

Chimia 48 (1994) 232-239  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009-4293

# Partikelcharakterisierung in Verbrennungsabgasen

Urs Eggenberger<sup>a)</sup>\*, Anna-Maria Forss<sup>a)</sup>, Christian Bach<sup>a)</sup>, Heinz Burtscher<sup>b)</sup> und Andreas Paul<sup>a)</sup>

**Abstract.** Based on our current knowledge, particulate matter in Diesel-engine exhaust gases should be classified as toxic. The current regulations define limits only for the total mass emission of particulate matter given in g/km or per energy unit. Other properties such as particle size or chemical composition are not yet considered.

The EMPA has been concerned with the detailed analysis of particulate emission since 1992. For this investigation, samples of Diesel exhaust gases and heating-system flue gases are being used. The Diesel engine is operating under various conditions whereas two different oil-burner types are being used in the heating system. The burners are designated 'yellow-flame' and 'blue-flame'.

The size distribution of the particles, their morphology, and chemical composition are determined. The initial results show that the particle properties depend on the combustion processes and operating conditions. This investigation is being continued.

(Trübungskoeffizient) reglementiert. Zur Beurteilung der Toxizität der Partikel ist eine detailliertere Partikelcharakterisierung notwendig. So kann, nach einer neueren Studie des BUWAL [7], die Krebsgefährdung durch Partikelemissionen in drei Hauptbeiträge unterteilt werden: den Benzolgehalt (10%), den Gehalt an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen PAH (15%) und den Russ als Festkörper (70%). Es wird somit neben der chemischen auch eine physikalische Charakterisierung der Partikel benötigt. Die chemische Charakterisierung durch Auftrennung und Gruppierung der Inhaltsstoffe (Extraktion, thermogravimetrische Analyse, Thermodesorption/GC), gibt Auskunft über das chemotoxische Potential. Die physikalische Charakterisierung liefert durch Messung der Grössenverteilung und der Morphologie (Differential Mobility Analyser, Rasterelektronenmikroskopie) Informationen über die mengenmässige Belastung der Lunge [8], das Volumen und die aktive Oberfläche der Russpartikel [9].

## 1. Einleitung

Aktuelle lufthygienische Untersuchungen zur Toxizität von Luftverunreinigungen messen den Partikelmissionen vermehrte Bedeutung zu. Russpartikel entstehen z.B. durch unvollständige Verbrennung fossiler Treibstoffe, insbesondere deren aromatischen Komponenten und Thermolyseprodukten [1][2]. Dabei spielen die Art der Gemischbildung, die Temperatur, der Druck und andere dynamische Parameter der Verbrennung eine wesentliche Rolle [3][4]. Russpartikel bestehen aus einem graphitähnlichen Festkörper [5][6] und angelagerten organischen und anorganischen Komponenten. Sie führen zur Trübung der Luft (Sichtbehinderung) und haben toxische Wirkungen (Reizung, Kanzerogenität) auf Schleimhäute und Lunge bei Mensch und Tier.

Bis heute sind Partikelemissionen in der Schweiz lediglich über die Masse (mg/km oder mg/kWh) oder die Schwärzung eines Filters (Russzahl) bzw. die Sichttrü-

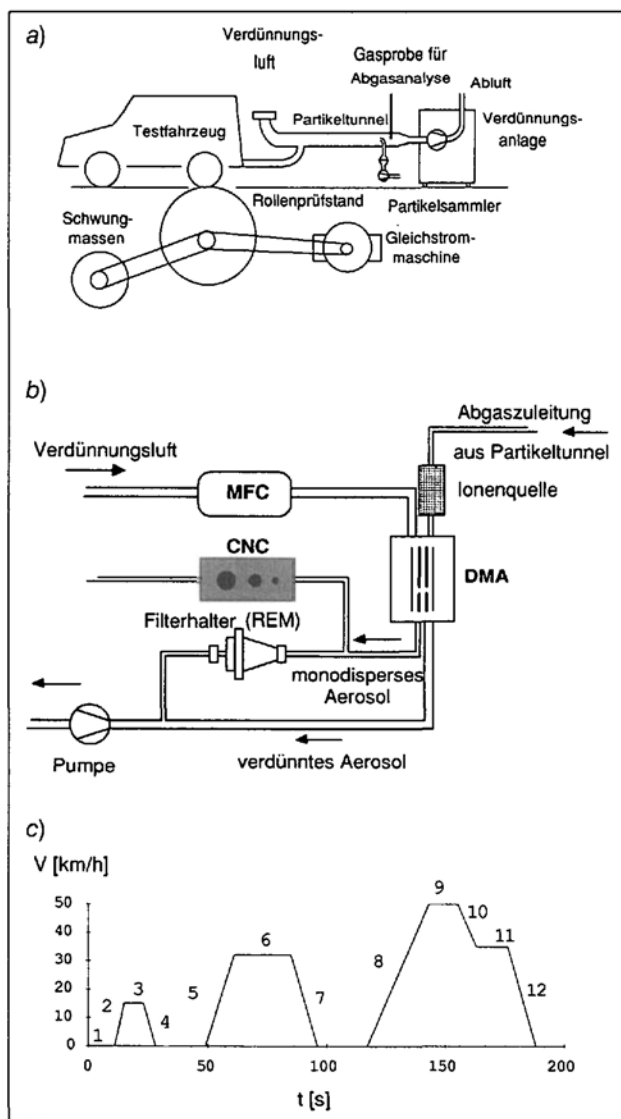


Fig. 1. a) Rollenprüfstand mit Fahrzeug und Entnahme der Abgasprobe; b) Bestimmung der Grössenverteilung der Partikel und Probenahme für mikroskopische Untersuchungen (MFC = Mass Flow Controller, CNC = Condensation Nuclei Counter, DMA = Difference Mobility Analyser); c) Abgas-Fahrzyklus nach ECE-R15, die Zahlen von 1-12 bezeichnen die Unterteilung in Betriebspunkte. 1 Leerlauf, 2, 5 und 8 sind positive Beschleunigungen, 3, 6, 9 und 11 sind Konstantfahrten, 4, 7, 10 und 12 negative Beschleunigungen.

\*Korrespondenz: Dr. U. Eggenberger

<sup>a)</sup> EMPA Dübendorf  
 Abt. Verbrennungsmotoren/Feuerungen  
 Überlandstrasse 129  
 CH-8600 Dübendorf

<sup>b)</sup> Laboratorium für Festkörperphysik  
 ETH-Hönggerberg  
 CH-8093 Zürich

Dieselmotoren sind zur Zeit in der Schweiz die bedeutendsten Emittenten von Russpartikeln, Ölfeuerungen folgen erst an zweiter Stelle. Die Abteilung Verbrennungsmotoren/Feuerungen der EMPA Dübendorf, offizielle Prüfstelle für Abgasmessungen in beiden Bereichen, befasst sich seit 1992 auch mit grundsätzlichen Fragen der Partikelemissionen [10]. Durch die Schaffung einer speziellen Gruppe 'Chemische Analytik' wurde dieses Engagement inzwischen verstärkt. Die vorliegende Arbeit zeigt erste Ergebnisse, die sich zunächst auf die Auswahl und die Erprobung geeigneter analytischer Methoden konzentrieren. Als nächster Schritt sind umfangreiche Messreihen geplant, deren Resultate sowohl für die Motorenentwickler als auch für die Toxikologen und die Gesetzgeber von Interesse sein werden.

2. Verwendete Methoden

2.1. Bestimmung der Grössenverteilung der Partikel mit dem Difference Mobility Analyser (DMA)

2.1.1. Das Messprinzip des DMA

Eine radioaktive Quelle ionisiert das Trägergas. Diese Gasionen lagern sich durch Diffusion an die Partikel an und laden diese auf. Der Differential Mobility Analyser (DMA) selektioniert diese geladenen Partikel nach ihrer elektrischen Mobilität [11][12]. Die elektrische Mobilität eines Partikels im DMA ist im wesentlichen gegeben durch seine Ladung und den Stokeschen Durchmesser [13], der auch die Diffusionskonstante bestimmt. Für kleine Teilchen bestimmen wiederum die Diffusionseigenschaften deren Verhalten beim Eindringen in die Lunge [8]. Somit ist der Mobilitätsdurchmesser ein geeigneter Parameter zur Bestimmung der Eindringtiefe von Partikeln in die Lunge.

