

Dr.rer.nat. Olaf Bechmann, Dr.Ing. Stefan Carli, Werner Engeler, Dr.rer.nat. Thomas Garbe,
Dipl.Chem. Gerhard Lach, Lisa Ryan (M.S.), Dr.rer.nat. Klaus-Peter Schindler,
Volkswagen AG, Wolfsburg

Partikelemission und -messung aus Sicht des Anwenders: heute und morgen

Particulate emissions and their measurement in practice: Today and in the future

Kurzfassung

Die Dieseltechnologie ist ein wesentlicher Bestandteil der Strategie zur Erfüllung der CO₂-Reduktionszusage, zu der sich die europäische Automobilindustrie verpflichtet hat. Der Diesel erfreut sich einer wachsenden Akzeptanz bei unseren Kunden. Er steht aber auch unter politischem Druck zur weiteren Minderung der Partikelemissionen. Da belastbare Daten fehlen, wird als Begründung der Aspekt der gesundheitlichen Vorsorge herangezogen. Für diese Diskussion ist eine zuverlässige Messung der Partikelemission von entscheidender Bedeutung. Parallel wird über eine Änderung der Partikelmesseigenschaft und –methodik für zukünftige Zulassungsmessungen nachgedacht.

Um die Partikelmessung diskutieren zu können, wird zuerst dargestellt, wie Partikel entstehen und welche Parameter zur Messung genutzt werden können. Weiterhin werden die Mindestanforderungen an die Partikelmessstechnik formuliert. Aus einer breiten Analyse von 22 Messverfahren zeigt sich, dass für die Messung der Masse nur die Gravimetrie direkt kalibrierbar ist. MassMo-, Li²SA-(EC), Streulicht- und QCM-Verfahren sind indirekt über die Gravimetrie oder Coulometrie kalibrierbar. Eine Kalibrierung zur Messung der Partikelanzahl oder –oberfläche ist zur Zeit nicht möglich. Außerdem stellen die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit, also die Stabilität der Messtechnik, die für Zulassungsmessungen von entscheidender Bedeutung ist, große Hürden für die meisten Methoden dar.

Somit hat der derzeitige Stand der neuen Messtechnik nur den Status der Gewinnung von qualitativen Aussagen zu Partikelanzahl und Größenverteilung erreicht, ist jedoch von der Möglichkeit der quantitativen absoluten Messung dieser Eigenschaften weit entfernt. Durch geeignete Wahl der Testbedingungen kann die Partikelanzahl praktisch beliebig manipuliert werden. Grundsätzlich sollte eine zukünftige Methode aber die Qualitätsanforderungen des derzeitigen Verfahrens zur Bewertung der Partikelemission erfüllen können. Deshalb liegt in der Weiterentwicklung der Gravimetrie das höchste Potential.

Abstract

Diesel technology is the cornerstone of the Volkswagen strategy to fulfil the CO₂ commitment made by the European automobile industry. It is also increasing in popularity with customers. Political pressure is driving the further reduction of particulate emissions as a health precautionary measure, although the scientific evidence is not yet complete to date. A reliable particle measurement procedure is essential for this discussion. Currently there is interest in developing new particle measurement instruments and techniques for future certification procedures.

Before particulate methodology can be discussed, it was necessary to explain the formation of particles and the available measurement parameters. The minimum requirements for any particle measurement system were defined and quantified. An analysis was undertaken of 22 particulate measurement instruments on the market or under development. For mass measurement it was discovered that only the gravimetric method can be directly calibrated, however the systems MassMo, Li²SA (EC), light scattering and QCM can be indirectly calibrated using gravimetric or coulometric procedures. No particulate number or surface area measurement instrument can be calibrated absolutely. The repeatability and reproducibility, the stability of the measurements, of the new instruments also represent a hurdle for certification tests still to be overcome.

The new measurement instruments can as yet only be applied for the qualitative assessment of particulate number and size distribution as a relative comparison, but are still far from achieving the absolute quantitative measurement of these parameters. By appropriate choice of test conditions the particle number can be manipulated easily. Any new particle measurement methodology should fulfil the same quality criteria as the current one. Therefore gravimetric measurement is viewed to hold the most potential for future development.

1. Die Partikeldiskussion

Der moderne Dieselmotor ist das Antriebsaggregat mit dem besten Wirkungsgrad. Dem Vorteil des geringen Verbrauchs und damit geringen CO₂-Emissionen stehen im Vergleich zum Ottomotor mit Katalysator höhere NO_x- und Partikelemissionen gegenüber. Da bei der Nutzung von Verbrennungsmotoren Forderungen nach dem Schutz der Umwelt Eingang finden, ist die Verringerung dieser Abgasemission des Dieselmotors ein wichtiges Ziel bei dessen Weiterentwicklung.

Die wichtigsten Rahmenbedingungen für die heutigen Fahrzeuge - und damit auch für den Diesel - sind die ACEA¹-Zusage zur CO₂/Kraftstoffverbrauchsminderung und die Abgasgesetzgebung:

1. Für das Jahr 2005 hat die deutsche Automobilindustrie in 1993 zugesagt, den Flottenverbrauch ihrer Neufahrzeuge um 25% bezogen auf das Jahr 1990 abzusenkten. Auf europäischer Ebene hat der europäische Automobilverband ACEA in 1995 ebenfalls eine Zusage abgegeben, im Jahr 2008 den durchschnittlichen CO₂-Ausstoß der Neufahrzeuge auf 140g/km CO₂ zu reduzieren. Dieses entspricht ebenfalls einer 25%igen Minderung. Diese Zusage (Abb. 1) ergänzt die des VDA [1]. Das Monitoring zeigt, dass ACEA auf dem richtigen Wege ist, dieses Ziel zu erreichen. Allerdings ist der Diesel eine unbedingte Voraussetzung. Zum bisher Erreichten hat er bereits einen wesentlichen Beitrag geleistet. Sein Anteil wird auch künftig wichtig sein, da in den noch verbleibenden Jahren bis zum Ablauf der Selbstverpflichtung das Tempo der Verbrauchssenkung deutlich erhöht werden muss.

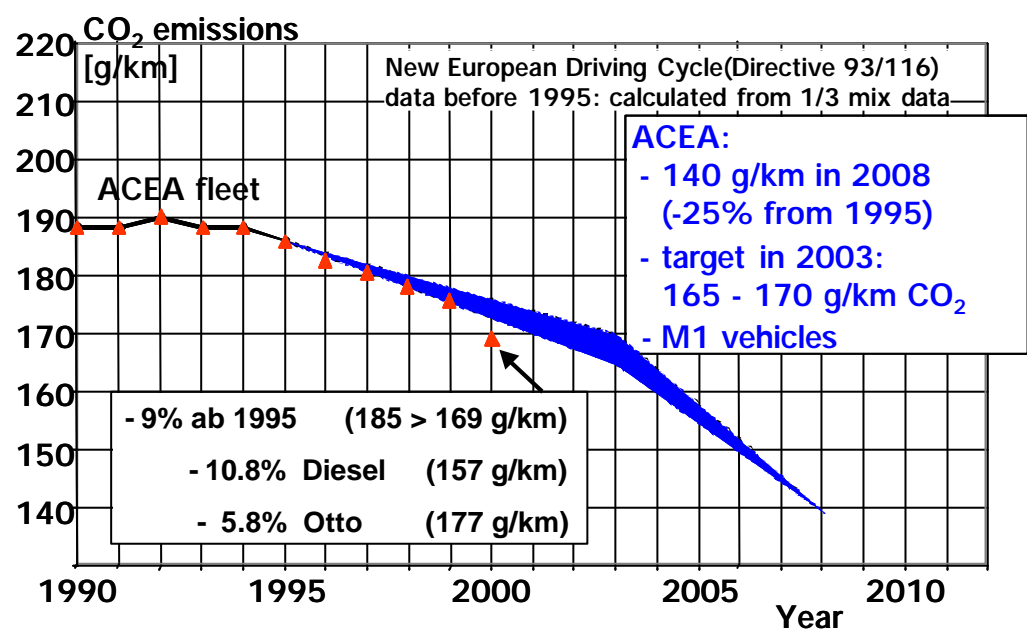


Abb. 1: Vereinbarung zwischen der EU-Kommission und ACEA zur CO₂-Minderung der Neuwagenflotte

Fig.1: Agreement between the EU Commission and ACEA to reduce the CO₂ emissions of the new vehicle fleet

2. Abgasgesetzgebung: Minderung der Partikelemissionen um mehr als 90% seit Einführung der Partikelgesetzgebung (Abb. 2). Die Euro 4-Grenzwerte, die ab 2005 Pflicht werden, bedeuten für den Diesel eine Minderung von Partikeln und NO_x um ca. 70% gegenüber Euro 2, also 1996.

¹ ACEA = Verband der europäischen Automobilhersteller, Brüssel, Belgien

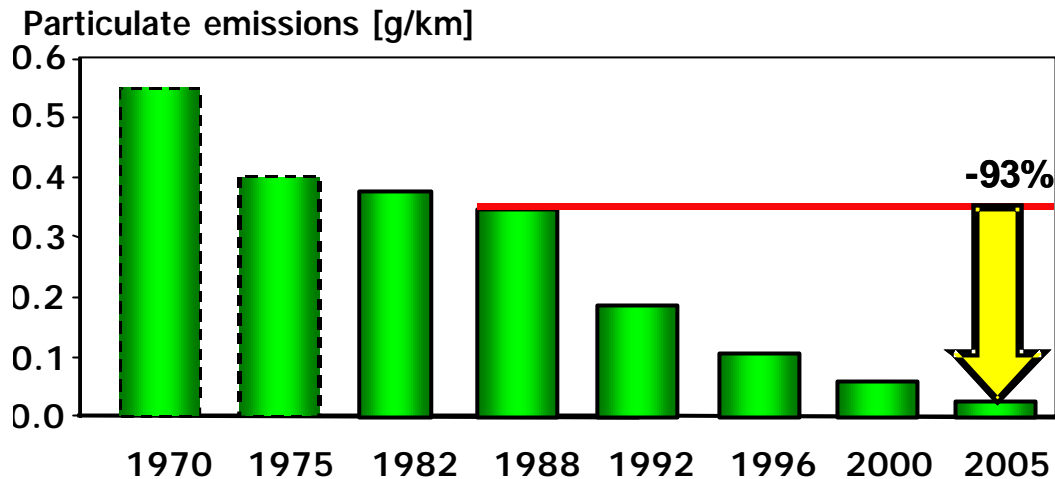


Abb. 2: Reduktion der Partikelemissionen seit Einführung des Partikelgesetzgebung

Fig. 2: Reduction of particulate emissions since the introduction of particulate emissions legislation

Die ersten Untersuchungen (vor ca. 20 Jahren) zur möglichen Gesundheitsgefährdung von Dieselpartikeln wurden mittels toxikologischer Untersuchungen durchgeführt; übrigens mit Unterstützung der Automobilindustrie. Die Resultate zeigen, dass Tierexperimente nicht auf den Menschen übertragbar sind [6]. Vergleichende Untersuchungen zwischen Ratten und Affen bewiesen zudem, dass ein völlig unterschiedliches Ablagerungsverhalten der Partikel in den Lungen vorliegt [8]. In Affenlungen, die der menschlichen Lunge sehr ähnlich sind, werden Partikel überwiegend in den Gewebe- und Zellzwischenräumen abgelagert, ohne dass es zu den für eine häufig den Tumorbildungen vorausgehenden Entzündungen kommt. Bei Ratten hingegen werden diese Partikel überwiegend in den Lungenbläschen gefunden und rufen dort entsprechende Gewebeveränderungen und Entzündungen hervor. Die Tierversuche zur gesundheitlichen Gefährdung von Dieselmotor-Abgasen gelten daher in der internationalen wissenschaftlichen Diskussion derzeit als nicht auf den Menschen übertragbar. Sie sind als Grundlage für eine Risikoabschätzung für den Menschen ungeeignet.

Die Ergebnisse der dann durchgeführten epidemiologischen Untersuchungen sind nicht eindeutig genug, um sichere Aussagen geben zu können [7]. Den Studien liegen bis auf wenige Ausnahmen - wenn überhaupt - Messungen der Exposition nur in Form von Angaben zur Gesamtpartikelmasse zugrunde. Hier ist weiterer Klärungsbedarf vorhanden, bevor der Gesetzgeber weitere Regulierungen erlässt.

Das unabhängige HE² stellt fest [2], dass die Ergebnisse einer umfangreichen Studie "indicate that epidemiologic evidence of PM's effects on morbidity and mortality persist even when the alternative explanations have been largely addressed".

² HEI = Health Effects Institute, Cambridge MA, USA (www.healtheffects.org)

Obwohl HEI in diesem Zusammenhang extra auf die Notwendigkeit

- ?? weiterer Forschung zur Klärung der Wirkungsmechanismen der Gesundheitseffekte und
- ?? der Beobachtung der Verwendung der Ergebnisse im politischen Bereich

hinweist, wird die obige Aussage isoliert genutzt und mit Hilfe des Vorsorgearguments die sofortige drastische Minderung der Partikelanzahl oder -oberfläche gefordert.

Grundsätzlich geht Volkswagen deshalb davon aus, dass die schrittweise vollzogene und die künftig noch mögliche Verringerung von Partikeln als Beiträge zum vorbeugenden Gesundheitsschutz zu werten sind. Gleichwohl käme eine generelle Forderung nach Partikelfiltern einer unzulässigen Technologievorschrift gleich.

Nach der Richtlinie 98/69/EC muß die EU Kommission das heutige Partikelmessverfahren (siehe Richtlinie 70/220/EG) untersuchen. In Brüssel wird deshalb das ‚Particulates‘ Programm³ durchgeführt. Ziel ist die Erarbeitung eines Vorschlages für eine neue Methodik für den Zeitraum nach 2005.

