

Infrarot- und Massenspektrometer-System
für die dynamische Messung
von Motorabgasen

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Lars Schomann
aus
Ratzeburg

2013

Referent: Prof. Dr.-Ing. G. Matz

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. W. Thiemann

Tag der mündlichen Prüfung: 2013/08/12

URN: urn:nbn:de:gbv:830-tubdok-12601

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Messtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg. Für die fachliche und persönliche Betreuung meiner Arbeit sowie die Übernahme des Hauptreferates gilt mein ganz besonderer Dank Prof. Dr.-Ing. G. Matz. Auch Prof. Dr.-Ing. W. Thiemann danke ich für seine Unterstützung und die Übernahme des Korreferates. Für den Vorsitz des Promotionsausschusses danke ich Prof. Dr.-Ing. J. Müller.

Allen Kollegen, Mitarbeitern und Studenten des Instituts für Messtechnik danke ich herzlich für die kreative, abwechslungsreiche und unterhaltsame Zusammenarbeit. Im Besonderen danke ich Prof. Dr.-Ing. R. Harig und Jens Eichmann für ihre Entwicklung des Infrarotspektrometers sowie die Zusammenarbeit an dem IRMA Messsystem. Ich danke Jörn Frank, Matthias Feindt und Nils Röbbken für Ihre wichtigen Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit in Form von Studien- und Diplomarbeiten. Für ihre vielen fachlichen Ratschläge und persönlichen Anregungen und Aufmunterungen danke ich herzlich Dr.-Ing. Sven Krause und Dr.-Ing. Marcus Gohl.

Allen Beteiligten des Innonet-Projekts IRMA danke ich für die finanzielle Förderung und ihre technischen und fachlichen Beiträge. Für die Unterstützung bei motorischen Messungen danke ich den Mitarbeitern und Technikern des Instituts für Antriebssystemtechnik der Helmut Schmidt Universität, insbesondere Jan Dreves, sowie den Mitarbeitern der Automobil-Prüftechnik Landau. Herrn U. Miße danke ich für die wertvolle Unterstützung bei der Entwicklung des Massenspektrometers.

Meinen Eltern danke ich von Herzen für ihre Unterstützung in der schulischen Ausbildung und während meines Studiums. Ganz besonders möchte ich meiner Frau Johanna und meinen Kindern danken, ohne deren Liebe, Geduld und stetigen Aufmunterungen diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Abstract

Due to growing individual transport in industrial countries and associated increase in pollutant emissions, legislature toughens emission standards regularly. Automakers are therefor challenged to develop ever more efficient low-emission vehicles to take account of the public climate debate and effects of pollutants on humans and nature. Conventional exhaust gas measurement systems are limited when it comes to measuring gases other than O_2 , CO_2 , CO , NO_x and total-HC or when high measurement frequencies are of the essence to resolve transient processes. Additional specialized single component measurement systems increase the already high complexity of conventional exhaust emission measurement devices.

Topic of this work was the study of all aspects of a mobile, versatile and dynamic exhaust gas measurement system, which integrates the multi component measurement systems mass spectrometer and Fourier-Transform infrared spectrometer. Analyzers were specifically modified and optimized for this application, a common sampling system was designed, and a corresponding software structure was realized. Methods were researched for the optimal adjustment of the system to different applications and for increasing system stability as well as minimizing calibration effort by measuring combustion products like CO_2 and H_2O and other components with both analyzers in parallel. Additionally Argon is used as some kind of internal standard to adjust and stabilize the mass spectrometer.

Measurements in the laboratory and on gasoline and diesel engines show, that limited and non-limited as well as other exhaust gas components can be detected in concentrations down to 1 ppm and with up to 20 Hz. As exemplary applications the measurement of all main exhaust gas components, the differentiation of hydro carbons, the behavior of nitrogen oxides and ammonia on a SCR catalytic converter, the detection of hydrogen in gasoline engine exhaust and the determination of exhaust mass flow rate using Helium as tracer gas are demonstrated.

This work shows the advantages of the hybrid measurement system over conventional exhaust emission measurement devices. Higher measurement frequency and much broader spectrum of detectable gas components open a very wide field of application. Lower calibration effort and compact design allow an efficient operation on a regular basis. It can be advantageous deployed to solve current and future problems in exhaust gas measurement as well as outside this field of application.

Zusammenfassung

Um der Zunahme von Schadstoffemissionen durch den stetig wachsenden motorisierten Individualverkehr in Industrienationen entgegenzuwirken, werden seitens der Gesetzgeber Emissionsgrenzwerte regelmäßig verschärft. Automobilhersteller sind daher gefordert, immer effizientere und schadstoffärmere Fahrzeuge zu entwickeln. Konventionelle Abgasmesstechniken stoßen bei aktuellen Fragestellungen an ihre Grenze, wenn neben O_2 , CO_2 , CO , NO_x und Gesamt-HC weitere Stoffe gemessen, oder mit einer hohen Messfrequenz transiente Vorgänge abgebildet werden müssen. Durch den Einsatz zusätzlicher, spezieller Einkomponenten-Messsysteme wird die bereits hohe Komplexität der konventionellen Abgasmessanlagen weiter gesteigert.

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung gerätetechnischer und methodischer Aspekte eines mobilen, universellen und dynamischen Abgasmesssystems, das die beiden an Prüfständen etablierten Mehrkomponenten-Messsysteme Massenspektrometer und Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer integriert. Dazu wurden Analysatoren speziell für diese Anwendung modifiziert und optimiert, eine gemeinsame Probenahme ausgelegt und eine entsprechende Softwarestruktur realisiert. Es sind Methoden untersucht worden, mit denen das hybride Messsystem optimal für unterschiedliche Anwendungen einzustellen ist, durch parallele Messungen der Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O sowie weiterer Stoffe die Systemstabilität gesteigert und der Kalibrieraufwand minimiert wird. Argon kann dabei als eine Art interner Standard zur Einstellung und Stabilisierung des Massenspektrometers genutzt werden.

Messungen im Labor sowie an Otto- und Dieselmotoren zeigen, dass limitierte und nicht-limitierte Schadstoffe sowie weitere Abgaskomponenten ab Konzentrationen von ca. 1 ppm mit bis zu 20 Hz gemessen werden können. Als beispielhafte Anwendungen werden die Messung der Abgas-Hauptkomponenten, die Differenzierung von Kohlenwasserstoffen, das Verhalten von Stickoxiden und Ammoniak am SCR-Katalysator, der Nachweis von Wasserstoff im Ottoabgas sowie die Bestimmung des Abgasmassenstroms mittels Helium als Tracergas aufgezeigt.

Mit dieser Arbeit wird gezeigt, dass das hybride Abgasmesssystem viele Vorzüge gegenüber der konventionellen Abgasmesstechnik hat. Die höhere Messfrequenz sowie das viel breitere Spektrum messbarer Stoffe eröffnen einen sehr großen Einsatzbereich, und der geringere Kalibrieraufwand sowie die kompakte Bauweise erlauben einen effizienten Routinebetrieb. Es kann für aktuelle und zukünftige Fragestellungen der Abgasmesstechnik, aber auch außerhalb dieses Anwendungsgebiets gewinnbringend eingesetzt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Kraftfahrzeugverkehr und -Emissionen	2
1.2	Motorentchnik und Abgasmesstechnik	6
1.3	Aufgabenstellung	10
2	Grundlagen	13
2.1	Automobilabgas	13
2.1.1	Limitierte Schadstoffe	15
2.1.2	Nicht-Limitierte Schadstoffe	18
2.2	Abgasmesstechnik	20
2.2.1	Konventionelle Messsysteme	20
2.2.2	Mehrkomponenten-Messsysteme	24
2.3	Massenspektrometer	26
2.3.1	Ionenquelle	26
2.3.2	Massenfilter	28
2.3.3	Detektor und Datenverarbeitung	29
2.3.4	Probenzufuhr	31
2.3.5	Messbare Gaskomponenten und Querempfindlichkeiten	32
2.4	Fourier-Transform Infrarot Spektrometer	33
2.4.1	Interferometer und Fourier-Spektrometrie	35
2.4.2	Methoden der Konzentrationsbestimmung	36
2.4.3	Probenzufuhr	39
2.4.4	Messbare Gaskomponenten und Querempfindlichkeiten	40
2.5	Signalverarbeitung	41
2.5.1	Signalabtastung und Interpolation	41
2.5.2	Signalfilterung	42

2.5.3	Informationsgehalt	44
3	Apparatives und Methoden	47
3.1	Das IRMA Messsystem	48
3.1.1	Innovationspotential	48
3.1.2	Aufbau	50
3.2	Probenahme	52
3.2.1	Hauptpfad	53
3.2.2	MS Direkteinlass	55
3.3	Massenspektrometer	58
3.3.1	Massenfilter und Detektoren	59
3.3.2	Ionenquelle	62
3.3.3	Software	66
3.3.4	Methoden zur Einstellung	67
3.3.5	Methoden zur Abgasmessung	74
3.4	Systemstabilität	77
3.4.1	Druck- und Temperaturschwankungen in der Gaszelle	78
3.4.2	Partikelablagerungen in der Gaszelle	78
3.4.3	Druck- und Temperaturschwankungen im MS	79
3.4.4	Partikelablagerungen im MS	82
3.5	Kalibrierung	83
3.5.1	Referenzmessungen mit FTIR	83
3.5.2	Kalibrierung des MS	84
3.5.3	Querkalibrierung	87
3.6	Vorgehensweise und Datenverarbeitung	98
4	Messergebnisse	107
4.1	Untersuchung der Systemeigenschaften	107
4.1.1	Nachweisgrenze	108
4.1.2	Zeitliche Auflösung	111
4.2	Untersuchung unterschiedlicher Messmethoden	114
4.2.1	Hauptkomponenten im Otto- und Dieselabgas	115
4.2.2	Messung von Kohlenwasserstoffen	120
4.2.3	Messung von NO _x und NH ₃ am SCR-Katalysator	123
4.2.4	Messung von Wasserstoff im Ottoabgas	127

4.2.5 Helium als Tracer zur Bestimmung des Abgasmassenstroms . .	131
5 Schlussbetrachtung und Ausblick	137
A Kenndaten der Versuchsmotoren	143

Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung des Verkehrsaufwands und der Schadstoffemissionen des Straßenverkehrs in Deutschland	4
1.2	Spektrum der mit FTIR und MS messbaren Abgaskomponenten	9
2.1	Abgaskomponenten im Rohabgas von Otto- und Dieselmotoren	14
2.2	Schadstoffbildung in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ	17
2.3	Hauptelemente eines Massenspektrometers	27
2.4	Schema einer Elektronenstoß-Ionenquelle	28
2.5	Schema eines Quadrupol-Massenfilter	29
2.6	Schema einer Mikrokanalplatte	30
2.7	Schema der Mess-Modi eines Massenspektrometers	31
2.8	Schema eines FTIR	34
2.9	Veranschaulichung des Strahlengangs durch eine Langweg-Gaszelle nach White	39
2.10	Auswirkungen einer Interpolation eines zeitdiskreten Signals auf das Leistungsdichtespektrum	43
3.1	Das IRMA Messsystem am Motorenprüfstand	47
3.2	Schema des IRMA Messsystems	51
3.3	Schema des IRMA Probenahmesystems	53
3.4	Ergebnis der CFX-Simulation der Gasströmung in der Zwischenstufe des Direkteinlasssystems	56
3.5	Aufnahmen von neuen und gebrauchten Transfer- und Restriktionskapillaren	57
3.6	Seitenansicht des Massenspektrometersystems	58
3.7	Draufsicht des Massenspektrometersystems	59
3.8	Abbildung und Explosionsansicht der <i>Agilent-Ionenquelle</i>	62

3.9	Beispielhaftes Massenspektrum von Luft	67
3.10	Beispielhafte Gütekriterien und Optimierungsfunktionen der Linsen- optimierung	70
3.11	Beispielhafte Optimierungsfunktion in Abhängigkeit von zwei Linsen- spannungen	72
3.12	Druckabbau über die Restriktionskapillare	81
3.13	Bestimmung der Basislinie unterschiedlicher m/z-Verhältnisse	85
3.14	Messung des Verhältnisses zwischen CO ₂ und Ar	86
3.15	Beispiel der gleitenden Standardabweichung als Maß für die Signal- änderung	89
3.16	Beispiel der abschnittsweise berechneten normierten Entropie als Maß für die Signaländerung	93
3.17	Beispiel für die Querkalibrierung von CO ₂	94
3.18	Darstellung der normierten Entropie der HO ₂ O-Konzentration über den ETC-Fahrzyklus	97
3.19	Verlauf des H ₂ O-Detektorsignals des MS und der H ₂ O-Konzentration des FTIR über den ETC-Fahrzyklus	98
3.20	H ₂ O-Querkalibrierung über den dynamischen ETC-Fahrzyklus	99
3.21	Einteilung der Vorgehensweise bei Messung in fünf Schritte	100
3.22	Ablauf der Einstellung des FTIR und des MS	101
3.23	Ablauf der Kalibrierung des hybriden Messsystems	102
3.24	Ablauf einer Messung am Motor	104
3.25	Vereinfachte schematische Darstellung der Datenverarbeitung zur Lauf- zeit	105
4.1	Nachweisgrenze für Benzol in Luft in Abhängigkeit von der Messfre- quenz	109
4.2	Rauschäquivalente Konzentration von Benzol in Luft	110
4.3	Abschätzung der Messgenauigkeit für Benzol in Luft	110
4.4	Schema des Messaufbaus zur Bestimmung der zeitlichen Auflösung des MS	111
4.5	Signalanstiegszeit des MS	112
4.6	Bestimmung der zeitlichen Auflösung des MS	113
4.7	Signaldämpfung des MS in Abhängigkeit von der Signalfrequenz . . .	114

4.8	Vergleich der gemessenen Schadstoffkonzentrationen von AMA und IRMA über einen λ -Haken	117
4.9	Konzentrationsverläufe sechs wichtiger Abgaskomponenten über dem Stadtabschnitt des ETC-Fahrzyklus	119
4.10	Vergleich der Benzol- und Toluolkonzentrationen über einem λ -Haken vor und nach KAT	121
4.11	Verläufe unterschiedlicher HC-Signale	122
4.12	Verlauf der Toluol-Konzentration über ein Schub-Zug-Experiment . .	124
4.13	Zeitliche Ausschnitte der Toluol-Konzentration	124
4.14	Konzentrationsverläufe von Stickoxiden und Ammoniak über den Stadt- und Überlandabschnitten des ETC-Fahrzyklus	126
4.15	Vergleich der NO _X -Emissionen mit und ohne Harnstoffeinspritzung am SCR-Katalysator	128
4.16	Ergebnisse einer H ₂ -Messung am Ottomotor	130
4.17	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Abgasmassenstroms mittels Helium als Tracer	132
4.18	Ergebnisse der Messung des Abgasmassenstroms mittels Helium als Tracer	135

Tabellenverzeichnis

2.1	Gasförmige Abgaskomponenten und deren in AMA eingesetzten Messprinzipien	20
3.1	Randbedingungen der Gaskonditionierung des IRMA Probenahmesystems	52
3.2	Experimentell untersuchte Parameter der Ionenquelle und des Direktinlasses	64
3.3	Bewertungskriterien zur Charakterisierung der Ionenquellenparameter	65
3.4	Elektrische Parameter der <i>Agilent-Ionenquelle</i> sowie deren Ansteuerung	66
A.1	Kenndaten des 1-Zylinder Ottomotors	143
A.2	Kenndaten des PKW-Ottomotors	143
A.3	Kenndaten des LKW-Dieselmotors	144

Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

CH ₂ O	Formaldehyd
AMA	Abgasmessanlage
amu	atomic mass unit (engl. atomare Masseneinheit)
Ar	Argon
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
COS	Carbonylsulfid (Kohlenoxidsulfid)
CVS	Constant Volume Sampling
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ETC	European Transient Cycle
EU	Europäische Union
FFT	Fast Fourier Transformation
FID	Flammenionisations-Detektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HC	Gesamt-Kohlenwasserstoffe
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
He	Helium
HITRAN	High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database
IRMA	<u>I</u> n <u>f</u> ra <u>R</u> ot- <u>M</u> assen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase

KAT	Katalysator
LAN	Local Area Network
LKW	Lastkraftwagen
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MCP	Micro-Channel-Plate
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride-Legierung
MKS	Firmenname, Massenspektrometer-Hersteller
MS	Massenspektrometer
N ₂	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
NDIR	nicht-dispersiver Infrarot-Detektor
Ne	Neon
NH ₃	Ammoniak
NMVOG	Non-Methane Volatile Organic Compounds
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
PAK	Polyzykische aromatische Kohlenwasserstoffe
PKW	Personenkraftwagen
PM	Partikelmasse im Abgas
PMD	Paramagnetischer Detektor
PN	Partikelanzahl im Abgas
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
S/N	Signal-zu-Rausch
SIM	Selected Ion Monitoring
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
TCP/IP	Transmission Control Protocol / Internet Protocol
Δx	Klassenbreite [–]
Δx_{max}	maximaler Gangunterschied in einem Interferometer [cm]
\dot{m}_{Abgas}	Abgasmassenstrom [$\frac{Kg}{h}$]
\dot{m}_{He}	Heliummassenstrom [$\frac{Kg}{h}$]
\dot{m}_{Kst}	Kraftstoffmassenstrom [$\frac{Kg}{h}$]

\dot{m}_{Luft}	Luftmassenstrom [$\frac{Kg}{h}$]
\dot{V}_{He}	Heliumvolumenstrom [$\frac{l}{h}$]
\dot{V}_{Kst}	Kraftstoffvolumenstrom [$\frac{l}{h}$]
\dot{V}	Volumenstrom [$\frac{l}{min}$]
ρ_{He}	Dichte von Helium [$\frac{Kg}{l}$]
σ	Wellenzahl (reziproker Wert der Wellenlänge im Vakuum) [cm^{-1}]
ν	Größenklassenindex [-]
ε	Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]
A	Absorbanz [-]
a	Parameter der Optimierungsfunktion [-]
A_A	Apparatefunktion [-]
A_{inh}	inhärente Apparatefunktion [-]
A_p	Apodisationsfunktion [-]
B	Bandbreite [Hz]
c	Konzentration [-]
c_{He}	Heliumkonzentration [-]
E	Erwartungswert [-]
F	Fensterfunktion [-]
f_A	Abtastfrequenz [Hz]
H	Entropie [-]
H'	normierte Entropie [-]
H_{norm}	Entropie weißen Rauschens [-]
I	transmittierte Strahlungsintensität [$\frac{W}{m^2}$]
I_0	eingestrahelte Strahlungsintensität [$\frac{W}{m^2}$]
K	Ähnlichkeit [-]
K	Kostenfunktion eines Optimierungsverfahrens [-]
l	optische Weglänge [cm]
M	mittlere Signalintensität bei einem m/z-Verhältnis [-]
n	Anzahl [-]
n	Gesamtanzahl von Messwerten [-]
n	Molekülanzahl [-]
n_ν	Anzahl von Messwerten in einer Größenklasse [-]
O	Optimierungsfunktion [-]
P	Auftrittswahrscheinlichkeit eines Messwertes [-]

P	Einstellparameter der Ionenquelle bzw. des Massenfilters [-]
p	Druck [Pa]
p_{IQ}	Druck in der Ionenquelle [mbar]
p_{ZS2}	Druck in der Zwischenstufe [mbar]
R	universelle Gaskonstante [$\frac{J}{mol \cdot K}$]
S	Messsignal [-]
S	spektrale Strahldichte [-]
s_i	Standardabweichung einer Messwertfolge [-]
T	Temperatur [K]
T	Transmission [-]
t_{10-90}	Signalanstiegszeit von 10% auf 90% des Endwertes[s]
V	Volumen [m ³]
w	Fensterbreite [-]
X	Messwertfolge [-]
x	Gangunterschied [cm]
x_i	Messwert [-]

Kapitel 1

Einleitung

Der motorisierte Individualverkehr ist in Deutschland wie auch weltweit bedeutend für eine funktionierende Industriegesellschaft, und Verbrennungsmotoren sind dabei die mit Abstand häufigste Antriebsart. Einerseits nehmen die weltweiten Vorkommen des zur Herstellung des Kraftstoffs benötigten Erdöls stetig ab, wodurch ein immer höherer Aufwand bei der Förderung von Erdöl nötig wird. Andererseits werden im Zusammenhang mit der wachsenden öffentlichen Klimadiskussion die Einflüsse von Schadstoffemissionen von Verbrennungsmotoren auf das weltweite Klima und die menschliche Gesundheit stärker untersucht und diskutiert. Daher werden stetig neue Vorgaben für die Kraftstoffeffizienz sowie die Schadstoffemissionen neuer Fahrzeuggenerationen mit Verbrennungsmotoren gefordert bzw. gesetzlich vorgeschrieben.

Auch wenn durch die Einführung vieler neuer Technologien in den vergangenen drei Jahrzehnten heutige Kraftfahrzeuge deutlich effizienter geworden sind und nur noch einen Bruchteil an Schadstoffen emittieren, bestehen weiterhin große Herausforderungen bei der Erforschung und Optimierung neuer Kraftstoffe, der motorischen Verbrennung sowie der Abgasnachbehandlung. Innovative Abgasmesstechniken helfen dabei, durch die Kenntnis der komplexen Abgaszusammensetzung und die Abbildung des dynamischen Verhaltens einer Vielzahl unterschiedlicher Abgaskomponenten neue Motorkomponenten, alternative Materialien sowie hoch dynamische Regelsysteme zu entwickeln.

Konventionelle Abgasmesstechniken, sogenannte Abgasmessanlagen (AMA), wurden in der Automobilindustrie parallel zu den gesetzlichen Emissionsvorschriften

etabliert und weiterentwickelt und ermöglichen die zuverlässige Messung der durch den Gesetzgeber limitierten Schadstoffe sowie weniger weiterer motorrelevanter Stoffe. In vielen Anwendungen bedarf es allerdings spezieller Messtechniken mit einem breiten Spektrum messbarer Abgaskomponenten bzw. einer sehr hohen zeitlichen Auflösung der Messung.

Spektrometrische Mehrkomponenten-Messsysteme wie Massenspektrometer (MS) oder Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) werden für solche Anwendungen seit vielen Jahren eingesetzt, wobei die Fähigkeiten dieser Systeme in besonderen Maße durch die Fortschritte der letzten Jahre im Bereich der integrierten Schaltungen und Datenverarbeitungssysteme gesteigert werden konnten. Ansatzpunkt dieser Arbeit ist es, die Vorteile dieser Spektrometertypen mit Hilfe des Potentials moderner Datenverarbeitungssysteme zu einem vielseitigen Abgasmesssystem zu kombinieren.

1.1 Kraftfahrzeugverkehr und -Emissionen

Die Anzahl der jährlich produzierten Fahrzeuge weltweit steigt vorwiegend aufgrund der wachsenden Absatzmärkte in Asien und Südamerika kontinuierlich an, und hat mit 80,1 Millionen im Jahr 2011 produzierten Fahrzeugen den bisherigen Höchststand erreicht [1]. Auch wenn in Deutschland die Anzahl der pro Jahr neu zugelassenen Fahrzeuge seit 2000 kaum zunimmt, steigt dennoch das Verkehrsaufkommen auf deutschen Straßen [2, 3]. Trotz steigender Bemühungen seitens der Automobilindustrie, alternative Antriebskonzepte für den motorisierten Individualverkehr zu entwickeln, sowie entsprechender Förderprogramme und Strategien der Bundesregierung, bestimmen im Jahr 2011 herkömmliche Otto- und Dieselmotoren mit über 99% Anteil die Antriebe bei den neu zugelassenen Kraftfahrzeugen in Deutschland [4, 5, 6].

Gleichzeitig wachsen die Bestrebungen, die weltweiten Schadstoff- und CO₂-Emissionen zu reduzieren, zu denen der Straßenverkehr nach Angaben des Umweltbundesamtes mit rund 15 % beiträgt [7]. In der EU dienen dazu einerseits die gesetzlichen Richtlinien für die Schadstoffemission von PKW und LKW, EURO 1 bis EURO 6, die 1970 eingeführt und seitdem drastisch verschärft wurden [8, 9]. Andererseits

werden in einer Reihe von Empfehlungen und Verordnungen der EU schrittweise Obergrenzen für die durchschnittlichen spezifischen CO₂-Emissionen von neu produzierten PKW von 95 g/km bis zum Jahr 2020 formuliert [10, 11]. Auf Seiten der Automobilkunden wächst aufgrund der öffentlichen Klimadiskussion und stetig steigender Kraftstoffpreise das Bewusstsein für energieeffiziente Fahrzeugantriebe, wobei gleichzeitig die Nachfrage nach komfortablen und leistungsstarken Fahrzeugen tendenziell zunimmt [12, 13, 14].

Die Automobilindustrie wird durch diese Entwicklungen vor die Herausforderungen gestellt, einerseits immer effizientere und schadstoffärmere Fahrzeuge zu entwickeln und sich andererseits durch ein Angebot nachgefragter Fahrzeugmodelle am Markt zu behaupten. Die Erforschung und Optimierung des motorischen Verbrennungsprozesses sowie der Abgasnachbehandlung bekommen in diesem Zusammenhang eine immer größere Bedeutung bei der Entwicklung neuer Fahrzeuggenerationen. In den vergangenen Jahren ist es trotz steigenden Verkehrsaufkommen gelungen, durch eine Vielzahl technischer Maßnahmen die Schadstoff- und CO₂-Emissionen des Straßenverkehrs teilweise um ein Vielfaches zu senken. In Abbildung 1.1 sind die Entwicklungen des Güter- und Personenverkehrsaufwands¹ sowie die dem Straßenverkehr zuzuordnenden jährlichen Schadstoffemissionen in Deutschland von 1990 bis 2010 dargestellt.

Getrieben ist diese Entwicklung durch die stetig strenger werdenden Grenzwerte für die Emissionen der limitierten Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikelmasse (PM) [9]. Diese Stoffe bzw. Stoffgruppen bilden im störungsfreien Betrieb den größten Teil der von Otto- und Dieselmotoren emittierten Schadstoffe, da sie bei realen Verbrennungsprozessen aufgrund unvollständiger Verbrennung bzw. als Nebenprodukte entstehen [15]. CO ist ein farb- und geruchloses, toxisches Gas, das schon in Konzentrationen ab 200 ppm gesundheitsschädlich und ab 1500 ppm tödlich sein kann [16]. Zu den HC zählen alle unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Abgas, die sich aus einer großen Anzahl unterschiedlicher Verbindungen zusammensetzen. Über das Gefährdungspotential dieses Summenparameters gibt es nur wenig aussagekräftige Informationen,

¹Berechnet sich aus dem Produkt der transportierten Gütermasse [t] bzw. der Anzahl der transportierten Personen [P] und der dabei zurückgelegten Strecke [km].

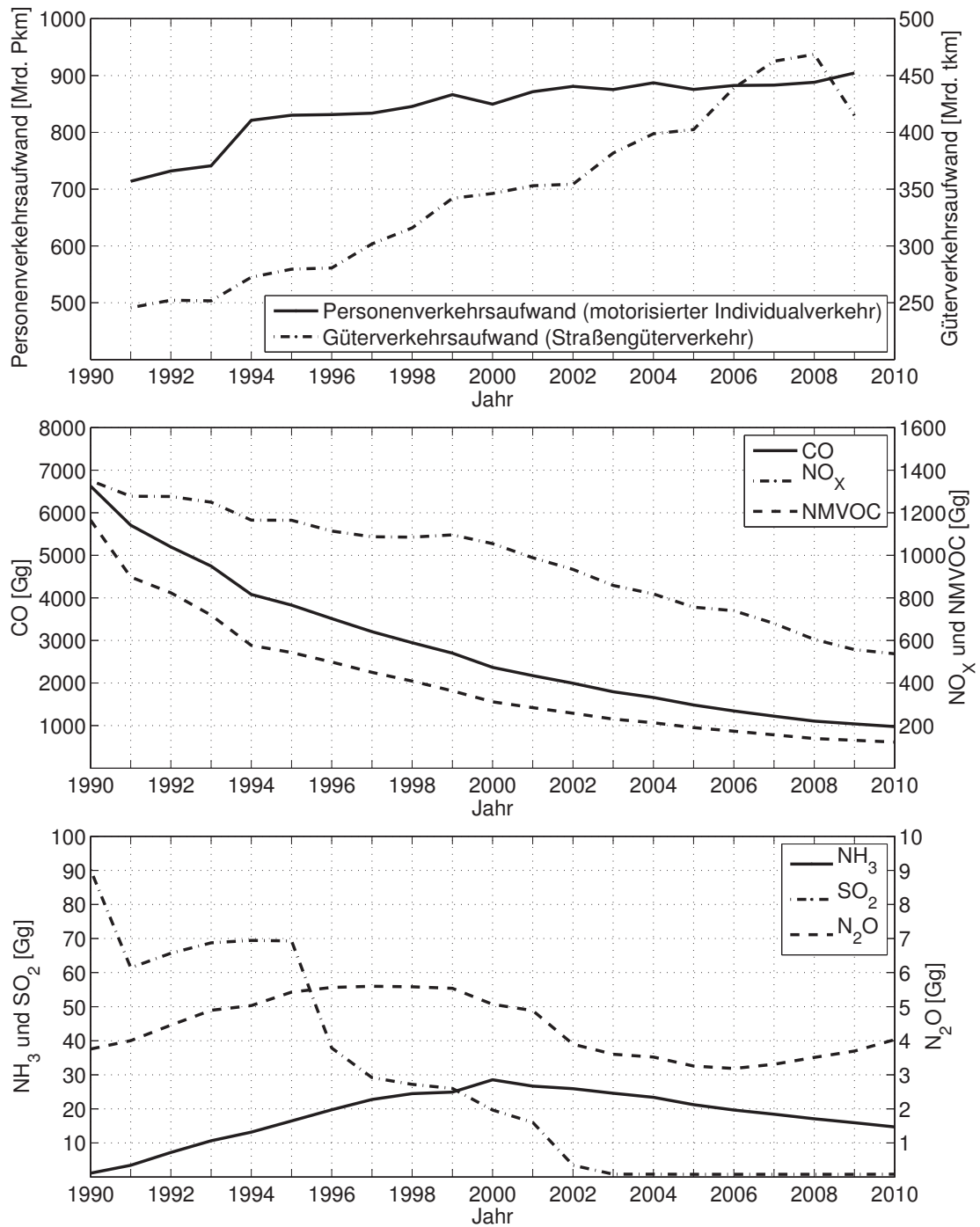


Abbildung 1.1: Entwicklung des Verkehrsaufwands und der Schadstoffemissionen des Straßenverkehrs in Deutschland [3, 7].

hingegen ist das toxikologische und umweltgefährdende Potential vieler einzelner Verbindungen bekannt [17].

Als NO_x werden die Oxide des Stickstoffs NO und NO_2 zusammengefasst. Im Abgas ist ein überwiegender Teil NO vorhanden, das jedoch in der Luft langsam zu NO_2 reagiert. NO_2 wiederum ist ein bräunliches, toxisches Gas mit intensivem Geruch und zählt als Vorläufersubstanz von Ozon (O_3) zu den indirekt wirkenden Treibhausgasen. PM beschreibt die Menge aller im Abgas suspendierten Feststoffe inklusive der an diesen anhaftenden bzw. kondensierten Stoffe. Damit ist die chemische Zusammensetzung von PM äußerst komplex, und das Gefährdungspotential wird anhand des sogenannten aerodynamischen Durchmessers der Partikel beschrieben. Nach ISO 7708 werden Partikel in die Gruppen Schwebstaub (TSP, Total Suspended Particulates), Thorakaler Schwebstaub (PM_{10} , aerodynamischen Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$), Alveolengängiger Staub ($\text{PM}_{2,5}$, aerodynamischen Durchmesser $< 2,5 \mu\text{m}$) und Ultrafeine Partikel (UFP bzw. $\text{PM}_{0,1}$, aerodynamischen Durchmesser $< 0,1 \mu\text{m}$) aufgeteilt [18]. Diese Aufteilung orientiert sich an der Lungengängigkeit der Partikel, wobei vereinfacht gesagt werden kann, dass je kleiner die Partikel sind, desto tiefer dringen sie in den menschlichen Organismus über die Atemwege ein und desto gefährlicher können sie sein [17].

CO_2 wird im Kontext der motorischen Verbrennung nicht als Schadstoff bezeichnet, sondern ist neben Wasserdampf (H_2O) ein angestrebtes Endprodukt der vollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Da CO_2 allerdings das am meisten emittierte anthropogene Treibhausgas ist, wird durch die Steigerung der Kraftstoffeffizienz eine Minimierung der Emissionen angestrebt. Auch Wasserdampf in der Erdatmosphäre trägt zum Treibhauseffekt bei, jedoch wird in der Regel der durch Verbrennungsmotoren bodennah emittierte Wasserdampf aufgrund der im Vergleich dazu sehr großen natürlichen Quellen nicht als anthropogenes Treibhausgas berücksichtigt [19].

Einzelne Komponenten innerhalb der Summenparameter HC und NO_x sowie alle weiteren gasförmigen Schadstoffe im Abgas werden als nicht-limitiert bezeichnet, da keine expliziten gesetzlichen Grenzwerte für die Emissionen dieser existieren. Dennoch haben viele nicht-limitierte Schadstoffe entweder aufgrund ihres Gefährdungspotentials für Mensch und Umwelt, oder wegen ihres Einflusses auf die komplexen

Vorgänge bei der Verbrennung und Abgasnachbehandlung eine Bedeutung. Innerhalb der HC werden z. B. Formaldehyd (CH_2O), Benzol (C_6H_6) oder polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) eine kanzerogene Wirkung zugeschrieben und mit der Bildung von bodennahem Ozon assoziiert [20]. Distickstoffmonoxid (N_2O) und Methan (CH_4) sind direkt wirkende Treibhausgase mit einem aufgrund ihres Infrarot-Absorptionsvermögens deutlich höheren Treibhauspotential als CO_2 , während z. B. Ammoniak (NH_3) durch die Bildung von Ozon ein indirekt wirkendes Treibhausgas ist [19]. Die durch Schwefelanteile im Kraft- und Schmierstoff gebildeten Schwefeloxide SO_2 und SO_3 können nicht von einem Katalysator im Abgassystem konvertiert werden. Stattdessen setzen sich Schwefeloxide auf der Beschichtung des Katalysators ab und beeinträchtigen deren Funktion.

1.2 Motorentechnik und Abgasmesstechnik

Umweltrelevant sind die Emissionen, die von einem Fahrzeug am Ende des Abgassystems in die Umwelt abgegeben werden. In der Motorentechnik werden jedoch auch sog. Rohemissionen betrachtet, also Emissionen die den Brennraum in Richtung des Abgassystems verlassen. Technische Neuerungen mit dem Ziel, die Kraftstoffeffizienz zu steigern und die Schadstoffemissionen zu senken, können grundsätzlich unterteilt werden in innermotorische Maßnahmen zur Beeinflussung der Rohemissionen und Maßnahmen der Abgasnachbehandlung zur gezielten Umwandlung der Rohemissionen. Hinzu kommen Variationen des Kraftstoffs, die entweder aufgrund alternativer Herstellungsmethoden, z. B. Bio-Kraftstoff, oder durch gezielte Formulierung, z. B. sog. Premiumkraftstoffe, entwickelt werden [21].

Durch innermotorische Maßnahmen kann der Wirkungsgrad eines Motors gesteigert und die Rohemissionen gesenkt werden. Diese Ziele stehen sich allerdings häufig entgegen, sodass bei der Motorabstimmung ein Kompromiss gefunden werden muss. Prinzipiell kann man konstruktive und regelungstechnische Maßnahmen unterscheiden. Konstruktive Änderungen am Motor wie z. B. das Hubvolumen, die Verdichtung, die Strahlführung bei der Gemischbildung oder die Geometrie von Einspritzdüsen werden bei der Entwicklung für das zu erwartenden Betriebsverhalten ausgelegt. Für die Bewertung solcher Maßnahmen müssen Kriterien aus dem gesamten Spektrum möglicher Betriebszustände des Motors abgeleitet werden, wozu

häufig standardisierte Fahrzyklen genutzt werden. Die Fortschritte auf dem Gebiet der integrierten Datenverarbeitungssysteme ermöglichen den Einsatz immer komplexerer Regelungen im Motor. Neben der präzisen Steuerung von Einspritzmenge und Einspritz- bzw. Zündzeitpunkt kommen z. B. auch Verstellungen der Nockenwelle und der Turbolader- oder Ansauggeometrie zum Einsatz. Bei der Berechnung von Stellgrößen können eine große Anzahl von Parametern berücksichtigt werden, die den jeweiligen Betriebszustand des Motors sowie dessen Änderungen beschreiben. Für eine Bewertung von Regelungssystemen muss häufig das dynamische Verhalten bei Betriebspunktänderungen betrachtet werden, was im Falle von Schadstoffemissionen einer entsprechend zeitlich aufgelösten Messung der Abgaszusammensetzung bedarf [22, 23, 24, 25, 26].

Bei modernen Fahrzeugen werden die Schadstoffe im Rohabgas durch unterschiedliche Katalysatoren im Abgassystem konvertiert. Dabei kommen vier unterschiedliche Haupttypen entweder einzeln oder kombiniert zum Einsatz. Diesel-Oxidationskatalysatoren, Dreiwegekatalysatoren, SCR-Katalysatoren² und NO_x-Speicherkatalysatoren unterscheiden sich jeweils in den katalytischen Reaktionsmechanismen und dienen zur Umwandlung unterschiedlicher Abgaskomponenten [15]. In der Regel bedingt die Vermeidung der Bildung eines Schadstoffs durch innermotorische Maßnahmen die verstärkte Bildung eines anderen Schadstoffs. Letzterer wird dann durch einen entsprechenden Katalysator umgesetzt. Ein Beispiel ist die Vermeidung von CO- und HC-Emissionen durch einen mageren Betrieb ($\lambda > 1$) von Ottomotoren, bei denen es zu höheren NO_x-Emissionen im Rohabgas kommt, die dann z. B. durch einen NO_x-Speicher-Katalysator konvertiert werden [23]. Bei allen Katalysatortypen finden komplexe Reaktionsketten statt, bei denen einerseits unterschiedliche Zwischenprodukte entstehen können und andererseits die Konvertierungsrate durch weitere Stoffe im Abgas negativ beeinflusst werden kann. Daher ist bei der Untersuchung von Katalysatoren häufig eine Messtechnik nötig, die ein breites Spektrum unterschiedlicher Stoffe im Abgas erfassen kann.

Bei der Entwicklung von Verbrennungsmotoren und Abgassystemen erfolgt die Messung der Abgaszusammensetzung einerseits zur Überprüfung der Einhaltung von Emissionsnormen und andererseits zur Überwachung und Erforschung des Sys-

²SCR: engl. Selective Catalytic Reduction

temverhaltens bzw. der Umweltverträglichkeit. Mit der Einführung von Emissionsgrenzwerten für limitierte Schadstoffe vor ca. 40 Jahren wurden auch die Messtechnik und Messmethoden zur Überwachung dieser festgelegt. Diese konventionelle Abgasmesstechnik besteht aus einer Anzahl einzelner Detektoren für jeweils eine gasförmige Abgaskomponente, deren Verbund als Abgasmessanlage (AMA) bezeichnet wird [27]. Gemessen werden die CO- und CO₂-Konzentrationen mit jeweils einem nicht-dispersiven Infrarot-Analysator (NDIR), NO_x-Konzentrationen werden mit einem Chemilumineszenz-Detektor (CLD) und HC-Konzentrationen mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) erfasst und für O₂-Konzentrationen wird ein Paramagnetischer Detektor (PMD) eingesetzt. PM-Emissionen werden gravimetrisch durch das Abscheiden und Wiegen von Partikeln auf einem Filter bestimmt, was jedoch, da es sich bei PM nicht um eine gasförmige Abgaskomponente handelt, nicht Bestandteil einer AMA ist [27, 15, 26].

Abgasmessanlagen stellen quasi den Standard in der automobilen Abgasmesstechnik dar und sind sehr weit verbreitet und etabliert. Auch wenn diese Anlagen stetig durch die Hersteller optimiert und weiterentwickelt werden, haben sie prinzipbedingt für manche Anwendungen einige Nachteile. Z. B. sind die messbaren Abgaskomponenten durch die Detektoren festgelegt, jeder der Detektoren muss einzeln und regelmäßig mit speziellen Gasen kalibriert werden und es kommt zu Querempfindlichkeiten, die nicht immer kompensiert werden können [27, 15].

Daher kommen immer häufiger weitere Gasmesstechniken zum Einsatz. Hierzu zählen Einzelkomponenten-Messsysteme mit einer besonders hohen zeitlichen Auflösung wie z. B. sog. Fast-FID oder Laser-Dioden-Detektoren, aber auch Mehrkomponenten-Messsysteme, die eine Anzahl unterschiedlicher Abgaskomponenten gleichzeitig erfassen können. Von besonderer Bedeutung sind zum einen Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer, die sich in der Regel durch eine sehr hohe Systemstabilität und einen geringen Wartungsaufwand auszeichnen und andererseits durch eine gezielte Anpassung für die Erfassung einer sehr breiten Stoffpalette einsetzen lassen. Zum anderen sind MS in unterschiedlichsten Konfigurationen von Bedeutung, da auch diese ein sehr breites Spektrum messbarer Abgaskomponenten aufweisen und darüber hinaus häufig eine sehr hohe zeitliche Auflösung der Messung ermöglichen.

Die beiden Mehrkomponenten-Messsysteme FTIR und MS werden seit einiger Zeit unabhängig von einander in unterschiedlichen Modellvarianten in der Abgasmess-technik eingesetzt. Durch eine gezielte Integration beider Techniken in ein hybrides Messsystem für die Abgasmess-technik ergeben sich allerdings Synergien, die gegenüber dem eigenständigen Betrieb der Analysatoren neue Möglichkeiten eröffnen.

- Das Spektrum messbarer Stoffe wird deutlich erweitert,
- die typischerweise sehr hohe Systemstabilität und der sehr niedrige Kalibrier-aufwand des FTIR können teilweise auf das MS übertragen werden,
- und die gegenüber dem FTIR höhere Messfrequenz des MS ist vorteilhaft bei der Untersuchung transienter Vorgänge.

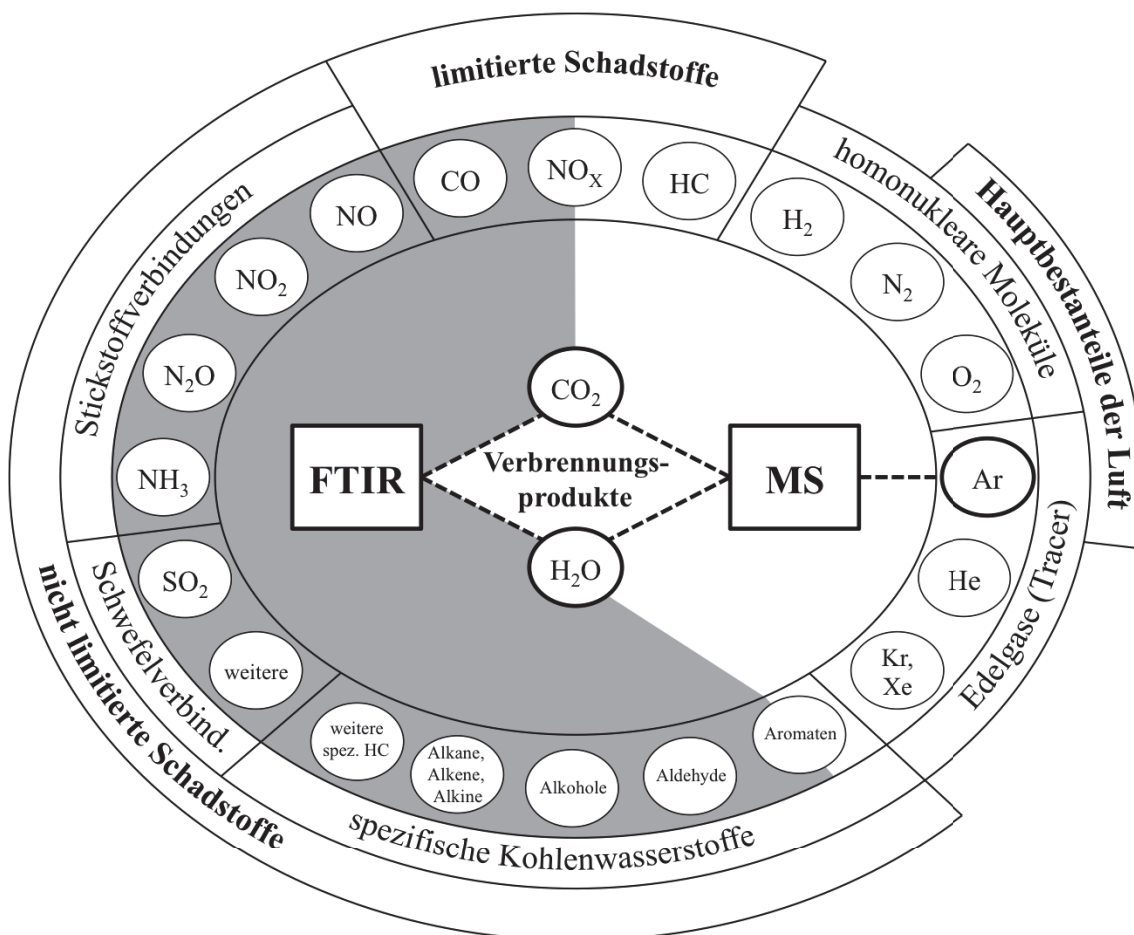


Abbildung 1.2: Spektrum der mit FTIR und MS messbaren Abgaskomponenten

Wie in Abbildung 1.2 dargestellt, ergänzen sich die mit dem Analysatoren messbaren Gase optimal für die Untersuchung von Verbrennungsabgasen. Es können alle gasförmigen limitierten und viele nicht limitierte Schadstoffe direkt erfasst werden, da das FTIR die entsprechende Selektivität aufweist und das MS Summenparameter direkt messen kann. Mit dem MS sind zusätzlich homonukleare Moleküle und Edelgase nachweisbar, wodurch die Hauptbestandteile der Luft als Reaktionspartner erfasst oder Edelgase für Traceranwendungen genutzt werden können.

Kernelement zur Steigerung der Systemstabilität und zur Reduzierung des Kalibrierungsaufwands sind die beiden Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O , die sowohl mit dem FTIR als auch mit dem MS erfasst werden, und somit einen direkten Abgleich der Analysatoren während der Messung erlauben. Dadurch können Störeinflüsse auf die Konzentrationsbestimmung kompensiert und möglicher Wartungsaufwand zuverlässiger erkannt werden. Ein weiteres wichtiges Element zur Stabilisierung des MS ist Argon. Es ist mit ca. 1 % in der Luft enthalten und nimmt als Edelgas nicht an der motorischen Verbrennung teil. Somit variiert die Argonkonzentration im Abgas mit dem Luftverhältnis λ typischer Weise einem geringen und abschätzbaren Maße und kann daher als eine Art interner Standard genutzt werden, da entsprechende große Schwankungen des gemessenen Argon-Signals auf Störeinflüsse zurückzuführen sind.

1.3 Aufgabenstellung

Für die Realisierung eines hybriden Messsystems aus Infrarot- und Massenspektrometer zur dynamischen Abgasmessung an Verbrennungsmotoren wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von apparativen und methodischen Lösungsansätzen erarbeitet.

Es muss ein Massenspektrometer zusammengestellt werden, das im Hinblick auf die Wartungsfreundlichkeit und die analytischen Eigenschaften der Anwendung genügt und gleichzeitig kompakt und kostengünstig konstruiert ist. Dies bedarf der Auswahl bzw. der Entwicklung von analytischen Komponenten wie Ionenquelle, Massenfilter und Detektor, von elektronischen Steuerelementen und von Softwaremodulen zur Steuerung und Auswertung. Die mechanische und softwaretechnische Auslegung und Kombination der Einzelkomponenten zu einem MS muss unter der

Berücksichtigung einer optimalen Integration des MS in ein Gesamtsystem erfolgen (siehe Kapitel 3.3).

Für das neu entwickelte MS müssen die optimalen Wertebereiche einer Vielzahl von Betriebsparametern erstmals bestimmt werden. Des Weiteren sind Methoden nötig, mit denen das MS für eine spezifische Anwendung in der Abgasmesstechnik parametrisiert und ein Messablauf definiert werden kann (siehe Kapitel 3.3).

Das ebenfalls speziell für diese Anwendung modifizierte FTIR wird zusammen mit dem MS in ein Gesamtsystem integriert. Dazu werden weitere elektronische Steuerelemente und eine übergeordnete Softwarestruktur nötig (siehe Kapitel 3.1). Ein wichtiges Element der Kombination beider Analysatoren ist das gemeinsame Probenahmesystem. Dieses muss gleichzeitig die unterschiedlichen Anforderungen zur Gaskonditionierung von FTIR und MS erfüllen (siehe Kapitel 3.2).

Der Einfluss der hoch dynamischen Randbedingungen auf die Messung ist zu untersuchen. Durch gezielte konstruktive Maßnahmen und entsprechende Regelsysteme ist dieser Einfluss zu reduzieren. Um den dabei entstehenden Zielkonflikt zwischen der Probengaskonditionierung und einer maximalen Messfrequenz lösen zu können, bedarf es rechnerischer Methoden, Verzerrungen der Messsignale zu kompensieren (siehe Kapitel 3.4).

Ein möglichst stabiler Betrieb und ein möglichst geringer Kalibrieraufwand des MS soll gewährleistet werden, indem der Systemzustand anhand von Referenzwerten überprüft wird und eine möglichst umfassende Kalibrierung mit Hilfe der vom FTIR bekannten Konzentrationsverläufe durchgeführt wird. Dazu sind Methoden zu entwickeln, die einen Abgleich der beiden Analysatoren unter Berücksichtigung der jeweiligen Systemeigenschaften ermöglichen (siehe Kapitel 3.5).

Das zu entwickelnde hybride Messsystem bietet komplexe Einstellungsmöglichkeiten, um es auf eine Vielzahl möglicher Anwendungen zu adaptieren. Um die analytischen Eigenschaften des Systems in unterschiedlichsten Konfigurationen beschreiben zu können, sollen Methoden zur Bestimmung der Nachweisgrenze und der zeitlichen Auflösung erarbeitet und exemplarisch angewendet werden (siehe Kapitel 4.1).

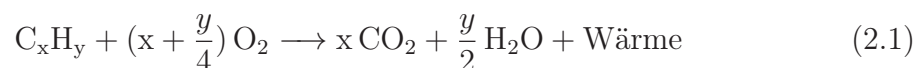
Eine Erprobung des Messsystems soll in Anwendungen an unterschiedlichen Verbrennungsmotoren erfolgen. Einerseits sind dazu die richtige Funktionsweise zu überprüfen und unterschiedliche Messmethoden zu evaluieren. Andererseits soll das Potenzial der Kombination von FTIR und MS für viele Fragestellungen der Abgasmesstechnik aufgezeigt werden (siehe Kapitel 4.2).

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Automobilabgas

Verbrennungsmotoren wandeln die chemisch gebundene Energie des Kraftstoffs durch die Verbrennung mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft in mechanische Arbeit um. Bei stöchiometrischer Verbrennung reagieren die Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffs mit dem Sauerstoff der Luft ausschließlich zu Kohlendioxid und Wasser.



Ottomotoren werden idealerweise bei einem Luftverhältnis $\lambda = 1$ betrieben, das heißt, der Verbrennung wird genau so viel Luft zugeführt, dass es zu der durch Formel 2.1 beschriebenen vollständigen Verbrennung kommt. Dieselmotoren hingegen werden bei einem Luftverhältnis $\lambda > 1$ betrieben, es herrscht also Luftüberschuss und nur ein Teil des Sauerstoffs der zugeführten Luft reagiert mit dem Kraftstoff. Unter idealen Bedingungen sind die Bestandteile des Abgases also die beiden Verbrennungsprodukte Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) sowie die restlichen Bestandteile der Luft, vornehmlich Stickstoff (N_2), Argon (Ar) und bei Dieselmotoren auch Sauerstoff (O_2). Auch wenn die Verbrennungsprodukte Treibhausgase sind, zählen diese nicht zu den Schadstoffen im Abgas.

Schadstoffe entstehen bei der motorischen Verbrennung, da in der Realität z. B. aufgrund inhomogener Gemischbildung der Kraftstoff teils unvollständig verbrennt oder bei den hohen Brennraumtemperaturen weitere Bestandteile der Luft, des Kraftstoffs, und des Schmierstoffs miteinander reagieren. Dabei werden einige dieser

Effekte z. B. aus Gründen der Leistungssteigerung oder der Kraftstoffersparnis mitunter bewusst herbeigeführt. Die Schadstoffe, die den Brennraum mit dem Abgas verlassen, zählen zu den sogenannten Rohemissionen. In modernen Fahrzeugen findet im Abgassystem mittels unterschiedlicher Katalysatoren eine teils sehr komplexe Abgasnachbehandlung statt, bei der der größte Teil der Schadstoff-Rohemissionen umgewandelt wird, jedoch auch weitere Schadstoffe entstehen können. Auch wenn es keine allgemein gültige Abgaszusammensetzung gibt, sind in Abbildung 2.1 die wichtigsten Abgaskomponenten sowie beispielhafte nicht-limitierte Schadstoffe im Rohabgas von Otto- und Dieselmotoren dargestellt.