Die Konzentration der selektionierten Partikel kann mit einem Kondensationskernzähler (CNC = Condensation Nuclei Counter) gemessen werden (Bereich  $< 10^6$  Partikel/cm<sup>3</sup>), indem der monodisperse Aerosolstrom am Ausgang des DMA in ein solches Gerät geführt wird (vgl. Fig. 1b). Der DMA liefert 64 diskrete Messpunkte – d.h. selektierte Mobilitätsdurchmesser - pro Dekade (10–100 nm, 100–1000 nm). Der Messbereich wird durch die Durchflussmengen und die Analysatorgeometrie bestimmt. Die verwendeten Durchflussmengen von 20 l/min bzw. 10 l/min ergeben die Messbereiche 5–191 nm und 7–305 nm. Der DMA wird als Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

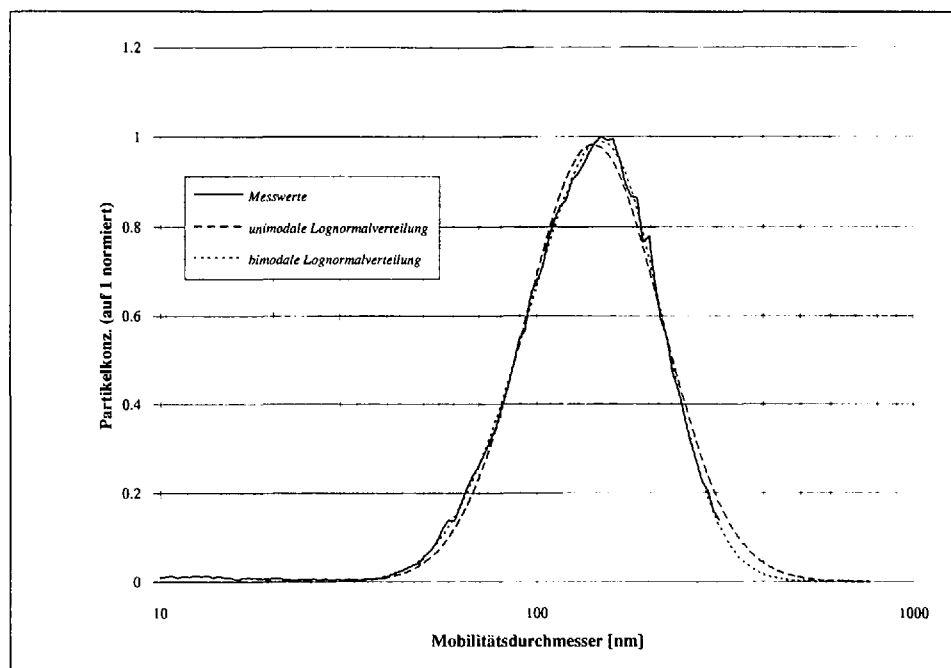


Fig. 2. DMA-Spektren der Stufe 5 des Fahrzyklus (positive Beschleunigung). Die ausgezogene Linie verbindet die Messpunkte, die gestrichelte Linie zeigt den besten Fit einer unimodalen Lognormalverteilung, die punktierte Linie den besten Fit einer bimodalen Lognormalverteilung. Der häufigste Mobilitätsdurchmesser betrug 148 nm, die zugehörige Partikelkonzentrationen ca.  $10^4$  Partikel/cm<sup>3</sup> und die geometrische Standardabweichung der unimodalen Lognormalverteilung 0.18.

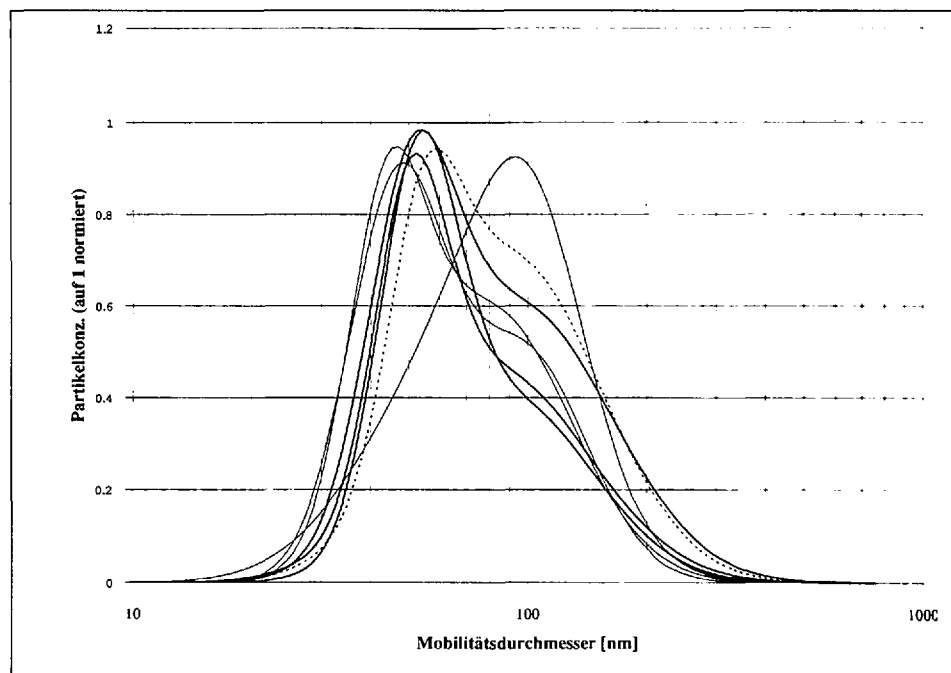


Fig. 3. Überlagerung von sieben DMA-Spektren der Stufe 1 des Zyklus (Leerlauf). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur der beste Fit einer bimodalen Lognormalverteilung dargestellt, die Linientypen sind ohne Bedeutung. Der eine Mode weist den häufigsten Mobilitätsdurchmesser bei ca. 50 nm auf und die geometrische Standardabweichung beträgt ca. 0.1, der andere Mode weist den häufigsten Mobilitätsdurchmesser bei ca. 95 nm auf und die geometrische Standardabweichung beträgt ca. 0.2.

betrieben, was kurze Messzeiten ermöglicht [14].

2.1.2. Auswertung der Grössenverteilungen

Die Darstellung einer Grössenverteilung erfolgt üblicherweise wie in Fig. 2 dargestellt. Sehr häufig können solche Verteilungen als ein – oder mehrmodale

logarithmische Normalverteilungen (Lognormalverteilungen) beschrieben werden [15][9]. Unsere Messwerte (ca. 100 Messkurven) lassen sich in allen Fällen mit einer bimodalen Lognormalverteilung sehr gut beschreiben. Mit Ausnahme des Leerlaufes (Fig. 3) ist aber bereits die unimodale Lognormalverteilung ein befriedigendes Modell, wobei allerdings kleine Kon-

zentrationen wesentlich schlechter modelliert werden. Aus praktischen Gründen wird im folgenden das bimodale Modell zur Beschreibung und Klassifizierung der Kurven verwendet.

## 2.2. Grössenaufgelöste Messungen mit dem photoelektrischen Aerosolsensor (PAS)

Der photoelektrische Aerosolsensor (PAS) wird zur Messung der partikelgebundenen PAH-Fraktion (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) eingesetzt. Sein Messprinzip beruht auf der photoelektrischen Ionisation der Partikel durch die Bestrahlung mit UV Licht [16]. Am Ausgang des DMA wird bei einigen Betriebspunkten ein solcher Sensor parallel zum CNC betrieben. Dies erlaubt eine grössenabhängige Bestimmung der PAH-Belegung der Partikel.