Im Rahmen der UN ECE GRPE⁴ soll parallel dazu bis Anfang 2003 eine alternative Methode zur Messung von Dieselpartikeln im Rahmen der Typprüfung erarbeitet werden. Dazu wurde das PMP⁵ eingesetzt. Man geht davon aus, dass die heutige Meßmethode (Gravimetrie) nicht mehr empfindlich genug für zukünftige Gesetzesanforderungen ist. Zudem werden die Partikelanzahl und -größe sowie teilweise die Partikeloberfläche als wirkungsrelevantere Eigenschaft der Partikel diskutiert. Auch die PMP-Ergebnisse sollen Grundlage für eine neue Abgasstufe nach 2005 werden.

Deshalb stellen wir uns der Diskussion der Partikelemissionen aus motorischer Verbrennung.

2. Was sind Partikel und wie entstehen sie?

„Partikel“ ist ein Überbegriff für alle Teilchen, fest oder flüssig, die mit dem Gasstrom getragen werden. Diejenigen Partikel, die aus der dieselmotorischen Verbrennung stammen, sind neben den Rußpartikeln noch Tröpfchen aus Kohlenwasserstoffen oder Säuren, Aschepartikel und Metallabrieb. Die Verschiedenheit der Partikel in Form, Größe und Zusammensetzung erschwert eine einheitliche Begriffsbildung für die Partikel. Die häufig verwendeten Bezeichnungen

³ ‚Particulates‘ = Characterization of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles, European Research Programme, sponsored by DG TREN (2000-2003)

⁴ UN ECE GRPE = UN Economic Commission for Europe, World Forum for Harmonisation of Vehicle Regulations (WP.29), Working Party on Pollution and Energy

⁵ PMP = GRPE ad hoc group – Particle Measurement Programme

gen „Nanopartikel“, Feinpartikel“ o.ä. für Partikel aus verschiedenen Größenbereichen sind nicht standardisiert. Im weiteren werden folgende Bezeichnungen benutzt:

- ?? $d < 50 \text{ nm}$: Nanopartikel,
- ?? $d < 100 \text{ nm}$: Ultrafeine Partikel,
- ?? $d < 2,5 \text{ }\mu\text{m}$: Feinpartikel (PM2.5),
- ?? $d < 10 \text{ }\mu\text{m}$: Feinpartikel (PM10),
- ?? $d > 1 \text{ }\mu\text{m}$: Grobpartikel,
- ?? $d < 50 \text{ nm}$: Nukleationsmodus,
- ?? $50 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$: Akkumulations- oder Agglomerationsmodus.

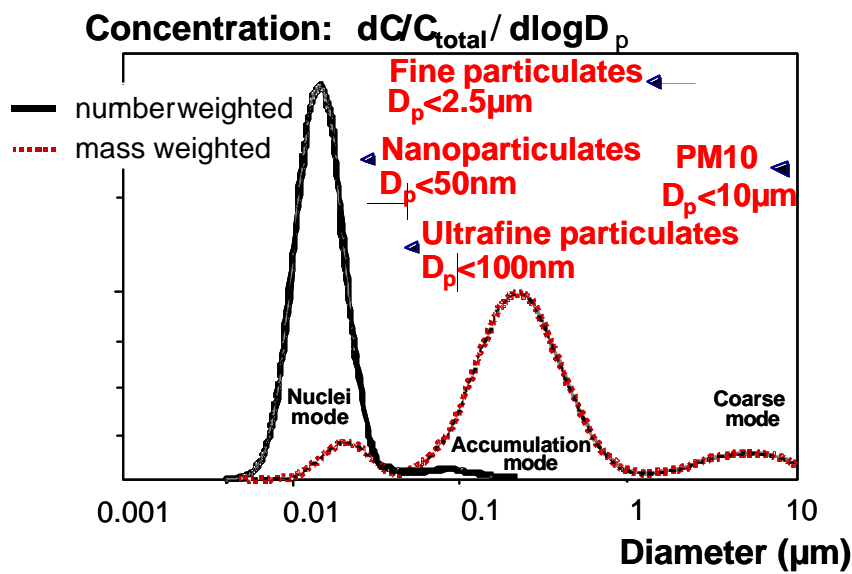


Abb. 3: Verteilung von Partikeln in der Atmosphäre nach Kittelson [5]
 Fig. 3: Distribution of particles in the atmosphere, proposed by Kittelson [5]

Abb. 3 zeigt eine idealisierte, dreimodale und logarithmisch normalverteilte Dieselpartikelmasse- und Anzahlgrößenverteilung [5]. Der größte Teil der Partikelmasse bewegt sich im sog. Akkumulationsmodus zwischen 0,05 bis 1,0 µm Partikeldurchmesser. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die typischen Rußagglomerate. 5 – 20 % der Partikelmasse machen die sog. Grobpartikel aus, die entstehen, wenn Rußwandablagerungen in der Abgasanlage wieder in den Abgasstrom gelangen. Der Nukleationsmodus besteht aus Partikeln im Größenbereich zwischen 0,005 – 0,05 µm. Diese Partikel setzen sich hauptsächlich aus schwefelhaltigem sowie löslichem organischem Material zusammen. Die hier gezeigte Größenverteilung repräsentiert die Situation bei der Verbrennung von Dieseldieselkraftstoffen mit einem Schwefelgehalt von einigen 100 ppm. Unter diesen Bedingungen kann der Nukleationsmodus bis über 90% der Partikelanzahlverteilung ausmachen. Bei Verwendung von schwefelfreiem Dieseldieselkraftstoff verschwindet der Nukleationsmodus nahezu vollständig.

Ein erheblicher Teil der Partikelmassenemission ist auf Ruß zurückzuführen. Ein zentrales Problem bei der Weiterentwicklung des Dieselmotors ist daher die Rußbildung und -oxidation. Abb. 4 zeigt ein typisches Rußpartikel, wie es bei der Verbrennung erzeugt wird. Es ist ein Agglomerat aus Primärpartikeln, die während der Verbrennung des Kraftstoffes im Brennraum entstehen.

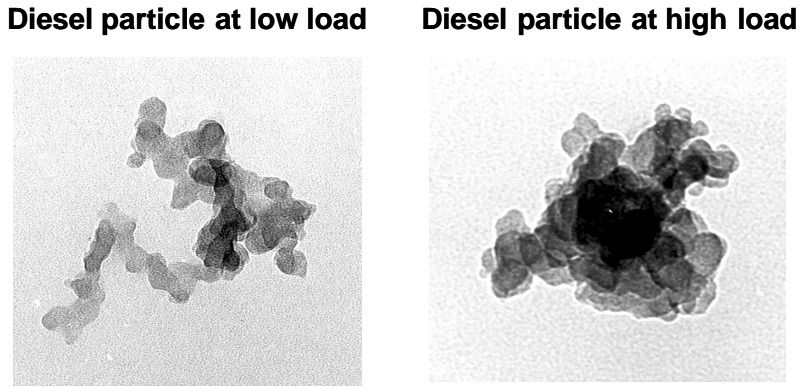
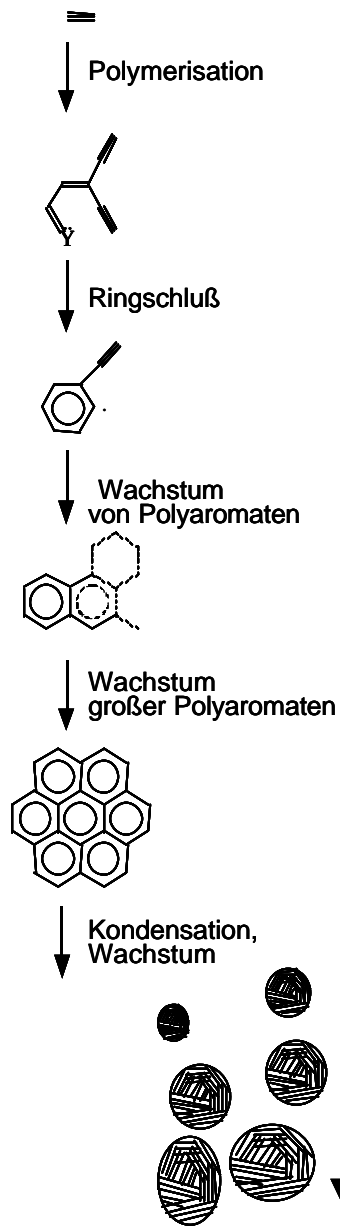


Abb. 4: TEM Analyse der Morphologieänderung der Partikel im Teil- und Vollast.
Fig. 4: TEM analysis of the morphology change of diesel particulate at high and low loads .

Der Rußbildung und -oxidation im Dieselmotor sind die einzelnen Vorgänge der dieselmotorischen Verbrennung - Luftzufuhr, Einspritzung, Zündung, Flammenausbreitung - überlagert. Ein besseres Verständnis dieser Abläufe kann nur durch den Einsatz moderner Meßverfahren und Simulationsmethoden erreicht werden. Dabei müssen die einzelnen Stufen der Rußbildung, deren geschwindigkeitsbestimmende Schritte sowie das Zusammenwirken von simultaner Bildung und Oxidation in diffusionskontrollierter nicht vorgemischter Verbrennung von Kohlenwasserstoffen untersucht werden.

Bei der dieselmotorischen Verbrennung wird der Kraftstoff in die verdichtete Verbrennungsluft eingespritzt. Abhängig vom Zündverzug und der Einspritzrate liegt der Kraftstoff bis zum Zündpunkt als gasförmiges Gemisch mit Luft vor. Messungen der Ausbreitung des Brennstoffstrahls und seiner Vermischung bestätigen, daß die erste Zündung in Zonen mit Luftverhältnissen um etwa 0.7 auftritt [3]. Die sich in der ersten Phase ausbreitende Flamme führt zur Verdampfung des restlichen Kraftstoffs und zu dessen Vermischung mit verbrannten Gasen und Verbrennungsluft. Die Verbrennung des Kraftstoffs in der zweiten Phase findet in partiell vorgemischten Diffusionsflammen statt. Der gesamte Kraftstoff verbrennt also wie eine gasförmige, geschichtete Gemischwolke, in der Bereiche mit unterschiedlichsten Luftverhältnissen vorliegen. Die Ausdehnung dieser Bereiche ist vom Zündverzug und Einspritzverlauf abhängig.

Acetylentheorie



Radikal-Hypothese

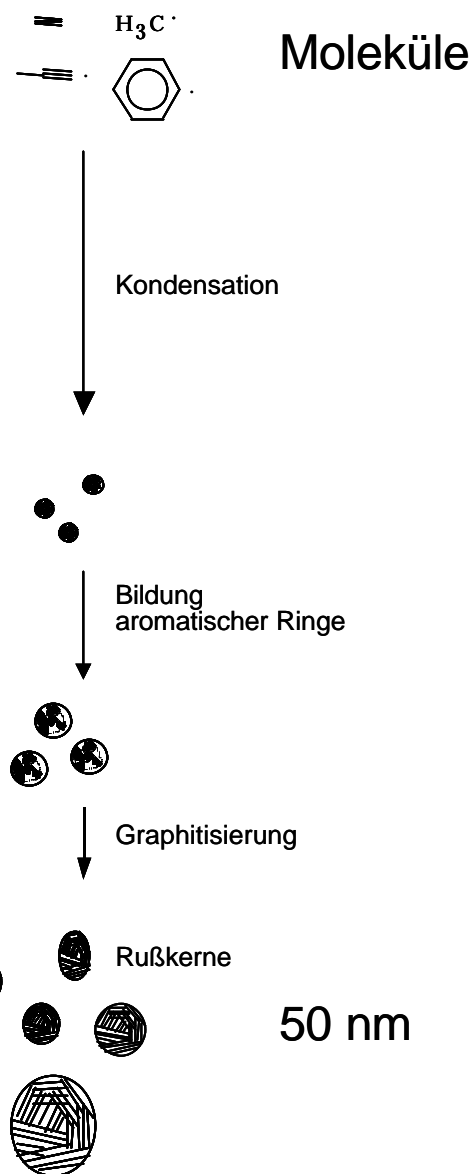


Abb. 5:2: Alternative Mechanismen der Partikelbildung
Fig. 5:2: Mechanisms for particle formation.

Die Rußbildung ist dabei in Teilchenneubildung, Teilchenkoagulation und Oberflächenwachstum sowie Oxidation der Rußteilchen zu unterteilen [4]. Diese Prozesse laufen teilweise simultan ab.

Der Entstehungsmechanismus ist noch nicht genau bekannt, es existieren aber verschiedene Hypothesen, nach denen diese Rußvorläufer, meist aromatische Kohlenwasserstoffe, gebildet werden. Die geläufigsten sind die Acetylen- [9] und die Radikalhypothese [10]. Nach der Acetylenhypothese werden die Brennstoffmoleküle zunächst oxidativ abgebaut. Dabei entsteht Ethin (Acetylen), das den Ausgangspunkt für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe und (alkylierter) Aromaten bildet. Letztere wachsen planar durch einen H-Abstraktions-Ethin-Additionsmechanismus weiter (Abb. 5). In der Radikalhypothese wird davon ausgegangen, daß kleine Radikale unabhängig von ihrer Beschaffenheit zu großen, verzweigten Kohlenwasserstoffketten kombinieren, welche umgehend kondensieren. Intramolekular kommt es nun zu Ringschlußreaktionen. Als Nebenprodukt werden durch Bindungsspaltung aromatische Kohlenwasserstoffe abgeschieden, welche teilweise verdampfen, teilweise am Rußkern gebunden bleiben.

Das räumliche Wachstum erfolgt durch die Zusammenlagerung größerer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das Volumen der entstehenden Aggregate nimmt durch weitere Koagulation und Oberflächenwachstum zu. Für letzteres wird oft ein Mechanismus analog zum planaren Wachstum der polyzyklischen Aromaten angeführt.

Neben und in Konkurrenz zu diesem Mechanismus laufen natürlich als hauptsächlicher Kanal die Reaktionen zur Verbrennung des Kraftstoffs und der intermediär gebildeten Kohlenwasserstoffe in die Hauptreaktionsprodukte ab. Die Oxidation der Rußteilchen ist der maßgebliche Prozess für die zweite Phase der dieselmotorischen Verbrennung, in der die gebildeten Rußteilchen durch die Vermischung der Verbrennungsprodukte mit Verbrennungsluft in sauerstoffreiche Umgebung gelangen.