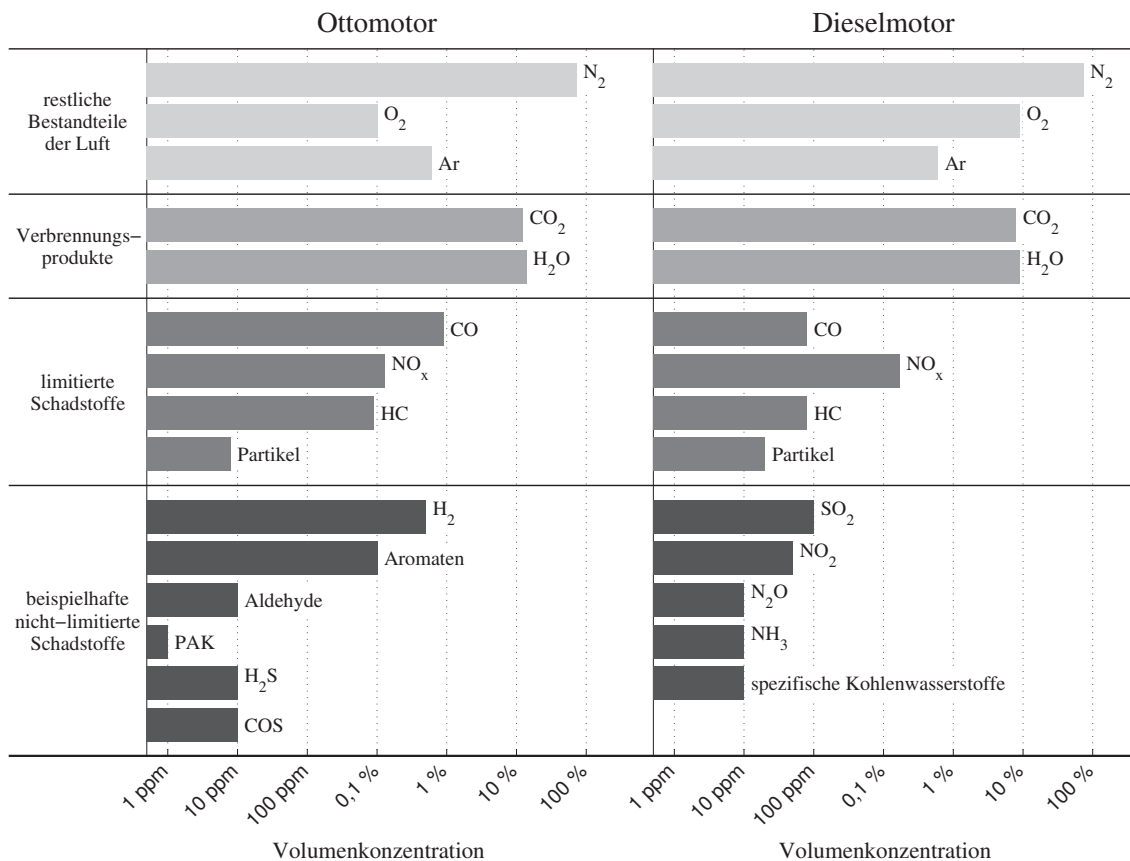


Abbildung 2.1: Abgaskomponenten im Rohabgas von Otto- und Dieselmotoren und deren beispielhafte Konzentrationsbereiche [15, 28, 22].

Grundsätzlich werden die Schadstoffe im Abgas in limitierte und nicht-limitierte unterteilt. Limitierte Schadstoffe sind Bestandteile des Abgases, für deren Emission gesetzliche Grenzwerte vorgeschrieben sind. Als nicht-limitierte Schadstoffe werden alle Schadstoffe bezeichnet, für deren Emission kein spezifischer Grenzwert vorge-

schrieben ist. Somit gelten z. B. auch einzelne Kohlenwasserstoffe als nicht limitiert, obwohl ein Grenzwert für die Emission der gesamten Kohlenwasserstoffe existiert. Aus Sicht der Gesetzgebung und der Umweltrelevanz haben nur die Schadstoffe eine Bedeutung, die tatsächlich in die Umwelt abgegeben werden. Die Rohemissionen bzw. die Abgaszusammensetzung an unterschiedlichen Stellen im Abgassystem sind jedoch häufig aus technischer Hinsicht von Interesse.

2.1.1 Limitierte Schadstoffe

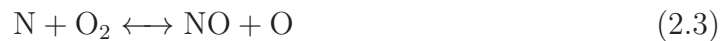
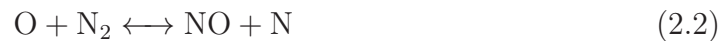
Zu den limitierten Schadstoffen im Abgas von PKW und LKW zählen Kohlenmonoxid (CO), Gesamt-Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel (PM). Diese bilden in der Regel den größten Teil der Schadstoff-Rohemissionen von Otto- und Dieselmotoren, wobei sich jedoch die typischerweise auftretenden Konzentrationen sowie die vorgeschriebenen Grenzwerte für einzelne Schadstoffe bzw. Schadstoffkombinationen bei beiden Motorarten unterscheiden [9]. Die Abgasnachbehandlungssysteme von Otto- und Dieselmotoren dienen dazu, die limitierten Schadstoffe im Rohabgas umzuwandeln.

CO ist ein Zwischenprodukt bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und wird bei Luftverhältnissen $\lambda \geq 1$ theoretisch vollständig zu CO₂ oxidiert. Kommt es bei der Verbrennung zu lokalem Luftmangel ($\lambda < 1$), bleibt CO als Produkt der unvollständigen Verbrennung jedoch erhalten [15]. Aber auch bei $\lambda \geq 1$ kann CO durch die Dissoziation von CO₂ zu CO und O₂ entstehen.

HC-Emissionen entstehen einerseits durch die unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs, verursacht entweder durch lokalen Luftmangel bei der Verbrennung oder durch sog. Quench-Effekte, bei denen es zum Erlöschen der Flammenfront durch die Temperatursenke der Zylinderwand (Wall-Quenching) bzw. durch die Bedingungen der Gemischbildung und der Ladungsbewegung (Flame-Quenching) kommt [23]. Andererseits tragen die Emission des Schmierstoffs bzw. des im Schmierstoff gelösten Kraftstoffs zu den HC-Emissionen bei. Diese können durch unterschiedliche Mechanismen wie Abdampfen von der Zylinderwand, Durchblasen durch den Kolbenringstoß (Reverse Blow-By) oder durch Abschleudern bzw. Abschaben des Schmieröls vom Kolben oder Kolbenring hervorgerufen werden [29, 30]. Darüber hinaus kann es bei direkt einspritzenden Otto- und Dieselmotoren durch Abdampfen und Ausga-

sen von Kraftstoff an der Einspritzdüse insbesondere bei sog. Mehrfach-Injektionen zur optimalen Füllung des Zylinders zum Eintrag von Kraftstoff nach der Verbrennung kommen. Dieser Kraftstoff wird dann unverbrannt mit dem Abgas aus dem Brennraum ausgeschoben [15].

NO_x setzen sich bei der motorischen Verbrennung aus einem überwiegenden Anteil NO sowie einem geringen Anteil NO₂ zusammen. Der Anteil an N₂O hingegen kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Bei der Bildung von NO wird zwischen dem thermischen NO und dem Prompt-NO unterschieden. Thermisches NO wird durch den sog. Zeldovich-Mechanismus im Bereich hinter der Flammenfront gebildet, wobei drei Elementarreaktionen ablaufen [15].



Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Verweildauer und Druck beeinflussen die Bildungsrate von thermischem NO, wobei ein Maximum bei Temperaturen größer 2200 K und einem Luftverhältnis von ca. $\lambda = 1,1$ liegt. In der Flammenfront laufen aufgrund der kurzen Verweildauer die in Formel 2.2 bis 2.4 beschriebenen Reaktionen nicht ab, stattdessen entsteht hier Prompt-NO durch die von Fenimore beschriebene Reaktion mit CH-Radikalen. Diese können durch die in Formel 2.5 beschriebene Reaktion mit N₂ Cyanwasserstoff (HCN) bilden, der dann in einer Reihe weiterer Reaktionen mit atomarem Sauerstoff O zu NO reagiert [23].



PM bezeichnet bei Verbrennungsmotoren die Masse der im Abgas getragenen Partikel. Dies umfasst die Menge aller Stoffe, die nach einem definierten Verfahren auf einem Filter abgeschieden werden, welcher von einer definierten Menge verdünntem und abgekühltem Abgas durchströmt wird. Die emittierten Partikel setzen sich zu einem großen Teil aus elementarem Kohlenstoff in Form von Ruß und kleineren

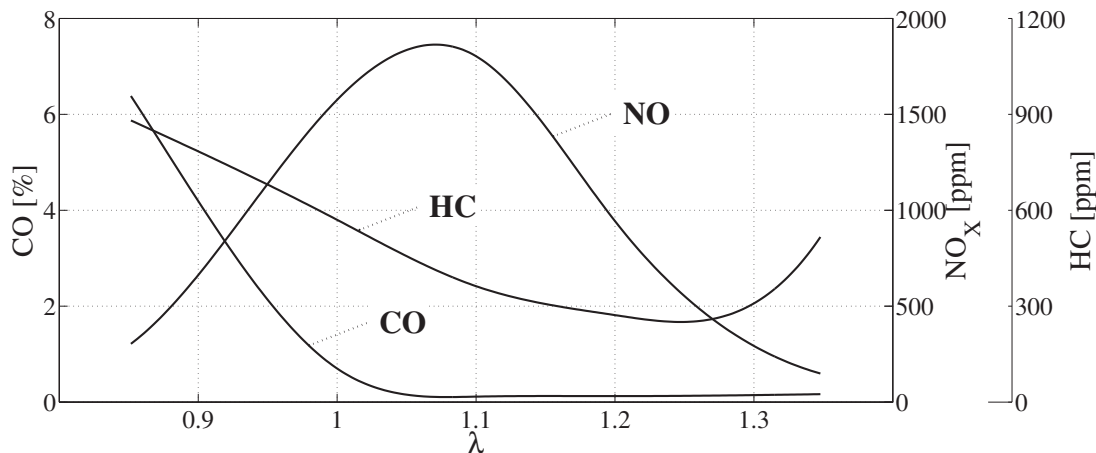


Abbildung 2.2: Schadstoffbildung in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ [31]

Teilen organischen Partikeln aus kondensierten, sublimierten oder kristallisierten Kohlenwasserstoffen sowie Sulfaten zusammen. Weitere organische oder anorganische Partikel wie Aschen, Additive, Salze, Metallspäne oder keramischen Fasern treten in der Regel nur als Spuren auf [15, 32].

Die Entstehungsmechanismen von Partikeln sind äußerst komplex und weiterhin Gegenstand aktueller Forschung. Der Ursprung von Rußpartikeln liegt nach heutigem Kenntnisstand im Brennraum, wo unter sauerstoffarmen Bedingungen und bei hohen Temperaturen durch die Dissoziation und Pyrolyse von Kraftstoffmolekülen kurzkettige Kohlenwasserstoffe entstehen, die dann erste Benzolringe bilden und zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wachsen. Durch fortschreitendes Wachstum krümmen sich die ursprünglich ebenen polyzyklischen Strukturen und es entstehen durch Anlagerung weiterer Schichten erste Rußkeime, die anschließend entlang des Abgassystems durch Kondensation und Agglomeration weiter anwachsen. Wesentlichen Einfluss auf die Entstehung von Sulfaten hat der Schwefelgehalt im Kraft- und Schmierstoff, da der Schwefel bei hohen Abgastemperaturen zu SO_2 und SO_3 oxidiert. Anschließend reagieren die Schwefeloxide mit Wasser zu H_2SO_4 , welches dann im abkühlenden Abgas an Partikeln kondensiert [15, 32].

Partikel im Abgas von Verbrennungsmotoren stellen insofern eine Besonderheit dar, da es sich im Gegensatz zu gasförmigen Schadstoffen um ein komplexes Ge-

misch von Feststoffen und diesen angelagerten bzw. an diesen kondensierten Stoffen handelt. Während gasförmige Abgaskomponenten meist hinreichend mittels ihrer Konzentration bzw. ihrer emittierten Masse beschrieben werden, ist bei Partikeln neben der in der Regel erfassten emittierten Masse auch deren Anzahl und Größenverteilung aus Sicht der Motorentechnik und der Umweltrelevanz von großer Bedeutung. Deshalb wird in der im September 2014 inkrafttretenden Emissionsnorm EURO 6 erstmals neben der emittierten Partikelmasse (PM) auch die maximale Anzahl der emittierten Partikel (PN) reglementiert [9].

2.1.2 Nicht-Limitierte Schadstoffe

Die als nicht-limitierte Schadstoffe bezeichneten Abgaskomponenten bilden in der Regel nur einen sehr geringen Teil ($< 0,1\%$) der Abgaszusammensetzung moderner Fahrzeuge. Sie sind jedoch aufgrund ihrer Umweltrelevanz oder bei der Erforschung und Optimierung vieler Elemente von Verbrennungsmotoren von wachsendem Interesse.

Treibhausgase von hervorgehobener Bedeutung im Zusammenhang mit der motorischen Verbrennung sind die direkt wirkenden Treibhausgase Methan (CH_4), Distickstoffoxid (N_2O) und Benzol (C_6H_6) [17]. CH_4 und C_6H_6 können einerseits Bestandteil des Kraftstoffs sein oder als ein Produkt der unvollständigen Verbrennung entstehen. Die Bildung von N_2O erfolgt ähnlich der Bildung von thermischen NO nach dem Zeldovich-Mechanismus (vergl. Formel 2.2), wobei jedoch durch einen aus der Reaktion unverändert hervorgehenden Stoßpartner die Aktivierungsenergie deutlich herabgesetzt wird. Diese Reaktion läuft hauptsächlich bei mageren Gemischen und niedrigen Temperaturen ab, und ist damit z. B. bei modernen Dieselmotoren mit hohen Spitzendrücken von Bedeutung [15].

Ammoniak (NH_3) ist ein toxisches, stark riechendes Gas, das durch die Bildung von Ozon indirekt als Treibhausgas wirkt. NH_3 -Emissionen entstehen vornehmlich bei dem Einsatz eines SCR-Katalysators zur Reduktion der Stickoxide im Rohabgas von mager betriebenen Motoren, in der Regel bei Nutzfahrzeug-Dieselmotoren. Dazu wird typischerweise vor dem SCR-Katalysator ungiftige wässrige Harnstofflösung in das Abgas eingedüst. Diese verdampft und konvertiert in den Schritten Thermolyse und Hydrolyse zu NH_3 , CO_2 und H_2O . NH_3 dient dann an den Oberflächen des

Katalysators als Reduktionsmittel. Die im Fahrbetrieb eingedüste Harnstoffmenge wird anhand von experimentell bestimmten Kennfeldern berechnet, die zum einen das transiente Konvertierungsverhalten des Katalysators wie auch die transienten Fahrbedingungen berücksichtigen müssen.

Schwefelverbindungen wie Schwefeloxide (SO_2 , SO_3), Schwefelsäure (H_2SO_4) oder Sulfate, entstehen bei der motorischen Verbrennung, wenn der natürlich vorkommende Schwefelanteil im Rohöl nicht durch entsprechende Raffinerieprozesse aus dem Kraft- und Schmierstoff vollständig entfernt wird. Während Otto- und Dieselmotoren in der EU mit einem maximalen Schwefelanteil von 10 ppm verfügbar sein müssen [33], variiert der Schwefelanteil von Schmierölen abhängig davon, ob es ein mineralisches, ein teilsynthetisches oder ein vollsynthetisches Öl ist. Schwefeloxide können zur „Vergiftung“ von NO_x -Speicher- sowie Drei-Wege-Katalysatoren führen und damit die Umwandlungsrate mindern bzw. durch Sulfatbildung die Oberflächen irreversibel schädigen. Hinzu kommt, dass es durch Sulfate zu einer höheren Partikelemission kommt, und das Signal der λ -Sonde bei Ottomotoren durch Sulfatablagerungen verfälscht werden kann [17]. Neben den signifikanten Einflüssen auf das Abgassystem haben Schwefelverbindungen auch eine hohe Umweltrelevanz. So ist z. B. SO_2 ein toxisches Gas mit scharfen Geruch, das als Spurengas in der Atmosphäre insbesondere zu sog. „sauren Regen“ beiträgt [19].

Flüchtige organische Verbindungen (VOC^1) ist ein Sammelbegriff für eine sehr große Zahl organischer Verbindungen, für die es keine allgemein gültige Definition gibt. Der Ausdruck HC umfasst im streng chemischen Sinne nur reine Kohlenwasserstoffe (C_xH_y), während VOC auch Verbindungen mit Heteroatomen wie Sauerstoff, Fluor, Schwefel oder Chlor umfasst. Im Kontext der Abgasgesetzgebung ist HC jedoch mit VOC gleichzusetzen, wobei vielfach die flüchtigen organischen Verbindungen außer Methan (NMVOC^2) betrachtet werden [20]. Quellen von VOC-Emissionen sind unverbrannte bzw. nur teilweise verbrannte Bestandteile des Kraft- und Schmierstoffs, wobei es dafür wiederum, abhängig von der Motorbauart, eine Vielzahl unterschiedlicher Gründe gibt. Ein allgemeines Gefährdungspotential von VOC lässt sich nicht beschreiben und eine Unterteilung in Substanzgruppen wie z. B. Alkane, Carbonylverbindungen oder Aromaten ermöglicht dies nur bedingt.

¹VOC = engl. volatile organic compounds

²NMVOC = engl. non-methane volatile organic compounds

Die Betrachtung einzelner Verbindungen zeigt jedoch, dass manche VOC z. B. durch die Bildung von bodennahem Ozon, durch eine toxische bzw. kanzerogene Wirkung oder durch photochemische Umwandlung in der Atmosphäre eine hohe Umweltrelevanz besitzen [15, 19, 20].

2.2 Abgasmesstechnik

Die Messung der Abgaszusammensetzung ist ein fester und wichtiger Bestandteil bei der Entwicklung von Verbrennungsmotoren und Abgasnachbehandlungssystemen sowie bei der Typenzulassung neuer Fahrzeuge.

2.2.1 Konventionelle Messsysteme

Für die Überprüfung der Emissionsnormen sind die zur Erfassung der limitierten Abgaskomponenten einzusetzenden Messprinzipien vom Gesetzgeber vorgeschrieben. Dabei wird je zu messender gasförmiger Komponente ein Detektor verwendet, deren Verbund als AMA bezeichnet wird. Es handelt sich in der Regel um stationäre Anlagen, die mit einer meistens komplexen Messgasaufbereitung an Motoren- und Rollenprüfständen fest installiert sind. In Tabelle 2.1 sind die mit einer AMA am häufigsten gemessenen gasförmigen Abgaskomponenten und die dazu jeweils eingesetzten Messprinzipien aufgelistet. Partikel als feste Bestandteile des Abgases können im Gegensatz zu gasförmigen Abgaskomponenten nicht durch eine Konzentration im Abgas beschrieben werden und werden daher auch immer über gesonderte Messtechnik (z. B. gravimetrisch) erfasst.

Tabelle 2.1: Gasförmige Abgaskomponenten und deren in AMA eingesetzten Messprinzipien

Abgaskomponente	Messprinzip
CO	nicht-dispersiver Infrarot-Detektor (NDIR)
CO ₂	nicht-dispersiver Infrarot-Detektor (NDIR)
HC	Flammenionisations-Detektor (FID)
NO _x	Chemiluminiszenz-Detektor (CLD)
O ₂	Paramagnetischer Detektor (PMD)

NDIR: Das Messprinzip des NDIR basiert auf der Absorption von Infrarotstrahlen durch die zu messenden Gasmoleküle. Dazu wird breitbandige, mit einem Chopper-Rad modulierte Infrarotstrahlung durch eine zweigeteilte Messzelle geleitet, deren eine Kammer mit Inertgas (z. B. N_2) und deren andere Kammer mit Abgas gefüllt ist. Die Strahlung trifft nach Durchlaufen der Messzelle auf einen Detektor, der ebenfalls zwei durch eine Membran getrennte Kammern hat. Während durch das Inertgas in der Messzelle die volle Strahlungsintensität in die eine Detektorkammer einfällt, wird die Strahlung durch das Abgas in der Messzelle vor dem Einfallen in die andere Detektorkammer durch die darin vorhandenen zu messenden Gasmoleküle (CO und CO_2) abgeschwächt.

In den Detektorkammern wird die jeweils einfallende Strahlung durch darin vorhandenes Referenzgas absorbiert, was zu einer Temperatur- und Druckänderung in der Detektorkammer führt. Unterscheiden sich die einfallenden Strahlungsintensitäten, kommt es zu einer Druckdifferenz zwischen den Detektorkammer und somit zu einer elektrisch messbaren Auslenkung der Membran.

Eine Selektivität für ein Gas wird dadurch erreicht, dass die Detektorkammern mit dem zu messenden Gas, also CO oder CO_2 , gefüllt werden, wodurch gewährleistet ist, dass nur Strahlung in dem jeweils charakteristischen Spektralbereich zu einer Auslenkung der Membran führen kann. Da der im heißen Abgas typischerweise in großen Konzentrationen vorhandene Wasserdampf in sehr vielen Spektralbereichen Infrarotstrahlen absorbiert, besteht eine hohe Querempfindlichkeit des NDIR gegenüber Wasserdampf. Daher wird das Abgas bevor es in die Messzelle geleitet wird z. B. durch einen Gaskühler getrocknet. Der Berechnung der Gaskonzentration liegt das nicht-lineare Lambert-Beer'sche Gesetz zugrunde, das die Abschwächung Infraroter Strahlung durch Gasmoleküle beschreibt [15, 27, 26].

CLD: Als Chemilumineszenz bezeichnet man den Effekt, dass Moleküle, die durch eine chemische Reaktion in einen energetisch angeregten Zustand versetzt werden, diese Energie durch die Aussendung elektromagnetischer Strahlung, z. B. als sichtbares Licht, wieder abgeben. In einem CLD werden NO -Moleküle mit Ozon (O_3) gemischt, wobei diese dann zu NO_2 und O_2 reagieren und sich ein Teil der NO_2 -Moleküle in einem energetisch angeregten Zustand befinden (NO_2^*). Die beim Übergang der NO_2^* -Moleküle in den Grundzustand emittierten Photonen werden durch

einen Photomultiplier erfasst und sind unter definierten Bedingungen zu der NO-Konzentration proportional. Mit einem CLD kann nur NO gemessen werden. Um die Summe NO_x aus NO und NO_2 zu erfassen, wird das im Abgas vorhandene NO_2 in einem vorgeschalteten beheizten Konverter zu NO reduziert. Durch eine Wechselschaltung des Konverters kann aus der Differenz der NO-Messung ohne Konverter und der NO_x -Messung mit Konverter der NO_2 -Anteil errechnet werden [15, 27, 26].

FID: In einem FID brennt durch die Zufuhr eines Gasgemisches aus Wasserstoff (H_2) und synthetischer Luft eine Flamme, in die ein kleiner Teil Abgas eingeleitet wird. Die im Abgas enthaltenen HC-Moleküle werden in der Flamme gecrackt und ionisiert, und die so entstandenen Ionen können als ein Strom zwischen zwei die Flamme umschließenden Elektroden gemessen werden. Da abhängig von der Molekülstruktur der unterschiedlichen HC die Ionisierung nicht immer gleich effektiv ist, ist das Messsignal nicht direkt proportional zu der Anzahl der HC-Moleküle, sondern wird mittels Responsefaktoren auf einen Referenzwert (meist CH_4) bezogen. Ein FID misst immer die Summe aller HC im Abgas und kann nicht selektive einzelne HC erfassen [15, 27, 26].

PMD: In einem PMD durchströmt eine Abgasprobe eine Messzelle, in der ein starkes Magnetfeld herrscht. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaft werden O_2 -Moleküle in das Zentrum des Magnetfeldes gedrängt, wo sich eine nicht-magnetische Quarzkugel befindet. Diese ist an einem Hantelarm drehbar gelagert und wird durch die Verdrängungskraft der O_2 -Moleküle aus ihrer Ruhelage ausgelenkt. Die Auslenkung des Hantelarms wird mit Hilfe eines auf dem Arm angebrachten Spiegels und eines Lichtstrahls erfasst und ist abhängig von der O_2 -Konzentration [15, 27, 26].

Messgasaufbereitung: Für modale Messungen des Abgases wird eine Probe aus dem Abgassystem über eine Anordnung von Leitungen, Pumpen und Ventilen den Analysatoren zugeführt und die Konzentrationen kontinuierlich bestimmt. Die Messgasaufbereitung ist nötig, damit sich die Zusammensetzung der Probe auf dem Weg zu den Analysatoren nicht ungewollt verändert, störende Bestandteile wie z. B. Partikel oder Wasser gezielt entnommen werden können und das Gas in Druck und Temperatur für die Analysatoren konditioniert wird. Die maximal mögliche zeitliche

Auflösung der Messung wird dadurch jedoch reduziert, da sich sehr schnelle Konzentrationsänderungen nicht unverfälscht bis zu den Analysatoren fortsetzen können.

Eine weitere Art der Probenahme ist die Verdünnung des Abgases mit gefilterter Luft. Zum einen vereinfacht diese Methode die weitere Messgasaufbereitung, da das Abgas in Temperatur und Druck konditioniert wird und Kondensation von Bestandteilen wie Wasser oder unverbrannten Kohlenwasserstoffen durch die Verdünnung verhindert wird. Wenn das gesamte Abgas des Motors in einem CVS-System³ verdünnt wird (Vollstrom-Verdünnung), vereinfacht sich die Berechnung der Gesamtmassenemissionen deutlich, da durch die Verdünnung in einem konstanten Volumenstrom die gemessenen Gaskonzentrationen direkt proportional zu den gesamten emittierten Mengen werden. Nachteilig bei der Verdünnung ist jedoch, dass geringe Konzentrationen im Abgas weiter verringert werden und somit schwieriger nachzuweisen sind. Außerdem wird für die Verdünnung und Mischung ein in Relation zum Abgassystem großes Volumen zwischen Abgassystem und Analysatoren benötigt, welches die zeitliche Auflösung stark reduziert. Daher wird dieses Verfahren meist in Kombination mit definierten Fahrzyklen eingesetzt und die Gesamtemissionen kumuliert über diesen Fahrzyklus betrachtet.

AMA sind eine sehr weit verbreitete und etablierte Messtechnik und stellen aufgrund der in der Abgasgesetzgebung vorgeschriebenen Verwendung für Messungen der Emissionsnormen quasi den Standard der Abgasmesstechnik da. Aufgrund des hohen Entwicklungsstandes moderner Geräte und des großen Erfahrungsschatzes der Anwender sind sie häufig ein wertvolles Werkzeug bei der Entwicklung neuer Motorgenerationen. Aufgrund des komplexen Aufbaus aus vielen Einzeldetektoren und der aufwendigen Messgasaufbereitung haben diese Systeme jedoch bezüglich der Kosten im Routinebetrieb und der analytischen Eigenschaften einige Nachteile. Zum einen erfordern sie einen regelmäßigen und hohen Kalibrieraufwand, bei dem jeder Einzeldetektor meist mit bis zu sieben Kalibriergasen für unterschiedliche Konzentrationsbereiche für eine gewisse Dauer beaufschlagt werden muss. Daher sind bei einem Standort mit mehreren AMA häufig größere Gaslager mit komplexen Rohrsystemen vorhanden [34]. Zum anderen können nur die Gaskomponenten gemessen werden, für die die Systeme ausgelegt sind. Eine Erweiterung erfordert in der Regel

³CVS = engl. Constant Volume Sampler

einen hohen apparativen Aufwand. Auch ist die Messfrequenz meist aufgrund der Messgasaufbereitung und der häufig nicht geringen Distanz zwischen Probenahme im Abgassystem und stationärem Aufstellort der Analytoren von mehreren Metern auf ca. 1 Hz begrenzt.

2.2.2 Mehrkomponenten-Messsysteme

Als Mehrkomponenten-Messsysteme werden Gasmesstechniken bezeichnet, die mit einem Messprinzip und häufig auch mit einem Detektor, selektiv die Konzentrationen unterschiedlicher Gaskomponenten gleichzeitig erfassen können. Im Bereich der Abgasmesstechnik sind die schon seit Jahrzehnten am häufigsten eingesetzten Mehrkomponenten-Messsysteme FTIR und MS. Die Gerätekomplexität beider System ist nicht gering, jedoch handelt es sich unter Berücksichtigung des breiten Spektrums messbarer Abgaskomponenten im Vergleich mit einer AMA um kompakte Geräte, die häufig nicht fest an einem Ort, sondern in mobilen Geräteträgern installiert sind. Während das FTIR schrittweise durch eine weite Verbreitung zu einer Standardmesstechnik gerade für nicht-limitierte Abgaskomponenten avanciert, werden MS aufgrund ihrer etwas höheren Komplexität eher bei speziellen Anwendungen eingesetzt [32].

Die ausführliche Erprobung unterschiedlicher kommerzieller Abgas-FTIR durch Fehl & Wagner [35] hat gezeigt, dass ein FTIR die Komponenten CO_2 , CO , NO und NO_2 vergleichbar zu konventioneller Messtechnik erfassen kann, sich mit Einschränkungen für die differenzierte Messung einzelner HC sowie der Gesamt-HC eignet und signifikante Vorteile bei der Messung vieler nicht-limitierter Schadstoffe aufweist. Als wichtig wird die Abstimmung der Auswertemethode auf Motor und Kraftstoff geschildert, wohingegen der Kalibrier- und Wartungsaufwand als gering eingestuft wird. Ähnliche Vergleiche von FTIR und konventioneller Messtechnik von McArver [36] und Klebba et al. [37] kommen zu vergleichbaren Aussagen über die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messung von limitierten Abgaskomponenten.

Reyes et al. [38] haben die Emissionen von CO_2 , CO , CH_4 , ausgewählten NMVOC, NO , N_2O , NH_3 , SO_2 , H_2CO und CH_3OH durch Hybridfahrzeuge über unterschiedliche Fahrzyklen mit einem FTIR gemessen. Besonders die Echtzeitmessung wird

dabei als vorteilhaft beschrieben und das Potential der Messtechnik zur Emissionsmessung unter realen Bedingungen im Straßenverkehr aufgezeigt. Daham et al. [39] und Li et al. [40] haben ein mobiles FTIR für den Einsatz im Fahrzeug auf öffentlichen Straßen entwickelt, und damit das Emissionsverhalten unterschiedlicher Motorbauarten unter realen Fahrbedingungen untersucht.

Die Anwendung eines Elektronenstoß-Ionisations-MS (EI-MS) zur Messung von Stickoxiden in Dieselabgasen wird von Lai & Wood [41] beschrieben, und die Ergebnisse korrelieren gut mit konventioneller Messtechnik. Es wird jedoch eine Empfindlichkeitsänderung über der Messdauer beobachtet und auf die Notwendigkeit hingewiesen, das MS sehr regelmäßig zu kalibrieren. Partridge et al. [42] zeigen die im Vergleich zur konventionellen Messtechnik überlegene Ansprechzeit eines mobilen EI-MS von ca. 200 ms anhand vergleichender Messungen von NO_x , CO_2 , O_2 und HC in Dieselabgas auf, wobei die quantitativen Ergebnisse ebenfalls gut korrelieren.

Nakatani et al. [43] setzen ein Magnetsektorfeld-MS mit EI-Quelle zur Messung von H_2 in Ottomotorabgas ein. Mit einer t_{10-90} -Zeit von 1 s und einer Nachweisstärke von wenigen 10 ppm wird das Gerät als sehr geeignet für diese Anwendung beschrieben. Ähnliche Untersuchungen mit vergleichbaren Ergebnissen wurden von Collier et al. [44] durchgeführt und die Aussagekraft einer Messung von H_2 -Emissionen gegenüber einer Berechnung dieser hervorgehoben.

Gohl [29] entwickelte ein Verfahren zur dynamischen Messung der Ölemission, das auf einem EI-MS mit einem Quadrupol-Massenfilter basiert. Neben der Nachweisstärke dieser Methode werden vor allem die Anwendungsmöglichkeiten aufgrund der sehr kurzen t_{10-90} von < 4 ms aufgezeigt. Die Arbeiten von Krause [30] basieren auf dieser Methode und beschäftigen sich mit den Herausforderungen der Probenahme aus dem Brennraum eines Ottomotors. Durch die Anwendung einer rechnerischen Transferzeitkorrektur des Einlasssystems wird die arbeitsspielaufgelöste Messung der Ölemission im Brennraum mit einem EI-MS ermöglicht. Eine Anwendung der Messungen im Brennraum wird durch Stein et al. [45] geschildert, die den Einfluss der Gemischbildung um Brennraum auf die Ölemission von Verbrennungsmotoren untersucht haben.

Von Nagata et al. [46] wird die transiente Bestimmung des Abgasvolumenstroms durch die Zufuhr von He als Tracer in den Ansaugtrakt und die Messung der He-Konzentration im Abgas mit einem MS erläutert. Neben anderen wird als ein Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Sensoren die gleiche Totzeit und zeitliche Auflösung der Volumenstrom- und Konzentrationsmessung beschrieben, da beide mit dem gleichen Sensor erfolgen können.

In einer Reihe von unterschiedlichen Anwendungen wurden beide Messtechniken, FTIR und MS, parallel eingesetzt, wobei jeweils eigenständige Geräte separat betrieben wurden [47, 48, 49, 50, 51]. Die Vielseitigkeit dieser Kombination aufgrund der komplementären Eigenschaften beider Systeme sowie das große Potential für transiente Messungen werden darin aufgezeigt. In der Regel wird jedoch das MS als eigenständiges Gerät zur Abgasmessung in Kalibrier- und Wartungsaufwand dem FTIR als unterlegen beschrieben.

2.3 Massenspektrometer

Das Messprinzip eines MS basiert auf der Ionisierung von Gasmolekülen und der gezielten Bewegung der Ionen in elektrischen oder magnetischen Feldern, um diese aufgrund des Verhältnisses der molekularen Masse zur elektrischen Ladung, dem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z), zu separieren und anschließend zu detektieren. Für die ungestörte Bewegung der Ionen bedarf es einer langen mittleren freien Weglänge und daher eines Hochvakuums im Rezipienten des MS. Neben der Probenzufuhr in das Vakuum durch einen Einlass sind die Hauptelemente jedes MS die Ionenquelle, der Massenfilter und der Detektor. Die Auswertung, Anzeige und Speicherung der Messdaten findet softwaregesteuert auf einem Messrechner statt, wozu das Detektorsignal bzw. der Detektorstrom durch eine entsprechende Elektronik verstärkt und digitalisiert wird (siehe Abbildung 2.3).

2.3.1 Ionenquelle

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Methoden Moleküle zu ionisieren, die in der Massenspektrometrie eingesetzt werden. Diese unterscheiden sich durch den Aggregatzustand der zu untersuchenden Probe und die Art, mit der Ionen erzeugt werden. Im Fall einer gasförmigen Probe und im Besonderen in der Abgasmesstechnik wird

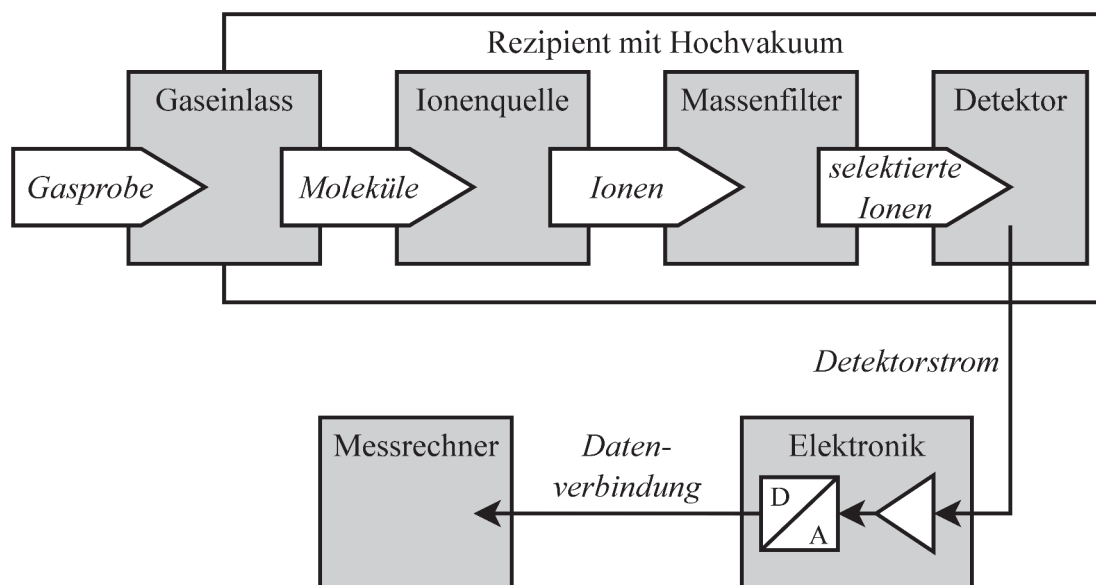


Abbildung 2.3: Hauptelemente eines Massenspektrometers

am häufigsten, wie auch in dieser Arbeit, die Elektronenstoß-Ionisation (EI) verwendet.

Bei der EI werden freie Elektronen von einem heißen Filamentdraht durch ein elektrisches Feld auf einer magnetischen Achse mit einer definierten kinetischen Energie, der Elektronenenergie, in Richtung der zu ionisierenden Gasmoleküle beschleunigt. Durch Stoßprozesse werden Moleküle ionisiert, wenn die Elektronenenergie mindestens der Ionisierungsenergie der Moleküle entspricht. Ist die Elektronenenergie größer als die Ionisierungsenergie steigt zum Einen die Ionisationswahrscheinlichkeit und damit die Ionenausbeute, zum Anderen werden die Moleküle energetisch angeregt und können fragmentieren. Abhängig von der Molekülstruktur und der Elektronenenergie entstehen Massenspektren als charakteristische Fragmentierungsmuster. Um die Ausgangsmoleküle gemessener Massenspektren identifizieren zu können, sind für eine Elektronenenergie von 70 eV für sehr viele Stoffe die entsprechenden Fragmentierungsmuster in Datenbanken gelistet. Aufgrund der hohen Fragmentierungswahrscheinlichkeit bei EI wird diese Methode als harte Ionisierung bezeichnet. Sie bietet jedoch den Vorteil, dass mit geringem gerätetechnischen Aufwand nahezu alle Moleküle ionisiert werden können. Eine Anordnung elektrostatischer Linsen sorgt dafür, dass die erzeugten Ionen zu einem Ionenstrahl fokussiert und mit einer definierten

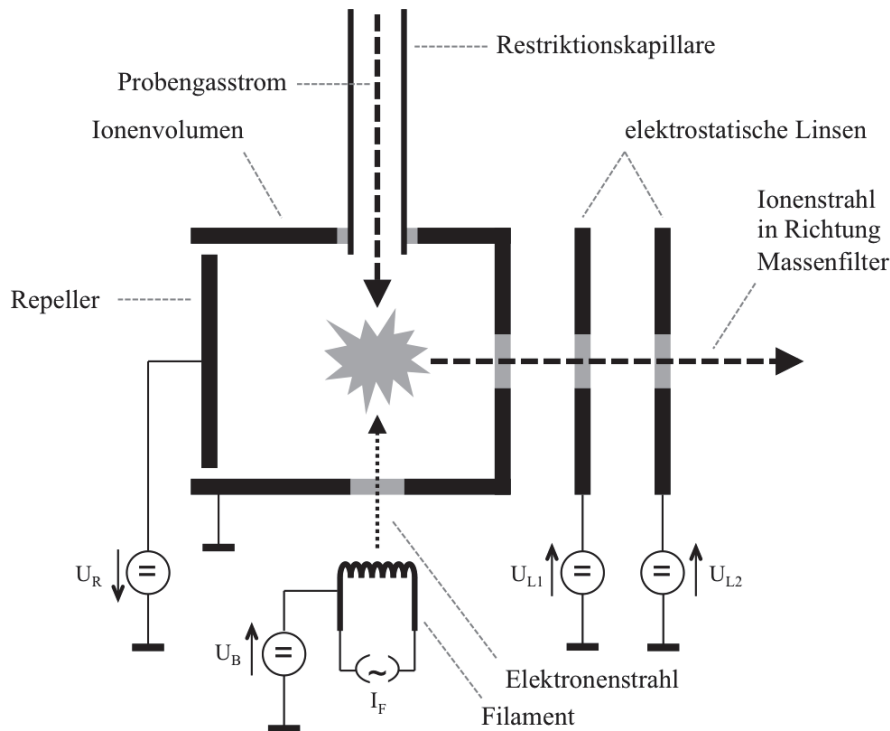


Abbildung 2.4: Schema einer Elektronenstoß-Ionenquelle

Energie, der Ionenenergie, in den anschließenden Massenfilter eintreten

2.3.2 Massenfilter

Für die Separation der Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis werden in der Massenspektrometrie unterschiedlichste Prinzipien eingesetzt, die entscheidenden Einfluss auf den jeweiligen Einsatzbereich des MS haben. Die Eigenschaften eines Quadrupol-Massenfilter sind häufig passend für Anwendungen in der Abgasmesstechnik und ein solches Massenfilter wird auch in dieser Arbeit verwendet. Ein Quadrupol besteht aus vier Stabelektroden mit hyperbolischem oder zylindrischem Querschnitt, die in der X-Y-Ebene quadratisch angeordnet und in Z-Richtung ausgehnt sind. Diese werden mit einer Überlagerung von Gleich- und Wechselspannung beaufschlagt, wobei sich die jeweils gegenüberliegenden Elektroden auf gleichem Potential befinden. Dadurch entsteht im Inneren des Quadrupols ein oszillierendes elektrisches Feld, in dem nur für die selektierten Ionen Trajektorien entlang der Z-Richtung stabil sind und diese am Ende das Filter in Richtung Detektor verlassen können.

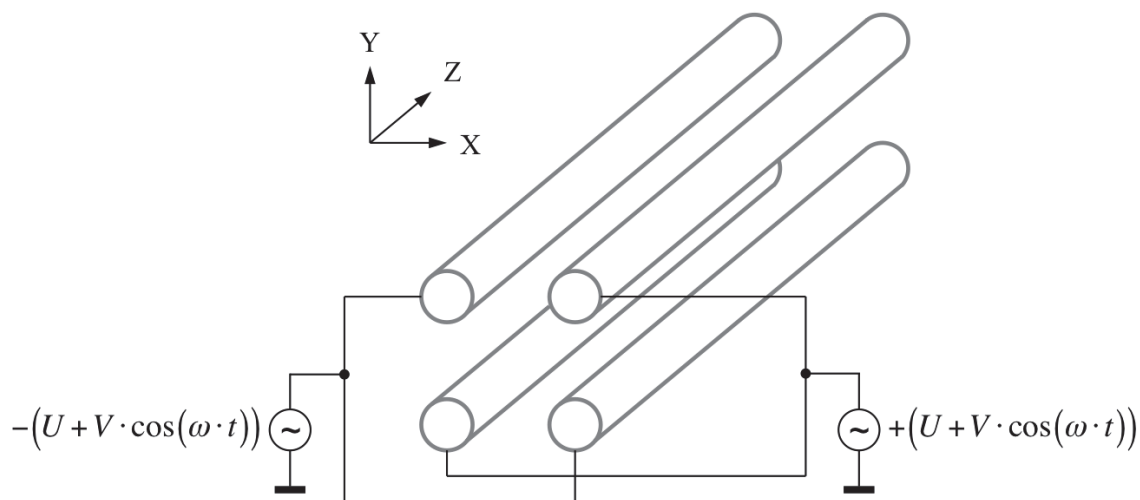


Abbildung 2.5: Schema eines Quadrupol-Massenfilter

Wolfgang Paul ist es Mitte des 20. Jahrhunderts gelungen, die komplexe Bewegung der Ionen auf Mathieu'sche Differentialgleichungen mit bekannten Lösungen zurückzuführen und so die Eigenschaften eines Quadrupols zur Massenanalyse mathematisch zu beschreiben. Prinzipiell entscheiden die Beträge der an den Quadrupolstäben angelegten Gleich- und Wechselspannungen über die selektierten m/z -Verhältnisse und die Massenauflösung des Massenfilters. Mit Quadrupol-Massenfiltern sind prinzipiell m/z -Verhältnisse bis ca. 3000 amu und Massenaufösungen von typischerweise 1 amu möglich, wobei auch breitbandige Filter über weite m/z -Bereiche realisierbar sind [29, 30]. Neben die für viele Anwendungen adaptierbaren Massenbereich und -Auflösung sind die Vorteile eines Quadrupol-Massenfilters:

- vergleichsweise leichte, kompakte und preisgünstige Bauweise,
- hohe Ionenmission von der Ionenquelle zum Detektor,
- geringe Spannungen zum Beschleunigen der Ionen nötig,
- schnelle Variation der Filtereigenschaften, typischerweise in wenigen Millisekunden möglich.

2.3.3 Detektor und Datenverarbeitung

Die vom Massenfilter transmittierten Ionen treffen auf einen Detektor, der deren Ladung in einen messbaren Strom wandelt. Entweder wird dazu direkt eine Elektrode,

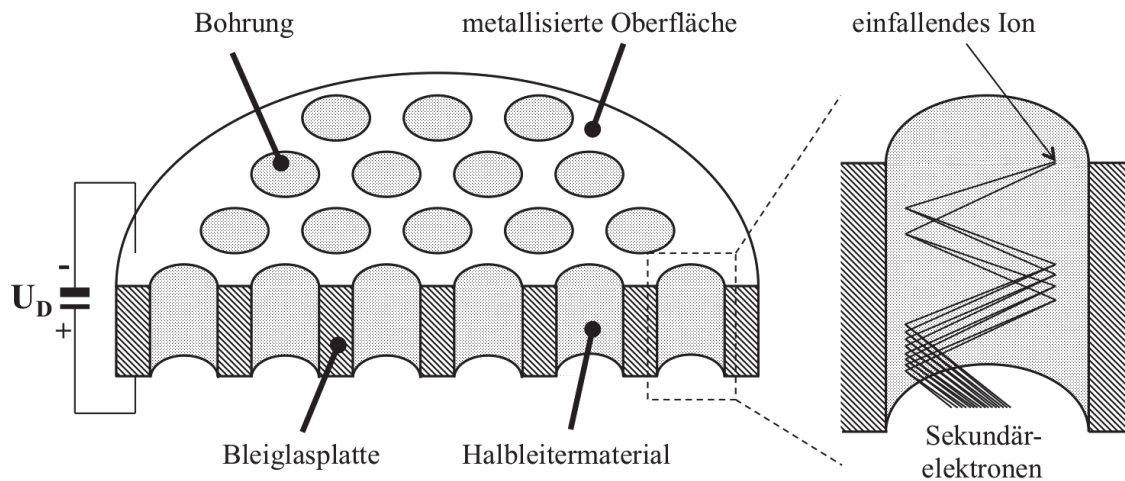


Abbildung 2.6: Schema einer Mikrokanalplatte

Die Ober- und Unterseite einer Bleiglasplatte sind metallisiert und die inneren Oberflächen der Bohrungen in der Platte sind mit Halbleitermaterial mit geringer Austrittsarbeit beschichtet. Einfallende Ionen schlagen mehrere Sekundärelektronen aus dem Halbleitermaterial und es kommt aufgrund der angelegten Spannung U_D zu einem Lawineneffekt, der den Ionenstrom verstärkt.

ein sog. Faraday-Detektor, genutzt, der besonders robust und für sehr große Ionenströme geeignet ist. Kleinere Ionenströme werden in der Regel durch das Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung verstärkt. Dabei setzen Ladungsträger (Ionen oder Elektronen), die auf ein Material mit geringer Austrittsarbeit treffen, mehrere weitere Elektronen frei. In einem Detektor sind mehrere solcher Oberflächen hintereinander geschaltet und jeweils mit einer Beschleunigungsspannung beaufschlagt. Ein einfallendes Ion führt so zu einer Lawine von Elektronen und es wird eine Verstärkung von typischerweise 10^6 erreicht [30]. Diese Art von Detektoren gibt es in unterschiedlichen Bauform wie z. B. Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron) oder Mikrokanalplatten (Micro Channel Plate). In manchen MS sind gleichzeitig ein Farady-Detektor und ein Sekundärelektronenvervielfacher verbaut, wobei die Ionen durch ein elektrisches Feld jeweils nur auf einen Detektor gelenkt werden.

Der Detektorstrom wird Analog-zu-Digital gewandelt und als Signalintensität an eine Datenverarbeitung übergeben. Für die Interpretation wird die Signalintensität einem Zeitpunkt sowie dem jeweils durch den Massenfilter separierten m/z -Verhältnis zugeordnet. Kann das m/z -Verhältnis eindeutig einer Stoffkomponente

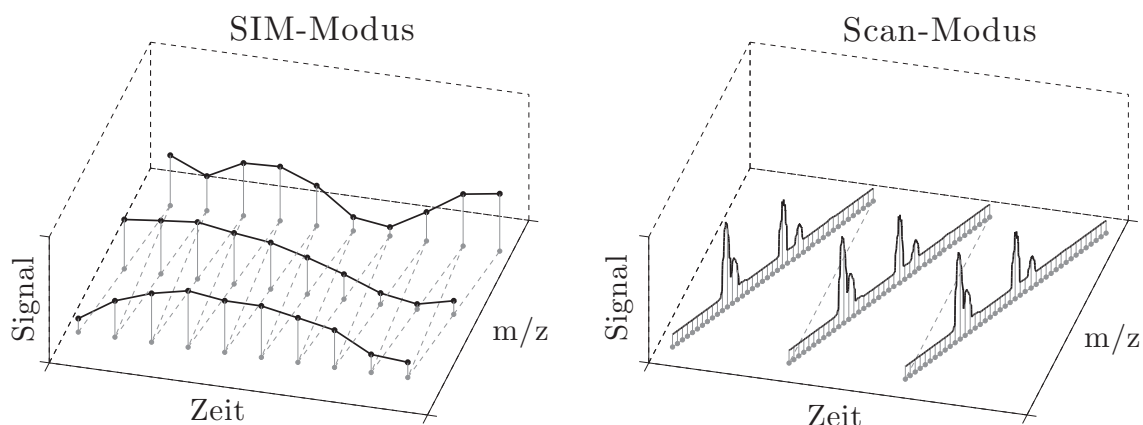


Abbildung 2.7: Schema Mess-Modi eines Massenspektrometers

zugeordnet werden, hängt die Signalintensität unter konstanten Betriebsbedingungen des MS linear von der Konzentration der Stoffkomponente ab. Für eine Umrechnung zwischen beiden Größen ist für die jeweiligen Betriebsbedingungen eine Kalibrierung nötig. Abhängig davon, ob überhaupt und in welcher Abfolge das Massenfilter variiert wird, ergeben sich zwei grundsätzliche Modi:

- Scan-Modus
Das Massenfilter wird mit einer gewählten Schrittweite, meist kleiner als 1 amu, in einem m/z -Bereich kontinuierlich verstellt. Der Verlauf der Signalintensität über diesen Bereich wird als Massenspektrum bezeichnet und in der Regel in Gänze einem Zeitpunkt zugeordnet. Aus dem Massenspektrum lassen sich z. B. die Fragmentierung von Stoffen in der Ionenquelle oder das Vorhandensein von Stoffen in einer unbekannt Probe sowie deren Konzentration ablesen.
- SIM-Modus (Single Ion Monitoring oder Selected Ion Monitoring)
Das Massenfilter wird entweder gar nicht oder in wiederholter Abfolge zwischen fest gewählten m/z -Verhältnissen und Massenaufösungen umgeschaltet. So können zeitliche Konzentrationsverläufe von Stoffkomponenten aufgenommen werden, die mit den gewählten m/z -Verhältnissen assoziiert werden.

2.3.4 Probenzufuhr

Auch bei der Probenzufuhr kommen in der Massenspektrometrie abhängig vom Aggregatzustand der Probe unterschiedlichste Methoden zum Einsatz, wobei die Probe zur Messung immer kontrolliert in das Hochvakuum des MS überführt werden

muss. Gasförmige Proben werden in sehr kleinen Mengen durch eine dünne Restriktionskapillare mit einem Innendurchmesser typischerweise kleiner $100\ \mu\text{m}$ in die Ionenquelle geleitet. Während für die Analyse komplexer Stoffgemische häufig ein Gaschromatograph dem MS vorgeschaltet ist, wird für die Messung von transienten Konzentrationsverläufen das zu messende Gas kontinuierlich aus dem Prozess über ein Direkteinlasssystem zugeführt. Da die gemessene Signalintensität vom Partialdruck einer Stoffkomponente abhängt, sollte die zugeführte Stoffmenge möglichst konstant gehalten werden. Direkteinlasssysteme müssen daher Druck- und Temperaturschwankungen an der Probenahmestelle weitestgehend vom MS entkoppeln und störende Feststoffe (Partikel) entfernen.

Die maximal mögliche zeitliche Auflösung der Messung eines MS mit Direkteinlasssystem wird in besonderem Maße durch die Probenzufuhr bestimmt. Aufgrund der sehr kurzen Verweildauer von Ionen im Analysator (typischerweise kleiner $1\ \text{ms}$) können theoretisch sehr schnelle Konzentrationsänderungen abgebildet werden, vorausgesetzt diese können unverfälscht den Direkteinlass passieren. Die ausreichende Gaskonditionierung und die möglichst unverfälschte Übertragung schneller Konzentrationsänderungen erfordern gegensätzliche Maßnahmen bei der Auslegung eines Direkteinlasssystems. Für die transiente Messung von unverdünntem Abgas ist dieser Zielkonflikt nur durch entsprechende Kompromisse zu überwinden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der entsprechenden Auslegung des Einlasssystems auch Methoden der Datenverarbeitung untersucht, mit denen die unvermeidbaren Einflüsse der Probenzufuhr soweit wie möglich kompensiert werden können.

2.3.5 Messbare Gaskomponenten und Querempfindlichkeiten

Grundsätzliche Voraussetzung für die Messung von Gaskomponenten mit einem MS ist die mögliche Ionisierung der Moleküle und die Transmission der entstehenden Ionen durch den Massenfilter. In einer EI-Quelle können prinzipiell alle Gase ionisiert werden, da auch die Ionisierungsenergie von Helium, das Element mit der höchsten Ionisierungsenergie von $24,59\ \text{eV}$, deutlich unterhalb der häufig verwendeten Elektronenenergie von $70\ \text{eV}$ liegt. Die Abmessungen und die elektrische Ansteuerung eines Quadrupols entscheiden über den möglichen m/z -Bereich. Einfachere Geräte haben meist einen Bereich von $1\ \text{amu}$ bis ca. $300\ \text{amu}$, wodurch die Messung großer Moleküle nicht möglich ist. Hochpreisige Geräte mit einem Massenbereich von bis

zu 3000 amu können dagegen häufig nicht den sehr niedrigen Massenbereich von 1 amu bis ca. 10 amu auflösen, was eine Messung der Gase H_2 oder He ausschließt. In der Regel können einzelne Stoffe aufgrund von Fragmentierung oder Mehrfach-Ionisierung bei mehreren m/z -Verhältnissen nachgewiesen werden, häufig ist jedoch ein m/z -Verhältnis dominant.

Bilden unterschiedliche Stoffe hingegen Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis, können diese nicht unbedingt voneinander unterschieden werden. Das ist zum einen der Fall, wenn zwei unterschiedliche Ionen das gleiche m/z -Verhältnis haben. Ein Beispiel dafür sind die Gase N_2 und CO , deren Molekülionen N_2^+ und CO^+ beide ein m/z -Verhältnis von 28 haben. Zum anderen können unterschiedliche Stoffe bei der Ionisierung gleiche Fragmente bilden, sodass diese ebenfalls nicht unterschieden werden können. Das ist z. B. bei langkettigen HC der Fall, die bei EI in eine Vielzahl gleicher Fragmente zerfallen.