## 2.3. Beschreibung der Partikelform durch REM-Aufnahmen

Das Rasterelektronenmikroskop (REM, auch SEM = Scanning Electron Microscopy) JSM 6300F der Firma Joel ist mit seiner Auflösung von wenigen nm (ca. 3 nm bei 20 kV) und einer methodenbedingten grossen Flexibilität in der Wahl des Probenträgers und der Probenart ein ideales Instrument zur Abbildung von Russteilchen. Die Partikel werden auf einem Filter oder Impaktor gesammelt, nach einer kurzen thermischen Behandlung zur Entfernung leichtflüchtiger Komponenten, mit einem dünnen Metallfilm (Chrom, einige nm) bedampft. Ohne weitere Modifikationen können sie nun im REM untersucht werden. Da die kleinsten Objekte (sphärische Primärpartikel) i. allg. grösser als 20 nm sind, ist deren Erfassung mit dem REM gut und die Bestimmung der Substruktur der Agglomerate bietet keine Probleme. Da die Schichtdicke der Metallbedampfung zwar kontrolliert, ihre effektive Stärke aber bis jetzt noch nicht zufriedenstellend gemessen werden kann, ist die Bestimmung der Partikeldimensionen mit einer Unsicherheit von 5–15 nm behaftet.

## 2.4. Bestimmung der Partikelzusammensetzung

Es ist üblich, Partikel in organisch lösliche Bestandteile (SOF = soluble organic fraction) und organisch unlösliche Bestandteile (INSOF = insoluble organic fraction) zu unterteilen [10]. Der SOF-Anteil wird in einer weiteren Analyse in Schmierölanteile und Treibstoffanteile, der INSOF-Anteil wird in wasserlösliche und unlösliche Bestandteile gegliedert [18] [19]. Aus dem wasserlöslichen Anteil wird

schliesslich der Sulfat- und, in Sonderfällen, der Nitratgehalt bestimmt. Die unlöslichen Bestandteile werden als Russkern (BC = black carbon) bezeichnet. Weitere Anteile unlöslicher Stoffe wie Metallabrieb, Fasern etc. werden darin nicht mehr unterschieden, da sie mengenmässig unbedeutend sind.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen betragen die Filterbelegungen 0.8–5.4 mg. Die belegten Filter werden vor der ersten Wägung in einem Klimaraum ca. 24 h lang konditioniert [20]. Der SOF-Gehalt wird, nach einer Soxhlet-Extraktion der Filter während 3 h mit je 50 ml Methylenchlorid, gravimetrisch bestimmt. Der wasserlösliche Anteil wird, nach einer zweiten Soxhlet-Extraktion der Filter während 5 h mit je 50 ml 2-Propanol/H<sub>2</sub>O 3:2, ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Der BC-Gehalt ist der Rest der Filterbelegung. Der Sulfat- und Nitratgehalt werden durch Ionenchromatographie des Isopropanol/H<sub>2</sub>O-Extraktes bestimmt. Die Nachweisgrenzen für Sulfat liegen bei 3 µg/Filter, für Nitrat bei 2 µg/Filter. Die Blindwerte betragen für die SOF-Extraktion 30 µg/Filter ± 10 µg, für die Isopropanol/H<sub>2</sub>O-Extraktion 70 µg/Filter ± 20 µg. Die Blindwerte für die Sulfat und Nitratbestimmung liegen bei 2–8 µg/Filter. Die Wägungen sind mit einem Fehler von ± 10 µg/Filter behaftet.

Unter der einfachen Annahme, dass die SOF aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen bestehen, die zum Teil vom Schmieröl und zum Teil vom Dieseltreibstoff stammen, lassen sich die entsprechenden Massenanteile mit einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) gewinnen. Dabei vergleicht man die temperaturabhängige Massenabnahme (Verdampfungsverluste) von Dieseleruss mit derjenigen von Schmieröl bzw. Dieseltreibstoff. Die quantitative Auswertung der Methode ist vor allem durch die Empfindlichkeit der Thermowaage limitiert, da die organisch löslichen Anteile (SOF) zum Teil in geringen Mengen vorliegen (weniger als 0.1 mg). Die erreichbare Genauigkeit der Schätzung des Verhältnisses Schmierölanteile/Treibstoffanteile ist aber für die meisten Anwendungen genügend.

## 3. Probenahme

### 3.1. Messungen am Rollenprüfstand

#### 3.1.1. Prüfstand und Messgeräte

Zur Erzeugung der Partikelproben wurde ein Dieselfahrzeug auf einem Abgasrollenprüfstand der Firma Schenck AG, Darmstadt betrieben (Fig. 1a). Bei diesem

Prüfstand wird die Fahrzeugmasse mit Schwungmassen und der Fahrwiderstand des Fahrzeuges mit einer Gleichstrommaschine nachgebildet. Die Rohabgase des Fahrzeuges werden in einem Partikel-tunnel mit Raumluft auf ein konstantes Gesamtvolumen von 15 Nm<sup>3</sup>/min verdünnt (Prinzip des Constant Volume Sampling = CVS). Der Verdünnungsfaktor ist somit abhängig vom Betriebspunkt und liegt im Bereich 2.5–15.

Ein Teilvolumenstrom von ca. 0.2%, total 470–600 l, dieser verdünnten Abgase wurde bei 30° ± 1° durch vorkonditionierte, Teflon-beschichtete Borosilikat-Glasfaserfilter des Typs Pallflex T60A20 gezogen. Damit wurde zunächst die übliche Partikel-Massenemission bestimmt [20] und anschliessend die Analyse der Partikelzusammensetzung, wie in 2.4 beschrieben, durchgeführt. Ein weiterer Teilvolumenstrom von ca. 0.001% wurde für die Messungen mit dem DMA-Gerät bzw. die REM-Probenahme parallel zum Partikel-filter durch dieselbe Sonde gezogen (vgl. Fig. 1a, 1b). Als Quelle der zusätzlichen Verdünnungsluft für diese Probe wurde gefilterte Druckluft verwendet. Bei der REM-Partikelprobenahme wurde ein Probegasfluss von 2 l/min, bei Grössenverteilungs- und PAS-Messungen von 1 l/min eingestellt. Für die REM-Aufnahmen wurden hochplane Polycarbonatfilter der Firma Nucleopore mit 100 nm Porengrösse verwendet und während 10–15 min mit Partikeln belegt. Für Aufnahmen von Grössenverteilungen mit der SMPS-Technik betrug die Aufnahmezeit 180 s pro Spektrum. Die Abgasemissionen (CO, CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>) wurden reglementskonform [20] mit einer Analysenanlage MEXA-8420H der Firma Horiba bestimmt.

#### 3.1.2. Prüfzustände und Prüffahrzeug

Da die Messanordnung eine stationäre Betriebsweise des Testfahrzeuges verlangte, aus Gründen der Vergleichbarkeit jedoch Betriebspunkte eines reglementierten Zyklus gemessen werden sollten, wurde der ECE-R15 Zyklus in 12 unterschiedliche Betriebspunkte gegliedert (Fig. 1c). Dabei wurden die transienten Teile des Zyklus in stationären Punkten nachgebildet. Zusätzlich zu diesen Punkten wurde auch bei den Geschwindigkeiten 80 km/h und 120 km/h gemessen.

Als Fahrzeug wurde ein Geländewagen des Jahrgang 1992 gewählt, da Fahrzeuge dieser Kategorie in der Schweiz häufig mit Dieselmotoren ausgerüstet sind. Das Fahrzeug wies folgende Spezifikationen auf:

Motor: 6-Zylinder-Dieselmotor mit Vorkammereinspritzung

zung und Turboaufladung ohne Ladeluftkühlung  
 Motorleistung: 85 kW bei 4 400 U/min  
 Hubraum: 2 826 cm<sup>3</sup>  
 Prüfgewicht: 1 590 kg

**3.2. Probenahme bei Ölfuerungen**

Ziel dieser Messungen war der Vergleich der Morphologie (REM-Aufnahmen) von Russpartikeln aus unterschiedlichen Verbrennungsprozessen. Auf einem Brennerprüfstand (CEN-Prüftrommel) wurden zwei Brenner grundsätzlich verschiedener Gemischbildung eingesetzt, ein Blaubrenner (weitgehende Vergasung des Treibstoffes vor der Verbrennung) und ein Gelbbrenner (lediglich feine Versprühung des Treibstoffes). In beiden Fällen wurden gekühlte, unverdünnte Brennerabgase durch Polycarbonatfilter gezogen. Es wurden jeweils Proben beim Anfahren und beim stationären Betrieb der Brenner entnommen. Die Prüftrommel wurde beim Blaubrenner auf Direktzugbetrieb, beim Gelbbrenner auf Umkehrflammenbetrieb eingestellt. Die Temperatur der Abgase im Kamin betrug beim Blaubrenner und Direktzug 250–290°, beim Gelbbrenner und Umkehrflamme 125–165°.