Die Rußvorläufer lagern sich dann zu Graphitkristalliten zusammen. Hat der Kristallkern eine bestimmte Größe erreicht, lagern sich die weiteren Kristallplättchen parallel zur Oberfläche des Primärpartikels an, so daß ein kugelförmiges Gebilde entsteht. In der frühen Phase der Verbrennung wachsen diese Primärpartikel zu Kugeln von typischerweise 30 nm Durchmesser heran. Beim Abklingen der Temperaturspitzen im Brennraum agglomerieren die Primärpartikel zu den traubenförmigen Partikeln, die allgemein als „Ruß“ bezeichnet werden (s. Abb. 4). Diese Partikel erreichen typische Durchmesser von 70-100 nm. Mehr als 80 % der so gebildeten Rußteilchen werden während des Arbeitstaktes im Brennraum wieder verbrannt.

Weitere Abkühlung, insbesondere in der Abgasanlage oder in der Umgebungsluft, führt zur Adsorption oder Kondensation gasförmiger Bestandteile, meist Kohlenwasserstoffe, an den Partikeln. Bei Temperaturen unterhalb etwa 20°C oder bei abrupter Abkühlung können die Kohlenwasserstoffe selber kleine Tröpfchen im Größenbereich bis zu 30 nm (Abb. 6) bilden.

Per gesetzlicher Definition sind alle Komponenten, die aus dem Verdünnungstunnel (Abb. 10) entnommen werden und sich auf den Filtern bei Temperaturen kleiner als 52°C abscheiden, "Partikel". Dieses führt bekanntlich auch zu einer Abscheidung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, Schwefelverbindungen usw.

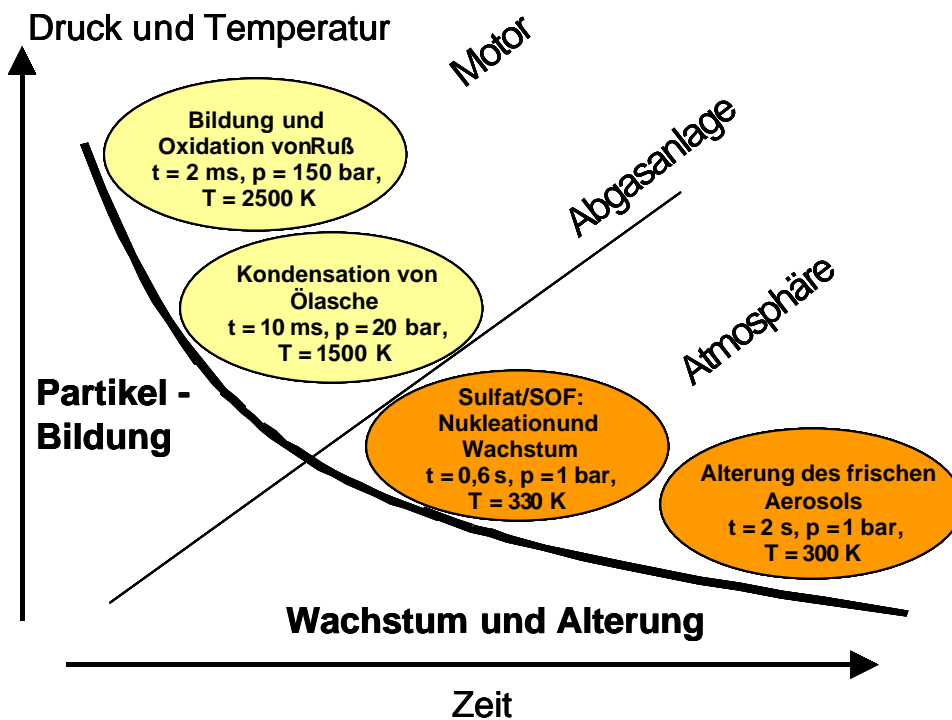


Abb. 6: Darstellung der Bedingungen für Partikelbildung und -wachstum

Fig. 6: Illustration of development of conditions for particle formation and growth

Die während der Verbrennung entstehenden Partikel werden in molekularen Prozessen in der Gasphase gebildet. Messergebnisse von ACEA (Abb. 7) [11] und Volkswagen (Abb. 8) zeigen, daß sich die Partikelgröße bei modernen Dieselmotoren im Vergleich zu älteren Konzepten nicht verändert hat, was bedeutet, daß mit der Verminderung der Partikelmassenemission auch die Partikelanzahl zurückgegangen und damit eine Korrelation zwischen Masse und Anzahl gefunden worden ist (Abb. 7b und 8b). Die Aussage, daß moderne direkteinspritzende Dieselmotoren kleinere und mehr Partikel emittieren als konventionelle Konzepte, ist damit falsch.

Über Veränderungen der Partikel in der Atmosphäre ist bis heute wenig bekannt. Deshalb wissen wir nicht exakt, von welcher Struktur und Zusammensetzung diejenigen Partikel sind, die in die tiefen Bereiche der Lunge gelangen und welches der für eine mögliche Gesundheitsgefährdung wichtige Parameter ist. Damit stellt sich die Kernfrage der Partikeldiskussion: Welches ist der Bewertungsmaßstab? Sollte sich herausstellen, daß die Anzahl die wichtige Größe ist, reicht auch weiterhin die Messung der Gesamtmasse aus, da Masse und Anzahl korrelieren.

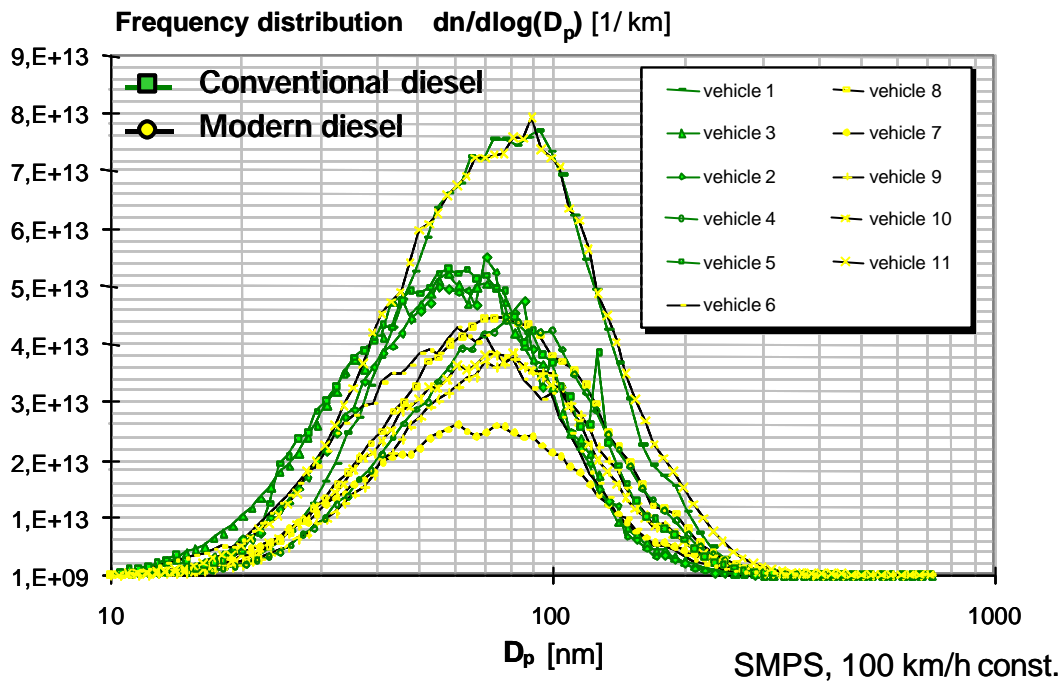


Abb. 7a: ACEA Meßprogramm: Größenverteilung der Dieselpartikel von 11 PKW [11]

Fig. 7a: ACEA measurement programme: size distribution of particulate emissions from 11 diesel cars [11]

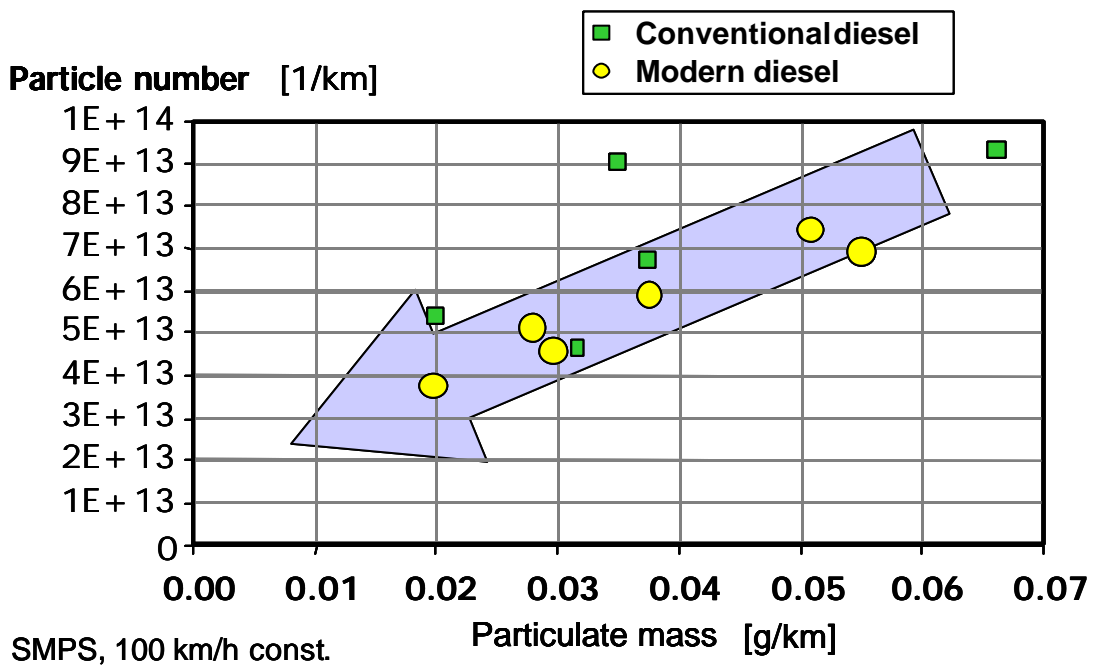


Abb. 7b: ACEA Meßprogramm: Partikelanzahl als Funktion der Partikelmasse [11]

Fig. 7b: Volkswagen measurement programme: particulate number as a function of particulate mass [11]

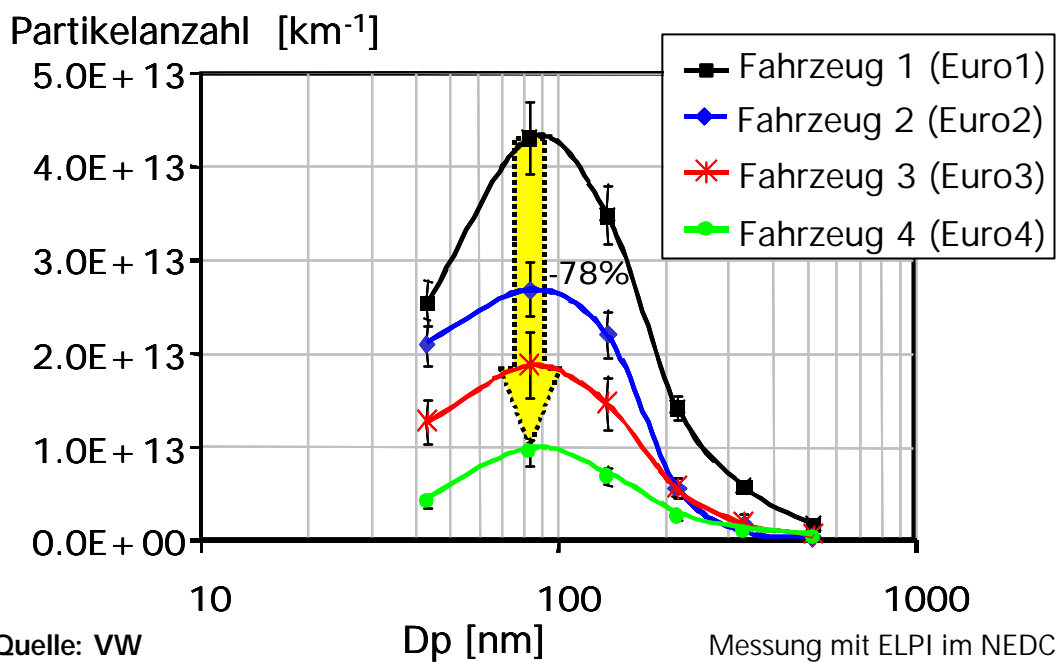


Abb. 8a: Volkswagen Meßprogramm: Größenverteilung der Dieselpartikel von 4 PKW

Fig. 8a: Volkswagen measurement: size distribution of particulate emissions from 4 diesel cars

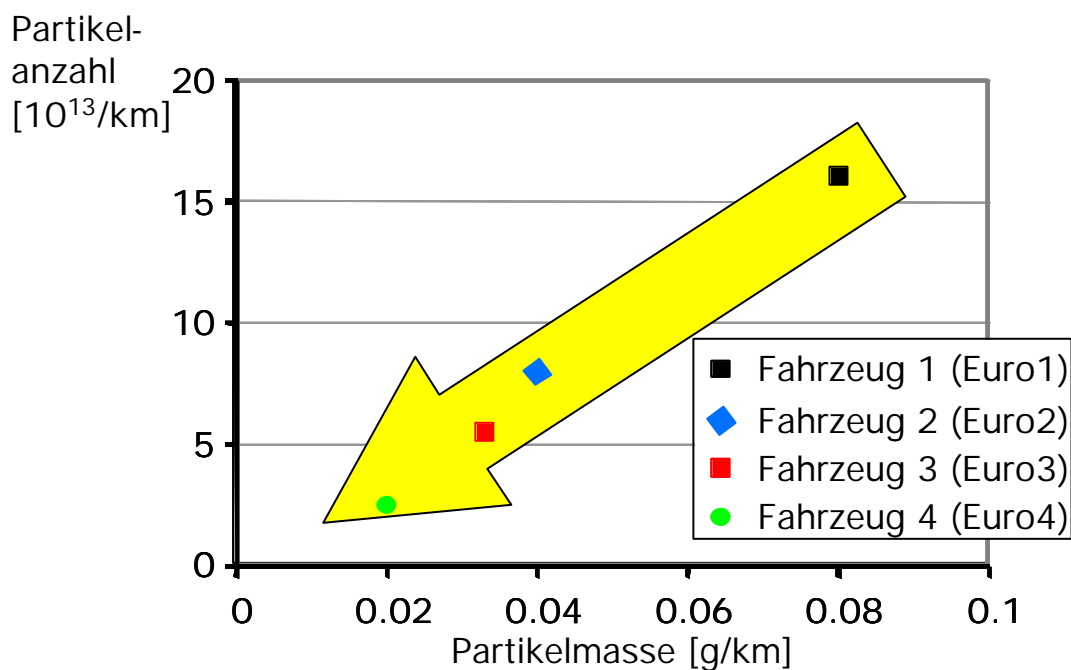


Abb. 8b: ACEA Meßprogramm: Partikelanzahl als Funktion der Partikelmasse

Fig. 8b: Volkswagen measurement programme: particulate number as a function of particulate mass

3. Wie werden Partikel gemessen?

Das Abgas des Fahrzeuges wird in einen Verdünnungstunnel mit festgelegten Abmessungen geleitet und dort mit Umgebungsluft derart vermischt, dass ein konstanter Gesamtvolumenstrom entsteht. Der Verdünnungstunnel ermöglicht eine homogene Probenahme. Dem Verdünnungstunnel werden die Gas- und die Partikelproben entnommen. Die Partikel werden auf einem Primär- und Sekundärfilter gesammelt. Der Sekundärfilter soll die Partikel, die im Primärfilter nicht abgeschieden werden, aufnehmen.