Die äußerst komplexe Zusammensetzung von Abgas aus vielen unterschiedlichen Stoffkomponenten kann mit einem EI-MS mit Direkteinlasssystem aufgrund der Fragmentierung vieler Komponenten nicht detailliert aufgeschlüsselt werden. Dennoch sind viele Hauptkomponenten mit geringen Querempfindlichkeiten direkt nachweisbar. Dazu zählen insbesondere H_2O ($m/z = 18$), O_2 ($m/z = 32$), Ar ($m/z = 40$) und CO_2 ($m/z = 44$). Mit geringen Einschränkungen können auch Stoffe wie SO_2 ($m/z = 64$), Benzol ($m/z = 78$) oder Toluol ($m/z = 91$) bzw. Summenparameter wie NO_x ($m/z = 30$) oder Gesamt-HC ($m/z > 50$) gemessen werden. Manche überlagerte Stoffe, wie z. B. CO ($m/z = 28$, überlagert von N_2), können teilweise rechnerisch ermittelt werden, wenn die Konzentration der überlagernden Komponente bekannt ist, bzw. bei einem anderen m/z -Verhältnis gemessen werden kann.

2.4 Fourier-Transform Infrarot Spektrometer

Die Eigenschaft vieler Gase elektromagnetische Strahlung im infraroten Spektralbereich zu absorbieren bzw. zu emittieren ermöglicht es, diese mittels Infrarotspektrometrie nachzuweisen und deren Konzentration zu bestimmen. Gasmoleküle werden durch die Absorption energetisch angeregt und emittieren beim Wechsel in den Ausgangszustand die Energiedifferenz als Photon. Die Stärke und die frequenzabhängige

Lage der Absorptionslinien zueinander sind jeweils für ein Gas charakteristisch. In einem FTIR wird die Transmission breitbandiger Infrarotstrahlung durch eine Gasprobe spektral aufgelöst gemessen und anhand der absorbierten bzw. emittierten Spektrallinien die Gaszusammensetzung berechnet. Kernelemente typischer FTIR für den Laborbereich sind ein Michelson-Interferometer, eine Gaszelle, ein Detektor sowie eine Rechneinheit [52, 53].

Das in dieser Arbeit verwendete FTIR basiert auf dem Infrarot-Spektrometer *IRcube* der Firma Bruker Optics mit einer Strahlungsquelle aus Siliziumcarbid, einer selbstjustierenden Interferometeroptik und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor [54]. Erweitert wurde das Spektrometer durch eine beheizte Gaszelle, Temperatur- und Druckmessstellen sowie entsprechender Steuer- und Regelelektronik. Die Parametrierung des Systems, die Speicherung aller Messdaten sowie sämtliche zur Konzentrationsbestimmung nötigen Rechenschritte werden durch eine im Institut für Messtechnik der TU Hamburg-Harburg entwickelten Software realisiert [55, 31].

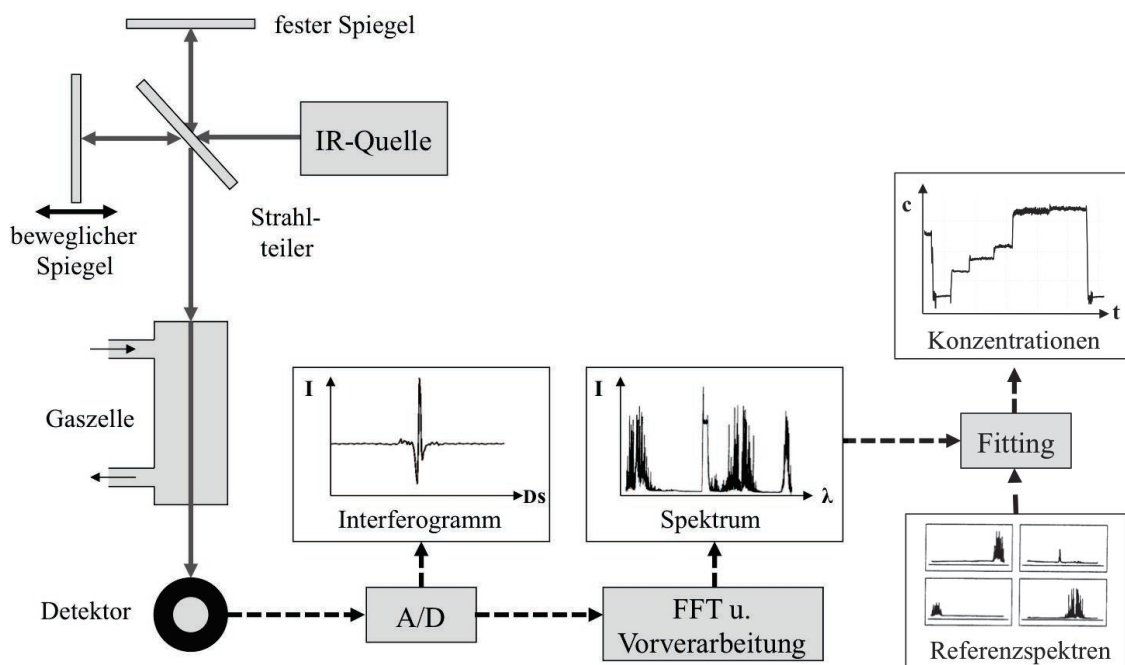


Abbildung 2.8: Schema eines FTIR.

2.4.1 Interferometer und Fourier-Spektrometrie

In Abbildung 2.8 ist der schematische Aufbau eines FTIR dargestellt. Die Strahlung einer breitbandigen Infrarotquelle wird mit einem Michelson-Interferometer moduliert, in dem sie zunächst durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen aufgeteilt, der eine Teilstrahl an einem festen und der andere Teilstrahl an einem bewegten Spiegel reflektiert, und beide Teilstrahlen anschließend an dem Strahlteiler wieder überlagert werden. Abhängig von der sich kontinuierlich ändernden Weg- bzw. Laufzeitdifferenz beider Teilstrahlen durch die Bewegung des einen Spiegels mit konstanter Geschwindigkeit, kommt es in dem überlagerten Strahl zu positiver oder negativer Interferenz der unterschiedlichen Wellenlängen. Die Hälfte der so modulierten Strahlung wird zur Quelle zurückgeworfen und die andere Hälfte durch die Gasprobe in einer Gaszelle geleitet. Hier kommt es zur Schwächung der Strahlung durch Absorption entlang bestimmter Spektrallinien, die für die vorhandenen Gaskomponenten charakteristisch sind [56].

Anschließend trifft die breitbandige Strahlung mit dem Spektrum S auf einen Detektor, mit dem die Strahlungsintensität I über den Gangunterschied x beider Teilstrahlen als Interferogramm $I(x)$ aufgenommen wird. Bei theoretisch unendlichem Gangunterschied ist das Interferogramm $I(x)$ somit ein Zeitsignal, das als Fourier-Summe die Information über die Intensitäten aller Spektrallinien $S(\sigma)$ enthält.

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\sigma) \cdot (1 + \cos(2\pi\sigma x)) \, d\sigma \quad (2.6)$$

Der Gleichanteil in Formel 2.6 enthält keine nutzbaren Informationen und kann vernachlässigt werden. Mit Hilfe einer Fourier-Transformation kann aus dem Interferogramm $I(x)$ mit unendlichem Gangunterschied das tatsächliche Spektrum $S(\sigma)$ errechnet werden [57].

$$S(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cdot \cos(2\pi\sigma x) \, dx \quad (2.7)$$

In einem realen Spektrometer wird das Detektorsignal in äquidistanten Abschnitten des Gangunterschieds abgetastet und Analog-zu-Digital gewandelt. Aufgrund des Nyquist Kriteriums ist die Abtastfrequenz für den auflösbaren Spektralbereich

bestimmend. Für die spektrale Auflösung hingegen ist die endliche Gesamtlänge des Gangunterschieds Δx_{max} entscheidend. Um zwei Spektrallinien zuverlässig unterscheiden zu können, muss durch den Gangunterschied beider Teilstrahlen im Interferometer ein ausreichender Phasenversatz der interferierenden Strahlen erzeugt werden. Je enger zwei Spektrallinien beieinander liegen, desto weiter muss der Gangunterschied sein. Die endlichen Grenzen des Gangunterschieds werden mathematisch durch die Gewichtung des Interferogramms $I(x)$ mit einer Apodisationsfunktion $A_p(x, \Delta x_{max})$ (im einfachsten Fall eine Rechteckfunktion) beschrieben [58, 59].

$$I'(x) = I(x) \cdot A_p(x, \Delta x_{max}) \quad (2.8)$$

$$S'(\sigma) = S(\sigma) * A_A(\sigma) \quad (2.9)$$

Die Fourier-Transformation des gewichteten Interferogramms $I'(x)$ äquivalent zu Formel 2.7 kann durch die Faltung des tatsächlichen Spektrums $S(\sigma)$ mit der sog. Apparatefunktion $A_A(\sigma)$ beschrieben werden, wobei $A_A(\sigma)$ die Fourier-Transformierte der Apodisationsfunktion $A_p(x, \Delta x_{max})$ ist. Um weitere geräte- und einstellungsspezifische Effekte realer Spektrometersysteme zu berücksichtigen, wird die Apparatefunktion durch eine Faltung mit der inhärenten Apparatefunktion $A_{inh}^i(\sigma, \sigma_i)$ erweitert, wobei diese typischerweise nur für einen kleinen Frequenzbereich um die Wellenzahl σ_i gültig ist. Bei entsprechender Wahl der inhärenten Apparatefunktion $A_{inh}^i(\sigma, \sigma_i)$ kann das mit einem realen Spektrometer gemessene Spektrum $S_{mess}(\sigma)$ durch Formel 2.11 approximiert werden [60].

$$A^i(\sigma) = A_A(\sigma) * A_{inh}^i(\sigma, \sigma_i) \quad (2.10)$$

$$S_{mess}(\sigma) = S(\sigma) * A^i(\sigma) \quad (2.11)$$

2.4.2 Methoden der Konzentrationsbestimmung

Das Absorptionsgesetz von Lambert und Beer beschreibt die Schwächung elektromagnetischer Strahlung durch eine Stoffprobe in Abhängigkeit der Wellenzahl und der Säulendichte $c \cdot l$, also dem Produkt aus der Konzentration c und der optischen

Weglänge l durch die Probe.

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \cdot e^{-\varepsilon(\sigma) \cdot c \cdot l} \quad (2.12)$$

Gemessen wird häufig das Transmissionspektrum $T(\sigma)$, also das Verhältnis von transmittierter und eingestrahelter Strahlungsintensität. Daraus kann die von der Wellenzahl σ abhängige Absorbanz $A(\sigma)$ berechnet werden, die proportional zur Konzentration c ist.

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} = e^{-\varepsilon(\sigma) \cdot c \cdot l} \quad (2.13)$$

$$A(\sigma) = \log_{10} \left(\frac{1}{T(\sigma)} \right) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \varepsilon(\sigma) \cdot c \cdot l \quad (2.14)$$

Bei realen FTIR-Spektrometern wird das Transmissionspektrum $T_{mess}(\sigma)$ bzw. die gemessene Absorbanz $A_{mess}(\sigma)$ mit Hilfe der Basislinie $S_0(\sigma)$, auch Hintergrundspektrum genannt, aus dem gemessenen Spektrum $S_{mess}(\sigma)$ berechnet. Die Basislinie kann entweder direkt, z. B. durch Evakuieren der Gaszelle oder durch Fluten der Gaszelle mit N_2 , gemessen werden. Alternativ besteht die Möglichkeit, diese rechnerisch zu approximieren, z. B. durch Modellierung mit linearen Funktionen und breiten Gauß-Funktionen unter Zuhilfenahme einzelner Stützstellen im gemessenen Spektrum, bei denen keine Absorption beobachtet wird.

Die Bestimmung der Konzentration eines Zielstoffes erfolgt durch die Approximation, Fitting genannt, eines gemessenen Spektrums im für den Zielstoff charakteristischen Spektralbereich durch ein Referenzspektrum des Zielstoffes und ggf. durch weitere Referenzspektren vorhandener Störstoffe, die im gleichen Spektralbereich absorbieren. Dabei kommen unterschiedliche iterative Optimierungsverfahren zum Einsatz, die die Referenzspektren mit der Konzentration skalieren und eine Kostenfunktion minimieren. Ist die geforderte Güte der Approximation erreicht, dienen die zur Skalierung genutzten Stoffkonzentrationen als Messergebnis. Idealerweise können die Referenzspektren linear mit der Konzentration skaliert werden (vgl. Formel 2.14), in realen Systemen kann jedoch eine Kompensation nicht-linearer Effekte das Messergebnis verbessern. Es gibt grundsätzlich zwei unterschiedliche Methoden, die

benötigten Referenzspektren zu bestimmen, wobei auch Mischformen beider Anwendung finden.

- **gemessene Referenzspektren:** Mit dem verwendeten FTIR werden alle nötigen Ziel- und Störstoffe jeweils einzeln und im Idealfall in mehreren bekannten Konzentrationen unter definierten Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur des Gases, Einstellungen des FTIR) vermessen. Die so bestimmten Referenzspektren berücksichtigen die geräte- und einstellungsspezifischen Eigenschaften des FTIR, sind im Allgemeinen aber auch nur für die Randbedingungen gültig, unter denen sie gemessen wurden.
- **berechnete Referenzspektren:** Es gibt Datenbanken, die entweder sehr hoch aufgelöst gemessene Referenzspektren oder eine Zusammenstellung spektrometrischer Parameter einer Vielzahl von Gasen bereitstellen. Diese Informationen sowie die Apparatefunktion des FTIR (vgl. Formel 2.10) können genutzt werden, um Referenzspektren für das FTIR und die entsprechenden Randbedingungen zu berechnen.

Für das in dieser Arbeit verwendete FTIR wurden Methoden der Basislinienapproximation und der rechnerischen Referenzspektrenbestimmung aus der Infrarot-Fernerkundung für die Messung heißen KFZ-Abgases in einer Gaszelle adaptiert [31]. Ein Vorteil dieser Vorgehensweise ist es, dass zuverlässige Konzentrationsbestimmungen weniger stark von den Messbedingungen abhängen. Die rechnerische Modellierung der Basislinie wird als ein Parameter der iterativen Optimierungsverfahren bei der Konzentrationsberechnung fortwährend nachgeführt. Dadurch können zeitvariante Eigenschaften des FTIR (z. B. optischer Durchsatz bei Verschmutzen der Gaszelle) besser berücksichtigt werden.

Die benötigten Referenzspektren werden aus Daten der PNNL- und der HITRAN-Datenbank für die Messbedingungen errechnet, wodurch eine Messung von Gasen zur Kalibrierung entfällt und eine Adaption an andere Messbedingungen (z. B. Druck, Temperatur oder spektrale Auflösung) stark vereinfacht wird. Dabei ist eine weniger aufwendige Gaskonditionierung bei Messungen am Motor ausreichend, da z. B. Linienverbreiterungen durch variierende Druck- und Temperaturbedingungen in der Gaszelle kompensiert werden können. Es ist insbesondere bei zeitlich hoch aufgelösten Messungen dynamischen Motorverhaltens von Vorteil.

2.4.3 Probenzufuhr

Aus dem Lambert-Beer'sche Gesetz (Formel 2.12) folgt, dass ein langer optischer Weg l innerhalb der Gaszelle bei gleicher Konzentration c einer Gaskomponente zu einer geringeren Transmission T führt und somit die Empfindlichkeit der Messung erhöht. Damit auch geringe Gaskonzentrationen im niedrigen ppm-Bereich sicher nachgewiesen werden können, liegen die optischen Weglängen gängiger Gaszellen im Bereich von einigen Metern. Um einerseits die mechanische Ausdehnung der Gaszelle und andererseits das durchstrahlte Gasvolumen zu limitieren, wird häufig eine Langweg-Gaszelle nach White eingesetzt [61], bei der die Strahlung durch eine Spiegelanordnung innerhalb der Gaszelle mehrfach durch das Gasvolumen geleitet wird. In Abbildung 2.9 ist der Strahlengang in einem Schnittmodell einer solchen Gaszelle mit Hilfe eines Laserstrahls veranschaulicht.

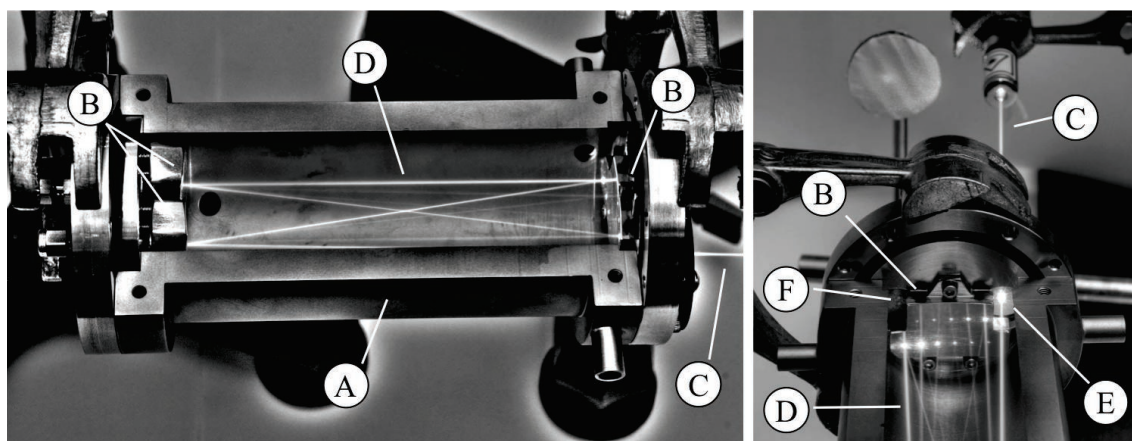


Abbildung 2.9: Veranschaulichung des Strahlengangs durch eine Langweg-Gaszelle nach White [61] mit einem Laser an einem Schnittmodell:

A Schnittmodell der Gaszelle, **B** Spiegel, **C** eingekoppelter Laserstrahl, **D** reflektierte Strahlen, **E** Eintrittsfenster, **F** Austrittsfenster

Für transiente Messungen wird das Gasvolumen in der Gaszelle kontinuierlich durch einen entsprechenden Gasstrom ausgetauscht. Auch beim FTIR wird die zeitliche Auflösung der Messung wesentlich durch diesen kontinuierlichen Austausch bestimmt, wobei der Volumenstrom auf das Volumen der Gaszelle, den Druckverlust über die Probenahmeleitung und die maximal dem Prozess zu entnehmende Gasmenge abgestimmt werden muss. Generell ist ein möglichst kleines Volumen der Gaszelle unter Beibehaltung der nötigen optischen Weglänge vorteilhaft, allerdings

muss gleichzeitig durch eine entsprechende Geometrie der möglichst vollständige Gasaustausch gewährleistet sein.

Für das in dieser Arbeit verwendete FTIR wurde mit Hilfe von optischen und strömungsmechanischen Simulationen eine spezielle Gaszelle mit hohem optischen Durchsatz entworfen, die durch eine gerichtete Verwirbelung des durchströmenden Gases einen besonders effizienten Gasaustausch und Signalanstiegszeiten $t_{10-90} < 0,1$ s ab Volumenströmen von $\dot{V} = 100$ l/min ermöglicht [62, 31].

2.4.4 Messbare Gaskomponenten und Querempfindlichkeiten

Grundvoraussetzung für die Identifikation und Konzentrationsbestimmung von Gasen mittels Infrarotspektrometrie ist die Absorption infraroter Strahlung durch Gasmoleküle, die aufgrund der Anregung quantisierter Schwingungs- und Rotationszustände des Moleküls erfolgt. Dazu ist erforderlich, dass das Molekül ein Dipolmoment aufweist und energetisch passende Schwingungs- und Rotationszustände existieren. Mit der Ausnahme von Edelgasen (He, Ne, oder Ar) und Gasen mit homonuklearen Molekülen wie H_2 , N_2 oder O_2 ist dies im Prinzip für alle Gase mit mehratomigen Molekülen der Fall [52].

Eine weitere Voraussetzung ist, dass die charakteristische spektrale Signatur des Stoffs mit einem realen Spektrometer auch erfasst werden kann. Einerseits muss dafür eine ausreichend hohe Absorption im charakteristischen Spektralbereich durch eine entsprechende Säulendichte stattfinden, ohne dass es zur Totalabsorption kommt und keine Strahlung mehr transmittiert wird. Andererseits müssen bei der Messung von Gasgemischen die spektrale Auflösung des Spektrometers und die häufige Überlagerung verschiedener Stoffe in einem Spektralbereich die eindeutige Identifikation einzelner Zielstoffe ermöglichen.

Herausforderungen bei der Anwendung von FTIR-Systemen in der Abgasmess-technik stellen das komplexe Gasgemisch und die hohen Konzentrationen der beiden Hauptverbrennungsprodukte CO_2 und H_2O dar. Letztere weisen signifikante Absorptionsbanden über den gesamten Spektralbereich auf, wobei CO_2 im Bereich um 2350 cm^{-1} häufig zur Totalabsorption führt. Dennoch können in der Regel Stickoxide (NO , NO_2 oder N_2O), Schwefelverbindungen, spezifische Kohlenwasserstoffe

und weitere Gase (z. B. NH_3) auch in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden. Summenparameter wie NO_x oder gesamte Kohlenwasserstoffe (HC) können nicht direkt gemessen, sondern müssen aus spezifischen Stoffen abgeleitet werden.

2.5 Signalverarbeitung

Die digitale Signalverarbeitung ist heutzutage fester Bestandteil der meisten Messsysteme, wobei diese sowohl in Hardware durch integrierte Schaltungen als auch in Software auf unterschiedlichsten Prozessor- und Rechnersystemen implementiert werden kann. Signale werden dabei mit unterschiedlichem Abstraktionsgrad betrachtet. Aufgaben wie z. B. die Digitalisierung und Filterung werden auf die kontinuierlichen bzw. zeit- und wertediskreten Abfolgen physikalischer Messwerte ausgeführt, während durch eine spektrale oder stochastische Betrachtung der Messwertfolgen grundlegende Eigenschaften der Signalquelle bestimmt werden können. Des Weiteren ist es möglich, den Informationsgehalt eines Signals abzuschätzen und z. B. durch die Auswertung unterschiedlicher Signalquellen weitere Informationen über den zugrundeliegenden Prozess zu gewinnen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind Methoden erarbeitet worden, Messsignale unterschiedlicher Sensoren gemeinsam digital zu verarbeiten. Einerseits müssen die Messsignale abgetastet, interpoliert und gefiltert werden, um ein einheitliches Messergebnis angeben und speichern zu können. Andererseits werden für eine sinnvolle Kombination stochastische Eigenschaften der Messsignale wie die Standardabweichung und die Entropie genutzt, die eine Betrachtung auf einer abstrakteren Ebene ermöglichen. Die Verarbeitungsschritte der Signalabtastung, Interpolation und Filterung haben dabei Auswirkungen auf stochastische Eigenschaften, was im Folgenden beschrieben ist und bei der Anwendung entsprechender Verarbeitungsschritte berücksichtigt werden muss.

2.5.1 Signalabtastung und Interpolation

In modernen Messsystemen wandeln Sensoren die zu messenden physikalischen Größen direkt oder indirekt in elektrische Signale, welche durch Analog-Digital-Wandler (ADC) mittels zeit- und wertediskreter Abtastung digitalisiert werden. Nach dem

Abtasttheorem von Shannon, bzw. dem Nyquist Kriterium, entscheidet die Abtastfrequenz f_A über die maximale Bandbreite $B \leq f_A/2$ des kontinuierlichen Quellsignals, die aus dem diskreten Signal rekonstruiert werden kann [63].

Sollen mehrere unterschiedlich abgetastete Signale gemeinsam verarbeitet und gespeichert werden, besteht meist die Notwendigkeit, diese jeweils auf eine gemeinsame Abtastfrequenz zu interpolieren. Wird ein niedrig abgetastetes Signal linear auf eine höhere Abtastfrequenz interpoliert, entsteht dadurch eine Korrelation zwischen zwei benachbarten Datenpunkten, die in dem originalen Signal nicht notwendigerweise existierte. Dies hat Auswirkungen auf das Frequenz- bzw. Leistungsdichtespektrum sowie die stochastischen Eigenschaften des interpolierten Signals.

In realen Messsystemen weisen Signale einen Rauschanteil auf, der idealerweise durch weißes Rauschen beschrieben werden kann. Weißes Rauschen hat ein konstantes Leistungsdichtespektrum, und die Autokorrelationsfunktion ist ein Dirakimpuls. Wie in Abbildung 2.10 beispielhaft dargestellt, wird durch die Interpolation eines zeitdiskret abgetasteten Signals mit Rauschanteil auf eine höhere Abtastfrequenz das Leistungsdichtespektrum zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Außerdem verbreitert sich die Autokorrelationsfunktion. Man spricht dann von farbigem Rauschen. Wird das Signal hingegen auf eine niedrigere Abtastfrequenz reduziert, ändert sich die Verteilung der Leistungsdichte nicht [63].

Auch wenn in der Realität weißes Rauschen aufgrund der theoretisch unendlichen Leistung nicht existiert, sind diese Auswirkungen der Interpolation trotzdem von Bedeutung. Um Konzentrationsverläufe von MS und FTIR zu kombinieren, werden stochastische Eigenschaften zeitlicher Abschnitte unterschiedlicher Konzentrations-signale berechnet. Diese Berechnung muss vor einer eventuellen Interpolation der Signalverläufe durchgeführt werden.

2.5.2 Signalfilterung

Die Filterung der zeitlichen Verläufe von Messsignalen dient der Rauschunterdrückung, und die verwendeten Filter weisen in der Regel eine Tiefpasscharakteristik auf. Bei der Verarbeitung eines äquidistant abgetasteten Signals $S(t_i)$ (mit : $t_i = i \cdot T$, $i \in \mathbb{Z}$, $T = \text{konst.} > 0$) kann ein Filter durch eine Faltung mit einer auf die Breite

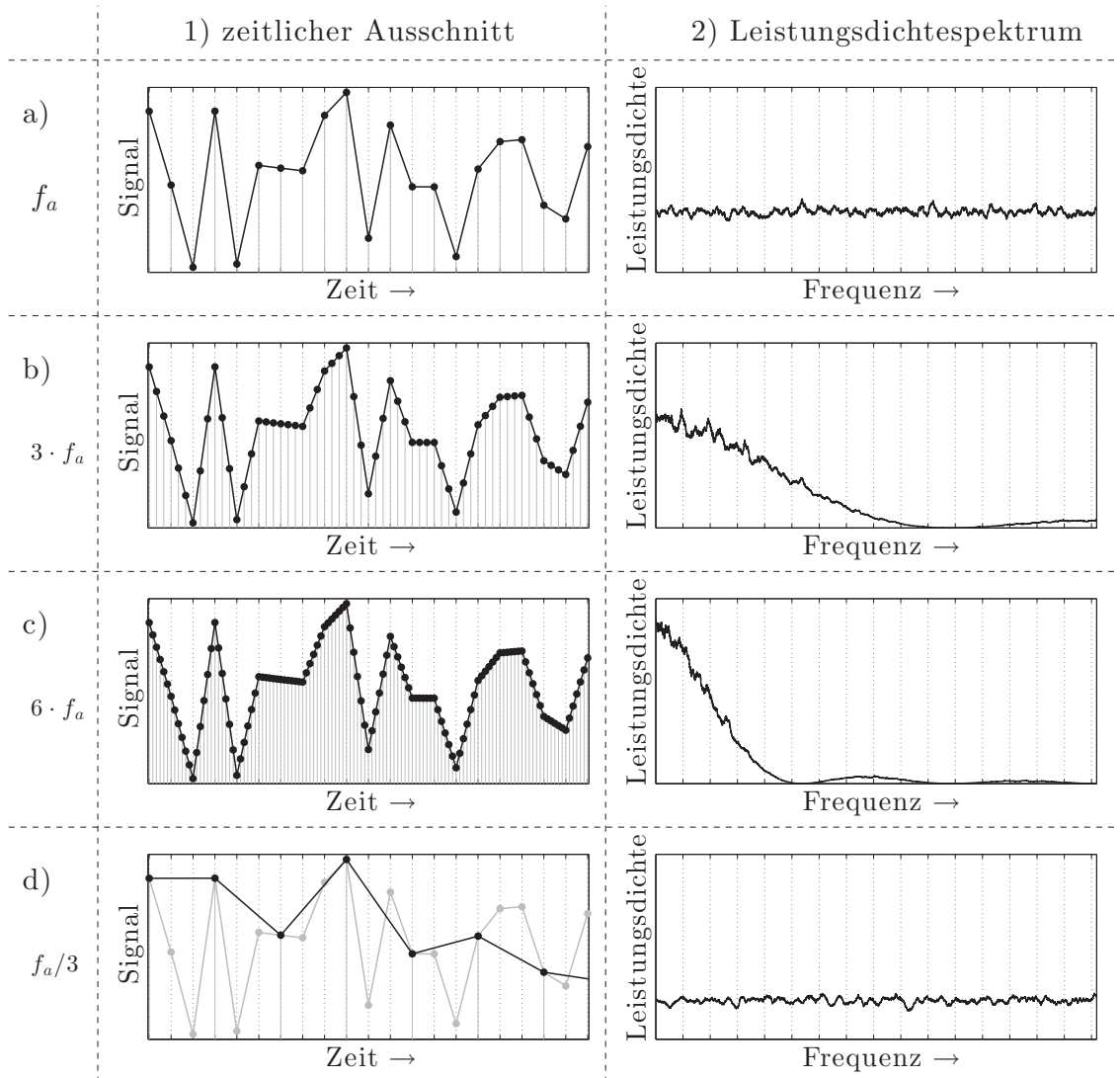


Abbildung 2.10: Auswirkungen einer Interpolation eines zeitdiskreten Signals auf das Leistungsdichtespektrum:

a1) Originalsignal (weißes Rauschen, zeitdiskret abgetastet), **a2)** konstantes Leistungsdichtespektrum des Originalsignals, **b1)** Originalsignal linear auf die 3-fache Abtastfrequenz interpoliert, **b2)** Leistungsdichtespektrum des interpolierten Signals, Leistungsdichte verschiebt sich zu niedrigen Frequenzen, **c1)** Originalsignal linear auf die 6-fache Abtastfrequenz interpoliert, **c2)** Leistungsdichtespektrum des interpolierten Signals, Leistungsdichte verschiebt sich stärker zu niedrigen Frequenzen, **d1)** Originalsignal, auf $f_a/3$ der Abtastfrequenz reduziert, **d2)** weiterhin konstantes Leistungsdichtespektrum des reduzierten Signals

$w = 2b + 1$ begrenzten Fensterfunktion $F(k)$ (mit : $k \in \mathbb{Z}$, $-b \leq k \leq b$) beschrieben werden. Die Berechnung des gefilterten Signals $\tilde{S}(t_i)$ zum Zeitpunkt t_i erfolgt nach Formel 2.15.

$$\tilde{S}(t_i) = \sum_{k=-b}^b F(k) \cdot S(t_i + k \cdot T) \quad (2.15)$$

Eine konstante Skalierung des Signals wird verhindert, wenn gilt:

$$\sum_{k=1}^w F(k) = 1 \quad (2.16)$$

Ein einfaches, auch als gleitender Mittelwert bezeichnetes Filter entsteht, wenn die Fensterfunktion der Breite $w = 2b + 1$ eine mit $1/w$ gewichtete Rechteckfunktion ist. Einziger Parameter dieses Filters ist die Fensterbreite w .

$$F_R(k) = \frac{1}{w} \quad \text{mit : } k \in \mathbb{Z}, \quad -b \leq k \leq b \quad (2.17)$$

Häufig wird jedoch ein Gauß-Filter verwendet, der bei gleicher Fensterbreite eine höhere Flankensteilheit aufweist. Parameter des Gauß-Filters sind die Fensterbreite w und die Standardabweichung σ .

$$F_G(k) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma}} \cdot e^{-\frac{k^2}{2\sigma^2}} \quad \text{mit : } k \in \mathbb{Z}, \quad -b \leq k \leq b \quad (2.18)$$

Auch die Signalfilterung hat Einfluss auf die Berechnung stochastischer Eigenschaften der Messsignale und sollte erst im Anschluss durchgeführt werden.

2.5.3 Informationsgehalt

Um in einem Signalverarbeitungssystem den Informationsgehalt eines Messsignals bewerten zu können, bedarf es dafür eines quantitativen Maßes. Shannon liefert mit seiner Informationstheorie die Grundlage für eine mathematische Definition des Begriffes Information. Danach ist der Informationsgehalt $H(x_i)$ eines Symbols, bzw. eines einzelnen Messwertes einer diskreten Messwertfolge, um so größer, je geringer die Auftrittswahrscheinlichkeit $P(x_i)$ des Symbols (bzw. des Messwertes) ist. Der

Informationsgehalt bzw. die Entropie $H(X)$ einer diskreten Messwertfolge entspricht dem Mittelwert der Informationsgehalte der einzelnen Messwerte [64, 65].

$$H(x_i) = \ln \left(\frac{1}{P(x_i)} \right) = -\ln (P(x_i)) \quad (2.19)$$

$$H(X) = E[H(x_i)] = - \sum_{\forall i} P(x_i) \cdot \ln (P(x_i)) \quad (2.20)$$

Meistens ist die Wahrscheinlichkeitsdichte des Messsignals nicht bekannt und somit muss eine Abschätzung für die Auftrittswahrscheinlichkeit $P(x_i)$ eines Messwerts x_i gefunden werden. Liegt eine endliche Abfolge von n Messwerten x_1, \dots, x_n vor, so kann diese aus der empirischen Häufigkeitsverteilung bestimmt werden. Dazu werden alle Messwerte x_i einer Größenklasse mit dem Index v und der wählbaren Klassenbreite Δx zugeordnet, wobei gilt:

$$v \cdot \Delta x \leq x_i \leq (v + 1) \cdot \Delta x \quad (2.21)$$

$$P(x_i) \approx \frac{n_v}{n} \quad (2.22)$$

Die Anzahl der Messwerte je Größenklasse n_v bezogen auf die Gesamtanzahl der Messwerte n ergibt die relative Häufigkeit der Messwerte x_i in der Größenklasse v , die ein Maß für die Auftrittswahrscheinlichkeit $P(x_i)$ ist. Der in Größenklassen eingeteilte Wertebereich sollte dabei mindestens den Wertebereich der betrachteten Messwertfolge x_1, \dots, x_n umfassen, und die Klassenbreite Δx sollte so gewählt werden, dass der Verlauf der relativen Häufigkeit über alle Größenklassen *glatt* ist [63]. In der Literatur gibt es unterschiedliche Vorschläge für Verfahren zur Wahl der Klassenbreite [66, 67, 68, 69].

In dieser Arbeit wird neben der Standardabweichung eines Messsignals bzw. eines zeitlichen Abschnitts eines Messsignals auch der mit Hilfe der Entropie abgeschätzte Informationsgehalt dazu genutzt, ein quantitatives Maß für die Konstanz des Messsignals zu erhalten. Dadurch können im Konzentrationsverlauf einer Abgas Komponente zeitliche Abschnitte identifiziert werden, bei denen die Konzentration mit einer vorgegeben Güte als konstant angenommen werden kann. Diese zeitlichen

Abschnitte werden dann zur Querkalibrierung zwischen FTIR und MS genutzt. Dabei ist jedoch wichtig, dass keine Verfälschung der Standardabweichung oder der Entropie durch die Verarbeitungsschritte Interpolation und Filterung auftreten.

Kapitel 3

Apparatives und Methoden

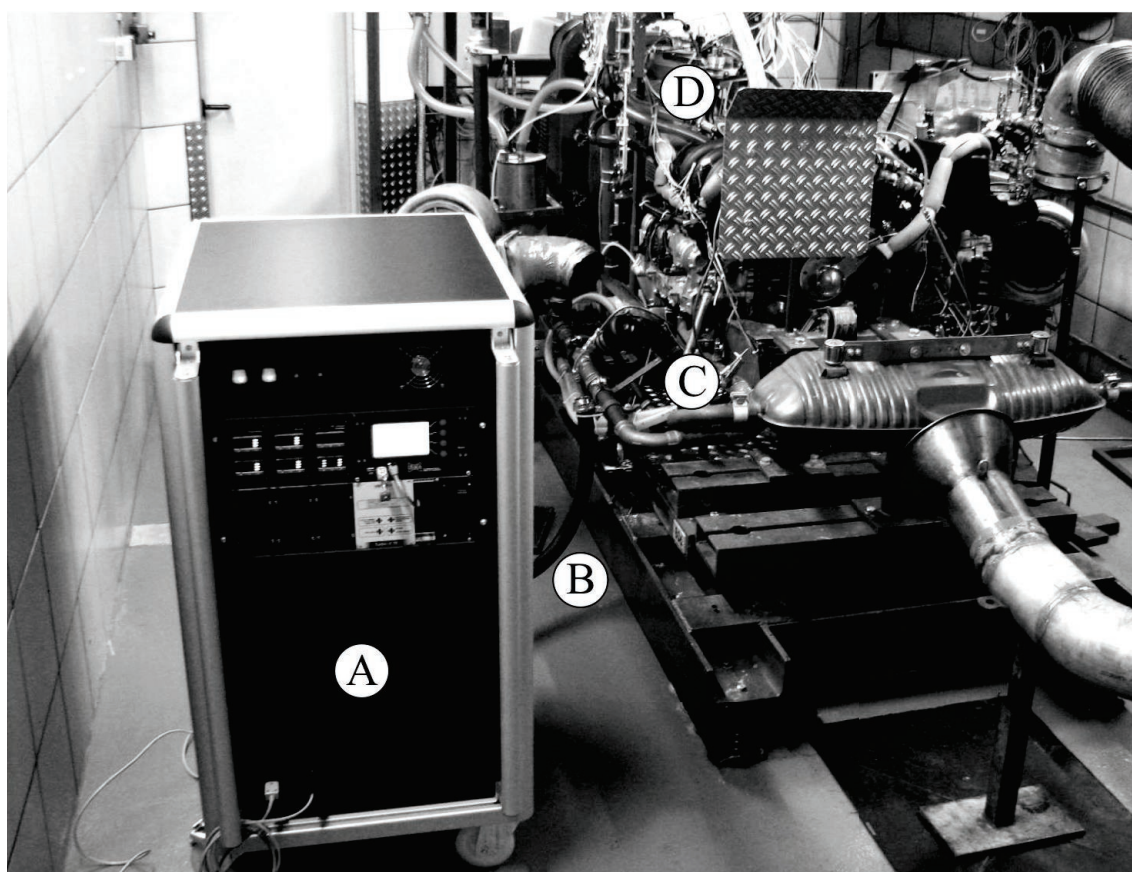


Abbildung 3.1: Das IRMA Messsystem am Motorenprüfstand:

A IRMA Messsystem, B Transferleitung, C Sondenspitze im Abgasstrang, D Versuchsmotor

Teile der vorliegenden Arbeit sind in Rahmen des Projekts *IRMA - InfraRot-*

MAssen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase entstanden, welches durch das Programm *Förderung von innovativen Netzwerken (InnoNet)* des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie gefördert und in Zusammenarbeit von zwei universitären Forschungsstellen und vier Industriepartnern bearbeitet wurde. Ziel dieses Projekts war es, die beiden Mehrkomponenten-Messsysteme MS und FTIR in einem integrierten System zur KFZ-Abgasmessung an Motoren- und Rollenprüfständen zu kombinieren und mit Hilfe einer entsprechenden kombinierten Messdatenauswertung den Prototypen eines stabilen und wartungsarmen Messsystems für die transiente Messung nahezu aller relevanter Abgaskomponenten zu erstellen [31]. Die Entwicklung und der Aufbau eines Massenspektrometers und eines Probenahme-systems sowie die mechanische, elektronische und softwaretechnische Kombination beider Analysatoren ist ebenso Bestandteil dieser Arbeit wie die Untersuchung von Methoden zur Kombination der Messdaten beider Analysatoren.

3.1 Das IRMA Messsystem

3.1.1 Innovationspotential

Kernelement des IRMA Messsystems ist die für die transiente Abgasmessung an Verbrennungsmotoren optimierte Kombination von MS und FTIR. Dabei wird der Ansatz verfolgt, die Vor- und Nachteile beider Analysatoren in dieser Anwendung zu nutzen bzw. zu umgehen.

Messbare Abgaskomponenten: Einige relevante Abgaskomponenten sind mit MS bzw. FTIR als Einzelgeräte jeweils aufgrund des Messprinzips bzw. aufgrund von Querempfindlichkeiten nicht nachweisbar. Mit einem Quadrupol EI-MS können z. B. CO und N₂ nicht unterschieden werden oder mit einem FTIR ist O₂ nicht nachweisbar. Die Summe der mit beiden Geräten nachweisbaren Abgaskomponenten umfasst hingegen die für viele aktuelle motorentechnische Fragestellungen relevanten Gase (siehe auch Abbildung 1.2).

Zeitliche Auflösung: Grundsätzlich limitierend für die maximal mögliche zeitliche Auflösung der Messung beider Analysatoren ist jeweils die Probenzufuhr, wobei aufgrund des Messprinzips und des sehr viel geringeren Probenzustroms ein MS

deutlich höhere Signalanstiegszeiten ermöglicht. Jedoch ist die Abtastung von Konzentrationsverläufen beim MS aufgrund der sequenziellen Abfolge von Massenfiltreinstellungen abhängig von der Anzahl an gleichzeitig erfassten Stoffen und aufgrund der dem Signal-Rausch-Verhältnis angepassten Integrationszeit je Stoff abhängig von dem Konzentrationsbereich der erfassten Stoffe. Beim FTIR hingegen wird die Abtastung durch die Dauer einer Interferogramm-Aufnahme bestimmt, welche gerätespezifisch ist und mit der nötigen spektralen Auflösung variiert wird. Dadurch ist die Abtastung beim FTIR prinzipiell unabhängig von der Anzahl gleichzeitig erfasster Stoffe und weitestgehend unabhängig von deren Konzentrationsbereichen. Durch eine Kombination von MS und FTIR ergeben sich viele Kombinationsmöglichkeiten dieser Eigenschaften.

Querempfindlichkeiten: Die Erfassung mancher Gase, sog. Zielstoffe, mit einem einzelnen Analysator kann durch das Vorhandensein bestimmter weiterer Abgaskomponenten, sog. Störstoffe, beeinflusst werden. Durch die parallele Bestimmung des Ziel- oder des Störstoffes mit einem zweiten Analysator kann diese Querempfindlichkeit umgangen werden. Beispielhaft hierfür ist bei der FTIR-Konzentrationsberechnung die Bestimmung eines Zielstoffs, der im Spektralbereich durch einen Störstoff überlagert wird. Mit der Kenntnis der Störstoffkonzentration kann dieser im entsprechenden Spektralbereich modelliert werden.

Kalibrierung: Beide Analysatoren unterscheiden sich deutlich im nötigen Kalibrierungsaufwand. Das Detektorsignal eines MS ist stark abhängig von der gemessenen Stoffkomponente und den Betriebsparametern. Daher muss ein MS als Einzelgerät regelmäßig vor bzw. nach einer Messung für unterschiedliche Stoffe kalibriert werden. Auch kann bei längeren Messungen besonders von Abgasen eine einmalig bestimmte Kalibrierung z. B. durch Verschmutzungseffekte ihre Gültigkeit verlieren. Beim FTIR hingegen können gerätetechnische Effekte aufgrund variierender Einstellungen oder Verschmutzungen bei der Konzentrationsbestimmung mit gemessenen oder errechneten Referenzspektren in weiten Bereichen eindeutig durch die Apparatfunktion berücksichtigt werden. Daher ist bei diesem Analysator bei Messungen meist eine kurzfristige Systemprüfung ausreichend, für die in der Regel auch keine besonderen Gase benötigt werden. Die parallele Messung einzelner Stoffe mit beiden Analysatoren ermöglicht es, den Kalibrierungsaufwand für das MS deutlich zu reduzieren,

da Referenzwerte während einer Messung vom FTIR gewonnen werden können.

Stabilität: Eine Steigerung der Systemstabilität wird einerseits für manche Abgaskomponenten durch deren redundante Messung mit beiden Analysatoren direkt erreicht. Andererseits besteht dadurch die Möglichkeit, Abweichungen eines Analysators vom zulässigen Betriebszustand z. B. durch fortschreitende Verschmutzung frühzeitig zu erkennen, dem Bediener kenntlich zu machen und ggf. durch automatische Variation von Betriebsparametern zu kompensieren.

3.1.2 Aufbau

Ein Schema des IRMA Messsystems ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Eine speziell entwickelte Probenahme überführt einen kontinuierlichen Abgasteilstrom aus unterschiedlichen möglichen Entnahmestellen im Abgassystem zu den beiden Analysatoren und konditioniert diesen jeweils entsprechend. Sowohl das MS als auch das FTIR wurden im Rahmen des IRMA-Projekts durch weitreichende Modifikationen an existierenden Systemen für diese Anwendung neu entwickelt. Für eine vollständige Integration aller Einzelkomponenten in ein Gesamtsystem wurden eine Reihe von mikrocontrollerbasierten Steuerungen und Regelungen entworfen, die die Anbindung sämtlicher Peripherie in eine LAN-basierte Kommunikationsstruktur ermöglichen [70, 71]. Alle Komponenten des IRMA Messsystems sind in einen kompakten und mobilen Geräteträger integriert, der eine einfache Installation an unterschiedlichen Einsatzorten gewährleistet [72]. Abbildung 3.1 zeigt das IRMA Messsystem exemplarisch an einem Motorenprüfstand.

Die Bedienung sowie die Messdatenerfassung und -Analyse erfolgt durch eine Reihe von Softwaremodulen von einem Messrechner aus, der über eine LAN-basierte TCP/IP-Verbindung mit dem Messsystem verbunden ist. Aufgrund der Systemkomplexität wurde die Softwarearchitektur hierarchisch in mehrere einzelne Module aufgeteilt. Hardwarenahe Kommunikations- und Steuerungsaufgaben wurden auf unterster Ebene jeweils für die Funktionseinheiten FTIR, MS und Mikrocontrollersteuerungen getrennt implementiert. Eine komponentenspezifische Verarbeitung der Messdaten erfolgt auf der nächsten Ebene ebenfalls einzeln für jede Funktionseinheit. Hier wird z. B. die Fouriertransformation und die Konzentrationsbestimmung für das FTIR oder eine Skalierung der MS-Signale vorgenommen. Auf der höchsten

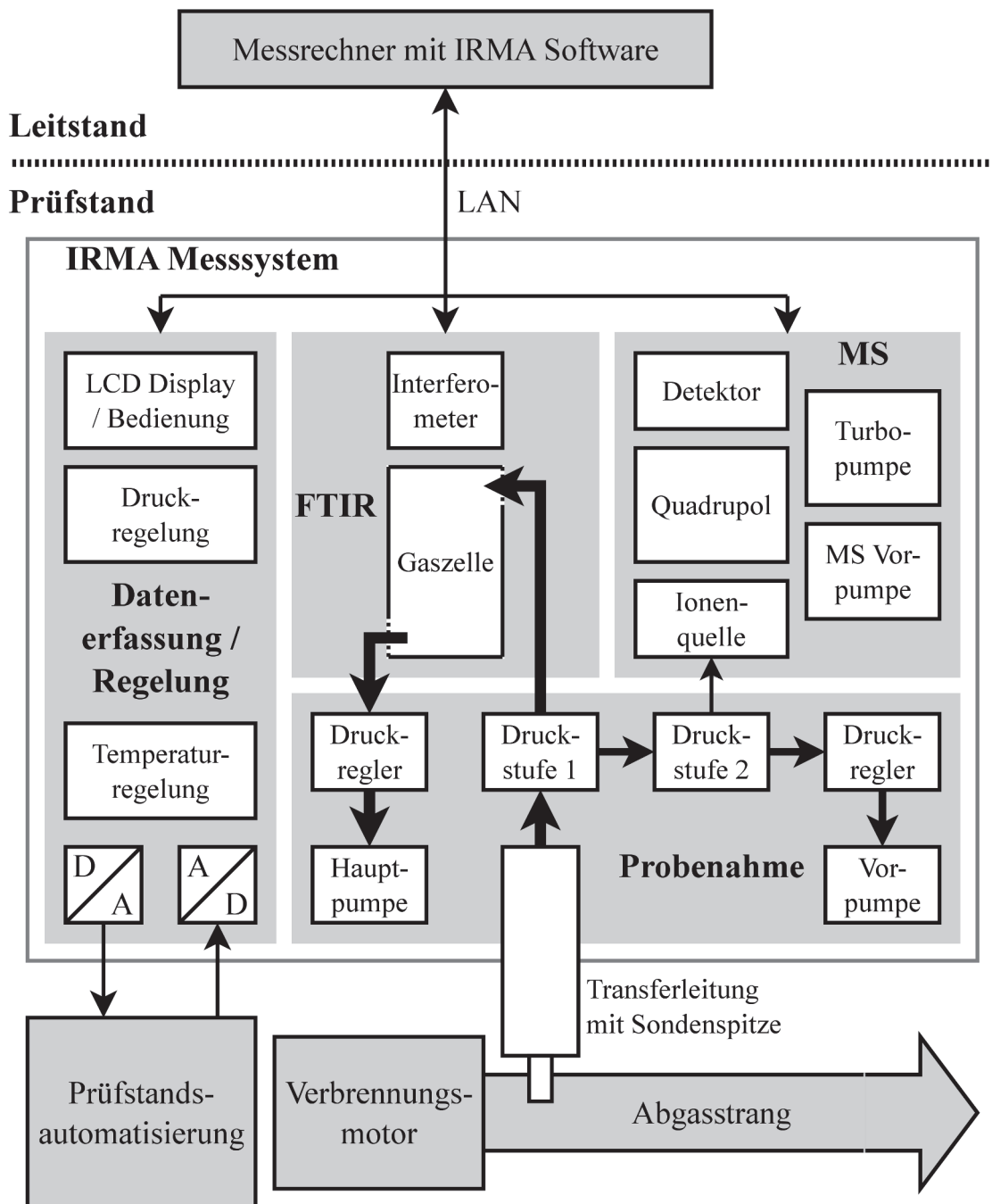


Abbildung 3.2: Schema des IRMA Messsystems

Der Probenstrom aus dem Abgasstrang des Motors wird fast vollständig durch die Gaszelle des FTIR geführt. Ein geringer Teil wird über die zweistufige Druckreduktion in das Hochvakuum des MS überführt. Mehrere Temperatur- und Druckregelungen, die Datenerfassung interner und externer Signale sowie die Steuerelektroniken beider Analysatoren sind mittels LAN-Schnittstellen mit dem Messrechner verbunden.

Ebene werden die Messdaten der einzelnen Funktionseinheiten dann kombiniert.

3.2 Probenahme

Um eine repräsentative Abgasprobe von unterschiedlichen möglichen Entnahmestellen im Abgassystem mit hoher zeitlicher Auflösung analysieren zu können, wurde ein Probenahmesystem entwickelt, welches das äußerst komplexe Abgasgemisch gleichzeitig in die beiden Analysatoren überführt. Dabei musste insbesondere den unterschiedlichen Randbedingungen der Gaskonditionierung und des Volumenstroms für beide Analyserarten Rechnung getragen werden, deren Bereiche in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Die Messergebnisse beider Analysatoren hängen von dem Absolutdruck und indirekt auch von der Temperatur der Probenezufuhr ab, weshalb für beide Analysatoren eine Temperatur- und Druckregelung nötig ist. Die Temperatur aller gasführenden Teile bis zu den Analysatoren wird auf 200 °C geregelt, damit es zu keiner Kondensation schwerflüchtiger Abgaskomponenten kommt. Besondere Herausforderungen entstehen durch die großen Temperatur- und Druckschwankungen im Abgas bei dynamischem Motorverhalten sowie die mögliche Partikelbelastung vornehmlich im Rohabgas.

Tabelle 3.1: Randbedingungen der Gaskonditionierung des IRMA Probenahmesystems

	Druck (absolut)	Temperatur	Volumenstrom
Probenahmestelle	1 – 5 bar	10 – 1000 °C	200 – 40000 $\frac{1}{\text{min}}$
FTIR	0,8 bar	200 °C	10 – 100 $\frac{1}{\text{min}}$
MS	10^{-9} bar	200 °C	$< 10^{-3}$ $\frac{1}{\text{min}}$

Ein Zielkonflikt bei der Auslegung des Probenahmesystems besteht in den gegenläufigen konstruktiven Maßnahmen zur Konditionierung der Gastemperatur und des Drucks sowie zur Filterung von Partikeln einerseits (große Abmessungen, langsame Strömungsgeschwindigkeiten, Verwirbelungen) und dem schnellen und unverfälschten Gastransports zu den Analysatoren andererseits (kurze Abmessungen, schnelle

Strömungsgeschwindigkeiten, keine Verwirbelungen). Um das Potential des IRMA Messsystems zur Untersuchung dynamischen Motorverhaltens auszuprägen, wurde ein schneller und unverfälschter Gastransport einer konstant homogenen Gaskonditionierung und -Filterung übergeordnet. Die Elemente des Probenahmesystems sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

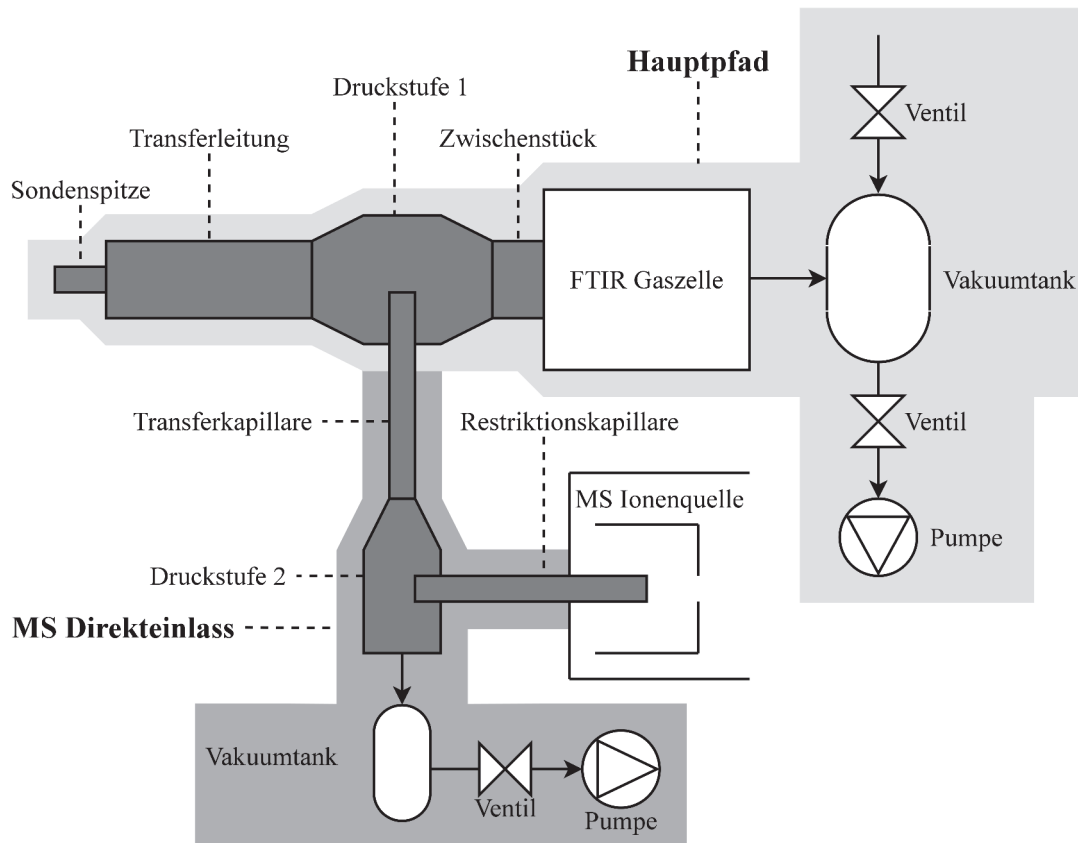


Abbildung 3.3: Schema des IRMA Probenahmesystems, bestehend aus Hauptpfad und MS Direkteinlass

3.2.1 Hauptpfad

Der als Hauptpfad bezeichnete Teil der Probenahme führt einen variablen Probenstrom von bis zu 100 l/min von der Entnahmestelle durch die Gaszelle des FTIR. Eine Sondenspitze mit variabler Geometrie wird in das Abgassystem verschraubt. Funktionen der Sondenspitze sind die geometrische Anpassung der Transferleitung, eine Positionierung der Probenahme im Abgasstrom, z. B. koaxial oder radial, sowie

je nach Entnahmestelle eine Abkühlung des Gases vor dem Eintritt in die Transferleitung und eine erste Druckreduktion. Erfolgt die Entnahme an einer Stelle mit nahezu Umgebungsdruck und niedrigen Abgastemperaturen, wie z. B. am Endrohr, kann eine sehr kurze Sondenspitze mit einem inneren Durchmesser entsprechend der Transferleitung verwendet werden. Bei einer Entnahme an einer Stelle mit hohen Temperaturen und hohen Abgasdrücken, wie z. B. vor einem Turbolader, wird eine lange Sondenspitze mit geringem inneren Durchmesser verwendet.

