

Keywords:	2
Zusammenfassung.....	2
1. Einleitung.....	2
2. Messmethoden für Kerzenruß.....	3
3. Integrale Rußmessung.....	4
3.1 Abbrand- und Abscheidebedingungen	5
3.2 Photometrische Auswertung.....	7
Grundlagen:	7
Photometrische Messprinzipien:	8
Photometerkonstruktion:	12
Messgenauigkeit, Kalibrierung:.....	13
4 Zusammenfassung	14
Literatur	15
Abbildung 1: Qualitätsparameter Kerzenabbrand	2
Abbildung 2: Methodenüberblick zur Untersuchung der Rußemission von Kerzen	4
Abbildung 3(a): Kacheltest Abbildung 3(b): Kachel wurde durch Glasscheibe ersetzt	5
Abbildung 4: Abscheidung des Rußes aus dem Abgasstrom der Kerzenflamme.....	5
Abbildung 5 (a): Drahtzylinder Abbildung 5(b): Aufbau und Funktionsweise	6
Abbildung 6: Kerzenruß (30 µm) Abbildung 6(b): Kerzenruß (3-5 µm)	7
Abbildung 7: Möglichkeiten der photometrischen Bestimmung der niedergeschlagenen Rußmenge: (a) mittels gerichteter Strahlung wird die integrierte Schattenfläche A_{SD} der Rußteilchen gemessen, die innerhalb des Densitometer- Strahlquerschnittes A_D liegen (b) mittels diffuser Strahlung kann die integrierte Gesamtoberfläche A_O aller Rußteilchen auf dem Substrat erfasst werden	9
Abbildung 8: Photometerkonstruktion: Die berußte Glasscheibe wird unter den rechts sichtbaren <i>integrierenden Kasten</i> auf das Lichtpult gelegt. In der Oberseite des Kastens befindet sich der Detektor. Er ist über das Kabel mit dem digital anzeigenden Photometer (links) verbunden.	12

Bestimmung des Rußverhaltens von Kerzen in der Produktionskontrolle

Keywords: Kerzen, Abbrand, Ruß

Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Rußemission von Kerzen wurde ein halbquantitatives Messverfahren entwickelt, das speziell für die Qualitätskontrolle in der Produktion geeignet ist. Die Messung erfolgt in zwei Schritten: Rußabscheidung auf einer Glasscheibe unter standardisierten Bedingungen und photometrische Bestimmung der Oberfläche des Rußniederschlages in einem integrierenden Photometer. Funktionsweise und Konstruktion des Photometers werden eingehend beschrieben und mit einer alternativen Messmethode verglichen. Die Methode gestattet mit relativ einfachem Aufwand eine stichprobenhafte Produktionskontrolle mit ausreichender Homogenität und Empfindlichkeit.

1. Einleitung

Kerzen begleiten die Menschheit seit Jahrtausenden. Die Entwicklungsgeschichte der Kerze ist dabei durch technische Veränderungen gekennzeichnet, welche die Qualität der Kerze verbesserten. Etwa Mitte des 2. Jahrhunderts n. Chr. waren bei den Römern Wachskerzen so weit entwickelt, dass sie in einem geschlossenen Raum brennen konnten, ohne lästiges übermäßiges Rußen und ohne einen zu üblen Geruch zu verströmen.

Es dauerte aber bis Mitte des 19. Jahrhunderts, ehe mit Stearin und Paraffin neben Bienenwachskerzen weitere qualitativ hochwertige Rohstoffe für die Kerzenherstellung bereitstanden. In den gleichen Zeitraum fallen entscheidende Verbesserungen des Doctes, insbesondere dessen Flechtung und chemische Präparation. Damit waren die Voraussetzungen für gut brennende Kerzen geschaffen.



Abbildung 1: Qualitätsparameter Kerzenabbrand

Um dem Verbraucher von heute bereits beim Kauf einer Kerze die Sicherheit zu geben, ein qualitativ hochwertiges Produkt zu erwerben, wurde das *Gütesiegel Kerze* geschaffen [1]. Es garantiert neben gleich bleibender Qualität der Produkte eine hohe Gesundheits- und Umweltverträglichkeit und ein einwandfreies Abbrandverhalten. Für die Verwendung des Gütesiegels hat die Gütegemeinschaft Kerzen e.V. exakte Prüfbestimmungen definiert, deren Einhaltung durch ein System aus Eigen- und Fremdüberwachung sichergestellt und dokumentiert wird.

Während dabei für die meisten Parameter des Kerzenabbrandes (Abbildung 1) objektive Messkriterien gegeben sind (z. B. Flammengröße, Wachsverbrauchsrate, Tropfverlust) und die Unbedenklichkeit der entstehenden Verbrennungsprodukte durch wissenschaftliche Untersuchungen an renommierten unabhängigen Umweltinstituten nachgewiesen wurde [2, 3, 4], erfolgt die Einschätzung des Rußverhaltens bisher subjektiv. Zwar sind bereits zahlreiche Methoden zur Rußbestimmung bekannt [5-17], doch eignen sich alle diese wenig für eine praxisnahe Qualitätskontrolle in der Produktion.

