



Partikelmessungen (Grössenverteilung und Anzahl) mit einem SMPS

GRUNDLAGEN UND AUSWERTEVERFAHREN

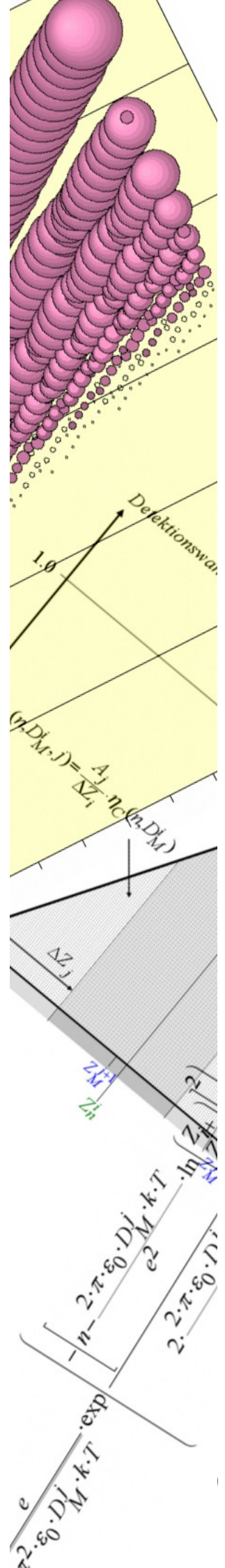
TECHNISCHER BERICHT

Bericht Nr. 20051105
V2.1 März 2007

Verfasser/in:

Jürg Brunner, Leiter Immissionsteam
Fachbereich Labor

Zürich, März 2007



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich

Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ

Abteilung Umwelt
Fachbereich Labor
Walchestrasse 31
8021 Zürich

Sachbearbeitung

Jürg Brunner

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Berechnungen.....	3
3	Partikelanzahl und -konzentration.....	18
4	Multiladungskorrektur	22
5	Optimierte Multiladungskorrektur	26
6	Aktive Oberfläche, Volumen und Masse.....	29
7	Vergleich mit Aerosol-Manager 2.4 (TSI).....	31
8	Literatur.....	33
	Anhang	34

1 Einleitung

Ein SMPS (**S**canning **M**obility **P**article **S**izer) kann zur Erfassung der Partikelkonzentration und Größenverteilung im Bereich von 1 nm bis 1000 nm eingesetzt werden. Zur Grössendifferenzierung und Klassifikation von Aerosolen kann ihr Mobilitätsverhalten in einem elektrischen Feld genutzt werden.

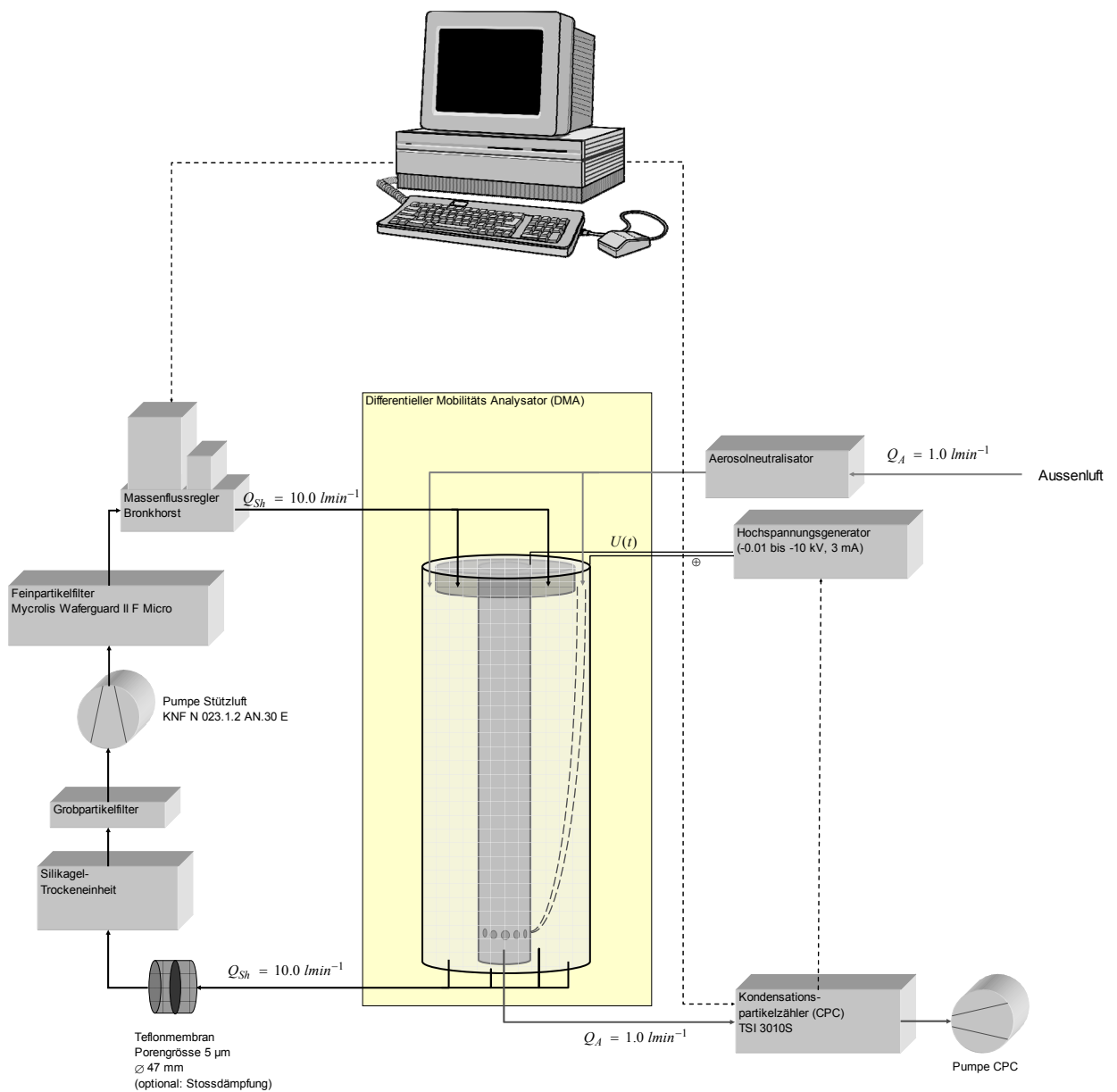


Abb. 1 Schematischer Aufbau des SMPS.

Kern des SMPS ist ein DMA (**D**ifferential **M**obility **A**nalysator). Im DMA-Zylinder zirkuliert die partikelfreie Stützluft mit einem Fluss Q_{Sh} . Ein Kondensationspartikelzähler (CPC) entzieht am Ende des Kollektors dem System Luft Q_A , welche dementsprechend am DMA-Eingang als

Probe eintritt. Auf Grund der Dimensionierung des DMA entstehen laminare Flussverhältnisse im DMA bei einem Flussverhältnis von Q_{Sh}/Q_A von 10:1.

Durch die angelegte negative Spannung U über dem Kollektor und der Aussenwand werden positiv geladene Partikel im elektrischen Feld dieses Zylinderkondensators Richtung Kollektor abgelenkt. Je nach ihrer Mobilität im elektrischen Feld, abhängig von der Partikelgröße und Ladungszustand, sind sie in der Lage die Austrittsöffnungen des Kollektors zu erreichen und können somit im CPC erfasst werden. Durch exponentielle Variation der Spannung kann ein definierter Größenbereich der Partikel erfasst werden und ihre Anzahl in Abhängigkeit der Partikelgröße bestimmt werden.

2 Grundlagen und Berechnungen

Unter Vernachlässigung von Partikelträgheit und Brown'scher Bewegung lässt sich die Partikelbahn im DMA (radial r und in Richtung DMA-Achse z) wie folgt beschreiben:

$$\text{Radiale Bewegung} \quad \frac{dr}{dt} = u_r(r, z) + Z_P \cdot E_r(r, z)$$

$$\text{Bewegung in z-Richtung} \quad \frac{dz}{dt} = u_z(r, z, t) + Z_P \cdot E_z(r, z, t)$$

Ohne Berücksichtigung von Diffusionseffekten, ist der zentrale Werte der elektrischen Mobilitätsverteilung Z und die Mobilitätshalbwertsbreite ΔZ gegeben durch [1]

$$Z = \frac{Q_{Sh}}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot U} \cdot \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) \quad (1)$$

Z	Zentralwert Mobilitätsverteilung	$[m^2 V^{-1} s^{-1}]$
L	DMA-Länge	$4.436 \cdot 10^{-1} m$
r_a	DMA-Aussenradius	$1.958 \cdot 10^{-2} m$
r_i	DMA-Innenradius	$9.37 \cdot 10^{-3} m$
U	Spannung	$[V]$
Q_{Sh}	Gasfluss Stützluft	$[m^3 s^{-1}]$

$$\Delta Z = \frac{Q_A}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot U} \cdot \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) = \frac{Q_A}{Q_{Sh}} \cdot Z \quad (2)$$

ΔZ	Halbwertsbreite Mobilitätsverteilung	$[m^2 V^{-1} s^{-1}]$
Q_A	Gasfluss Aerosol	$[m^3 s^{-1}]$

Die elektrische Mobilität in Funktion des Partikeldurchmessers D_p ist [2]

$$Z = \frac{n \cdot e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p} \quad (3)$$

D_p	aerodynamischer Partikeldurchmesser	$[m]$
n	Anzahl Elementarladungen	
e	Elementarladung	$1.6022 \cdot 10^{-19} C$
C	Cunningham Korrekturfaktor	
μ	Gasviskosität	$[Nsm^{-2}]$

mit C dem Cunningham Korrekturfaktor [3, 4]

$$C = 1 + Kn \cdot [\alpha + \beta \cdot \exp(-\gamma/Kn)]$$

K_n Knudsen-Nummer
 α, β, γ Koeffizienten des Cunningham Korrekturfaktors

den Koeffizienten [5]

$$\alpha = 1.142$$

$$\beta = 0.558$$

$$\gamma = 0.999$$

und K_n der Knudsen-Nummer

$$Kn = 2 \cdot \lambda / D_p$$

λ mittlere freie Weglänge [m]

2.1 Gasviskosität und mittlere freie Weglänge

Die Gasviskosität unter den Messbedingungen berechnet sich gemäss [6]

$$\mu = \mu_R \cdot \left(\frac{T_R + S}{T + S} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_R} \right)^{3/2}$$

μ_R	Gasviskosität Referenz [7]	$1.81 \cdot 10^{-5} \text{ Nsm}^{-2}$
μ	Gasviskosität Messbedingungen	$[\text{Nsm}^{-2}]$
T_R	Referenztemperatur	293.15 K
T	Temperatur Messbedingungen	[K]
S	Sutherland-Konstante [8]	110.6 K

die mittlere freie Weglänge nach [6]

$$\lambda = \lambda_R \cdot \left(\frac{p_R}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_R} \right) \cdot \left(\frac{1 + S/T_R}{1 + S/T} \right)$$

λ_R	mittl. freie Weglänge Referenz [9]	$6.6332 \cdot 10^{-8} \text{ m}$
T_R	Referenztemperatur	288.15 K
p_R	Gasdruck Referenz	1013.25 hPa
p	Gasdruck im DMA	[hPa]

2.2 Transferfunktion

Unter der Annahme einer konstanten Partikelanzahl am Eingang des DMA für die Dauer eines Messintervalls kann die Partikelanzahl am Ausgang des DMA gemäss [1, 10] ausgedrückt werden. In sämtlichen folgenden Grafiken mit Bezug auf die Mobilität nimmt diese in Richtung x-Achse ab.