**4. Resultate**

**4.1. DMA-Messungen**

**4.1.1. Reproduzierbarkeit der Resultate**

Die lognormalverteilten DMA-Spektren können in den meisten Fällen hinreichend gut mit den drei Parametern häufigster Mobilitätsdurchmesser, zugehörige Partikelkonzentration und geometrische Standardabweichung des Mobilitätsdurchmessers charakterisiert werden [9]. Für kurze Zeiträume zwischen zwei Messungen (einige sec bis min) sind der häufigste Mobilitätsdurchmesser und die geometrische Standardabweichung gut reproduzierbare Grössen (die Streuung beträgt wenige % des Mittelwertes); die Konzentrationswerte sind jedoch schlecht reproduzierbar, u.a. wegen mangelhafter Regelung der Massenflüsse (die Streuung beträgt bis zu 30% des Mittelwertes). Für die Angabe der Massenemissionen empfiehlt es sich, parallel zur Grössenverteilung eine gravimetrische Messung vorzunehmen, wie sie bei Abgasmessungen zur Typenzulassung von Motorfahrzeugen mit Dieselmotor in der Schweiz üblich ist [20]. Diese Partikelproben können ausserdem zur Analyse der Partikelzusammensetzung weiterverwendet werden. Für lange Zeiträume zwischen zwei Messungen (mehreren h bis Tage) ergeben sich für den häufigsten Mobilitätsdurchmesser und die geometrische Standardabweichungen Streuungen von typischerweise 5–10% vom Mittelwert. Trotz dieser Abweichungen kann man z.B. die typische Leerlauf-Grössenverteilung (Fig. 3) klar als Überlagerung zweier Lognormalverteilungen erkennen, einer schmalen Verteilung mit dem häufigsten Mobilitätsdurchmesser bei

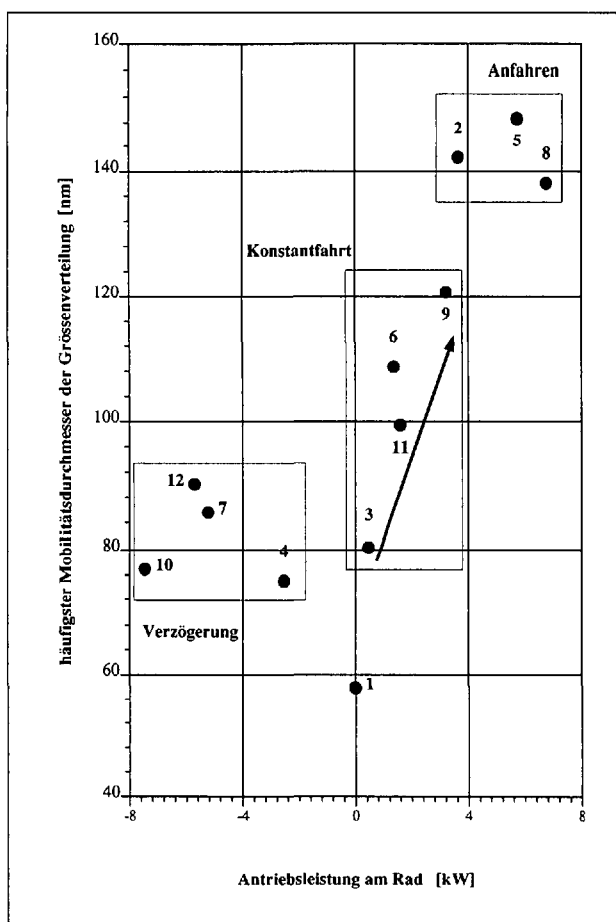


Fig. 4. Mittelwerte der häufigsten Mobilitätsdurchmesser aller Betriebspunkte des ECE-R15 Zyklus' in Funktion der entsprechenden Motorleistung. Die Zahlen von 1–12 bezeichnen die zwölf Betriebspunkte gemäss Darstellung der Fig. 1c. Der Pfeil symbolisiert die Leistungsabhängigkeit der häufigsten Mobilitätsdurchmesser bei Konstantfahrten.

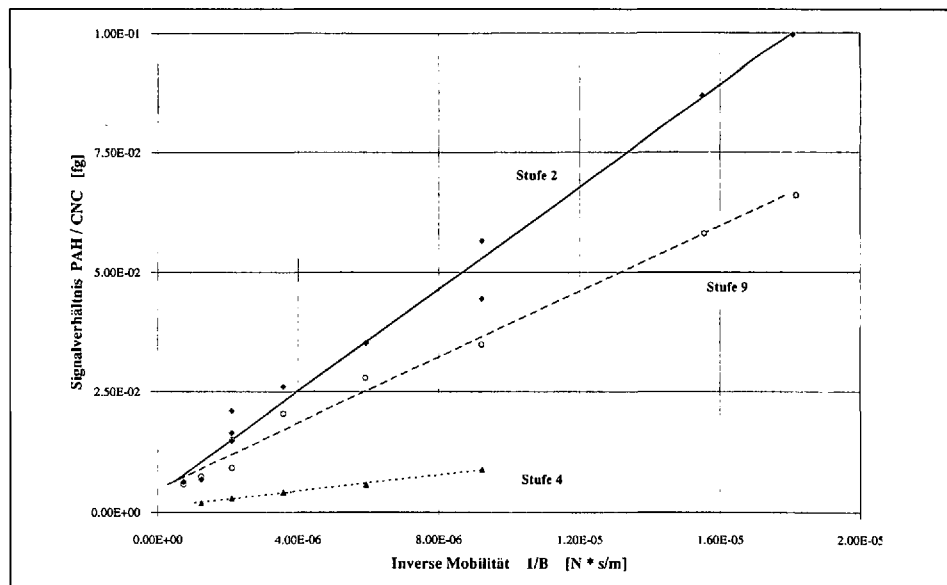


Fig. 5. Korrelation des Verhältnisses PAS-Signal/CNC-Signal mit der inversen Mobilität 1/B. Ausgefüllte Rauten sind Messpunkte der Stufe 2 bei verschiedenen Mobilitätsdurchmessern, die ausgezogene Linie die entsprechende lineare Regressionsgerade (r = 0.993). Leere Kreise sind Messpunkte der Stufe 9, die gestrichelte Linie die Regressionsgerade (r = 0.994). Ausgefüllte Dreiecke sind Messpunkte der Stufe 4, die punktierte Linie die Regressionsgerade (r = 0.997).

50 nm und einer breiten Verteilung mit dem häufigsten Mobilitätsdurchmesser bei 80 nm.

50 nm und einer breiten Verteilung mit dem häufigsten Mobilitätsdurchmesser bei 80 nm.