Das Ziel der hier vorgelegten, im Auftrag der Gütegemeinschaft Kerzen e. V. und des Verbandes Deutscher Kerzenhersteller e. V. durchgeführten Untersuchung war es deshalb, eine solche Methode speziell für die Produktionskontrolle zu entwickeln.

2. Messmethoden für Kerzenruß

Zur Messung der Rußemission von Kerzen sind in den vergangenen Jahren eine Reihe quantitativer, halbquantitativer und qualitativer Methoden entwickelt und angewandt worden (vgl. Abbildung 2.). Ein allgemein einheitlich angewandtes Verfahren gibt es jedoch nicht.

Die **quantitativen Methoden** lassen sich in gravimetrische und chemische Methoden unterteilen. Bei beiden ist aufgrund der hier verfügbaren sehr geringen Rußmengen (wenige Milligramm) eine sorgfältige Probenbehandlung und präzise Durchführung der Messung erforderlich. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird der Abgasstrom durch einen Quarzfilter geleitet. Dessen Gewichtszunahme gibt direkt die Rußemission während der Kollektionszeit an [9, 10, 11]. Bei den chemischen Methoden ist eine Differenzierung zwischen organisch gebundenem und elementarem Kohlenstoff möglich. Auch hier wird der Abgasstrom durch einen Quarzfilter gesaugt. Durch Thermodesorption mit einem Inertgas lässt sich zunächst der organisch gebundene Kohlenstoffanteil ermitteln. Der verbleibende elementare Kohlenstoff wird dann im Sauerstoffstrom in Kohlendioxid überführt und entweder von einer Bariumchloratlösung absorbiert und coloumetrisch [7] oder mittels nichtdispersiver IR-Spektroskopie (NDIR) bestimmt [8].

Bei den **halbquantitativen Methoden** wird der Abgasstrom durch einen Papierfilter abgesaugt [5, 6, 12, 13, 17]. Der Schwärzungsgrad des Filters wird mit einer Vergleichsskala bewertet und gilt als Maß für die Rußemission, ähnlich wie bei der bekannten Rußmessung an Hausfeuerungsanlagen [5]. Ein weiteres halbquantitatives Verfahren ist die Anwendung der holografischen Echtzeit-Durchlicht-Interferometrie in Verbindung mit Farbthermografie und einer digitalen Bildauswertung von Fotogrammen [14]. Mit diesen berührungslosen Messverfahren kann die relative räumliche Verteilung der Russdichte sogar innerhalb der Flamme bestimmt werden.

Für alle genannten Methoden ist ein hoher instrumenteller und personeller Aufwand notwendig. Für eine Produktionskontrolle sind diese Methoden daher kaum geeignet. Im Vergleich dazu recht einfach sind die **qualitativen Methoden** [15, 16], die aber nur die grobe, subjektiv begründete Auskunft geben, dass eine Kerze Ruß emittiert oder nicht. Dies reicht für eine brauchbare Produktionskontrolle nicht aus.

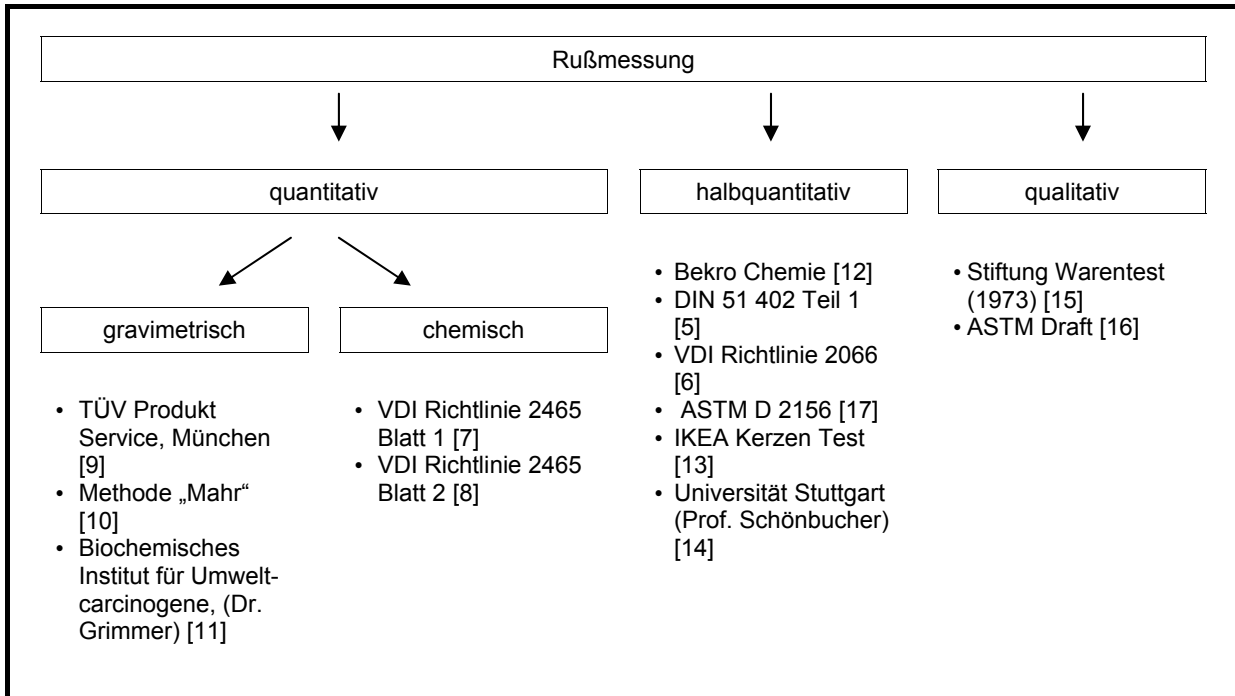


Abbildung 2: Methodenüberblick zur Untersuchung der Rußemission von Kerzen

3. Integrale Rußmessung

Von dieser Situation ausgehend war es das Ziel der vorliegenden Untersuchung, eine Methode zur Rußmessung zu entwickeln, die folgende Anforderungen erfüllt:

1. Klar definierte, reproduzierbare Methode, geeignet für Kerzen jeder Größe
2. Einfache Auswertung mit einem Messergebnis in Form eines Zahlenwertes
3. In bestehende Prüfbestimmungen (z.B. RAL-GZ 041) [1] integrierbar
4. Minimaler Kostenaufwand

In diesem Sinne wurde das Messprinzip des „Kacheltests“ (Abbildung 3(a)) sowohl im nordamerikanischen Kerzenverband (NCA) als auch im Verband Deutscher Kerzenhersteller e. V. und in der Gütegemeinschaft Kerzen e. V. zu einer halbquantitativen Messmethode weiterentwickelt, allerdings mit signifikanten Unterschieden bei der photometrischen Erfassung der abgeschiedenen Rußmenge. Nachstehend wird die von uns bevorzugte Methode der *integralen Rußmessung* näher beschrieben und ihr Unterschied zum NCA-Entwurf herausgestellt.



Abbildung 3(a): Kacheltest



Abbildung 3(b): Kachel wurde durch Glasscheibe ersetzt

3.1 Abbrand- und Abscheidebedingungen

Eine $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Scheibe aus klarem, hitzebeständigem Glas wird in horizontaler Lage in festgelegtem Abstand mittig über der Flamme angebracht (Abbildung 3(b)). Die von der Kerze aufsteigenden heißen Abgase umströmen die Scheibe und scheiden dabei einen Großteil des mitgeführten Rußes ab, der als Niederschlag auf der Unterseite der Scheibe haften bleibt (Abbildung 4). Die auf diese Weise während einer festgelegten Zeit gesammelte Rußmenge wird dann photometrisch bestimmt.

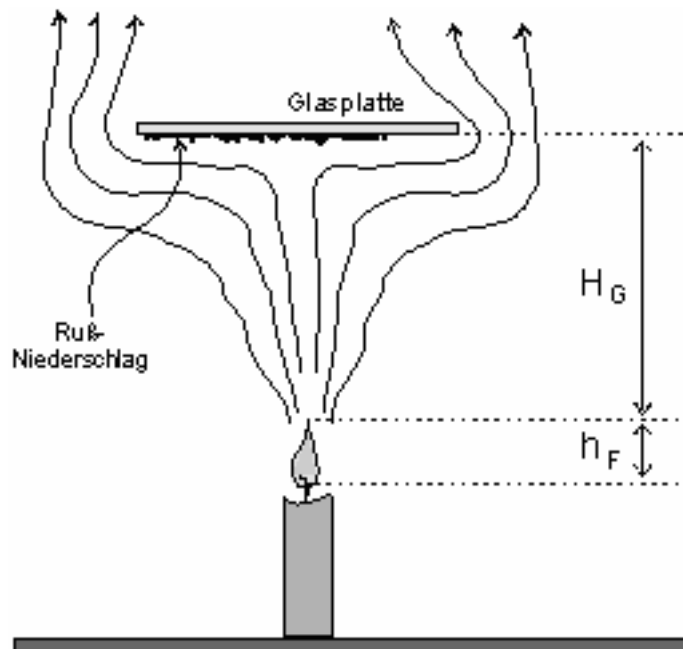


Abbildung 4: Abscheidung des Rußes aus dem Abgasstrom der Kerzenflamme

Die Glasscheibe ersetzt also die Kachel des herkömmlichen Kacheltests. Glas als Substrat ist für die photometrische Bestimmung vorteilhafter, weil es, im Gegensatz zur Kachel, praktisch absorptionsfrei gewählt werden kann, so dass die Eigenschaften des Substrates nicht in die Auswertung eingehen.

Da die Abbrandbedingungen entscheidenden Einfluss auf die Rußemission einer Kerze haben, wurden sie standardisiert: Ein Zylinder aus Drahtgeflecht umgibt die Flamme schützend und garantiert an der Kerze eine gleichmäßige laminare Luftströmung während des Abbrandes (Abbildung 5).

Die Unterkante des Drahtzylinders befindet sich mindestens 5 cm unterhalb der Höhe des Brenntellers der Kerze. Der Durchmesser des Drahtzylinders folgt als Kompromiss aus den sich widersprechenden Forderungen nach gutem Schutz und geringer Beeinflussung der Flamme. Die Erfahrung zeigt, dass ein Verhältnis von mindestens 3:1 zwischen Zylinderdurchmesser und Kerzendurchmesser bestehen sollte. Ferner hat sich ein Drahtgeflecht mit ca. 60 % offener Fläche bewährt. Unter diesen Bedingungen ist die Erwärmung des Drahtzylinders vernachlässigbar, so dass er die Temperatur der Kerze und der Abgase nicht wesentlich beeinflusst.