Die Transferleitung ist als flexibler Heizschlauch ausgeführt, der eine Platzierung des IRMA-Messsystems in der Nähe der Entnahmestelle ermöglicht. Optional kann die Transferleitung in zwei Teile getrennt und so ein Filter eingebracht werden [73, 31]. Sollte die Partikelbelastung des Abgases die maximale Betriebsdauer der Messtechnik unzulässig stark einschränken, kann ein entsprechend beheiztes System zur Partikelfilterung genutzt werden. Es muss jedoch immer die damit verbundene Reduktion der zeitlichen Auflösung der Messung betrachtet werden.

Die Transferleitung endet in einer ersten kompakten Druckstufe, an der ein kleiner Teilstrom des Probengases in Richtung des MS abgezweigt wird. Über ein kurzes Zwischenstück wird der Hauptstrom in die geregelt beheizte Gaszelle des FTIR geführt. An deren Ausgang ist eine Hauptstrompumpe mit einem Vakuumentank und einem Regelventil angeschlossen. Der Vakuumentank dämpft Druckpulse der Hauptstrompumpe sowie des Regelventils und bietet die Möglichkeit, zum Schutz der Hauptstrompumpe über ein weiteres Ventil das Abgas durch Zufuhr eines kleinen Frischluftstromes zu kühlen. Mit Hilfe der Druckregelung im Hauptpfad und dem inneren Querschnitt der Sondenspitze wird der Volumenstrom eingestellt, wobei entweder die zu erzielende zeitliche Auflösung oder der Druck in der Gaszelle ausschlaggebend ist.

Auch wenn durch die Auslegung des Hauptpfades die Möglichkeit der Druckregelung in der Gaszelle besteht, wird es bei dynamischem Motorverhalten nicht immer möglich sein, Druck und Temperatur in der Gaszelle optimal konstant zu halten. Die Auslegung der Druck- und Temperaturregelung erfolgte daher unter der Vorgabe, Schwankungen auf ein korrigierbares Maß zu reduzieren.

3.2.2 MS Direkteinlass

Das Direkteinlasssystem des Massenspektrometers (siehe Abbildung 3.3) überführt einen kleinen Teilstrom aus dem Hauptpfad in das Hochvakuum des MS. Dazu wird aus der ersten Druckstufe im Hauptpfad ein kleiner Teilstrom orthogonal über eine Transferkapillare entnommen und in eine zweite Druckstufe überführt. In der zweiten Druckstufe wird mittels einer vierstufigen Membranpumpe, eines Proportionalventils und eines Vakuumentanks ein Unterdruck erzeugt, welcher durch einen piezoresistiven Drucksensor mit einer Edelstahlmembran gemessen und mittels einer pulsweitenmodulierten Ansteuerung des Proportionalventils durch eine Mikrocontrollereinheit geregelt wird. Über eine weitere orthogonale Abzweigung in der zweiten Druckstufe leitet eine Restriktionskapillare den sehr geringen Probenstrom in die Ionenquelle des MS. Für die Transfer- und Restriktionskapillaren werden beschichtete Glaskapillaren verwendet, die wechselbare zweite Druckstufe wurde aus Edelstahl gefertigt und zur Dichtung der Kapillaren werden Graphitferrule eingesetzt.

Der Einstrom in die Ionenquelle muss gering genug sein, dass durch das verwendete Pumpsystem ein Hochvakuum von $< 10^{-5}$ mbar im Rezipienten aufrecht erhalten werden kann. Das bedeutet einen Druckabbau von mindestens 8 Größenordnungen, da in der ersten Druckstufe im Hauptpfad typischerweise Absolutdrücke von ca. 800 bis 1200 mbar herrschen. Die Druckregelung in der zweiten Druckstufe wird benötigt, da die mit dem MS gemessene Signalintensität proportional zum Partialdruck in der Ionenquelle ist. Druckschwankungen an der Probenahmeposition sollten nur im geringen und möglichst quantifizierbaren Maße bis in die Ionenquelle getragen werden.

An dem Übergang von der Transferkapillare in die zweite Druckstufe findet eine Querschnittsaufweitung mit einem Faktor von ca. 60 statt, wodurch das Gas aus der Transferkapillare mit einer sehr hohen Geschwindigkeit austritt. Durch eine gezielte, orthogonale Anordnung der Restriktionskapillare relativ zur Transferkapillare kann die hohe Gasgeschwindigkeit an dieser Stelle dazu genutzt werden, kleinste mitgetragene Partikel an dem Eintritt in die Restriktionskapillare zu hindern und so die Verschmutzung der Ionenquelle deutlich zu senken. Das gleiche Verfahren für eine ähnliche Anwendung wird in [74] beschrieben. Um eine optimale Anordnung der Kapillaren zu finden und den Querschnittsübergang so zu entwerfen, dass keine

verfälschenden Verwirbelungen im Übergang der Strömung von Transfer- in Restriktionskapillare auftreten, wurde die Geometrie der Zwischenstufe mit Hilfe von Strömungssimulationen mit dem Softwarepaket CFX der Firma ANSYS entworfen [75, 76].

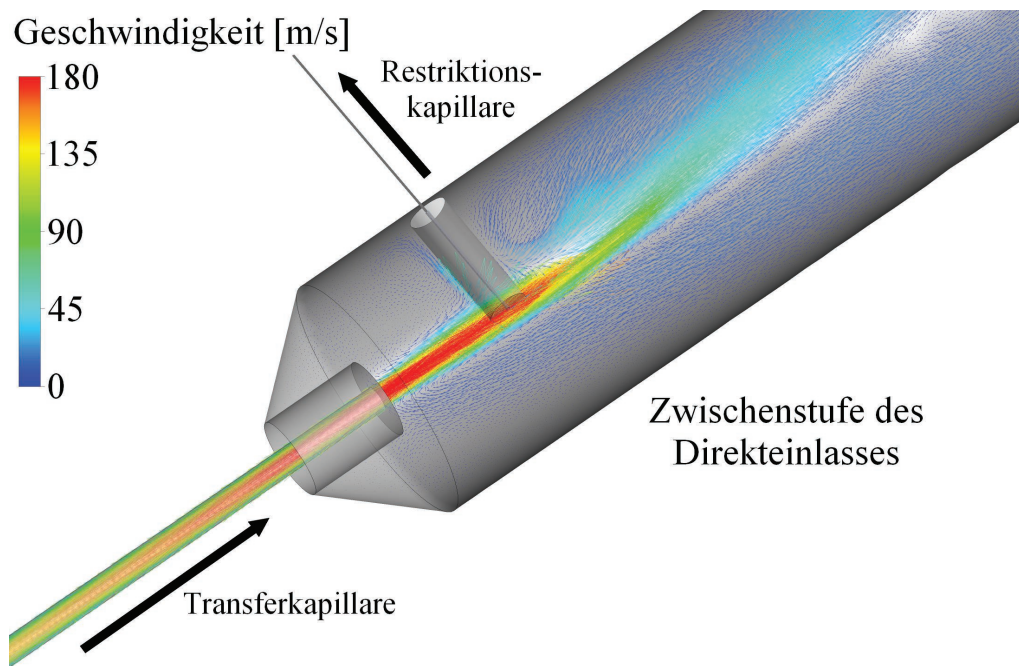


Abbildung 3.4: Ergebnis der CFX-Simulation der Gasströmung in der Zwischenstufe des Direkteinlasssystems

In Abbildung 3.4 ist ein Ergebnis dieser 3D-Simulationen zu sehen. Für eine Anordnung aus Transferkapillare, Restriktionskapillare und Zwischenstufe sind die Strömungsvektoren in der Symmetrieebene der Geometrie farblich dargestellt, wobei blau eine niedrige und rot eine hohe Strömungsgeschwindigkeit von 180 m/s markiert. Durch die Variation der Innendurchmesser der Kapillaren und der Zwischenstufe, dem Abstand beider Kapillaröffnungen und der Positionierung dieser in der Zwischenstufe konnte eine Anordnung gefunden werden, bei der genügend Raum für die Expansion von Druckpulsen ist, in der Strömung zwischen den Kapillaröffnungen keine verfälschenden Wirbel auftreten und gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit vor der Öffnung der Restriktionskapillare für eine gute Partikelabscheidung ausreicht.

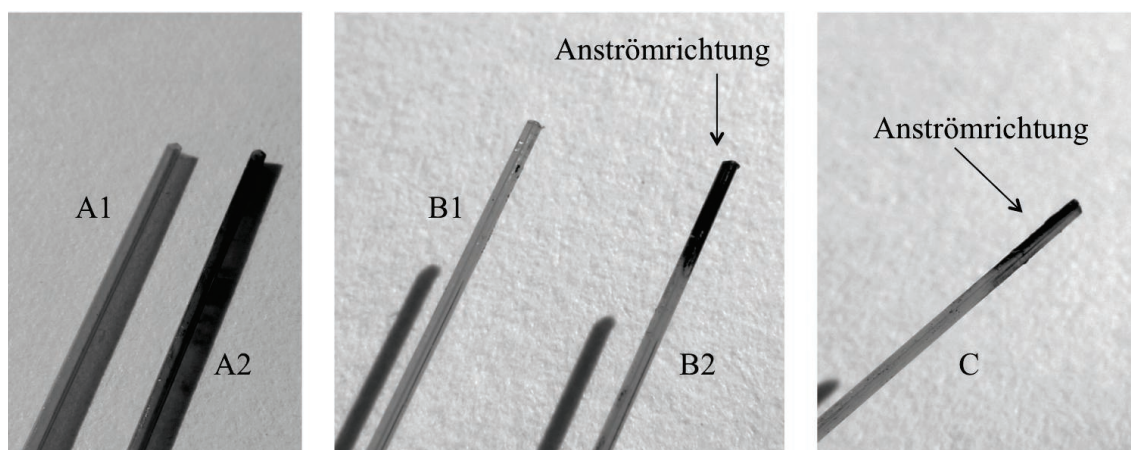


Abbildung 3.5: Aufnahmen von neuen und gebrauchten Transfer- und Restriktionskapillaren:

Einsatz der Kapillaren während einer einwöchigen Messkampagne an Otto- und Dieselmotoren. **A1** neue Transferkapillare, **A2** gebrauchte Transferkapillare mit Rußablagerungen auf der inneren Oberfläche, **B1** neue Restriktionskapillare, **B2** gebrauchte Restriktionskapillare mit Rußablagerungen vornehmlich auf der äußeren Oberfläche, **C** gebrauchte Restriktionskapillare, geringere Rußablagerungen auf der der Strömung abgewandten äußeren Oberfläche.

Dargestellt in Abbildung 3.5 sind Aufnahmen einer Transfer- und einer Restriktionskapillare, die während einer einwöchigen Messkampagne an unterschiedlichen Otto- und Dieselmotoren eingesetzt wurde. Der Vergleich einer neuen und der gebrauchten Transferkapillare in Abbildung 3.5 links, zeigt, dass sich Rußpartikel auf der inneren Oberfläche der Transferkapillare ablagern. In Abbildung 3.5 mitte und rechts ist das Ende der gebrauchten Restriktionskapillare, welches in die Zwischenstufe hinein ragt, dargestellt, wobei durch die Pfeilrichtung markiert ist, aus welcher Richtung die Kapillare in der Zwischenstufe angeströmt wird. Es ist zu erkennen, dass die angeströmte äußere Oberfläche durch Rußpartikel stark geschwärzt ist, während auf der abgewandten Seite deutlich weniger Ablagerungen sind. Der Vergleich mit einer neuen Kapillare in in Abbildung 3.5 mitte zeigt, dass es auf den inneren Oberflächen ebenfalls zu wenigen Ablagerungen gekommen ist, da diese als eine deutliche Farbänderung der Kapillare im Bild erkennbar wären. Durch die hohe Partikelabscheidung in der Zwischenstufe konnte die Standzeit des Massenspektrometers deutlich gesteigert werden, jedoch kann eine Verschmutzung der Ionenquelle und die damit verbundene Beeinträchtigung des Massenspektrometers besonders bei

der Messung stark rußbeladener Abgase nicht ganz verhindert werden.

3.3 Massenspektrometer

Massenspektrometer sind normalerweise für den Einsatz unter definierten, laborähnlichen Betriebsbedingungen ausgelegt. Dazu besteht meist die Möglichkeit, Proben vor der Messung speziell vorzubereiten. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, stellen die Einsatzbedingungen an Prüfständen und die transiente Messung von Abgasen besondere Herausforderungen an ein MS. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Massenspektrometersystem aus einzelnen bestehenden und neu entwickelten Komponenten zusammengestellt, um den Einsatzbedingungen der Anwendung möglichst gut zu genügen und weitreichende Zugriffsmöglichkeiten auf alle Betriebsparameter zu gewähren.

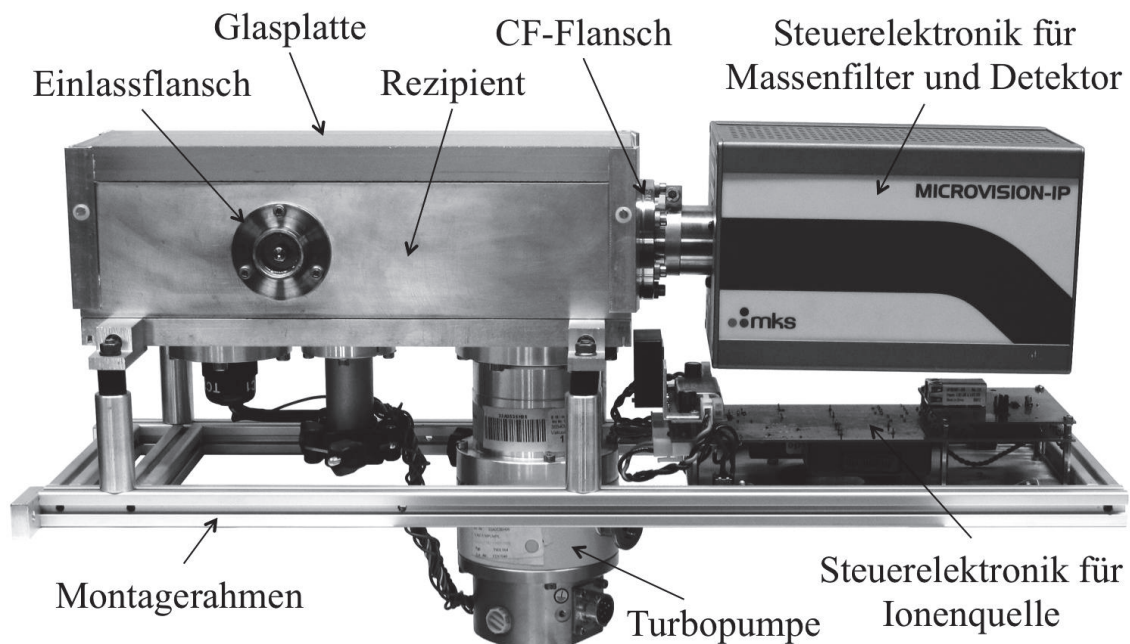


Abbildung 3.6: Seitenansicht des Massenspektrometersystems

Der aus Aluminium gefräste Rezipient wird mit einer aufgelegten Glasplatte verschlossen und hat einen seitlichen Flansch für den Direkteinlass. Das Hochvakuum wird durch eine Turbopumpe erzeugt. Der Rezipient ist schwingungsgedämpft zusammen mit zwei Steuerlektroniken auf einem Montagerahmen fixiert.

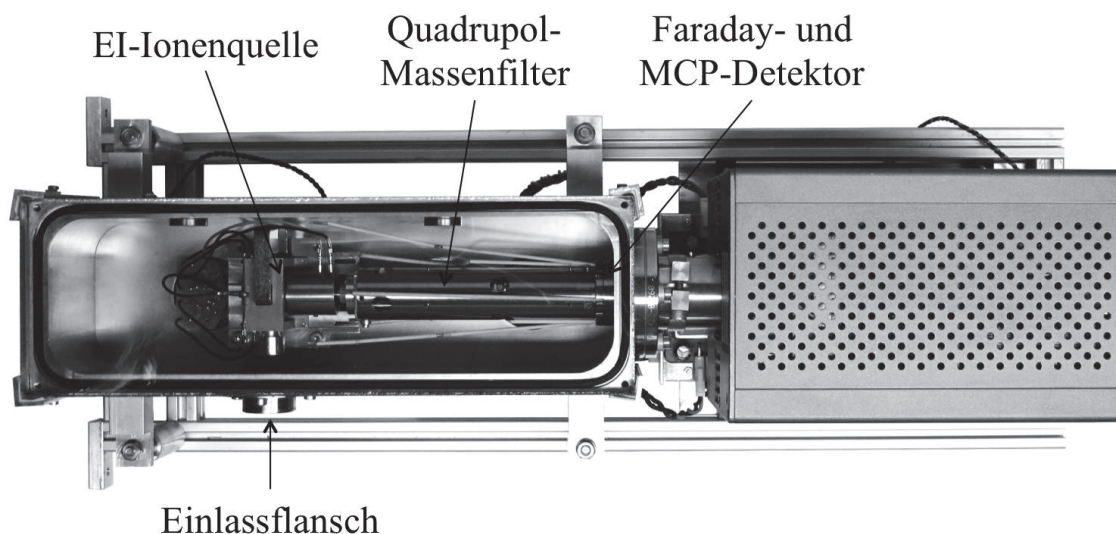


Abbildung 3.7: Draufsicht des Massenspektrometersystems

Das Quadrupol-Massenfilter und die beiden Detektoren sind in einem Stabsystem integriert, welches in den Rezipienten gedichtet ist. Die Ionenquelle ist zum Reinigen durch Abheben der Glasplatte einfach zu entnehmen. Die Probenezufuhr durch den Einlassflansch erfolgt orthogonal zur Achse des Massenfilters.

In Abbildung 3.6 und 3.7 ist das IRMA Massenspektrometer abgebildet. Für den routinemäßigen und servicefreundlichen Einsatz des MS zur Abgasmessung an Prüfständen ist die einfache Zugänglichkeit der analytischen Komponenten zur Reinigung und zum Austausch von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grund sind die analytischen Komponenten in einem aus Aluminium gefrästen Rezipienten untergebracht, der mit einer aufgelegten Glasplatte verschlossen ist. Das nötige Hochvakuum wird mit einer Turbopumpe erzeugt. Der Rezipient ist schwingungsgedämpft auf einem Montagerahmen fixiert, der in den Geräteträger des IRMA Messsystems eingeschoben werden kann. Die regelmäßig zu reinigende Ionenquelle kann durch Abheben der Glasplatte schnell und einfach dem Rezipienten entnommen werden. Die Demontage von Massenfilter und Detektoren erfolgt durch Lösen des CF-Flansches, was jedoch nur in Ausnahmefällen nötig ist.

3.3.1 Massenfilter und Detektoren

Kernelement des MS ist ein Stabsystem vom Typ *MicrovisionIP 300* der Firma *MKS Instruments*. Bei diesem System sind im Originalzustand eine geschlossene

EI-Ionenquelle, ein Quadrupol-Massenfilter und zwei umschaltbare Detektoren, ein Faraday-Detektor und ein Micro-Channel-Plate (MCP) Multiplier, an einem stabförmigen Mantel montiert, der durch einen CF-Flansch in einen Rezipienten gedichtet wird. In den Flansch ist ein Stecker integriert, an dem die Steuerelektronik für alle Komponenten aufgesteckt wird [77].

Für das IRMA-Massenspektrometer wurde die originale Ionenquelle des Stabsystems entfernt und durch eine EI-Ionenquelle des Herstellers *Agilent* ersetzt (siehe Kapitel 3.3.2). Der Quadrupol-Massenfilter ist für einen Massenbereich von 1 bis 300 amu ausgelegt und verfügt an seinem der Ionenquelle zugewandten Eintrittsende über einen kurzen Vorfilter, der nur mit einer Wechselspannung beaufschlagt wird. Zwischen den zwei unterschiedlichen Detektoren kann im Betrieb beliebig gewechselt werden, wobei die Auswahl typischerweise anhand des zu messenden Partialdrucks getroffen wird. Der Faraday-Detektor wird aufgrund seines robusten Aufbaus und seiner ausschließlich elektrischen Verstärkung des Ionenstroms zur Messung hoher Ionenströme verwendet. Der MCP-Multiplier liegt nicht auf der Achse des Quadrupols, sodass Ionen erst auf diesen treffen, wenn sie durch ein elektrisches Feld nach Austritt aus dem Massenfilter auf diesen gelenkt werden. Durch das Schalten dieser Umlenkspannung wird die Auswahl des Detektors getroffen. Aufgrund der Empfindlichkeit gegen zu hohe Drücke bzw. Ionenströme und aufgrund der durch die Detektorspannung variable Verstärkung wird der MCP-Multiplier zur Messung geringer Partialdrücke verwendet.

Die Ansteuerung des Massenfilters und der Detektoren erfolgt über die Steuerelektronik des *MicrovisionIP*. Dabei sind die Einstellungen des HF-Generators für das Quadrupolfeld und die Detektoreinstellungen dem Benutzer nicht direkt zugänglich, sondern werden durch den integrierten Mikroprozessor anhand von hinterlegten Parametersätzen gesteuert. Diese Parametersätze können als Elemente für eine Ablaufsteuerung der Messung verstanden werden und gruppieren neben dem zu verwendenden Tuning des Massenfilters sowie der Auswahl und Einstellung des Detektors vor allem die Vorgaben für die Abfolge und Integrationszeiten der zu messenden Masse-Ladungs-Verhältnisse. Dabei kann ein Parametersatz entsprechend eines der möglichen zwei Scan- oder zwei SIM-Modi konfiguriert werden. (siehe auch Kapitel 2.3.3):

- **Kontinuierlicher Scan:** Das mit dem Massenfilter selektierte m/z -Verhältnis wird zwischen einer unteren und einer oberen Grenze fortlaufend mit einer Schrittweite von typischerweise $< 1/4 m/z$ verstellt. Das Detektorsignal wird als quasi-kontinuierlicher Verlauf über das m/z -Verhältnis dargestellt. Dieser Modus ist von besonderer Bedeutung beim Tuning des MS, da Peakbreite und -Form sowie die Verhältnisse unterschiedlicher Peaks ausgewertet werden können.
- **Diskreter Scan:** Das Massenfilter wird ebenfalls zwischen zwei Grenzen fortlaufend mit kleiner Schrittweite verstellt, das Detektorsignal wird jedoch in Abständen von $1 m/z$ integriert und damit auf einen einzelnen Wert je ganzzahligem m/z -Verhältnis reduziert. Dieser Modus wird in der Regel genutzt, um gemessene Massenspektren mit Werten aus Datenbanken zu vergleichen und Stoffe zu identifizieren.
- **Selected Ion Monitoring:** Es wird eine feste Anzahl von Massenfilter-Einstellungen definiert, die sequenziell durchlaufen werden. Mit diesem Modus kann der zeitliche Konzentrationsverlauf mehrerer Stoffe gleichzeitig gemessen werden.
- **Single Ion Monitoring:** Die Einstellungen des Massenfilters werden nicht variiert. So kann der zeitliche Konzentrationsverlauf eines Stoffes mit besonders hoher zeitlicher Auflösung gemessen werden.

Mit dem verwendeten MS kann eine Messung aus beliebig vielen Parametersätzen kombiniert werden, wobei im Rahmen dieser Arbeit Kombinationen unterschiedlicher Modi in einer Messung nicht sinnvoll waren. Für die Einstellung und Überwachung des MS wurde in der Regel der kontinuierliche Scan über einen oder über mehrere Teilbereiche des Spektrums mit jeweils unterschiedlichen Detektoreinstellungen verwendet, z. B. 10 - 50 amu bei der Messung von Luft oder 16 - 20 amu, 38 - 42 amu und 42 - 46 amu bei der Messung von H_2O , Ar und CO_2 . Kontinuierliche Messungen mehrerer Stoffe wurden mit dem Selected-Ion-Monitoring realisiert, wobei Stoffe nach deren erwarteten Konzentrationsbereichen in unterschiedliche Parametersätze aufgeteilt wurden, z. B. H_2O und CO_2 mit hohen Konzentrationen $> 10 \%$, Ar und O_2 mit mittleren Konzentrationen $< 1 \%$ und NO_x und HC mit

niedrigen Konzentrationen < 1000 ppm. Für die Messung einzelner Stoffe wurde in der Regel der Single-Ion-Monitoring Modus verwendet.

3.3.2 Ionenquelle

Wichtige Eigenschaften eines MS zur Abgasmessung sind es, den rauen Einsatzbedingungen möglichst gut zu genügen, aber auch durch ihren Aufbau möglichst wartungsfreundlich zu sein, damit ein immer einheitlicher Betriebszustand gewährleistet werden kann. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, werden Partikel durch den Direkteinlass des MS stark reduziert, jedoch lassen sich Verschmutzungen der Ionenquelle über längere Zeit nicht ganz verhindern. Aus Untersuchungen mit der originalen Ionenquelle des *MicrovisionIP* ist hervorgegangen, dass diese für den routinemäßigen Einsatz zur Abgasmessung aufgrund der Verschmutzungsproblematik nicht geeignet ist. Einerseits ist eine regelmäßige Demontage des gesamten Stabsystems aufwendig und unvorteilhaft für Massenfilter und Detektoren. Andererseits erfolgt bei dieser Ionenquelle der Probengaszustrom entlang der Achse des Quadrupols, wodurch ungeladene Partikel in den Massenfilter gelangen und diesen zusätzlich verschmutzen. Aus diesen Gründen wurde eine EI-Ionenquelle des Herstellers *Agilent* für das MS verwendet, die in Abbildung 3.8 dargestellt ist.

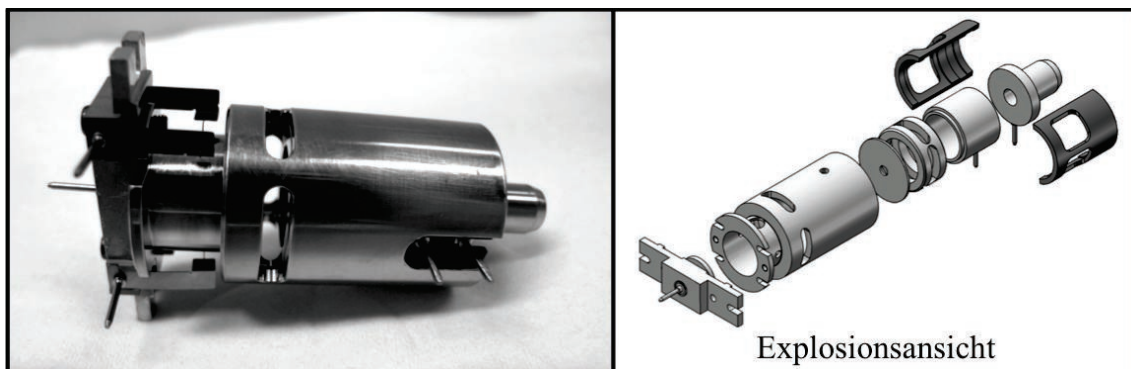


Abbildung 3.8: Abbildung und Explosionsansicht der *Agilent-Ionenquelle* [78]

links Abbildung der aus Edelstahl und Polyimid gefertigten Ionenquelle, **rechts** Explosionsansicht, alle rotationssymmetrischen Einzelteile werden in einen Grundkörper geschoben, wobei die elektrostatischen Linsen durch Polyimidelemente elektrisch isoliert werden.

Die mechanische Konstruktion der Ionenquelle erlaubt ein sehr einfaches Zerlegen der Quelle in alle Einzelteile, um diese z. B. in einem Ultraschallbad reinigen

zu können. Die Ionenquelle ist nicht fest mit dem Stabsystem des *MircovisionIP* verbunden, sondern wird in eine entsprechende Halterung am Boden des Rezipienten gesteckt und kann unabhängig von Stabsystem aus- und eingebaut werden. Die Einzelteile der Ionenquelle sowie die Halterung im Rezipienten sind so ausgelegt, dass eine gesonderte Justierung bei der Montage nicht nötig ist. Es handelt sich um eine sog. Cross-Beam-Ionenquelle, bei der die Restriktionskapillare des Direkteinlasses durch den Einlassflansch im Rezipienten rechtwinklig zur Achse des Quadrupols geführt wird, was eine mögliche Verschmutzung des Quadrupols durch ungeladene Teilchen erheblich reduziert.

Eine elektrische Anbindung der *Agilent-Ionenquelle* an die Steuerelektronik des *MircovisionIP* ist nicht möglich, da diese im Gegensatz zur originalen Quelle über eine andere Linsenanordnung verfügt und abweichende Strom- und Spannungsbereiche zur Ansteuerung nötig sind. Daher wurde eine mikrocontrollerbasierte Steuerelektronik für die *Agilent-Ionenquelle* entwickelt, mit der alle Ströme- und Spannungen in weiten Bereichen eingestellt, gemessen und geregelt werden können [78]. Aus Gründen der Redundanz verfügt die Ionenquelle über zwei Filamente, wobei jeweils nur eins zur Zeit in Betrieb ist. Ansonsten entspricht der schematische Aufbau der Darstellung in Abbildung 2.4.

Grundlegende Angaben für die Ansteuerung und Einstellung der Ionenquelle wurden aus der Anwendung der Quelle in anderen Quadrupol-Massenspektrometern entnommen [79, 80]. Jedoch mussten für den optimalen Betrieb des neu zusammengestellten MS die gewonnenen Werte überprüft und angepasst werden. Dazu sind umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, um den Einfluss der unterschiedlichen Betriebsparameter auf die gemessenen Signalintensitäten und das Auflösungsvermögen des Massenfilters beschreiben zu können. Im Hinblick auf die Anwendung des MS zur Abgasmessung wurde als sinnvolles Probengas für diese Untersuchungen Umgebungsluft gewählt. Es sind die Hauptbestandteile von Abgas, N_2 , H_2O , CO_2 , Ar und O_2 enthalten. Unterschiedliche Konzentrationsbereiche werden durch die verschiedenen Gase abgedeckt, z. B. N_2 bei ca. 78 %, O_2 bei ca. 21 %, Ar bei ca. 1 %, CO_2 bei ca. 400 ppm und das stabile Argonisotop ^{36}Ar bei ca. 33 ppm. Darüber hinaus steht es kostenfrei und in unbegrenzter Menge zur Verfügung.

Es wurden Massenspektren der Umgebungsluft mit wenigen unterschiedlichen Massenfilter- und Detektoreinstellungen aufgenommen, während die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Parameter der Ionenquelle und des Direkteinlasses in sinnvollen Bereichen und mit sinnvollen Abstufungen variiert wurden:

Tabelle 3.2: Experimentell untersuchte Parameter der Ionenquelle und des Direkteinlasses

Parameter	variiert mittels
Probenstrom in die Ionenquelle	Druck in der zweiten Druckstufe
Emissionsstrom	Filamentstrom
Elektronenenergie	Beschleunigungsspannung
Potential des Repellers	Repellerspannung
Potential der Fokussierlinse (Linse 1)	Linsenspannung 1
Potential der Eintrittslinse (Linse 2)	Linsenspannung 2

Bei einer durchschnittlichen Unterteilung der Parameterbereiche in zehn Abstufungen und der Untersuchung von 6 Parametern ist es nicht sinnvoll, Versuche bei allen 10^6 Kombinationsmöglichkeiten durchzuführen. Eine erste Reduzierung der Versuche wurde anhand der in Tabelle 3.3 beschriebenen Bewertungskriterien zur Charakterisierung der Ionenquelle getroffen, die aus den gemessenen Massenspektren bestimmt wurden. Danach erfolgte die Untersuchung und Optimierung des Probenstroms, des Emissionsstroms und der Elektronenenergie als erste Gruppe, das Repellerpotential als zweites einzeln und der beiden Linsenspannungen als dritte Gruppe jeweils getrennt, wobei diese Reihenfolge sinnvollerweise eingehalten wurde.

Anhand der beschriebenen Versuche wurde ein allgemeiner Arbeitspunkt der Ionenquelle gefunden, von dem ausgehend durch schrittweise Optimierung der einzelnen Parameter das MS für die jeweilige Messaufgabe angepasst wird. In Tabelle 3.4 sind die elektrischen Parameter der Quelle sowie deren Wertebereiche und typische Ansteuerung aufgelistet [81]. Eine Variation der Linsenpotentiale der Ionenquelle in Abhängigkeit der Massenfiltereinstellungen war weder bei der originalen Quelle des *MicrovisionIP* vorgesehen, noch ist es für die neue Quelle implementiert.

Tabelle 3.3: Bewertungskriterien zur Charakterisierung der Ionenquellenparameter
Die Signalstärke eines Peaks entspricht der mittleren Signalstärke in einem Bereich von $\pm 0,3$ m/z um die Peakmitte

Kriterium	Beschreibung	beeinflussende Parameter
Signalstärken von: 28 m/z (N_2), 32 m/z (O_2), 40 m/z (Ar), 44 m/z (CO_2)	Maß für die Ionenausbeute, sollte für eine hohes S/N-Verhältnis möglichst groß sein	alle
Verhältnisse der Signalstärken: 14 m/z (N_2^+ bzw. N) zu 28 m/z (N_2), 16 m/z (O_2^+ bzw. O) zu 32 m/z (O_2)	Maß für die Fragmentierung bzw. Doppelionisierung, sollte klein sein, damit eine hohe Ausbeute auf dem Haupt-Molekül-Peak erreicht wird	Probenstrom Emissionsstrom Elektronenenergie
Verhältnisse der Signalstärken: 28 m/z (N_2) zu 32 m/z (O_2), 32 m/z (O_2) zu 40 m/z (Ar), 40 m/z (Ar) zu 44 m/z (CO_2),	Maß für die Ionisierung unterschiedlicher Stoffe, die einzelnen Werte sollten möglichst konstant bei Schwankungen der Parameter um den Arbeitspunkt bleiben	Druck Emissionsstrom Elektronenenergie
Verlauf der Signalstärken im Bereich $\pm 0,2$ m/z um die Peakmitte	Maß für die Filterqualität, sollte möglichst flach sein um ein stabiles Signal im SIM-Modus zu erzielen	Repellerpotential (Massenfilter wird getrennt betrachtet)
Peakbreite bei 1/2 der maximalen Peakhöhe	Maß für die Filterqualität, sollte ca. 1 m/z betragen, um eine gute Massentrennung zu gewährleisten	Repellerpotential (Massenfilter wird getrennt betrachtet)

Tabelle 3.4: Elektrische Parameter der *Agilent-Ionenquelle* sowie deren Ansteuerung [81]

Bezeichnung	Symbol	Bereich	typischer Wert
Filamentstrom	I_F	0 bis 3 A	2,2 A
Elektronenenergie	U_B	0 bis 100 eV	30 eV
Emissionsstrom	I_E	0 bis 2 mA	0,7 mA
Repellerspannung	U_R	0 bis +24 V	+5 V
Linsenspannung 1 (Fokussierlinse)	U_{L1}	-320 bis +24 V	-170 V
Linsenspannung 2 (Eintrittslinse)	U_{L2}	-320 bis +24 V	-30 V

3.3.3 Software

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software für das IRMA Massenspektrometer in der Programmiersprache C++ programmiert, um die unterschiedlichen Steuerelektroniken der analytischen Komponenten des MS kombinieren, Messmethoden zur schnellen Abgasmessung umsetzen und die MS-Steuerung in eine übergeordnete Softwarestruktur eingliedern zu können. Diese kapselt die TCP/IP-basierte Kommunikation mit der Steuerelektronik für die Ionenquelle und der Steuerelektronik des *MicrovisionIP* jeweils in einzelne Module. Die MS-Software kann sowohl für den gesonderten Betrieb des MS außerhalb des IRMA Messsystems eigenständig genutzt, als auch über eine weitere TCP/IP-Verbindung mit einem entsprechenden Kommunikationsprotokoll in eine übergeordnete Softwarestruktur eingegliedert werden.

Das Modul zur Steuerung der Ionenquelle stellt dem Benutzer den Zugriff auf alle elektrischen Parameter zur Verfügung und speichert den zeitlichen Verlauf dieser in einem dem IRMA Gesamtsystem entsprechenden Format. Zeitkritische Verarbeitungsschritte wie z. B. die Regelung einzelner Parameter werden durch den Mikroprozessor der Steuerelektronik ausgeführt, damit mögliche Verzögerungen von Verarbeitungsschritten durch die Kommunikation oder eine variierende Prozessorlast auf dem Messrechner keinen Einfluss auf die Messung haben. In vergleichbarer Weise sind auch zeitkritische Verarbeitungsschritte für die Steuerung des Massenfilters und der Detektoren in den Mikroprozessor der Steuerelektronik der *MicrovisionIP*

verlagert. Das korrespondierende Softwaremodul dient somit ebenfalls der Parametrierung sowie der Anzeige und Speicherung der Messdaten.

3.3.4 Methoden zur Einstellung

Die im Folgenden beschriebenen Methoden dienen dazu, das MS nach Inbetriebnahme bzw. vor einer Messung einzustellen und die Einstellungen ggf. während des Betriebs oder nach einer Messung zu überprüfen. Sie basieren auf den umfangreichen Untersuchungen der Ionenquelle, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Als Probengas bietet sich aus den oben genannten Gründen ebenfalls Umgebungsluft an, insbesondere weil ein nicht ortsfest installiertes Abgasmesssystem im Prüfstandbetrieb nicht zwingender Maßen mit unterschiedlichen Probengasen aus Gasflaschen versorgt werden kann.

Methoden zur Einstellung von Ionenquelle und Massenfilter

Ein wichtiges Element zur Einstellung des MS sind kontinuierliche Scans eines großen oder mehrerer kleiner m/z -Bereiche. In Abbildung 3.9 ist ein gemessenes Luftspektrum von 10 m/z bis 50 m/z beispielhaft in logarithmischer Skalierung dargestellt.

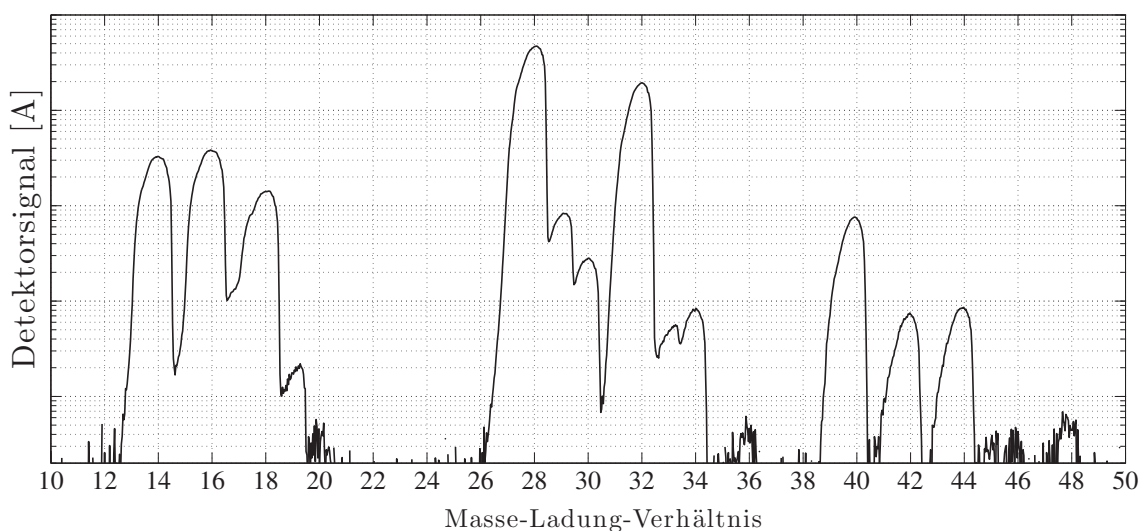


Abbildung 3.9: Beispielhaftes Massenspektrum von Luft
Elektronenenergie: 32 eV, Detektor: MCP-Multiplier bei 650 V, logarithmische Skalierung

Ein entsprechend geschulter Benutzer kann aus derartigen Darstellungen viele Informationen über den Zustand und die Einstellung des MS gewinnen und durch gezieltes Verstellen von Parametern den gewünschten Betriebszustand herstellen. Auch wenn dies eine effektive und gängige Praxis beim Einsatz von Massenspektrometern ist, bedarf es für den Routineeinsatz im Prüfstandsbetrieb objektiver und quantitativer Gütekriterien zur Beschreibung des Betriebszustandes. Da aufgrund der unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten des MS kein allgemein gültiger Betriebszustand gefunden werden kann, muss die Einstellung des MS und damit auch die Berechnung der Gütekriterien abhängig von der jeweiligen Messaufgabe erfolgen.

Als Gütekriterien werden die Ähnlichkeit bzw. die Korrelation eines gemessenen kontinuierlichen Scans mit einem Referenzscan sowie die mittlere Signalintensität bei ausgewählten m/z-Verhältnissen definiert. Der Signalverlauf $S(x_i)$ eines kontinuierlichen Scans ist eine endliche Anzahl von n Datenpunkten, wobei n durch das minimale m/z-Verhältnis x_{min} , das maximale m/z-Verhältnis x_{max} und die Schrittweite Δx bestimmt ist.

$$n = \frac{x_{max} - x_{min}}{\Delta x} + 1 \quad (3.1)$$

$$x_i = x_{min} + (i - 1) \cdot \Delta x \quad \text{mit : } i \in \mathbb{Z}, \quad 1 \leq i \leq n \quad (3.2)$$

Die Werte für x_{min} , x_{max} und Δx müssen abhängig von der Messaufgabe fest bestimmt und für den gemessenen Signalverlauf $S_{mess}(x_i)$ und das Referenzsignal $S_{ref}(x_i)$ gleich sein. Als mittlere Signalintensität M bei einem m/z-Verhältnis x_M wird der Mittelwert der fünf symmetrisch um x_M verteilten Datenpunkte definiert. Bei einer maximal möglichen Schrittweite des Scans von $\Delta x \leq 0,25$ m/z ist dadurch gewährleistet, dass höchstens ein Bereich von 1 m/z Breite aufsummiert wird.

$$M = \frac{1}{5} \cdot \sum_{k=-2}^{+2} S(x_M + k \cdot \Delta x) \quad (3.3)$$

Zur Berechnung der Korrelation zwischen S_{mess} und S_{ref} müssen beide Signale zuvor normiert werden, damit das Ergebnis unabhängig von der absoluten Signalintensität wird. Um sowohl die Breite als auch die Höhe aller im Scan enthaltenen Peaks bei der Normierung zu berücksichtigen, wird das normierte Signal $S'(x_i)$ mit

der mittleren Signalintensität $E(S)$ berechnet. Des weiteren wird definiert, dass $S'(x_i) = 0$ für alle $i < 1$ und alle $i > n$ ist.

$$S'(x_i) = \frac{S(x_i)}{E(S)} \quad \text{mit :} \quad E(S) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n S(x_i) \quad (3.4)$$

Die Korrelation berechnet sich aus der Faltung der beiden normierten Signale, wobei nur ein begrenzter Versatz der beiden Signale von $|j \cdot \Delta x| \leq 1$ m/z betrachtet wird. Bei einer minimal möglichen Schrittweite des Scans von $\Delta x \leq 0,03125$ m/z entspricht dies einem maximalen Versatz um 32 Datenpunkte. Als Gütekriterium für die Ähnlichkeit des gemessenen Scans und des Referenzscans K wird das Maximum der Korrelation im Bereich $-32 \leq j \leq 32$ definiert, was bei sehr ähnlichen Signalen bei $j = 0$ zu erwarten ist. Durch den begrenzten Versatz der Signale kann eine nicht optimale Massenzuordnung um maximal 1 m/z in dem gemessenen Signal berücksichtigt werden.

$$K = \max_j \left(\sum_{\forall i} S'_{mess}(x_i) \cdot S'_{ref}(x_i + j \cdot \Delta x) \right) \quad \text{mit :} \quad -32 \leq j \leq 32 \quad (3.5)$$

Soll das Optimum eines Parameters P der Ionenquelle oder des Massenfilters in einem Bereich P_{min} bis P_{max} für eine Messaufgabe gefunden werden, so werden Scans $S(P_i)$ für eine begrenzte Anzahl von Einstellungen des Parameters in dem Bereich entsprechend ausgewählter Referenzscans aufgenommen. Aus den Scans werden die Gütekriterien $M_1(P_i), \dots, M_q(P_i)$ und $K_1(P_i), \dots, K_r(P_i)$ berechnet, wobei q die Anzahl der anzupassenden Signalintensitäten und r die Anzahl der anzupassenden Referenzscans ist. In Abbildung 3.10 oben links und oben rechts sind beispielhaft für die Parameter Repellerspannung und Fokusslinienspannung die Gütekriterien dargestellt: Intensität des H_2O -Peaks M_{H_2O} , Intensität des O_2 -Peak M_{O_2} , Intensität des Ar-Peak M_{Ar} und der Ähnlichkeit zum Luftspektrum aus Abbildung 3.9 K_{Luft} .

Es ist zu erkennen, dass alle Gütekriterien über den Parameterbereich jeweils eindeutige Maxima aufweisen, wobei diese nicht bei den gleichen Parameterwerten liegen. Für eine automatisierte Einstellung des MS ist sinnvoll, die einzelnen Gütekriterien linear zu einer Optimierungsfunktion $O(P)$ zu kombinieren, deren globales Maximum in der Regel eindeutig gefunden werden kann und die optimale Einstellung

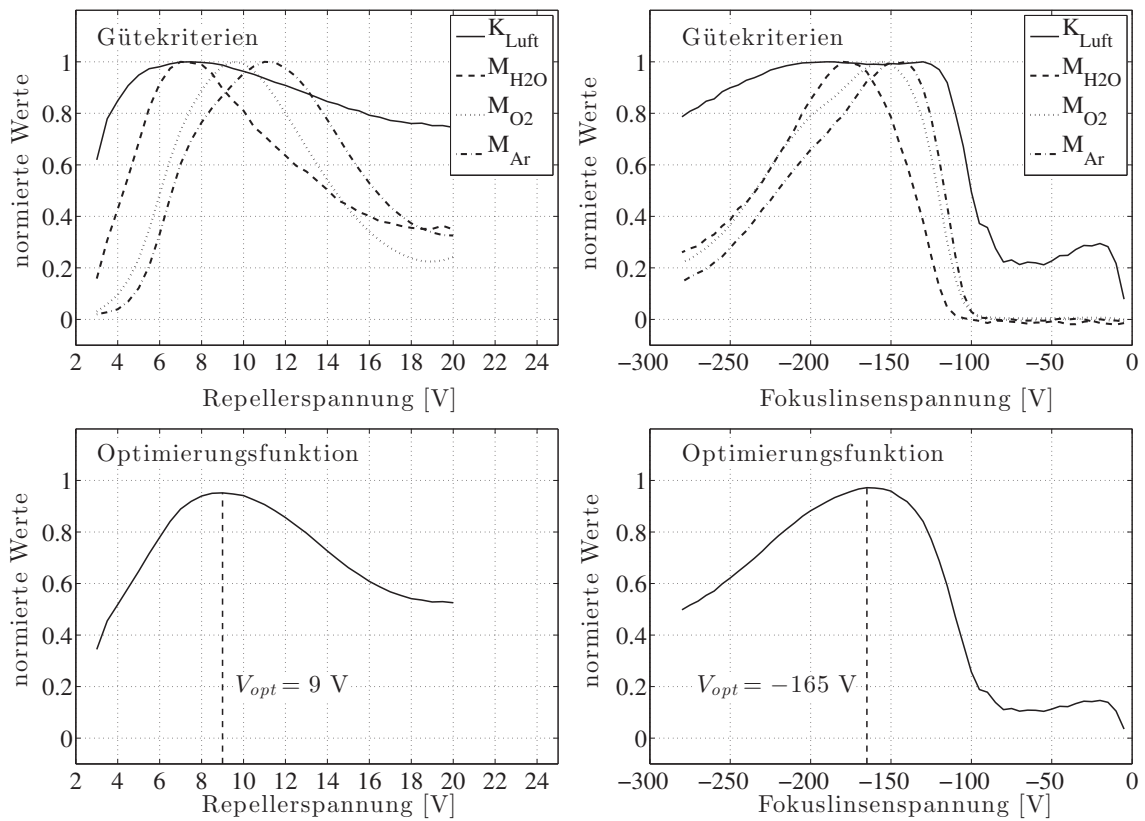


Abbildung 3.10: Beispielhafte Gütekriterien und Optimierungsfunktionen der Linsenoptimierung

oben links und rechts Verlauf der normierten Gütekriterien Ähnlichkeit des gemessenen Spektrums zu einem Referenz-Luftspektrum (K_{Luft}), Intensität des H_2O -Peaks ($M_{\text{H}_2\text{O}}$), Intensität des O_2 -Peaks (M_{O_2}) und Intensität des Ar -Peaks (M_{Ar}) über der Repellerspannung und der Fokuslinsenspannung, **unten links** Verlauf der Optimierungsfunktion über der Repellerspannung, Optimum bei 9 V, **unten rechts** Verlauf der Optimierungsfunktion über der Fokuslinsenspannung, Optimum bei -165 V

des Parameters markiert. Dazu werden die Gütekriterien zunächst auf ein Maximum von 1 normiert. Der Verlauf einer Optimierungsfunktion für die gegebenen Parameter ist in Abbildung 3.10 unten links und unten rechts dargestellt.

$$M'(P) = \frac{M(P)}{\max_P M(P)} \quad \text{bzw.} \quad K'(P) = \frac{K(P)}{\max_P K(P)} \quad (3.6)$$

$$O(P) = \sum_{i=1}^q a_i \cdot M'_i(P) + \sum_{j=1}^r a_{j+q} \cdot K'_j(P) \quad \text{mit :} \quad \sum_{i=1}^{p+r} a_i = 1 \quad (3.7)$$

Bei der Einstellung des MS werden nicht notwendigerweise alle variablen Parameter der Ionenquelle und des Massenfilters einzeln auf diese Weise optimiert. Teilweise ist es für eine Messaufgabe sinnvoll, einige Parameter genau festzulegen bzw. sehr enge Variationsgrenzen vorzugeben. Dies gilt insbesondere für die Elektronenenergie, die entscheidenden Einfluss auf die Fragmentierung der Moleküle bei der Ionisierung hat. Werden hingegen weite Einstellbereiche von Parametern zugelassen, z. B. wenn von einer sehr engen Filtercharakteristik des Quadrupols mit einer Massenauflösung von ca. 1 m/z auf eine sehr breite Filtercharakteristik zur Messung von Summenparametern umgeschaltet wird, müssen ggf. mehrere Parameter abhängig voneinander optimiert werden. Dazu werden entsprechend mehr Scans in Abhängigkeit der k unterschiedlichen Parameter aufgenommen und anschließend nach den Formeln 3.3, 3.5 und 3.7 die Gütekriterien $M_i(P_1, \dots, P_k)$ und $K_j(P_1, \dots, P_k)$ sowie die Optimierungsfunktion $O(P_1, \dots, P_k)$ berechnet. In Abbildung 3.11 ist beispielhaft die Optimierungsfunktion in Abhängigkeit der beiden Parameter Fokuslinsenspannung und Eintrittslinsenspannung dargestellt, da diese beiden Parameter sinnvollerweise gemeinsam optimiert werden.

Die Einstellung des MS für eine Messaufgabe erfolgt also anhand folgender Daten:

- **Parameterbereiche:** Für alle Parameter P_i der Ionenquelle und des Massenfilters werden entweder feste Werte oder ein Ausgangswert und ein Wertebereich festgelegt.
- **Referenzscans:** Diese werden jeweils durch die untere Grenze x_{min} , die obere Grenze x_{max} und die Schrittweite Δx des m/z-Verhältnisses sowie der entsprechenden Signalintensität $S(x_i)$ definiert.

