

G. Spindler, A. Rödger, L. Poulain, K. Müller, W. Birmili, T. Tuch, T. Müller, A. Wiedensohler, H. Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS), 04318 Leipzig, Permoserstraße 15

„Bestimmung von OC und EC in Partikeln mit einer thermografischen und einer thermo-optischen Verfahren: Ein Zweijahresvergleich der Ergebnisse von der TROPOS-Forschungsstation Melpitz“

Im August 2012 wurde am TROPOS parallel zur seit 2003 vorhandenen modifizierten thermographischen Methode (TGVDI, VDI 2465, Blatt 2) eine thermo-optische Methode mit Laserkorrektur nach dem EUSAAR2-Temperaturprotokoll zur Bestimmung von organischem (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC), in Summe totaler Kohlenstoffgehalt (TC), eingeführt (vgl. Cavalli, et al. 2010 und Abbildung 1).

	EPA/NIOSH ^b	NIOSH 5040	IMPROVE ^c	EUSAAR.1 short	EUSAAR.1 Long	He4-550	He4-750	He4-850	EUSAAR.2
STEP	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s
He1	310, 60	250, 60	120, 150–580	200, 120	200, 180	200, 180	200, 180	200, 180	200, 120
He2	475, 60	500, 60	250, 150–580	300, 150	300, 240	300, 240	300, 240	300, 240	300, 150
He3	615, 60	650, 60	450, 150–580	450, 180	450, 240	450, 240	450, 240	450, 240	450, 180
He4	900, 90	850, 90	550, 150–580	650, 180	650, 240	550, 240	750, 240	850, 240	650, 180
He/O ₂ 1 ^a	600, 45	650, 30	550, 150–580	550, 240	550, 300	550, 300	550, 300	550, 300	500, 120
He/O ₂ 2	675, 45	750, 30	700, 150–580	850, 150	850, 180	850, 180	850, 180	850, 180	550, 120
He/O ₂ 3	750, 45	850, 30	800, 150–580						700, 70
He/O ₂ 4	825, 45	940, 120							850, 80
He/O ₂ 5	920, 120	Σ 480 s							Σ 1020 s

Since March 2015 recommended by CEN for EUROPE →

^a A mix of 2% oxygen in UHP helium.
^b The temperature program for the EPA/NIOSH method is reported in Peterson and Richards (2002).
^c The residence time at each temperature in the IMPROVE protocol depends on when the flame ionization detector (FID) signal returns to the baseline to achieve well-defined carbon fractions.

“Among the various protocols we tested, those with a maximum temperature in He set at 650 °C, yield the lowest LAC (light absorption carbon) pre-combustion and the minimum unevolved OC remaining and therefore, the most accurate estimation of EC. ... EUSAAR 2 resulted as the best compromise for the analysis of OC and EC in different types of carbonaceous aerosol mixtures encountered across regional background sites in Europe.”

Abbildung 1: Übersicht verschiedener Temperaturprogramme und Vergleich mit dem hier ausgewählten Temperaturprotokoll EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010)

Mit der europaweiten Einführung dieser thermo-optischen Methode zur Quantifizierung von OC und EC wird der positive Artefakt, der bei der thermographischen Methode bei der EC-Bestimmung durch Verkohlen (Charring) von OC während der Analyse mit Hilfe einer lasergestützten optischen Verfolgung auftreten kann, korrigiert (vgl. Abbildung 2). Sowohl bei der thermographischen als auch bei der thermo-optischen Methode handelt es sich um Zweischrittmethode, die OC durch Verdampfen in einem Inertgasstrom und EC durch Verbrennen in einem sauerstoffhaltigen Gasstrom entweder direkt als CO₂ (Infrarot) oder nach Überführung in Methan (Methanatorofen und FID) quantifizieren. Vergleiche zur thermographischen Methode Abbildung 3 und zu thermo-optischen Methode Abbildung 2 und 4.

- Harmonizing of OC/EC detection using thermo-optical Method with an normalized temperature program (EUSAAR2) for samples in European networks (ACTRIS, EMEP).
- Optical correction for charring processes. Charring should lead by EC artifact formation to lower OC but in contrast to more EC. A different correction value for „pyrolytic carbon“ originates from measurement of transmission or reflectance of the sample using a laser (660 nm, 5 mW).