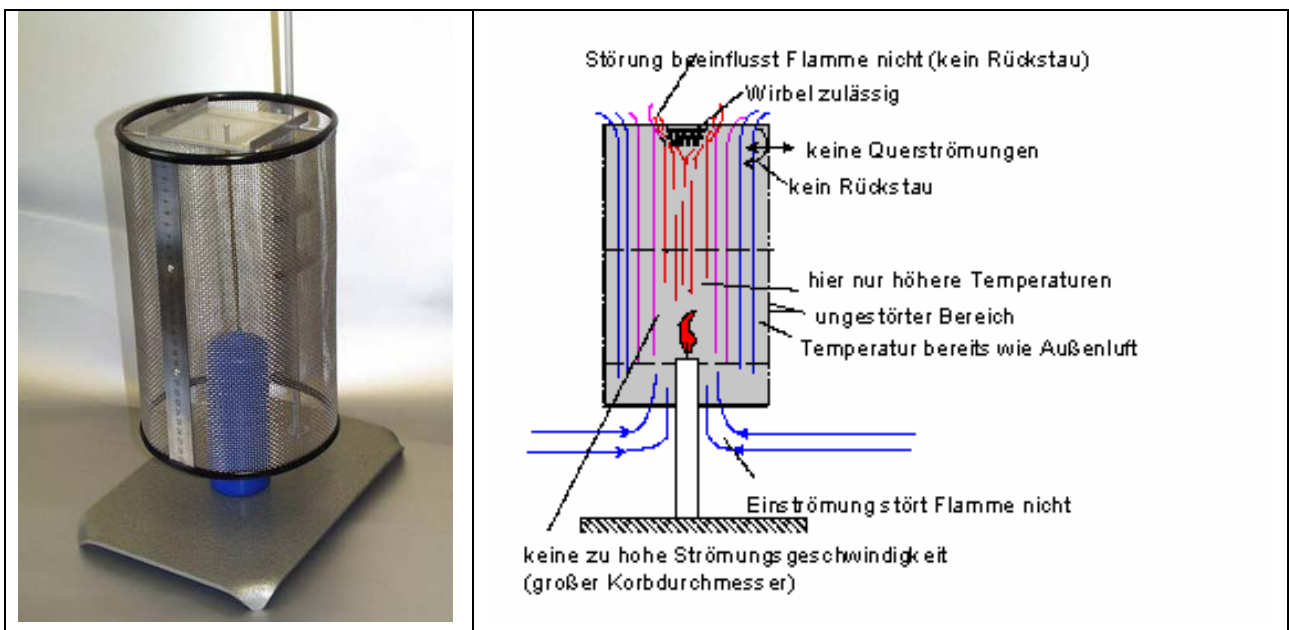


Abbildung 5 (a): Drahtzylinder

Abbildung 5(b): Aufbau und Funktionsweise

Die Höhe des Drahtzylinders bestimmt den Abstand H_G zwischen Flamme und Glasscheibe. Er ist kritisch, denn er beeinflusst die Umströmung der Glasscheibe und die Abscheidung des von der Strömung mitgeführten Rußes. Grundsätzlich sollte H_G möglichst groß sein, in der hier beschriebenen Methode ist $H_G = 20$ cm.

Verfahrenstechnisch ist die Abscheidung des Rußes auf der Glasscheibe als Kombination aus Fliehkraftsichtung und Thermophorese aufzufassen. Im Bereich der 90°-Umlenkung der Strömung in Scheibenmitte ist nur bei sehr kleinen Rußpartikeln die Stokes-Reibungskraft groß genug, um die Teilchen in der Strömung zu halten. Bei größeren Partikeln überwiegt die Zentrifugalkraft und lenkt sie aus der Strömung hinaus auf die Scheibe. Sie werden bevorzugt in der Mitte der Scheibe abgeschieden.

Weiter außerhalb ist die Strömung horizontal, und die Abscheidung von feineren Rußteilchen erfolgt durch Thermophorese. Die heißen Rußteilchen werden hierbei durch den Temperaturgradienten zur kälteren Glasscheibe transportiert und dort abgeschieden. Partikel im Submikronbereich werden nahezu vollständig abgeschieden. Die Teilchengröße im Rußniederschlag wurde elektronenmikroskopisch untersucht, sie liegt im Bereich von 3-30 μm bestimmt (Abbildung 6) [18].

