography, **2000**, 14, 397-405.
- [132] Delhomme, O., P. Herckes, and M. Millet, *Determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols using HPLC fluorescence with a post-column derivatisation technique*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2007**, 389, 1953-1959.
- [133] MacCrehan, W.A. and W.E. May, *Oxygen removal in liquid chromatography with a zinc oxygen-scrubber column*. Analytical Chemistry, **1984**, 56, 625-628.
- [134] Tejada, S.B., R.B. Zweidinger, and J.E. Sigsby, Jr., *Fluorescence detection and identification of nitro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons by on-column catalytic reduction to aromatic amines*. Analytical Chemistry, **1986**, 58, 1827-1834.
- [135] Chen, X., M.J. Li, C.Q. Yi, Y. Tao, and X.R. Wang, *Electrochemiluminescence determination of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons using HPLC separation*. Chromatographia, **2003**, 58, 571-577.
- [136] Barreto, R.P., F.C. Albuquerque, and N.A.D. Pereira, *Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, **2007**, 1163, 219-227.

- [137] Williams, T.T.J. and H. Perreault, *Selective detection of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by electrospray ionization mass spectrometry and constant neutral loss scanning*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, **2000**, 14, 1474-1481.
- [138] Straube, E.A., W. Dekant, and W. Voelkel, *Comparison of electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization, and atmospheric pressure photoionization for the analysis of dinitropyrene and aminonitropyrene LC-MS/MS*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **2004**, 15, 1853-1862.
- [139] Cai, S.-S., J. Stevens, and J.A. Syage, *Ultra high performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry for high-sensitivity analysis of US Environmental Protection Agency sixteen priority pollutant polynuclear aromatic hydrocarbons in oysters*. Journal of Chromatography A, **2012**, 1227, 138-144.
- [140] Cai, S.-S., J.A. Syage, K.A. Hanold, and M.P. Balogh, *Ultra Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Photoionization-Tandem Mass Spectrometry for High-Sensitivity and High-Throughput Analysis of U.S. Environmental Protection Agency 16 Priority Pollutants Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Analytical Chemistry, **2009**, 81, 2123-2128.
- [141] Ahmed, A., M.K. Ghosh, M.C. Choi, C.H. Choi, and S. Kim, *Which hydrogen atom of toluene protonates PAH molecules in (+)-mode APPI MS analysis?* Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **2013**, 24, 316-319.
- [142] Chuang, J.C., M.A. Pollard, Y.-L. Chou, R.G. Menton, and N.K. Wilson, *Evaluation of enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust and residential soil*. Science of The Total Environment, **1998**, 224, 189-199.
- [143] Knopp, D., M. Seifert, V. Vaeaeanaenen, and R. Niessner, *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Water and Soil Samples by Immunological and Chromatographic Methods*. Environmental Science & Technology, **2000**, 34, 2035-2041.
- [144] Froeschl, B., D. Knopp, and R. Niessner, *Possibilities and limitations of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of 1-nitropyrene in air particulate matter*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, **1998**, 360, 689-692.
- [145] Goriaux, M., B. Jourdain, B. Temime, J.L. Besombes, N. Marchand, A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, and H. Wortham, *Field comparison of particulate PAH*

- measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems.* Environmental Science & Technology, **2006**, 40, 6398-6404.
- [146] Albinet, A., E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, and E. Villenave, *Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.* Atmospheric Environment, **2007**, 41, 4988-4994.
- [147] Lane, D.A. and L. Gundel, *Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds.* Polycyclic Aromatic Compounds, **1996**, 9, 67-73.
- [148] Williams, E.L., II and D. Grosjean, *Removal of atmospheric oxidants with annular denuders.* Environmental Science & Technology, **1990**, 24, 811-814.
- [149] Slanina, J., L.V. Lamoen-Doornenbal, W.A. Lingerak, W. Meilof, D. Klockow, and R. Niessner, *Application of a thermo-denuder analyzer to the determination of sulfuric acid, nitric acid, and ammonia in air.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **1981**, 9, 59-70.