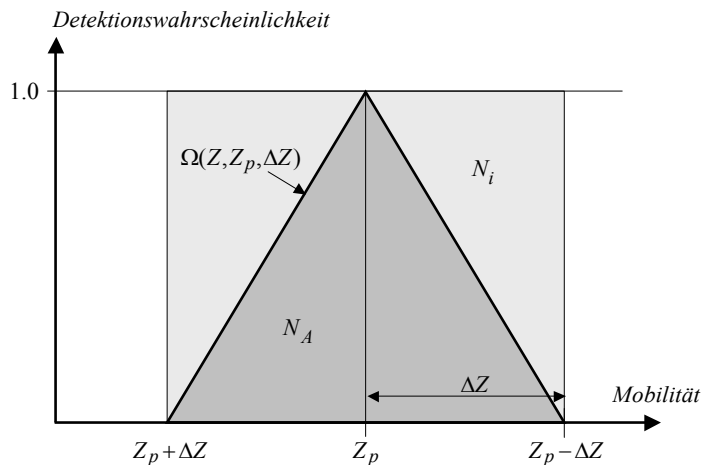


Abb. 2 Näherung der Transferfunktion mittels einer Dreiecksverteilung.

Im Idealfall haben alle Partikel im Mobilitätsbereich dieselbe Wahrscheinlichkeit erfasst zu werden. In der Realität ist die Wahrscheinlichkeit eines Partikels am DMA-Ausgang erfasst zu werden, umso kleiner, je grösser seine Mobilität von der Mittelpunksmobilität abweicht. Am Rand der Mobilitätsbereiche wird die Wahrscheinlichkeit gleich Null. Dies kann näherungsweise mit einer Dreiecksfunktion beschrieben werden (Abb. 2). Die Anzahl der erfassten Partikel ist proportional zur Fläche unter der Transferfunktion und somit halb so gross wie die effektiv in den DMA eingehenden Partikel. Die Transferfunktion bekommt somit folgendes Aussehen:

$$\Omega(Z, Z_p, \Delta Z) = \begin{cases} \left(Z - (Z_p - \Delta Z) \right) \cdot \frac{1}{\Delta Z} & \text{für } Z_p - \Delta Z \leq Z \leq Z_p \\ \left((Z_p + \Delta Z) - Z \right) \cdot \frac{1}{\Delta Z} & \text{für } Z_p \leq Z \leq Z_p + \Delta Z \end{cases}$$

2.3 Parameter der Grössenklassierung

Üblicherweise erfolgt die Berechnung der Grössenverteilung mit $l = 64$ Grössenklassen je Dekade, mit total $3 \cdot l$ Grössenklassen ($1 \leq i \leq 3 \cdot l$) für den gesamten Messbereich von 1 nm bis 1000 nm.

$$D_M^i = 10^{((i-0.5)/l)}$$

$$D_O^i = 10^{(i/l)}$$

$$D_U^i = 10^{((i-1)/l)}$$

D_M^i	Mittelpunkts-Durchmesser Klasse i	[m]
D_O^i	Oberer Durchmesser Klasse i	[m]
D_U^i	Unterer Durchmesser Klasse i	[m]

Bei bekannten Durchmessern können die entsprechenden Mobilitätsparameter der Mobilitätsklassen gemäss (3) berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass ein grösserer Partikel-Durchmesser mit einer geringeren Mobilität verbunden ist und die Berechnungen für eine einfache Ladung $n = 1$ erfolgen:

$$Z_M^i = \frac{e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_M^i}$$

$$Z_O^i = \frac{e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_O^i}$$

$$Z_U^i = \frac{e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_U^i}$$

Z_M^i	Mittelpunkts-Mobilität Klasse i	$[m^2 V^{-1} s^{-1}]$
Z_O^i	Obere Randmobilität Klasse i	$[m^2 V^{-1} s^{-1}]$
Z_U^i	Untere Randmobilität Klasse i	$[m^2 V^{-1} s^{-1}]$

2.4 Extraktion der Messdatenreihe

Die Datenaufzeichnung des CPC beginnt mit Start der exponentiellen Spannungsrampe. Partikel welche zu diesem Moment im DMA ankommen, treffen jedoch erst einige Sekunden später nach Passieren des DMA und der Leitung zwischen DMA und CPC, in der Detektionskammer des CPC ein. Diese Verzögerungen sind bei der Extraktion der Scandaten aus den aufgezeichneten Datenpunkten zu berücksichtigen. Die Aufenthaltszeit im DMA ergibt sich aus den DMA Abmessungen und den Gasflussparametern:

$$t_F = \frac{V}{(Q_{Sh} + Q_A)} = \frac{\pi \cdot (r_a^2 - r_i^2) \cdot L}{(Q_{Sh} + Q_A)}$$

t_F	Aufenthaltszeit im DMA	[s]
V	Volumen DMA	$[m^3]$

Analog für die Aufenthaltszeit im Schlauch zwischen DMA und CPC:

$$t_D = \frac{\pi \cdot \varnothing_S^2 \cdot L_S}{4 \cdot Q_A}$$

t_D	Aufenthaltszeit in der Schlauchverbindung	[s]
\varnothing_S	Innendurchmesser des Schlauchs	[m]
L_S	Länge des Schlauchs	[m]

2.5 Verarbeitung der Datenpunkte

Da aus der Mobilität eines Partikels (3) sein Durchmesser nur mittels iterativer Verfahren bestimmt werden kann, wurde die Auswertung nur im Mobilitätsraum durchgeführt. Der Bezug zu den Durchmesserdaten der Größenklassen erfolgt einzig über die Indizierung der Klassen.

Ein Grössenscan beinhaltet

$$m = \frac{t_{up}}{\Delta t}$$

t_{up}	Dauer eines Grössenscans	[s]
Δt	Datenausgabeintervall des CPC	0.1 s

Datenpunkte.

Der CPC initiiert einen exponentiellen Anstieg der Hochspannung am DMA, ausgehend von einer Startspannung zu der Endspannung nach Ablauf der Scandauer. Grundsätzlich bestehen drei Möglichkeiten die zu einem Datenpunkt zugehörige Spannung zu ermitteln:

- Spannung bei Eintritt der Partikel in den DMA für den Datenpunkt i

$$U_i^E = U_{St} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{U_E}{U_{St}}\right) \cdot \frac{(i-1) \cdot \Delta t}{t_{up}}\right)$$

U_i^E	Spannung bei Eintritt DMA	[V]
U_{St}	Startspannung des Scans	[V]
U_E	Endspannung des Scans	[V]

- Mittlere Spannung über die Aufenthaltszeit im DMA

$$\bar{U}_i = \frac{1}{t_F} \cdot \int_{(i-1) \cdot \Delta t}^{(i-1) \cdot \Delta t + t_F} U_{St} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{U_E}{U_{St}}\right) \cdot \frac{t}{t_{up}}\right) dt$$

$$\bar{U}_i = \frac{U_{St}}{t_F \cdot \ln\left(\frac{U_E}{U_{St}}\right) \cdot \frac{1}{t_{up}}} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{U_E}{U_{St}}\right) \cdot \frac{(i-1) \cdot \Delta t}{t_{up}}\right) \cdot \left(\exp\left(\ln\left(\frac{U_E}{U_{St}}\right) \cdot \frac{t_F}{t_{up}}\right) - 1\right)$$

\bar{U}_i Mittl. Spannung über die Aufenthaltszeit [V]

- Spannung bei Austritt aus dem DMA

$$U_i^A = U_{St} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{U_E}{U_{St}}\right) \cdot \frac{(i-1) \cdot \Delta t + t_F}{t_{up}}\right)$$

U_i^A Spannung bei Austritt DMA [V]

Für den abschliessenden Vergleich mit der TSI-Software wird mit der Spannung bei Eintritt in den DMA gerechnet.

Je höher die Partikelkonzentration, umso grösser die Möglichkeit, dass Partikel in Folge Überlagerung im Detektor nicht erfasst werden. Da der CPC 3010S keine integrierte Koinzidenzkorrektur besitzt, erfolgt diese als Näherung rechnerisch:

$$N_i^* \approx N_i \cdot \exp(N_i \cdot \tau / \Delta t)$$

N_i Datenpunkt i
 N_i^* Datenpunkt i koinzidenzkorrigiert
 τ Aufenthaltszeit CPC-Detektor [11] $4.0 \cdot 10^{-7} \text{ s}$

In einem ersten Schritt können nun Mobilität und Halbwertsbreite für den Datenpunkt i gemäss (1) und (2) berechnet werden:

Als zweiter Schritt wird aus den Mobilitätsdaten der Grössenklassen der Bereich ermittelt, welcher durch die Transferfunktion des Datenpunkts i abgedeckt wird. Für jeden Datenpunkt c und die entsprechenden Mobilitätsklassen $j, j+1, \dots$ im Bereich der Transferfunktion werden folgende Daten ermittelt (vgl. Abb. 3):