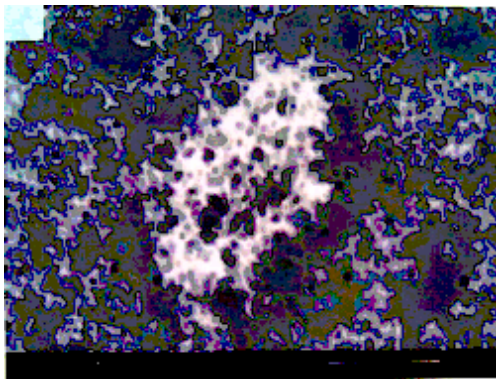


Abbildung 6: Kerzenruß (30 μm)

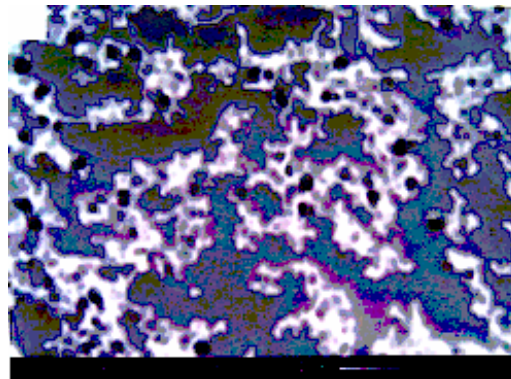


Abbildung 6(b): Kerzenruß (3-5 μm)

3.2 Photometrische Auswertung

Grundlagen:

Nach Ablauf der Rußsammelzeit wird die auf der Glasscheibe niedergeschlagene Rußmenge photometrisch bestimmt. Zum Verständnis dieser Messung ist es angebracht, den Begriff der „Menge“, der hier maßgeblich ist, genauer zu klären. Am einfachsten mag es erscheinen, die Masse oder das Volumen des abgeschiedenen Rußes zu bestimmen. Diese Größen korrespondieren jedoch nur wenig mit der vom Verbraucher empfundenen Schwärzung, die der Niederschlag darstellt. Letztere hängt nämlich stark davon ab, wie fein der Ruß verteilt ist. Je feiner die Verteilung, umso größer ist die Fläche, die eine gegebene Masse von Ruß schwarz bedecken kann und umso größer ist die empfundene, also nach Alltagsmaßstäben bewertete Schwärzung.

Als modellhaftes Maß der Rußentwicklung wird hier deshalb die *integrierte Schattenfläche* A_S oder die *integrierte Oberfläche* A_O aller in dem Niederschlag enthaltenen Rußteilchen benutzt. Diese Größen lassen sich photometrisch einfach messen, und sie korrespondieren direkt mit der visuell bewerteten Schwärzung, welche der Rußniederschlag auf einem weißem Substrat bewirken würde, wenn man unterstellt, dass alle Rußteilchen ideal schwarz sind und diskret liegen (keine Agglomeration).

Formal lässt sich dieser Zusammenhang beschreiben, indem jedem Rußteilchen des Niederschlages ein kugelförmiges Teilchen mit einem „äquivalenten“ Radius a zugeordnet wird. Es gibt dann eine Verteilungsfunktion $N(a)$ der Teilchenradien, mit deren Hilfe sich charakteristische Größen des Rußniederschlags ausdrücken lassen. So erhält man das Gesamtvolumen V_G des Niederschlages, indem man das Volumen $4\pi a^3/3$ der Teilchen des Radius a mit der Häufigkeit $dN = N(a) da$ dieser Teilchengröße bewertet und über alle Radien integriert (siehe Gleichung (3)). In gleicher Weise ergibt sich gemäß Gleichung (4) die Gesamtschattenfläche A_S aller Teilchen aus der Schattenfläche $4\pi a^2$ der einzelnen Teilchen und nach Gleichung(5) die Gesamtoberfläche A_O aus der Oberfläche $4\pi a^2$ der einzelnen Teilchen.

$$dN = N(a) da \quad \text{Definition der Verteilungsfunktion } N(a) \quad (1)$$

$$N = \int N(a) da \quad \text{Gesamtzahl der Teilchen} \quad (2)$$

$$V_G = (4\pi/3) \int a^3 N(a) da \quad \text{Gesamtvolumen aller Teilchen} \quad (3)$$

$$A_S = \pi \int a^2 N(a) da \quad \text{Gesamtschattenfläche aller Teilchen} \quad (4)$$

$$A_O = 4\pi \int a^2 N(a) da \quad \text{Gesamtoberfläche aller Teilchen} \quad (5)$$

Diese Überlegungen zeigen, dass sich die Gesamtschattenfläche und die Gesamtoberfläche des Niederschlages nur um einen festen Zahlenfaktor unterscheiden. Im Falle der Kugelgestalt hat er den Wert 4, es gilt also $A_O = 4A_S$. Bei nicht kugelförmigen Rußteilchen kann der Faktor einen leicht abweichenden Wert haben. Dennoch erscheint die photometrische Bestimmung von A_S und von A_O gleichermaßen zur Bewertung der Rußentwicklung geeignet.

Photometrische Messprinzipien:

Zur photometrischen Bestimmung wird die Glasscheibe mit dem Rußniederschlag in ein Photometer eingesetzt. Je nach dessen Konstruktion misst es die Schattenfläche der im Messstrahl befindlichen Rußteilchen (Abbildung 7(a)) oder die integrierte Oberfläche aller Rußteilchen auf dem Substrat (Abbildung 7(b)).