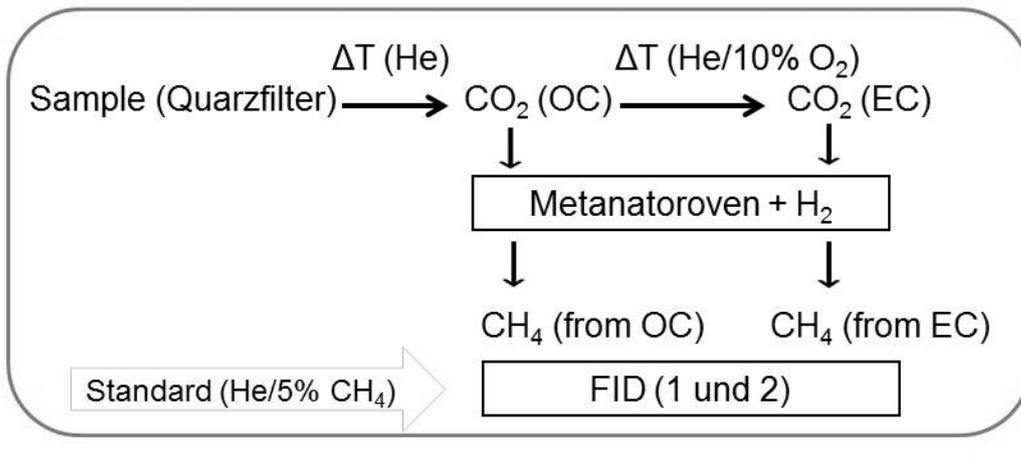


Abbildung 2: Notwendigkeit für die Einführung einer thermo-optischen Methode und prinzipielle Funktion

Thermographic OC/EC separation, oxidation to CO₂ and quantification by NDIR (modification of VDI 2465, part 2)

1st step : Volatilization of **OC** fraction (N₂-Atmosphäre 650 °C ,8 min)

OC is oxidized by CuO contact at 850°C to CO₂

2nd step: Combustion of the remaining **EC** fraction (O₂-Atmosphäre 650 °C, 8 min) to CO₂



Carbon-Analyzer C/Smax

View in the quartz tube with burning section

Application since 2003 (C-mat 5500 and C/S MAX) for **quartz filters** and **Al-foils**.