3.1. Anforderungen an die Meßtechnik

Um Messtechniken diskutieren zu können, müssen die Anforderungen an das Messgerät und die Probenahme definiert und quantifiziert werden. Die Mindestanforderungen für die aus unserer Sicht wichtigsten Parameter - Bestimmungsgrenze⁶, Reproduzierbarkeit⁷, Wiederholbarkeit⁸, Zeitauflösung und Kalibrierbarkeit - sind in Tabelle 1 dargestellt.

| | Masse | Anzahl | Oberfläche |
|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|---------------|
| Bestimmungsgrenze | 10% vom Grenzwert | Ab Durchmesser 30 nm | Nicht bekannt |
| Kalibrierung vor Ort überprüfbar | ja | | |
| Wiederholbarkeit | 5 % vom Grenzwert | | |
| Reproduzierbarkeit | 10 % vom Grenzwert | | |
| Zeitauflösung | Integral Einzelphasen des Testzyklus | | |

Tabelle 1: Mindestanforderungen für das Gerät einschl. Probenahme zur Messung von Partikelmasse, -anzahl und -oberfläche

Table 1: Minimum requirements for the instrument incl. sampling system for measurement of particulate mass, number and surface area

⁶ Bestimmungsgrenze: Nachweisgrenze + 3 Standardabweichungen
Nachweisgrenze: minimales Signal über den Untergrund

⁷ Reproduzierbarkeit: Streuung bei Messung mit verschiedenen Geräten aber gleichem Meßaufbau unter gleichen Meßbedingungen

⁸ Wiederholbarkeit: Streuung bei Messung mit einem Meßaufbau unter gleichen Meßbedingungen

Die Anforderungen wurden an die Partikelgrenzwerte gekoppelt. So liegt die Bestimmungsgrenze für die Messung der Partikelmasse von Euro4-Fahrzeugen bei 0,0025 g/km. Die Bestimmungsgrenze allein ist aber für die Eignung einer Messmethodik nicht ausschlaggebend. Das Zurückführen der Messwerte auf absolute, geeichte Größen ist erforderlich. Die Kalibrierung muß auch am Prüfstand handhabbar und mehrmals täglich realisierbar sein. Nur so können Resultate für die Typprüfung ermittelt werden.

Ebenso sind die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit, also die Stabilität der Messtechnik von entscheidender Bedeutung. Beide Kriterien müssen zuverlässig genug erfüllt werden, damit die Messungen im eigenen Labor wie auch mit denen aus anderen Testlaboratorien verglichen werden können. Die Anforderungen müssen mindestens so streng sein, wie die der Gravimetrie. Aus der Praxis heraus wird für alle Systeme eine Wiederholbarkeit von 5% und eine Reproduzierbarkeit von 10% gefordert.

Die Zulassung erfordert eine integrale Messung über den Testzyklus. Für die Anwendung in der Entwicklung wäre eine Auflösung in die zwei Phasen des Testzyklus' oder besser noch eine ‚real time‘-Messung wünschenswert.

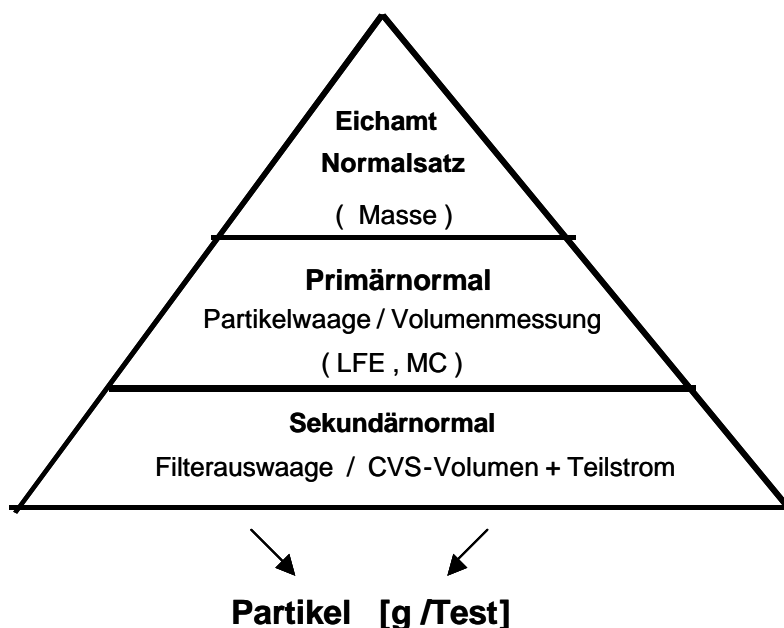


Abb. 9: Kalibrierkette der Partikelbestimmung

Fig. 9: Calibration sequence for particle measurement

3.2. Heutiges Messverfahren: Gravimetrie

Die quantitative Bestimmung der zulassungsrelevanten Abgaskomponenten setzt eine Ableitung zu eichfähigen Grundgrößen voraus. Abb. 9 zeigt die Kalibrierkette. Die Massennormale sind ein Gewichtssatz der im Eichamt geeicht wird. Damit wird die Partikelwaage kalibriert. Zur

Eichung des Volumenflusses wird von einem eichfähigen Messgerät (z.B. Laminar Flow Element oder Massendurchflussmesser) im Eichamt eine Kalibrierkurve aufgenommen. Dieser geeichte Volumenfluss wird dann auf die CVS-Anlage (Constant Volume Sampler) und andere Volumenmessgeräte übertragen.

Das Herzstück dieser Kalibrierkette ist die Partikelwaage mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ mg. Eine größere Unsicherheitsquelle liegt in dem mit der Partikelmasse beladenen Filter selbst. Das Filtermaterial ist vorgeschrieben: Glasfaserfilter mit PTFE-Beschichtung. Das Glasfasermaterial gewährleistet hohes Rückhaltevermögen bei gleichzeitig geringem Durchflusswiderstand. Der Nachteil, dass Glasfaserfilter eine nur begrenzte mechanische Stabilität aufweisen und im Filterinnern relativ grosse Mengen gasförmiger organischer Stoffe adsorbieren, kann durch die PTFE-Beschichtung in gewisser Masse kompensiert werden. Die tägliche Wägung eines leeren Referenzfilters (Blank-Filter) ergibt in der Praxis Streuungen von $\pm 0,005$ mg, also das 5-fache der Genauigkeit der Waage. Diese sind die kalibrierfähigen Messgrößen, die die Grundlage der Partikelmassenbestimmung darstellen.

Das Hauptproblem der Partikelmesstechnik stellt das eigentliche Messgut dar. Die Partikelbildung, d.h. die Agglomeratbildung, ist am Ende der Abgasanlage noch nicht abgeschlossen. Neben der Bestimmung der kalibrierfähigen Größen ist die Menge der Partikel deshalb abhängig von dem Verdünnungsverhältnis und dem Probenahmesystem, die in Abb. 10 dargestellt sind. Die Anordnung besteht aus den Einzelkomponenten Umgebungsluftfilter, Verdünnungstunnel, Partikelentnahme und Rotationskolbengebläse. Der Umgebungsluftfilter setzt sich aus mehreren Filterstufen zusammen und dient zur Reinigung der Umgebungsluft. Im Verdünnungstunnel erfolgt die Vermischung von Luft und Abgas, wobei zusätzlich eine Mischdüse eingesetzt wird. Am Ende des Tunnels befindet sich eine Absaugeinheit (Rotationsgebläse). Das verdünnte Abgas wird zur Bestimmung der Partikelmasse dem Tunnel definiert entnommen und über einen Filterhalter geleitet, in dem sich Primär- und Zusatzfilter (= Sekundärfilter) befinden. Die Gasuhr dient zur Bestimmung des Teilstromes.

Die EU-Vorschrift (Richtlinie 70/220/EG) sieht vor, dass die Auswaage des Sekundärfilters zur Auswaage des Primärfilters addiert wird, wenn sie größer als 5 % der gesamten Partikelmasse ist. Während der Zulassungsmessung kann die Probe auf einem Filter gesammelt werden. Für Entwicklungstests wird üblicherweise die Partikelprobe auf zwei Filtern (Teil 1 bzw. Teil 2 der EU-Fahrkurve) gesammelt, um den Einfluss der Fahrkurve auf die Partikelemissionen beurteilen zu können.

Die Partikelmasse wird aus der Filterbelegung unter Berücksichtigung des Teilstromes berechnet. Auf dem Filter scheiden sich auch höhersiedende Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen ab. In Verbindung mit der Absenkung des Kohlenwasserstoff-grenzwertes und durch den Einsatz schwefelarmer Kraftstoffe wird der Anteil der Komponenten, die die Messung der motorischen Partikeln beeinflussen können, reduziert.

Die Absenkung der Partikelgrenzwerte stellt eine hohe Anforderung an die Messgenauigkeit und erfordert im Detail Änderungen der Gesetzgebung. So ist heute vorgeschrieben, dass die

Filterbeladung während des Abgastestes zwischen 1 und 5 mg betragen soll. 1mg wird als Nachweisgrenze der Bestimmung der Filterbeladung angesehen, während die obere Grenze verhindern soll, den Messwert "Partikel" zu verfälschen. Auf Filtern mit hoher Partikelmasse kann es vermehrt, zur Adsorption von Wasser und von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen sowie chemischen Reaktionen kommen, die beim Ausströmen des Abgases in die Umgebungsluft nicht auftreten würden.

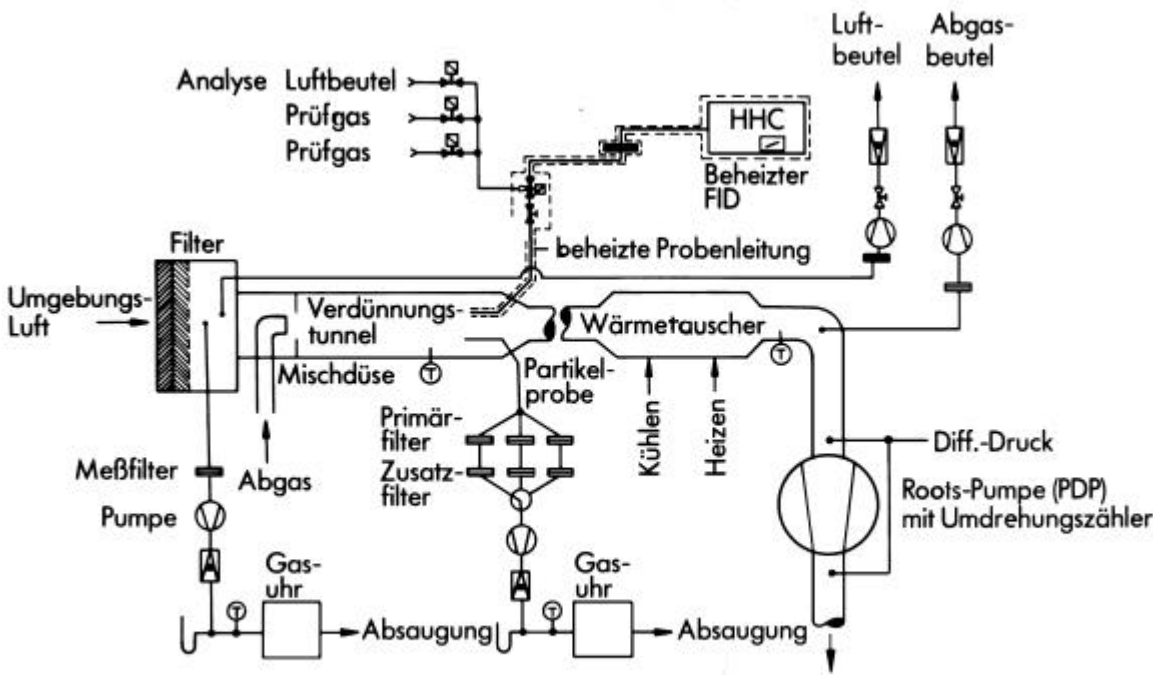


Abb. 10: Verdünnungstunnel und Probenahmesystem

Fig. 10: Dilution tunnel and sampling system

Die Abb. 11 zeigt die untere Nachweisgrenze des Partikelverfahrens anhand von Messungen mit Fahrzeugen, deren Partikelemissionen unter 0,010 g/km liegen. Zur Bestimmung der "Nachweisgrenze" der gesamten Messkette wurden im ersten Schritt die Partikelemissionen der Probenahme (= Untergrund) bestimmt. Hierzu wurde ein Test ohne Fahrzeug durchgeführt und nur die Umgebungsluft durch die Messanlage geleitet. Im Idealfall müsste hierbei unter Berücksichtigung des Untergrundes 0.00 g/km als Ergebnis erzielt werden. In der europäischen Gesetzgebung ist es jedoch nicht vorgesehen, die Partikelanteile der Umgebungsluft zu bestimmen und vom Abgaswert zu subtrahieren. In unserem Messprogramm lag der „Untergrund“-Wert zwischen 0,00011 und 0,00094 g/km. Die mittlere Filterbeladung bei der Bestimmung der Untergrundemission betrug 0,02 mg. Damit ist die Wägung mit $\pm 0,005$ mg hinreichend exakt.