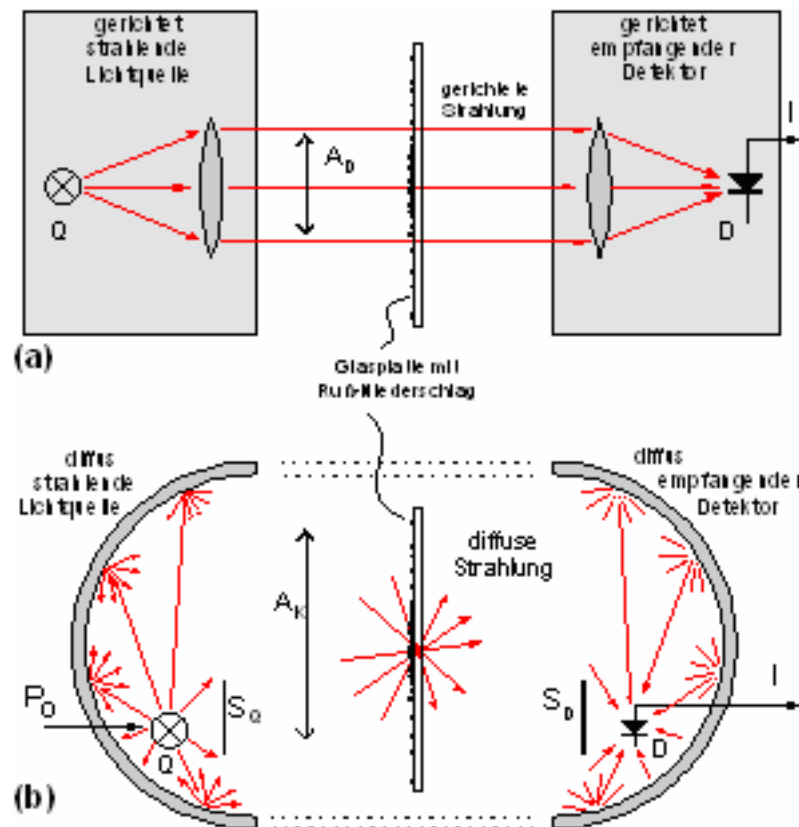


Abbildung 7: Möglichkeiten der photometrischen Bestimmung der niedergeschlagenen Rußmenge:

- (a) mittels gerichteter Strahlung wird die integrierte Schattenfläche A_{SD} der Rußteilchen gemessen, die innerhalb des Densitometer-Strahlquerschnittes A_D liegen
- (b) mittels diffuser Strahlung kann die integrierte Gesamtoberfläche A_0 aller Rußteilchen auf dem Substrat erfasst werden

Die Messung mittels *gerichteter Strahlung* ist das für Densitometer typische Prinzip, wie es in der geplanten US-Norm zur Bestimmung von Kerzenruß verwendet werden soll [19]. Wie in Abbildung 7(a) skizziert, wird dabei der von der Lichtquelle Q ausgehende Lichtstrom kollimiert, also mittels einer Optik parallel gerichtet, durchsetzt so die zu messende berußte Scheibe und wird schließlich auf den Detektor D fokussiert. Dieser liefert den Detektorstrom I . Zur Auswertung werden die Ströme I_0 und I_R verglichen, die sich ohne die Rußprobe bzw. mit ihr ergeben. Da die Rußteilchen nicht transparent sind, schwächt jedes von ihnen den Lichtstrom einfach durch seinen Schattenwurf. Das n -te Teilchen mit der Schattenfläche A_n schwächt den Detektorstrom I um $\Delta I_n = (A_n/A_D) I_0$. Dabei wurde unterstellt, dass die Lichtverteilung innerhalb des Strahlquerschnittes A_D gleichmäßig ist. Mit der Abkürzung $A_{SD} = \sum_n A_n$ folgt die Gesamtschwächung durch alle Teilchen innerhalb des Densitometerstrahles.

$$I_0 - I_R = \sum \Delta I_n = I_0 \sum \frac{A_n}{A_D} = I_0 \frac{A_{SD}}{A_D} \quad (6)$$

Mit den gemessenen Strömen I_R und I_0 folgt hieraus $A_{SD} = A_0 (1 - I_R/I_0)$. Dies ist die über den Strahlquerschnitt A_D integrierte Schattenfläche der Rußteilchen.

Für eine „integrale Rußmessung“ in dem eingangs erwähnten Sinne wäre es notwendig, den Querschnitt A_D des Densitometerstrahles so groß zu wählen, dass er die berußte Glasscheibe ganz überdecken kann. Dann würde $A_{SD} = A_S$ direkt gemessen. Das hierfür notwendige optische System wäre jedoch unhandlich groß. Mit dem kleinen Strahlquerschnitt eines typischen Densitometers [20], beispielsweise mit einem Strahldurchmesser von 2 mm, wie im Entwurf [19] der NCA vorgeschlagen, ist vergleichsweise nur eine Punktmessung möglich. Um dennoch zu einer halbquantitativen Rußbestimmung zu gelangen, kann man versuchen, den Punkt größter Schwärzung auf der Glasscheibe zu lokalisieren und dessen Absorption als Maß für die Rußemission zu benutzen. [19]. Eine solche Rußbestimmung beruht jedoch auf der recht unsicheren Hypothese, dass die Rußabscheidung stets mit vergleichbarem Profil erfolgt.