Abbildung 3 Thermographische OC und EC Bestimmung

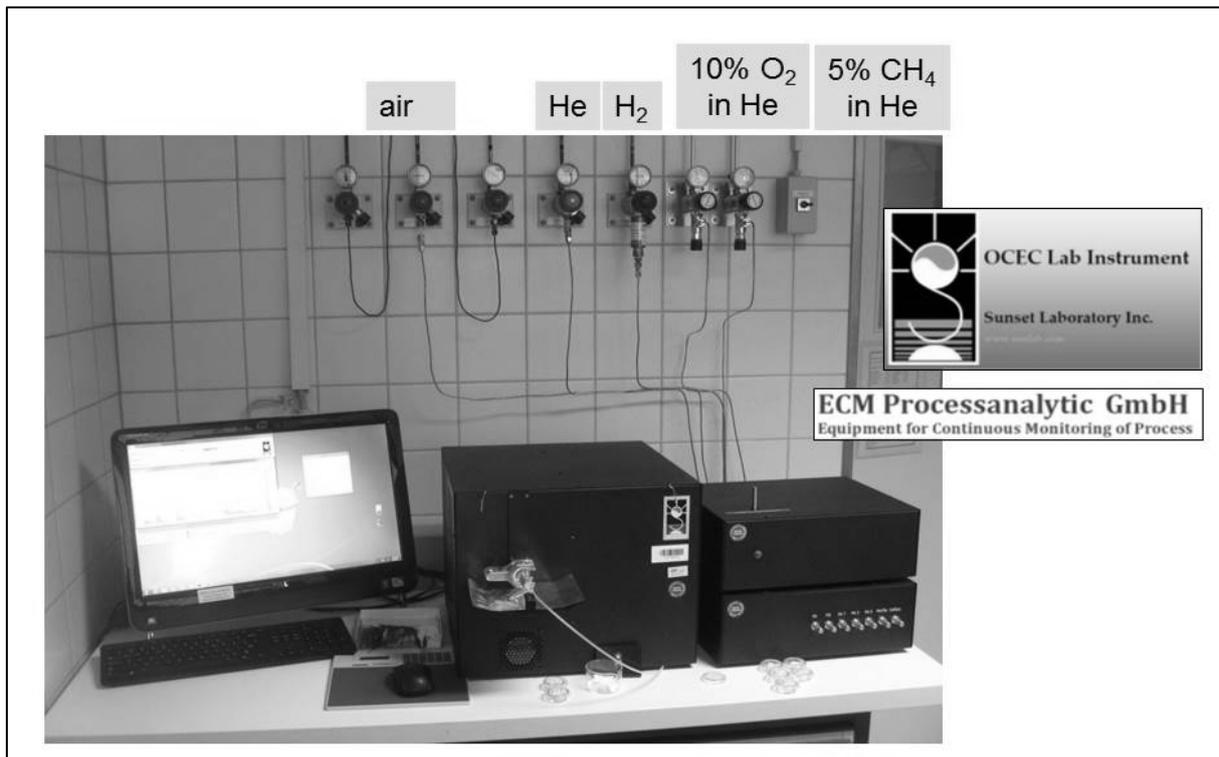


Abbildung 4: Thermo-optische OC und EC Bestimmung

An der Melpitzer Station (Spindler, et al. 2013) im Sächsischen Tiefland (regionaler Hintergrund) werden Partikel täglich auf Quarzfiltern für PM₁₀, PM_{2.5} und für jeden sechsten Tag (in Kampagnen auch täglich) für PM₁ gesammelt.

Für besondere Anforderungen wird auch höher größen aufgelöst mit Hilfe von 5- und 10-stufigen BERNER-Niederdruckimpaktoren auf Al-Folien gesammelt. Dabei bilden sich Spots von Partikeln auf den Al-Folien aus. Sowohl die auf Filtern, als auch auf Al-Folien gesammelten Partikel können mit der TGVDI analysiert werden und es werden vergleichbare Werte für OC und EC erzielt. Die das thermo-optische Verfahren mit dem Temperaturprotokoll EUSAAR2 kann aufgrund der höheren Endtemperatur (850°C gegenüber 650°C bei TGVDI) nicht auf Al-Folien angewandt werden, da Al bei 659°C schmelzen würde – und ein Durchdringen der Al-Folie oder ein Fokussieren des Laserstrahls auf die Sammelspots nicht möglich ist. Es wurde deshalb an einem zweijährigen Datensatz (2012 und 2013) von High-Volume-Messungen für PM₁₀, PM_{2.5} und PM₁ bei dem beide Analyseverfahren, TGVDI und das thermo-optische Verfahren mit dem Temperaturprotokoll EUSAAR2, parallel auf die Proben angewandt wurden, untersucht, ob es prinzipiell möglich ist die Messwerte beider Verfahren mit Hilfe aus dem Vergleich abgeleiteter linearer Gleichungen für OC, EC und TC innerhalb gewisser Fehlergrenzen ineinander zu überführen. Beim Vergleich wurde zusätzlich noch die unterschiedliche Detektion der Schwärzung der Filter beim thermo-optischen Verfahren während des Aufheizens durch „Verkohlung“ (Charring) zur Korrektur des OC-Wertes durch Durchleuchten mit dem Laser (Transmittance) bzw. durch Reflexion des Laserlichtes (Reflectance) mit berücksichtigt (TOTEUSAAR2 bzw. TOREUSAAR2). Abbildung 5 zeigt am Beispiel für OC im PM₁₀ einen Auszug aus dem verfügbaren Datensatz für tägliche Messungen in den Jahren 2012 und 2013 und die Ermittlung der linearen Überführungsgleichungen zwischen TGVDI und TOTEUSAAR2 bzw. TOREUSAAR2 für den Gesamtzeitraum. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass der OC-Wert nach TGVDI kleiner ist als der thermo-optisch mit dem Temperaturprotokoll EUSAAR2 ermittelt. Die Ursache dafür ist, dass es beim thermographischen Verfahren (TGVDI) keine Charring-Korrektur für OC gibt. Die Charring-Korrektur für TOTEUSAAR2 ist größer als für TOREUSAAR2.