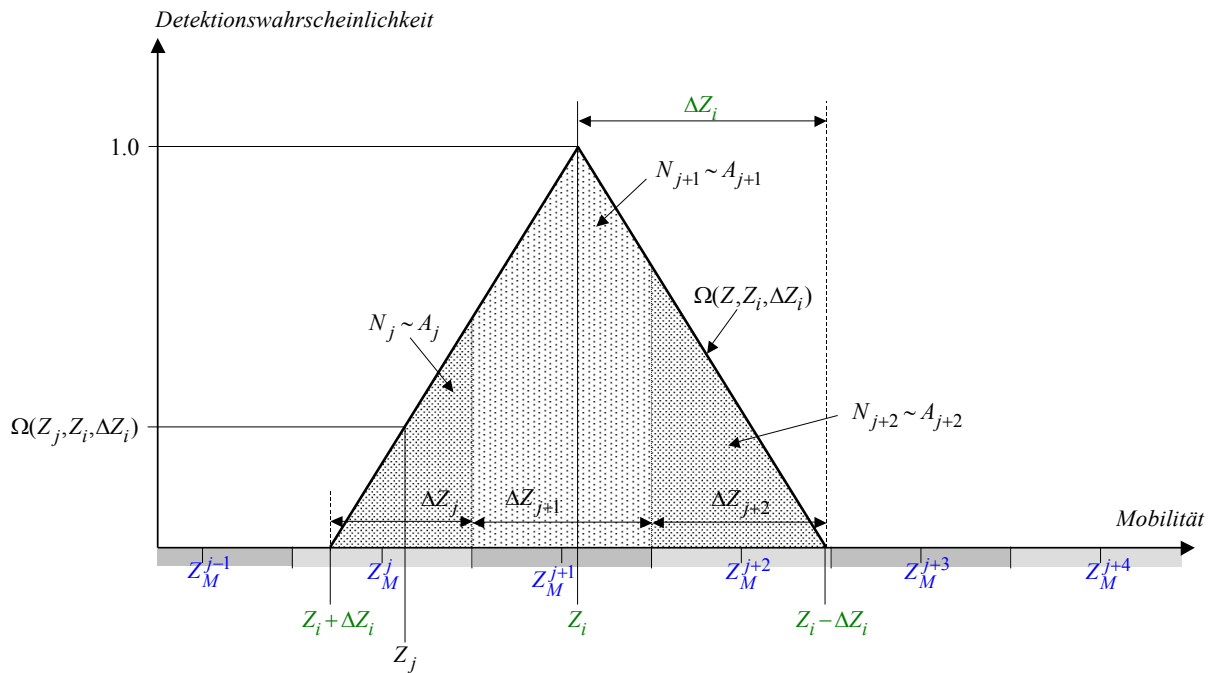


Abb. 3 Transferfunktion und Einteilung der Datenpunkte in die Mobilitätsklassen.

- Anteil der Partikel der Mobilitätsklasse j

$$N_j = \frac{A_j}{A_i} \cdot N_i^*$$

wobei

$$A_i = \Omega(Z_i, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_i \quad \text{und} \quad A_j = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j$$

N_j	Anz. Partikel in der Mobilitätsklasse j
A_j	Fläche im Bereich der Mobilitätsklasse j
A_i	Gesamte Fläche unter der Transferfunktion

- Detektionseffizienz im Bereich der Mobilitätsklasse

$$\eta_j = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i)$$

η_j	Detektionseffizienz in der Mobilitätsklasse j
----------	---

- Der Gewichtungsfaktor entspricht der Fläche unter der Transferfunktion, korrigiert mit dem Deckungsgrad der Transferfunktion bezüglich der Breite der Mobilitätsklasse.

$$\omega_j = A_j \cdot \frac{\Delta Z_j}{(Z_O^j - Z_U^j)}$$

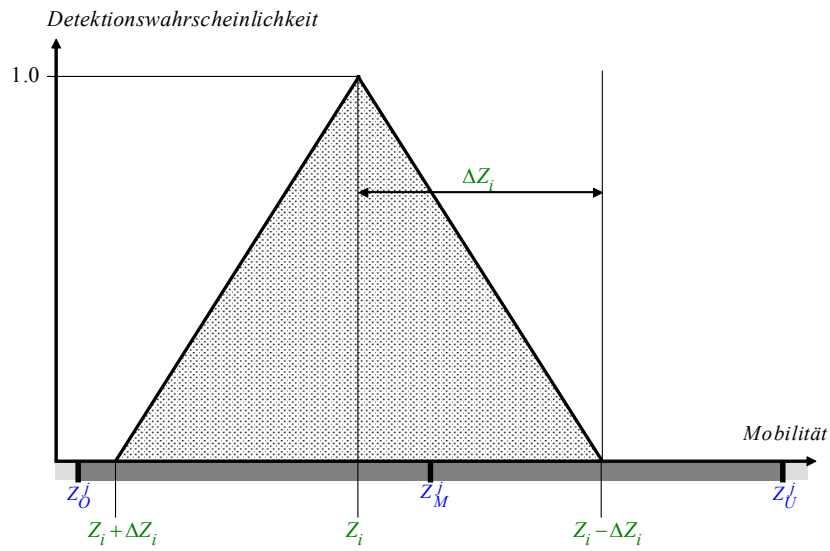
ω_j Gewichtungsfaktor für N_j in der Klasse j

Wird die Berechnung für alle m Datenpunkte durchgeführt, entsteht ein Datencluster für $3 \cdot l$ Mobilitätsklassen mit k_j Datensätzen je Mobilitätsklasse.

Z_M^1						
.						
.						
.						
Z_M^j	N_j^1	N_j^i	$N_j^{k_j}$			
	η_j^1	η_j^i	$\eta_j^{k_j}$.	.	.
	ω_j^1	ω_j^i	$\omega_j^{k_j}$			
Z_M^{j+1}	N_{j+1}^1	$N_j^{k_{j+1}}$				
	η_{j+1}^1	$\eta_{j+1}^{k_{j+1}}$				
	ω_{j+1}^1	$\omega_{j+1}^{k_{j+1}}$				
.						
Z_M^l						

Bei der Berechnung eines Datensatzes müssen folgende Fälle unterschieden werden:

- Transferfunktion komplett im Bereich der Größenklasse

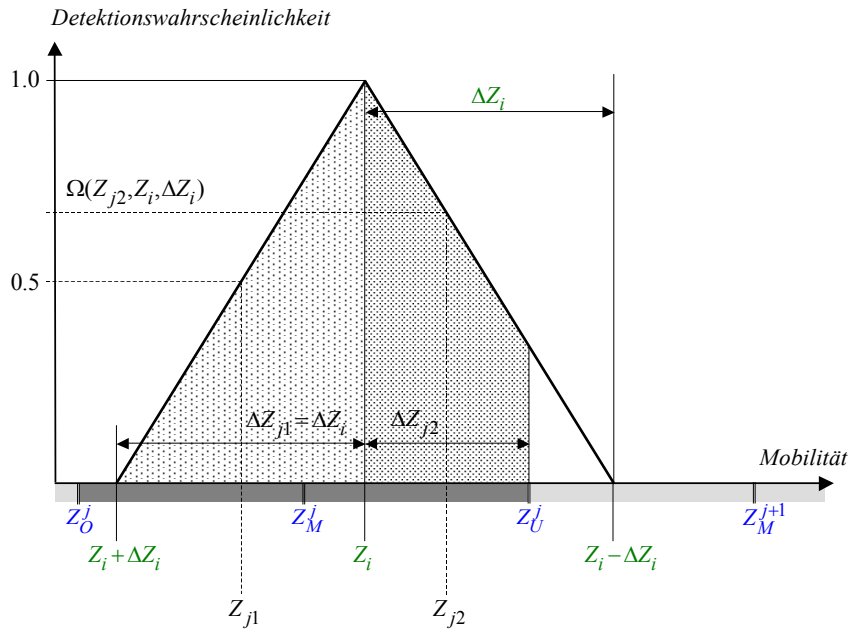


$$N_j^{k_j+1} = N_i^*$$

$$\eta_j^{k_j+1} = \Omega(Z_i, Z_i, \Delta Z_i) = 1$$

$$\omega_j^{k_j+1} = \Delta Z_i \cdot \frac{2 \cdot \Delta Z_i}{(Z_O^J - Z_U^J)}$$

- Start der Transferfunktion in der Mobilitätsklasse, $Z_O^j > Z_i > Z_U^j$



$$N_j^{k_{j+1}} = N_i^* \cdot \frac{(0.5 \cdot \Delta Z_i + \Omega(Z_{j2}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j2})}{\Delta Z_i}$$

wobei

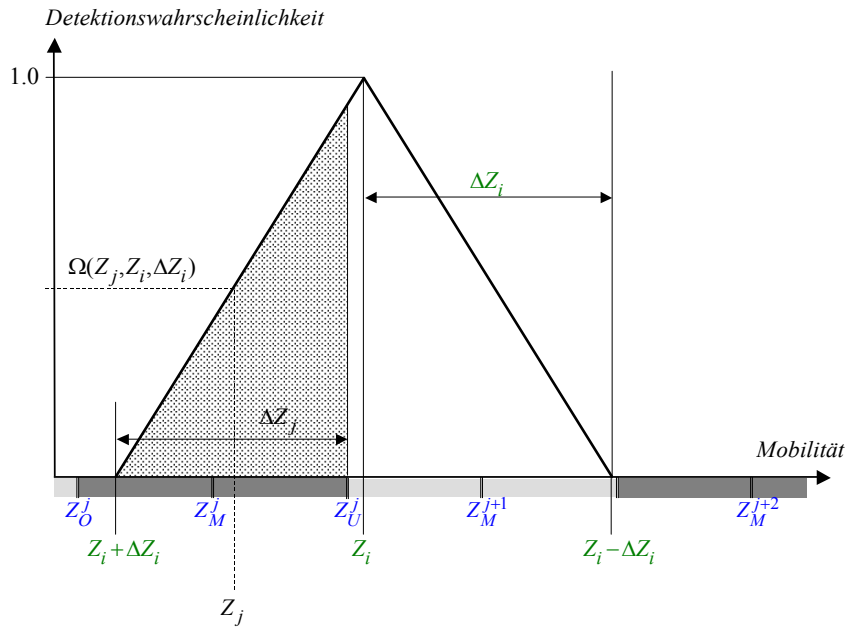
$$Z_{j2} = \frac{(Z_i + Z_U^j)}{2}$$

$$\Delta Z_{j2} = Z_i - Z_U^j$$

$$\eta_j^{k_{j+1}} = \frac{(0.5 \cdot \Delta Z_i + \Omega(Z_{j2}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j2})}{(\Delta Z_i + \Delta Z_{j2})}$$

$$\omega_j^{k_{j+1}} = (0.5 \cdot \Delta Z_i + \Omega(Z_{j2}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j2}) \cdot \frac{(\Delta Z_i + \Delta Z_{j2})}{(Z_O^j - Z_U^j)}$$