Alternativ kann *diffuse Strahlung* benutzt werden, um den Rußniederschlag zu bestimmen. Idealerweise wird er dazu in eine so genannte „Ulbrichtkugel“ [21] eingebracht, in der Literatur auch als „*integrating sphere*“ bekannt. Die Abbildung 7(b) zeigt diese Kugel schematisch in zwei Hälften zerlegt. Die linke Hälfte enthält die Lichtquelle Q, die rechte den Detektor D, und zwischen beiden befindet sich die Scheibe mit dem zu messenden Niederschlag. So genannte „Schatter“ S_Q, S_D sorgen dafür, dass kein direktes (gerichtetes) Licht von der Quelle auf den Detektor oder die Rußprobe gelangt. Auf ihrer Innenseite ist die Ulbrichtkugel mit einem mattweißen, diffus reflektierenden Anstrich (z.B. $BaSO_4$ oder TiO_2) versehen. Sein diffuses Reflexionsvermögen ρ_i wird so hoch wie möglich gewählt, typisch ist $\rho_i \approx 0,90$.

Wird von der Quelle ein Lichtstrom Φ in die Kugel eingespeist, so stellt sich aufgrund vielfach wiederholter diffuser Reflexionen eine angenähert homogene und isotrope Verteilung der optischen Strahlungsdichte u_0 ein, die also unabhängig ist vom Ort in der Kugel und von der Strahlungsrichtung. Wenn die Oberflächen der Quelle und des Detektors vernachlässigbar klein sind im Vergleich zur inneren Oberfläche A_i der Kugel, so ist u_0 auch unabhängig von den Details (Ort, Richtung, Polarisation) der Einspeisung und Detektion. Diese diffuse Strahlungsdichte u_0 dient hier zur Absorptionsmessung. Sie trifft auch auf den Detektor, der einen zu u_0 proportionalen Detektorstrom I liefert.

Der Pegel von u_0 und der Strom I folgen aus einer Leistungsbilanz. Sie wird zunächst für den Fall aufgestellt, dass sich kein Ruß in der Kugel befindet. Das eingespeiste Licht ist erst nach der ersten Reflexion diffus und hat dann die Leistung $\rho_i \Phi$. Dieser Zustrom diffuser optischer Energie muss im stationären Zustand den Verlust ausgleichen, der beim Auftreffen der diffusen Strahlungsdichte u_0 auf die innere Oberfläche A_i der Kugel durch Absorption entsteht. Die auf A_i auftreffende Leistung ist $\pi u_0 A_i$. Von ihr wird der Bruchteil α_i absorbiert, wobei $\alpha_i = 1 - \rho_i$ das Absorptionsvermögen der Innenwand bezeichnet. Somit gilt die Bilanz

$$\rho_i \Phi = \pi u_0 \alpha_i A_i = \pi u_0 A_i \quad (7)$$

Hier wurde

$$A_i = \alpha_i A_i \quad (8)$$

als „absorptionswirksame“, d.h. mit dem Absorptionsvermögen α_i bewertete innere Oberfläche der Kugel eingeführt. Aus Gleichung (7) folgt die gesuchte Strahlungsdichte der leeren Kugel

$$u_0 \frac{\rho_i \Phi}{\pi \alpha_i A_i} = \frac{\rho_i \Phi}{\pi A_i} \quad (9)$$

Wird nun die berußte Glasscheibe in die Kugel eingesetzt, so stellt sich eine neue, niedrigere Strahlungsdichte u_R ein, weil die Rußteilchen zusätzliche Absorption verursachen. Jedes Rußteilchen wird von allen Seiten aus allen Richtungen mit dem Messlicht bestrahlt und absorbiert gemäß seiner Oberfläche und seinem Absorptionsvermögen α_R . Aufgrund der integrierenden Wirkung der Ulbrichtkugel erscheint dann in der Bilanz die mit α_R bewertete Gesamtoberfläche A_O aller Rußteilchen. Mit der Abkürzung

$$A_R = \alpha_R A_O \quad (10)$$

lautet die Leistungsbilanz nun

$$\rho_i \Phi = \pi u_R \alpha_i A_i + \pi u_R \alpha_R A_O = \pi u_R (A_O + A_R) \quad (11)$$

Das Glas wird als nicht absorbierend angesehen und trägt nicht zur Bilanz bei. Die Leistungsdichte in der Kugel bei eingesetztem Rußniederschlag ist somit

$$u_R = \frac{\rho_i \Phi}{\pi (\alpha_i A_i + \alpha_R A_O)} = \frac{\rho_i \Phi}{\pi (A_i + A_R)} \quad (12)$$

Zur Rußbestimmung wird das Verhältnis der Detektorströme I_O und I_R gebildet, die sich ohne die Rußprobe bzw. mit ihr ergeben. Es ist gleich dem Verhältnis der entsprechenden Leistungsdichten.

$$\frac{I_O}{I_R} = \frac{u_O}{u_R} = \frac{A_i + A_R}{A_i} = 1 + \frac{A_R}{A_i} \quad (13)$$

Da die Rußteilchen in guter Näherung als ideal schwarz ($\alpha_R \rightarrow 1$) angesehen werden können, erhält man die zu bestimmende Rußoberfläche in der Form

$$A_O \approx A_R = A_i \left[\frac{I_O}{I_R} - 1 \right]. \quad (14)$$

Dieses Ergebnis hängt nur vom Verhältnis der ohne bzw. mit Ruß gemessenen Detektorströme ab, nicht dagegen vom Absolutwert des eingespeisten Lichtstromes Φ . Er muss nur hinreichend groß sein, so dass I_O und I_R mit guter Genauigkeit gemessen werden können, und er darf sich zwischen diesen beiden Messungen nicht ändern.