- [150] Possanzini, M., P.V. Di, and P. Masia, *Evaluation of a denuder method for ambient nitrogen dioxide measurements at ppb levels.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **1992**, 49, 139-147.
- [151] Possanzini, M., A. Febo, and F. Cecchini, *Development of a potassium iodide annular denuder for nitrogen oxide (NO₂) collection.* Analytical Letters, **1984**, 17, 887-896.
- [152] Allegrini, I., S.F. De, P.V. Di, A. Febo, C. Perrino, M. Possanzini, and A. Liberti, *Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere.* Science of The Total Environment, **1987**, 67, 1-16.
- [153] Kirby, C., M. Fox, and J. Waterhouse, *Reliability of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement: In situ properties of the triethanolamine absorbent.* Journal of Environmental Monitoring, **2000**, 2, 307-312.
- [154] Adams, K.M., S.M. Japar, and W.R. Pierson, *Development of a manganese dioxide-coated, cylindrical denuder for removing nitrogen dioxide from atmospheric samples.* Atmospheric Environment, **1986**, 20, 1211-1215.
- [155] Parmar, S.S. and D. Grosjean, *Laboratory tests of potassium iodide and alkaline annular denuders.* Atmospheric Environment, Part A, **1990**, 24A, 2695-2698.
- [156] Zielinska, B., S. Samy, J. McDonald, and J. Saeagrave, *Atmospheric transformation of diesel emissions: Appendix B. Detailed results from NO_x denuder development*

- and characterization*. Health Effects Institute, Boston, MA., **2010**, HEI Research Report 147. .
- [157] Samy, S., B. Zielinska, J.C. Sagebiel, and J.D. McDonald, *Application for a newly developed high-capacity NO_x denuder: low-NO_x diesel transformation experiments*. Journal of the Air & Waste Management Association, **2011**, 61, 319-323.
- [158] Albinet, A., N. Papaiconomou, J. Estager, J. Suptil, and J.-L. Besombes, *A new ozone denuder for aerosol sampling based on an ionic liquid coating*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2010**, 396, 857-864.
- [159] Wolf, J.-C. and R. Niessner, *High-capacity NO₂ denuder systems operated at various temperatures (298-473 K)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2012**, 404, 2901-2907.
- [160] Vouitsis, E., L. Ntziachristos, and Z. Samaras, *Particulate matter mass measurements for low emitting diesel powered vehicles: what's next?* Progress in Energy and Combustion Science, **2003**, 29, 635-672.
- [161] Burtscher, H., *Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review*. Journal of Aerosol Science, **2005**, 36, 896-932.
- [162] Matter, U., H.C. Siegmann, and H. Burtscher, *Dynamic Field Measurements of Submicron Particles from Diesel Engines*. Environmental Science & Technology, **1999**, 33, 1946-1952.
- [163] Ntziachristos, L. and Z. Samaras, *The potential of a partial-flow constant dilution ratio sampling system as candidate for vehicle exhaust aerosol measurements*. Journal of the Air & Waste Management Association, **2010**, 60, 1223-1236.
- [164] Kamboures, M., S. Hu, Y. Yu, J. Sandoval, P. Rieger, S.-M. Huang, S. Zhang, I. Dzhema, D. Huo, A. Ayala, and M.C.O. Chang, *Black carbon emissions in gasoline vehicle exhaust: A measurement and instrument comparison*. Journal of the Air & Waste Management Association, **2013**, 63, 886-901.
- [165] Haisch, C. and R. Niessner, *Photoacoustic analyzer for the artifact-free parallel detection of soot and NO₂ in engine exhaust*. Analytical Chemistry, **2012**, 84, 7292-7296.
- [166] Petzold, A. and R. Niessner, *Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring*. Applied Physics B: Lasers and Optics, **1996**, 63, 191-197.
- [167] Haisch, C. and R. Niessner, *Light and sound-photoacoustic spectroscopy*. Spectroscopy Europe, **2002**, 14, 10,12,14-15.

- [168] AVL List GmbH, *Micro soot sensor for continuous measurement of soot concentration*. Product Description, **2008**.