**4.1.2. Betriebszustände und Partikelgrösse**

Aus Fig. 1c kann man entnehmen, dass neben dem Leerlauf grundsätzlich drei Typen von Motorbelastungen auftreten:

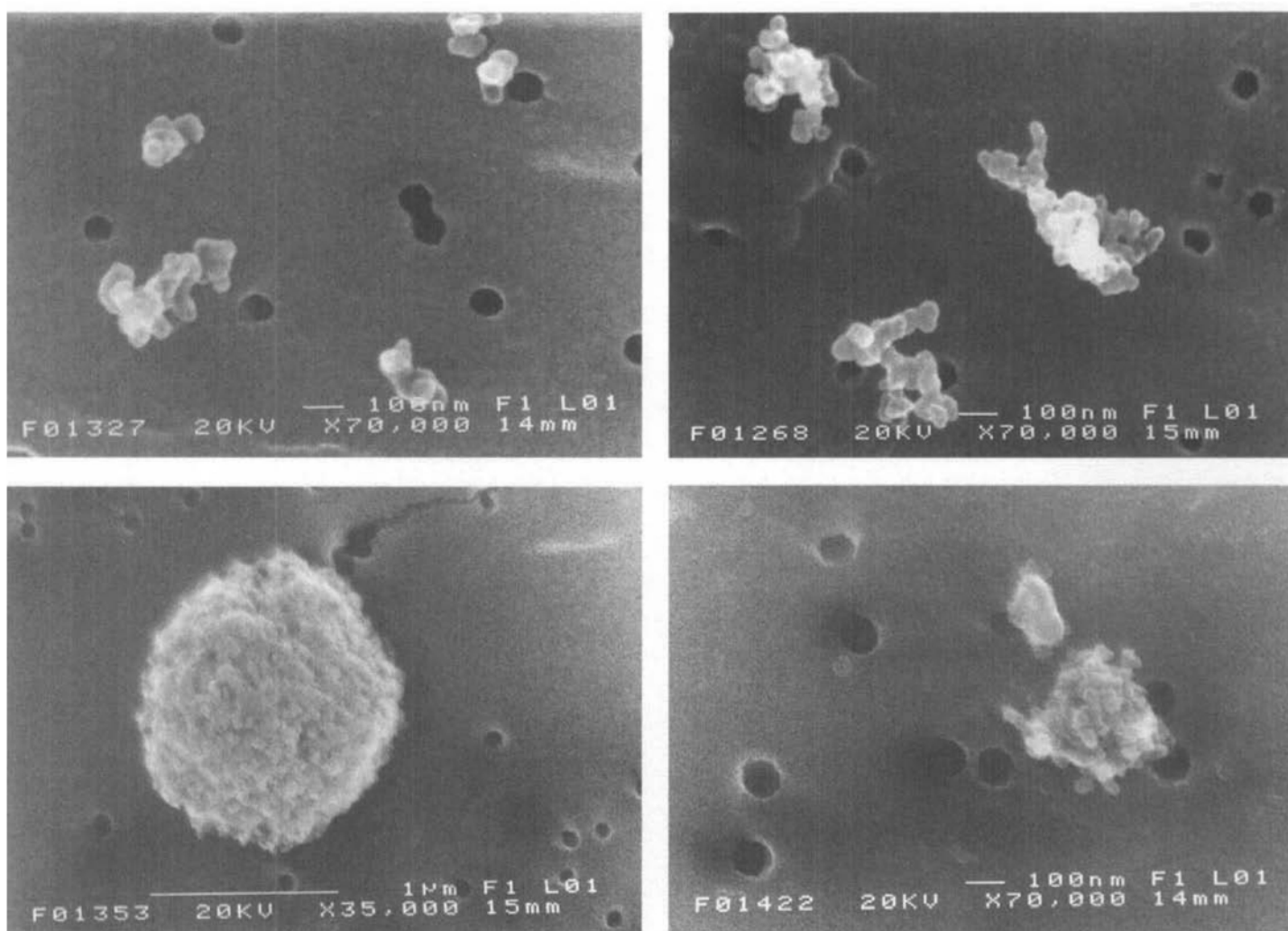


Fig. 6. a) REM-Aufnahme von Dieselpartikeln des Betriebspunktes 2. Die Partikelprobe wurde nach dem DMA aus dem monodispersen Aerosol mit Partikeln eines Mobilitätsdurchmessers von 100 nm entnommen. b) Wie a) aber mit einem Mobilitätsdurchmesser von 200 nm. c) REM-Aufnahme eines Partikels aus unverdünnter, gekühlter Abluft eines Blaubrenners (stationärer Betrieb). Die Oberfläche dieses kugelförmigen Partikels ist aus Primärpartikel von ca. 50 nm Durchmesser aufgebaut. d) Wie c) aber Abluft eines Gelbbrenners.

positive Beschleunigung (Anfahren), Fahrt bei konstanter Geschwindigkeit und negative Beschleunigung (Verzögerung). In den Mittelwerten der häufigsten Mobilitätsdurchmesser findet man diese drei Gruppen wieder (Fig. 4). Beim Anfahren weisen die Lognormalverteilungen grössere häufigste Mobilitätsdurchmesser auf, 137–148 nm für Stufe 2, 5 und 8 und der relevante Bereich der Partikelgröße beträgt 30–500 nm. Bei Konstantfahrten überstreichen die häufigsten Mobilitätsdurchmesser der einzelnen Stufen einen breiten Bereich, 80–122 nm für Stufe 3, 6, 9 und 11 und der relevante Bereich der Partikelgröße beträgt 30–400 nm. Bei Verzögerung weisen die Größenverteilungen kleine häufigste Mobilitätsdurchmesser auf, 76–90 nm für Stufe 4, 7, 10 und 12 und der relevante Bereich der Partikelgröße beträgt 30–200 nm. Für Konstantfahrten ist aus Fig. 4 eine Korrelation zwischen Motorleistung (angegeben als Leistung am Antriebsrad) des Fahrzeugzustandes und dem häufigsten Mobilitätsdurch-

messer zu entnehmen in der Art, dass die mittlere Partikelgröße mit zunehmender Motorleistung steigt.

Allgemein darf festgestellt werden, dass die Partikel, welche einen Mobilitätsdurchmesser grösser als 500 nm aufweisen, in vernachlässigbarer Anzahl auftreten. Dies hatten bereits vorbereitende REM-Untersuchungen an der EMPA ergeben. Ebenfalls vernachlässigbar ist die Anzahl von Partikeln deren Mobilitätsdurchmesser weniger als 30 nm beträgt. Dieser Befund deutet auf die Existenz von Primärpartikeln in dieser Grösse hin, was sich mit Literaturangaben deckt [21][22] und durch REM-Aufnahmen im Rahmen dieser Arbeit bestätigt wird.

#### 4.1.3. Korrelation von DMA- und PAS-Messungen

Bei drei typischen Betriebspunkten (Stufen 2, 4 und 9) wurden PAS-Signal und Partikelkonzentration für verschiedene Mobilitätsdurchmesser bestimmt. Dabei ergab sich für alle Stufen ein recht

guter linearer Zusammenhang zwischen der inversen Mobilität  $1/B$  und dem PAS-Signal (Fig. 5). Da  $1/B$  im wesentlichen proportional zum Anlagerungsquerschnitt der Partikel ist und der PAS die PAH-Konzentration auf den Partikeln misst, bedeutet dies, dass für diese Betriebspunkte die PAH-Konzentration linear mit dem Anlagerungsquerschnitt verknüpft ist. Dies zeigt, dass die PAH beim Abkühlen des Abgases auf den Partikeln kondensieren. Das Verhältnis von PAH zur Partikelmasse hängt hingegen vom Betriebszustand ab, was die unterschiedlichen Steigungen zeigen (Fig. 5).

## 4.2. REM-Aufnahmen

### 4.2.1. Partikel Aufbau

Mit einer Ausnahme (Blaubrenner stationär gefahren) wurden die Angaben der Literatur bestätigt gefunden [23][24][19], dass Verbrennungspartikel i. allg. aus einer Ansammlung von Primärpartikeln, d.h. kugelförmigen Körpern mit nahezu gleichem Durchmesser, bestehen (Fig. 6a–d).