- Start der Transferfunktion in der Mobilitätsklasse, $Z_O^j < Z_i < Z_U^j$



$$N_j^{k_j+1} = N_i^* \cdot \frac{\Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j}{\Delta Z_i}$$

wobei

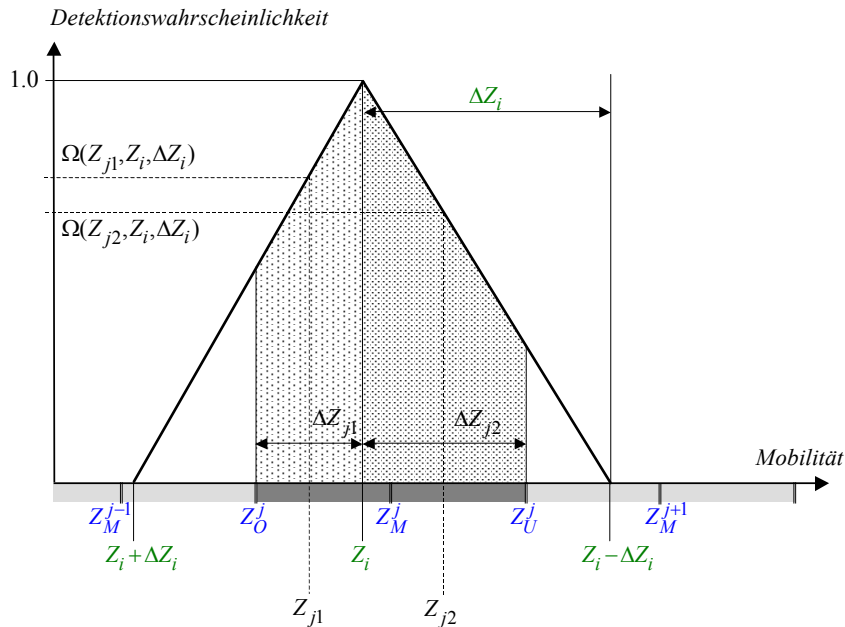
$$Z_j = \frac{Z_i + \Delta Z_i + Z_U^j}{2}$$

$$\Delta Z_j = Z_i + \Delta Z_i - Z_U^j$$

$$\eta_j^{k_j+1} = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i)$$

$$\omega_j^{k_j+1} = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j \cdot \frac{\Delta Z_j}{(Z_O^j - Z_U^j)}$$

- Transferfunktion deckt gesamten Bereich der Mobilitätsklasse, $Z_O^j > Z_i > Z_U^j$



$$N_j^{k_{j+1}} = N_i^* \cdot \frac{\left(\Omega(Z_{j1}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j1} + \Omega(Z_{j2}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j2} \right)}{\Delta Z_i}$$

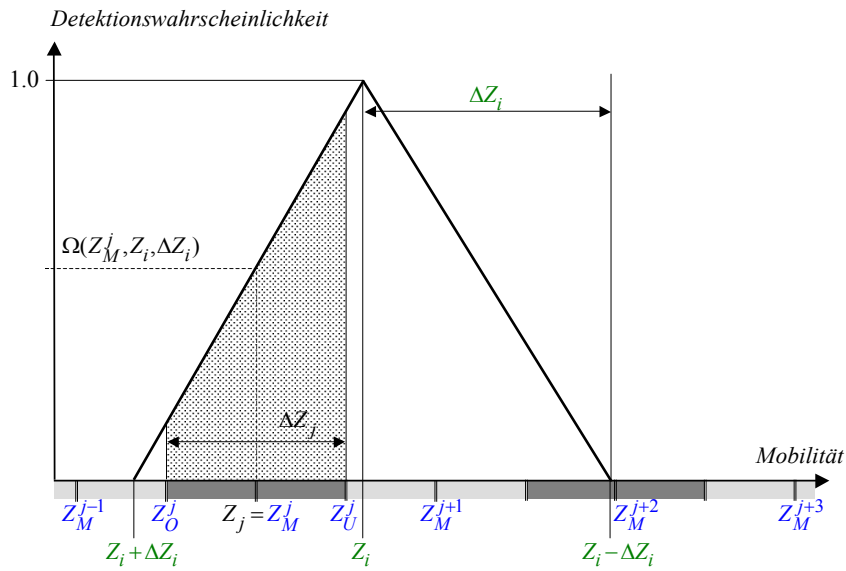
mit $Z_{j1} = \frac{(Z_i + Z_O^j)}{2}$; $Z_{j2} = \frac{(Z_i + Z_U^j)}{2}$

und $\Delta Z_{j1} = Z_O^j - Z_i$; $\Delta Z_{j2} = Z_i - Z_U^j$

$$\eta_j^{k_{j+1}} = \frac{\left(\Omega(Z_{j1}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j1} + \Omega(Z_{j2}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j2} \right)}{(Z_O^j - Z_U^j)}$$

$$\omega_j^{k_{j+1}} = \Omega(Z_{j1}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j1} + \Omega(Z_{j2}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j2}$$

- Transferfunktion deckt gesamten Bereich der Mobilitätsklasse, $Z_O^j < Z_i < Z_U^j$



$$N_j^{k_j+1} = N_i^* \cdot \frac{\Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j}{\Delta Z_i}$$

wobei

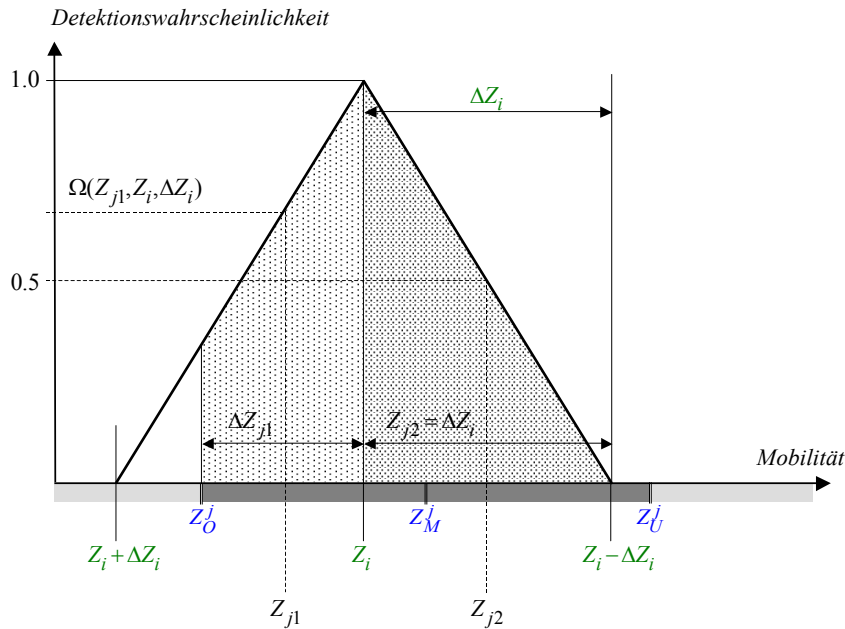
$$Z_j = Z_M^j$$

$$\Delta Z_j = Z_O^j - Z_U^j$$

$$\eta_j^{k_j+1} = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i)$$

$$\omega_j^{k_j+1} = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j$$

- Ende der Transferfunktion in der Mobilitätsklasse, $Z_O^j > Z_i > Z_U^j$



$$N_j^{k_j+1} = N_i^* \cdot \frac{(\Omega(Z_{j1}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j1} + 0.5 \cdot \Delta Z_i)}{\Delta Z_i}$$

wobei

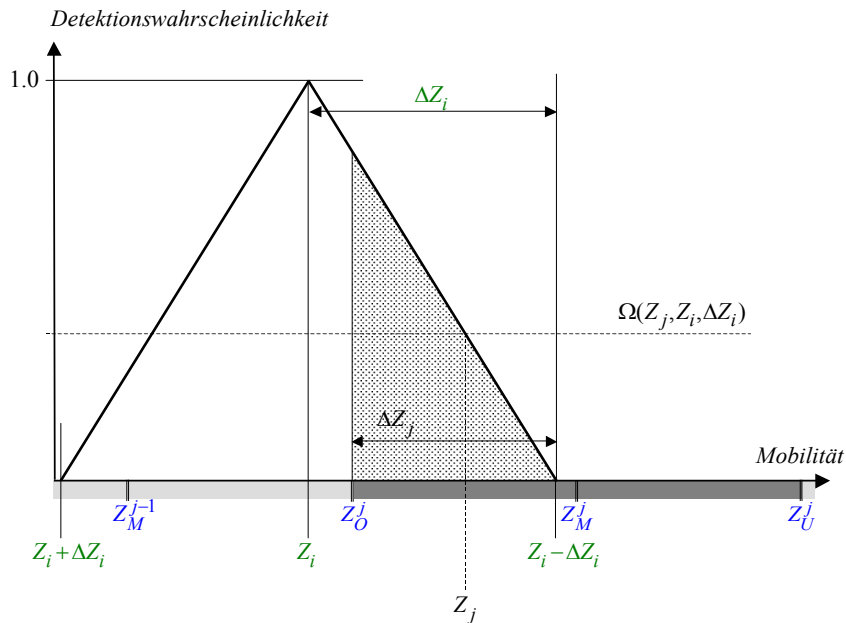
$$Z_{j1} = \frac{(Z_i + Z_O^j)}{2}$$

$$\Delta Z_{j1} = Z_O^j - Z_i$$

$$\eta_j^{k_j+1} = \frac{(\Omega(Z_{j1}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j1} + 0.5 \cdot \Delta Z_i)}{(\Delta Z_{j1} + \Delta Z_i)}$$

$$\omega_j^{k_j+1} = (\Omega(Z_{j1}, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_{j1} + 0.5 \cdot \Delta Z_i) \cdot \frac{(\Delta Z_{j1} + \Delta Z_i)}{(Z_O^j - Z_U^j)}$$

- Ende der Transferfunktion in der Mobilitätsklasse, $Z_O^j < Z_i < Z_U^j$



$$N_j^{k,j+1} = N_i^* \cdot \frac{(\Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j)}{\Delta Z_i}$$

wobei $Z_j = \frac{(Z_O^j + Z_i - \Delta Z_i)}{2}$

$$\Delta Z_j = Z_O^j - (Z_i - \Delta Z_i)$$

$$\eta_j^{k,j+1} = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i)$$

$$\omega_j^{k,j+1} = \Omega(Z_j, Z_i, \Delta Z_i) \cdot \Delta Z_j \cdot \frac{(Z_O^j - (Z_i - \Delta Z_i))}{(Z_O^j - Z_U^j)}$$

3 Partikelanzahl und -konzentration

3.1 Partikelanzahl am DMA-Eingang

Die Partikelanzahl am DMA-Eingang eines Datensatzes s der Mobilitätsklasse, resp. Grössenklasse, j bestimmt sich aus der Partikelanzahl und der Detektionseffizienz für einen Datenpunkt wie folgt:

$$N_j^{*s} = \frac{N_j^s}{\eta_j^s}$$

N_j^{*s}	Partikelanzahl am DMA-Eingang
N_j^s	Partikelanzahl am DMA-Ausgang
η_j^s	Detektionseffizienz

Ein Datensatz mit einem kleinen Flächenanteil, resp. Gewicht liefert eine schlechtere Schätzung für die effektive Partikelanzahl am DMA Eingang als ein Datensatz mit einem grossen Flächenanteil. Aus diesem Grund wird zur Berechnung der Partikelanzahl der gewichtete Mittelwert angewandt, bessere Schätzungen erhalten somit mehr Gewicht.