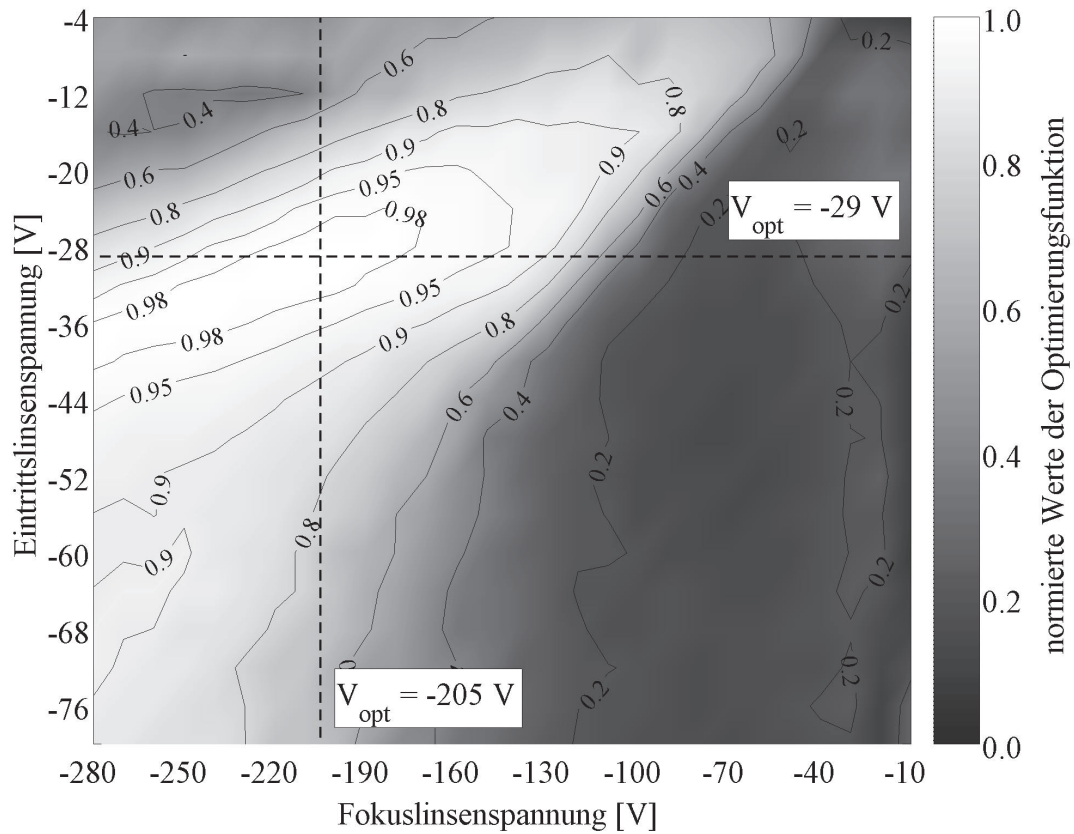


Abbildung 3.11: Beispielhafte Optimierungsfunktion in Abhängigkeit von zwei Linsenspannungen

Helle Bereiche stellen hohe Werte, dunkle Bereiche niedrige Werte der Optimierungsfunktion da. Der diagonale Verlauf des hellen Bereichs zeigt, dass ein Optimum nur in Abhängigkeit beider Linsenspannungen gefunden wird.

- **Gütekriterien:** Es werden die bei einer Parametervariation zu betrachtenden m/z-Verhältnisse $M_i(P_i)$ und die zu approximierenden Referenzscans $K_i(P_i)$ festgelegt.
- **Optimierungsfunktion:** Die Parameter a_i der zu maximierenden Optimierungsfunktion werden so festgelegt, dass deren Summe 1 ist.

Die maximale zur Einstellung des MS benötigte Zeit kann wie folgt abgeschätzt werden, wobei Rechenzeit zur Auswertung vernachlässigt werden kann. Ein Scan eines einzelnen Peaks dauert typischerweise 0,5 s, eines Luftspektrums 3 s. In der Regel sind zur Einstellung fünf Peaks oder ein breiteres Spektrum ausreichend, sodass für die Aufnahme der Scans 3 s angesetzt werden können. Für die einzelnen Parameter müssen typischerweise maximal zehn unterschiedliche Werte betrachtet werden, sodass die Optimierung eines Parameters alleine ca. 30 s dauert. Für die Fokus- und die Eintrittslinse ist es sinnvoll, diese gemeinsam zu optimieren, wobei dazu maximal 100 Kombinationen der Parameter betrachtet werden, was ca. 300 s dauert. Werden die Parameter Emissionsstrom, Elektronenenergie und Repellerspannung jeweils alleine, Fokus- und Eintrittslinsenspannung gemeinsam und Massenauflösung und Massenzuordnung ebenfalls alleine optimiert, werden für diesen Vorgang $3 \cdot 30 \text{ s} + 1 \cdot 300 \text{ s} + 2 \cdot 30 \text{ s} = 450 \text{ s} \hat{=} 7.5 \text{ min}$ benötigt. Wird zusätzlich eine Wiederholung des Prozesses zur weiteren Optimierung betrachtet, dauert ein entsprechend automatisierter Einstellvorgang höchstens 15 min und kann durch das sinnvolle Festlegen von Parametern bzw. deren Bereiche noch erheblich verkürzt werden.

Methoden zur Einstellung des Detektors

Während die Einstellungen der Ionenquelle und des Massenfilters prinzipiell für die Ionenausbeute bzw. den Ionenstrom sowie die Massenauflösung entscheidend sind, haben die Einstellungen des Detektors Einfluss auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Messsignals. Für beide Detektoren kann die Integrationszeit eingestellt werden, über die der Detektorstrom gemittelt wird, um einen Datenpunkt zu generieren. Für den MCP-Multiplier kann zudem noch die Detektorspannung variiert werden, die die Verstärkung des Ionenstroms bestimmt.

Welcher Detektor mit welchen Einstellungen zur Messung einer Abgaskomponente genutzt wird, wird anhand der maximal zu erwartenden Konzentration der Komponente, der benötigten Messfrequenz und der weiteren zu messenden Komponenten entschieden. Um eine Sättigung des Messsignals zu vermeiden, sollte bei Konzentrationen $> 20 \%$ in der Regel der Faraday Detektor verwendet werden. Werden mehrere unterschiedliche Abgaskomponenten gemessen, ist es sinnvoll, diese mit möglichst wenigen unterschiedlichen Detektoreinstellungen zu messen. Ein kontinuierlicher Wechsel der Detektoren bzw. ein kontinuierliches Umschalten der Detektorspannung ist zwar möglich, bedarf aber jeweils einer Umschaltdauer von ca. 50 ms, wodurch die Messfrequenz deutlich reduziert wäre.

Wird Umgebungsluft oder ein ähnliches Gasgemisch als Probegas für die Einstellung des MS genutzt, können durch die kurzzeitige Messung unterschiedlicher m/z -Verhältnisse im Single-Ion-Monitoring die nötigen Detektoreinstellungen für alle Konzentrationsbereiche gefunden werden. Dabei ist eine ungefähre Kenntnis der Konzentrationen der unterschiedlichen Gaskomponenten ausreichend. Werden die Komponenten O_2 bei $m/z = 32$ mit ca. 21 %, Ar bei $m/z = 40$ mit ca. 1 %, CO_2 bei $m/z = 44$ mit ca. 400 ppm und ^{36}Ar bei $m/z = 36$ mit ca. 33 ppm gemessen, so können Einstellungen für einen Konzentrationsbereich von 5 Größenordnungen gefunden werden.

Aus dem Messsignal $X(t_i)$ einer kurzen Messung einer konstanten Gaskonzentration kann die Signalsstärke durch den Mittelwert $S = E(X)$ und das Rauschen durch das dreifache der Standardabweichung $N = 3 \cdot \sigma(X)$ abgeschätzt werden. Durch eine Variation der Integrationszeit und ggf. der Detektorspannung kann eine Einstellung mit optimalen Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/N gefunden werden, wobei die Vorgabe einer minimalen Messfrequenz limitierend sein kann.

3.3.5 Methoden zur Abgasmessung

Um die Konzentrationsverläufe einer oder mehrerer Abgaskomponenten zu erfassen, wird das MS in der Regel im SIM-Modus betrieben, bei dem die Reihenfolge der zu messenden m/z -Verhältnisse jeweils mit zugehörigen Detektoreinstellungen festgelegt wird. Die im Rahmen dieser Arbeit im Abgas von Otto- und Dieselmotoren untersuchten m/z -Verhältnisse sind im Folgenden aufgelistet.

- **H₂, m/z = 2:** Aufgrund des niedrigen m/z-Verhältnisses und der damit verbundenen hohen Ionengeschwindigkeit im Massenfilter ist für die Messung von H₂ ein anderes Tuning der Ionenquelle als bei höheren m/z-Verhältnissen vorteilhaft. Die Messung von H₂ kann durch Fragmente von H₂O und HC leicht beeinflusst werden.
- **He, m/z = 4:** Für die Messung von He ist aus den gleichen Gründen wie bei H₂ ein eigenes Tuning der Ionenquelle vorteilhaft. He ist ein Edelgas, kann He als Tracergas dienen und störungsfrei gemessen werden.
- **H₂O, m/z = 18:** H₂O ist bei den im Abgas auftretenden Konzentrationen störungsfrei zu messen.
- **N₂, m/z = 28:** N₂ und CO können nur als Summe erfasst werden, wobei die niedrige CO-Konzentrationen im Abgas moderner Motoren im Bereich des Rauschens bei m/z = 28 liegen und somit nicht signifikant zum Signalverlauf beitragen.
- **NO_x, m/z = 30:** NO und NO₂ haben beide ihren Hauptpeak bei m/z = 30, weshalb NO_x als Summe erfasst werden kann. Interferenzen bestehen mit CH₂O und manchen HC-Fragmenten, wobei diese aufgrund der sehr viel geringeren Konzentrationen häufig zu vernachlässigen sind. Aufgrund des Stickstoffisotops ¹⁵N¹⁵N kommt es zu einem konstanten Offset bei m/z = 30, der durch Referenzmessungen quantifiziert werden kann.
- **O₂, m/z = 32:** O₂ ist bei den im Abgas auftretenden Konzentrationen störungsfrei zu messen.
- **Ar, m/z = 40:** Ar bildet einen Anteil von ca. 1 % des Abgases, der nur leicht mit dem Luft-Kraftstoff-Verhältnis schwankt. Daher kann Ar als Referenzsignal für das MS genutzt werden, um den Systemzustand zu überprüfen.
- **CO₂, m/z = 44:** CO₂ ist bei den im Abgas auftretenden Konzentrationen störungsfrei zu messen.
- **SO₂, m/z = 64:** Die typischerweise geringen SO₂-Konzentrationen von < 100 ppm können bei einem EI-MS von HC-Fragmenten überlagert sein.

- **Benzol, $m/z = 78$:** Der Hauptpeak von Benzol als aromatischer Kohlenwasserstoff bei $m/z = 78$ wird im vernachlässigbarem Maße von anderen HC-Fragmenten überlagert.
- **Toluol, $m/z = 91$:** Toluol ist ein wichtiger Bestandteil von Kraftstoffen und kommt daher im Vergleich zu anderen spezifischen HC in höheren Konzentrationen im Abgas vor. Jedoch weisen organische Aromaten mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen Fragmente bei $m/z = 91$ auf, so dass diese Toluol überlagern.
- **HC, $m/z = 70$ bis 200 :** Ein Wert proportional zur Summe aller HC kann erfasst werden, indem entweder alle oder ausgewählte Signalanteile zwischen $m/z = 70$ und $m/z = 200$ aufsummiert werden. Dazu kann auch der Scan-Modus mit diesen beiden Grenzen genutzt werden. Die Messfrequenz wird deutlich gesteigert, wenn alternativ die Massenauflösung des Quadrupols maximal aufgeweitet und im SIM-Modus eine Reihe von m/z -Verhältnissen in dem Bereich gemessen werden. Signalanteile über $m/z = 200$ tragen nur in sehr geringem Maße zu den HC bei und werden zur Steigerung der Messfrequenz nicht berücksichtigt.

Die Umschaltung des Detektors bzw. der Detektorspannung nimmt Zeit in Anspruch, die zu einer Reduzierung der Messfrequenz führt. Daher werden möglichst wenige unterschiedliche Detektoreinstellungen innerhalb einer Messung verwendet. Typischerweise sind zwei unterschiedliche Einstellungen für hohe und niedrige Konzentrationen ausreichend. Die m/z -Verhältnisse mit gleichen Detektoreinstellungen werden in der Reihenfolge gruppiert, um die Anzahl der nötigen Umschaltvorgänge des Detektors zu minimieren.

Bei einer schnellen Abfolge der m/z -Verhältnisse wurden Memory-Effekte des Detektors beobachtet, wenn eine hohe Signalintensität direkt vor einer niedrigen gemessen wurde, wodurch letztere verfälscht wird. Im umgekehrten Fall ist dieser Effekt allerdings zu vernachlässigen. Daher werden m/z -Verhältnisse aufsteigend nach der zu erwartenden Signalintensität sortiert. Wenn dies aus unterschiedlichen Gründen nicht möglich ist, kann zwischen den beiden Messungen ein sog. Null-Signal in die

Reihenfolge eingetragen werden. Dies sind m/z -Verhältnisse, bei denen kein Signal zu erwarten ist, wie typischerweise $m/z = 5$.

Wurde das MS vor einer Messung mit den in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Methoden eingestellt, ist es sinnvoll, Referenzmessungen im Scan-Modus bei den gefundenen Einstellungen in regelmäßigen Abständen, mindestens aber direkt vor und nach einer Messung zu wiederholen. Um den langfristigen Motorzustand zu beurteilen, werden in Prüfläufen von Motoren häufig Referenzbetriebspunkte in regelmäßigen Abständen angefahren. Sind diese von entsprechender Dauer, können Referenzmessungen im Scan-Modus während dieser Betriebspunkte durchgeführt werden. Von besonderer Bedeutung ist dabei Argon, das als Edelgas nicht an der motorischen Verbrennung teilnimmt und somit sowohl in der Luft als auch im Abgas mit einem Volumenanteil von ca. 1 % vorhanden ist. Argon stellt also ein nützliches Referenzgas da, unabhängig in welchem Betriebszustand sich der Motor gerade befindet.

3.4 Systemstabilität

Die im Folgenden beschriebenen Methoden dienen dazu, den Einfluss von Störungen auf die Konzentrationsmessungen zu beschreiben und ggf. zu kompensieren. Das Ziel ist es, durch rechnerische Korrekturen einen stabilen Betrieb des IRMA Messsystems auch bei vorhandenen äußeren Störungen zu gewährleisten und gleichzeitig ein Maß für diese zu geben, welches den Benutzer einen unzulässigen Zustand des Messsystems erkennen lässt.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, werden Druck- und Temperaturschwankungen sowie eine Partikelbelastung an der Entnahmestelle im Abgasstrang durch das auf eine hohe zeitliche Auflösung der Messung ausgelegte Probenahmesystem nicht vollständig von den beiden Analysatoren entkoppelt. Druck- und Temperaturschwankungen stellen eine mit dem Betriebszustand des Motors korrelierte dynamische Störung beider Analysatoren dar, die reversibel ist und, zumindest in Grenzen direkt quantifiziert und korrigiert werden kann. Partikel hingegen, die sich in den Analysatoren ablagern, führen zu einer langfristigen, akkumulierenden Störung, die im Allgemeinen nur indirekt quantifiziert und nur durch eine Reinigung des Messsystems beho-

ben werden kann.

3.4.1 Druck- und Temperaturschwankungen in der Gaszelle

Die dem Messprinzip des FTIR zugrundeliegende Absorption infraroter Strahlung durch die Gasmoleküle in der Gaszelle ist direkt proportional zu deren Anzahl. Die Anzahl der Gasmoleküle in der Gaszelle wiederum kann auch für Abgas in ausreichender Näherung durch das ideale Gasgesetz berechnet werden, das den linearen Zusammenhang von Druck p , Temperatur T , Gasvolumen V und der Molekülanzahl n durch die universelle Gaskonstante R beschreibt.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \iff \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.8)$$

In der Gaszelle sind ein Druck- und ein Temperatursensor verbaut, über die für jedes aufgenommene Interferogramm der jeweilige Druck und die jeweilige Temperatur des Gases gemessen werden. Das ideale Gasgesetz kann theoretisch für die Korrektur beliebig hoher Abweichungen vom Normalzustand bei $p = 800$ mbar und $T = 200$ °C angewendet werden. Mit Druck und Temperatur verändern sich aber neben der Anzahl der Moleküle in der Gaszelle auch die Signaturen der einzelnen Gaskomponenten im Infrarotspektrum. Während sich die Temperatur über die Eigenstrahlung des Gases im Infrarotbereich auf die detektierte Absorption der für eine Gaskomponente charakteristischen Spektrallinien auswirkt, kommt es zu einer Verbreiterung der charakteristischen Spektrallinien in Abhängigkeit vom Druck. Die Anwendung der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Methode zur Konzentrationsbestimmung mittels berechneter Referenzspektren ermöglicht es, diese beiden Effekte durch eine Anpassung der Referenzspektren aufgrund der gemessenen Drücke und Temperaturen in weiten Bereichen zu kompensieren [31].

3.4.2 Partikelablagerungen in der Gaszelle

Lagern sich Partikel auf den Fenstern und den Spiegeln der Gaszelle des FTIR ab, wird dadurch der optische Durchsatz durch die Gaszelle stetig reduziert. Da die Auswertung jedoch auf der Transmission durch die Gaszelle basiert, beeinflusst eine variierende Strahlungsintensität am Detektor die Konzentrationsbestimmung zunächst nicht. Erst wenn diese soweit abnimmt, dass die Strahlungsabsorption durch

Gase mit niedriger Konzentration im Bereich des Rauschens des Detektors liegt, kommt es zu unzulässigen Störungen der Konzentrationsberechnung.

Bei dem verwendeten FTIR wird die von der Infrarotquelle emittierte Strahlungsintensität durch eine Blende reguliert. Bei fortschreitender Verschmutzung der Gaszelle kann zunächst die Blendenöffnung schrittweise vergrößert, und so der Messbetrieb solange fortgesetzt werden, bis auch die größte Blendenöffnung nicht mehr ausreichend ist. In diesem Fall muss dann die Gaszelle demontiert und gereinigt werden.

Die Verschmutzung der Gaszelle bzw. der optische Durchsatz kann anhand der Basislinie des Spektrums bestimmt werden. Je niedriger diese ist, desto geringer ist der optische Durchsatz bzw. desto größer ist die Verschmutzung. Die Basislinie kann gemessen werden, wobei dazu die Gaszelle entweder evakuiert oder mit einem Inertgas gefüllt werden muss. Das kann nicht zwingend während einer Messung am Motor erfolgen. Bei den angewendeten Methoden zur Konzentrationsbestimmung besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Basislinie für jedes gemessene Spektrum einzeln in unterschiedlichen Spektralbereichen mathematisch zu approximieren [31]. Die Höhe dieser approximierten Basislinie kann als Maß für die Verschmutzung der Gaszelle dienen, zum Umschalten der Blende genutzt werden und dem Bediener den Wartungsbedarf der Gaszelle anzeigen.

3.4.3 Druck- und Temperaturschwankungen im MS

Die bei einem m/z -Verhältnis gemessene Signalintensität ist bei konstanten Einstellungen des MS proportional zum Partialdruck der entsprechenden Gaskomponente in der Ionenquelle. Kommt es also zu Schwankungen des Absolutdrucks in der Ionenquelle, variiert auch die gemessene Signalintensität, obwohl die Konzentration der Gaskomponente unverändert bleibt. Die Transfer- und Restriktionskapillare, über die das Probengas in das MS gelangt, haben einen sehr kleinen Querschnitt im Verhältnis zu ihrer Länge und sind geregelt beheizt. Daher werden Temperaturschwankungen des Probengases im Hauptpfad ausgeglichen und resultieren ebenfalls in leichten Druckschwankungen.

Ist der Absolutdruck in der Ionenquelle bekannt, kann der dem Detektorsignal proportionale Partialdruck einer Gaskomponente einfach durch das Verhältnis der beiden in eine Konzentration umgerechnet werden. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, den Absolutdruck direkt oder indirekt zu bestimmen. Eine Messung des Absolutdrucks mittels eines entsprechenden Sensors an der Ionenquelle ist ein gerätetechnisch aufwendiges Verfahren, insbesondere wenn hoch transiente Druckschwankungen erfasst werden sollen. Nach einigen entsprechenden Experimenten mit einem kapazitiven Drucksensor an der Ionenquelle wurde dieser Ansatz als entbehrliche Steigerung der Systemkomplexität bewertet.

Ein weiteres Verfahren ist die Messung des totalen Ionenstroms. Dieser ist proportional zum Absolutdruck und entspricht dem Detektorsignal, wenn der Quadrupol-Massenfilter ausschließlich mit einer Wechselspannung beaufschlagt wird. In dem RF-Only genannten Betrieb können alle Ionen gleichermaßen den Massenfilter passieren. Zum Einen ist der RF-Only Betrieb in der Steuerelektronik des verwendeten MS nicht direkt als ein auswählbarer Modus implementiert. Zum Anderen wird das Erreichen einer möglichst hohen Messfrequenz durch ein kontinuierliches Umschalten des Massenfilters eingeschränkt. Daher wurde auch dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Während eine transiente Messung des Absolutdrucks im Bereich von 10^{-5} mbar in der Ionenquelle gerätetechnisch sehr aufwendig ist, ist eine transiente Messung des Drucks im Bereich von 200 mbar in der zweiten Druckstufe des MS-Direkteinlasses vergleichsweise einfach umzusetzen. Da eine Regelung des Drucks vorgesehen ist, besteht ein weiterer Grund, einen entsprechenden Sensor zu verbauen. Der Druck an dieser Stelle bestimmt die Druckdifferenz über die Restriktionskapillare und somit den Gasstrom in die Ionenquelle.

Mit einem Versuchsaufbau, bei dem anstelle der Ionenquelle ein geometrisch vergleichbarer Platzhalter mit einem kapazitiven Drucksensor verbaut war, wurde der Zusammenhang zwischen dem Druck in der Zwischenstufe p_{ZS2} und in der Ionenquelle p_{IQ} qualitativ bestimmt. In Abbildung 3.12 sind die Messwerte des Drucks in der Ionenquelle für unterschiedliche Drücke in der Zwischenstufe als Punkte eingezeichnet. Die Linie stellt eine quadratische Interpolation der Messwerte dar. Das

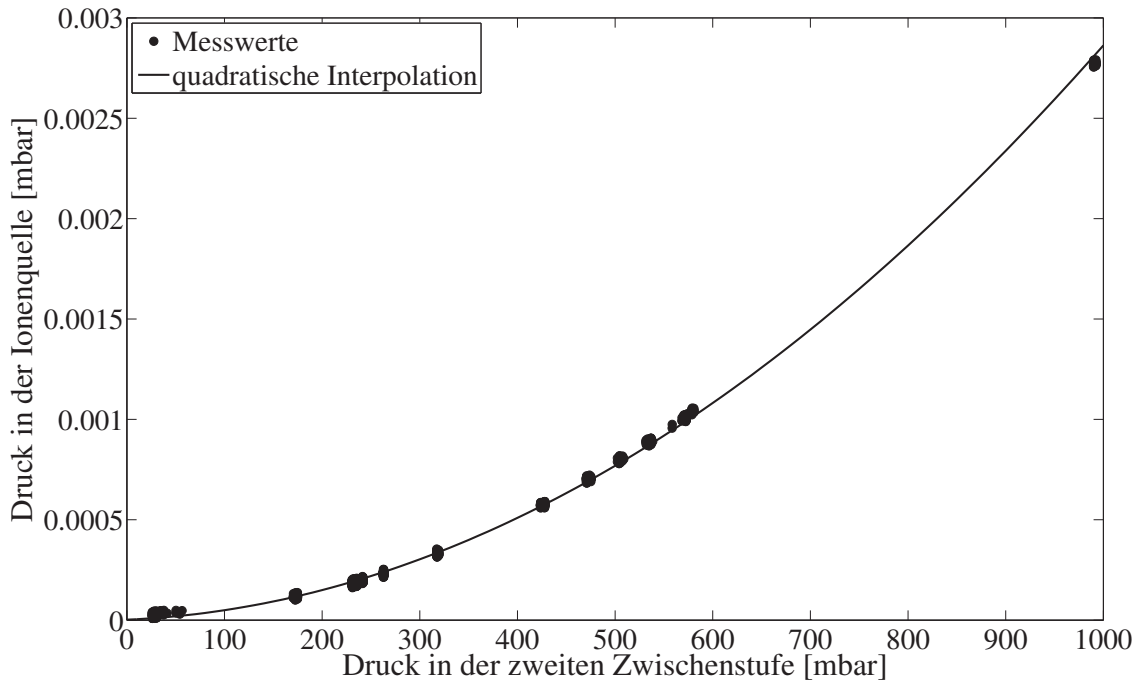


Abbildung 3.12: Druckabbau über die Restriktionskapillare

Experiment zeigt einen quadratischen Zusammenhang zwischen p_{ZS2} und p_{IQ} in der Form:

$$p_{IQ} = a \cdot p_{ZS2}^2 + b \cdot p_{ZS2} + c \quad (3.9)$$

Die Werte der Parameter a , b und c sind von der eingesetzten Restriktionskapillare und deren geregelter Temperatur abhängig. Eine Bestimmung der Werte mit dem Versuchsaufbau ist nicht sinnvoll, da dieser nur die qualitativen Verhältnisse abbilden kann.

Eine einfache Methode zur Berechnung der Werte von a , b und c ist ein Optimierungsverfahren, das auf die Messung einer konstanten Konzentration bei unterschiedlichen Drücken angewendet wird. Dazu wird z. B. die Signalintensität $S_{Ar}(p_{ZS2})$ von Argon in Luft gemessen und der Druck p_{ZS2} in mehreren Stufen variiert. Da die Messung der konstanten Konzentration unabhängig vom Druck immer zum gleichen Ergebnis führen muss, wird eine Kostenfunktion K für das Optimierungsverfahren

wie folgt definiert:

$$X_{Ar}(p_{ZS2}) = \frac{S_{Ar}(p_{ZS2})}{a \cdot p_{ZS2}^2 + b \cdot p_{ZS2} + c} \quad (3.10)$$

$$K = \sum_{\forall p_{ZS2}} (X_{Ar}(p_{ZS2}) - \bar{X}_{Ar})^2 \stackrel{!}{=} \min \quad (3.11)$$

Mit der Kostenfunktion und einem entsprechenden Optimierungsverfahren können die Parameter a , b und c aus Gleichung 3.9 bis auf einen konstanten Faktor bestimmt werden. Als Optimierungsalgorithmus wurde das Innere-Punkt-Verfahren angewendet, wobei unabhängig von der Konfiguration der Restriktionskapillare die Startwerte der zu bestimmenden Parameter a , b und c aus der in Abbildung 3.12 dargestellten Messung bestimmt wurden. Der verbleibende konstante Faktor zur Berechnung der Konzentration wird aus der Kalibrierung bestimmt. Daher muss eine Korrektur des Messsignals mit p_{ZS2} nur dann durchgeführt werden, wenn es während der Messung zu Druckschwankungen in der zweiten Druckstufe kommt.

3.4.4 Partikelablagerungen im MS

Auch wenn durch den zweistufigen, strömungsmechanisch optimierten Druckabbau des MS-Direkteinlasses ein großer Teil der Partikel im Abgas am Eintritt in das MS gehindert wird, lagern sich über längere Messzeit von mehreren Stunden Partikel insbesondere in der Ionenquelle ab. Es werden Oberflächen belegt, wodurch es zu Potentialdifferenzen kommt, die die elektrostatischen Felder stören. Dieser Effekt äußert sich typischerweise durch eine Reduktion der Nachweisstärke für alle Gaskomponenten und kann durch ein regelmäßiges Überprüfen der Einstellungen erkannt werden. Wenn eine Kompensation durch Variieren der Ionenquellen- oder Detektoreinstellungen nicht mehr möglich ist, muss die Ionenquelle dem Rezipienten entnommen und im Ultraschallbad gereinigt werden.

Des Weiteren können Partikel die Messung stören, wenn unterschiedliche Stoffe auf diesen kondensiert sind, die dann langsam im Hochvakuum des MS abdampfen. Dieser Effekt kann erkannt werden, wenn bei der Messung eines Referenzgases, z. B. Luft, signifikante Signalintensitäten bei m/z -Verhältnissen detektiert werden, die bei einem sauberen MS nicht zu finden sind. Diese Art der Verschmutzung kann nur

durch eine Reinigung der Ionenquelle und ggf. weiterer analytischer Komponenten behoben werden.

3.5 Kalibrierung

Zu den Vorteilen des IRMA Messsystems gehört es, das keine aufwendige, regelmäßige Kalibrierung der Messtechnik für jede zu messende Abgaskomponente erfolgen muss. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, sind seltene Messungen von Referenzgasen zur Überprüfung des Systemzustands und der errechneten Referenzspektren ausreichend, um mit dem FTIR auch ohne eine Kalibrierung Konzentrationen quantitativ zu messen. Neben einer kurzen Erläuterung dieser Referenzmessungen sind im Folgenden Methoden beschrieben, die es ermöglichen, auch den Kalibrieraufwand des MS aufgrund der Eigenschaften des FTIR zu senken.

3.5.1 Referenzmessungen mit FTIR

Bei der Berechnung von Gaskonzentrationen durch ein Fitting von Referenzspektren an ein gemessenes Spektrum werden unterschiedliche mathematische Modelle des realen FTIR-Systems verwendet, die nicht analytisch bestimmt sondern durch Messdaten gestützt approximiert werden.

Die Bestimmung der Apparatefunktion erfolgt anhand der Messung eines Referenzgases, dessen unterschiedliche Gaskomponenten, nicht jedoch deren genaue Konzentration bekannt sein müssen. In einem iterativen Verfahren werden Referenzspektren für die einzelnen Gaskomponenten mit Hilfe einer approximierten Apparatefunktion errechnet und ein Fitting des gemessenen Spektrums durchgeführt. Die einzelnen Parameter der Apparatefunktion werden so lange in den Iterationsschritten verändert, bis der Fehler des Fittings einem festgelegten Gütekriterium genügt. Die Apparatefunktion muss typischerweise immer dann neu bestimmt werden, wenn Komponenten des Interferometers modifiziert oder ausgetauscht werden.

Die für das Fitting benötigte Basislinie wird mit Hilfe von Spline- bzw. breiten Gaußfunktionen berechnet. Um die Art und die Parameter der für einzelne Spektralbereiche geltenden Funktionen zu bestimmen, wird ein gemessenes Hintergrundspektrum benutzt, also ein Spektrum der Quelle ohne Absorption in der Gaszelle.

Dazu wird die Gaszelle entweder evakuiert, oder mit einem Inertgas wie N_2 geflutet. Um den Grad der Verschmutzung der Gaszelle durch Partikel zu bewerten, wird dies regelmäßig durchgeführt. Nach dem Auslass der Gaszelle des FTIR ist ein entsprechendes Ventil vorgesehen, über das die Gaszelle bei ausgeschalteter Hauptpumpe mit N_2 aus einer angeschlossenen Gasflasche geflutet werden kann. Eine Evakuierung der Gaszelle ist auch durch die Hauptpumpe und die Vorpumpe des MS-Einlasses möglich, wobei dazu die Sondenspitze des Probenahmesystems verschlossen werden muss.

Werden Referenzen für Gaskomponenten errechnet die nur in geringen Konzentrationen auftreten und ggf. im Spektralbereich noch von Störstoffen überlagert werden, so kann die Konzentrationsbestimmung anhand dieser Referenzspektren durch die Messung eines Kalibriergases überprüft werden. Das ist vor allem dann sinnvoll, wenn zwischen unterschiedlichen Spektralbereichen zur Auswertung der gleichen Gaskomponente gewählt werden kann. Solche Vergleichsmessungen mit einem Kalibriergas müssen in der Regel nur bei der Erstellung von zuvor unerprobten Referenzspektren in Betracht gezogen werden.

3.5.2 Kalibrierung des MS

Normalerweise müsste ein Massenspektrometer für jede zu messende Gaskomponente einzeln kalibriert werden. Bei der Ionisierung weisen Gasmoleküle ein charakteristisches Verhalten aufgrund der jeweiligen Ionisationspotentiale und der jeweiligen Fragmentierung auf. Daher entsprechen gleiche Signalintensitäten zweier unterschiedlicher Gaskomponenten nicht notwendigerweise der gleichen Konzentration. Um einen aufwendigen Kalibriervorgang vor bzw. nach jeder Messung zu vereinfachen, wird für das IRMA MS folgender Ansatz verfolgt:

Basislinie: Diese entspricht der Signalintensität, die mit einem Nullgas bei einem m/z -Verhältnis gemessen wird. Als Nullgas zur Bestimmung der Basislinie wird N_2 gewählt. N_2 ist kostengünstig, in der Handhabung unbedenklich, und es wird ebenfalls als Inertgas für das FTIR eingesetzt. Des Weiteren ist N_2 der größte Bestandteil im Abgas, dessen Konzentration im Allgemeinen nicht von Interesse ist, weshalb für N_2 auch keine Basislinie bestimmt werden muss. In Abbildung 3.13 ist die Bestimmung der Basislinie für vier unterschiedliche m/z -Verhältnisse beispiel-

haft dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der Messung von N_2 die Signalintensität von $m/z = 30$ im Verhältnis zu den drei weiteren Spuren weniger abnimmt. Grund dafür ist das $N^{15}N^{15}$ -Isotop, das ebenfalls bei $m/z = 30$ gemessen wird. Durch die Verwendung von N_2 als Nullgas kann diese Überlagerung quantifiziert werden.

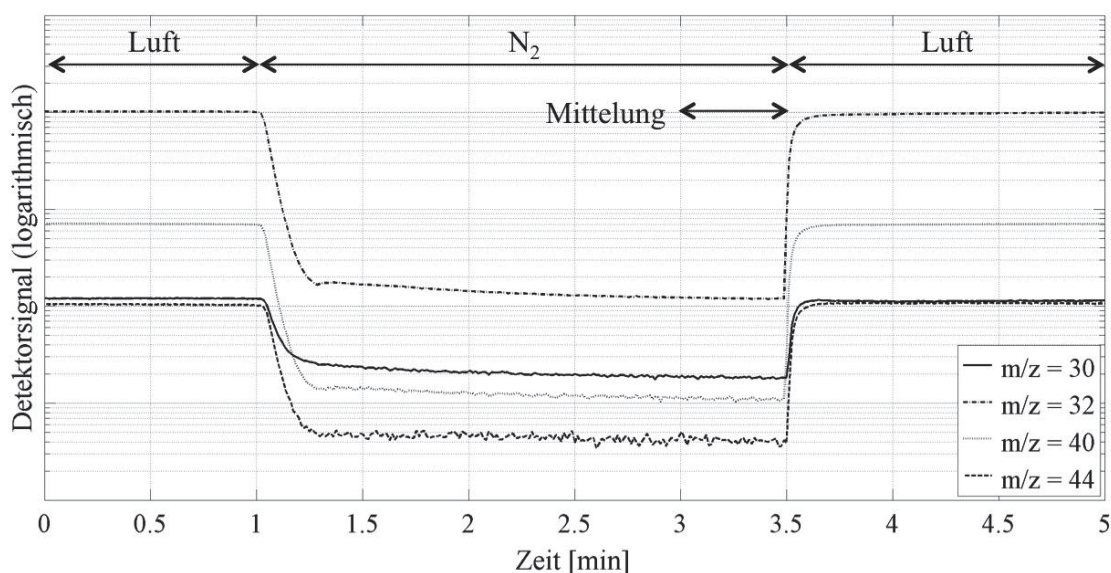


Abbildung 3.13: Bestimmung der Basislinie unterschiedlicher m/z -Verhältnisse

Dargestellt sind die Verläufe des Detektorsignals für vier unterschiedliche m/z -Verhältnisse in logarithmischer Skalierung. Zum Zeitpunkt $t = 1$ min wird die Probenzufuhr von Luft auf N_2 umgeschaltet. Nach einer Beharrungszeit von 2 min werden die Signale über eine Zeitspanne von 30 s gemittelt, um den Wert der Basislinie zu berechnen.

Signalverhältnisse: Anstatt das MS für jede zu messende Gaskomponente einzeln durch die Messung mehrerer bekannter Konzentrationen zu kalibrieren, kann die Konzentration einer Gaskomponente aus dem bekannten Verhältnis zu einer anderen kalibrierten Gaskomponente berechnet werden. Dazu muss einzig das Verhältnis der beiden mit Hilfe eines Gasgemisches bestimmt werden, das beide Gase in bekannter Konzentration enthält. In Abbildung 3.14 ist das Ergebnis einer Messung dargestellt, mit der der lineare Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen zweier Gaskomponenten und dem Verhältnis der Detektorsignale nachgewiesen wurde. Dazu wurden Gasgemische mit unterschiedlichen Konzentrationen von CO_2 , Ar und N_2 in Probenbeuteln gemischt. Ist z. B. die CO_2 -Konzentration zu einem Zeitpunkt bekannt, kann mittels des Verhältnisses der Detektorsignale von CO_2 und Ar

und dem zuvor bestimmten linearen Zusammenhang die Ar-Konzentration errechnet werden.

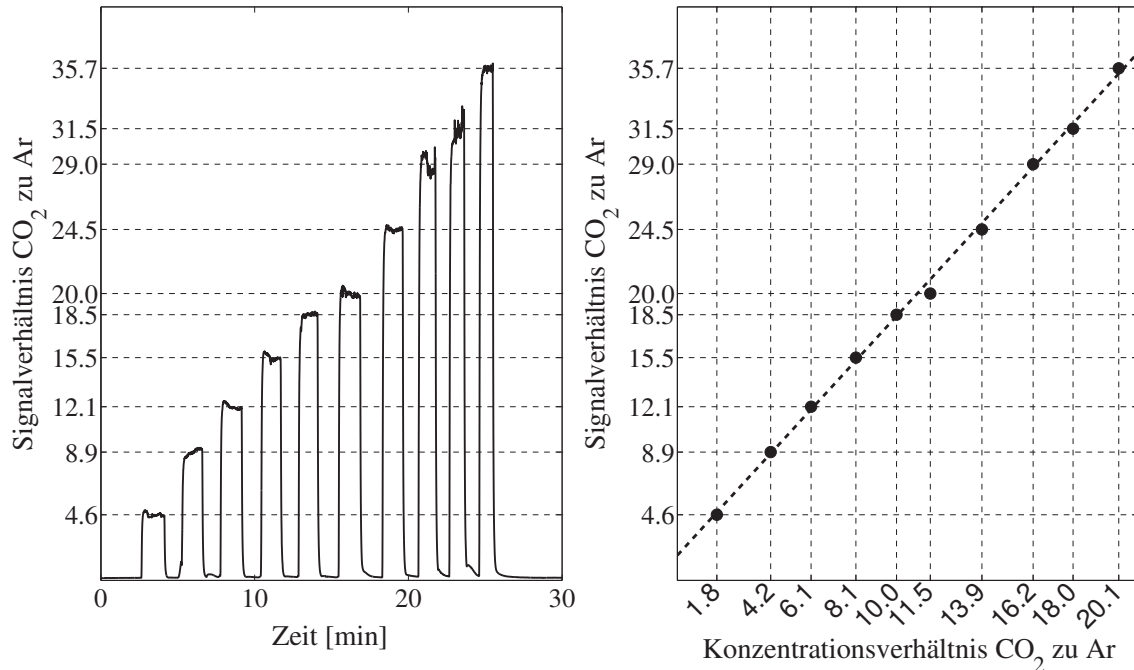


Abbildung 3.14: Messung des Verhältnisses zwischen CO₂ und Ar

links zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der Detektorsignale von CO₂ zu Ar. Es wurden 10 Probenbeutel mit unterschiedlichen CO₂- und Ar-Konzentrationen gemessen. **rechts** Darstellung des mittleren Signalverhältnisses über jeweiligem dem Konzentrationsverhältnis von CO₂ zu Ar für alle 10 Probenbeutel.

Vergleich mit dem FTIR: Da einige Abgaskomponenten gleichzeitig sowohl mit dem MS als auch mit dem FTIR störungsfrei gemessen werden können, kann das MS für diese Gaskomponenten durch den vom FTIR bekannten Konzentrationsverlauf während einer Messung kalibriert werden. Für diese Querkalibrierung genannte und im folgenden Kapitel näher beschriebene Methode sind die wichtigsten beiden Gaskomponenten die Hauptverbrennungsprodukte CO₂ und H₂O.

Sofern die Detektoreinstellungen für eine Gaskomponente anhand des zu erwartenden Konzentrationsbereichs richtig gewählt sind, kann von einem linearen Zusammenhang zwischen Signalintensität und Partialdruck bzw. Konzentration der Gaskomponente ausgegangen werden, sodass prinzipiell zwei unterschiedliche Referenzwerte für eine Kalibrierung ausreichend sind. Durch die Messung der Basislinie

wird gleichzeitig ein Referenzpunkt für alle zu messenden Gaskomponenten, ausgenommen N_2 , bestimmt. Für CO_2 und H_2O aber auch für weitere Komponenten wie z. B. NO_x , C_7H_8 oder SO_2 können weitere Referenzpunkte durch den Vergleich mit dem FTIR gewonnen werden. Für reaktionsarme, leichtflüchtige Gase wie z. B. O_2 , Ar, H_2 oder He, kann mit vertretbarem Aufwand ein Referenzgasgemisch erstellt werden, das kurzzeitig vor einer Messung zur Bestimmung von Signalverhältnissen genutzt wird. Für schwerflüchtige oder besonders reaktionsfreudige Abgaskomponenten wie z. B. einige spezifische HC muss in der Regel eine Kalibrierung direkt mit der Komponente in einem geeigneten Trägergas erfolgen.

3.5.3 Querkalibrierung

Bei der Querkalibrierung des MS durch das FTIR wird der vom FTIR bekannte Konzentrationsverlauf einer Gaskomponenten genutzt, um aus dem Detektorsignal des MS ebenfalls einen Konzentrationsverlauf zu berechnen. Dabei muss allerdings die jeweilige Abtastung und die unterschiedliche zeitliche Auflösung aufgrund der Probenahme beider Analysatoren berücksichtigt werden. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ansätze untersucht.

Statische Betriebspunkte

Kann die Konzentration einer Gaskomponente im Abgas über einen begrenzten Zeitraum als konstant angenommen werden, so kann eine Mittelung des Konzentrationsverlaufs des FTIR und des Signalverlaufs des MS über diesen Zeitraum bzw. einen Abschnitt dieses Zeitraums genutzt werden, um einen Referenzpunkt für die Kalibrierung des MS zu berechnen. In Prüfläufen von Motoren bzw. Fahrzeugen auf Prüfständen kommen häufiger statische Abschnitte vor, bei denen eine Beharrung zumindest einiger Abgaskomponenten erreicht wird.

Um einen Abgleich der Analysatoren durchführen zu können, muss neben der Konzentration auch der Systemzustand beider Analysatoren konstant sein. Es wird also ein Verfahren benötigt, um in einem zeitlich diskret abgetasteten Signalverlauf Abschnitte zu identifizieren, innerhalb derer die Signaländerungen unterhalb einer festgelegten Grenze liegen und das Signal somit als konstant angenommen werden kann. Dabei muss auch berücksichtigt werden, dass das Signal in der Regel durch Rauschen überlagert ist. Dieses Verfahren kann auf Konzentrationsverläufe wie auch

auf Zustandsgrößen der Analytoren angewendet werden, um geeignete Zeitpunkte zum Abgleich zu identifizieren.

Sei X der zeitlich diskret abgetastete Verlauf einer Messgröße. Als ein Maß für die Änderung der Messgröße in einem Zeitintervall kann die empirische Standardabweichung s genutzt werden. Ein Verlauf s_i dieser Größe, gleitende Standardabweichung genannt, kann mit einer definierten Intervallbreite $2w + 1$ wie folgt berechnet werden¹:

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{2w} \sum_{k=i-w}^{i+w} (X_k - E(X))^2} \quad \text{mit :} \quad E(X) = \frac{1}{2w + 1} \sum_{k=i-w}^{i+w} X_k \quad (3.12)$$

Zu einem Zeitpunkt i entspricht diese also der Standardabweichung des Intervalls der Breite $2w + 1$ symmetrisch um i . Die Intervallbreite muss dabei deutlich größer als die Signalanstiegszeit der entsprechenden Messgröße gewählt werden. Ein Beispiel der gleitenden Standardabweichung ist in Abbildung 3.15 für den mit FTIR und MS im Abgas eines PKW-Dieselmotors gemessenen CO_2 -Konzentrationsverlaufs dargestellt. Die Signale sind nicht auf eine gemeinsame Zeitbasis interpoliert. Die Intervallbreite der gleitenden Standardabweichung ist bei beiden Signalen 30 s, was bei dem FTIR 151 Datenpunkten und bei dem MS 201 Datenpunkten entspricht.

Es ist zu erkennen, dass die gleitende Standardabweichung immer dann niedrige Werte aufweist, wenn die CO_2 -Konzentration nahezu konstant ist und das Messsignal nur gering verrauscht ist. Durch die Vorgabe von Grenzwerten, wie z. B. 0.09 % für das FTIR-Konzentrationsignal und $3 \cdot 10^{-11}$ für das MS-Detektorsignal, können Zeitpunkte gefunden werden, bei denen die gleitenden Standardabweichungen beider Signale unterhalb der Grenzwerte liegen und somit das zeitliche Intervall um diese Zeitpunkte $i - w, \dots, i + w$ zur Querkalibrierung genutzt werden kann.

Vorteile der gleitenden Standardabweichung als Maß für die Änderung eines Signals sind einerseits die hohe Empfindlichkeit gegenüber Signaländerungen. Wie in

¹Die Kausalität zwischen dem Verlauf einer Messgröße und der daraus berechneten gleitenden Standardabweichung kann aufgehoben werden, wenn die Berechnung mit einem zeitlichen Versatz zur Messwerterfassung erfolgt.

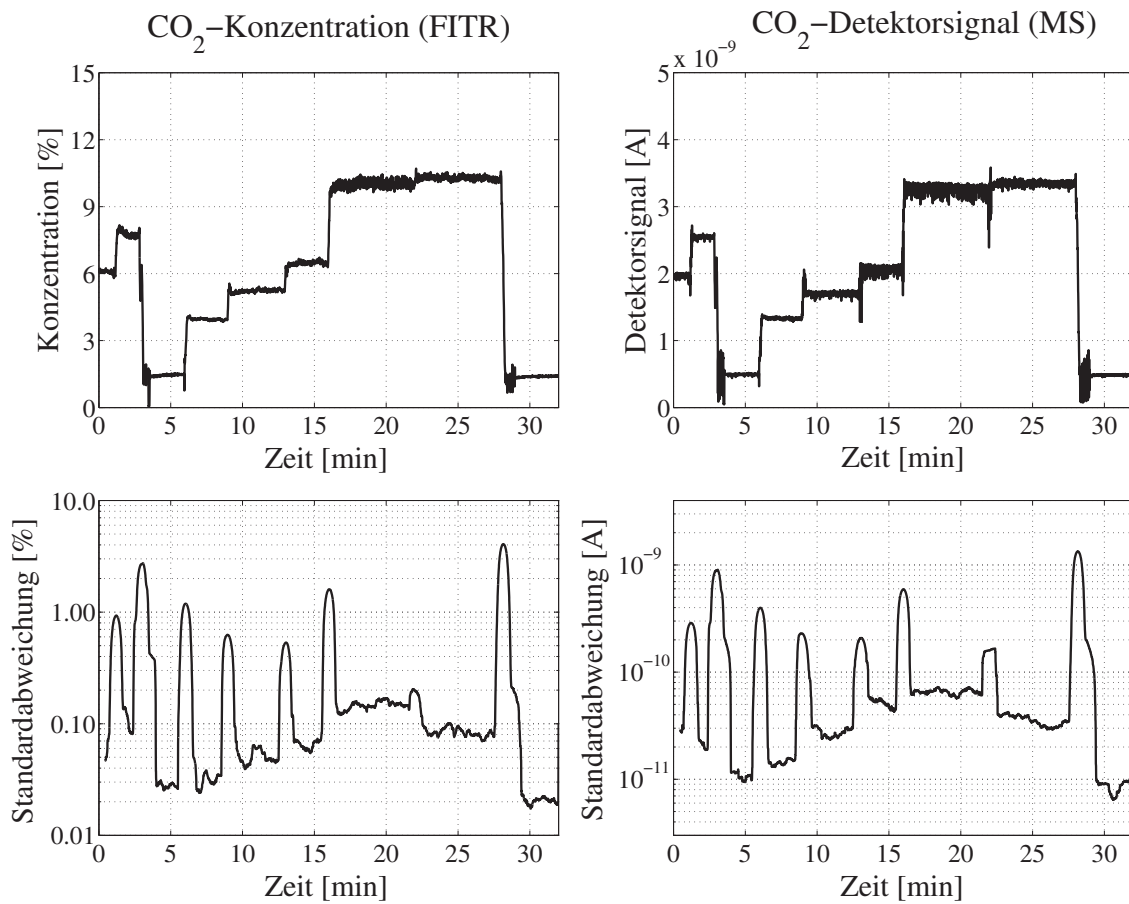


Abbildung 3.15: Beispiel der gleitenden Standardabweichung als Maß für die Signaländerung

links oben CO₂-Konzentrationsverlauf gemessen mit dem FTIR im Abgas eines PKW-Dieselmotors über einen Prüflauf von ca. 30 min, **rechts oben** CO₂-Detektorsignalverlauf des MS ($m/z = 44$) des gleichen Prüflaufs, **links unten** gleitende Standardabweichung des FTIR Konzentrationsverlaufs, logarithmisch skaliert, **rechts unten** gleitende Standardabweichung des MS Detektorsignalverlaufs, logarithmisch skaliert

Abbildung 3.15 zu erkennen, ändert sich der Wert bei Konzentrationsprüngen um ca. eine Größenordnung. Andererseits können Grenzwerte in der Einheit des Signals angegeben werden, was die Forderung nach einer definierten Güte der Querkalibrierung erleichtert.

Nachteilig an der gleitenden Standardabweichung ist hingegen, dass diese hohen Signaländerungen abhängig von der gewählten Intervallbreite mit einer kurzen Verzögerung folgt. Weichen z. B. innerhalb eines Intervalls mit einer Breite von 201 Werten aufgrund eines Signalsprungs am Rand des Intervalls 5 Werte deutlich von den anderen 196 Werten ab, so führt das nicht zwangsläufig zu einem signifikanten Anstieg der gleitenden Standardabweichung.

Des Weiteren ist die Festlegung von Grenzwerten nicht trivial. Es müssen für jedes zu betrachtende Signal unterschiedliche Grenzwerte gefunden werden, die von den zu erwartenden Signalbereichen und dem jeweiligen Rauschen der Signale abhängen. Insbesondere eine Abschätzung des Rauschens ist schwierig, da es in der Regel von der Signalthöhe abhängt. In Abbildung 3.15 links ist zu erkennen, dass das Konzentrationssignal bei $t = 25$ min deutlich stärker rauscht als bei $t = 31$ min, zu beiden Zeitpunkten im Mittel jedoch konstant ist. Durch die Wahl eines festen Grenzwertes wird entweder die höhere Konzentration als ungeeignet zur Querkalibrierung bewertet, oder bei der niedrigen Konzentration eine Signaländerung deutlich höher als das Rauschen akzeptiert.

Ein anderes Maß für die Änderung eines Signals ist die abschnittsweise berechnete normierte Entropie. Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, wird die Entropie aus der Auftrittswahrscheinlichkeit eines Messwertes berechnet. Die Auftrittswahrscheinlichkeit wiederum kann aus der relativen Häufigkeit einer Messwertklasse abgeschätzt werden. Sei X wieder der zeitlich diskret abgetastete Verlauf eines Messsignals und X_{i-w}, \dots, X_{i+w} ein Signalintervall der Breite $2w + 1$ symmetrisch um den Zeitpunkt i verteilt. Des Weiteren sei b die Anzahl der Messwertklassen, die zur Berechnung der relativen Häufigkeit eines Messwertes innerhalb des Intervalls genutzt werden. Zunächst werden die b Messwertklassen der Breite ΔX für das Intervall berechnet.

$$X_{min} = \min(X_{i-w}, \dots, X_{i+w}) \quad (3.13)$$

$$X_{max} = \max(X_{i-w}, \dots, X_{i+w}) \quad (3.14)$$

$$\Delta X = \frac{X_{max} - X_{min}}{b} \quad (3.15)$$

Ein Messwert X_k wird der Messwertklasse mit dem Index v zugeordnet, wenn gilt:

$$X_{min} + (v - 1) \cdot \Delta X \leq X_k < X_{min} + v \cdot \Delta X \quad (3.16)$$

Eine Ausnahme ist X_{max} , der immer der Messwertklasse $v = b$ zugeordnet wird. Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, gilt für die Auftrittswahrscheinlichkeit $P(X_k)$ und die Entropie H_i :

$$P(X_k) = P_v = \frac{n_v}{n} = \frac{n_v}{2w + 1} \quad \text{mit : } k \in \mathbb{Z}, i - w \leq k \leq i + w \quad (3.17)$$

$$H_i = - \sum_{k=i-w}^{i+w} P(X_k) \cdot \ln(P(X_k)) \quad (3.18)$$

Durch eine Normierung der Entropie kann diese unabhängig von dem betrachteten Signal auf einen einheitlichen Wertebereich abgebildet werden. Dazu wird die Entropie H_{norm} bei Gleichverteilung aller P_v herangezogen, also die Entropie eines konstanten Signals mit weißem Rauschen, bei dem die Wahrscheinlichkeitsdichte konstant ist.

$$H_{norm} = - \sum_{k=i-w}^{i+w} \frac{1}{b} \cdot \ln\left(\frac{1}{b}\right) = \frac{2w + 1}{b} \cdot \ln(b) \quad (3.19)$$

Die Intervallbreite $2w + 1$ sollte analog zur gleitenden Standardabweichung deutlich größer als die Signalanstiegszeit sein. Für die Wahl der Anzahl an Messwertklassen b wurde der Ansatz von Scott [67] verfolgt, wobei mit einem einfacheren Ansatz von $b = 1/2 \cdot w$ gleich gute Ergebnisse erzielt wurden. Für die normierte Entropie H'_i zu einem Zeitpunkt i gilt also:

$$H'_i = - \frac{1}{H_{norm}} \sum_{k=i-w}^{i+w} P(X_k) \cdot \ln(P(X_k)) \quad (3.20)$$

Auch wenn die normierte Entropie eine deutlich geringere Dynamik als die gleitende Standardabweichung hat, bietet sie dennoch einige Vorteile.

- Der Wertebereich ist unabhängig vom betrachteten Signal, und somit kann ein einheitlicher Grenzwert zur Identifizierung von Signalabschnitten zur Querkalibrierung festgesetzt werden. Ein Grenzwert von $H'_i \leq 1,5$ hat sich für die meisten Anwendungen als ausreichend erwiesen.
- Es wird nicht die Intensität des Rauschens sondern der Charakter des Rauschens bewertet. Je ähnlicher das Messsignal idealem weißen Rauschen ist, desto geringer ist die normierte Entropie. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, ist dabei entscheidend, dass die Berechnung der Entropie vor einer eventuellen Interpolation des Messsignals erfolgt.
- Aufgrund der Berechnung der Auftrittswahrscheinlichkeit mit Hilfe des minimalen und des maximalen Wertes innerhalb des betrachteten Intervalls haben einzelne, von allen anderen stark abweichende Messwerte, einen hohen Einfluss auf die normierte Entropie. Treten also Signalsprünge am Rand des Intervalls auf, führen diese direkt zu einem starken Anstieg der normierten Entropie.