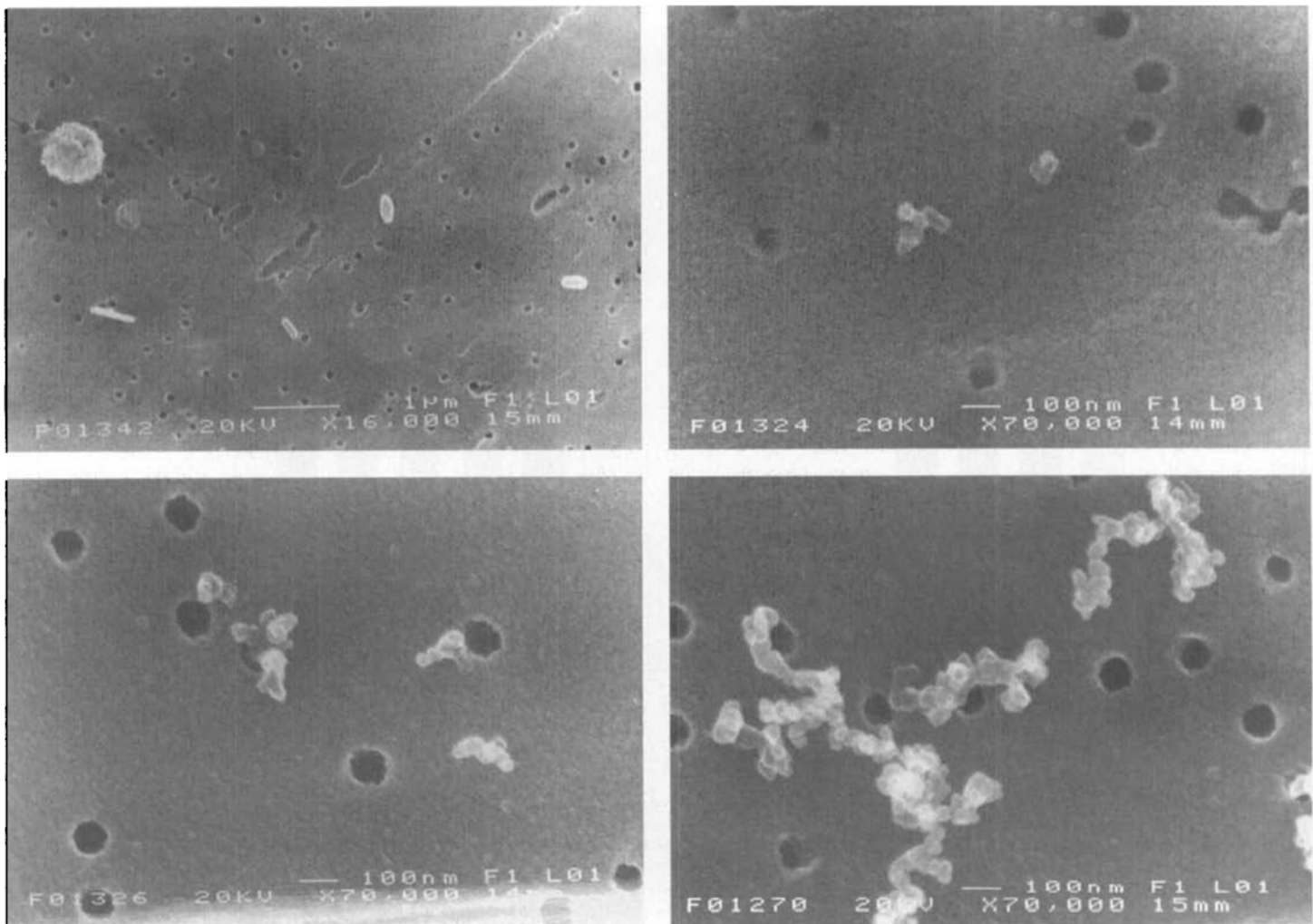


Fig. 7. a) REM-Aufnahme von Partikeln aus unverdünnter, gekühlter Abluft eines Blaubrenners (stationärer Betrieb). Man beachte die glatte Oberfläche der stab- und eierförmigen Partikel, auf denen keine Primärpartikel beobachtet werden können. b) REM-Aufnahme von Dieselpartikeln des Betriebspunktes 2. Die Partikelprobe wurde nach dem DMA aus dem monodispersen Aerosol mit Partikeln eines Mobilitätsdurchmessers von 55 nm entnommen. c) Wie b) aber mit einem Mobilitätsdurchmesser von 75 nm. d) Wie b) aber mit einem Mobilitätsdurchmesser von 200 nm.

Bei Agglomerationen solcher Primärpartikel aus Dieselabgasen beobachtet man, dass die Komplexität der Form mit zunehmender Zahl der Primärpartikel ansteigt. Dieses Verhalten ist unabhängig vom Lastzustand des Motors. Bei Agglomerationen aus Feuerungen beobachtet man hingegen eine deutliche Tendenz zur Bildung kompakter Formen (Fig. 6d, 7a, 7b).

Der Durchmesser der Primärpartikel liegt bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbrennungsprozessen im Bereich 20–50 nm, was einen vergleichbaren Entstehungsprozess vermuten lässt. Die Form und die Oberfläche einiger Partikel in Fig. 7a, Blaubrenner stationär, weicht deutlich von den übrigen Aufnahmen ab und konnte noch nicht erklärt werden.

4.2.2. Korrelation von Partikelgröße und Mobilitätsdurchmesser

Zur Bestätigung der Resultate für die Messungen der Größenverteilungen von Dieselabgaspartikeln wurden in zwei Be-

triebspunkten (Stufe 2 und 10) bei verschiedenen Mobilitätsdurchmessern (35–300 nm) Filterproben für REM-Aufnahmen entnommen. Für Durchmesser kleiner 100 nm konnte eine gute Korrelation von Mobilitätsdurchmesser und Partikelquerschnitt beobachtet werden (Fig. 7b, 7c). Oberhalb eines Mobilitätsdurchmessers von etwa 100 nm erreichen die Partikel eine Komplexität, die es nicht mehr erlaubt festzustellen, welchen 'aktiven' geometrischen Durchmesser die betrachteten Partikel vor ihrem Aufprall auf der Filteroberfläche aufgewiesen haben. Alle Proben zeigen ein homogenes Bild der Partikelform. Es handelt sich um komplexe Gebilde dreidimensional verzweigter Ketten, deren Einhüllende in allen Fällen erheblich grössere Durchmesser aufweist, als der selektierte Mobilitätsdurchmesser vorgab. Für solche Partikel konnte im Rahmen dieser Arbeit noch keine befriedigende Korrelation von Partikelmorphologie und Mobilitätsdurchmesser gefunden werden. Auf eine Abschätzung von

Gesamtoberfläche und Gesamtvolumen einer Größenverteilung wurde deshalb verzichtet.

4.3. Partikelzusammensetzung

4.3.1. Partikelzusammensetzung und Betriebspunkte

Bei allen Betriebspunkten wurden Partikelproben nach [20] genommen und die Filterproben einer chemischen Analyse nach 2.4.2 unterworfen. Die entsprechenden Resultate sind in Fig. 8 zusammengestellt. Allen Zusammensetzungen gemeinsam ist ein geringer Nitratgehalt nahe der Nachweisgrenze, was aufgrund der gleichzeitig gemessenen NO<sub>x</sub> Werte von lediglich einigen ppm zu erwarten war. Auch die Sulfatwerte sind mit 0.2–2.6% des Gesamtgewichtes eher gering und zeigen keine Abhängigkeit vom Betriebspunkt.

Erneut (vgl. Größenverteilungen) sind aber die drei unterschiedlichen Motorenbelastungen in einem typischen Muster der Zusammensetzungen wiederzufinden.