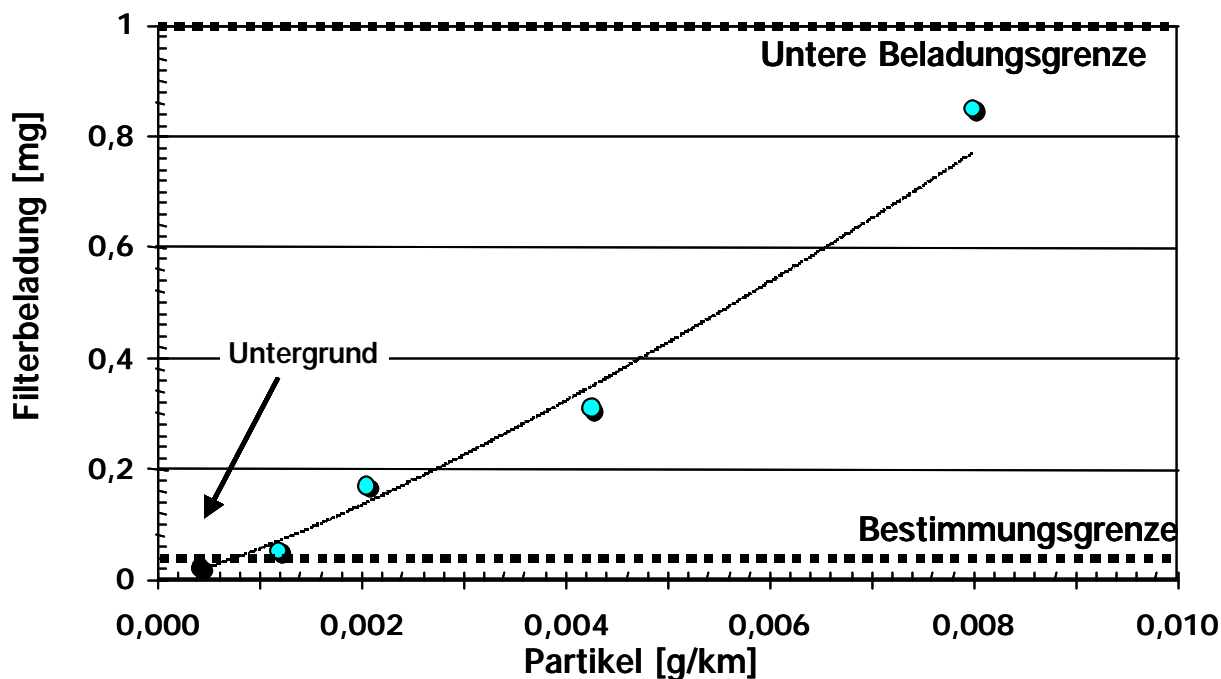


Abb. 11: Untere Bestimmungsgrenze des Verfahrens

Fig. 11: Lower practical limit of the gravimetric measurement procedure

Die anderen Messpunkte in Abb. 11 zeigen die mittlere Filterbelastung der Fahrzeuge im neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ). Jeder Messpunkt stellt einen Mittelwert von 3 - 25 Messungen dar. Bei allen Tests betrug die Filterbelastung weniger als 1 mg. Die gravimetrische Erfassung des Sekundärfilters gewinnt bei der Messung von Fahrzeugen mit minimalen Partikelemissionen an Bedeutung. Die Auswaage des Sekundärfilters ist allerdings unabhängig von der Beladung des Primärfilters. Im wesentlichen sind dort aus der Gasphase adsorbierte Kohlenwasserstoffe und Wasserdampfanteile zu finden. Die Berücksichtigung der Beladung des Sekundärfilters sollte für die zukünftige Gesetzgebung auf ihre Zweckmäßigkeit geprüft werden.

Abb. 12 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe von Fahrzeugen mit niedrigen Partikelemissionen. Dargestellt sind die Mittelwerte der Partikelemission in g/km und die Standardabweichung von vier Fahrzeugen und der Untergrundmessung. Die Messreihen zeigen sehr deutlich, daß die Genauigkeit der Partikelmesstechnik viel besser ist, als die Richtlinien vermuten lassen. Die Untergrundemissionen von 0,0004 g/km (= 0,02 mg Filterbelastung) konnte mit einer Standardabweichung von 0,0003 g/km gemessen werden. Dieses entspricht einer relativen Standardabweichung von ca. 75%. Bezogen auf den Grenzwert von 0,025 g/km entspricht dies jedoch einer Messwertstreuung von kleiner als 2% für das Probenahmemesssystem einschließlich der Volumenbestimmung und der Wägung der Filter. Damit ist die in Tabelle 1 geforderte Wiederholbarkeit von 5% weit unterschritten.

Die Messreihe mit den vier Fahrzeugen demonstriert ebenfalls eine geringe Streuung der Messwerte. Ihre absolute Standardabweichung ist vergleichbar mit der Standardabweichung des Untergrundes, obwohl die Messkette hierbei um die Einflussgrößen Prüfstand, Fahrzeug und Fahrer erweitert wurde. Die relative Standardabweichung der Fahrzeuge liegt zwischen 4,7 und 8,8%; die Größen Prüfstand, Fahrzeug und Fahrer führen also zu einer Streuung von etwa 3-7%.

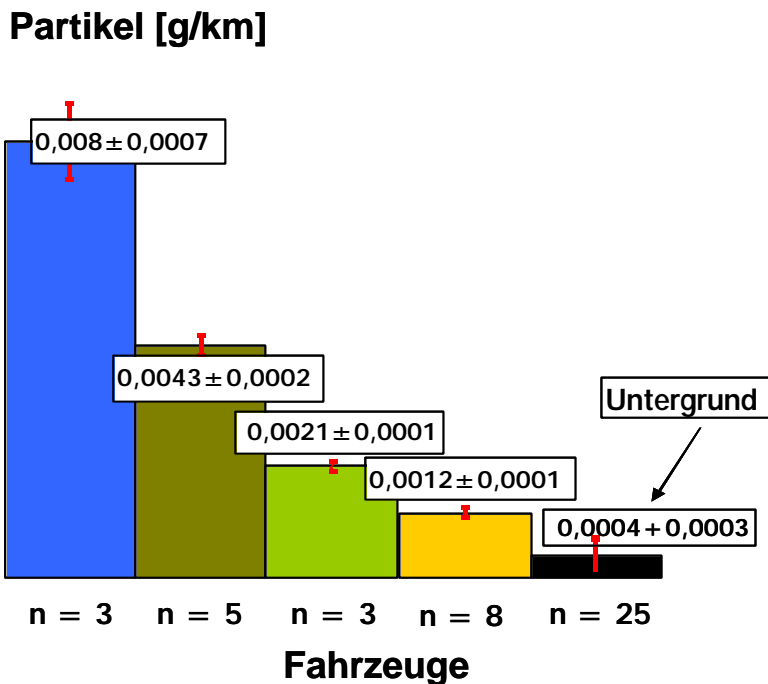


Abb. 12: Mittelwert und Standardabweichung von Untergrund und Fahrzeugen mit niedrigen Partikelemissionen

Fig. 12: Average particulate emissions and standard deviation of background and low particulate emissions vehicles

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die gravimetrische Partikelmessung eine kalibrierfähige Partikelmessstechnik darstellt. Die Grenzen des Partikelmessverfahrens sind noch nicht erreicht sind und lassen eine weitere Optimierung zu. Deutlich verbessert werden kann das Verfahren, wenn der gesamte Verdünnungstunnel, das Probenahmesystem, die Handhabung des Filters und der Waage anhand der neuen messtechnischen Möglichkeiten und unter Berücksichtigung des künftigen Abgasniveaus den zukünftigen Grenzwerten angepasst wird, z.B. Festlegung engerer Toleranzen, Herabsetzung der minimalen Filterbeladung, Aufbereitung der Verdünnungsluft (synthetisch), ...

3.3. Alternative Meßverfahren

Obwohl die Gravimetrie allen Anforderungen der heutigen Messtechnik genügt und weitere Potentiale bietet, werden neue Meßmethoden von der Politik gefordert. Andere Partikeleigenschaften wie Anzahl, Größe oder Oberfläche sollen zusätzlich zur Masse gemessen werden.

Die Partikel, die vom Dieselmotor abgegeben werden, liegen im Größenspektrum von 10-800 nm. In diesem Größenbereich sind die Trägheitseigenschaften und die Wechselwirkung mit Licht, die sonst zur Charakterisierung der Partikel eingesetzt werden, nicht besonders ausgeprägt. Es gibt verschiedene Ansätze, diese Partikel trotzdem zu messen. Einige Möglichkeiten sollen im folgenden beschrieben werden.

3.3.1. Prinzipien der alternativen Meßverfahren

Ausgelöst durch die neue Dieseldiskussion wurden oder werden alternative Prinzipien zur Partikelmessung des Diesels entwickelt [14]. Die Gravimetrie wurde in Kap. 3.2 diskutiert. Die genaueste Kohlenstoffbestimmung erreicht man durch Verbrennung der Partikel auf dem Filter im Sauerstoffstrom und Messung des dabei entstehenden Kohlendioxid mittels IR-Spektroskopie.

Eine andere Methode besteht in der Nutzung der trägen Masse der Partikel. Beim TEOM (Tapered Element Oscillation) und bei der QCM (Quartz Crystal Microbalance) wird die Verstimmung eines Quarzoszillators gemessen, die durch die zusätzliche Partikelmasse erzeugt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Gasstrom stark zu beschleunigen und so die geringen Trägheitskräfte zu verstärken. Niederdruckimpaktoren arbeiten nach diesem Prinzip. Dabei entsteht das Problem, die Partikel zu quantifizieren. In der Regel werden die Impaktorstufen gewogen. Damit kann die Partikelmassengrößenverteilung kumulativ über die Meßdauer bestimmt werden. Das Auswiegen der Impaktorstufen setzt bei den niedrigen Partikelemissionen, wie sie bei Euro4-Fahrzeugen auftreten, lange Meßzeiten voraus. Dieser Nachteil wird beim ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) dadurch vermieden, indem die Partikel vor Eintritt in den Impaktor elektrisch aufgeladen und der auf der Impaktorstufe eintreffende Strom mit einem Elektrometer gemessen wird. Dies ermöglicht die Bestimmung der aerodynamischen Partikelanzahlgrößenverteilung mit Sekundenauflösung.

Andererseits bietet es sich an, Rußpartikel optisch nachzuweisen, da diese das Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich nahezu vollständig absorbieren. Es gibt eine Reihe von Opazimetern und Extinktionsmeßgeräten, die zur Rußpartikelmessung verwendet werden. Ein großer Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Empfindlichkeit der Lichtabsorption mit dem Partikeldurchmesser stark abnimmt. Daher werden Feinpartikel z.T. künstlich vergrößert, um diese dann optisch nachzuweisen. Dies ist das Prinzip der Kondensationskernzähler (CNC/CPC), die mit sehr guter Zeitauflösung Gesamtpartikelanzahlen messen. Um Informationen über die Größenverteilung zu gewinnen, existiert neben dem Impaktor das (SMPS = Scanning Mobility Particle Sizer), bei dem vor dem Kondensationskernzähler ein elektrischer Klassierer (DMA = Differential Mobility Analyser) geschaltet wird. Dabei werden die Partikel elektrisch geladen und dann scherungsfrei als Hüllstrom auf einen Reinluftstrom gegeben. Dieser Gasstrom wird durch ein elektrisches Feld geführt, in dem die Partikel gemäß ihrer Ladung und Größe abgelenkt werden. Liegt eine definierte Spannung an, können nur Partikel einer bestimmten Größenklasse den DMA verlassen. Dieser Ausschnitt aus dem Partikelgrößenspektrum wird dann im Kondensationskernzähler quantifiziert. Eine Variante besteht darin, die ohnehin geladenen Partikel mit

einem Elektrometer zu messen. Im Gegensatz zum Impaktor wird mit diesem Meßprinzip die elektrodynamische Anzahlgrößenverteilung ermittelt. Ein anderes System kombiniert Klassierer und Detektor in einem Gerät. Das DMA ist hierbei abschnittsweise aufgeteilt, wobei die einzelnen Abschnitte gegeneinander elektrisch isoliert und mit einem Elektrometer verbunden sind. Für jeden Abschnitt, der dann einer Größenklasse entspricht, wird der auftreffende elektrische Strom gemessen, der proportional zur Partikelanzahl ist.

Beim MasMo (Mass Monitor) wird aus der aero- und elektrodynamischen Mobilität die mittlere Partikeldichte bestimmt und dann aus der aerodynamischen Anzahlgrößenverteilung die Partikelgesamtmasse berechnet.

Eine andere Methode, Partikel zu messen, besteht darin, die unterschiedlich schnelle Diffusion der Partikel aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung auszunutzen. Dabei diffundieren kleinere Partikel schneller als große. In den sog. Diffusionsbatterien werden Netze oder Blenden hintereinander geschaltet. In jeder Stufe der Diffusionsbatterie werden die kleineren Partikel anteilig am stärksten zurückgehalten, da diese durch Diffusion mit dem Netz oder der Blende kollidieren und so dem Meßgas entzogen werden. Aus der Partikelabnahme von einer Stufe zur nächsten lässt sich dann die Größenverteilung bestimmen. Die Partikel werden i.d.R. wieder mit Kondensationskernzählern nachgewiesen.