Die Partikelanzahl am DMA-Eingang einer Grössenklasse wird, unter der Annahme, dass alle Partikel eine einfach positive Ladung $n = +1$ tragen, zu

$$N_j^* = \frac{\sum_{s=1}^{k_j} N_j^{*s} \cdot \omega_j^s}{\sum_{s=1}^{k_j} \omega_j^s}$$

N_j^*	Partikelanzahl der Klasse j am DMA-Eingang
---------	--

3.2 Detektionseffizienz Kondensationspartikelzähler

Im Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Detektionseffizienz von der Partikelgrösse abhängt. Der eingesetzte CPC besitzt eine bekannte Detektionseffizienz $\eta_{CPC}(D_M^j)$ [12, 13]

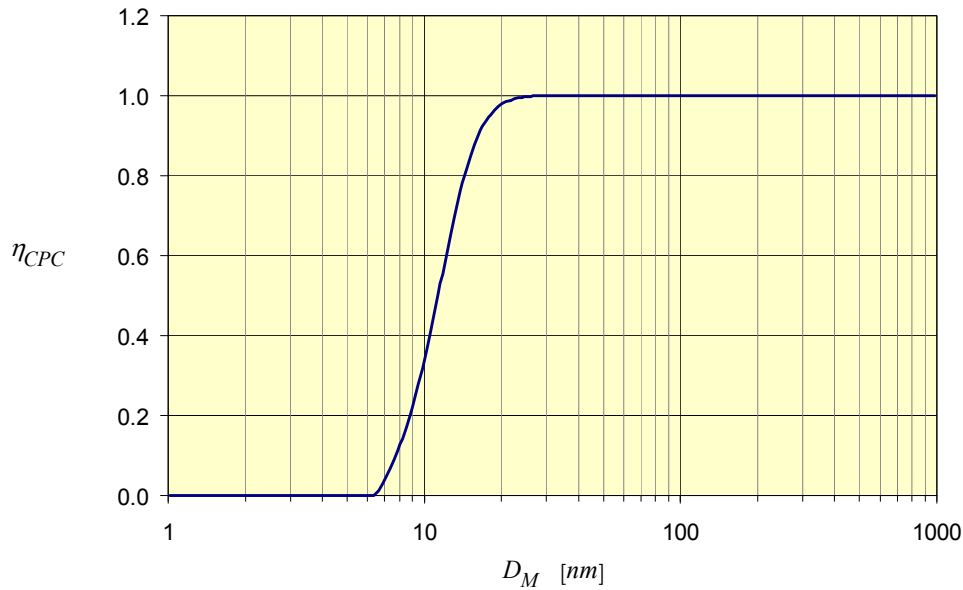


Abb. 4 Detektionseffizienz des Kondensationspartikelzählers in Abhängigkeit der Partikelgrösse

3.3 Mehrfachladungen

Je grösser ein Partikel, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachladungen. Gemäss (3) bedeutet dies, dass mehrfach geladene grosse Partikel dieselbe Mobilität aufweisen wie einfach geladene kleinere Partikel und somit in derselben Mobilitätsklasse erfasst werden. Dieser Umstand kann auf der Basis der Ladungsverteilung in Abhängigkeit der Partikelgrösse korrigiert werden.

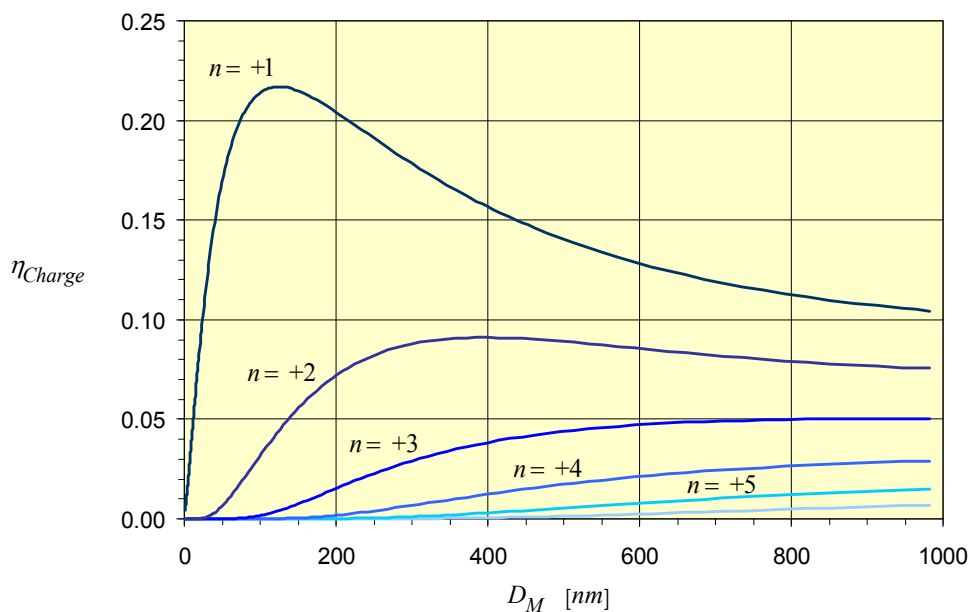


Abb. 5 Fraktionen der Partikel mit Ladung n in Abhängigkeit der Partikelgrösse

Die Ladungsverteilung [14, 15], respektive der Anteil der Partikel mit der Ladung n in Funktion der Partikelgröße $\eta_C(n, D_M^j)$, ist bekannt (vgl. Abb. 5).

- für $n = -2, \dots, +2$:

$$\eta_C(n, D_M^j) = 10^{\left[\sum_{i=0}^5 a_i(n) \cdot (\log(D_M^j))^i \right]}$$

$1 \text{ nm} \leq D_M^j \leq 1000 \text{ nm}$ für $n = -1, 0, +1$
 $20 \text{ nm} \leq D_M^j \leq 1000 \text{ nm}$ für $n = -2, +2$

mit den Koeffizienten

$a_i(n)$	$n = -2$	$n = -1$	$n = 0$	$n = +1$	$n = +2$
a_0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
a_1	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
a_2	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
a_3	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.4492
a_4	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
a_5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

- für $n = +3, +4, \dots$

$$\eta_C(n, D_M^j) = \frac{e}{\sqrt{4 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot D_M^j \cdot k \cdot T}} \cdot \exp \left(\frac{- \left[n - \frac{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot D_M^j \cdot k \cdot T}{e^2} \cdot \ln \left(\frac{Z_{i+}}{Z_{i-}} \right) \right]^2}{2 \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot D_M^j \cdot k \cdot T}{e^2}} \right)$$

ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	$8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
T	Temperatur Messbedingungen	[K]
Z_{i+}/Z_{i-}	Ionen-Mobilitäts-Verhältnis [11, 15]	0.875

3.4 Partikelkonzentration ohne Berücksichtigung von Mehrfachladungen

Die Partikelkonzentration am DMA-Eingang wird, unter der Annahme, dass alle Partikel eine einfach positive Ladung $n = +1$ tragen und ausgehend von der Partikelanzahl am DMA-Eingang, zu

$$C_j^* = N_j^* \cdot \frac{\alpha}{\eta_{CPC}(D_M^j) \cdot \eta_C(1, D_M^j) \cdot Q_A \cdot \Delta t}$$

C_j^* Partikelkonz. der Klasse j am DMA-Eingang
 α empirischer Kalibrationsfaktor 1.0582

4 Multiladungskorrektur

Je grösser ein Partikel, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachladungen. Gemäss (3) bedeutet dies, dass mehrfach geladene grosse Partikel dieselbe Mobilität aufweisen wie einfach geladene kleinere Partikel und somit in derselben Mobilitätsklasse erfasst werden. Dieser Umstand kann auf der Basis der Ladungsverteilung in Abhängigkeit der Partikelgrösse korrigiert werden.

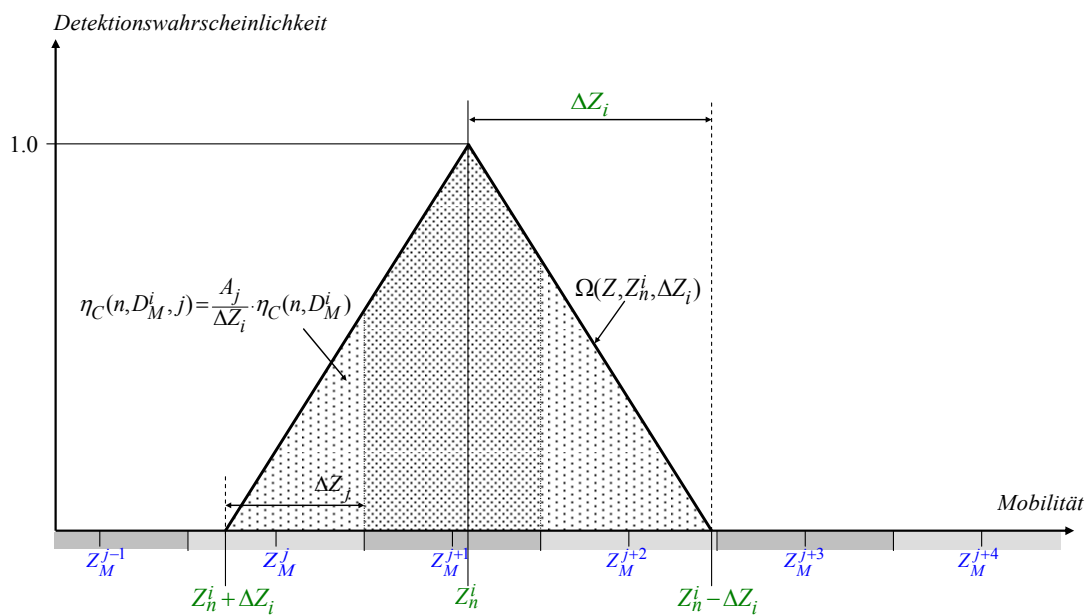
4.1 Berechnung der Korrekturmatrix

Die Mobilität eines Partikels n -fach geladenen Partikel ist n -fach grösser als diejenige eines einfach geladenen Partikels ($n = 1$). Die Halbwertsbreite der Transferfunktion bleibt die Ursprüngliche.

$$Z_n^i = n \cdot Z_M^i$$

und

$$\Delta Z_i = \frac{Q_A}{Q_{Sh}} \cdot Z_M^i$$



Analog den einzelnen Datenpunkten des Grössenscans werden die Fraktionen für Mehrfachladungen flächenanteilmässig auf die entsprechenden Grössenklassen unter der Transferfunktion verteilt. Dabei entsteht eine Matrix der Form:

$$M(i, j) = \begin{cases} i < j & 0 \\ i = j & n = +1 \quad \eta_C(1, D_M^i) \\ i > j & n > +1 \quad \eta_C(n, D_M^i) \cdot \frac{A_j}{\Delta Z_i} \end{cases}$$

Die so entstehende Ladungskorrekturmatrix hat die Form einer sehr spärlich besetzten L-Matrix und kann ohne grossen Rechenaufwand auf die vorgängig berechnete Größenverteilung einfach geladener Partikel (vgl. 3.4) angewandt werden.