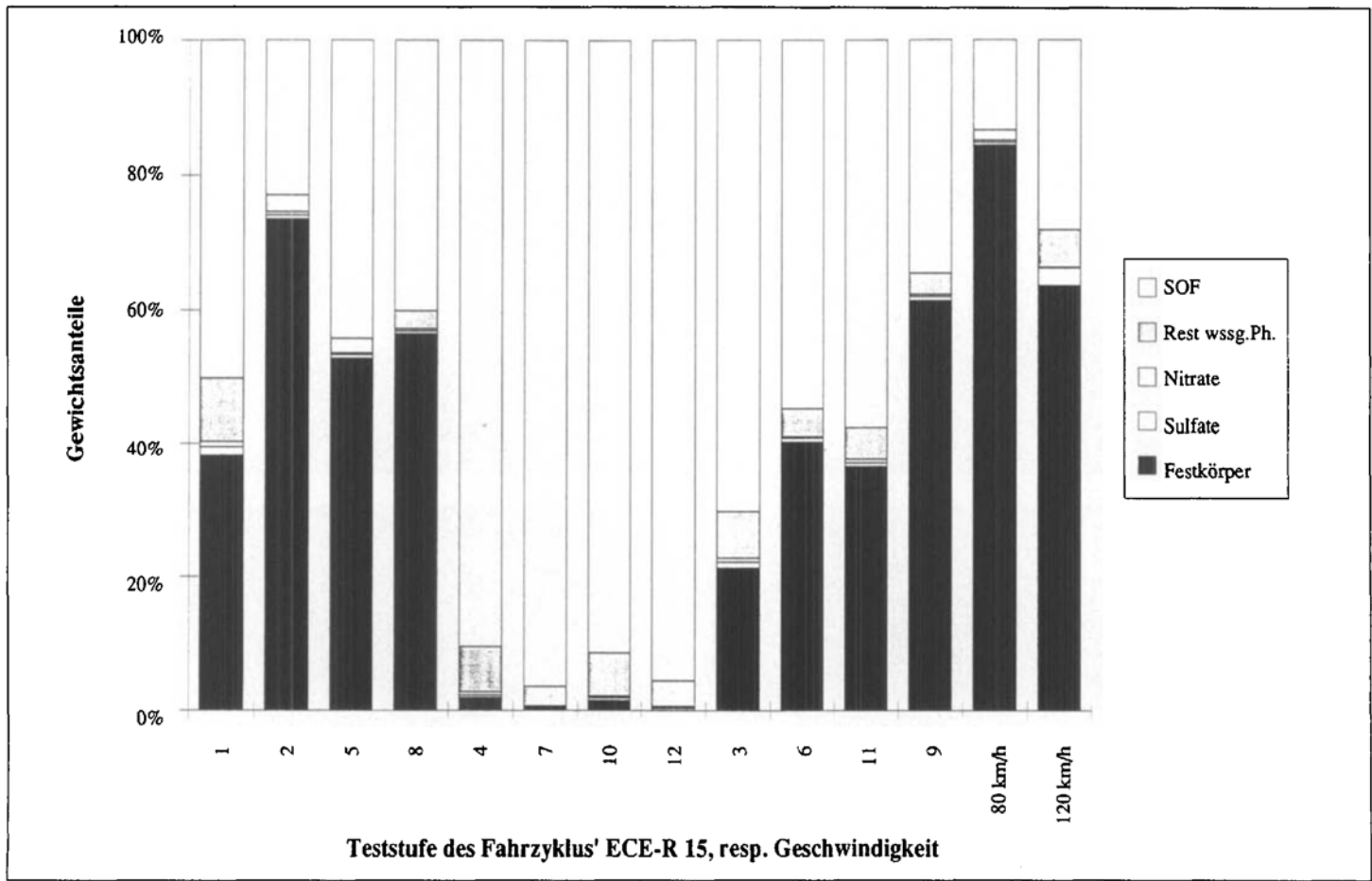


Fig. 8. Zusammensetzung der Russpartikel : SOF (organisch lösliche Bestandteile), Rest wssg. Ph. (Rest der wässrigen Phase) = wasserlösliche Bestandteile abzüglich Sulfat- und Nitratgehalt, Festkörper = BC (black carbon) sind unlösliche Bestandteile. Die Betriebspunkte sind nach Typ des Betriebspunktes gruppiert: Leerlauf (1), positive Beschleunigungen (2, 5, 8), negative Beschleunigungen (4, 7, 10, 12) und Konstantfahrten (3, 6, 11 und 9 aus ECE-R15 sowie 80 km/h und 120 km/h). Innerhalb der Gruppen steigt der Absolutbetrag der Antriebsleistung von links nach rechts.

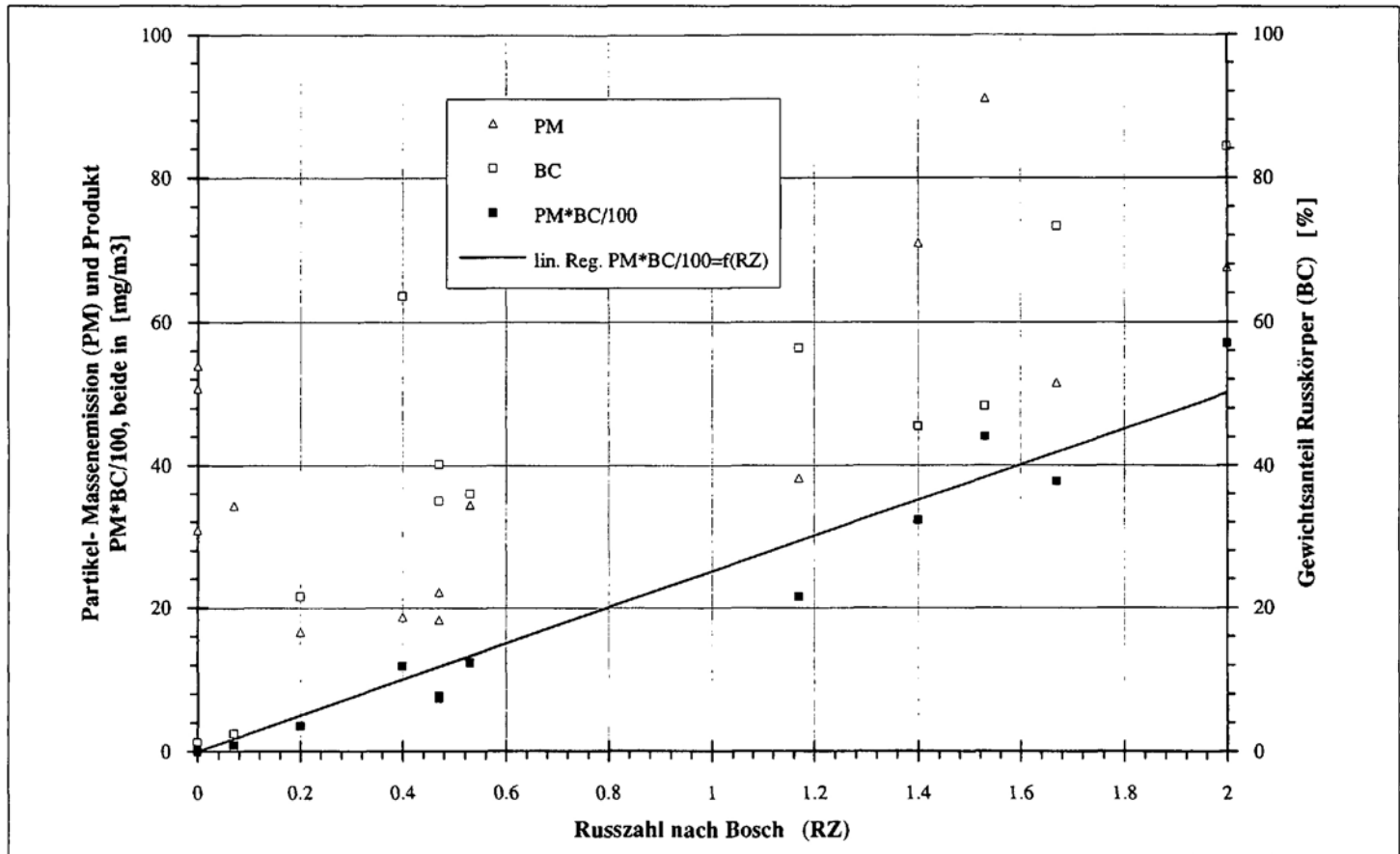


Fig. 9. Korrelation zwischen dem Produkt aus Partikel-Massenemission und Russkörper-Gehalt, und der Russzahl nach Bosch. Partikel-Massenemission und Russkörper-Gehalt sind separat eingezeichnet, ergeben aber direkt keine befriedigende Korrelation mit der Russzahl.

Für die Zustände positiver Beschleunigung dominieren die unlöslichen Kohlenstoffkörper mit 53–74% des Gesamtgewichtes, begleitet von einem ziemlich konstanten wasserlöslichen Anteil von ca. 3% des Gesamtgewichtes.