Eine neue Entwicklung bei lasergestützten Verfahren stellt das ad hoc Aufheizen der Partikel dar. Im Fall der Incandescenz (L²SA) wird das Abklingen des Glühlichtes gemessen, dessen Intensität von der Partikelanzahl und deren Abklingrate von der Primärpartikelgröße abhängen. Beim photoakustischen Partikelsensor wird ein gepulster Laserstrahl eingesetzt und die durch das Ausdehnen und Zusammenziehen der Partikel erzeugte Schallschwingung gemessen.

Daneben existieren oberflächenbasierende Meßverfahren, in denen die Partikeloberfläche geladen wird. Die Ladungen werden gemessen und liefern so das Meßsignal. Erhältlich sind Geräte, in denen das Laden der Partikel durch Diffusion von Gasionen (DC) oder durch Licht (PAS) geschieht.

Um den Fehler der gesamten Messkette für die Prüfung eines Dieselfahrzeuges (Euro4) abschätzen zu können, wurden basierend auf Literaturstudien und eigener Erfahrung folgende Annahmen vorgenommen:

- ?? *Kraftstoff*: Referenzdieselmotorkraftstoff kann unter anderem praktisch beliebig bezüglich des Triaromatengehaltes (0-6%), in der Dichte um 10 g/l sowie demnächst von 0 – 50 ppm Schwefelgehalt schwanken. Hieraus ergibt sich in der Praxis ein Fehler in Masse und Anzahl von bis zu 30%.
- ?? *Schmierstoff*: Art und Belastungsgrad des Öles können einen Fehler bei Partikelmasse und Partikelanzahl von ca. 3-5 % bewirken. Hinzu kommen Schwankungen beim Ölfüll-

stand. Da es sich hier z.T. um Blaurauch handelt, ist es plausibel, einen etwas höheren Fehler bei der Anzahl als bei der Partikelmasse anzunehmen.

- ?? *Konditionierung des Fahrzeugs:* Vor jedem Test wird ein Prekonditionierungstest gefahren und das Fahrzeug temperaturangepaßt. Bestimmte Kondensate (Wasser, Kohlenwasserstoffe) können dennoch in der Abgasanlage verbleiben. Werden sie während des Tests ausgeheizt, so ist es möglich, daß eine größere Anzahl von Tropfen direkt vor dem Meßgerät kondensiert; eine geheizte Probennahme bzw. das Freifahren vor Test im Vollastbetrieb würden diesen auf 30% geschätzten Fehler auf etwa 5% reduzieren.
- ?? *Prüfstand/Fahrer:* Die Reproduzierbarkeit liegt nach unseren Erfahrungen bei 10% bzgl. Partikelmasse und Partikelanzahl.
- ?? *Verdünnungssystem:* Bei der Verdünnung kann es ggfs. zur Spontankondensation kommen. Deshalb liegt der Fehler ca. 10% über dem Fehler bei der Massenmessung.
- ?? *Probennahme:* Der Probenahmefehler wird bei der Partikelanzahlmessung mit 10% und damit deutlich höher als bei der Massenbestimmung abgeschätzt, da sich Effekte wie Koagulation, Diffusion und Thermophorese deutlich auf die Anzahl auswirken – aber nicht auf die Masse.
- ?? *Meßgerät:* Hier ist für die Gravimetrie (Konditionierung und Wägung) der maximale Fehler sicherlich bei unter fünf Prozent zu sehen. Die Reproduzierbarkeit der Partikelanzahlmessung kann nur abgeschätzt werden, indem das Meßergebnis diverser, vom Hersteller gewarteter Geräte an derselben Probennahmestelle verglichen wird. In Tabelle 2 ist die Abweichung angegeben, welche im Rahmen von Vergleichsstudien an 5 SMPS-Systemen beobachtet wurde.

| | Partikelanzahl (SMPS) | | Gravimetrie | |
|---------------------------|-----------------------|------------|-------------|------------|
| | derzeit | optimiert | derzeit | optimiert |
| Referenzkraftstoff | 30%* | 8% | 30%* | 8% |
| Schmierstoff | 5 %* | 1% | 3%* | 1% |
| Konditionierung | 30%* | 2% | 5% | 2% |
| Prüfstand/Fahrer | 10% | 10% | 10% | 10% |
| CVS – Tunnel, Probennahme | 15% | 5% | 2% | 2% |
| Verdünnung | 10% | 5% | - | - |
| Meßgerät | 40% | 15% | 3% | 2% |
| | 140% | 46% | 53% | 25% |

Tabelle 2: Fehlerabschätzung der Messkette bzgl. Euro4 (Bezug ist der Meßwert)

Table 2: Error estimate of the measurement procedure with reference to Euro4 standards

Die angeführten Fehler sind nicht zufällig, d. h. durch Gestaltung des konkreten Meßaufbaus werden im Prinzip systematische Abweichungen erzeugt. Deshalb wird ein linearer Zusammenhang für die Fehleranalyse angenommen. Damit wird offensichtlich, daß sich die Gravimetrie als die Meßmethode mit dem geringeren Fehlerband aus der Analyse abhebt.

3.3.2. Einfluß der Probenahmebedingungen

Die Untersuchungen zum Einfluss der Probenahmebedingungen auf die Messung von Partikelanzahlmissionen wurden mit dem im Laborbereich verwendeten partikelzählenden Meßsystem SMPS durchgeführt [12, 13]. Als Versuchsträger standen ein Pkw (Passat) mit 85 kW TDI Dieselmotor auf einem Rollenprüfstand und der gleiche Motor auf einem Motorenprüfstand zur Verfügung. Fahrzeug und Motor wurden bei verschiedenen korrespondierenden Lastpunkten mit unterschiedlich schwefelhaltigen Dieselkraftstoffen (300 und 25 ppm S) vermessen.

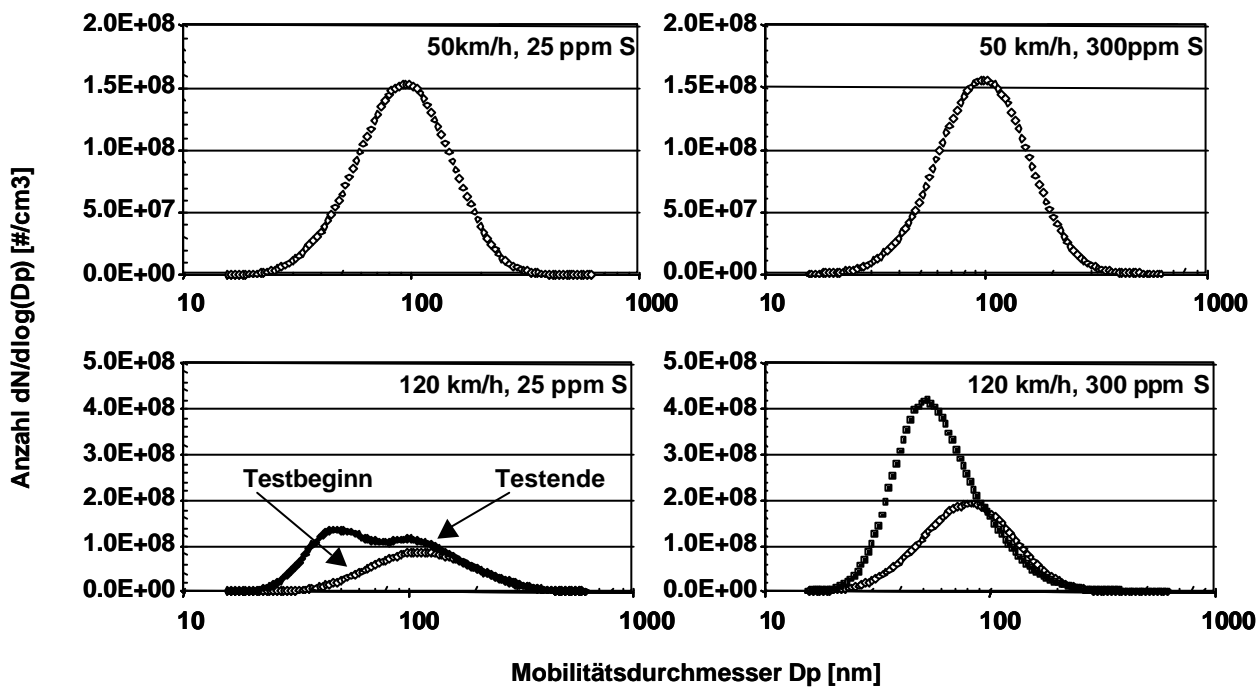


Abb. 13: Vergleich von SMPS-Größenverteilung bei 50 km/h (oben) und 120 km/h (unten) für 25 (links) und 300 ppm (rechts) Kraftstoffschwefelgehalt

Fig: 13: Comparison of SMPS particulate size distribution at 50km/h (upper diagrams) and 120km/h (lower diagrams) using diesel fuels containing 25 and 300ppm sulphur

Abb. 13 oben zeigt die SMPS-Partikelanzahlgrößenverteilungen bei 50 km/h des Fahrzeuges auf dem Rollenprüfstand für 25 ppm und 300 ppm Kraftstoffschwefelgehalt. Die Größenverteilungen sind monomodal mit einem Maximum bei etwa 90 nm Partikelgröße. Es ist kein signifikanter Kraftstoffschwefeleinflusses ersichtlich. Die Ergebnisse bei 120 km/h (Abb. 13 unten) zeigen einen deutlichen Unterschied bei Verwendung eines Kraftstoffes mit anderem Schwefelanteil. Insbesondere beim höheren Schwefelgehalt ist ein Kondensationspartikel-modus zu beobachten, der von Messung zu Messung immer stärker in Erscheinung tritt und letztendlich die Größenverteilung dominiert.

Parallel zu den Anzahlmessungen (Abb. 13) wurde die Partikelmasse ermittelt und die Partikelzusammensetzung bestimmt. Abb. 14a zeigt neben der Gesamtanzahlkonzentration die Resultate der Partikelanalysen für Ruß, die löslichen organischen Anteile, die wasserlöslichen Anteile und Sulfat (hauptsächlich wässrige Schwefelsäure). Partikelmasse und -anzahl nehmen mit der wachsender Fahrzeuggeschwindigkeit und steigendem Schwefelgehalt zu. Der Zuwachs ist hauptsächlich auf den höheren Schwefelsäureanteil zurückzuführen. Gesamtmasse und Gesamtanzahl zeigen eine gute Korrelation (Abb. 14b), wenn die Messungen, bei denen ein Kondensationspartikelmodus aufgetreten ist, nicht berücksichtigt werden.

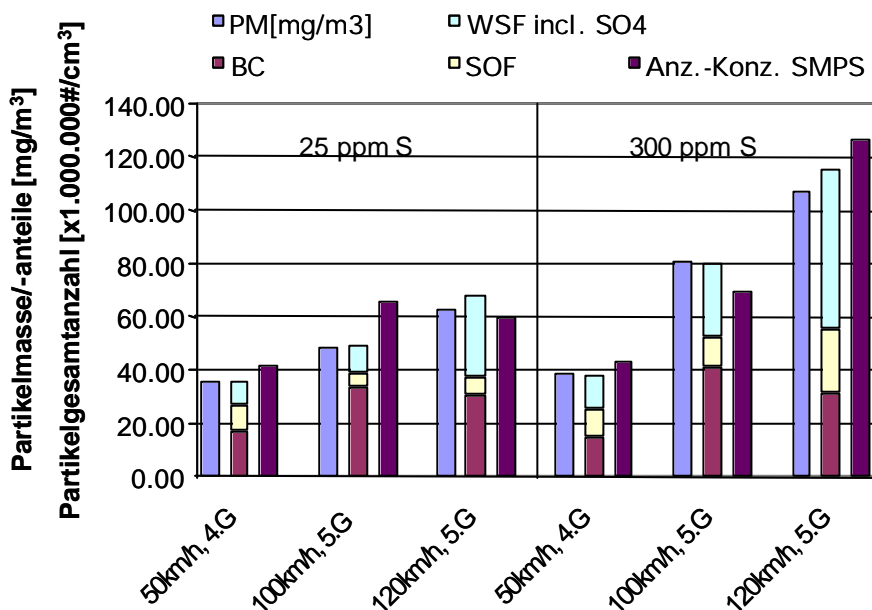


Abb. 14a: Vergleich von Partikelmassenemission analysiert hinsichtlich Zusammensetzung bei und Partikelanzahl bei verschiedenen Geschwindigkeiten für 25 und 300 ppm Kraftstoffschwefelgehalt

Fig. 14a: Comparison of composition of particulate mass emissions and particulate number at different speeds with 25 and 300ppm sulphur-containing diesel fuel

Um den Einfluss des Verdünnungsverhältnisses, der Verdünnungsluftfeuchte und -temperatur auf Partikelanzahlgrößenmessungen zu untersuchen, wurden weitere Messungen mit dem gleichen Motor auf einem mit einem Teilstromverdünnungstunnel ausgerüsteten Motorenprüfstand

durchgeführt. Mit diesem Aufbau können die relevanten Parameter unabhängig voneinander und in einem weiteren Bereich als beim Standard-Vollstromtunnel (CVS) eingestellt werden.