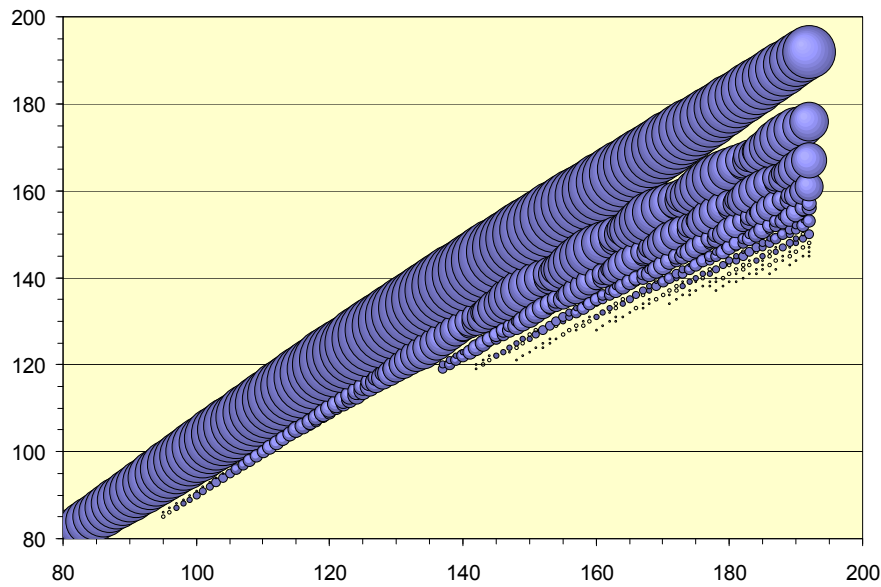


Abb. 6 TSI-Korrekturmatrix in Funktion der Größenklassen.

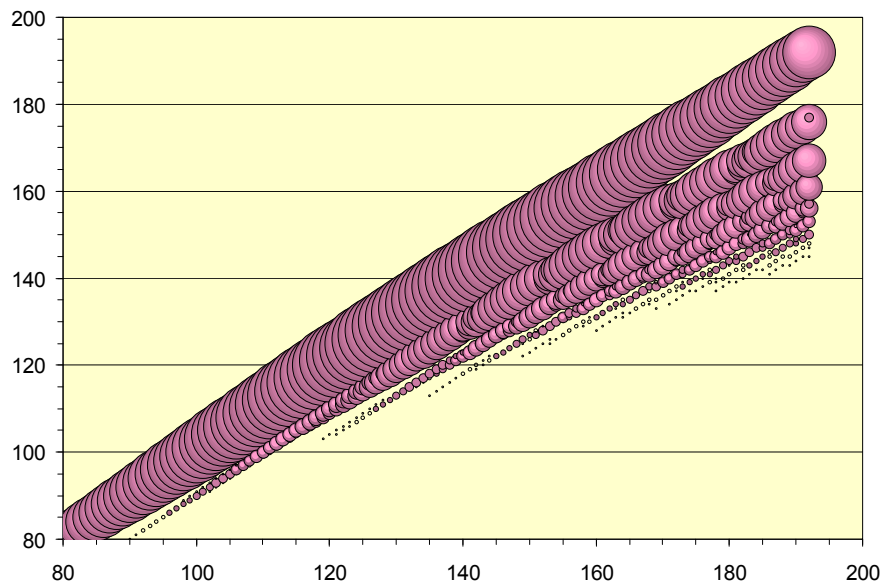


Abb. 7 Neu berechnete Korrekturmatrix.

Ein grafischer Vergleich der berechneten Korrekturmatrix (rot) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Korrekturmatrix von TSI (blau).

4.2 Anwendung der Korrekturmatrix

In einem definierten Größenbereich erfasst werden, in der folgenden Abbildung grün eingerahmt. Sehr kleine Partikel ($D_p < 7$) nm erreichen den Kollektor selbst bei der geringen Anfangsspannung von 10 V für den Scan zu schnell, grössere Partikel ($D_p > 320$ nm) erreichen in Folge ihrer zu geringen elektrischen Mobilität den Kollektor in der zur Verfügung stehenden Aufenthaltszeit im DMA ebenfalls nicht.

$i \setminus j$	1	.	.	.	$j=i$	j	.	n
1	$M(1,1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.	.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.	.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.	.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i	$M(i,j)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$i+1$	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0
$i+2$	$M(i+2,j)$.	0	0	0	0	0	0	0	0
$i+3$	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0
$i+4$	$M(i+4,j)$.	0	0	0	0	0	0	0	0
$i+5$	$M(i+5,j)$.	0	0	0	0	0	0	0	0
.	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0
.	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0
.	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0
.	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0
n	0	.	0	0	0	0	0	0	0	$M(n,n)$

Abb. 8 Form der Multiladungskorrektur-Matrix.

Wird eine Größenklasse j betrachtet (roter Rahmen), setzt sich die gemessene Konzentration aus den einfach geladenen Partikeln der Größenklasse und den Fraktionen mehrfach geladener, grösserer Partikel zusammen.

$$C_j^* = M(j,j) \cdot C_j + \sum_{i=j+1}^n M(i,j) \cdot C_i$$

$$C_j = \frac{C_j^*}{M(j,j)} - \frac{1}{M(j,j)} \cdot \sum_{i=j+1}^n M(i,j) \cdot C_i$$

Auf Grund der Form der Multiladungskorrektur lässt sich dieses lineare Gleichungssystem durch Rückwärtseinsetzen lösen.

$$C_n = \frac{C_n^*}{M(n,n)}$$

$$C_{n-1} = \frac{C_{n-1}^*}{M(n-1,n-1)} - \frac{M(n,n-1)}{M(n-1,n-1)} \cdot C_n$$

.

etc.

.

$$C_1 = \frac{C_1^*}{M(1,1)} - \frac{1}{M(1,1)} \cdot \sum_{i=2}^n M(i,1) \cdot C_i$$

Dabei wird bereits beim ersten Schritt ein Problem deutlich. In der Größenklasse n sind nicht nur einfach geladene Partikel vorhanden, sondern ebenfalls mehrfach geladene Partikel der Größenklassen $> n$. Da die Korrekturmatrix jedoch nur die Dimension $n \times n$ aufweist erfolgt keine Multiladungskorrektur.

Ein ähnlicher Effekt tritt bei Betrachtung des effektiven Messbereichs (vgl. Abb. 8 grüner Rahmen) auf. Die Multiladungskorrektur kann erst auf den ersten Datenpunkt j (vgl. Abb. 8 gelber Rahmen) angewandt werden. Sämtliche Messwerte $j+1, j+2, \dots, n$ sind jedoch gleich Null.

$$C_j = \frac{C_j^*}{M(j,j)} - \frac{1}{M(j,j)} \cdot \sum_{i=j+1}^n M(i,j) \cdot C_i \quad \text{mit} \quad C_i^* (i > j) = C_i (i > j) = 0$$

$$C_j = \frac{C_j^*}{M(j,j)}$$

5 Optimierte Multiladungskorrektur

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt ersichtlich, kann eine Ladungskorrektur für den gesamten Messbereich nur durchgeführt werden, wenn Daten ausserhalb des physikalischen Messbereichs zur Verfügung stehen. Dies kann in diesem Fall nur durch eine Extrapolation des Verlaufs der Grössenverteilung bewerkstelligt werden.

5.1 Levenberg-Marquardt Methode der nicht linearen Regression

Gegeben sind n Datenpaare

$$(x_1, y_1), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$$

Gesucht ist eine nicht lineare Funktion

$$f = f(x, A, B, C, \dots)$$

so, dass die Summe der Abweichungsquadrate

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, A, B, C, \dots))^2$$

möglichst klein ist. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der gesuchten Funktion ist die Levenberg-Marquardt Methode. Dabei werden die Koeffizienten der Funktion ausgehend von den Anfangsbedingungen iterativ variiert, bis die Summe der Abweichungsquadrate minimal wird.

Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens sind Vorkenntnisse über Aussehen der Funktion und Startkoeffizienten für die iterative Optimierung, welche in der ungefähren Grössenordnung der adaptierten Koeffizienten liegen sollten. Ist dies nicht der Fall, liefert das Levenberg-Marquardt Verfahren schnell einmal inkonsistente Resultate.

Umgesetzt wurde dieses Verfahren mit dem von Press et al. postulierten Algorithmus [16] in einem ersten Schritt in Visual Basic. Da es sich bei einer Partikelgrössenverteilung im Idealfall um eine Summe LogNormal verteilter Partikelmodi handelt wurde als Erstes eine LogNormal-Verteilung der Form

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \frac{A}{B} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(x) - C)^2}{2 \cdot B^2}\right)$$

auf die letzten 15-20 Datenpunkte eines Grössenscans angewandt. Es hat sich gezeigt, dass in ca. 90% der Grössenscans eine nicht lineare Regression mit einer LogNormal-Verteilung gute bis sehr gute Resultate liefert. Die restlichen Grössenscans lieferten inkonsistente Resultate. Aus diesem Grund wurde die Funktionspalette um zwei weitere Funktionen, eine Normal-Verteilung und eine Exponentialfunktion erweitert.