In Abbildung 3.16 ist die normierte Entropie für die gleiche CO_2 -Messung im Abgas eines PKW-Dieselmotors wie in Abbildung 3.15 gezeigt. Die Intervallbreite entspricht ebenfalls für beide Analysatoren 30 s. Die Anzahl der Messwertklassen wurde mit $b = 1/2 \cdot w$ berechnet. In den unteren beiden Graphen ist zusätzlich ein gewählter Grenzwert von 1,5 als gestrichelte Linie eingezeichnet.

In Abbildung 3.17 ist beispielhaft eine Querkalibrierung für die CO_2 -Messung aus Abbildung 3.16 dargestellt. Es wird für jedes Signalintervall, in dem die normierte Entropie unterhalb des Grenzwertes von 1,5 liegt, der Mittelwert des Signals berechnet. In Abbildung 3.17 oben sind diese Mittelwerte als Punkte über dem Zeitpunkt der Intervallmitte aufgetragen, das FTIR-Konzentrationsignal in schwarz und das MS-Detektorsignal in grau. Zu den Zeitpunkten, an denen beide Signale das Gütekriterium erfüllen, werden beide berechneten Mittelwerte genutzt, eine Stützstelle für die Kalibriergerade zu bestimmen. Die Stützstellen sind in Abbildung 3.17 unten als Punkte und die linear interpolierte Kalibriergerade als Linie dargestellt.

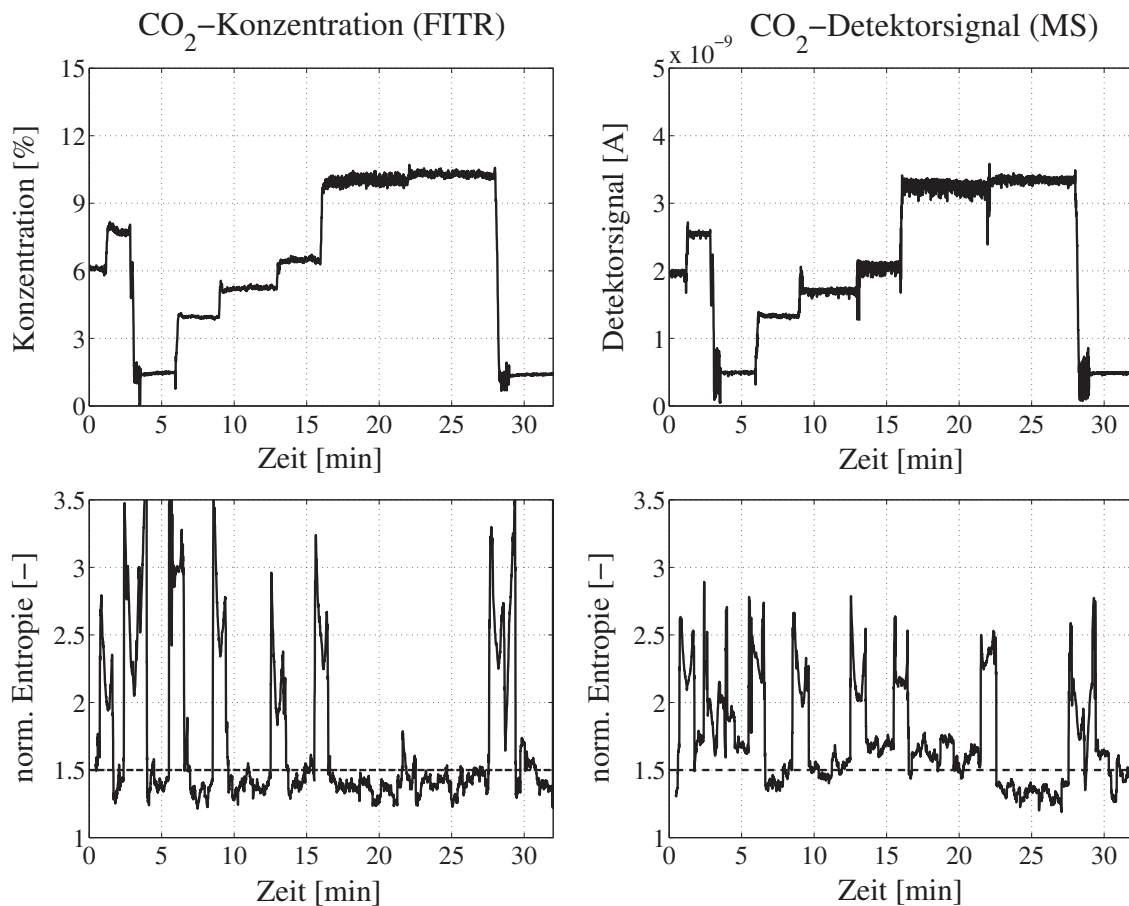


Abbildung 3.16: Beispiel der abschnittsweise berechneten normierten Entropie als Maß für die Signaländerung

links oben CO₂-Konzentrationsverlauf gemessen mit dem FTIR im Abgas eines PKW-Dieselmotors über einen Prüflauf von ca. 30 min, **rechts oben** CO₂-Detektorsignalverlauf des MS ($m/z = 44$) des gleichen Prüflaufs, **links unten** normierte Entropie des FTIR Konzentrationsverlaufs, **rechts unten** normierte Entropie des MS Detektorsignalverlaufs

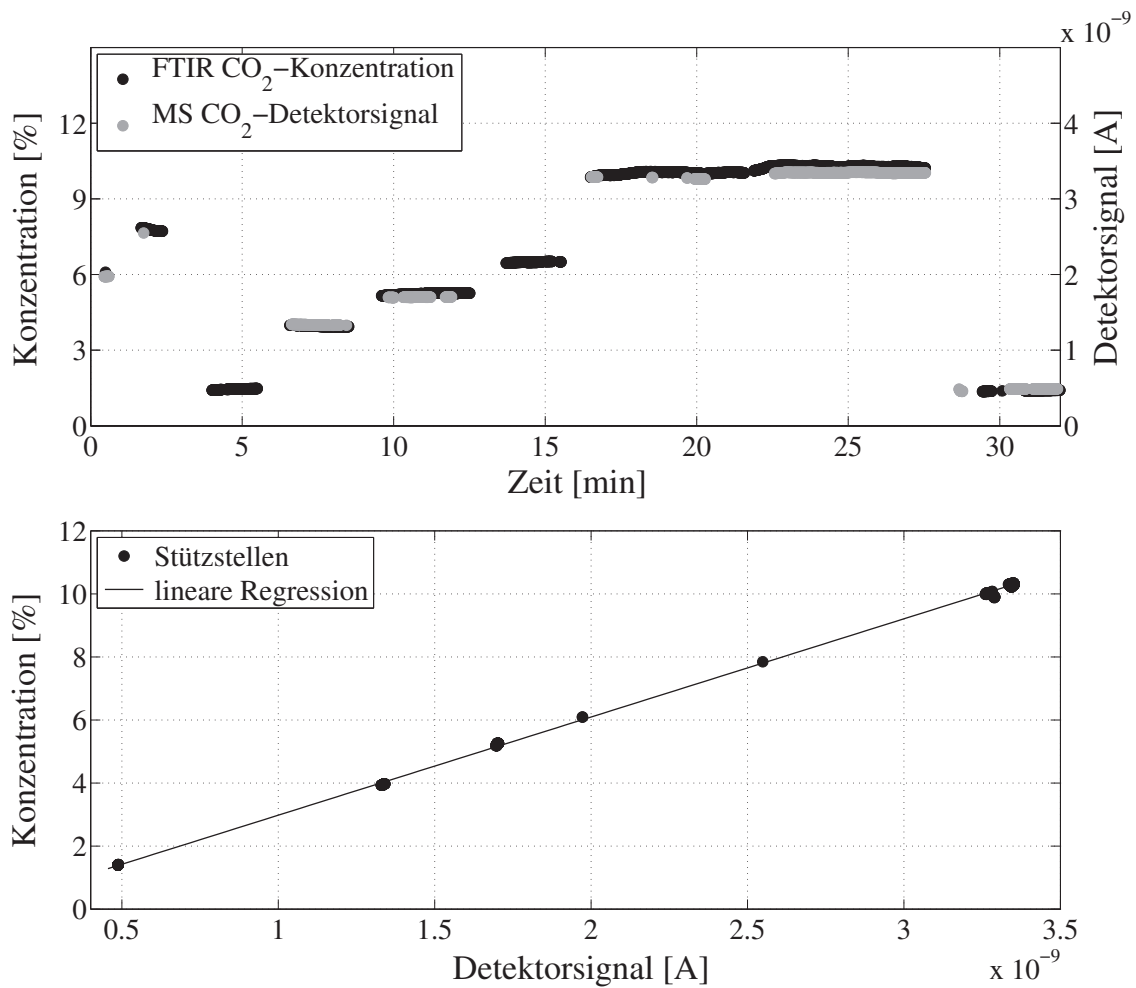


Abbildung 3.17: Beispiel für die Querkalibrierung von CO₂

oben Mittelwerte der FTIR- und MS-Signalintervalle, deren normierte Entropie $< 1,5$ ist, aufgetragen über den Zeitpunkten der Intervallmitten, **unten** Darstellung der Kalibriergeraden, die aus den Mittelwerten beider Signale zu den Zeitpunkten berechnet wird, an denen die normierte Entropie beider Signale $< 1,5$ ist

Die Identifikation von statischen Betriebszuständen mit Hilfe der normierten Entropie kann quasi in Echtzeit während einer Messung erfolgen. Dazu werden die Rechenschritte bei jedem neuen Messwert auf die letzten $2w + 1$ Messwerte angewendet, wobei durch eine entsprechende Implementierung ein Großteil der Rechenschritte eingespart werden kann. Liegt ein neuer Messwert z. B. innerhalb der zuvor berechneten Grenzen X_{min} bis X_{max} , muss nur der älteste Wert aus der Messwertgrößenverteilung entfernt und der neuste Messwert hinzugefügt werden. Es müssen also nur die Auftrittswahrscheinlichkeiten P_v von maximal zwei Messwertklassen neu berechnet und zwei Elemente der Entropiesumme geändert werden. Diese Rechenschritte können von modernen Rechnersystemen problemlos in Zeitabständen entsprechend der Abtastraten der Analysatoren bewältigt werden.

Vorraussetzungen für diese Methode der Querkalibrierung sind einerseits das Auftreten statischer Betriebszustände, bei denen eine ausreichende Beharrung der Gaskonzentration erreicht wird. Andererseits müssen direkte Störeinflüsse auf das Messsignal wie z. B. Druckschwankungen zuvor kompensiert werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass Randbedingungen wie Intervallbreite, Anzahl der Messwertklassen oder Grenzwerte konstant sind oder automatisch berechnet werden können und unterschiedliche Abtastraten der Signale nicht kompensiert werden müssen.

Auch wenn die Identifikation zur Querkalibrierung geeigneter statischer Betriebspunkte mit Hilfe der gleitenden Standardabweichung aufwendiger ist, hat diese den Vorteil, dass Gütekriterien als absolute Werte in der Einheit der Messgröße vorgegeben werden können. Durch entsprechende Untersuchungen kann z. B. für das FTIR bestimmt werden, mit welcher Genauigkeit eine Konzentrationsangabe erfolgen kann. Liegt in einem Signalintervall trotz niedriger normierter Entropie die Standardabweichung nun deutlich über der Messgenauigkeit, kann dies ein Ausschlusskriterium für die Nutzung des Intervalls zur Querkalibrierung sein. Eine logische UND-Verknüpfung der beiden Gütekriterien ist also für Signale sinnvoll, für die zuvor eine Messgenauigkeit bestimmt werden kann.

Dynamisches Motorverhalten

Es kann allerdings nicht grundsätzlich gewährleistet werden, dass in einem Prüflauf genügend statische Betriebspunkte zur Querkalibrierung vorhanden sind bzw. her-

beigeführt werden können. In Abbildung 3.18 ist beispielhaft eine H_2O -Messung im Abgas eines LKW-Dieselmotors gezeigt, der auf einem Motorenprüfstand im sog. European Transient Cycle (ETC) zur Bestimmung der Schadstoffemissionen von LKW-Dieselmotoren betrieben wird [82]. Aus der Darstellung der Motordrehzahl und -Last in Abbildung 3.18 oben ist zu erkennen, dass der ETC ein dynamisches Fahrprogramm ist, bei dem ein Betriebspunkt selten länger als wenige Sekunden gehalten wird. Entsprechend dynamisch ändert sich auch die Abgaszusammensetzung, wie beispielhaft anhand der Messung von H_2O mit dem MS in Abbildung 3.18 mitte dargestellt ist. Die Berechnung der normierten Entropie mit einer Intervallbreite von 30 s ist in Abbildung 3.18 unten dargestellt und zeigt, dass nur zu zwei Zeitpunkten der Grenzwert von 1,5 unterschritten wird.

Grundsätzlich ist es eine praktikable und gute Möglichkeit, den Motor vor und nach dem mit 30 Minuten vergleichsweise kurzen Prüflauf kurzzeitig in unterschiedlichen statischen Betriebspunkten zu betreiben und so eine Querkalibrierung von MS und FTIR zu ermöglichen. Unter der Annahme, dass die zeitliche Abtastung beider Analysatoren im Vergleich zu der zeitlichen Auflösung der jeweiligen Probenahme hoch genug ist, um entsprechend des Nyquist-Kriteriums die Konzentrationsänderungen in der Probenahme abbilden zu können, kann eine Querkalibrierung auch über die Mittelung der Signale in zeitlichen Intervallen immer gleicher Breite erfolgen.

In Abbildung 3.19 oben ist das MS Detektorsignal der H_2O -Messung aus Abbildung 3.18 und in Abbildung 3.19 unten entsprechend der mit dem FTIR gemessene H_2O -Konzentrationsverlauf dargestellt. Das MS wurde mit einer Abtastrate von 10 Hz, das FTIR mit einer Abtastrate von 8 Hz betrieben. In Abbildung 3.20 oben sind Stützstellen für eine Kalibriergerade als graue Punkte eingezeichnet, die aus der Mittelung beider H_2O -Signal über eine Intervallbreite von 2 min gewonnen wurden. Zu jeder Sekunde des Messlaufs wurden die Signalverläufe der letzten 2 min beider Signale gemittelt, um eine Stützstelle zu bestimmen. Die als schwarze Linie in Abbildung 3.20 oben eingezeichnete Kalibriergerade wurde durch eine lineare Regression der Stützstellen berechnet. Die Residuen der linearen Regression sind in Abbildung 3.20 unten dargestellt. Deren Betrag überschreitet 0,5 % nicht, der quadratische Mittelwert ergibt sich zu 0,16 %, was 1,6 % des Konzentrationsbereichs von 0 bis

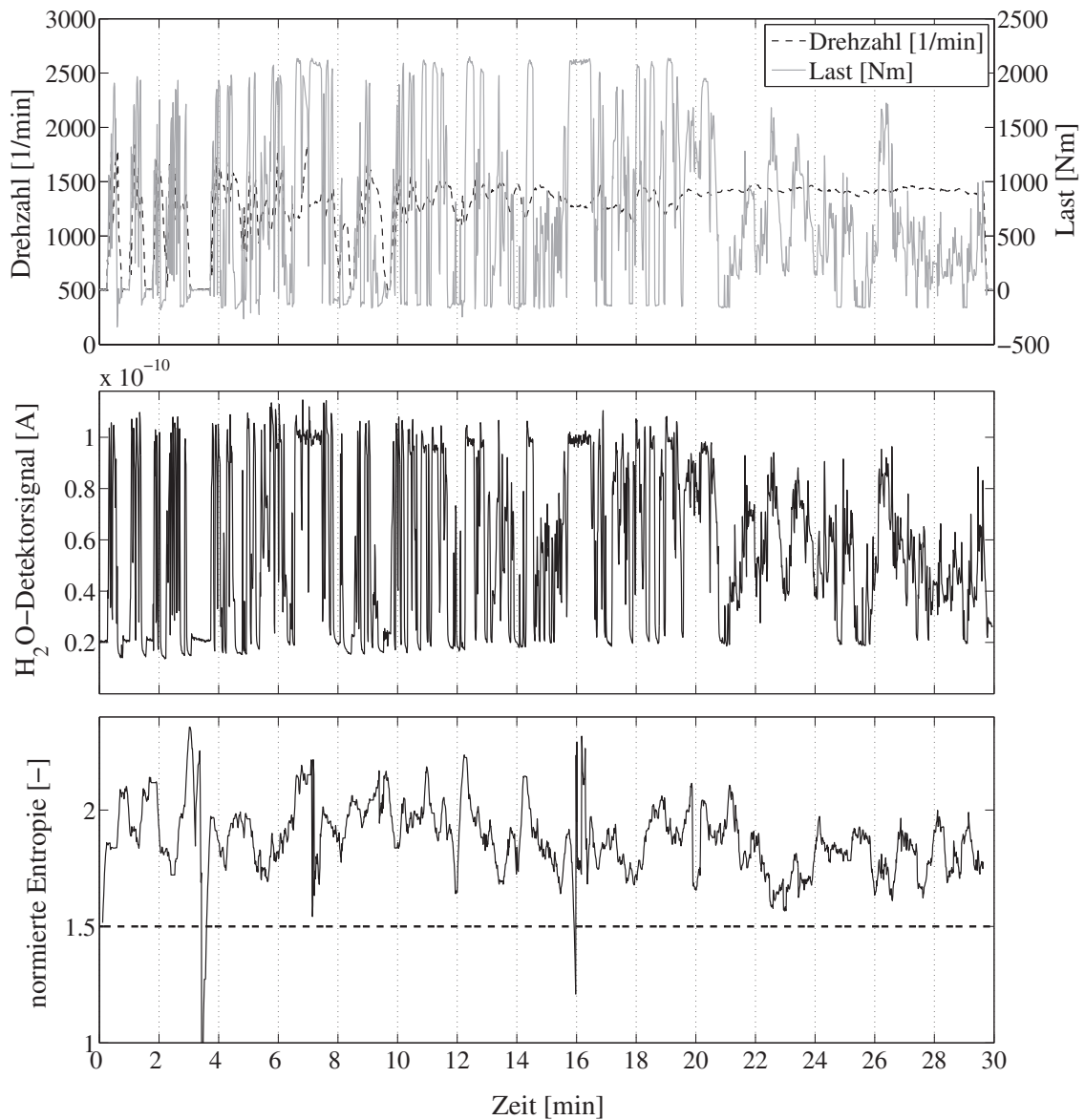


Abbildung 3.18: Darstellung der normierten Entropie der H₂O-Konzentration über den ETC-Fahrzyklus

oben Drehzahl und Drehmoment des Motors, **mitte** Verlauf des H₂O-Detektorsignals des MS, **unten** Verlauf der normierten Entropie der H₂O-Konzentration mit einer Intervallbreite von 30 s

10 % entspricht.

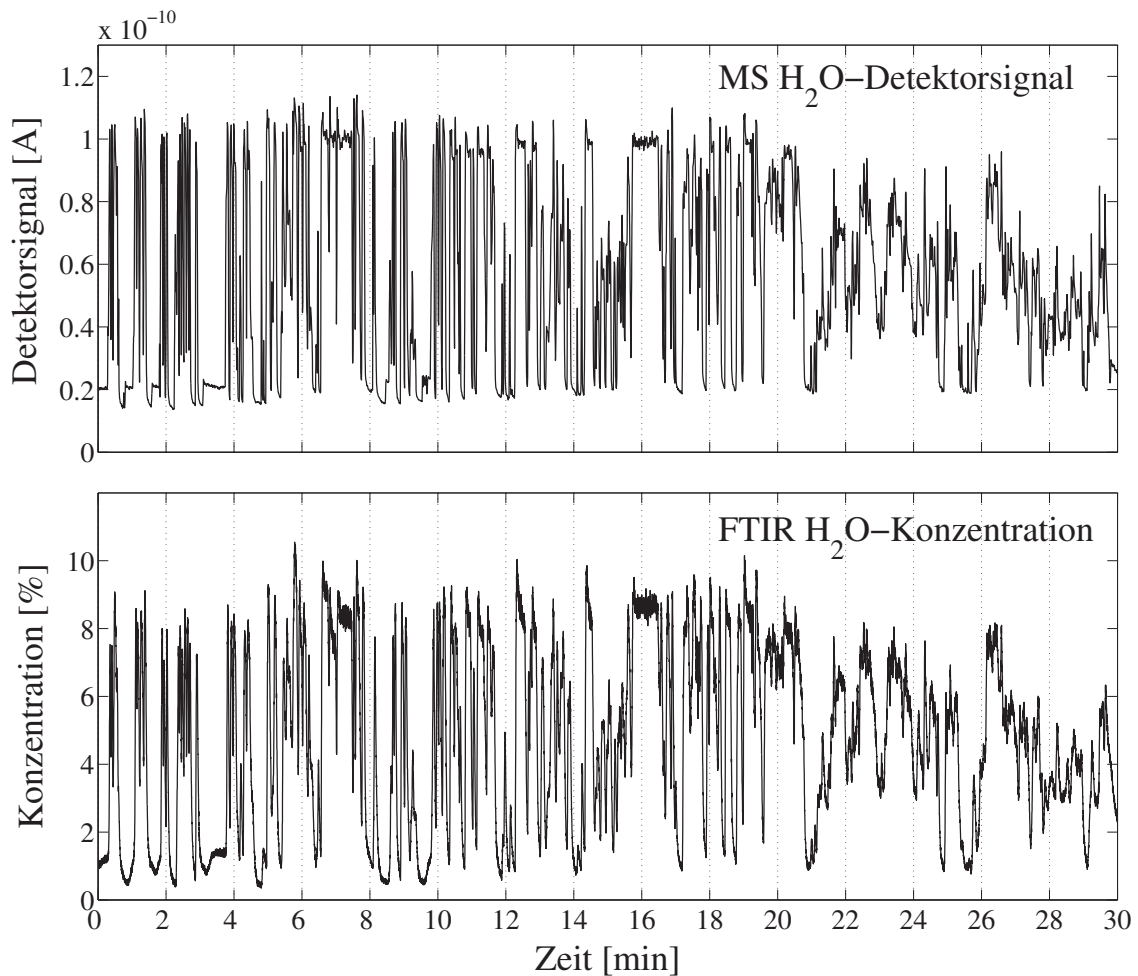


Abbildung 3.19: Verlauf des H_2O -Detektorsignals des MS und der H_2O -Konzentration des FTIR über den ETC-Fahrzyklus

3.6 Vorgehensweise und Datenverarbeitung

Die zuvor beschriebenen Methoden zur Einstellung, zur Systemstabilisierung und zur Kalibrierung gliedern sich in einen Ablauf von Arbeitsschritten ein, der typischerweise bei einer Messung eingehalten wird. In Abbildung 3.21 ist eine allgemeine Einteilung der Vorgehensweise in die fünf Schritte Vorbereitung und Konditionierung, Einstellung, Kalibrierung, Messung und Nachauswertung dargestellt, deren

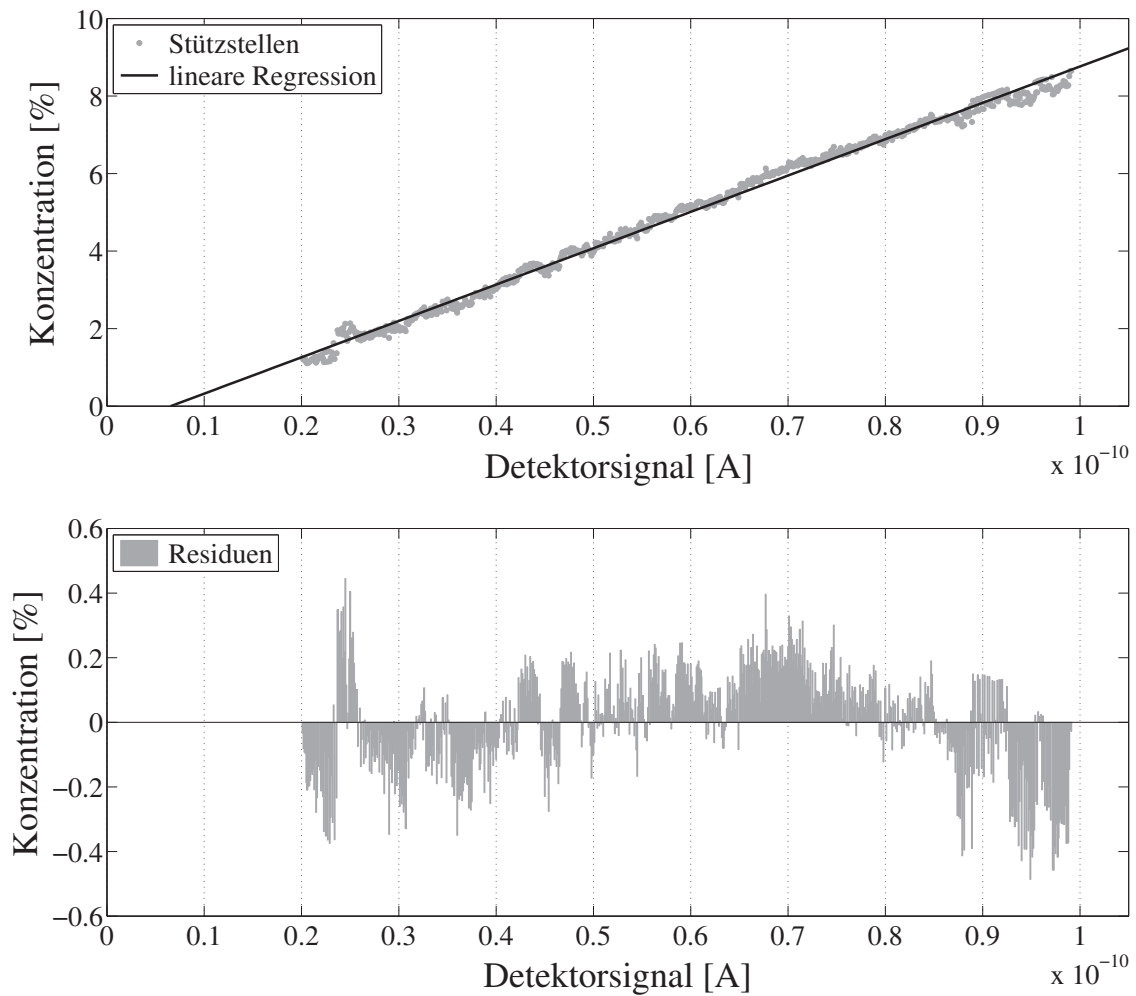


Abbildung 3.20: H₂O-Querkalibrierung über den dynamischen ETC-Fahrzyklus **oben** Kalibriergerade, berechnet als lineare Regression aus Stützstellen, die aus den Mittelwerten der Signale über Zeitintervalle von 2 min gewonnen werden, **unten** Residuen der linearen Regression

jeweilige Funktion und Aufbau im Folgenden beschrieben werden.

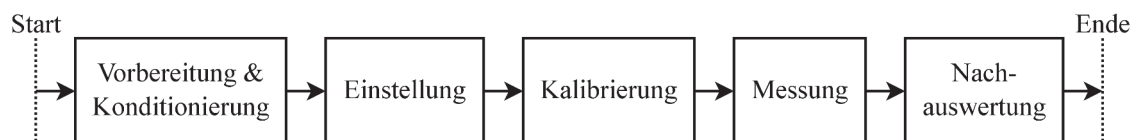


Abbildung 3.21: Einteilung der Vorgehensweise bei Messungen in fünf Schritte

Schritt 1: Vorbereitung und Konditionierung

In diesem ersten Schritt wird eine Auslegung des Probenahmesystems anhand der Messaufgabe und den Randbedingungen an der Probenahmestelle im Abgasstrang getroffen. Dazu zählt die Auswahl der Sondenspitze und der Transfer- und Restriktionskapillaren des Direkteinlasses (siehe Kapitel 3.2.1 und 3.2.2). Außerdem werden die Sollwerte der Temperatur- und Druckregelungen der Probenahme sowie der Volumenstrom im Hauptpfad festgelegt.

Ist der Aufbau des Messsystems abgeschlossen, wird das System eingeschaltet und es beginnt eine Konditionierungsphase, in der die unterschiedlichen Temperaturen und Drücke einen eingeschwungenen Zustand erreichen. Dazu zählen auch die Temperatur des Detektors des FTIR, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, und das mittels einer Turbopumpe erzeugte Hochvakuum des MS. Wird eine unbekannte Konfiguration des Direkteinlasses für das MS verwendet, muss nach der Konditionierung des Systems ggf. noch der Zusammenhang zwischen dem Druck in der zweiten Druckstufe und dem Druck in der Ionenquelle bestimmt werden (siehe Kapitel 3.4.3).

Schritt 2: Einstellung

Der Ablauf zur Einstellung des konditionierten Messsystems ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Die Einstellungen von FTIR und MS erfolgen zwar getrennt, allerdings nach aufeinander abgestimmten, für die Messaufgabe spezifischen Vorgaben. Für das FTIR werden Interferogrammeigenschaften ausgewählt, die in erster Linie die spektrale Auflösung und die Messfrequenz bestimmen. Nach einer Auswahl und Parametrierung der Algorithmen zur Konzentrationsbestimmung werden mit der Kenntnis des Drucks und der Temperatur in der Gaszelle und einer Liste der Ziel-

und Störstoffe die Referenzspektren ausgewählt bzw. bei Bedarf neu berechnet (siehe Kapitel 2.4.2).

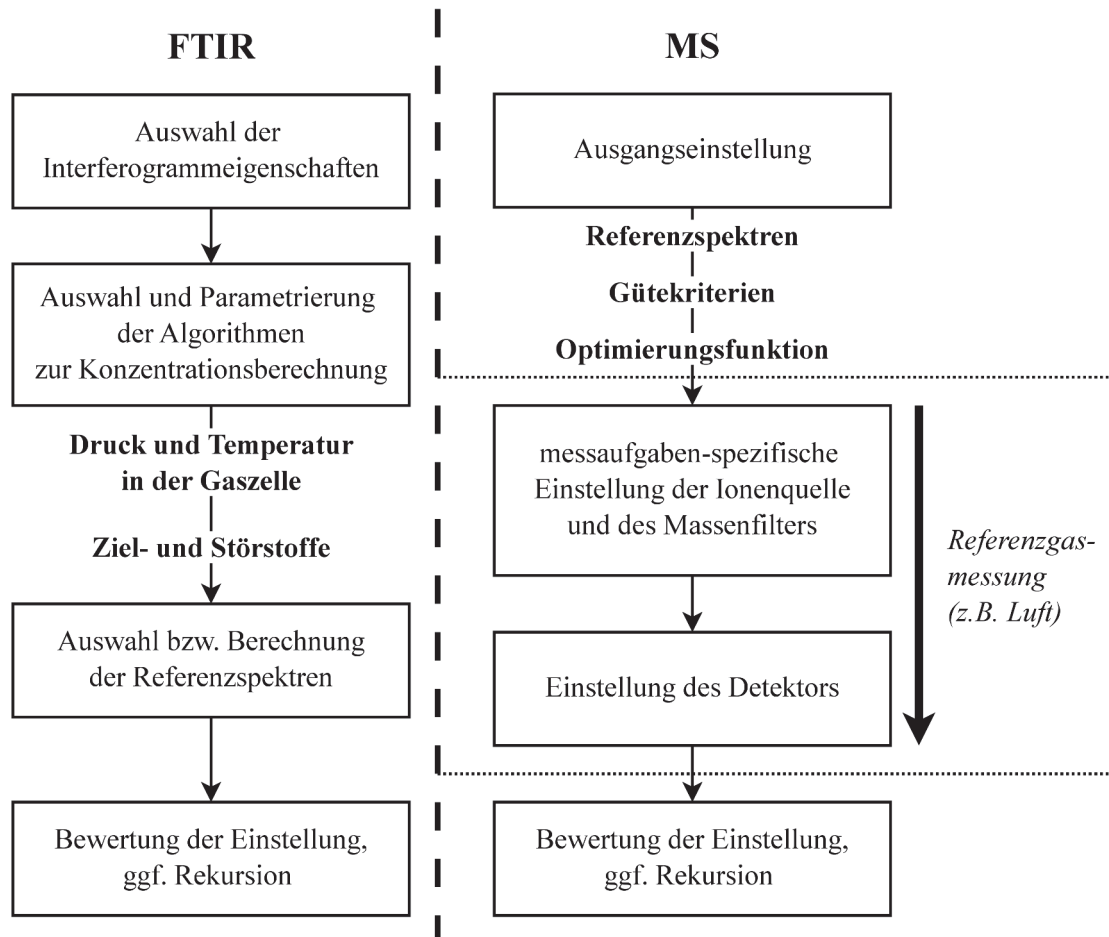


Abbildung 3.22: Ablauf der Einstellung des FTIR und des MS

Das MS wird zunächst in einen allgemeinen Ausgangszustand versetzt. Anschließend werden mit den für eine Messaufgabe definierten Referenzspektren, Gütekriterien und Optimierungsfunktionen während der Zufuhr von Luft bzw. einem entsprechenden Referenzgas die Ionenquelle und der Massenfilter optimal eingestellt (siehe Kapitel 3.3.4). Nachfolgend wird entsprechend die Detektorspannung für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis angepasst. Abschließend werden die Einstellungen der Analysatoren z. B. anhand von kurzen Testmessungen bewertet und es finden ggf. Rekursionen des Vorgangs statt.

Schritt 3: Kalibrierung

Sind die Analysatoren erfolgreich eingestellt, können Messungen von Null-, Referenz- bzw. Kalibriergasen durchgeführt werden, sofern diese für die Messaufgabe nötig sind. Das FTIR muss im eigentlichen Sinne nicht kalibriert werden. Dennoch ist es sinnvoll, anhand einer Nullgasmessung, typischerweise mit N_2 , das Hintergrundspektrum und damit den Systemzustand zu überprüfen (siehe Kapitel 3.5.1). Für das MS ist es notwendig, mit dieser Nullgasmessung die Basislinie zu bestimmen. Je nach Messaufgabe und zu messenden Abgaskomponenten kann es nötig sein, für eine spätere Querkalibrierung die Verhältnisse unterschiedlicher Signale durch die Messung eines entsprechenden Referenzgases zu bestimmen (siehe Kapitel 3.5.2). Ist eine Querkalibrierung einzelner Stoffe bzw. Summenparameter nicht möglich, müssen diese durch die Messung entsprechender Gase kalibriert werden. Abschließend wird durch eine Auswertung der aufgenommenen Messsignale der Systemzustand und die Kalibrierung bewertet und ggf. optimiert.

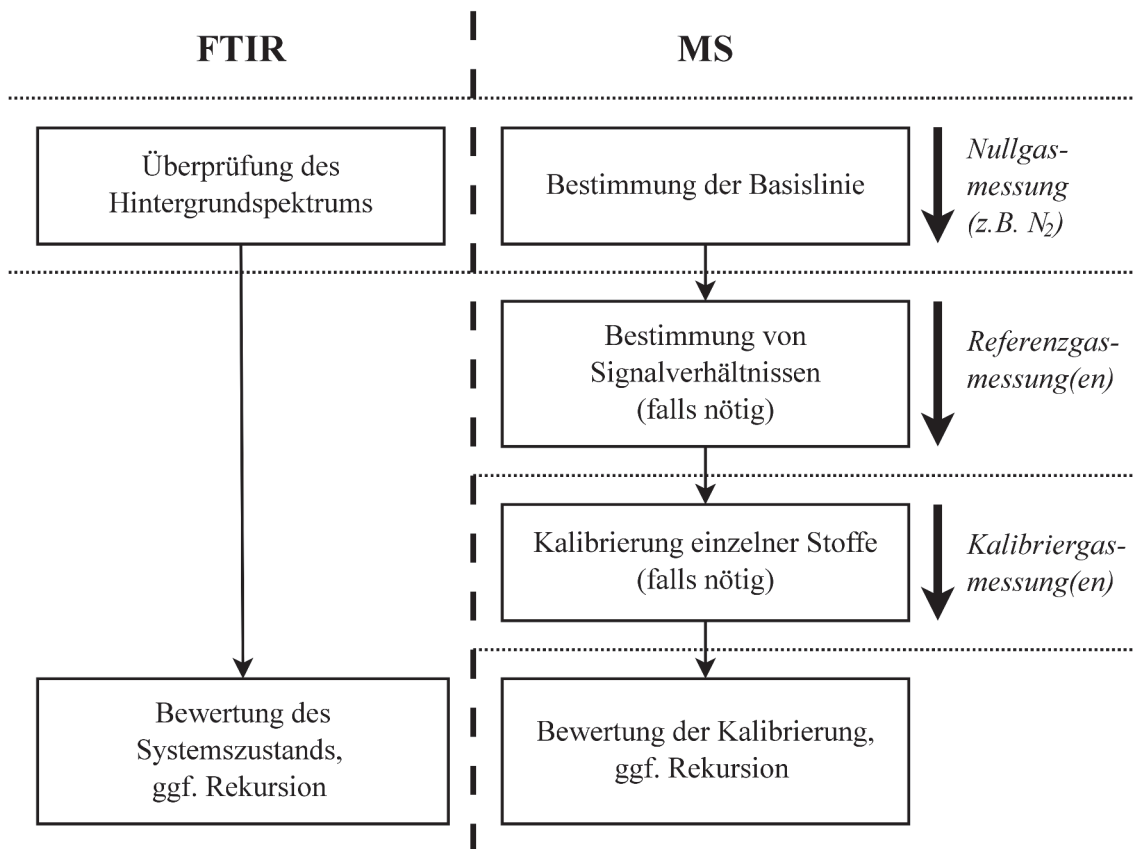


Abbildung 3.23: Ablauf der Kalibrierung des hybriden Messsystems

Schritt 4: Messung

Typischerweise durchläuft ein Motor während der Abgasmessung ein für die Fragestellung passendes Fahrprogramm. Sofern das möglich bzw. nicht schon aus anderen Gründen Bestandteil des Fahrprogramms ist, ist es sinnvoll, das Fahrprogramm in regelmäßigen Abständen kurzzeitig zu unterbrechen, um einen Referenzbetriebspunkt anzufahren, oder ggf. den Motor sogar kurzzeitig zu stoppen. Einen entsprechenden Ablauf einer Messung am Motor zeigt Abbildung 3.24.

Während der Fahrprogrammabschnitte werden die Konzentrationsverläufe entsprechend der Messaufgabe aufgezeichnet. Befindet sich der Motor in einem Referenzbetriebspunkt, können einerseits die während des Fahrprogramms analysierten Stoffe in Beharrung gemessen werden. Andererseits kann die Messmethode kurzzeitig umgeschaltet werden, um den Systemzustand zu überprüfen. Für das MS ist es besonders sinnvoll, in diesen Fällen einen kurzen Scan des Argon-Peak durchzuführen. Da die Konzentration von Argon unabhängig vom Betriebspunkt des Motors nahezu konstant ist, kann diese kurze Unterbrechung genutzt werden, den Scan mit vorherigen, auch in Luft gemessenen Scans, zu vergleichen. Dadurch kann effektiv der Systemzustand bewertet und ggf. Handlungsbedarf aufgezeigt werden. In ähnlicher Weise dienen auch Messungen von Null- und Referenzgasen während kurzer Stopps des Motors zur Stabilisierung beider Analysatoren, wobei hier zusätzlich genau definierte Bedingungen hergestellt werden können. Stopp-Phasen in einem Prüflauf sind jedoch seltener zu realisieren, als das Anfahren von Referenzbetriebspunkten.

Während einer Messung kann eine Datenverarbeitung zur Laufzeit durchgeführt werden, um mittels der vielseitigen Verarbeitungsschritte ein Messergebnis zu berechnen. In Abbildung 3.25 ist diese Datenverarbeitung zur Laufzeit schematisch und vereinfacht dargestellt. Nach dem Start der Messung werden sämtliche Rohsignale in Echtzeit aufgenommen und für weitere Verarbeitungsschritte gespeichert. Die Berechnung der Gaskonzentrationen des FTIR wird grundsätzlich in zwei Schritten durchgeführt, der eigentlichen Konzentrationsbestimmung (siehe Kapitel 2.4.2) und der Druck- und Temperaturkorrektur (siehe Kapitel 3.4.1).

In vergleichbarer Weise werden zunächst die Detektorsignale des MS durch eine Druckkorrektur (siehe Kapitel 3.4.3) und eine Basislinienkorrektur (siehe Kapitel

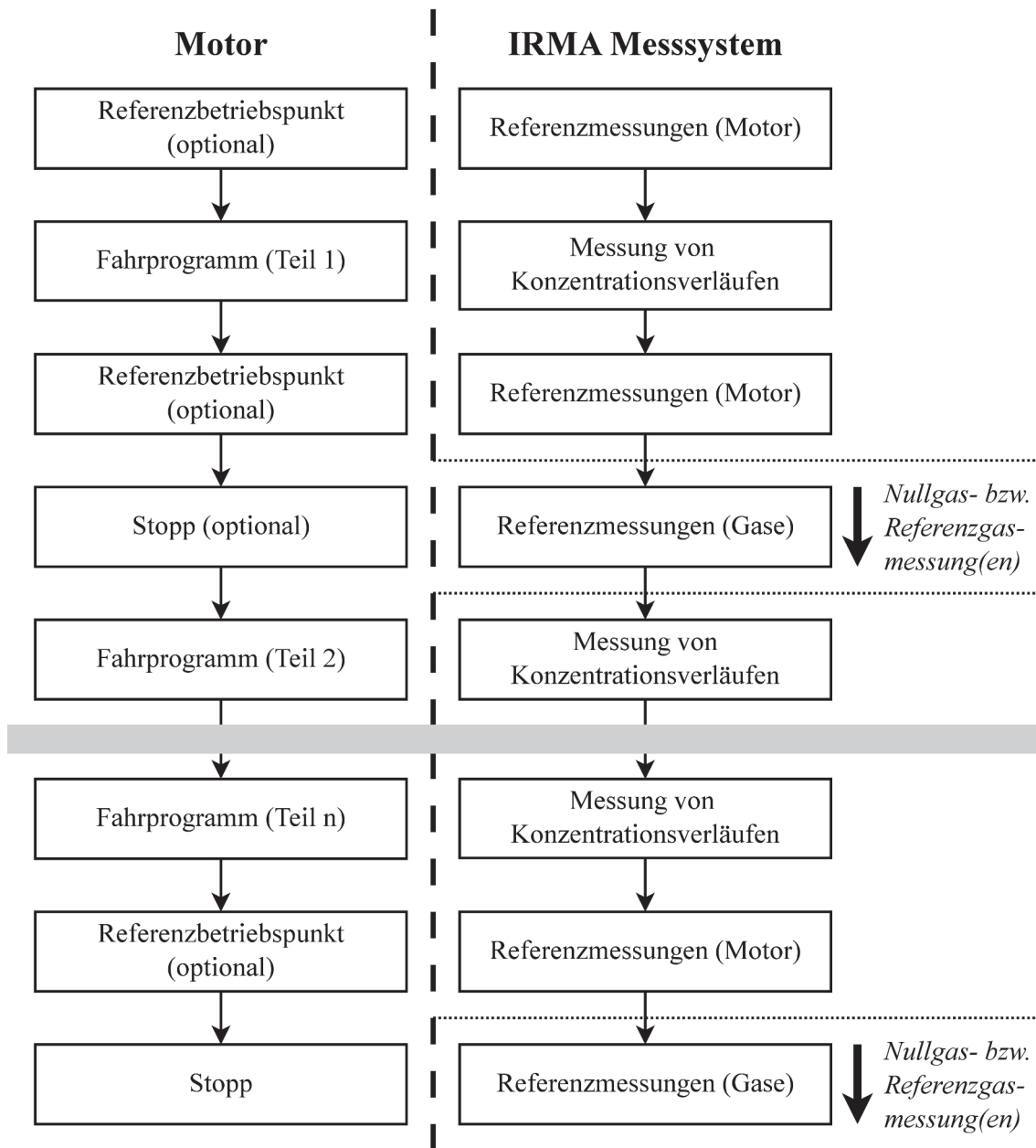


Abbildung 3.24: Ablauf einer Messung am Motor

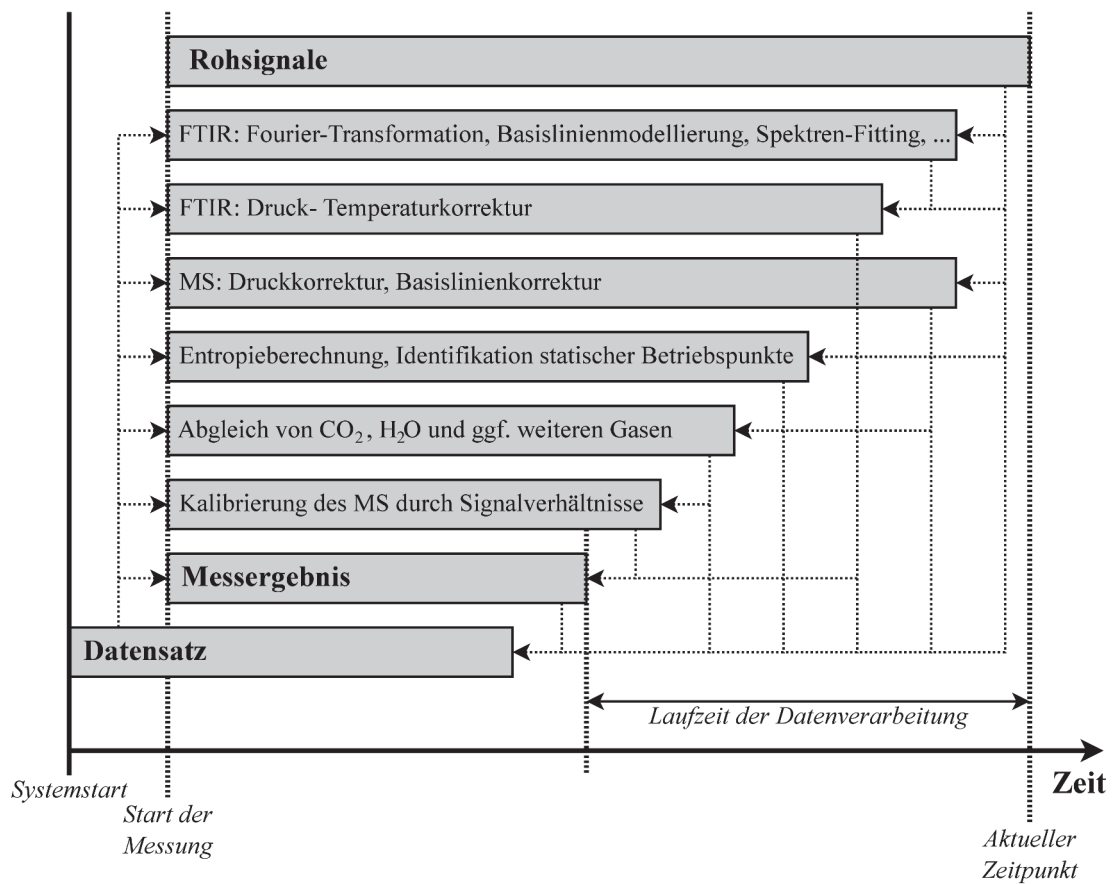


Abbildung 3.25: Vereinfachte schematische Darstellung der Datenverarbeitung zur Laufzeit

3.5.2) vorbereitet. Anschließend findet eine Identifikation statischer Betriebspunkte statt, die zur Querkalibrierung der Analysatoren genutzt werden können. Mit diesen Informationen kann eine Querkalibrierung durch den Abgleich von CO₂, H₂ und ggf. weiteren Gasen stattfinden (siehe Kapitel 3.5.3). Sind die Kalibrierfaktoren einzelner Signale des MS berechnet, kann mittels der zuvor bestimmten Signalverhältnisse das MS für weitere Gase kalibriert werden (siehe Kapitel 3.5.2).

Durch eine Zusammenfassung der Konzentrationsverläufe von MS und FTIR und der optionalen Interpolation auf eine gemeinsame Zeitbasis und der einer Filterung wird das Messergebnis erstellt (siehe Kapitel 2.5.2). Grundlage dieser Datenverarbeitung zur Laufzeit sind Informationen über Systemeinstellungen sowie die Ergebnisse der vorangegangenen Referenz- und Kalibriermessungen. Diese sind in einem Datensatz hinterlegt, der zur Laufzeit z. B. durch Ergebnisse der Messungen in Referenzbetriebspunkten aktualisiert werden kann.

Schritt 5: Nachauswertung

Wird die zuvor beschriebene Datenauswertung zur Laufzeit nicht durchgeführt, oder ist das Resultat möglicherweise nicht zufriedenstellend, kann nach Abschluss der Messung eine Nachauswertung durchgeführt werden. Diese wird im Prinzip genau so wie die Datenverarbeitung zur Laufzeit vollzogen. Entscheidender Unterschied ist allerdings, dass für die Auswertung der Verlauf des Systemzustands über den gesamten Prüflauf bekannt ist und entsprechend berücksichtigt werden kann. Eine Nachauswertung kann immer dann sinnvoll sein, wenn das Messsystem durch die Bedingungen der Probenahme stark beansprucht wird und nur sehr wenige Informationen zum Systemzustand durch Referenzmessungen während des Prüflaufs gesammelt werden können.

Kapitel 4

Messergebnisse

Ein wichtiges Merkmal des IRMA Messsystems ist es, dass es durch eine große Anzahl möglicher Parametrierungen auf unterschiedliche Anwendungen angepasst werden kann. Im Folgenden wird beschrieben, wie die Nachweisgrenze und die zeitliche Auflösung des MS für eine Anwendung bestimmt werden kann. Die exemplarisch bestimmten Werte dienen gleichzeitig als allgemeine Abschätzung der analytischen Eigenschaften des MS.

Des Weiteren wird das Potential eines hybriden Spektrometers anhand von Messungen unterschiedlicher Abgaskomponenten und der Erfassung von Konzentrationsverläufen mit hoher Messfrequenz an drei unterschiedlichen Otto- und Dieselmotoren aufgezeigt. Dadurch wird die universelle Auslegung der Messtechnik veranschaulicht, die sich in zahlreichen Anwendungen bei der Entwicklung und Optimierung von Verbrennungsmotoren als eine Alternative zu dem parallelen Einsatz unterschiedlicher analytischer Messtechniken anbietet.

4.1 Untersuchung der Systemeigenschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten apparativen und methodischen Elemente dienen weniger dem Einsatz in einer genau definierten und statischen Anwendung der Abgasmesstechnik, sondern bilden vielmehr die Basis für ein universell einsetzbares Messsystem, dass für unterschiedlichste Anwendungen parametrierbar sein kann. Eine genaue Definition der Systemeigenschaften muss immer in Verbindung mit den Einsatzbedingungen der Anwendung bestimmt werden. So haben varia-

ble Parameter wie die Randbedingungen der Probenahme, der maximal mögliche Probenstrom, die zu erfassenden Abgaskomponenten oder die Komplexität der Abgaszusammensetzung erheblichen Einfluss auf die Nachweisgrenze oder die maximal mögliche zeitliche Auflösung.

Die grundsätzlichen Möglichkeiten der Analysatoren sowie das realisierbare Zusammenwirken sind in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden. Im Folgenden wird eine Abschätzung der Nachweisgrenze und der zeitlichen Auflösung des MS anhand von Labormessungen beschrieben.

4.1.1 Nachweisgrenze

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Definitionen der Nachweisgrenze eines Messsystems und unterschiedliche Methoden diese für ein MS zu bestimmen. Hier wird als Nachweisgrenze die Konzentration definiert, die der dreifachen Standardabweichung der Basislinie entspricht. Diese ist immer nur für eine feste Einstellung des MS gültig.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze eines Stoffs wird das MS zunächst für die Messung dieses Stoffes eingestellt und kalibriert. Anschließend wird eine Nullprobe gemessen, um die Basislinie des Detektorsignals zu bestimmen. Anschließend wird die Standardabweichung der Basislinie über einen stabilen Zeitraum bestimmt und mit Hilfe der Kalibrierung in eine Konzentration umgerechnet. Das Dreifache dieser Konzentration wird als Nachweisgrenze definiert, da die Messung eben dieser Konzentration gerade noch eindeutig vom Rauschen des Signals zu unterscheiden ist.

Eine Abschätzung der Nachweisgrenze des MS erfolgte anhand der Messung von Benzol in Luft bei $m/z = 78$. Aufgrund der typischen Fragmentierung von Benzol bei einer EI-Ionisierung mit 70 eV wird zwar die größte Signalintensität bei $m/z = 78$ gemessen, diese entspricht jedoch nur ca. 38,7 % der summierten Signalintensitäten aller Fragmente [83]. Eine Übertragung der mittels Benzol bestimmten Nachweisgrenze ist auf Abgaskomponenten zulässig, die nicht stärker fragmentieren und kein bedeutend höheres Ionisationspotential aufweisen.

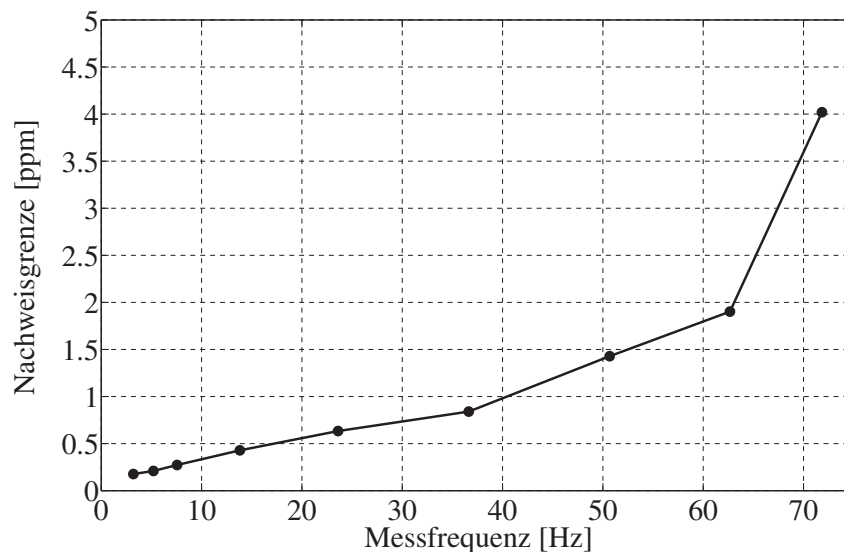


Abbildung 4.1: Nachweisgrenze für Benzol in Luft in Abhängigkeit von der Messfrequenz

Auch wenn nahezu alle Einstellungen des MS Einfluss auf die Nachweisgrenze haben, können mit Ausnahme der Messfrequenz, in der Regel alle konstant auf ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis eingestellt werden. Daher ist in Abbildung 4.1 die nach der oben beschriebenen Methode bestimmte Nachweisgrenze für unterschiedliche Messfrequenzen aufgetragen. Je geringer die Messfrequenz ist, desto länger kann das Detektorsignal zur Bestimmung eines Datenpunktes gemittelt werden und desto schwächer ist das Rauschen. Es ist zu erkennen, dass eine Nachweisgrenze von ≤ 1 ppm bei einer Messfrequenz von bis zu 40 Hz erreicht wird. Dies gilt allerdings nur für die Messung von Benzol in Luft ohne Überlagerung durch andere Substanzen.