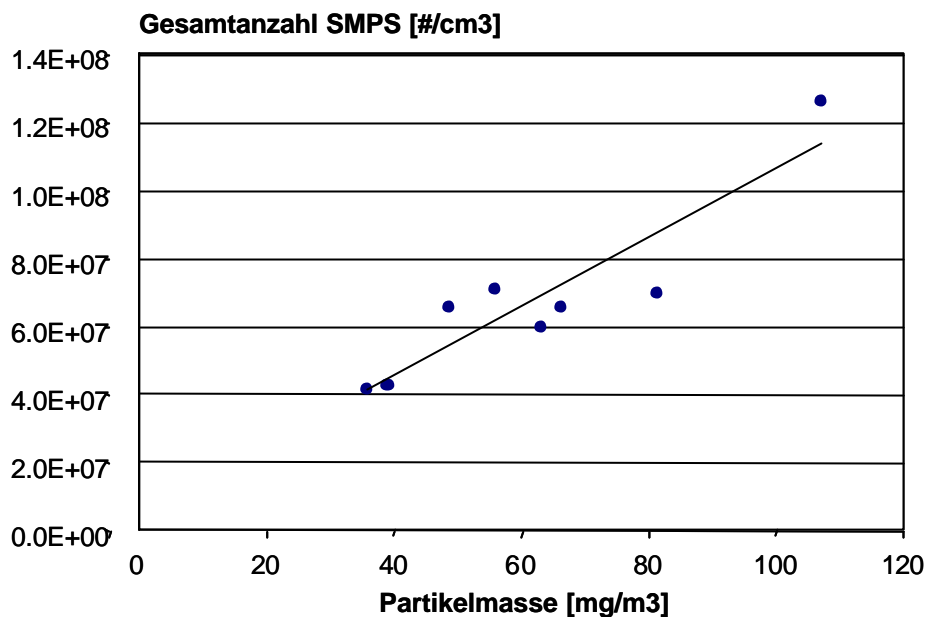


Abb. 14b: Korrelation zwischen Partikelgesamtmasse und –anzahl

Fig. 14b: Correlation between particulate total mass and number

Abb.15 zeigt den Einfluß der Variation des Verdünnungsverhältnisses von 1:7 bis 1:50, der Verdünnungsluftfeuchte und –temperatur auf die Anzahlgrößenverteilung der Partikel. Das Fahrzeug wurde im Lastpunkt 64 Nm und 2140 min⁻¹ (entspricht 100km/h beim Pkw) mit 300 ppm Schwefel im Dieselkraftstoff betrieben. Bei einem Verdünnungsverhältnis von 1:7 treten Kondensatpartikel auf, die die Gesamtpartikelanzahl um eine ganze Größenordnung ansteigen lassen. Eine Erhöhung der Verdünnungsverhältnisses auf 1:20, d.h. maximaler Bereich des CVS-Tunnels, führt dazu, dass der Kondensationspartikelmodus – aber nicht der Akkumulationsmodus - sich zu kleineren und damit zu mehr Partikeln verschiebt. Getrocknete Verdünnungsluft mit 10% relative Feuchte führt zu einer Verstärkung dieses Effektes. Eine Verdünnung von 1:50 dagegen läßt die Kondensation (Nukleationsmodus) verschwinden. Den gleichen Effekt hat eine Aufheizung der Verdünnungsluft auf 80°C, was noch mal verdeutlicht, dass es sich hier um Probenahmeartefakte handelt.

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass die Probenahmebedingungen in Kombination mit dem Kraftstoffschwefelgehalt einen extremen Einfluss auf die Partikelanzahl und Größenverteilung haben können und insbesondere bei der standardisierten Probenahme aus dem CVS-Verdünnungstunnel bei Partikelanzahlmessungen mit Artefakten, d.h. Verfälschungen der Meßergebnisse gerechnet werden muss.

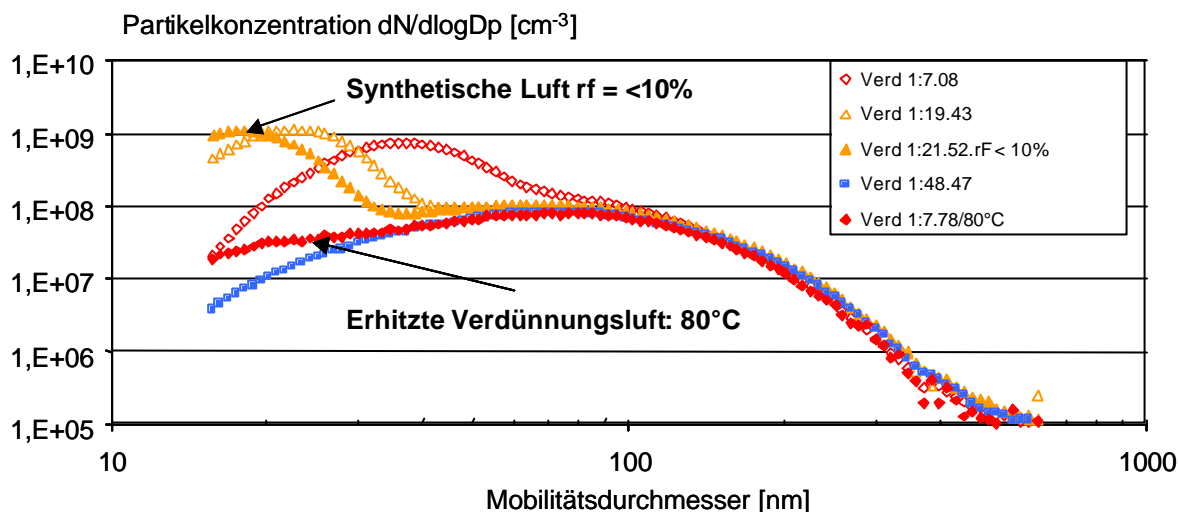


Abb. 15: Einfluß von Verdünnungsverhältnis, Verdünnungsluftfeucht und –temperatur auf die Partikelanzahlgrößenverteilung

Fig. 15: Effect of dilution ratio, humidity and temperature on particulate number size distribution

3.3.3. Vergleich von SMPS und ELPI

Neben dem SMPS wird im Laborbereich der ELPI eingesetzt. Die Prinzipien wurden in Kap. 3.3.1 beschrieben. Vergleichsmessungen zwischen beiden Geräten (Abb. 16) zeigen, daß die Art der Klassierung der Partikel, nämlich der aerodynamische Durchmesser beim ELPI und der elektrische Mobilitätsdurchmesser beim SMPS, entgegen anders lautender Aussagen [13] einen großen Einfluss auf die gemessene Partikelanzahl und Größenverteilung hat. Mit zunehmender Last und ansteigendem Kraftstoffschwefelgehalt zeigt der ELPI eine Abnahme der Partikelanzahl und eine Verschiebung des Verteilungsmaximums hin zu größeren Partikeldurchmessern, während beim SMPS das Verteilungsmaximum gleich bleibt und nur die Anzahl zunimmt. Ursache dafür könnten durch Laständerungen und Kraftstoffqualität verursachte Morphologieänderungen der Partikel sein (Abb. 3).

Im Rahmen der Untersuchung ist auch mit drei verschiedenen SMPS gemessen worden. Zu Beginn stand ein SMPS1 (Model 3071/3025) und ein weiteres Gerät SMPS2 (Model 3080/3010) zur Verfügung. Das frisch vom Hersteller kalibrierte Gerät SMPS2 wurde als Referenz eingesetzt und mit dem SMPS1 verglichen.

Bei drei Messungen stimmen die Geräte im Maximalwert der Größenverteilung (Abb. 17a) in etwa (7% Differenz) überein. SMPS1 zeigte jedoch einen 14 nm größeren medianen Anzahldurchmesser (15% Unterschied) und eine um 22% höhere Gesamtzahl.

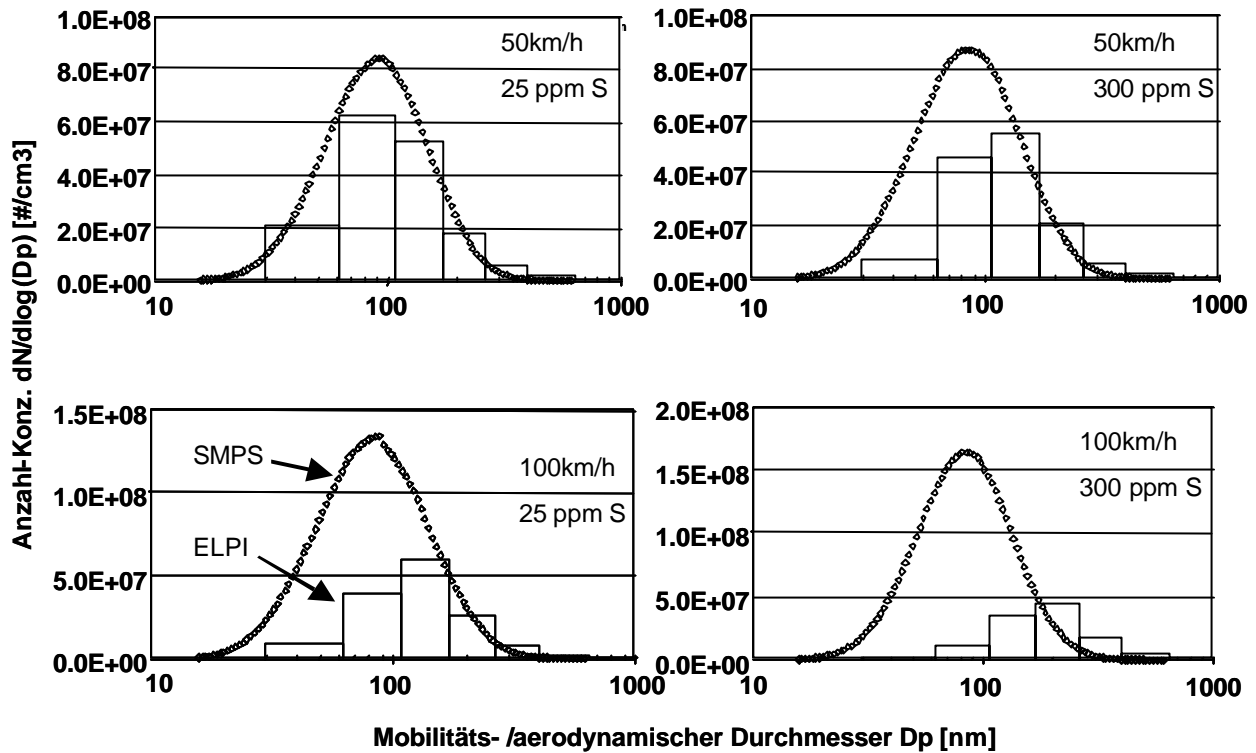


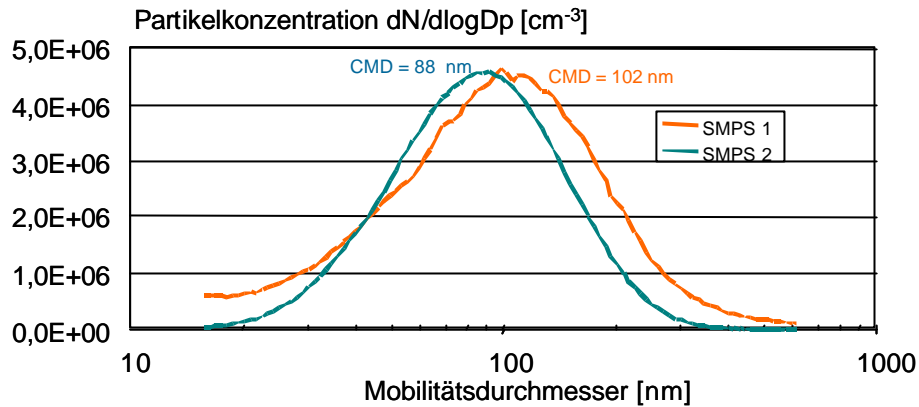
Abb. 16: Vergleich von SMPS- und ELPI-Messungen bei unterschiedlicher Last und Kraftstoffschwefelgehalt

Fig. 16: Comparison of SMPS and ELPI measurements under different loads and fuel sulphur content

Beim Vergleich mit einem anderen vom Hersteller neu kalibrierten Gerät (SMPS3 (Model 3080/3010)) stellte sich heraus, dass die Diskrepanz zwischen diesem Gerät und SMPS1 in der Gesamtpartikelanzahl deutlich höher war und der mediane Anzahldurchmesser sogar in die andere Richtung abwich als zum SMPS3 (Abb. 17b).

Diese Resultate zeigen, dass die Anforderungen bzgl. Kalibrierbarkeit und Reproduzierbarkeit (siehe Tabelle 1 in Kap. 3.1) nicht erfüllt werden.

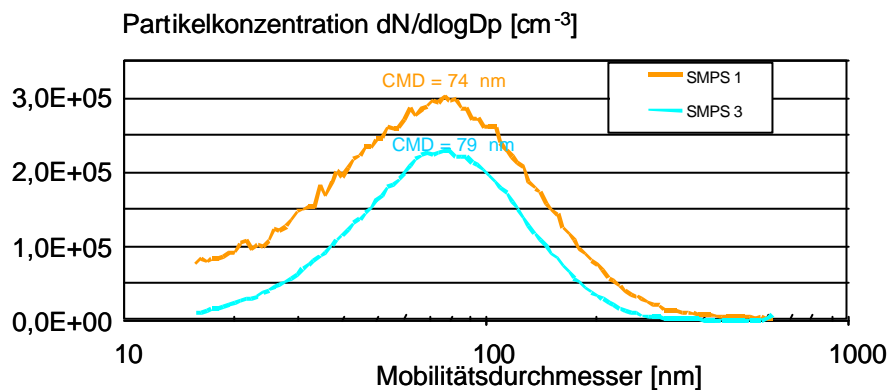
Zusammenfassend zeigt sich: Die derzeit eingesetzte Partikelanzahlmesstechnik mit Geräten, wie z.B. SMPS und ELPI, ist nur zur Gewinnung von qualitativen Aussagen zu Partikelanzahl und Größenverteilung geeignet, jedoch von der Möglichkeit der quantitativen, also absoluten Messung dieser Eigenschaften, weit entfernt. Darüber hinaus muß man feststellen, daß durch geeignete Wahl der Testbedingungen die Partikelanzahl praktisch beliebig manipuliert werden kann (s.a. Kap. 3.3.2).



| | Anzahl-K. [#cm ³] | | | Peak-Höhe [#cm ³] | | |
|---------------|-------------------------------|-----------------|-------------|-------------------------------|-----------------|-------------|
| | SMPS 1 | SMPS 2 | Verh. 1 : 2 | SMPS 1 | SMPS 2 | Verh. 1 : 2 |
| Scan 1 | 3.30E+06 | 2.77E+06 | 1,19 | 4.92E+06 | 4.87E+06 | 1,01 |
| Scan 2 | 3.13E+06 | 2.59E+06 | 1,21 | 4.48E+06 | 4.69E+06 | 0,96 |
| Scan 3 | 3.06E+06 | 2.44E+06 | 1,25 | 4.60E+06 | 4.23E+06 | 1,09 |
| Mittel | 3,16E+06 | 2,60E+06 | 1,22 | 4,67E+06 | 4,60E+06 | 1,02 |

Abb. 17a: Vergleich der SMPS-Meßgeräte 1 und 2

Fig. 17a: Comparison of SMPS measurement instruments 1 and 2



| | Anzahl-K. [#cm ³] | | | Peak-Höhe [#cm ³] | | |
|---------------|-------------------------------|------------------|-------------|-------------------------------|------------------|-------------|
| | SMPS 1 | SMPS 3 | Verh. 1 : 3 | SMPS 1 | SMPS 3 | Verh. 1 : 3 |
| Scan 1 | 2,099E+05 | 1,394E+05 | 1,51 | 3,108E+05 | 2,405E+05 | 1,29 |
| Scan 2 | 2,166E+05 | 1,326E+05 | 1,63 | 3,083E+05 | 2,317E+05 | 1,33 |
| Scan 3 | 2,181E+05 | 1,293E+05 | 1,69 | 3,157E+05 | 2,236E+05 | 1,41 |
| Scan 4 | 2,165E+05 | 1,288E+05 | 1,68 | 3,060E+05 | 2,239E+05 | 1,37 |
| Mittel | 2,153E+05 | 1,325E+05 | 1,62 | 3,102E+05 | 2,299E+05 | 1,35 |

Abb. 17b: Vergleich der SMPS-Meßgeräte 1 und 3

Fig. 17b: Comparison of SMPS measurement instruments 1 and 3

3.4. Bewertung der Meßverfahren

Bereits heute wird eine große Anzahl von Partikelmessinstrumenten in unterschiedlichsten Entwicklungsstadien angeboten. Um die öffentliche Diskussion besser bewerten und verfolgen zu können, wurde eine Matrix mit einer technischen Beschreibung aller uns bekannten Messinstrumente erstellt. Durch Vergleich mit den Anforderungen (s. Kap. 3.1) ließ sich eine Auswahl der Messgeräte mit dem höchsten Potential für den Einsatz in der Zulassung treffen.