- [169] Schindler, W., C. Haisch, H.A. Beck, R. Niessner, E. Jacob, and D. Rothe, *A photoacoustic sensor system for time resolved quantification of diesel soot emissions*. Society of Automotive Engineers, **2004**, SP-1862 151-158.
- [170] TSI Incorporated., *Model 3775 condensation particle counter*. Operation and Service Manual, **2007**, Rev. D.
- [171] Khalek, I.A., D. Kittelson, and F. Brear, *Nanoparticle growth during dilution and cooling of diesel exhaust: experimental investigation and theoretical assessment*. Society of Automotive Engineers, **2000**, 2000-01-0515, 1-9.
- [172] Giechaskiel, B., L. Ntziachristos, Z. Samaras, V. Scheer, R. Casati, and R. Vogt, *Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory*. Atmospheric Environment, **2005**, 39, 3191-3198.
- [173] Giechaskiel, B., A. Mamakos, J. Andersson, P. Dilara, G. Martini, W. Schindler, and A. Bergmann, *Measurement of automotive nonvolatile particle number emissions within the European legislative framework: A review*. Aerosol Science and Technology, **2012**, 46, 719-749.
- [174] Giechaskiel, B., X. Wang, H.G. Horn, J. Spielvogel, C. Gerhart, J. Southgate, L. Jing, M. Kasper, Y. Drossinos, and A. Krasenbrink, *Calibration of condensation particle counters for legislated vehicle number emission measurements*. Aerosol Science and Technology, **2009**, 43, 1164-1173.
- [175] Glasgow Research Partnership in Engineering (GRPE). *Particle measurement programme (PMP) phase I report*. **2002**, 27.07.2013; Verfügbar unter: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2002/wp29grpe/TRANS-WP29-GRPE-44-inf05e.pdf>.
- [176] Sandbach, E., *Volatile particle remover calibration and validation procedures*. AEA Energy & Environment Report to the Department for Transport, **2007**, ED47382.
- [177] Giechaskiel, B., R. Chirico, P.F. DeCarlo, M. Clairotte, T. Adam, G. Martini, M.F. Heringa, R. Richter, A.S.H. Prevot, U. Baltensperger, and C. Astorga, *Evaluation of the particle measurement programme (PMP) protocol to remove the vehicles' exhaust aerosol volatile phase*. Science of The Total Environment, **2010**, 408, 5106-5116.

- [178] Konrad Reif (Hrsg.), *Dieselmotormanagement im Überblick*. 2010, Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
- [179] Biswas, S., V. Verma, J.J. Schauer, F.R. Cassee, A.K. Cho, and C. Sioutas, *Oxidative potential of semi-volatile and non volatile particulate matter (PM) from heavy-duty vehicles retrofitted with emission control technologies*. Environmental Science & Technology, **2009**, 43, 3905-3912.
- [180] Stone, V., M.R. Wilson, J. Lightbody, and K. Donaldson, *Investigating the potential for interaction between the components of PM(10)*. Environmental Health and Preventive Medicine, **2003**, 7, 246-253.
- [181] Lovik, M., A.-K. Hogseth, P.I. Gaarder, R. Hagemann, and I. Eide, *Diesel exhaust particles and carbon black have adjuvant activity on the local lymph node response and systemic IgE production to ovalbumin*. Toxicology, **1997**, 121, 165-178.
- [182] Ott, W., A.C. Steinemann, and L.A. Wallace, *Exposure Analysis*. 2007, Boca Raton, CRC/Taylor & Francis.
- [183] Zheng, Z., T.D. Durbin, G. Karavalakis, K.C. Johnson, A. Chaudhary, D.R. Cocker, J.D. Herner, W.H. Robertson, T. Huai, A. Ayala, D.B. Kittelson, and H.S. Jung, *Nature of sub-23-nm particles downstream of the European particle measurement programme (PMP)-compliant system: a real-time data perspective*. Aerosol Science and Technology, **2012**, 46, 886-896.