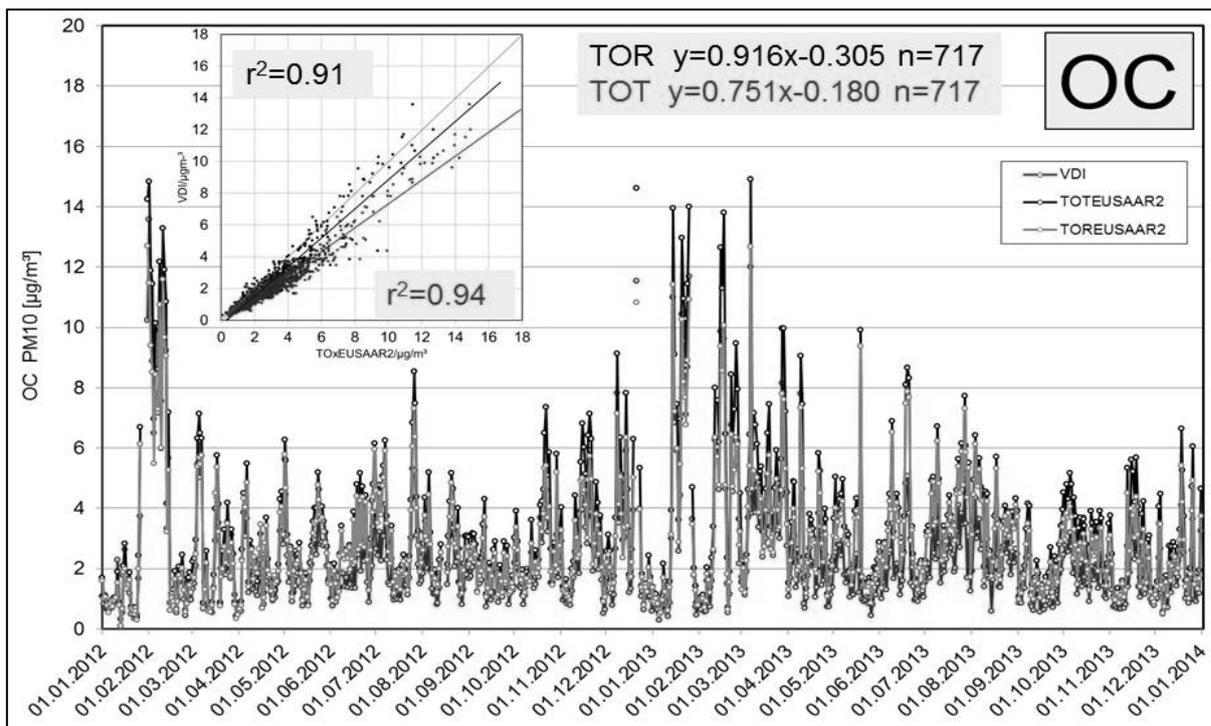


Abbildung 5: Beispiel für die Ermittlung von Überföhrungsgleichungen für OC im PM₁₀ (Datensatz für tägliche Messungen in den Jahren 2012 und 2013) Ermittlung der linearen Überföhrungsgleichungen zwischen TGVDI und TOTEUSAAR2 bzw. TOREUSAAR2 für den Gesamtzeitraum.