In einem weiteren Experiment wurde die dem Rauschen äquivalente Konzentration für zwei unterschiedliche konstante Benzolkonzentrationen und unterschiedliche Messfrequenzen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt das Rauschen mit der gemessenen Konzentration und der Messfrequenz zu. Das Verhältnis der rauschäquivalenten Konzentration zu der gemessenen Konzentration ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Diese relative rauschäquivalente Konzentration dient als Abschätzung der Messgenauigkeit des MS. Danach wird für die mit dem IRMA Messsystem angestrebte Messfrequenz von 10 Hz eine Messgenauigkeit von 1,5 % erreicht.

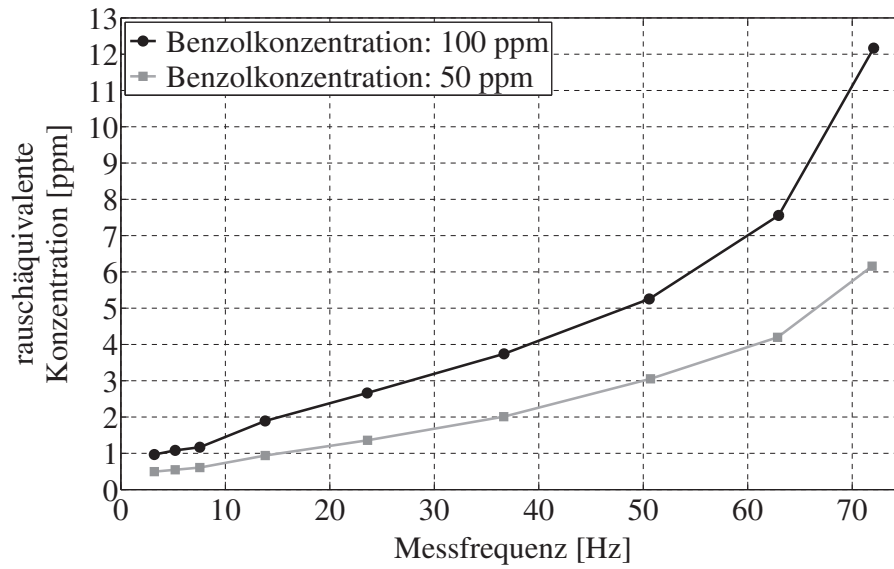


Abbildung 4.2: Rauschäquivalente Konzentration von Benzol in Luft in Abhängigkeit von der Messfrequenz

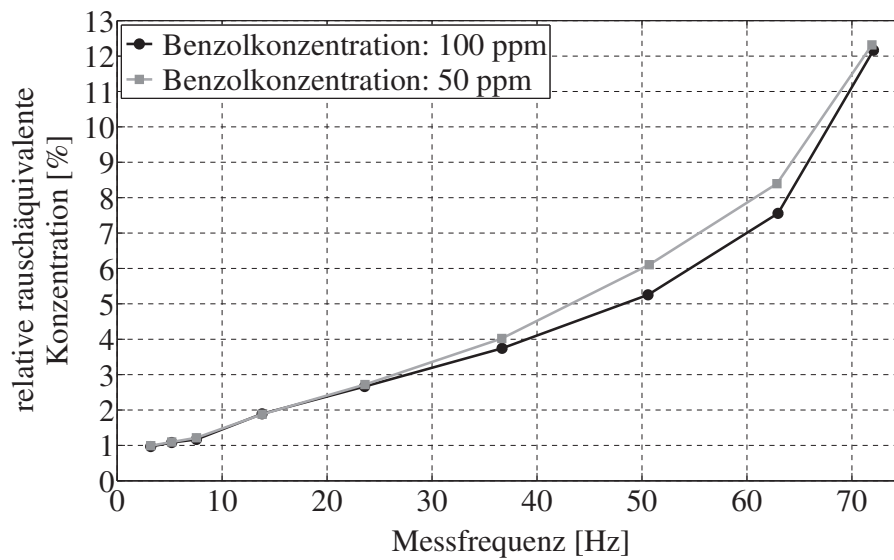


Abbildung 4.3: Abschätzung der Messgenauigkeit für Benzol in Luft in Abhängigkeit von der Messfrequenz

4.1.2 Zeitliche Auflösung

In Abbildung 4.4 ist der Messaufbau zur Bestimmung der zeitlichen Auflösung des MS schematisch dargestellt. Durch eine im Querschnitt reduzierte erste Druckstufe des Probenahmesystems wurde mittels eines 3/2-Wegeventil alternierend Druckluft bzw. reiner Stickstoff geleitet, wobei das Ventil mit einem Rechtecksignal mit der Frequenz f_{Ventil} geschaltet wurde. Die so in der ersten Druckstufe entstehenden schnellen Konzentrationsänderungen wurden durch den Direkteinlass, bestehend aus Transferkapillare, zweiter Druckstufe und Restriktionskapillare in das MS überführt.

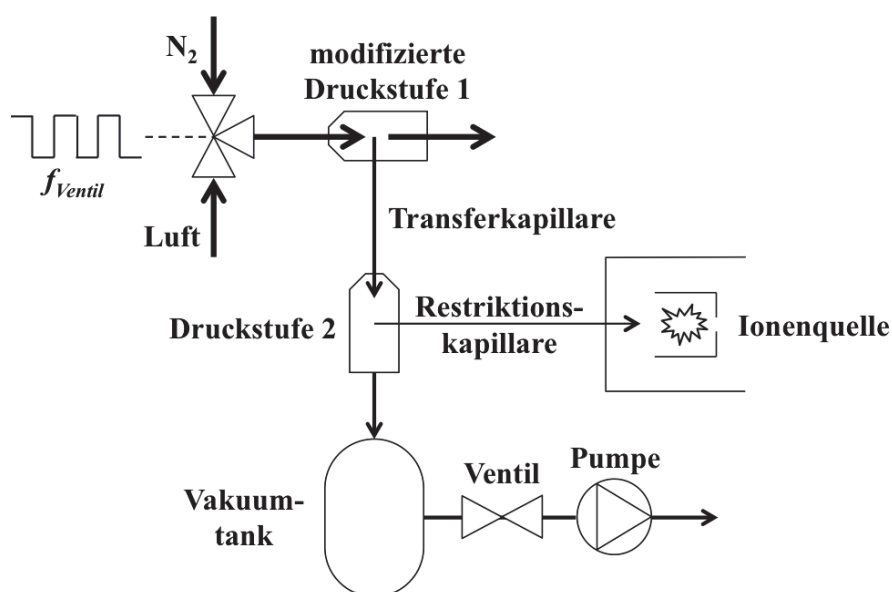


Abbildung 4.4: Schema des Messaufbaus zur Bestimmung der zeitlichen Auflösung des MS

Das Gesamtvolumen des Ventilausgangs, der Verbindungsleitung sowie der modifizierten ersten Druckstufe betrug ca. 0,25 ml. Die Vordrücke der Druckluft und des N_2 wurden so eingestellt, dass sich jeweils ein Volumenstrom von 3,0 l/min durch die Geometrie ergab. Somit wird das Gasvolumen ab dem Ventilausgang theoretisch alle 5 ms ausgetauscht. Da diese Zeit der Ventilschaltzeit entspricht, wird der tatsächliche Gasaustausch langsamer stattfinden, jedoch immer noch schnell genug sein, um die Übertragungseigenschaften des Direkteinlasses zu bestimmen.

Mit dem MS wurde Ar bei $m/z = 40$ mit der maximalen Messfrequenz von 100 Hz gemessen. Ar ist in der angeschlossenen Druckluft mit 1 %, in dem angeschlos-

senen reinen N_2 hingegen nicht vorhanden. Zunächst wurde durch das Umschalten von N_2 auf Druckluft die Signalanstiegszeit t_{10-90} bestimmt, die der Dauer des Signalanstiegs von 10 % auf 90 % des Signalendwertes entspricht, also der Dauer des Konzentrationsanstiegs von 0,1 % auf 0,9 %. Die bestimmte Signalanstiegszeit von $t_{10-90} = 47$ ms ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

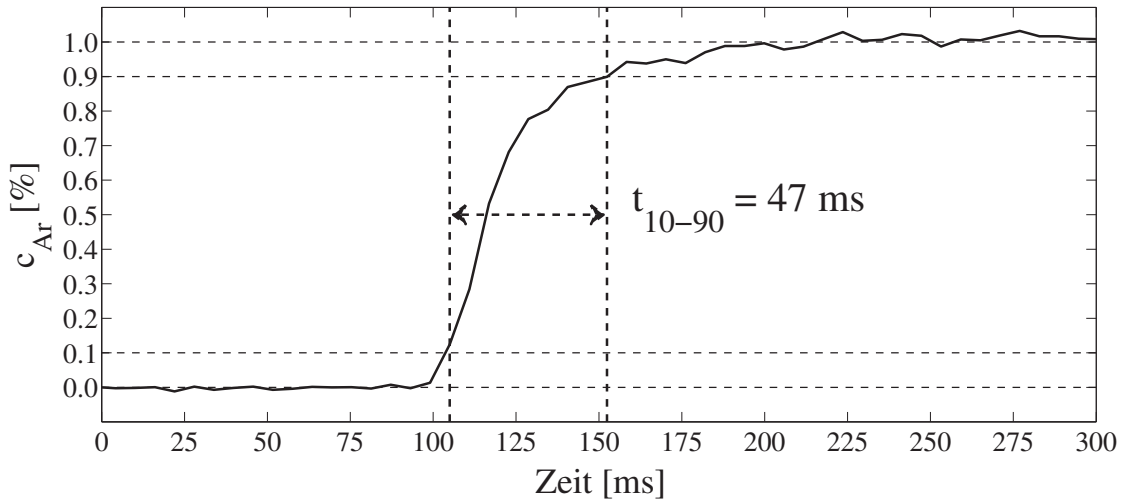


Abbildung 4.5: Signalanstiegszeit des MS

In einem weiteren Experiment wurde das Ventil kontinuierlich mit unterschiedlichen Frequenzen geschaltet. Die gemessenen Konzentrationsverläufe sind exemplarisch für drei unterschiedliche Frequenzen in Abbildung 4.6 oben dargestellt. Für jede Messung wurden jeweils die mittleren Konzentrationen der Signalmaxima und -Minima bestimmt. Diese sind in Abbildung 4.6 unten über den eingestellten Schaltfrequenzen des Ventils dargestellt.

Zum Einen bestätigt diese Messung die bestimmte Signalanstiegszeit von $t_{10-90} = 47$ ms, da bei einer Schaltfrequenz von 10 Hz Konzentrationsminima von 0,06 % und Konzentrationsmaxima von 0,9 % gemessen werden. Zum Anderen zeigt sie, dass ein Signalabfall etwas schneller ist als ein Signalanstieg, da die mittlere Konzentration bei Schaltfrequenzen ab 5 Hz leicht unterhalb von 0,5 % liegt.

Unter der berechtigten Annahme, dass die tatsächliche Konzentration bei allen Schaltfrequenzen des Ventils zwischen 0 % und 1 % schwankt, kann mittels

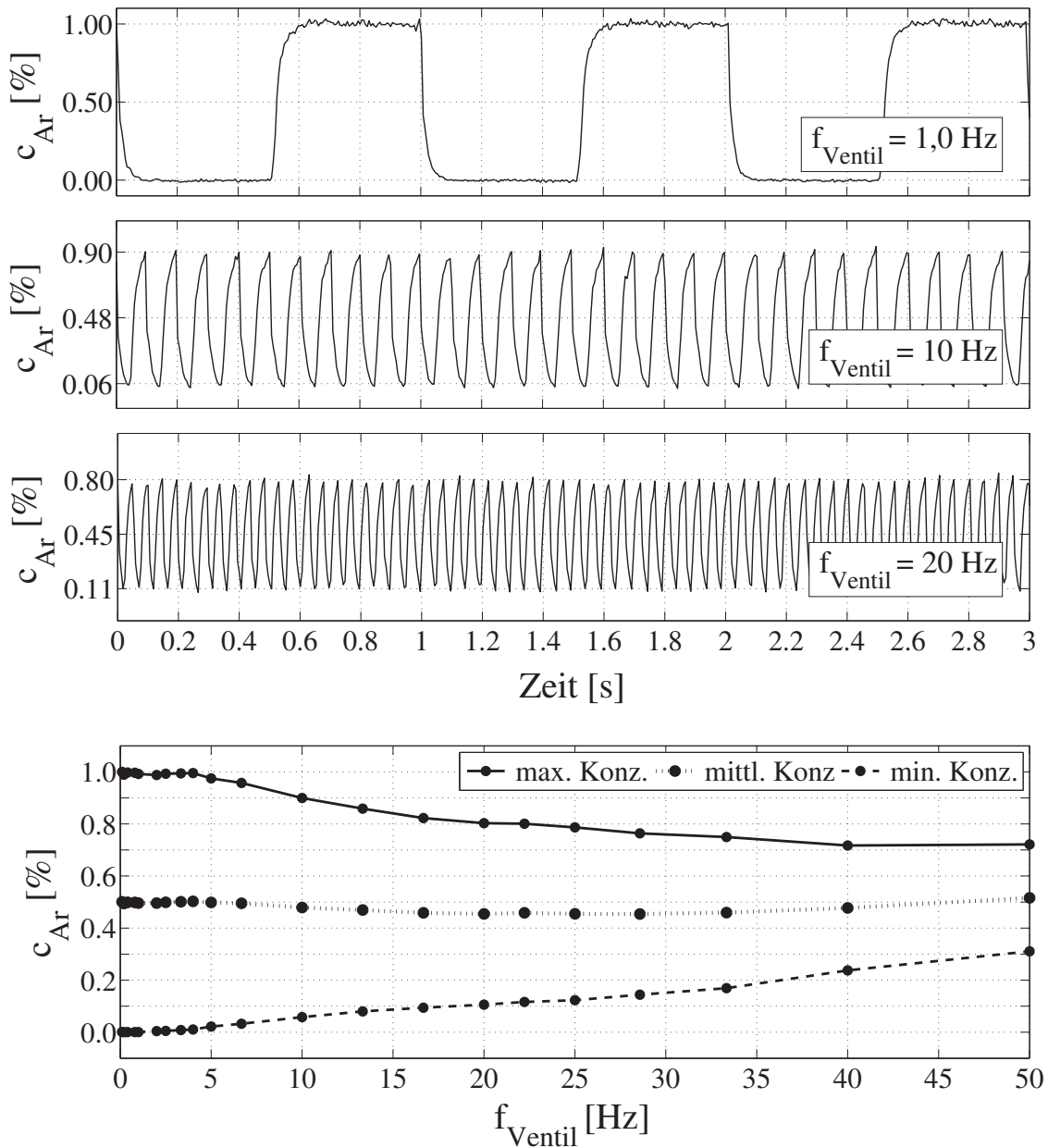


Abbildung 4.6: Bestimmung der zeitlichen Auflösung des MS

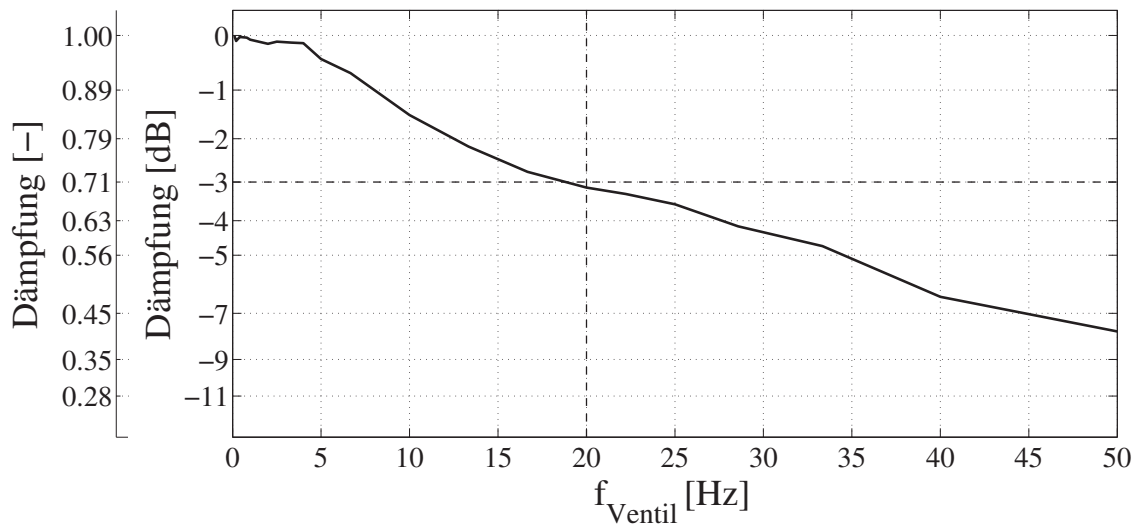


Abbildung 4.7: Signaldämpfung des MS in Abhängigkeit von der Signalfrequenz

der Differenz der gemessenen Konzentrationsmaxima und -Minima eine Dämpfung des Signals in Abhängigkeit von der Signalfrequenz berechnet werden. Diese ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das MS mit dem verwendeten Direkteinlass weist also Signalanstiegs- und Signalabfallzeiten von 50 ms und eine 3 dB Grenzfrequenz von 20 Hz auf.

4.2 Untersuchung unterschiedlicher Messmethoden

Die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten des hybriden Messsystems wurden unter realen Einsatzbedingungen erprobt. Dazu wurden Messungen an drei unterschiedlichen Motoren durchgeführt, einem 1-Zylinder Forschungsmotor, einem PKW-Ottomotor und einem LKW-Dieselmotor, deren Kenndaten in Anhang A zu finden sind.

Die Untersuchung der grundlegenden Prozesse im Motor, die Verbrennung von Kraftstoff und O₂ zu den Verbrennungsprodukten CO₂ und H₂O sowie die Entstehung der limitierten Schadstoffe NO_x, CO und HC ist eine Kernanwendung in der Abgasmesstechnik. Die Messung der Hauptkomponenten im Abgas wurden an dem 1-Zylinder Forschungsmotor in statischen Betriebspunkten und an dem LKW-Dieselmotor während eines dynamischen Fahrprogramms durchgeführt.

Während mit dem FTIR gezielt spezifische Kohlenwasserstoffe erfasst werden können, können mit dem MS unterschiedliche Summenparameter aber auch einzelne spezifische HC gemessen werden. An dem PKW-Ottomotor wurden unterschiedliche HC-Messungen durchgeführt, um unterschiedliche Summenparameter zu vergleichen und die besondere zeitliche Auflösung des MS zu evaluieren.

Bei der Entwicklung moderner Motoren und Abgasnachbehandlungssysteme ist häufig die Messung nicht limitierter Schadstoffe von entscheidender Bedeutung. Beispielfür dafür wurde das Verhalten von Stickoxiden und Ammoniak an dem SCR-Katalysator des LKW-Dieselmotors untersucht.

Des Weiteren wurden spezielle Anwendungen des IRMA Messsystems untersucht. Zum Einen wurde im Abgas des PKW-Motors H_2 gemessen, das durch die sog. Wassergas-Shift-Reaktion bzw. die sog. Dampfreformierung entstehen und z. B. die λ -Regelung stören kann. Zum Anderen wurde an dem 1-Zylinder Forschungsmotor eine Methode untersucht, den Abgasmassenstrom des Motors mit Hilfe von Helium als Tracergas in der Ansaugluft zu bestimmen.

4.2.1 Hauptkomponenten im Otto- und Dieselabgas

Bei dem 1-Zylinder Forschungsmotor handelt es sich um einen Ottomotor, bei dem neben der Drehzahl viele weitere Betriebsparameter wie Einspritzmenge, Einspritzzeitpunkt, oder Zündzeitpunkt frei eingestellt werden können. Die dadurch möglichen Variationen des Betriebszustands erlauben es, Abgaszusammensetzungen in konstanten Betriebspunkten zu generieren, die an einem geregelten Serienmotor normalerweise nicht auftreten.

Aufgrund der unterschiedlichen Funktionsweisen von Otto- und Dieselmotor gibt es auch grundsätzliche Unterschiede in der jeweiligen Abgaszusammensetzung. An dem LKW-Dieselmotor wurden die Hauptkomponenten im Abgas während eines dynamischen Fahrprogramms gemessen.

Hauptkomponenten bei λ -Variationen am Ottomotor

Durch Modifikation des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses λ wurden die Konzentrationen der Abgaskomponenten variiert und parallel mit dem IRMA Messsystem und einer

Abgasmessanlage gemessen. Die Probenahme erfolgte vor einem im Abgassystem verbauten Katalysator (KAT) im Rohabgas.

Die Ergebnisse der Abgasmessung über einen sog. λ -Haken, einer Variation des λ -Wertes von fettem zu magerem Betrieb, sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Ein Betriebszustand wurde solange gehalten, bis eine Beharrung der Konzentrationen erreicht wurde, so dass diese entsprechend über ein Zeitintervall von ca. 1 min gemittelt werden konnten.

Mit der AMA wurden die Konzentrationen von CO, NO, HC, CO₂ sowie O₂ und mit dem FTIR die Konzentrationen von CO, NO, CO₂ sowie H₂O gemessen. Mit dem MS wurde CO₂, H₂O, O₂ und HC gemessen. Dabei wurde die O₂-Konzentration aus dem Verhältnis zum CO₂-Signal und der Querkalibrierung von CO₂ mit dem FTIR berechnet. Die HC-Konzentration wurde aus der Summe der Signalanteile der m/z-Verhältnisse 57, 78, 91, 105 und 120 berechnet, wobei eine Kalibrierung mittels eines definierten Benzol-Toluol-Luftgemisches durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.8 darstellt. Für die Komponenten CO, NO und CO₂ ist jeweils eine gute Übereinstimmung zwischen AMA und FTIR zu erkennen. Die HC-Messung des IRMA führt zu niedrigeren Werten, insbesondere bei $\lambda \geq 1$. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Messprinzipien von AMA und IRMA sowie deren Kalibrierung (siehe Kapitel 2.2.1). Der FID der AMA wird mit Methan kalibriert, und es werden im Prinzip alle HC-Moleküle in einer Flamme gecrackt und ionisiert. Das IRMA-MS wurde mit Benzol und Toluol kalibriert, und die durch Elektronenstoß ionisierten HC-Moleküle werden ab einer Masse von 57 amu erfasst. Dadurch werden von der AMA die kurzkettigen HC-Moleküle im Gegensatz zum MS höher bewertet. Dies erklärt, warum bei $\lambda < 1$ die relative Abweichung zwischen AMA und IRMA weniger als 5 % beträgt, da hier der größte Teil der HC-Emissionen aus unverbranntem Kraftstoff, also eher länger-kettigen HC-Molekülen bestehen. Ab $\lambda \geq 1$ überwiegen Verbrennungsrückstände, also kurzkettige HC-Moleküle, was zu einer relativen Abweichung von bis zu 50 % zwischen AMA und IRMA führt.

Der Vergleich der von AMA und MS gemessenen O₂-Konzentrationen zeigt nur geringe Abweichungen für $\lambda \leq 1,1$. Die Abweichungen bei hohen O₂-Konzentrationen

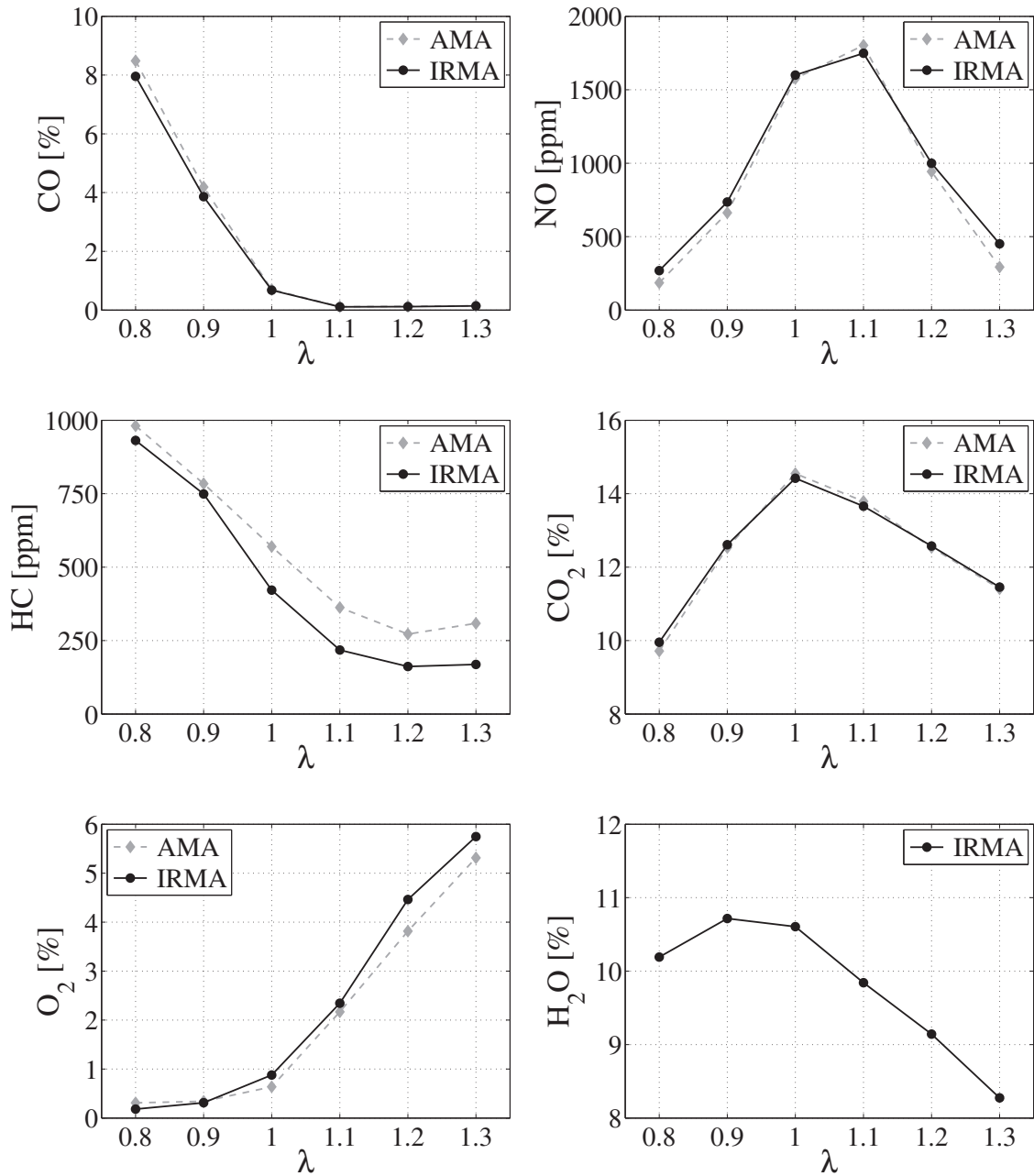


Abbildung 4.8: Vergleich der gemessenen Schadstoffkonzentrationen von AMA und IRMA über einen λ -Haken

sind wahrscheinlich durch die Kalibrierung der AMA für niedrigere Konzentrationen zu erklären. Für die H₂O-Konzentrationen liegen keine Vergleichswerte vor, die Werte liegen aber mit Konzentrationen zwischen 8 % und 11 % in dem zu erwartenden Bereich.

Hauptkomponenten im Diesellabgas bei dynamischem Fahrverhalten

Im Gegensatz zum Ottomotor ist O₂ beim Dieselmotor aufgrund des mageren Betriebs ein wichtiger Abgasbestandteil. Der LKW-Dieselmotor durchlief während der Messung der Hauptkomponenten den ETC-Zyklus, der zur Typenzulassung von LKW und Bussen mit Dieselmotor gesetzlich vorgeschrieben ist [82]. In Abbildung 4.9 sind die ersten 10 Minuten des Zyklus dargestellt, die erste von drei unterschiedlichen Phasen, in der die Fahrt im Stadtverkehr simuliert wird.

Aufgrund dieses sehr dynamischen Fahrprogramms treten bei der Messung sehr schnelle und sehr hohe Konzentrationsänderungen im Abgas auf, die mit den beiden Analysatoren gut abgebildet werden können. Die gemessenen Konzentrationen der Stoffe CO₂, H₂O, CO, NO_x und O₂ zeigen den zu erwartenden Verlauf. Die HC-Konzentration an der Probenahmestelle nach dem im Abgassystem verbauten SCR-Katalysator ist, wie ebenfalls erwartet, sehr gering und weist somit auch nur eine schwache Korrelation mit dem Prüflauf auf.

Eine gesonderte Kalibrierung des MS erfolgte für diese Messung nicht. Die Konzentrationen von CO₂, H₂O, CO und NO_x wurden mittels der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Methoden durch das FTIR gemessen. Bei der Messung von O₂ mit dem MS erfolgte die Konzentrationsangabe durch das Verhältnis zu CO₂ und eine entsprechende Querkalibrierung mit dem FTIR. Die HC-Konzentration wurde als Summe von 5 m/z-Verhältnissen erfasst und durch eine Querkalibrierung mit der vom FTIR gemessenen Toluol-Konzentration berechnet.

Die Ergebnisse dieser Messung zeigen, dass mit der Kombination von FTIR und MS die Hauptbestandteile der Abgase von Verbrennungsmotoren zuverlässig gemessen werden können. Darüber hinaus wird die besondere Dynamik der Messtechnik veranschaulicht, da große und sehr schnelle Konzentrationsänderungen gut erfasst werden können. Dies wird besonders an dem gemessenen Konzentrationsverlauf von

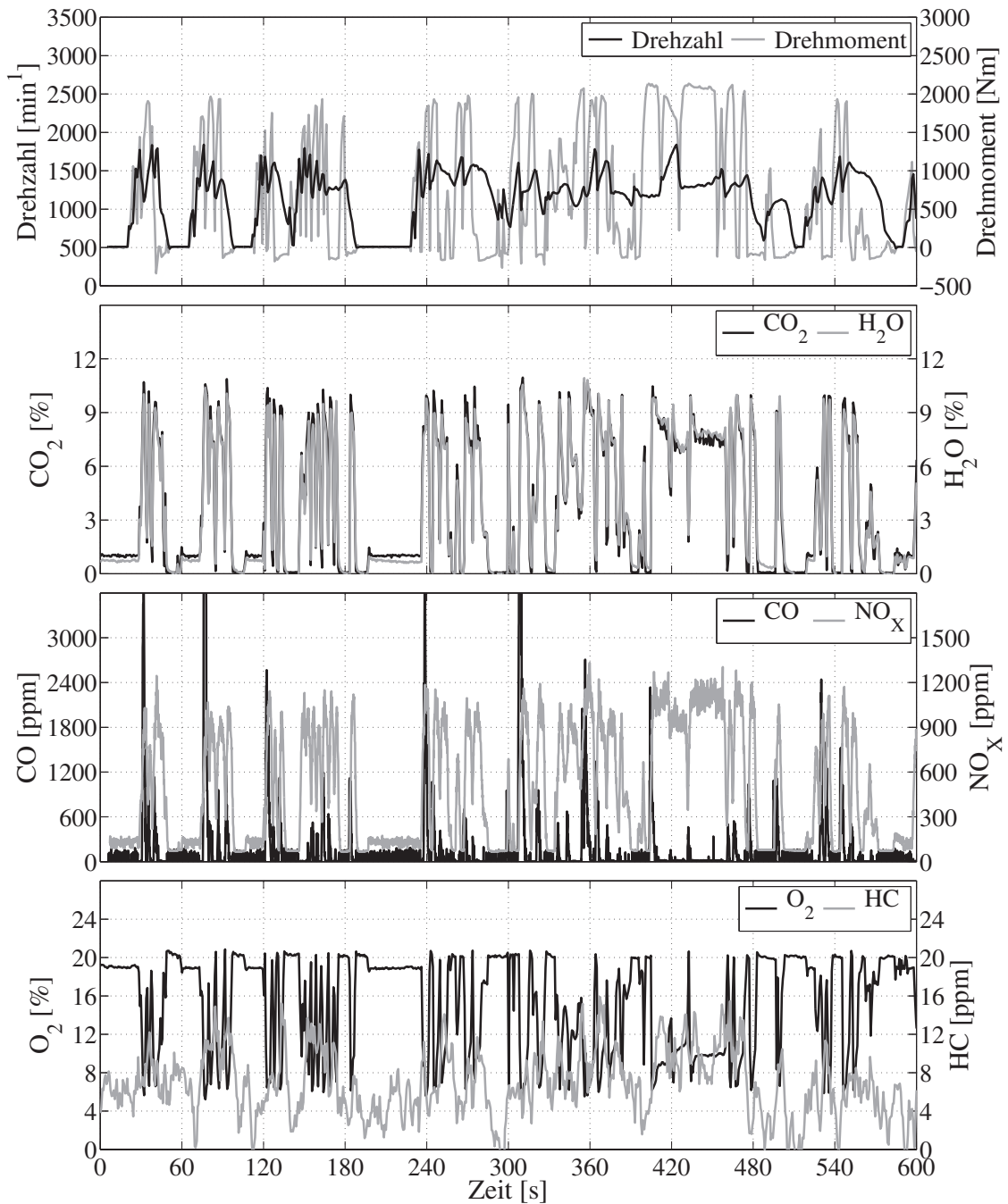


Abbildung 4.9: Konzentrationsverläufe sechs wichtiger Abgaskomponenten über dem Stadtabschnitt des ETC-Fahrzyklus

O₂ deutlich. Während die in Abgasmessanlagen zur O₂-Messung verwendeten paramagnetischen Detektoren aufgrund des Messprinzips typischerweise eine deutlich geringere zeitliche Auflösung haben, können mit direkt im Abgassystem verbauten λ -Sonden die großen Konzentrationsschwankungen von O₂ bei Dieselmotoren nicht abgebildet werden.

4.2.2 Messung von Kohlenwasserstoffen

Sowohl das FTIR als auch das MS des IRMA Messsystems sind grundsätzlich in der Lage, einzelne spezifische Kohlenwasserstoffe zu erfassen. Mit dem MS können zudem unterschiedliche Summenparameter berechnet werden. Die Konzentrationen der beiden spezifischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol wurden vor und nach einem KAT an dem 1-Zylinder Forschungsmotor untersucht. An dem PKW-Ottomotor wurden während dynamischer Betriebspunktwechsel unterschiedliche Summenparameter und unterschiedliche Kalibrierungen dieser im Vergleich mit der etablierten HC-Messung durch eine Abgasmessanlage betrachtet.

Messung spezifischer HC in statischen Betriebspunkten

Über einen λ -Haken wurde am 1-Zylinder Forschungsmotor die HC-Konvertierung im 3-Wege-Katalysator anhand der Benzol- und Toluolkonzentrationen mit einer abwechselnden Probenahme vor und nach dem KAT untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Konzentrationsverläufe beider Komponenten weisen sowohl vor als auch nach dem KAT den erwarteten Verlauf auf, der auch bei den niedrigen Konzentrationen < 1 ppm nach dem KAT für $\lambda \geq 1$ aufgelöst werden kann.

Messung unterschiedlicher HC-Summenparameter

In Abbildung 4.11 sind Ergebnisse einer HC-Messung an dem PKW-Ottomotor während eines Fahrprogramms mit Schubbetriebsabschnitten dargestellt. Die Drehzahl und das Drehmoment des Motors sind in Abbildung 4.11 oben gezeigt, wobei ein negatives Drehmoment den Schubbetrieb markiert. Für die HC-Messungen des IRMA wurden 10 unterschiedliche m/z-Verhältnisse ≥ 57 aufsummiert, wobei eine Kalibrierung des MS durch eine vorherige Vergleichsmessung mit einer AMA in unterschiedlichen statischen Betriebspunkten durchgeführt wurde.

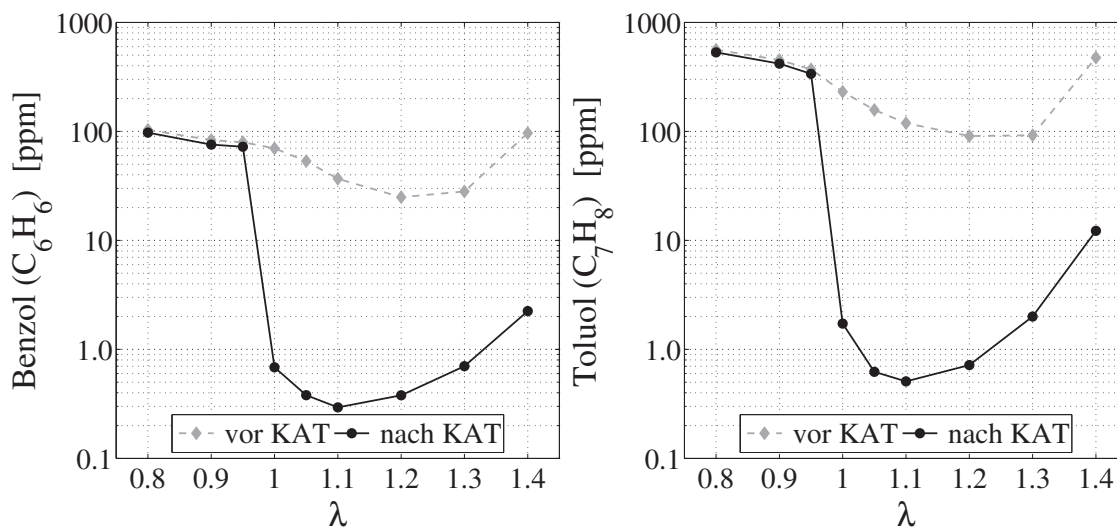


Abbildung 4.10: Vergleich der Benzol- und Toluolkonzentrationen über einem λ -Haken vor und nach KAT

Ein Vergleich der HC-Konzentrationen des IRMA und der Abgasmessanlage sind in Abbildung 4.11 mitte dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in Betriebspunkten mit niedrigen Drehzahlen $< 3000 \text{ min}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung der Signale herrscht, während in Betriebspunkten mit höherer Drehzahl vom IRMA leicht niedrigere Werte gemessen werden. Ursache dieser Abweichung ist der oben in Kapitel 4.2.1 bereits beschriebene Unterschied der Messprinzipien von FID und MS. In Abbildung 4.11 unten sind die mit dem IRMA gemessene Konzentrationen der Summe längererkettiger HC-Anteile mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen, also einem m/z -Verhältnis ≥ 100 , sowie von Toluol dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Toluol ca. 10 % und die längererkettigen HC-Komponente ca. 20 % zu den gesamten HC-Emissionen beitragen.

Die Ergebnisse der HC-Messungen zeigen, dass mit dem IRMA einzelne HC-Komponenten bzw. unterschiedliche Summenparameter gemessen werden können. Eine Querkalibrierung des MS mit dem FTIR führt für einzelne HC-Komponenten, wie z. B. Toluol, zu zuverlässigen Ergebnissen. Für eine quantitative Angabe der gesamten HC-Emissionen mit Hilfe von Summenparametern, die mit der auf einem FID basierenden etablierten Messtechnik vergleichbar ist, kann eine Kalibrierung des MS mit einem HC-Gemisch durchgeführt werden. Darüber hinaus existieren Verfahren, aus den mit dem FTIR gemessenen Konzentrationen spezifischer Kohlenwasserstoffe

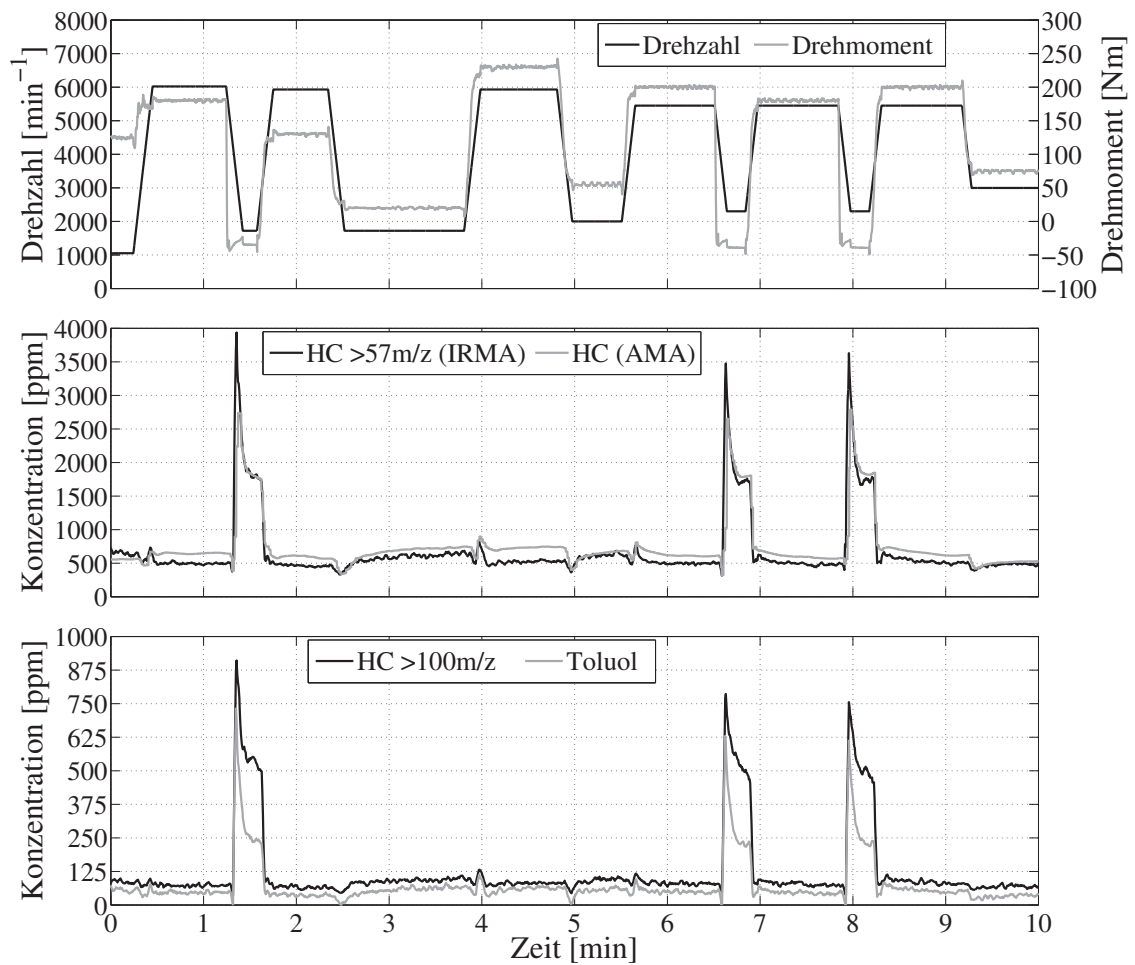


Abbildung 4.11: Verläufe unterschiedlicher HC-Signale

oben Drehzahl und Drehmoment des Ottomotors, **mitte** Vergleich der Summe von 10 m/z -Verhältnissen größer $m/z = 57$ und dem AMA HC-Signal, **unten** Verlauf der Summe von 4 m/z -Verhältnissen größer $m/z = 100$ und der Toluol-Konzentration

die Emissionen der gesamten HC zu berechnen. Eine variierende Zusammensetzung der HC-Emissionen aus kurz- und langkettigen Kohlenwasserstoffen kann zu Unterschieden der Ergebnisse zwischen AMA und IRMA führen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, diese mittels der Messung spezifischer, insbesondere kurzketziger, HC mit dem FTIR aufzulösen [35].

Dynamische Messungen von Toluol

Mit sog. Schub-Zug-Experimenten an dem PKW-Ottomotor wurden gezielt hohe und dynamische HC-Emissionen provoziert. Dabei wird aus einem Betriebspunkt mit hoher Drehzahl und hoher Last kurzzeitig in den Schubbetrieb geschaltet, bei dem durch Abschalten der Kraftstoffeinspritzung und der Zündung die Verbrennung aussetzt und der Motor durch den als elektrische Bremse angeschlossenen Asynchronmotor weiter angetrieben wird. Aufgrund der im Einlasstrakt verbleibenden Kraftstoffreste, die den Brennraum unverbrannt passieren, kommt es zu sehr schnellen Konzentrationsanstiegen der Kohlenwasserstoffe im Abgas.

In Abbildung 4.12 unten sind die Konzentrationsverläufe von Toluol, gemessen mit dem MS und dem FTIR, dargestellt. Bei der Messung wurde ein Probenstrom von ca. 40 l/min durch die Gaszelle des FTIR geleitet. Auch wenn das FTIR des IRMA Messsystems aufgrund der speziell entwickelten Gaszelle für diesen Messgerätetyp eine hohe zeitliche Auflösung gewährleistet, können hoch transiente Konzentrationsänderungen mit dem MS noch besser aufgelöst werden. Erkennbar ist dies an den nahezu doppelt so hohen maximalen Konzentrationswerten, die das MS direkt nach Umschalten in den Schubbetrieb liefert.

Eine detaillierte Auflösung von fünf Umschaltvorgängen zeigt Abbildung 4.13 anhand von kurzen zeitlichen Ausschnitten des Toluol-Konzentrationsverlaufs des MS aus Abbildung 4.12. Das MS wurde bei diesem Experiment mit einer Messfrequenz von 12 Hz betrieben. Es ist zu erkennen, dass der Signalanstieg jeweils mit ca. 3 Datenpunkten abgebildet wird. Das entspricht einer Signalanstiegszeit von 250 ms.

4.2.3 Messung von NO_x und NH₃ am SCR-Katalysator

Bei der Erforschung und Entwicklung innermotorischer Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung und von Verfahren der Abgasnachbehandlung ist immer öfter die

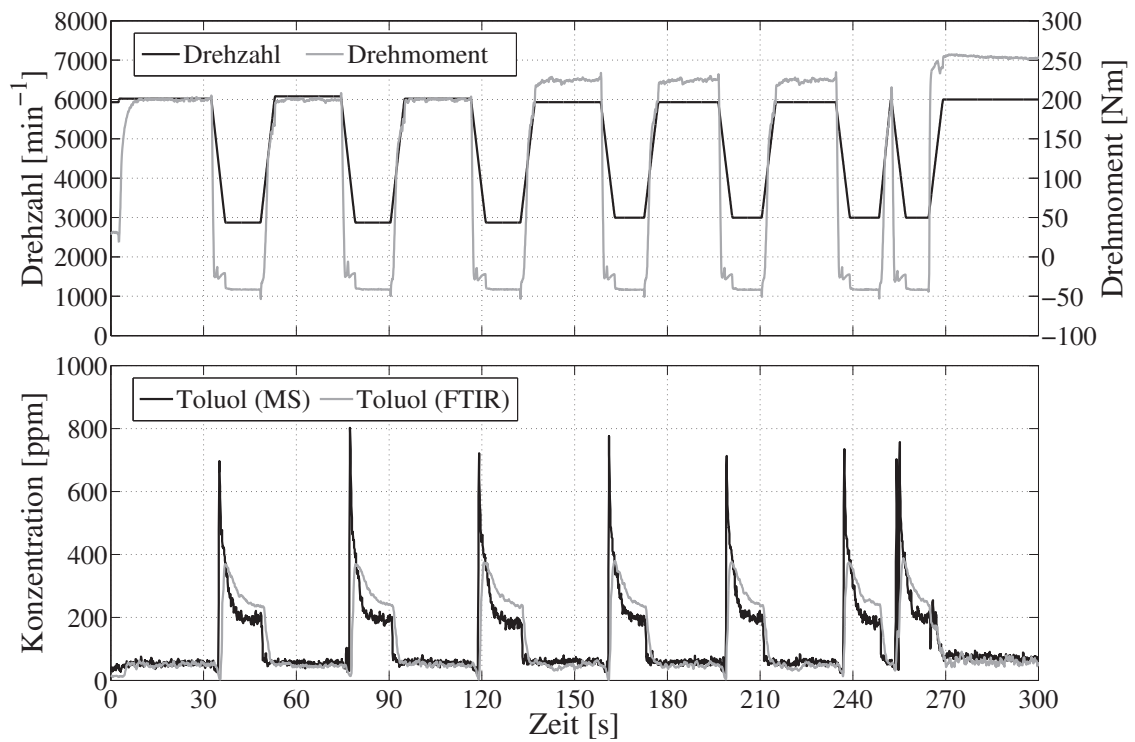


Abbildung 4.12: Verlauf der Toluol-Konzentration über ein Schub-Zug-Experiment **oben** Drehzahl und Drehmoment des Ottomotors, **unten** Vergleich der Toluol-Konzentrationen von MS und FTIR

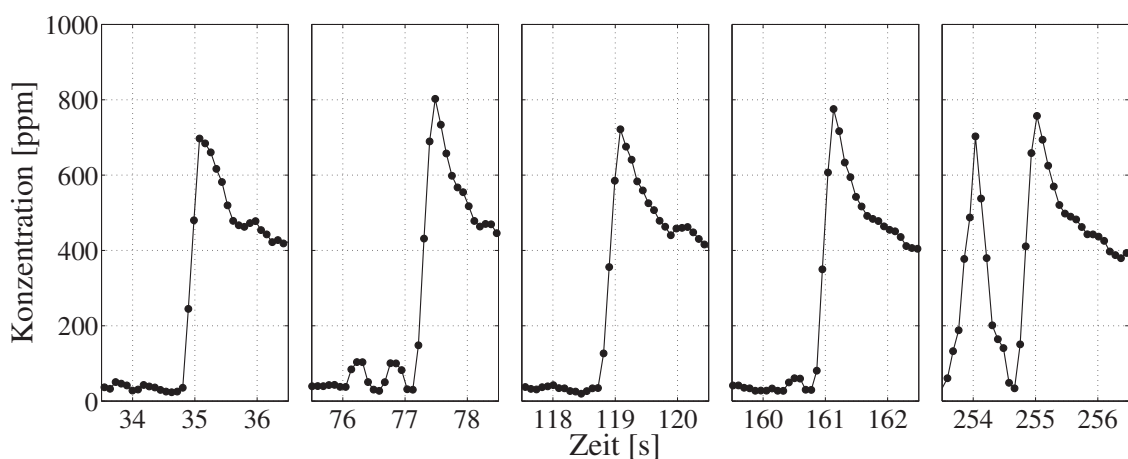
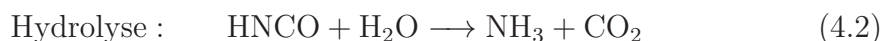


Abbildung 4.13: Zeitliche Ausschnitte der vom MS gemessenen Toluol-Konzentration aus Abbildung 4.12

Betrachtung nicht limitierter Schadstoffe von entscheidender Bedeutung. Diese können im Allgemeinen von der konventionellen Abgasmessstechnik nicht erfasst werden. Der Einsatz spezialisierter Einzelkomponenten-Messsysteme hat teilweise den Nachteil, dass das Zusammenwirken unterschiedlicher Abgaskomponenten nicht abgebildet werden kann. Um die Vorteile des entwickelten hybriden Messsystems für aktuelle, komplexe Fragestellungen aufzuzeigen, wurde das Zusammenwirken von Stickoxiden und Ammoniak an dem am LKW-Dieselmotor verbauten SCR-Katalysator untersucht.

Ein SCR-Katalysator dient der Reduktion von Stickoxiden im Abgas. Dazu wird vor dem KAT eine Harnstofflösung in das Abgas eingespritzt, die über die in den Formeln 4.1 und 4.2 dargestellten Schritte Thermolyse und Hydrolyse zu NH_3 konvertiert [84]. Dieses dient der Reduktion der Stickoxide an den aktiven Oberflächen des KAT.



Eine Messung der NH_3 -Konzentrationen ist dabei aus unterschiedlichen Gründen von Interesse. Durch eine optimale Auslegung der vom Betriebszustand des Motors abhängigen Einspritzmenge der Harnstofflösung muss einerseits eine maximale Reduzierung der Stickoxide erreicht werden. Andererseits wird eine möglichst effiziente Nutzung der Harnstofflösung und eine minimale Emission von NH_3 angestrebt.

An dem LKW-Dieselmotor wurden die Konzentrationen von NH_3 , NO und NO_2 bzw. NO_x an der Probenahmestelle nach dem SCR-Katalysator erfasst. Der Motor wurde dabei wieder im ETC-Zyklus betrieben. Die Ergebnisse dieser Messung sind für die ersten 20 Minuten des Fahrprogramms, dem Stadt- und dem Überlandabschnitt, in Abbildung 4.14 dargestellt.

An dem dargestellten Verlauf der Einspritzmenge der Harnstofflösung ist zu erkennen, dass diese einer sehr dynamischen Steuerung bedarf. Die überlagerte Darstellung der NO - und NH_3 -Konzentrationen verdeutlicht das Zusammenspiel dieser

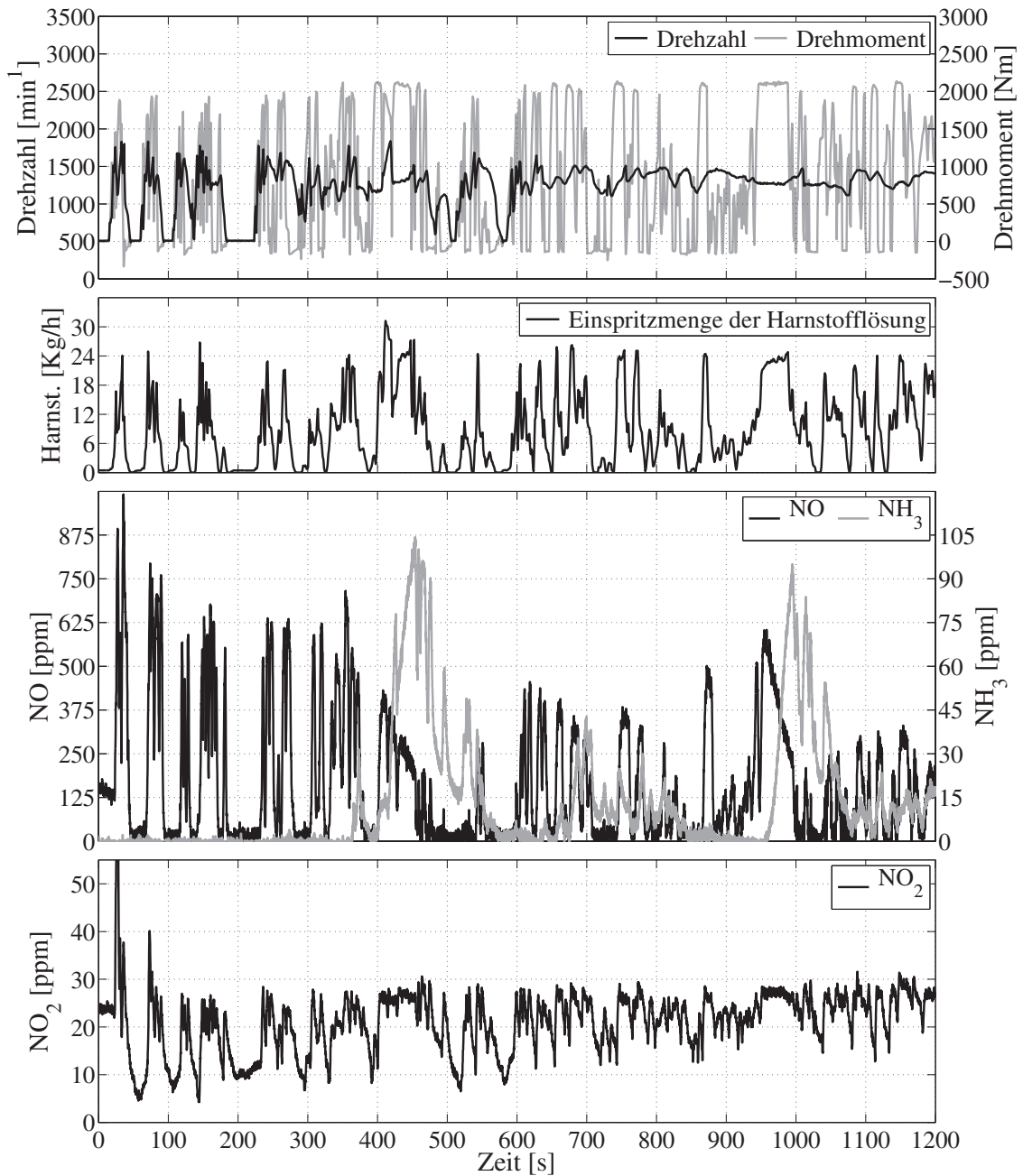


Abbildung 4.14: Konzentrationsverläufe von Stickoxiden und Ammoniak über den Stadt- und Überlandabschnitten des ETC-Fahrzyklus

beiden Komponenten im SCR-Katalysator. Des Weiteren ist der Verlauf der NO_2 -Konzentration gezeigt, das mit dem FTIR von NO differenziert werden kann. Die drei Konzentrationsverläufe wurden mit dem FTIR erfasst.