- [184] Ronkko, T., A. Virtanen, J. Kannosto, J. Keskinen, M. Lappi, and L. Pirjola, *Nucleation mode particles with a nonvolatile core in the exhaust of a heavy duty diesel vehicle*. Environmental Science & Technology, **2007**, 41, 6384-6389.
- [185] Bergmann, M., U. Kirchner, R. Vogt, and T. Benter, *On-road and laboratory investigation of low-level PM emissions of a modern diesel particulate filter equipped diesel passenger car*. Atmospheric Environment, **2009**, 43, 1908-1916.
- [186] Johnson, K.C., T.D. Durbin, H. Jung, A. Chaudhary, D.R. Cocker, III, J.D. Herner, W.H. Robertson, T. Huai, A. Ayala, and D. Kittelson, *Evaluation of the European PMP methodologies during on-road and chassis dynamometer testing for DPF equipped heavy-duty diesel vehicles*. Aerosol Science and Technology, **2009**, 43, 962-969.
- [187] Wang, X., R. Caldow, G.J. Sem, N. Hama, and H. Sakurai, *Evaluation of a condensation particle counter for vehicle emission measurement: experimental procedure and effects of calibration aerosol material*. Journal of Aerosol Science, **2010**, 41, 306-318.

- [188] Niessner, R. and C. Helsper, *Application of a multistep condensation nuclei counter as a detector for particle surface composition*. Journal of Aerosol Science, **1985**, 16, 201-209.
- [189] Niessner, R., B. Daeumer, and D. Klockow, *Investigations on the surface properties of ultrafine aerosols by means of a multistep condensation nuclei counter*. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, **1989**, 333, 437-438.
- [190] Swanson, J. and D. Kittelson, *Evaluation of thermal denuder and catalytic stripper methods for solid particle measurements*. Journal of Aerosol Science, **2010**, 41, 1113-1122.
- [191] Schmid, J., B. Grob, R. Niessner, and N.P. Ivleva, *Multiwavelength Raman microspectroscopy for rapid prediction of soot oxidation reactivity*. Analytical Chemistry, **2011**, 83, 1173-1179.
- [192] McMurry, P.H., K.S. Woo, R. Weber, D.-R. Chen, and D.Y.H. Pui, *Size distributions of 3-10 nm atmospheric particles: implications for nucleation mechanisms*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, **2000**, 358, 2625-2642.
- [193] Fletcher, R.A., G.W. Mulholland, M.R. Winchester, R.L. King, and D.B. Klinedinst, *Calibration of a condensation particle counter using a NIST traceable method*. Aerosol Science and Technology, **2009**, 43, 425-441.
- [194] Kohler, H., *The nucleus in, and the growth of, hygroscopic droplets*. Transactions of the Faraday Society, **1936**, 32, 1152-1161.
- [195] Kotzick, R., U. Panne, and R. Niessner, *Changes in condensation properties of ultrafine carbon particles subjected to oxidation by ozone*. Journal of Aerosol Science, **1997**, 28, 725-735.
- [196] Porstendoerfer, J., H.G. Scheibel, F.G. Pohl, O. Preining, G. Reischl, and P.E. Wagner, *Heterogeneous nucleation of water vapor on monodispersed silver and sodium chloride particles with diameters between 6 and 18 nm*. Aerosol Science and Technology, **1985**, 4, 65-79.
- [197] Sorjamaa, R. and A. Laaksonen, *The effect of H₂O adsorption on cloud drop activation of insoluble particles: a theoretical framework*. Atmospheric Chemistry and Physics, **2007**, 7, 6175-6180.
- [198] Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. **1998**, John Wiley and Sons, Inc.

- [199] Kulmala, M., A. Lauri, H. Vehkamaeki, A. Laaksonen, D. Petersen, and P.E. Wagner, *Strange predictions by binary heterogeneous nucleation theory compared with a quantitative experiment*. Journal of Physical Chemistry B, **2001**, 105, 11800-11808.
- [200] Fletcher, N.H., *Size effect in heterogeneous nucleation*. Journal of Chemical Physics, **1958**, 29, 572-576.