Nach der Ermittlung der Überföhrungsgleichungen für PM₁₀, PM_{2.5} und PM₁ für den Gesamtzeitraum zeigte sich, dass diese praktisch nicht vom aerodynamischen Partikeldurchmesser im Bereich PM₁ bis PM₁₀ abhängen. Es wurden deshalb die Überföhrungsgleichungen für OC, EC und TC über alle Tage und über die PartikelgröÖen PM₁ bis PM₁₀ berechnet (n=1653). Es konnten auch Unterschiede der Überföhrungsgleichungen für alle Tage mit östlicher oder westlicher Anströmung bzw. für Tage im Sommer oder Winter festgestellt werden. Dabei war der jahreszeitliche Unterschied stärker ausgeprägt. Als Kompromiss wurden daraufhin die Überföhrungsgleichungen im Bereich PM₁, PM_{2.5} und PM₁₀ für OC, EC und TC aus den Messungen in zwei Jahren jeweils für die Monate Januar bis Dezember berechnet. Die mittlere Anzahl der Datenpunkte pro Monat beträgt damit etwa 138. Abbildung 6 zeigt deutlich den jahreszeitlichen Einfluss auf den Anstieg der monatlich ermittelten Überföhrungsgleichungen. Berechnet man mit den jeweils ermittelten jährlichen Überföhrungsgleichungen den Wert für TGVDI so ergibt sich, dass für OC etwa 92% ($r^2=0.92$) bzw. 95% ($r^2=0.95$) und für EC etwa 58% ($r^2=0.58$) bzw. 66% ($r^2=0.66$) ausgehend von TOREUSAAR2 bzw. TOTEUSAAR2 erreicht werden. Ausgehend von den monatlich berechneten Überföhrungsgleichungen verbessern sich diese Werte für OC auf etwa 96% ($r^2=0.96$) (für TOREUSAAR2 und TOTEUSAAR2) und für EC auf etwa 66% ($r^2=0.66$) bzw. 75% ($r^2=0.75$) für TOREUSAAR2 bzw. TOTEUSAAR2). Für TC ergeben sich durch den nur unterschiedlichen OC-EC-Split beider Detektionsverfahren gleiche Werte, diese betragen für die jährliche und die monatlichen Überföhrungsgleichungen 98% ($r^2=0.98$). Es kann damit gezeigt werden, dass sich OC und TC gut zwischen beiden Verfahren umrechnen lassen. Für EC, das in deutlich niedrigeren Konzentrationen detektiert wird, ergeben sich relativ große Unsicherheiten und es lassen sich im besten Fall nur 75% ausgehend von TOTEUSAAR2 als TGVDI mit relativ hoher Unsicherheit ($r^2=0.75$) berechnen. In allen Fällen ergibt sich eine Verbesserung durch Detektion mit der Transmission und Anwendung monatlicher berechneter Überföhrungsgleichungen.

$$[\text{OC}; \text{EC}; \text{TC}]_{\text{TGVDI}} = m_x \times [\text{OC}; \text{EC}; \text{TC}]_{\text{TOx EUSAAR2}} + n_x$$