Für Konstantfahrten sind erneut grössere Schwankungen in der Zusammensetzung festzustellen. Für die Zustände negativer Beschleunigung findet man kaum unlöslichen Kohlenstoffkörper (BC) mehr, die organisch löslichen Bestandteile (SOF) dominieren mit 91–97% der Gesamtmasse.

4.3.2. Partikelemissionen und Russzahl

Die Russzahlbestimmung nach Bosch oder Bacharach sind weitverbreitete Methoden zur Bestimmung der Partikelemissionen. Sie messen die Abschwächung der Reflexion einer Lichtquelle von einem Filterpapier, ausgelöst durch die auf dem Filterniedergeschlagene Partikelmasse. Es ist deshalb interessant, den Zusammenhang von Russzahl, Massenemission (PM = particulate matter) und Anteil Russ im Partikel (BC = black carbon) zu kennen. In Fig. 9 sind die experimentellen Daten für die Stufen des ECE-Zyklus aufgezeichnet.

Die Russzahlen sollten in erster Näherung nur vom BC-Gehalt und dem PM pro Normvolumen abhängen. Während für den BC-Gehalt eine Tendenz, Russzahl wächst proportional zum BC-Gehalt, noch klar ersichtlich ist, lässt sich für die PM keine Tendenz ableiten. Dieses Resultat entspricht den Erwartungen. Die Funktion PM\*BC liefert dagegen eine gute lineare Korrelation (Korrelationskoeffizient  $r = 0.98$ ) und ermöglicht es, aus der Russzahl und der Partikel-Massenemission den Russkörper-Gehalt zu errechnen (vgl. Fig. 9).

4.3.3. TGA-Messungen

Erste Messungen an Probefiltern der Stufen 7, 8, 9 und 10 ergaben quantitativ gut interpretierbare Resultate, welche in der Tabelle zusammengestellt sind. Allen Messungen ist gemeinsam, dass 15–30% der SOF nicht als einfache Summe von unverbranntem Treibstoff und unverbranntem Schmierstoff erhalten werden können.

Diese Anteile werden in der Tabelle als Rest der SOF aufgeführt. Für die positive Beschleunigung ist der Treibstoffanteil ein Vielfaches des Schmierölanteils, für die Konstantfahrt ergibt sich ein leicht dominanter Treibstoffanteil und für die Verzögerung ergibt sich ein deutlich dominanter Treibstoffanteil.

5. Diskussion

5.1. Diskussion der Resultate

Die Messungen an Diesellabgaspartikeln haben gezeigt, dass die untersuchten Betriebspunkte zu Aerosolen führen, welche aufgrund der gefundenen Grössenverteilungen in alle Bereiche der Lunge vordringen können.

Die häufigsten Mobilitätsdurchmesser und die geometrischen Standardabweichungen der Grössenverteilungen sind abhängig vom Betriebspunkt. Diese Parameter werden künftig in der Berechnung des Partikelvolumens und der Partikeloberfläche eine wesentliche Rolle spielen. Da beide Grössen von toxikologischer Bedeutung sind, wird es nach Abklärung der Korrelation zwischen Mobilitätsdurchmesser und Morphologie möglich sein, über die Toxizität der Partikel (als Festkörper) eines bestimmten Betriebspunktes Auskunft zu geben.

Die ersten Resultate einer einfachen thermogravimetrischen Analyse der Filterniederschläge weisen auf einen Zusammenhang vom Betriebspunkt und der Zusammensetzung der organisch löslichen Bestandteile hin.

5.2. Zielsetzung und weitere Arbeiten

Es wird angestrebt, mit weiteren Untersuchungen die massgeblichen Parameter der Partikelbildung zu ermitteln. Daraus sollen für typische Motorkonstruktionen gültige Zusammenhänge abgeleitet werden, die künftige Interpolationsmöglichkeiten für den gesamten Emissionsbereich eines Motors auf der Basis nur weniger Messungen schaffen.

Es ist geplant, Partikel aus Ottomotoren und anderen Typen von Dieselmotoren sowie die Leistungsabhängigkeit der Partikelemissionen bei Konstantfahrten zu

untersuchen. Aufschlussreiche Resultate werden von Untersuchungen an Motoren mit stark reduzierter Partikelemission erwartet.

F. Jäger und R. Arnold für die Betreuung des Prüfstandes während der Dieselfahrzeugmessungen, D. Schreiber und H. P. Zaugg für den Aufbau und die Probenahme bei Feuerungen, R. Graff für die Lösung der Partikelprobenahme für REM-Aufnahmen, P. Boll für die Unterstützung bei der REM-Analytik, U. Debrunner für die Betreuung der TGA und R. Figi für die Auswertung der Ionenchromatographie wird an dieser Stelle gedankt.

Eingegangen am 5. April 1994

[1] O.I. Smith, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1981**, 7, 275.  
 [2] I. Glassman, 'Combustion', Academic Press, Orlando, 1987.  
 [3] G. Israël, K. Mollenhauer, P. Zelenka, K.h. Zierock, *MTZ* **1982**, 43, 593.  
 [4] M. Houben, G. Lepperhoff, *MTZ* **1990**, 51, XI.  
 [5] W.H. Lipkea, J.H. Johnsen, C.T. Vuk, *SAE Paper 780108*, 1978.  
 [6] F.A. Heckman, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 1245.  
 [7] 'Faktenblatt kanzerogene Luftschadstoffe', BUWAL, Bern, 1993.  
 [8] J. Heyder, J. Gebhart, G. Rudolf, C.F. Schiller, W. Stahlhofen, *J. Aerosol Sci.* **1986**, 17, 811.  
 [9] W.C. Hinds, 'Aerosol Technology', John Wiley & Sons, New York, 1982.  
 [10] C. Bach, 'Analyse der Zusammensetzung von Partikeln in Abgasen von Dieselmotoren', EMPA Bericht Nr.135616, 1993.  
 [11] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, 'Atmospheric Chemistry', John Wiley & Sons, New York, 1986.  
 [12] W. Winkelmayr, G.P. Reischl, A.O. Lindner, A. Berner, *J. Aerosol Sci.* **1991**, 22, 289.  
 [13] G.P. Reischl, *Aerosol Sci. Techn.* **1991**, 14, 5.  
 [14] S.H. Wang, R.C. Flagen, *Aerosol Sci. Techn.* **1990**, 13, 230.  
 [15] K.T. Whitby, *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 135.  
 [16] H. Burtscher, *J. Aerosol Sci.* **1992**, 6, 549.  
 [17] H.C. Siegmann, 'Trends in Aerosol Research II', Universität Duisburg, Duisburg, 1991, S. 63.  
 [18] R.D. Cuthbertson, P.R. Shore, L. Sundström, P.O. Hedén, *SAE Paper 870626*, 1987.  
 [19] SAE -Publikation, 'Measurement and Control of Diesel Particulate Emission', SAE Inc., Warrendale PA, 1981.  
 [20] 'Verordnung über die Abgasemissionen leichter Motorenwagen (FAV 1)', Eidgenössisches Justiz und Polizeidepartement, Bern, 1986.  
 [21] K.A. Katrinak, P. Rez, P.R. Perkes, P.R. Busek, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 539.  
 [22] C.M. Megaridis, R.A. Dobbins, *Combust. Sci. Tech.* **1990** 71, 95.  
 [23] H.J. Klingen, P. Roth, *J. Aerosol Sci.* **1989** 20, 861.  
 [24] C. Sabbioni, G. Zappia, *Atmos. Environ.* **1993**, 27a, 1331.

Tabelle

| Stufe des Fahrzyklus | Treibstoffanteil [%] | Schmierölanteil [%] | Rest der SOF [%] | Treibstoffanteil / Schmierölanteil |
|----------------------|----------------------|---------------------|------------------|------------------------------------|
| 8                    | 72                   | 14                  | 14               | 5.1                                |
| 9                    | 39                   | 32                  | 29               | 1.2                                |
| 7                    | 42                   | 28                  | 30               | 1.5                                |
| 10                   | 43                   | 25                  | 32               | 1.7                                |