- [201] Lazaridis, M., M. Kulmala, and B.Z. Gorbunov, *Binary heterogeneous nucleation at a non-uniform surface*. Journal of Aerosol Science, **1992**, 23, 457-466.
- [202] Wagner, P.E., D. Kaller, A. Vrtala, A. Lauri, M. Kulmala, and A. Laaksonen, *Nucleation probability in binary heterogeneous nucleation of water-n-propanol vapor mixtures on insoluble and soluble nanoparticles*. Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, **2003**, 67, 021605/021601-021605/021612.
- [203] Kulmala, M., G. Mordas, T. Petaejae, T. Groenholm, P.P. Aalto, H. Vehkamaeki, A.I. Hienola, E. Herrmann, M. Sipilae, I. Riipinen, H.E. Manninen, K. Haameri, F. Stratmann, M. Bilde, P.M. Winkler, W. Birmili, and P.E. Wagner, *The condensation particle counter battery (CPCB): a new tool to investigate the activation properties of nanoparticles*. Journal of Aerosol Science, **2007**, 38, 289-304.
- [204] VDI 3489, *Messen von Partikeln, Methoden zur Charakterisierung und Überwachung von Prüfaerosolen: Kondensationskernzähler mit kontinuierlichem Durchfluss*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, **1995**, Band 4, 15.
- [205] Ankilov, A., A. Baklanov, M. Colhoun, K.H. Enderle, J. Gras, Y. Julanov, D. Kaller, A. Lindner, A.A. Lushnikov, R. Mavliev, F. McGovern, T.C. O'Connor, J. Podzimek, O. Preining, G.P. Reischl, R. Rudolf, G.J. Sem, W.W. Szymanski, A.E. Vrtala, P.E. Wagner, W. Winklmayr, and V. Zagaynov, *Particle size dependent response of aerosol counters*. Atmospheric Research, **2002**, 62, 209-237.
- [206] Kesten, J., A. Reineking, and J. Porstendörfer, *Calibration of a TSI Model 3025 ultrafine condensation particle counter*. Aerosol Science and Technology, **1991**, 15, 107-111.
- [207] Rose, D., S.S. Gunthe, E. Mikhailov, G.P. Frank, U. Dusek, M.O. Andreae, and U. Poeschl, *Calibration and measurement uncertainties of a continuous-flow cloud condensation nuclei counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment*. Atmospheric Chemistry and Physics, **2008**, 8, 1153-1179.

- [208] Sem, G.J., *Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary*. Atmospheric Research, **2002**, 62, 267-294.
- [209] ISO/DIS 27891, *Aerosol particle number concentration – Calibration of condensation particle counters*. **2013**.
- [210] Wiedensohler, A., D. Orsini, D.S. Covert, D. Coffmann, W. Cantrell, M. Havlicek, F.J. Brechtel, L.M. Russell, R.J. Weber, J. Gras, J.G. Hudson, and M. Litchy, *Intercomparison study of the size-dependent counting efficiency of 26 condensation particle counters*. Aerosol Science and Technology, **1997**, 27, 224-242.
- [211] Zheng, Z., K.C. Johnson, Z. Liu, T.D. Durbin, S. Hu, T. Huai, D.B. Kittelson, and H.S. Jung, *Investigation of solid particle number measurement: existence and nature of sub-23 nm particles under PMP methodology*. Journal of Aerosol Science, **2011**, 42, 883-897.
- [212] Gidney, J.T., M.V. Twigg, and D.B. Kittelson, *Effect of organometallic fuel additives on nanoparticle emissions from a gasoline passenger car*. Environmental Science & Technology, **2010**, 44, 2562-2569.
- [213] Burtscher, H., U. Baltensperger, N. Bukowiecki, P. Cohn, C. Hüglin, M. Mohr, U. Matter, S. Nyeki, V. Schmatloch, N. Streit, and E. Weingartner, *Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications*. Journal of Aerosol Science, **2001**, 32, 427-442.
- [214] Fierz, M., M.G.C. Vernooij, and H. Burtscher, *An improved low-flow thermodenuder*. Journal of Aerosol Science, **2007**, 38, 1163-1168.