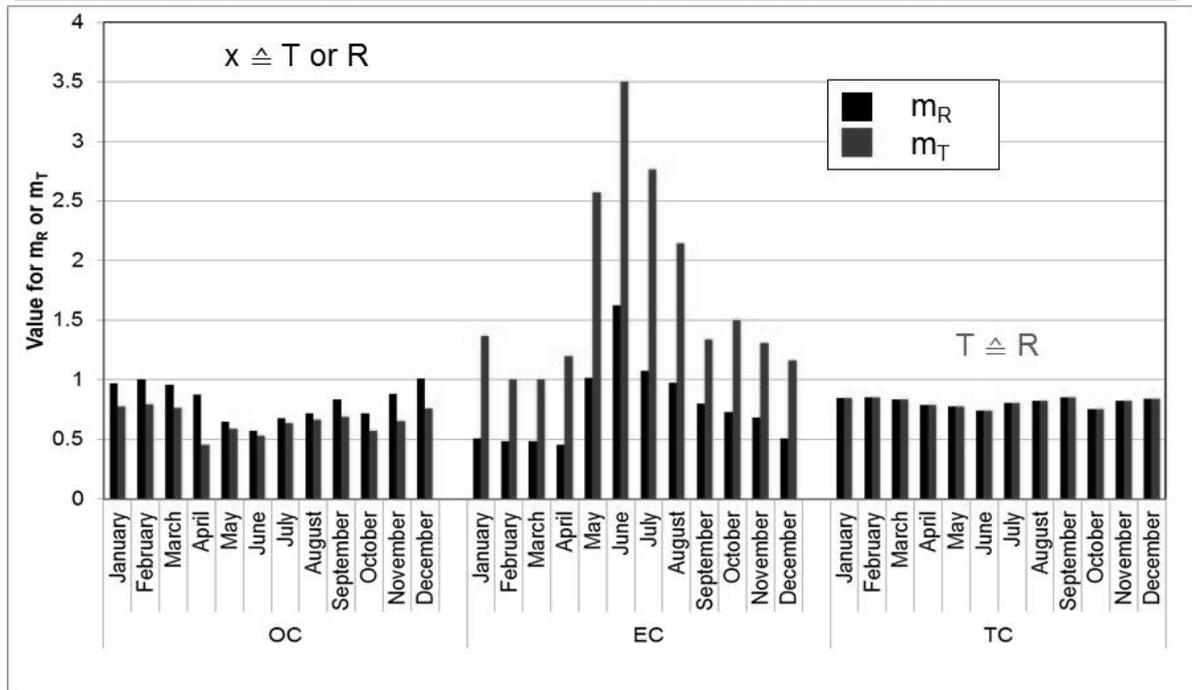


Abbildung 6: Jahreszeitlicher Einfluss auf den Anstieg der monatlich ermittelten Überführungsgleichungen zur Berechnung von TGVDI aus TOTEUSAAR2 und TOREUSAAR2. Dieser ist für die Transmission (T) bei EC am größten aber auch für die Reflexion (R) deutlich ausgeprägt. Bei TC (OC+EC) ist der Anstieg für beide Detektionsverfahren gleich, da lediglich der OC-EC-Split verändert wird.

Abbildung 7 zeigt OC und EC Jahresmittel für PM₁₀ gemessen nach TGVDI und berechnet aus täglichen Messungen. Zusätzlich wird das Ergebnis einer Umrechnung von TGVDI auf TOTEUSAAR2 (basierend auf Tagesmitteln) unter Nutzung der hier für die Jahre 2012 und 2013 ermittelten monatlichen Umrechnungsgleichungen gezeigt. Diese Umrechnung erfolgt unter der Annahme der Übertragbarkeit auf Überführungsgleichungen auf andere Jahre. Es zeigen sich ein deutlich höherer OC-Wert und ein etwas verringerter EC-Wert für TOTEUSAAR2 (berechnet) im Vergleich zu den gemessenen Werten nach TGVDI. Die Grafik zeigt auch die nach TOTEUSAAR2 aus gemessenen Tageswerten berechneten Mittelwerte für OC und EC der Jahre 2012 und 2013. Für OC stimmen diese Werte etwa mit den gemessenen Werten überein, für EC liegen diese Werte niedriger als die berechneten. Dies bedeutet eine Korrektur für OC scheint möglich zu sein, für EC verringert sich der Wert erwartungsgemäß bleibt aber größer als der gemessene Wert. Bei der Anwendung der hier ermittelten Umrechnungsgleichungen auf TGVDI OC und EC Messungen mit BERNER-Impaktoren bleibt die Frage offen, ob sich diese Gleichungen auch auf Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner PM₁ anwenden lassen und ob das Trägermaterial Al-Folie einen Einfluss auf den ermittelten OC-EC-Split hat.

In Melpitz wurde in den Jahren 2012 und 2013 auch der „particle light absorption coefficient σ_{ap} (MAAP, 637 nm) für PM₁₀ gemessen. Er beträgt zwischen 0.2 und 30 Mm⁻¹. Unter Annahme einer mittleren absorption cross sections α_C von 6.6 m²g⁻¹ lässt sich formal daraus eine Konzentration für optisch bestimmten schwarzen Kohlenstoff (black carbon, BC) berechnen. Diese absorption cross section α_C basiert auf einer Ableitung aus Raman-

Spektroskopischen Messungen im Vergleich zu EC gemessen nach TGVDI an Rußpartikeln (Nordmann et al. 2013 und 2014). Werden formal α_C aus den hier beschriebenen EC Messungen nach TOREUSAAR2 und TOTEUSAAR2 (für 2012 und 2013, PM₁₀) abgeleitet, ergeben sich Werte von 5.27 und 10.40 m²g⁻¹. Diese Werte für α_C variieren bei Verwendung der monatlich gemittelten Werte für TGVDI, TOREUSAAR2 und TOTEUSAAR2 entsprechend. Dies bedeutet, dass der formal mit $\alpha_C=6.6$ m²g⁻¹ für BC berechnete Massenkonzentrationswert aus Messung des particle light absorption coefficienten verschieden zur chemischen Messung der EC-Konzentration (thermographisch oder thermo-optisch) sein können.