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \frac{A}{B} \cdot \exp\left(-\frac{(x-C)^2}{2 \cdot B^2}\right)$$

$$f(x) = A \cdot \exp(-B \cdot (x+C))$$

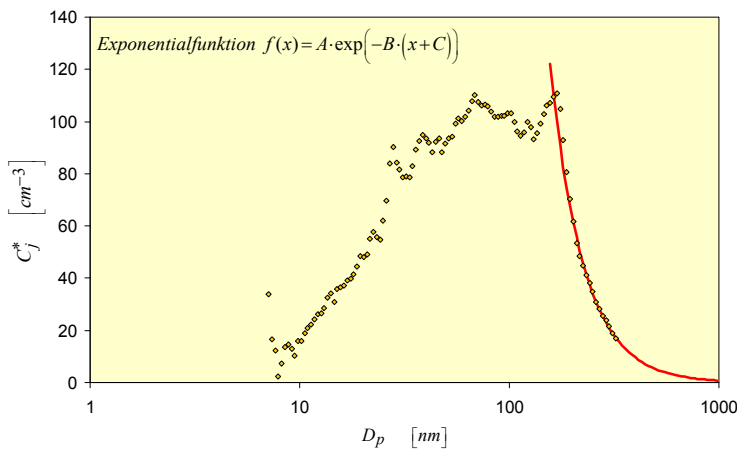
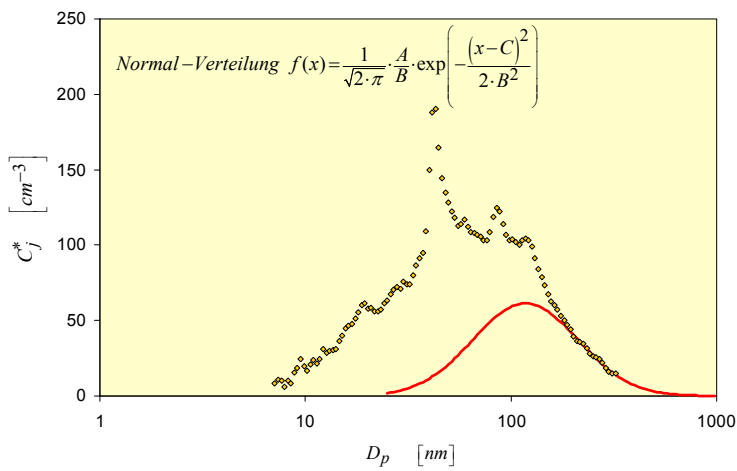
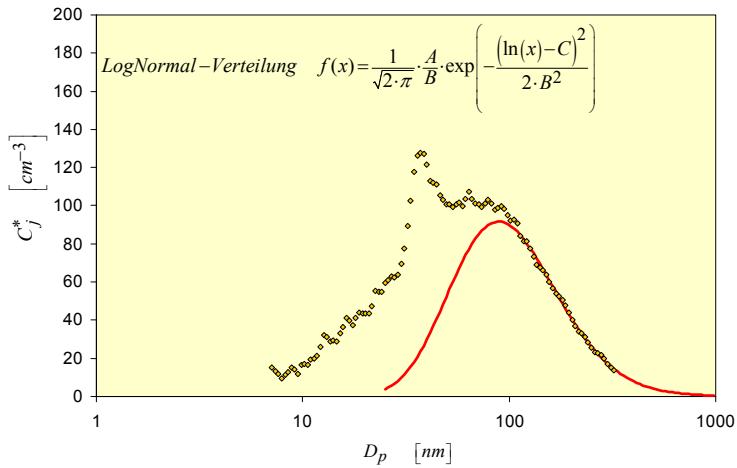


Abb. 9 Näherung der abfallenden Flanke einer Größenverteilung mit den vorgeschlagenen Funktionen.

In der Folge hat sich gezeigt, dass mit diesen drei Funktionen das Tailing von nahezu 100% der Grössenscans erfolgreich in sehr guter Qualität angenähert werden kann. Zur weiteren Verrechnung wurde nun wahlweise die Funktion mit der kleinsten Summe der Abweichungsquadrate zur Extrapolation der Datenpunkte verwendet.

5.2 Resultate der optimierten Multiladungskorrektur

Die Extrapolation der Datenpunkte für grosse Partikeldurchmesser eliminiert den Effekt fehlender Messwerte als Folge der physikalischen Grenzen des Systems und der folgenden unvollständigen Lösung des Gleichungssystems der Multiladungskorrektur. Die Näherung für die ladungskorrigierten Datenpunkte führt zu einem kontinuierlichen Verlauf der Grössenverteilung an deren oberer Grenze.

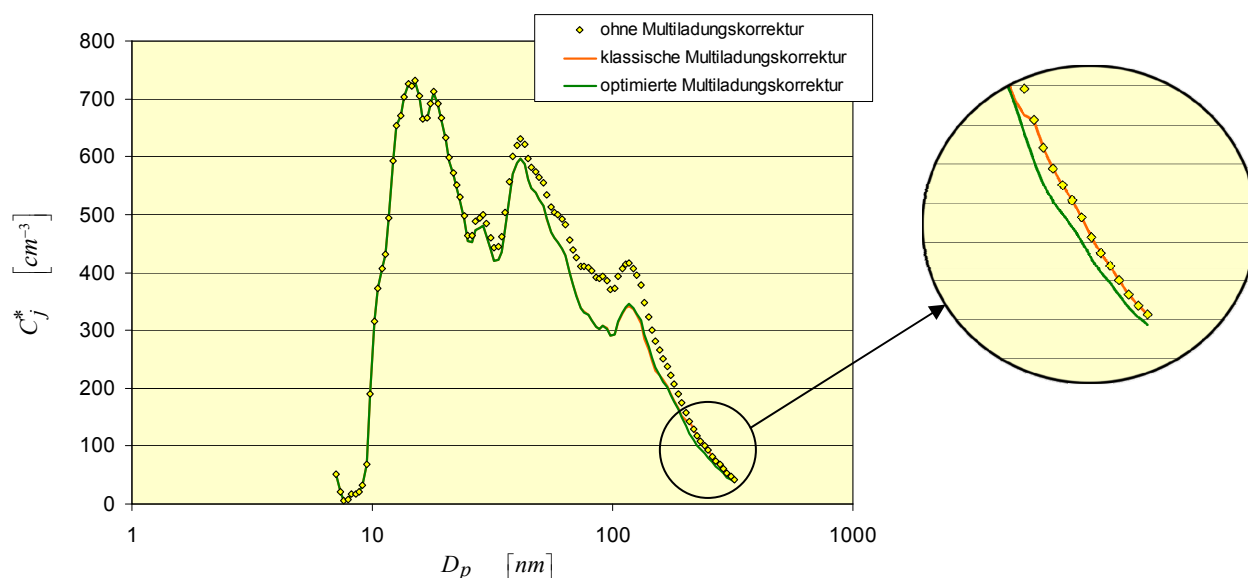


Abb. 10 Vergleich der beiden Methoden der Multiladungskorrektur.

6 Aktive Oberfläche, Volumen und Masse

6.1 Aktive Oberfläche

Die aktive Oberfläche eines Partikels kann wie folgt ausgedrückt werden [17]:

$$s = 2 \cdot \pi \cdot \varphi \cdot \lambda \cdot \frac{D_p}{C(D_p)}$$

s aktive Oberfläche eines Partikels $[m^2]$
 φ Streuparameter $\alpha + \beta = 1.70$

und somit die aktive Oberfläche der Partikel der Grössenklasse j

$$S_j = 2 \cdot \pi \cdot \varphi \cdot \lambda \cdot \frac{D_p}{C(D_p)} \cdot C_j^{corr.}$$

S_j aktive Oberfläche der Grössenklasse j $[m^2 m^{-3}]$

6.2 Volumenanteil

Analoges Vorgehen für das Volumen eines Partikels gemäss [18] ergibt

$$v = 2 \cdot \pi \cdot \varphi \cdot \lambda \cdot \frac{D_p}{C(D_p)}$$

v Volumen eines Partikels $[m^3]$

und über die Grössenklasse j

$$V_j = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \varphi \cdot \lambda \cdot \frac{D_p^2}{C(D_p)}$$

V_j Volumenanteil der Grössenklasse j

6.3 Masse

Die Massenkonzentration kann nun auf zwei verschiedene Weisen berechnet werden. Einerseits über die bereits bestimmte Volumenkonzentration bei bekannter mittlere Dichte

$$m_j = \rho \cdot V_j$$

m_j	Massenkonzentration Grössenklasse j	$[kgm^{-3}]$
ρ	Dichte	$1.5 kgm^{-3}$

oder über die Masse eines Partikels [19].

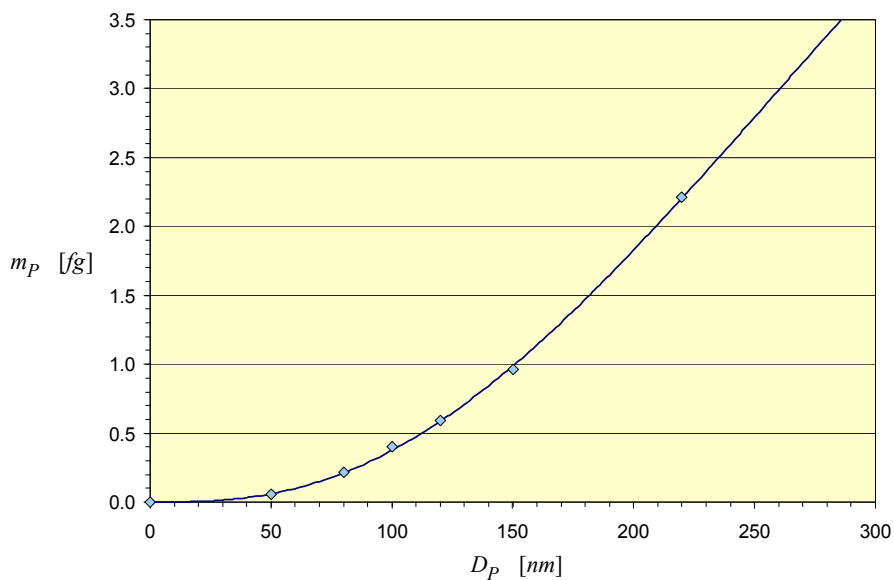


Abb. 11 Masse eines Dieselpartikels in Funktion seines Durchmessers.