- [215] Lodewyckx, P., *The effect of water uptake in ultramicropores on the adsorption of water vapour in activated carbon*. Carbon, **2010**, 48, 2549-2553.
- [216] Kittelson, D.B., W.F. Watts, J.C. Savstrom, and J.P. Johnson, *Influence of a catalytic stripper on the response of real time aerosol instruments to diesel exhaust aerosol*. Journal of Aerosol Science, **2005**, 36, 1089-1107.
- [217] Stenitzer, M., *Nano Particle Formation in the Exhaust of Internal Combustion Engines*. Masterarbeit, **2003**, Technische Universität Wien.
- [218] Schneider, J., N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann, U. Kirchner, R. Vogt, and V. Scheer, *Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometric analysis*. Environmental Science & Technology, **2005**, 39, 6153-6161.

- [219] Amanatidis, S., L. Ntziachristos, B. Giechaskiel, D. Katsaounis, Z. Samaras, and A. Bergmann, *Evaluation of an oxidation catalyst ("catalytic stripper") in eliminating volatile material from combustion aerosol*. Journal of Aerosol Science, **2013**, 57, 144-155.
- [220] Schwyn, S., E. Garwin, and A. Schmidt-Ott, *Aerosol generation by spark discharge*. Journal of Aerosol Science, **1988**, 19, 639-642.
- [221] Helsper, C., W. Moelter, F. Loeffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, and G. Wenninger, *Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles*. Atmospheric Environment, Part A, **1993**, 27A, 1271-1275.
- [222] Evans, D.E., R.M. Harrison, and J.G. Ayres, *The generation and characterization of elemental carbon aerosols for human challenge studies*. Journal of Aerosol Science, **2003**, 34, 1023-1041.
- [223] Su, D.S., R.E. Jentoft, J.O. Muller, D. Rothe, E. Jacob, C.D. Simpson, Z. Tomovic, K. Mullen, A. Messerer, U. Poschl, R. Niessner, and R. Schlogl, *Microstructure and oxidation behaviour of Euro IV diesel engine soot: a comparative study with synthetic model soot substances*. Catalysis Today, **2004**, 90, 127-132.
- [224] Jing, L. *Standard combustion aerosol generator (SCAG) for calibration purposes*. in *3rd ETH Workshop "Nanoparticle Measurement"*. **1999**. ETH Hönggerberg Zürich.
- [225] Jing, L., *Neuer Rußgenerator für Verbrennungsrußteilchen zur Kalibrierung von Partikelmessgeräten*. Ofmet Info, **2000**, 7, 5.
- [226] Crawford, I., O. Mohler, M. Schnaiter, H. Saathoff, D. Liu, G. McMeeking, C. Linke, M. Flynn, K.N. Bower, P.J. Connolly, M.W. Gallagher, and H. Coe, *Studies of propane flame soot acting as heterogeneous ice nuclei in conjunction with single particle soot photometer measurements*. Atmospheric Chemistry and Physics, **2011**, 11, 9549-9561.
- [227] Sinclair, D. and M.V.K. La, *Light scattering as a measure of particle size in aerosols. The production of monodisperse aerosols*. Chemical Reviews, **1949**, 44, 245-267.
- [228] Japuntich, D.A., J.I.T. Stenhouse, and B.Y.H. Liu, *An aerosol generator for high concentrations of 0.5 – 5- μ m solid particles of practical monodispersity*. Aerosol Science and Technology, **1992**, 16, 246-254.
- [229] Nguyen, H.V., K. Okuyama, T. Mimura, Y. Kousaka, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, *Homogeneous and heterogeneous nucleation in a laminar flow aerosol generator*. Journal of Colloid and Interface Science, **1987**, 119, 491-504.

- [230] Kousaka, Y., K. Okuyama, M. Adachi, and K. Ebie, *Measurement of electric charge of aerosol particles generated by various methods*. Journal of Chemical Engineering of Japan, **1981**, 14, 54-58.