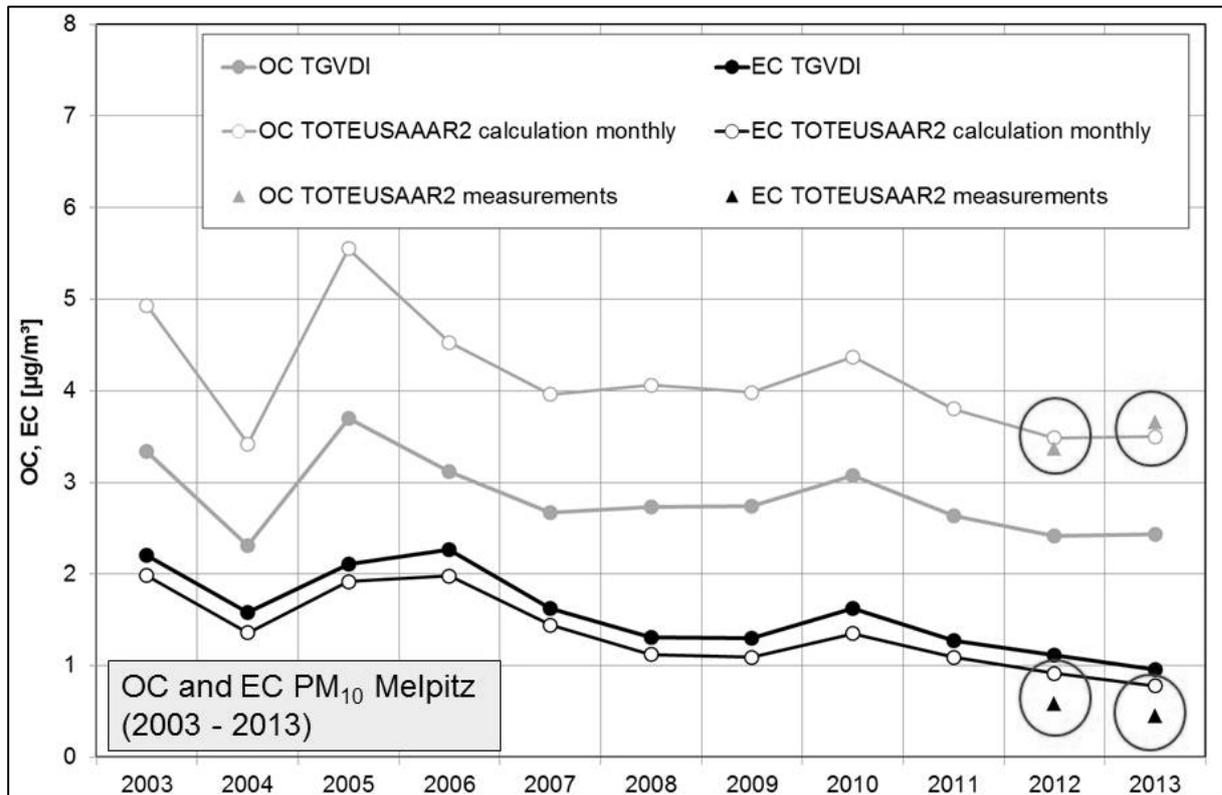


Abbildung 7: OC und EC Jahresmittel für PM₁₀ gemessen nach TGVDI (berechnet aus täglichen Messungen). Zusätzlich wird das Ergebnis einer Umrechnung von TGVDI auf TOTEUSAAR2 (basierend auf Tagesmitteln) unter Nutzung der hier für die Jahre 2012 und 2013 ermittelten monatlichen Umrechnungsgleichungen gezeigt. Für die Jahre 2012 und 2013 sind die aus täglichen Messungen berechneten Jahresmittel für OC und EC angegeben.

- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P. (2010) Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79-89.
- Spindler, G., Grüner, A., Müller, K., Schlimper, S., Herrmann, H. (2013) Long-term size-segregated (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) characterization study at Melpitz – influence of air mass inflow, weather conditions and season. *J. Atmos. Chem.* **70**, 165-195.
- Nordmann, S., Birmilli, W., Weinhold, K., Müller, K., spindler, G., Wiedensohler, A. (2013) Measurements of the mass absorption cross section of atmospheric soot particles using Raman spectroscopy. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 12075-12085.
- Nordmann, S., Cheng, Y.F., Carmichael, G.R., Yu, M., Denier van der Gon, H.A.C., Zhang, Q., Saide, P.E., Pöschl, U., Su, H., Birmilli, W., Wiedensohler, A. (2013) Atmospheric black carbon and warming effects influenced by the source and absorption enhancement in central Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12683-12699.