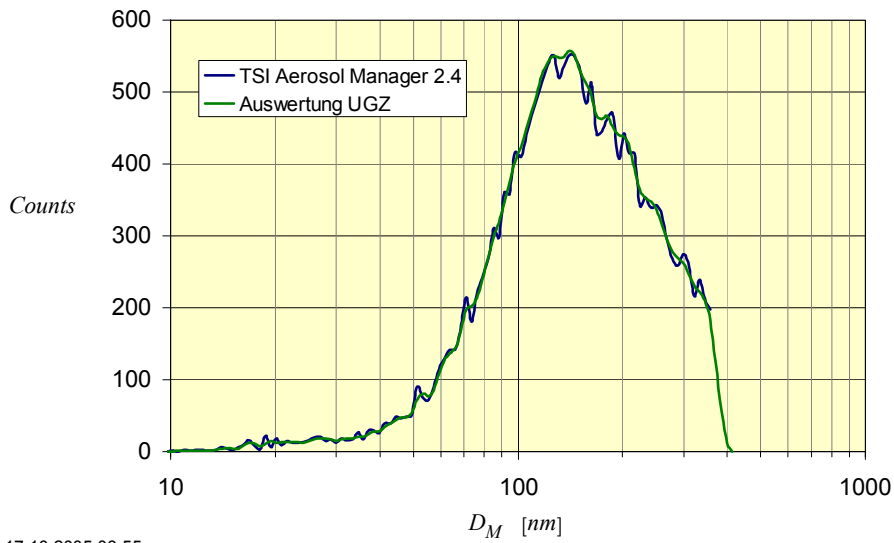
$$m_p = 6.13 \cdot 10^{-7} \cdot D_p \cdot \exp\left(4.93 \cdot 10^{-3} \cdot D_p\right)$$

$$m_j = m(D_p) \cdot C_j^*$$

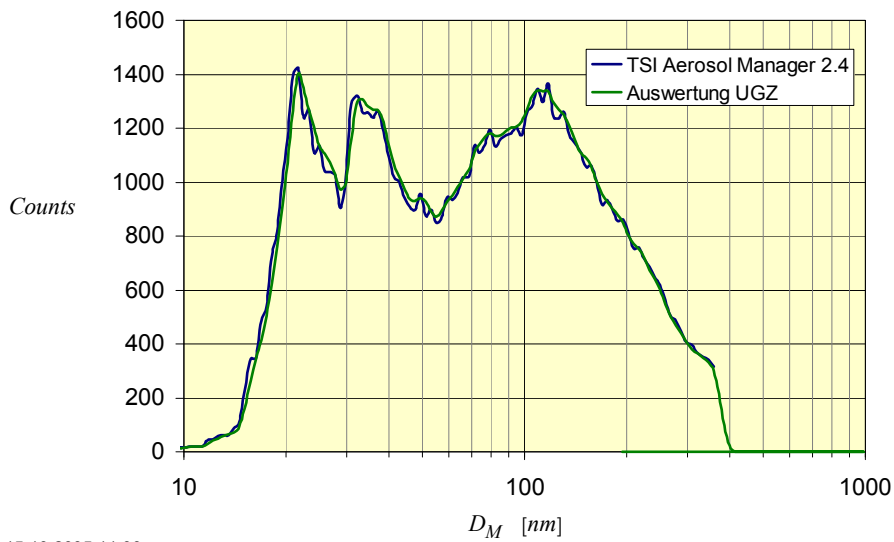
$m(D_p)$	Masse eines Partikels	$[kg]$
----------	-----------------------	--------

7 Vergleich mit Aerosol-Manager 2.4 (TSI)

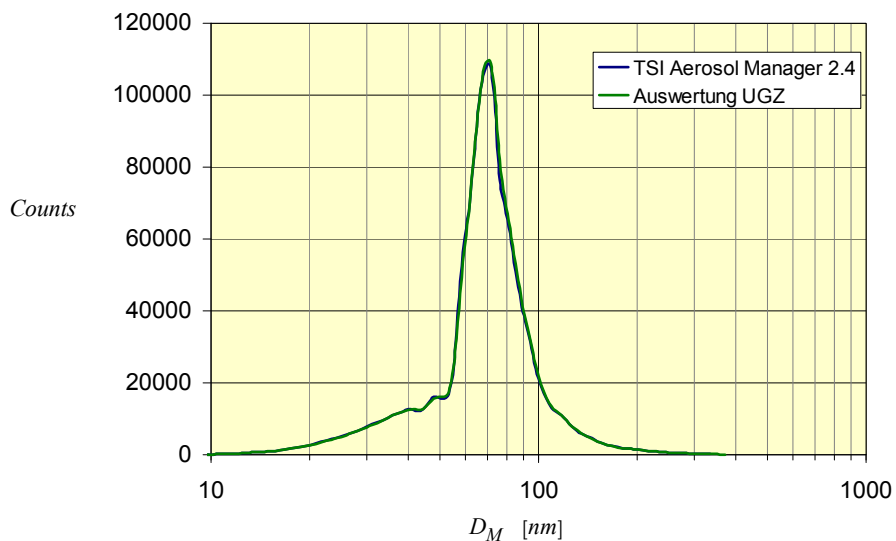
Für den Vergleich der beiden Auswertungsverfahren wurden 3 Grössenscans unterschiedlicher Belastung ausgewählt.



17.10.2005 03:55



15.10.2005 11:00



12.10.2005 19:25

Abb. 12 Vergleich der Größenverteilungen TSI Aerosol Manager und Methode UGZ an drei Beispielen.

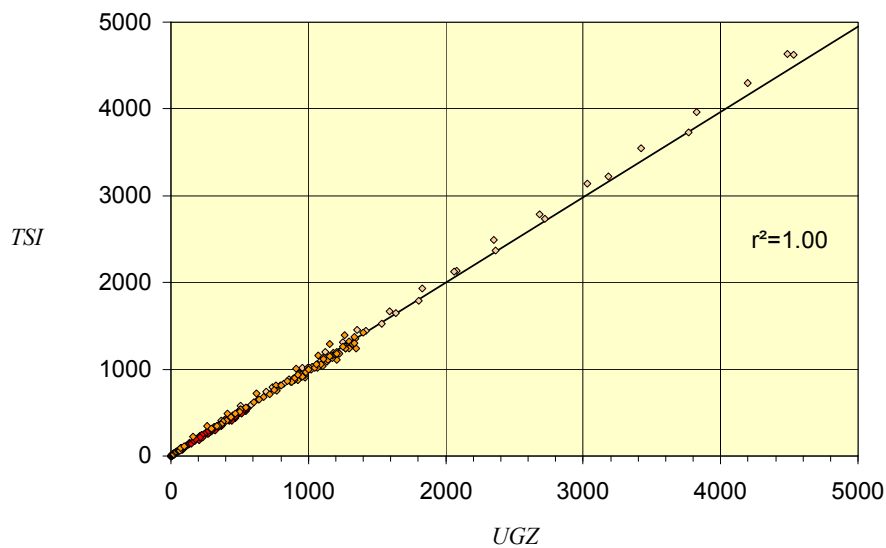


Abb. 13 Korrelation der beiden Auswertemethoden.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Auswerteverfahren. Für einen allfälligen Ausbau des SMPS (Flussvariation) und der daraus resultierenden Vergrößerung des Messbereichs bis zu 1000 nm, steht damit ein Auswerteverfahren zur Verfügung, das mit einem bescheidenen Aufwand den neuen Umständen angepasst werden kann.

8 Literatur

- [1] E. O. Knutson und K. T. Whitby, Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications, *J. Aerosol Sci.*, **6**, 443 - 451, 1975
- [2] T. Seto et al., Size Distribution Measurement of Nanometer-Sized Aerosol Particles Using DMA Under Low-Pressure Conditions, *J. Aerosol Sci.*, **28**, 193 - 206, 1997
- [3] E. Cunningham, On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium, *Proc. R. Soc. Lond.*, **83**, 357, 1910
- [4] M. Knudsen und S. Weber, Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln, *Ann. Phys.*, **36**, 981, 1911
- [5] M. D. Allen und O. G. Raabe, Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus, *Aerosol Sci. Technol.*, **4**, 269 - 286, 1985
- [6] D. J. Rader, Momentum Slip Correction Factor for Small Particles in Nine Common Gases, *J. Aerosol Sci.*, **21**, (2), 161 - 168, 1990
- [7] <http://www.epa.gov/eogapti1/module2/viscosity/viscosity.htm>
- [8] <http://www.grc.nasa.gov/WWW/cgns/sids/floweqn.html>
- [9] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982, 0-8493-0463-6
- [10] Y. Kousaka et al., Determination of Particle Size Distribution of Ultra-Fine Aerosols using a Differential Mobility Analyzer, *Aerosol Sci. Technol.*, **4**, 209 - 225, 1985
- [11] TSI, Model 3936 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) - Instruction Manual, 2003,
- [12] A. Wiedensohler et al., Performance of the counting efficiency of the TSI-3025 UCPC, the TSI-3010 CPC, and the TSI-3760/7610 CPC for different operating conditions, *Journal of Aerosol Science*, **27**, (Supplement 1), S337-S338, 1996
- [13] J. Kesten et al., Calibration of a TSI Model 3025 Ultrafine Condensation Particle Counter, *Aerosol Sci. Technol.*, **15**, 107, 1991
- [14] N. A. Fuchs, On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere, *Geofis. Pura Appl.*, **56**, 185 - 193, 1963
- [15] A. Wiedensohler, An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range, *J. Aerosol Sci.*, **19**, 387 - 389, 1988
- [16] W. H. Press et al., Numerical Recipes in Pascal, Cambridge University Press, New York, 4th Edition, 1994, 0-521-37516-9
- [17] Matter Engineering AG, Operating Instructions LQ1-DC, Appendix IV, 2001
- [18] Dekati Ltd., ELPI-Manual, Appendix A: Physical Operation, Version 3.20, 2003
- [19] K. Park et al., Measurement of Inherent Material Density of Nanoparticle Agglomerates, *J. Nanopart. Res.*, **6**, 267 - 272, 2004

Anhang

A1 Detektionseffizienz CPC 3010

j	D_M^j	$\eta_{CPC}(D_M^j)$
52	6.38	0.000
53	6.61	0.012
54	6.85	0.029
55	7.10	0.047
56	7.37	0.067
57	7.64	0.089
58	7.91	0.114
59	8.20	0.141
60	8.51	0.171
61	8.82	0.203
62	9.14	0.239
63	9.47	0.277
64	9.82	0.318
65	10.18	0.362
66	10.55	0.408
67	10.94	0.455
68	11.34	0.504
69	11.76	0.554
70	12.19	0.603
71	12.63	0.651
72	13.10	0.697
73	13.58	0.740
74	14.07	0.780
75	14.59	0.816
76	15.12	0.849
77	15.68	0.877
78	16.25	0.901
79	16.85	0.922
80	17.47	0.939
81	18.11	0.953
82	18.77	0.964
83	19.46	0.973
84	20.17	0.980
85	20.91	0.985
86	21.67	0.989
87	22.47	0.992
88	23.29	0.995
89	24.14	0.996
90	25.03	0.997
91	25.95	0.998
92	26.90	0.999
93	27.88	0.999
94	28.90	0.999
95	29.96	1.000