Die Probenahme der Partikel spielt - wie oben gezeigt - eine wesentliche Rolle. Die Bedingungen müssen für alle Messverfahren festgelegt werden. Die folgende Bewertung der Messinstrumente wurde ohne Einbeziehung der Probenahmen durchgeführt.

Die Anfangsliste der Messinstrumente beinhaltete die technischen Angaben von 22 Instrumenten (Gravimetrie, Horiba I, FID Horiba II, TEOM, β -Staubmeter, Berner Impaktor, L²SA, Streulicht, photoakustischer Aerosolsensor, Opazimetrie, Aethalometer, DC Sensor, photoelektrischer Aerosolsensor, elektrische Diffusionsbatterie, ELPI, SMPS, Kondensationskernzähler, Photometrie, Elektrometer mit Vorimpaktor, Cambustion, QCM, MasMo). Daten wurden für folgende Kategorien zusammengestellt: Gemessene Partikeleigenschaft, abzuleitende Meßgröße, Messbereich, Auflösung der gemessenen Größe, Zeitauflösung, Wiederholbarkeit, Reproduzierbarkeit, Veränderung der Partikel vor der Messung (Konditionierung), weitere Untersuchungsmöglichkeit der Partikel nach der Messung, Verfahren der Probenahme und Verdünnung, Grad der Verbreitung und Zusammensetzung.

Die technischen Informationen waren leider nicht für alle Instrumente vollständig verfügbar. Instrumente, die sich noch im Forschungsstadium befinden, wurden nicht in die weitere Analyse einbezogen. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Analyse dargestellt

| Instrument | Bestimmungsgrenze | Wiederholbarkeit | Reproduzierbarkeit | Zeitauflösung | Kalibrierung vor Ort überprüfbar? |
|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|---------------|-----------------------------------|
| QCM | Ja | Ja | Ja | Ja | Schwierig |
| L ² SA | Ja aber nur EC | Nicht bekannt | Nicht bekannt | Ja | Ja, indirekt |
| MassMo | Ja | Ja | Nicht bekannt | Ja | Ja, indirekt |
| Gravimetrie | Ja | Ja | Ja | Ja | Ja |

Tabelle 3: Ergebnis für Massemessungen

Table 3: Results for mass measurement

| Instrument | Bestimmungsgrenze | Wiederholbarkeit | Reproduzierbarkeit | Zeitauflösung | Kalibrierung vor Ort überprüfbar? |
|----------------|-------------------|------------------|--------------------|---------------|-----------------------------------|
| CPC | Ja | Ja | Nicht bekannt | Ja | Nein |
| ELPI | Nein | Ja | Nein | Ja | Nein |
| SMPS | Ja | Ja | Nein | Nein | Nein |
| MassMo | Ja | Ja | Nicht bekannt | Ja | Nein |
| FAS Combustion | Nein | Ja | Ja | Ja | Nicht bekannt |
| Streulicht | Nein | Ja | Nicht bekannt | Ja | Ja |

Tabelle 4: Ergebnis für Anzahlmessungen

Table 4: Results for particulate number measurement

| Instrument | Bestimmungsgrenze | Wiederholbarkeit | Reproduzierbarkeit | Zeitauflösung | Kalibrierung vor Ort überprüfbar? |
|------------|-------------------|------------------|--------------------|---------------|-----------------------------------|
| DC Sensor | Ja | Nicht bekannt | Nicht bekannt | Nein | Nein |

Tabelle 5: Ergebnis für Oberflächenmessungen

Table 5: Results for particulate surface area measurement

Von den ausgewählten Instrumenten für die Messung der Masse ist nur die Gravimetrie direkt kalibrierbar. Streulicht-, MassMo-, Li²SA- (EC) und QCM-Verfahren sind indirekt über die Gravimetrie oder Coulometrie kalibrierbar.

Eine Kalibrierung zur Messung der Partikelanzahl ist heute nicht möglich, da ein Normaerosol nicht reproduzierbar und robust herstellbar ist, ohne wiederum auf die vorhandene Partikelmeßtechnik zur Verifikation zurückgreifen zu müssen. Die zur Zeit verwendeten Verfahren benutzen Sprays aus Salz- oder Latexlösungen, die für die Messung der sehr komplexen Rußpartikel nicht repräsentativ sind. Eine Partikelerzeugung durch Präzisionsbrenner oder elektrische Entladungsstrecken sind gegenwärtig nicht robust genug, um als „Eichnormal“ dienen zu können.

Die Analyse zeigt, dass nur die Gravimetrie die anfangs formulierten Anforderungen (s. Kap. 3.1) vollständig erfüllt. Potential zur Erfüllung der Vorgaben der Tabelle 1 haben außerdem die auf der massebezogenen Verfahren, wie z.B. die Streulicht-, MassMo-, Li²SA- (EC) und QCM-Methoden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Da der Diesel der effektivste Antrieb ist, liefert er einen erheblichen Beitrag zur Erfüllung der Verbrauchszusage des VDA und der CO₂-Zusage von ACEA. Trotz der bisher enormen Reduktionen der Abgasemissionen bei den Dieselmotoren wird von Teilen der Politik eine weitergehende Minderung besonders bei NO_x und den Partikeln gefordert. Dabei bezieht man sich auf angeblich belastbare medizinische Experimente.

Toxikologische Untersuchungen zeigen, daß Tierexperimente nicht auf den Menschen übertragbar sind. Die Ergebnisse der epidemiologischen Untersuchungen sind nicht eindeutig genug, um sichere Aussagen geben zu können. Gesundheitliche Befürchtungen sind mehr durch das Argument der Vorsorge denn durch eindeutige wissenschaftliche Resultate begründet.

Über Veränderungen der Partikel in der Atmosphäre ist bis heute wenig bekannt. Deshalb wissen wir nicht exakt, von welcher Struktur und Zusammensetzung diejenigen Partikel sind, die in die tiefen Bereiche der Lunge gelangen können und welcher der für eine mögliche Gesundheitsgefährdung wichtige Parameter ist. Somit ist der - vorausgesetzt es gibt ihn - Wirkungsparameter nicht klar belegt und damit stellt sich immer noch die Frage: **Was soll gemessen werden?**

Die während der Verbrennung entstehenden Partikel werden in molekularen Prozessen in der Gasphase gebildet. Unterschiedliche Motorentchnologien haben daher keinen Einfluß auf die Größenverteilung der Partikel, denn das Gas hat keine Kenntnis darüber, wie groß der ursprüngliche Kraftstofftropfen vor der Verdampfung war. Teilweise gebildete Nanopartikel sind im wesentlichen aus der Gasphase kondensierte Tröpfchen und hängen stark von den Meßbedingungen ab.

Gegenwärtig werden Partikel bei der Fahrzeugzulassung mit der Gravimetrie bestimmt. Obwohl die Gravimetrie allen Anforderungen der heutigen Messtechnik genügt und weitere Potentiale bietet, werden neue Meßmethoden von der Politik gefordert. Andere Partikeleigenschaften wie Anzahl, Größe oder Oberfläche sollen zusätzlich zur Masse gemessen werden. Eigene Untersuchungen bei Volkswagen zeigen, dass die Gravimetrie Fahrzeuge mit Partikelemissionen deutlich unter 0,01g/km sehr zuverlässig messen kann. Eine Messreihe mit einigen der neuen, alternativen Messinstrumente ergab weder reproduzierbare noch kalibrierbare Resultate.

Neben der heute verwendeten Gravimetrie wurden 21 alternative Messverfahren, die in der Lage sein sollen, Masse, Anzahl oder Oberfläche der Partikel messen zu können, analysiert und bewertet. Dabei zeigte sich, daß für die Messung der Masse nur die Gravimetrie direkt kalibrierbar ist. MassMo-, Li²SA-(EC), Streulicht- und QCM-Verfahren sind indirekt über die Gravimetrie oder Coulometrie kalibrierbar. Eine Kalibrierung zur Messung der Partikelanzahl ist zur Zeit nicht möglich. Weiterhin bestehen Zweifel bezüglich der Reproduzierbarkeit, die für Zulassungsmessungen von entscheidender Bedeutung ist. Hier ist für die meisten Geräte noch der Nachweis einer hinreichenden Übereinstimmung mit den Anforderungen zu führen.

Damit hat der derzeitige Stand der neuen Messtechnik nur den Status der Gewinnung von qualitativen Aussagen zu Partikelanzahl und Größenverteilung erreicht, ist jedoch von der Möglichkeit der quantitativen absoluten Messung dieser Eigenschaften weit entfernt. Durch geeignete Wahl der Testbedingungen kann die Partikelanzahl praktisch beliebig manipuliert werden. Grundsätzlich sollte eine zukünftige Methode aber die Qualitätsanforderungen des derzeitigen Verfahrens zur Bewertung der Partikelemission erfüllen können. Deshalb liegt in der Weiterentwicklung der Gravimetrie das höchste Potential.

So ist die Notwendigkeit einer Partikelanzahlmessung derzeit nicht nachvollziehbar, da eine Korrelation zur Masse gefunden wurde und die neuen Verfahren nicht absolut adjustierbar sind. Sie würden nur zu einem unnötigem Aufwand in der Entwicklung und bei der Zertifizierung führen.

5. Danksagung

Die Autoren bedanken sich an dieser Stelle recht herzlich bei den Herren Dr. von Borstel, Dippel, Dr. Lörch, Dr. Schriever, Dr. Spallek, Stendel, Wessels und Dr. Wiebrecht für ihre Beiträge zur Bewertung der Partikelmesstechnik.

6. Literaturverzeichnis

- [1] K.-P. Schindler, K.-H. Neumann, H.-J. Bartsch, C. Nagel
Wie erfüllen wir die VDA-Verbrauchszusage?
VDA Technischer Kongreß, 26./27.03.2001, Bad Homburg v. d. Höhe, S. 181-187
- [2] *Airborne Particles and Health: HEI Epidemiologic Evidence*
HEI Perspectives, Cambridge MA, USA, June 2001
- [3] F. Pischinger, H. Schulte, J. Jansen
Grundlagen und Entwicklungslinien der dieselmotorischen Brennverfahren
VDI Berichte Nr. 714, 1988, S. 61-93
- [4] H. Bockhorn, K.-P. Schindler
Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung
Der Arbeitsprozeß des Verbrennungsmotors, Graz, 3./4.10.1991
- [5] D.B. Kittelson
Engines and Nanoparticles: A Review
J.Aerosol Sci., Vol. 29, No. 5/6 (1998), S. 575-588

- [6] M. Spallek
Stellenwert der Tierversuche zu Dieselmotoremissionen aus arbeits- und umweltmedizinischer Sicht
ErgoMed 4 (1997), 102-104
- [7] M. Spallek
The effects of exhaust emissions on human beings – A never ending story?
VDA Technischer Kongreß, 20./21.09.1999, Frankfurt, S. 201-209
- [8] K.J. Nikula, V. Vallyathan, F.H.Y. Green, F.F. Hahn
Influence of exposure concentration or dose on the distribution of particulate material in rat and human lungs
Env. Health Perspectives, 109 (2001), 311
- [9] O. Bechmann
Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren
Dissertation Universität Hannover, 2000
- [10] K. Siegmann, H. C. Siegmann
Die Entstehung von Kohlenstoff - Partikeln bei der Verbrennung organischer Kraftstoffe
HdT Tagungsband Nr. H030-05-046-0, Essen, 2000
- [11] *ACEA Programme on the emissions of fine particles from passenger cars*
ACEA Report, Brüssel, Belgien 1999
- [12] S. Carli, U. Matter et al.
Influence of Sampling Conditions, Engine Load and Fuel Quality on Measurement of Ultrafine Particles from a Modern Diesel Vehicle
ETH Conference on Nanoparticle Measurement, Zürich 6-8.08.2001
- [13] S. P. Bell et al.
Experimental Assessment of Particulate Measurement Instrumentation
AEAT-Report 4978 (1999)
- [14] L. Ryan
Bedarfsgerechte Partikelcharakterisierung aus Sicht eines Automobilherstellers
HdT Tagungsband Nr. H030-01-019-1, Essen, 2001