- [231] Ristovski, Z.D., L. Morawska, and N.D. Bofinger, *Investigation of a modified Sinclair-La Mer aerosol generator in the submicrometer range*. Journal of Aerosol Science, **1998**, 29, 799-809.
- [232] Horton, K.D., R.D. Miller, and J.P. Mitchell, *Characterization of a condensation-type monodisperse aerosol generator (MAGE)*. J. Aerosol Sci., **1991**, 22, 347-363.
- [233] Niessner, R., *Coated particles: preliminary results of laboratory studies on interaction of ammonia with coated sulfuric acid droplets or hydrogen sulfate particles*. Science of The Total Environment, **1984**, 36, 353-362.
- [234] Poeschl, U., T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner, *Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications*. Journal of Physical Chemistry A, **2001**, 105, 4029-4041.
- [235] Wen, H.Y., G.P. Reischl, and G. Kasper, *Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles—II. charge and electrical mobility measurements on linear chain aggregates*. Journal of Aerosol Science, **1984**, 15, 103-122.
- [236] TSI Incorporated., *Electrostatic classifier Model 3071*. Instruction Manual, **1990**, Rev. B, Kap. 2, 3 & 6.
- [237] McMurry, P.H., *A review of atmospheric aerosol measurements*. Atmospheric Environment, **2000**, 34, 1959-1999.
- [238] Peters, T.M., H. Chein, D.A. Lundgren, and P.B. Keady, *Comparison and combination of aerosol size distributions measured with a low pressure impactor, differential mobility particle sizer, electrical aerosol analyzer, and aerodynamic particle sizer*. Aerosol Science and Technology, **1993**, 19, 396-405.
- [239] Sakurai, H. and K. Ehara, *Evaluation of uncertainties in femtoampere current measurement for the number concentration standard of aerosol nanoparticles*. Measurement Science and Technology, **2011**, 22, 024009/024001-024009/024011.
- [240] Niessner, R., D. Klockow, H. Fissan, and F. Kapitzka, *Combination of a screen-diffusion-battery with a single-stage impactor for size selective aerosol sampling*. Journal of Aerosol Science, **1982**, 13, 223-226.

- [241] Gomez, V., F.J. Alguacil, and M. Alonso, *Deposition of aerosol particles below 10 nm on a mixed screen-type diffusion battery*. *Aerosol and Air Quality Research*, **2012**, 12, 457-462.
- [242] Sinclair, D., *Measurement of nanometer aerosols*. *Aerosol Science and Technology*, **1986**, 5, 187-204.
- [243] VDI 3489, *Methoden zur Charakterisierung und Überwachung von Prüfaerosolen: Netz-Diffusionsbatterie mit Kondensationskernzähler*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, **1995**, Band 4, 16.
- [244] Sinclair, D., R.J. Countess, B.Y.H. Liu, and D.Y.H. Pui, *Experimental verification of diffusion battery theory*. *Journal of the Air Pollution Control Association*, **1976**, 27, 661-663.
- [245] Cheng, Y.-S. and H.-C. Yeh, *Analysis of screen diffusion battery data*. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **1984**, 45, 556-561.
- [246] Vosburgh, D.J.H., T. Klein, M. Sheehan, T.R. Anthony, and T.M. Peters, *Design and evaluation of a personal diffusion battery*. *Aerosol Science and Technology*, **2013**, 47, 435-443.
- [247] Saltzman, B.E., *Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere*. *Analytical Chemistry*, **1954**, 26, 1949-1955.
- [248] Fan, Z., D. Chen, P. Birla, and R.M. Kamens, *Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere*. *Atmospheric Environment*, **1995**, 29, 1171-1181.
- [249] Bladt, H., J. Schmid, E.D. Kireeva, O.B. Popovicheva, N.M. Perseantseva, M.A. Timofeev, K. Heister, J. Uihlein, N.P. Ivleva, and R. Niessner, *Impact of Fe content in laboratory-produced soot aerosol on its composition, structure, and thermochemical properties*. *Aerosol Science and Technology*, **2012**, 46, 1337-1348.