Bei kurzzeitigem Vollastbetrieb zu den Zeitpunkten bei 450 s und 950 s wird eine größere Menge Harnstofflösung eingespritzt, wodurch ein Teil des gebildeten NH_3 im Katalysator nicht mehr reagiert und so zu einem Anstieg der NH_3 -Konzentration im Abgas führt. Anhand dieser zeitlich aufgelösten Messung kann bewertet werden, ob in diesen Betriebspunkten durch die Geometrie des Katalysators und die vorausberechnete Einspritzmenge der Harnstofflösung der geforderten Kompromiss zwischen Stickoxidreduktion und NH_3 -Emission erzielt wird.

Mit dem MS kann bei $m/z = 30$ die Summe der beiden Stickoxide erfasst werden, wobei eine Kalibrierung des Signals mittels der Konzentrationen von NO und NO_2 des FTIR erfolgt. Das MS ermöglicht bei den an diesem Motor gemessenen NO_x -Konzentrationen eine höhere Messfrequenz als das FTIR. In Abbildung 4.15 sind über die ersten 200 Sekunden des ETC-Zyklus zwei unterschiedliche NO_x -Messung mit dem MS dargestellt. Bei einem ersten Durchlauf wurde die Harnstoffeinspritzung vollständig ausgeschaltet, und bei einem zweiten Durchlauf wieder eingeschaltet. Ein Vergleich der beiden Konzentrationsverläufe zeigt, zu welchen Zeitpunkten Stickoxide wie gut durch die Harnstoffeinspritzung reduziert werden.

Es ist zu erkennen, dass mit eingeschalteter Harnstoffeinspritzung die NO_x -Konzentrationen nicht nur niedriger sind, sondern auch leicht verzögert werden. Bei steigenden NO_x -Konzentrationen können diese für einen kurzen Moment von ca. 1 s nahezu vollständig umgesetzt werden. Anschließend gleichen sich die Konzentrationsverläufe, wobei durch die Harnstoffeinspritzung eine Reduktion der Konzentration um ca. 40 % erreicht wird.

4.2.4 Messung von Wasserstoff im Ottoabgas

Das sehr breite Spektrum messbarer Abgaskomponenten des IRMA Messsystems ermöglicht auch den Einsatz für spezielle Fragestellungen der Abgasmesstechnik. Durch die Kombination der beiden Analyser Typen können auch Stoffe im Abgas nachgewiesen werden, für die typischerweise spezielle Einzelkomponenten-Messsysteme

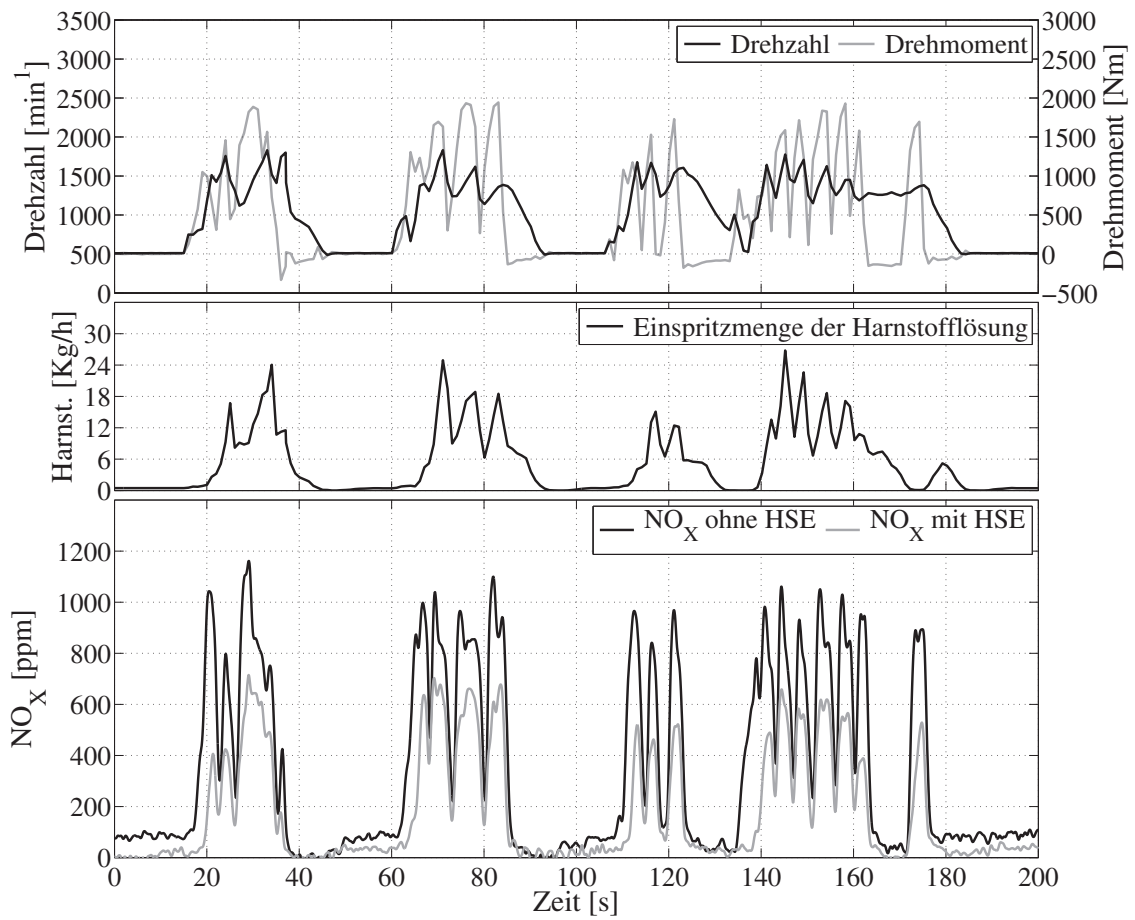
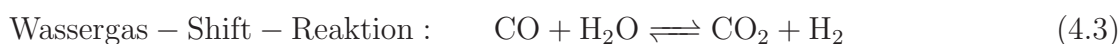


Abbildung 4.15: Vergleich der NO_x-Emissionen mit und ohne Harnstoffeinspritzung (HSE) am SCR-Katalysator

eingesetzt werden müssen. Ein Beispiel hierfür ist die Messung von H_2 , das als mononukleares Molekül mit dem MS nachgewiesen werden kann.

Im Abgas nimmt H_2 aufgrund seiner hohen Reaktivität an unterschiedlichen Reaktionen teil. Es kann bei λ -geregelten Ottomotoren die geheizten Sauerstoffsensoren im Abgas aufgrund des hohen Diffusionsvermögens derart stören, dass diese zu magere Werte anzeigen [44]. H_2 entsteht bei der motorischen Verbrennung oder bei der Abgaskatalyse durch zwei unterschiedliche Reaktionen, der Wassergas-Shift-Reaktion und der Dampfreformierung. Wie aus den zugehörigen Formeln 4.3 und 4.4 zu erkennen ist, ist jeweils CO ein Reaktionspartner.



H_2 mit einem Quadrupol-MS zu erfassen, ist aufgrund des sehr geringen Molekulargewichts nicht zwangsläufig möglich. Während viele Quadrupol-MS erst für Moleküle ab $m/z = 10$ einzusetzen sind, kann mit dem in dieser Arbeit verwendeten Massenfilter ab $m/z = 1$ gemessen werden. Entscheidend dabei sind jedoch auch die Einstellungen der Ionenquelle, die wie oben beschrieben modifiziert wurde.

Um das Potential des MS für die H_2 -Messung zu evaluieren, wurden mit dem IRMA Messsystem über einen Fahrzyklus des PKW-Ottomotors CO mit dem FTIR und H_2 mit dem MS bei $m/z = 2$ gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Das H_2 -Signal des MS ist nicht kalibriert worden und deshalb normiert dargestellt. Das Rohsignal, in Abbildung 4.16 unten in grau dargestellt, ist relativ stark verrauscht und deshalb zusätzlich mit einem Gauss-Filter gefiltert in schwarz gezeigt.

Ein Vergleich mit dem Konzentrationsverlauf von CO zeigt, dass das H_2 -Signal qualitativ einen nach den Formeln 4.3 und 4.4 zu erwartenden Verlauf hat. Je höher die CO-Konzentration ist, desto mehr H_2 wird gebildet. Dieses Experiment zeigt die grundsätzliche Möglichkeit einer H_2 -Messung im Abgas mit dem IRMA Messsystem auf. Für eine genauere Bewertung muss noch eine quantitative Betrachtung der

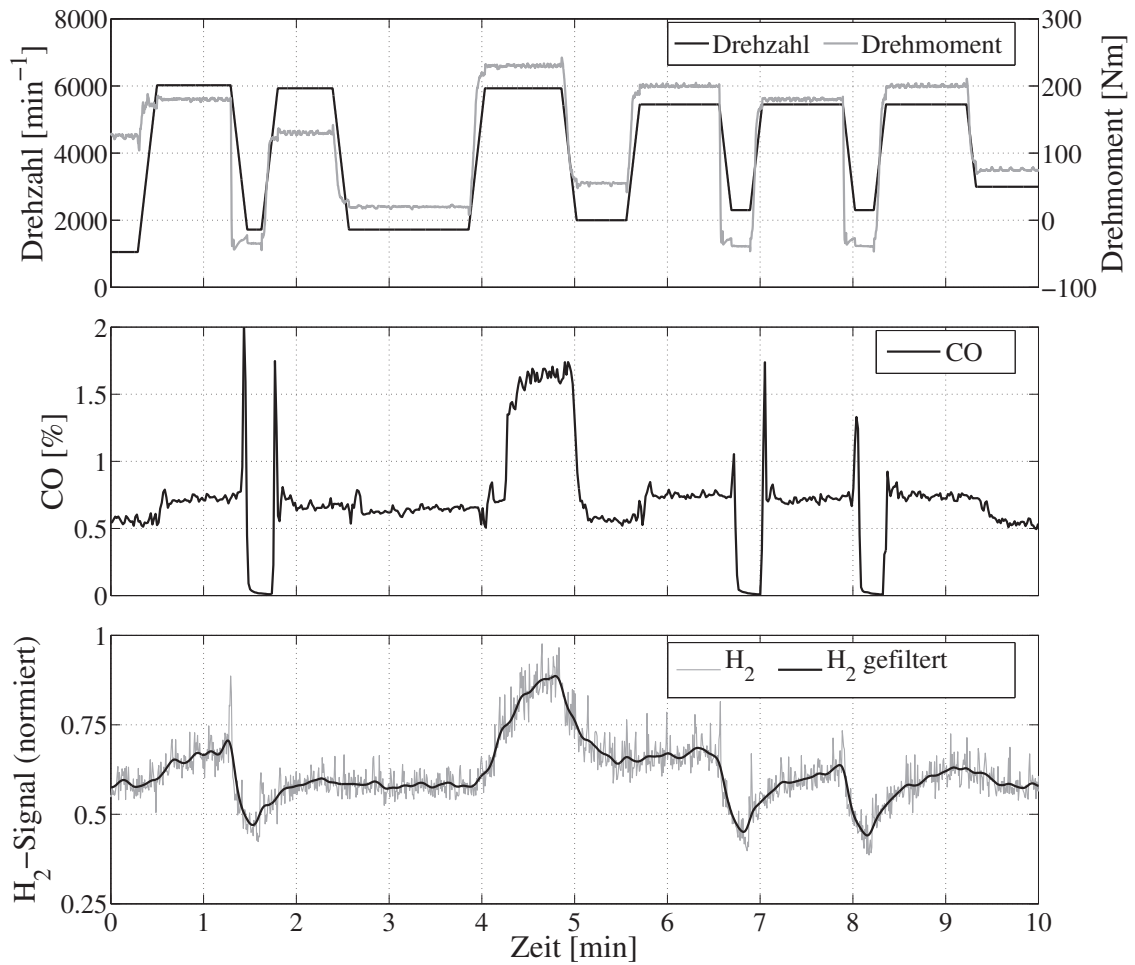


Abbildung 4.16: Ergebnisse einer H₂-Messung am Ottomotor
oben Drehzahl und Drehmoment des Ottomotors, **mitte** CO-Konzentration, gemessen vom FTIR, **unten** normiertes H₂-Signal des MS, Rohsignal in grau, mit einem Gauss-Filter gefiltertes Signal in schwarz

Nachweisgrenze erfolgen. Dabei ist zu erwarten, dass mit einer gesonderten Parametrierung der Ionenquelle für die H₂-Messung anhand von weiteren Abgasmessungen der Messbereich für typische H₂-Konzentrationen von bis zu 1 % [44] ausreichend ist.

4.2.5 Helium als Tracer zur Bestimmung des Abgasmassenstroms

Ein stetes Problem bei der modalen Abgasmessung ist es, dass mit den eingesetzten Analysatoren die Konzentrationen der Abgaskomponenten bestimmt werden und für eine Berechnung der Massenemissionen z. B. in g/km oder g/h die Kenntnis des Abgasmassenstroms nötig ist. Diesen direkt durch entsprechende Sensoren im Abgassystem zeitlich aufgelöst zu messen ist aufgrund der hohen Dynamik und der hohen Abgastemperaturen nicht trivial. Der Ansatz, den Abgasmassenstrom aus der dem Motor je Zeiteinheit zugeführten Luft- und Kraftstoffmasse zu berechnen, ist deutlich einfacher umzusetzen, liefert aber unter Umständen nicht die nötige zeitliche Auflösung.

Mit einem Versuchsaufbau an dem 1-Zylinder Forschungsmotor wurde evaluiert, ob eine Bestimmung des Abgasmassenstroms durch die Zufuhr von Helium als Tracergas möglich ist. Das Prinzip dieses Experiments ist es, dass ein konstanter Helium-Volumenstrom der Ansaugluft des Motors zugeführt wird. Das Helium nimmt als Edelgas nicht an der Verbrennung teil und verlässt den Brennraum mit dem Abgas. Der konstante Helium-Volumenstrom wird durch die zugeführte Luft- und Kraftstoffmenge verdünnt, und somit ist die Helium-Konzentration im Abgas proportional zum Abgasmassenstrom. Durch die Messung der Helium-Konzentration mit dem IRMA Messsystem kann an der gleichen Probenahmestelle und mit der gleichen zeitlichen Auflösung der Konzentrationsmessung weiterer Abgaskomponenten der Abgasmassenstrom berechnet werden.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Der Massenstrom der angesaugten Luft wurde mit einer Luftpumpe und der Volumenstrom des eingespritzten Kraftstoffs mit einem Flusssensor gemessen. Der Ansaugluft wird vor der Drosselklappe ein konstanter Volumenstrom von 2 l/min Helium beigemischt. Die Probenahme des IRMA Messsystems findet im Rohabgas vor dem KAT statt, und die He-

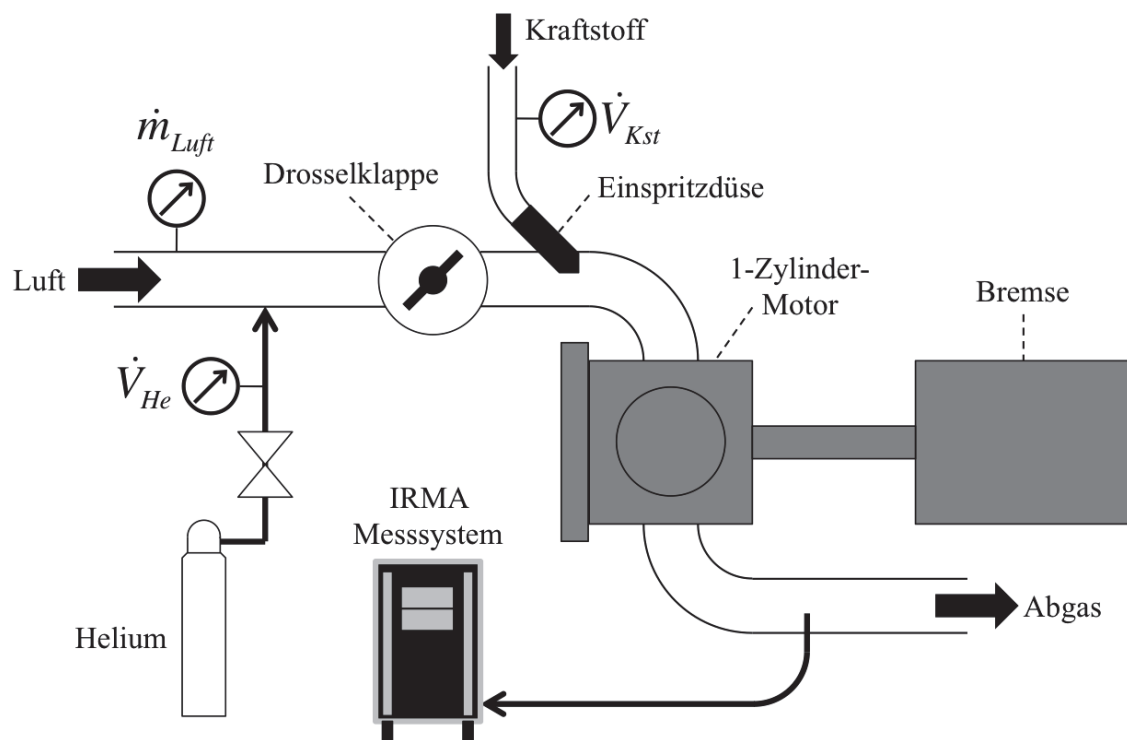


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Abgasmassenstroms mittels Helium als Tracer

liumkonzentration wird mit dem zuvor dafür kalibrierten MS gemessen. Auch wenn durch eine Zufuhr des Heliums direkt in das Abgas vor der Probenahme in gleicher Weise die Berechnung des Abgasmassentroms ermöglicht, ist es dabei aufgrund der stark schwankenden Temperaturen und Drücke im Abgassystem sehr aufwändig, einen konstanten Heliumvolumenstrom zu gewährleisten. Die Heliumkonzentration wird wie folgt berechnet:

$$c_{He} = \frac{\dot{m}_{He}}{\dot{m}_{Abgas}} = \frac{\dot{m}_{He}}{\dot{m}_{He} + \dot{m}_{Luft} + \dot{m}_{Kst}} \quad (4.5)$$

mit : $\dot{m}_{He} = \dot{V}_{He} \cdot 1,7854 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Kg}}{\text{l}}$ und $\dot{m}_{Kst} = \dot{V}_{Kst} \cdot 0,74 \frac{\text{Kg}}{\text{l}}$

c_{He}	:	Heliumkonzentration
\dot{m}_{He}	:	Heliummassenstrom in $\left[\frac{\text{Kg}}{\text{h}} \right]$
\dot{m}_{Abgas}	:	Abgasmassenstrom in $\left[\frac{\text{Kg}}{\text{h}} \right]$
\dot{m}_{Luft}	:	Luftmassenstrom in $\left[\frac{\text{Kg}}{\text{h}} \right]$
\dot{m}_{Kst}	:	Kraftstoffmassenstrom in $\left[\frac{\text{Kg}}{\text{h}} \right]$
\dot{V}_{He}	:	Heliumvolumenstrom in $\left[\frac{\text{l}}{\text{h}} \right]$
\dot{V}_{Kst}	:	Kraftstoffvolumenstrom in $\left[\frac{\text{l}}{\text{h}} \right]$

Der Abgasmassenstrom ergibt sich somit zu:

$$\dot{m}_{Abgas} = \frac{\dot{m}_{He}}{c_{He}} = \frac{\dot{V}_{He} \cdot \rho_{He}}{c_{He}} \quad (4.6)$$

Bei der Versuchsdurchführung wurden vier unterschiedliche statische Betriebspunkte eingestellt, bei denen jeweils ein anderer Abgasmassenstrom herrschte. In Abbildung 4.18 oben sind die Massenströme der Ansaugluft, des Kraftstoffs und des

Heliums über den vier Betriebspunkten dargestellt. Die aus diesen Werten mit Formel 4.5 berechnete theoretische Heliumkonzentration ist in Abbildung 4.18 unten links in schwarz dargestellt. Ein Vergleich mit der in grau dargestellten gemessenen Heliumkonzentration zeigt, dass die Messung mit einer mittleren relativen Abweichung von ca. 11 % zu höheren Konzentrationen führt. Die als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung der gemessenen Konzentration spiegelt in erster Linie die tatsächlichen Schwankungen des Abgasmassenstroms in den Betriebspunkten wieder. In Abbildung 4.18 unten rechts ist die durch die Summe der drei Massenströme in schwarz dem aus der gemessenen Heliumkonzentration berechnete Abgasmassenstrom gegenübergestellt. Entsprechend Formel 4.6 führt die höhere gemessene Heliumkonzentration zu niedrigeren Abgasmassenströmen.

Es gibt mehrere Gründe für die Abweichungen zwischen den errechneten und den gemessenen Werten. Da die Abweichungen in allen vier Betriebspunkten das gleiche Vorzeichen und nahezu den gleichen Betrag aufweisen, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen systematischen Fehler handelt. Dieser könnte einerseits aus der Heliumzufuhr oder aus den Kalibrierungen der Sensoren und des IRMA resultieren. Bei den Messungen wurde die Helium-Hintergrundkonzentration in der Luft nicht betrachtet, die mit ca. 5 ppm bei diesen Messungen zu vernachlässigen ist. Grundsätzlich zeigt dieses Experiment jedoch, dass die Messung der Heliumkonzentration im Abgas mit dem IRMA und dadurch eine einfache und zeitlich aufgelöste Bestimmung des Abgasmassenstroms möglich ist.

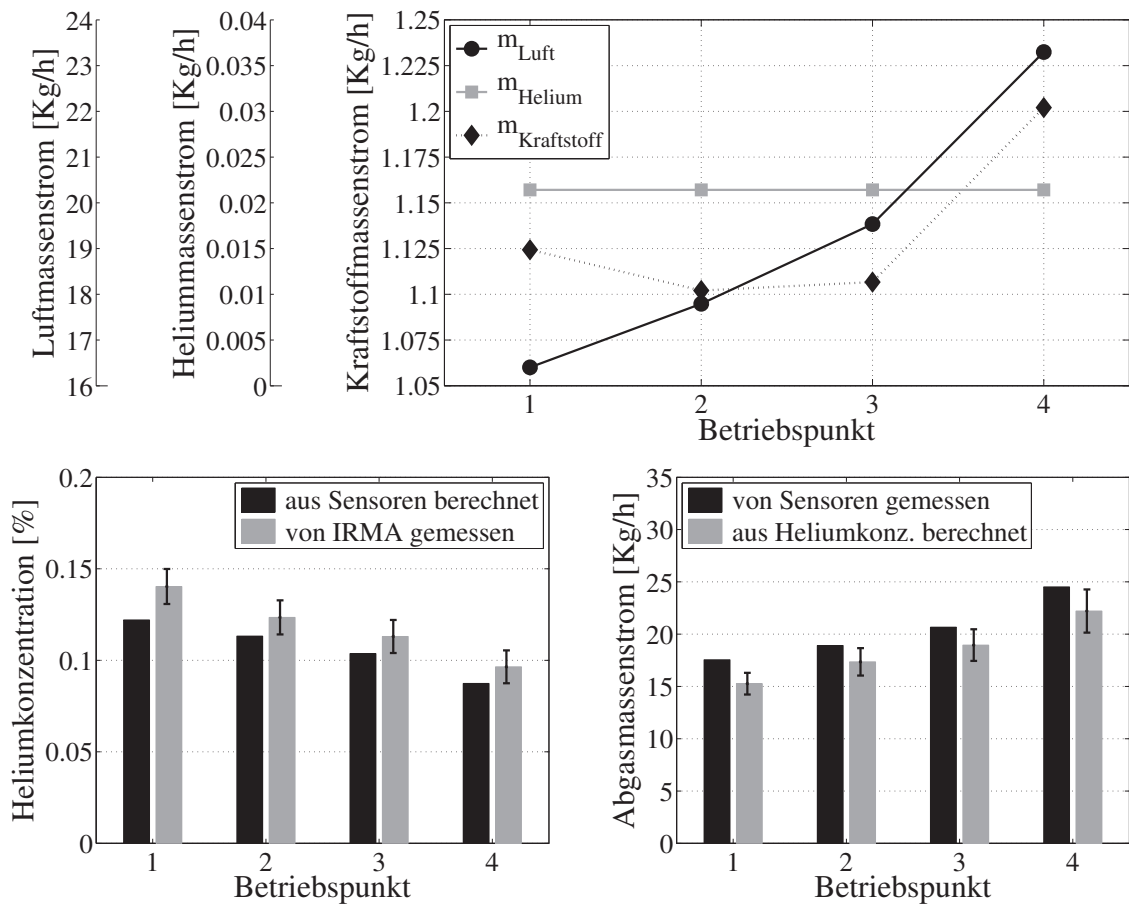


Abbildung 4.18: Ergebnisse der Messung des Abgasmassenstroms mittels Helium als Tracer

oben gemessene Massenströme von Luft, Helium und Kraftstoff bei vier unterschiedlichen Betriebspunkten, **unten links** Vergleich der aus den gemessenen Massenströmen berechneten und der mit dem MS gemessenen He-Konzentrationen, **unten rechts** Vergleich des Abgasmassenstroms als Summe der gemessenen Massenströme und berechnet aus der gemessenen He-Konzentration

Kapitel 5

Schlussbetrachtung und Ausblick

Die stetige Absenkung der gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte sowie die stetig wachsende Komplexität moderner Verbrennungsmotoren und Abgasnachbehandlungssysteme führen bei der Entwicklung und Optimierung dieser zu immer neuen Anforderungen an die Abgasmesstechnik. Dabei treten sowohl der Nachweis und das Zusammenwirken einer Vielzahl unterschiedlicher Abgaskomponenten wie auch das Verhalten bei hoch transienten Vorgängen stärker in den Vordergrund.

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie und die Massenspektrometrie stellen als Mehrkomponenten-Messsysteme seit vielen Jahren eine Alternative zu den konventionellen Abgasmessanlagen da. Diverse Entwicklungen im Bereich der Materialforschung und der Fertigungstechnik sowie die stark wachsenden Speicher- und Rechenkapazitäten moderner Computersysteme ermöglichen die fortdauernde Weiterentwicklung dieser beiden Messsysteme im Hinblick auf Nachweisstärke, Messfrequenz und Stabilität. Dadurch wachsen die Anwendungsmöglichkeiten von FTIR und MS für zukünftige Fragestellungen der Abgasmessung an Verbrennungsmotoren.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten gerätetechnischen Elementen und Methoden wurde die Grundlage zur Integration von FTIR und MS in ein hybrides Messsystem gelegt. Durch den Einsatz eines entsprechenden Prototypen an unterschiedlichen Verbrennungsmotoren konnte gezeigt werden, welches Potential diese enge Kombination beider Analysatoren aufgrund der messbaren Abgaskomponenten, der Messfrequenz, des Kaibrieraufwands und der Systemstabilität hat.

Es ist ein Massenspektrometer entstanden, das speziell für direkte Messungen von Abgasen entwickelt wurde. Ein Aufbau mit einem Quadrupol-Massenfilter und einer EI-Ionenquelle gewährleistet die nötige Robustheit für die rauen Einsatzbedingungen an Rollen- und Motorenprüfständen. Eine große Bedeutung im Routinebetrieb hat die leichte Wartung und Reinigung des MS, die durch die Konstruktion der analytischen Komponenten und deren Anordnung in einem leicht zugänglichen Rezipienten ermöglicht werden.

Prinzipiell können alle Gasmoleküle mit der gewählten Elektronenstoß-Ionisation ionisiert werden. Mit dem Quadrupol-Massenfilter können viele wichtige Abgaskomponenten in einem Massenbereich von 1 bis 300 amu zuverlässig selektiert und anschließend mit zwei unterschiedlichen Detektoren detektiert werden. So wird das sehr breite Spektrum messbarer Komponenten und die besondere Dynamik des MS realisiert.

Neben einzelnen Verbrennungsprodukten bzw. Schadstoffen wie CO_2 , H_2O oder NO_x werden auch Bestandteile der Luft wie N_2 , O_2 oder Ar direkt gemessen. HC können durch einzelne Komponenten wie z.B. Benzol und Toluol oder durch unterschiedliche Summenparameter abgebildet und so Kenntnisse über die Entstehungsprozesse der HC-Emissionen gewonnen werden. Zusätzliche Einsatzmöglichkeiten ergeben sich, da mit dem MS auch die leichtesten Moleküle H_2 und He gemessen werden können.

Die im Vergleich zu vielen anderen Messtechniken sehr hohe Dynamik zeichnet das MS besonders aus. Aufgrund der sehr geringen Probenmenge können Konzentrationsverläufe mit bis zu 20 Hz aufgelöst werden. Dazu kommt, dass durch die beiden Detektoren und deren variable Verstärkung ein sehr breiter Konzentrationsbereich von 6 Größenordnungen bei einer Nachweisgrenze von ca. 1 ppm gleichzeitig erfasst werden kann.

Die enge Kombination von FTIR und MS wurde bei der Entwicklung der einzelnen Analysatoren konsequent berücksichtigt. Eine kombinierte Probenahme überführt das Abgas aus unterschiedlichen möglichen Probenahmestellen im Abgasstrang parallel in die Gaszelle des FTIR und in das Hochvakuum des MS. Dabei wird

den unterschiedlichen Randbedingungen der Gaskonditionierung Rechnung getragen. Der Installations- und der Wartungsaufwand wie auch eine zeitliche Relation unterschiedlicher Messwertverläufe werden durch die gemeinsame Transferleitung zwischen Probenahmestelle und Messsystem deutlich vereinfacht.

Die beiden Analytoren, die Elemente der Probenahme sowie weitere elektronische Steuereinheiten sind für den Prototypen des IRMA Messsystems in einem kompakten Geräteträger integriert. Das hybride Messsystem wird durch mehrere speziell entwickelte Softwaremodule zur Steuerung dieser Einzelkomponenten komplettiert, die durch eine einheitliche TCP/IP basierte Kommunikationsstruktur zusammengeführt werden. Mittels dieser Softwaremodule werden das FTIR und das MS parametrisiert und deren Messdaten erfasst und vorverarbeitet.

Eine Einstellung des MS erfolgt durch die separate oder kombinierte Variation elektrischer Parameter der Ionenquelle und des Massenfilters, wobei der Wert einer speziell für eine Messaufgabe definierten Optimierungsfunktion maximiert wird. Diese berechnet sich aus der Ähnlichkeit gemessener Spektren zu hinterlegten Referenzspektren und der Signalintensität bei definierten m/z -Verhältnissen. Eine wiederholte Überprüfung dieser Einstellparameter liefert die nötigen Informationen, um Anpassungs- oder Wartungsbedarf zu identifizieren. Eine besondere Bedeutung als Referenzgas hat diesem Zusammenhang das Edelgas Argon, da es mit ca. 1 % konstant in der Luft vorhanden ist, nicht an der motorischen Verbrennung teilnimmt und daher in nahezu gleicher Konzentration auch im Abgas auftritt.

Ein Kernelement des hybriden Messsystems ist die Kombination der Messwertverläufe von FTIR und MS. Es wurden Methoden entwickelt, deren Ziele die Reduzierung des Kalibrierungsaufwands für das MS und die Erhöhung der Stabilität des gesamten Messsystems sind. Eine Beeinflussung der Konzentrationsbestimmung durch variierende Randbedingungen der Probenahme bei transientem Motorverhalten kann für das FTIR mit Hilfe zusätzlicher Temperatur- und Drucksensoren und aufgrund einer Berechnung von Referenzspektren aus Datenbanken in weiten Bereichen kompensiert werden. Drift und Verzerrung durch Druckschwankungen können für die Signale des MS durch eine Approximierung an die vom FTIR bekannten Konzentrationsverläufe korrigiert werden.

Die notwendige Kalibrierung des MS für alle zu messenden Stoffe wird durch die Bestimmung der Signalverhältnisse unterschiedlicher Stoffe zueinander anhand der Messung eines definierte Gasgemisches vereinfacht. Die gleichzeitigen Messungen ausgewählter Abgaskomponenten, insbesondere der Hauptverbrennungsprodukte CO_2 und H_2O , ermöglichen den kontinuierlichen Abgleich zwischen MS und FTIR. Da mit dem FTIR auch ohne eine regelmäßige Kalibrierung zuverlässig Konzentrationen quantitativ angegeben werden können, ist so eine Querkalibrierung des MS während einer Messung am Motor möglich.

Zeitlich konstante Konzentrationen im Abgas bei statischen Betriebspunkten des Motors ermöglichen die Berechnung einer Kalibriergeraden, ohne unterschiedliche Abtastungen des Konzentrationsverlaufs zu berücksichtigen. Sie können durch die Berechnung eines normierten Wertes der Entropie identifiziert werden. Ist ein hoch dynamischer Motorbetrieb über längere Zeit ohne statische Betriebspunkte vorgesehen, so kann auch der Abgleich der durch beide Analysatoren über ein definiertes zeitliches Intervall gemessenen mittleren Konzentrationswerte für eine Querkalibrierung genutzt werden.

Die geräte- und softwaretechnischen Entwicklungen sowie die entwickelten Methoden wurden mit dem Prototypen des IRMA Messsystems an drei unterschiedlichen Verbrennungsmotoren erprobt. Messungen statischer Betriebszustände an einem 1-Zylinder Forschungsmotor haben die Übereinstimmung der gemessenen Konzentrationen mit einer Abgasmessanlage gezeigt. Mit dem MS wiesen Benzol- und Toluolkonzentrationen im Bereich von 1 ppm einen plausiblen Verlauf über unterschiedliche Betriebspunkte auf. Durch ein Experiment mit Helium als Tracer konnte gezeigt werden, dass eine Bestimmung des Abgasmassenstroms mit dem MS prinzipiell möglich ist.

Dynamische Messungen im Rohabgas eines Ottomotors haben gezeigt, dass HC-Emissionen mit hoher zeitlicher Auflösung erfasst werden können. Während mit dem IRMA Messsystem einzelne HC-Komponenten bzw. HC-Summenparameter unterschieden werden können, zeigte ein Vergleich von HC-Summenparametern mit HC-Konzentrationen einer Abgasmessanlage betriebspunktabhängige Abweichungen von teilweise mehr als 20 % auf. Die Messung von H_2 und CO im Rohabgas wies die

aufgrund der Entstehungsprozesse von H_2 zu erwartende Korrelation auf. Eine quantitative Beurteilung der H_2 -Messung im Abgas konnte aufgrund fehlender Referenzwerte nicht durchgeführt werden.

Über den zur Typenzulassung vorgeschrieben ETC Fahrzyklus wurden an einem LKW-Dieselmotor die Konzentrationen von CO_2 , H_2O , CO , NO_x , HC und O_2 gleichzeitig gemessen. An dem im Abgasstrang des Motors verbauten SCR-Katalysator konnte über den dynamischen Fahrzyklus das Zusammenwirken des Reduktionsmittels NH_3 und der Stickoxide NO und NO_2 bzw. NO_x abgebildet werden.

Die im Rahmen dieser Messung durchgeführten Messungen zeigen bereits das große Potential eines hybriden Messsystems aus FTIR und MS für die Lösung aktueller Probleme bei der Entwicklung und Optimierung von Verbrennungsmotoren auf. Durch eine Fortführung der hier beschriebenen Arbeit kann in naher Zukunft ein sehr leistungsfähiges Messsystem zur Marktreife geführt werden, dass durch die aktuellen Entwicklungen der Gerätetechnik und der Rechnersysteme weiter profitieren wird.

Die transiente Abgasmessung an Verbrennungsmotoren stellt aufgrund der thermodynamischen Randbedingungen und der Komplexität des Gasgemisches eine besonders hohe Herausforderung für Messtechniken dar. Daher kann das IRMA Messsystem zukünftig auch außerhalb dieses Anwendungsgebiets erfolgreich eingesetzt werden, wenn das transiente Verhalten komplexer Gasgemische untersucht werden soll.

Anhang A

Kenndaten der Versuchsmotoren

Tabelle A.1: Kenndaten des 1-Zylinder Ottomotors [31]

Hubraum	499 cm ³
Bohrung	90 mm
Hub	96,3 mm
Verdichtungsverhältnis	1:9
max. Drehmoment	33 Nm bei 3500 min ⁻¹
max. Spitzendruck	80 bar
Anzahl der Ventile	2
Katalysator	3-Wege

Tabelle A.2: Kenndaten des PKW-Ottomotors

Zylinderzahl	6
Hubraum	2687 cm ³
Verdichtungsverhältnis	1:11
max. Drehzahl	7200 min ⁻¹
max. Drehmoment	260 Nm bei 4700 min ⁻¹
max. Leistung	168 kW bei 6300 min ⁻¹

Tabelle A.3: Kenndaten des LKW-Dieselmotors

Zylinderzahl	6
Hubraum	11970 cm ³
Bohrung	128 mm
Hub	155 mm
max. Leistung	360 kW bei 1300 min ⁻¹
Katalysator	SCR mit Harnstoffeinspritzung

Literaturverzeichnis

- [1] BLAIN, P.: *World Auto Production 2011, 2012 Trends and Future Challenges*. International Organisation of Motor Vehicle Manufactures (OICA), Press Conference Genf, März 2012
- [2] STATISTISCHES BUNDESAMT: Verkehr aktuell 06/2012. In: *Fachserie 8 Reihe 1.1* (2012), Juni
- [3] BUNDESMINISTERIUM FÜR VERKEHR, BAU UND STADTENTWICKLUNG: *Verkehr in Zahlen 2010/2011*. DVV Media Group, 2011
- [4] DIE BUNDESREGIERUNG: *Regierungsprogramm Elektromobilität*. Publikationsversand der Bundesregierung, Mai 2011
- [5] RAMESOH, S.; FISCHEDICK, M.; ARNOLD, K.; MERTEN, F.; NITSCH, J.; SCHMID, S.; VIEBAHN, P.; PEHNT, M.; KNÖRR, W.; GÄRTNER, S.; REINHARDT, G.: *Entwicklung einer Gesamtstrategie zur Einführung alternativer Kraftstoffe, insbesondere regenerativ erzeugten Wasserstoffs*. Publikationen des Umweltbundesamt, Forschungsbericht, März 2006
- [6] KRAFTFAHRT-BUNDESAMT: *Neuzulassungen von Personenkraftwagen in den Jahren 2002 bis 2011 nach ausgewählten Kraftstoffarten*. <http://www.KBA.de/>. Version: 2012, Abruf: 02.07.2012
- [7] GNIFFKE, P. (Hrsg.): *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen 1990 - 2010*. Umweltbundesamt, 2011
- [8] DER RAT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: Richtlinie 70/220/EWG des Rates. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (1970), Nr. L 76, S. 1–22

- [9] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des europäischen Parlaments und des Rates. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (2007), Nr. L 171, S. 1–16
- [10] DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: Empfehlung der Kommission vom 5. Februar 1999 über die Minderung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (1999), Nr. L 40, S. 49–50
- [11] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des europäischen Parlaments und des Rates. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (2009), Nr. L 140, S. 1–15
- [12] STATISTISCHES BUNDESAMT: Daten zur Energiepreisentwicklung. In: *Lange Reihe* (2000 - 2012)
- [13] INFAS; DLR: *Mobilität in Deutschland 2008, Struktur – Aufkommen – Emissionen – Trends*, Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Ergebnisbericht, 2010
- [14] KRAFTFAHRT-BUNDESAMT: *Neuzulassungen von Personenkraftwagen in den Jahren 2001 bis 2010 nach technischen Merkmalen*. <http://www.KBA.de/>. Version: 2012, Abruf: 02.07.2012
- [15] EICHLSEDER, H.; DINKELACKER, F.; KASPER, W.: *Grundlagen Verbrennungsmotoren - Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*. 6. Vieweg + Teubner, 2012
- [16] DAUNDERER, M.: *Klinische Toxikologie: Giftinformation, Giftnachweis, Vergiftungstherapie. Grundwerk*. Ecomed, 1993 (Toxikologische Enzyklopädie 33. Erg.-Lfg.)
- [17] GRUDEN, D.: *Umweltschutz in der Automobilindustrie*. Vieweg + Teubner, 2008
- [18] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *Luftbeschaffenheit - Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme (ISO 7708:1995)*. Beuth, 1995
- [19] ROEDEL, W.; WAGNER, T.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. 4. Springer, 2011

- [20] WIEDMANN, T.; KERSTEN, J.; BALLSCHMITER, K.: *Art und Menge von stofflichen Emissionen aus dem Verkehrsbereich, Literaturstudie*. Arbeitsbericht der Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg, Mai 2000
- [21] PABST, K.; SCHAUB, G.; LÜFT, M.; VELJI, A.: *Neuartige Kraftstoffe und zukünftige Abgasemissionen bei Kraftfahrzeugen - eine Übersicht*. Bericht im Auftrag des LUBW, Oktober 2007
- [22] HERTZBERG, A.: *Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO_x-Speicher-Katalysator*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2001
- [23] EICHLSEDER, H.; KLÜTING, M.; PIOCK, W. F.: *Grundlagen und Technologien des Ottomotors*. Springer Wien, 2008
- [24] HOEPKE, E. H. . S. B. H. E.; BREUER, S.; APPEL, W.; BRÄHLER, H.; DAHLHAUS, U.; ESCH, T.; KOPP, S.; RHEIN, B.: *Nutzfahrzeugtechnik - Grundlagen, Systeme, Komponenten*. Bd. 6. Vieweg + Teubner, 2010
- [25] GOLLOCH, R.: *Downsizing bei Verbrennungsmotoren*. Springer, 2005
- [26] REIF, K. (Hrsg.): *Dieselmotor-Management - Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*. 5. Springer Vieweg, 2012
- [27] KLINGENBERG, H.: *Abgasmesstechnik*. Springer, 1995
- [28] KOOP, J.: *Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2008
- [29] GOHL, M.: *Massenspektrometrisches Verfahren zur dynamischen Online-Messung der Ölemission von Verbrennungsmotoren*, TU Hamburg-Harburg, Dissertation, 2004
- [30] KRAUSE, S.: *Massenspektrometrisches Verfahren zur Charakterisierung der Ölverdampfung im Brennraum von Ottomotoren*, TU Hamburg-Harburg, Dissertation, 2009
- [31] SCHOMANN, L.; EICHMANN, J.; DREVES, J.; MATZ, G.; THIEMANN, W.; HARRIG, R.: *IRMA - InfraRot-MAssen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase*.

- Abschlussbericht zum InnoNet-Projekt IRMA, Nr. 16IN0468 und Nr. 16IN0469, 2011
- [32] MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H.: *Handbuch Dieselmotoren*. 3. Springer, 2007
- [33] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: Richtlinie 2009/30/EG des europäischen Parlaments und des Rates. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (2009), Nr. L 140, S. 88–113
- [34] ASMUTH, J.: Moderne Kalibriergasversorgungsanlagen für Low-Emission-Anwendungen. In: *Motorentechnische Zeitschrift* 8 (2000), Nr. 2000-08
- [35] FEHL, G.; WAGNER, C.: *FTIR-Abgasmesstechnik, Untersuchungen der Eignung von FTIR-Abgasanalysatoren zur Erfassung von limitierten und nicht-limitierten Abgaskomponenten in stationärem und dynamischem Betrieb*. Abschlussbericht zum FVV Vorhaben Nr. 560, 1996
- [36] MCARVER, A. Q.: *Comparison of Data from Two FTIR Based Automotive Emissions Analysis Systems with Those Obtained from Conventional Automotive Emissions Instrumentation*. SAE Technical Paper 932660, 1993
- [37] KLEBBA, R. E.; LOWRY, S. R.; TIMMERMAN, G.: *A Comparison of Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Traditional Analyzers for Enhanced Inspection and Maintenance Testing*. SAE Technical Paper 950219, 1995
- [38] REYES, F.; GRUTTER, M.; JAZCILEVICH, A.; GONZÁLEZ-OROPEZA, R.: Technical Note: Analysis of non-regulated vehicular emissions by extractive FTIR spectrometry: tests on a hybrid car in Mexico City. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), Nr. 12, S. 5339–5346
- [39] DAHAM, B.; ANDREWS, G. E.; LI, H.; BALLESTEROS, R.; BELL, M. C.; TATE, J.; ROPKINS, K.: *Application of a Portable FTIR for Measuring On-road Emissions*. SAE Technical Paper 2005-01-0676, 2005
- [40] LI, H.; ANDREWS, G. E.; SAVVIDIS, D.; DAHAM, B.; ROPKINS, K.; BELL, M.; TATE, J.: *Comparison of the Exhaust Emissions for Different Generations of SI Cars under Real World Driving Conditions*. SAE Technical Paper 2008-01-0754, 2008

- [41] LAI, J. C. S.; WOOD, B.: *Mass Spectrometric Determination of Nitrogen Oxides in Turbocharged Diesel Engine Exhaust*. SAE Technical Paper 830454, März 1983
- [42] PARTRIDGE, W. P.; STOREY, J. M. E.; LEWIS, S. A.; SMITHWICK, R. W.; DEVVAULT, G. L.; CUNNINGHAM, M. J.; CURRIER, N. W.; YONUSHONIS, T. M.: *Time-Resolved Measurements of Emission Transients By Mass Spectrometry*. SAE Technical Paper 2000-01-2952, 2000
- [43] NAKATANI, S.; WANG, F.; ISHIHARA, M.; ADACHI, M.; KOZO, I.: *Application of a Magnetic Sector type Hydrogen Analyzer For Engine Emission Measurement*. SAE Technical Paper 2001-01-0210, 2001
- [44] COLLIER, T.; BURGESS, C.; BROGAN, M.; CAMPELL, B.; FINCH, A.; REAVELL, K.: *Measurement of Gasoline Exhaust Hydrogen Emissions*. SAE Technical Paper 2004-01-0592, 2004
- [45] STEIN, C.; BUDDE, M.; KRAUSE, S.; BRANDT, S.; SCHLEREGE, F.: *Schmierölemission und Gemischbildung, Beeinflussung der Schmierölemission durch die Gemischbildung im Brennraum von Verbrennungsmotoren*. Abschlussbericht zum FVV Vorhaben Nr. 933, Juli 2009
- [46] ADACHI, M.; HIRANO, T.; ISHIDA, K.; CEPEDA, C.; NAGATA, Y.; KUBO, A.; NAKAMURA, S.: *Measurement of Exhaust Flow Rate: Helium Trace Method with a Mass Spectrometer*. SAE Technical Paper 971020, 1997
- [47] BUTLER, J. W.; MAKER, P. D.; KORNISKI, T. J.; HAACK, L. P.: *On-Line Characterization of Vehicle Emissions by FT-IR and Mass Spectrometry*. SAE Technical Paper 810429, 1981
- [48] SHORE, P. R.; DEVRIES, R. S.: *On-Line Hydrocarbon Speciation Using FTIR and CI-MS*. SAE Technical Paper 922246, 1992
- [49] ANDERSSON, J. D.; LANCE, D. L.; JEMMA, C. A.: *DfT Motorcycle Emissions Measurement Programmes: Unregulated Emissions Result*. SAE Technical Paper 2003-01-1898, 2003

- [50] HOARD, J.; SNOW, R.; XU, L.; GIERCZAK, C.; HAMMERLE, R.; MONTREUIL, C.; FAROOQ, S. I.: *NO_x Measurement Errors in Ammonia-Containing Exhaust*. SAE Technical Paper 2007-01-0330, 2007
- [51] FRISCHMUTH, M.: *Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung (CI-MS) zur dynamischen Erfassung limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas*, Universität Lüneburg, Dissertation, 2002
- [52] GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A.: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2. Wiley-Interscience, 2007
- [53] SMITH, B. C.: *Fundamentals of Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2. CRC Press, 2011
- [54] KEEN, A.; RAPP, N.: *Method of Obtaining an Optical FT Spectrum*. US Patent Nr. 5,923,422, Februar 1998
- [55] EICHMANN, J.; SCHOMANN, L.; DREVES, J.: *IRMA - InfraRot-MAssen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase*. Zwischenbericht 2009 zum InnoNet-Projekt IRMA, Nr. 16IN0468 und Nr. 16IN0469, 2010
- [56] DAVIS, S. P.; ABRAMS, M. C.; BRAULT, J. W.: *Fourier Transform Spectrometry*. Academic Press, 2001
- [57] CHAMBERLAIN, J.: *The Principles of Interferometric Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 1979
- [58] NAYLOR, D. A.; TAHIC, M. K.: Apodizing functions for Fourier transform spectroscopy. In: *Journal of the Optical Society of America* 24 (2007), Nr. 11, S. 3644–3648
- [59] HARIG, R.: Passive remote sensing of pollutant clouds by FTIR spectrometry: Signal-to-noise ratio as a function of spectral resolution. In: *Applied Optics* 43 (2004), Nr. 23, S. 4603–4610
- [60] HARIG, R.; MATZ, G.; RUSCH, P.: Abbildendes Ferndetektionssystem zur Identifikation, Quantifizierung und Visualisierung von Gefahrstoffwolken. In: *VDI Berichte 1656: Neuere Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität* (2002)

- [61] WHITE, J. U.: Long optical paths of large aperture. In: *Journal of the Optical Society of America* 32 (1942), Mai, S. 285
- [62] EICHMANN, J.; HARIG, R.; KRAUSE, S.; MATZ, G.; SCHOMANN, L.; WANG, Y.: *Gaszelle zur optischen Analyse von Gasen*. Patent Nr. 10 2010 051 928, November 2010
- [63] LEÓN, F. P.; KIENCKE, U.: *Messtechnik - Systemtheorie für Ingenieure und Informatiker*. 9. Springer Vieweg, 2012
- [64] SHANNON, C. E.: A Mathematical Theory of Communication. In: *The Bell System Technical Journal* 27 (1948), S. 379–423 und 623–656
- [65] KÖHLER, B.-U.: *Konzepte der statistischen Signalverarbeitung*. Springer, 2005
- [66] MANN, H. B.; WALD, A.: On the Choise of the Number of Class Intervals in the Application of the Chi Square Test. In: *The Annals of Mathematical Statistics* 13 (1942), Nr. 3, S. 306–317
- [67] SCOTT, D. W.: On Optimal and Data-Based Histograms. In: *Biometrika* 66 (1979), Nr. 3, S. 605–610
- [68] DOANE, D. P.: Aesthetic Frequency Classifications. In: *The American Statistician* 30 (1976), Nr. 4, S. 181–183
- [69] FREEDMAN, D.; DIACONIS, P.: On the Histogram as a Density Estimator. In: *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete* 57 (1981), Nr. 4, S. 453–476
- [70] RAHJES, A.: *Entwicklung einer Mikrocontroller basierten Druckregelung für ein FTIR-Messgerät mit Hilfe eines universellen Messmoduls*, TU Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2007
- [71] FRANK, J.: *Entwicklung eines Steuermoduls für das Abgasmesssystem IRMA*, TU Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2008
- [72] DREVES, J.; SCHOMANN, L.; EICHMANN, J.: *IRMA - InfraRot-MAssen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase*. Zwischenbericht 2008 zum InnoNet-Projet IRMA, Nr. 16IN0468 und Nr. 16IN0469, 2009

- [73] QAWASMI, A.: *Automated Particle Filter System for Engine Exhaust Gas Analysis*, TU Hamburg-Harburg, Studienarbeit, 2008
- [74] BEHN, A.: *Entwicklung eines schnellen Direkteinlass-Systems zur massenspektrometrischen Bestimmung der Ölverdampfung im Brennraum von Dieselmotoren*, TU Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2009
- [75] ANSYS: *User Manual ICEM CFD*. ICEM CFD, Programm zur Gittererzeugung von ANSYS, 2006
- [76] ANSYS: *CFX-Solver Theory Guide*. CFX, Programm zur CFD-Simulation von ANSYS, 2006
- [77] INSTRUMENTS, M.: *MicrovisionIP User Manual*. 1. MKS Instruments, Spectra Products, Crewe, U.K., 2006
- [78] FEINDT, M.: *Aufbau und Steuerung einer alternativen Ionenquelle für das IRMA-Massenspektrometer*, TU Hamburg-Harburg, Diss., 2009
- [79] PACKARD, H.: *HP 5971A CE Handbook*. 1. Hewlett Packard Company, USA, 1993
- [80] PACKARD, H.: *HP 5971A Mass Selective Detector Hardware Manual*. 3. Hewlett Packard Company, USA, 1992
- [81] RÖBKEN, N.: *Entwicklung von Messstrategien für das Online-Abgas-Messsystem IRMA*, TU Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2010
- [82] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: Richtlinie 1999/96/EG des europäischen Parlaments und des Rates. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (1999), Nr. L 44, S. 1–155
- [83] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY NIST: *Benzene Mass spectrum (electron ionization)*. <http://webbook.nist.gov>. Version: Oktober 2012, Abruf: 09.10.2012
- [84] KEENAN, M.; THOMSON, J.: *The Challenges of Meeting Future Emissions Legislation With a Novel Low-Precious Metal TWC*. SAE Technical Paper 2004-01-2984, 2004