- [250] Hutzler, C., A. Luch, and J.G. Filser, *Analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in complex environmental mixtures by LC-APPI-MS/MS*. *Analytica Chimica Acta*, **2011**, 702, 218-224.
- [251] Lin, S.-T., Y.-F. Jih, and P.P. Fu, *Mass spectral analysis of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons with torsion angle obtained from semiempirical calculations*. *Journal of Organic Chemistry*, **1996**, 61, 5271-5273.

- [252] Feilberg, A. and T. Nielsen, *Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons*. Environmental Science & Technology, **2000**, 34, 789-797.
- [253] Han, S., C. Kim, and D. Kwon, *Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol*. Polymer, **1997**, 38, 317-323.
- [254] Gormley, P.G. and M. Kennedy, *Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube*. Proceedings of the Royal Irish Academy, **1949**, 52A, 163-169.
- [255] Goldfarb, J.L. and E.M. Suuberg, *Vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons determined via the Knudsen effusion method*. Journal of Chemical & Engineering Data, **2008**, 53, 670-676.
- [256] Ružička, K., I. Mokbel, V. Majer, V. Ružička, J. Jose, and M. Záborský, *Description of vapour-liquid and vapour-solid equilibria for a group of polycondensed compounds of petroleum interest*. Fluid Phase Equilibria, **1998**, 148, 107-137.
- [257] Dickhut, R.M., K.E. Miller, and A.W. Andren, *Evaluation of total molecular surface area for predicting air-water partitioning properties of hydrophobic aromatic chemicals*. Chemosphere, **1994**, 29, 283-297.
- [258] Lombaert, K., M.L. Le, d.M.J. Tardieu, and J. Amouroux, *Analysis of diesel particulate: influence of air-fuel ratio and fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon content*. International Journal of Engine Research, **2002**, 3, 103-114.
- [259] Johansen, E., L.K. Sydnes, and T. Greibrokk, *Separation and characterization of mononitro derivatives of benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene and benzo[ghi]perylene*. Acta chemica Scandinavica, Series B, **1984**, B38, 309-318.
- [260] Layshock, J.A., G. Wilson, and K.A. Anderson, *Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices*. Environmental Toxicology and Chemistry, **2010**, 29, 2450-2460.
- [261] Durant, J.L., W.F. Busby Jr, A.L. Lafleur, B.W. Penman, and C.L. Crespi, *Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols*. Mutation Research/Genetic Toxicology, **1996**, 371, 123-157.
- [262] Kim, J., K. Choi, C.-L. Myung, Y. Lee, and S. Park, *Comparative investigation of regulated emissions and nano-particle characteristics of light duty vehicles using various fuels for the FTP-75 and the NEDC mode*. Fuel, **2013**, 106, 335-343.

- [263] Giechaskiel, B. and A. Bergmann, *Validation of 14 used, re-calibrated and new TSI 3790 condensation particle counters according to the UN-ECE Regulation 83*. Journal of Aerosol Science, **2011**, 42, 195-203.
- [264] Knauer, M., M. Carrara, D. Rothe, R. Niessner, and N.P. Ivleva, *Changes in structure and reactivity of soot during oxidation and gasification by oxygen, studied by micro-Raman spectroscopy and temperature programmed oxidation*. Aerosol Science and Technology, **2009**, 43, 1-8.
- [265] Kramer, L., U. Poschl, and R. Niessner, *Microstructural rearrangement of sodium chloride condensation aerosol particles on interaction with water vapor*. Journal of Aerosol Science, **2000**, 31, 673-685.
- [266] Saathoff, H., K.H. Naumann, M. Schnaiter, W. Schöck, O. Möhler, U. Schurath, E. Weingartner, M. Gysel, and U. Baltensperger, *Coating of soot and $(NH_4)_2SO_4$ particles by ozonolysis products of α -pinene*. Journal of Aerosol Science, **2003**, 34, 1297-1321.
- [267] Carl Roth GmbH, *Sicherheitsdatenblatt: n-Hexadekan, Rotichrom GC*. **2012**.
- [268] Merck KGaA, *Sicherheitsdatenblatt: n-Tetracosan*. **2012**.