Bei Messung an einer Vielzahl von Rußproben ist es vorteilhaft, alle gemessenen Ströme I_R auf den Strom I_O ohne Rußprobe zu beziehen. Zu diesem Zweck wird die relative Schwächung des Detektorstromes hier als neue Größe $X = (I_O - I_R)/I_O$ eingeführt. Bei den meisten praktischen Messungen ist $X \ll 1$. Dann kann Gleichung (14) durch eine Reihenentwicklung ersetzt werden, die nach dem ersten oder zweiten Glied abgebrochen wird.

$$A_O \approx A_i (X + X^2 + \dots) \quad (15)$$

Photometerkonstruktion:

In der einfachsten Form $A_O \approx A_i X$ kann diese Beziehung als Richtschnur für eine optimale Konstruktion des Photometers dienen, das auf dem Prinzip der Ulbrichtkugel beruht: Um für eine gegebene Berußung A_O ein möglichst großes Signal $X \approx A_O/A_i$ zu erhalten, ist ein kleiner Wert von A_i anzustreben. Gemäß Gleichung (8) sollte also die innere Oberfläche A_i des Photometers möglichst klein und das Absorptionsvermögen α_i der Wandbeschichtung möglichst niedrig sein. Hieraus resultiert zum einen die Form und Größe des statt der Kugel realisierten „integrierenden Kastens“ (vergleiche Abbildung (8)). Er wurde nur so groß gewählt, dass er die Glasscheibe gerade aufnehmen kann. Zum anderen resultiert seine Innenbeschichtung mit möglichst „weißer“, gut reflektierender Farbe. Ein typischer Wert der geometrischen inneren Oberfläche des Kastens einschließlich des Schatters und des Leuchtpultes ist $A_i = 650\text{cm}^2$. Die Kalibrierung (s. u.) ergibt typisch $A_i = 60\text{cm}^2$ für die absorptionswirksame innere Oberfläche. Aus diesen Werten folgt $\alpha_i \approx 0,09$ für das typische mittlere Absorptionsvermögen der benutzten Innenbeschichtung.



Abbildung 8: Photometerkonstruktion: Die berußte Glasscheibe wird unter den rechts sichtbaren *integrierenden Kasten* auf das Lichtpult gelegt. In der Oberseite des Kastens befindet sich der Detektor. Er ist über das Kabel mit dem digital anzeigenden Photometer (links) verbunden.

Die Innenmaße des Kastens liegen bei $12 \times 12 \times 8\text{ cm}^3$. Seine offene Unterseite wird von einem flachen Leuchtpult abgeschlossen, das als Lichtquelle dient. Die Glasscheibe mit dem zu messenden Rußniederschlag befindet sich bei der Messung in ca. 10 mm Höhe über dem Leuchtpult. In der Oberseite des Kastens befindet sich der Detektor des Photometers, und zwischen Glasscheibe und Detektor ist der Schatter angeordnet.

Vor einer Beschreibung dieser Elemente sei darauf hingewiesen, dass die oben für die Kugel genannten Merkmale der Homogenität und Isotropie von u_O im Grenzfall $\rho_f \rightarrow 1$ auch für die Kasten-Geometrie unverändert weitergelten. Bei dem praktisch erreichten Wert von $\rho_f \geq 0,90$ gelten sie immer noch in hinreichender Näherung, wie eine Kontrollmessung zeigt. Dazu wurde der Rußniederschlag durch eine kleine Testscheibe aus schwarzem Glas simuliert, die auf die Glasscheibe gelegt wurde. Die Absorptionsmessung mit dieser Testscheibe ergab, dass die Schwächung X innerhalb einer Toleranz von etwa $\pm 10\%$ unabhängig ist von dem Ort, an dem sich die Probe befindet und von der Orientierung (liegend oder stehend) der Probe. Dieser Grad von Homogenität und Isotropie wird für die hier vorliegenden Messungen als ausreichend erachtet.

Messgenauigkeit, Kalibrierung:

Die Rußsammelzeit sollte so lang gewählt werden, dass eine Rußbedeckung zustande kommt, die mit guter Genauigkeit photometrisch gemessen werden kann. Für Kerzen, die an der Akzeptanzgrenze *rußend* \leftrightarrow *nicht rußend* liegen, sollte die resultierende Schwächung des Detektorstromes im Bereich $0,05 < X < 0,15$ liegen. Dies bedeutet, dass auch Kerzen mit wesentlich geringerer Rußemission noch messend erfasst werden können, so dass eine sinnvolle statistische Qualitätskontrolle möglich wird. Rußsammelzeiten, in denen sich eine Schwächung $X > 0,15$ aufbaut, sollten jedoch vermieden werden, weil dann die Voraussetzung vernachlässigbarer Agglomeration auf der Glasscheibe nicht mehr erfüllt ist.

Fehler der photometrischen Bestimmung lassen sich in ihrer Größe abschätzen. Da nur das Verhältnis der beiden Ströme I_0 und I_R in die Auswertung eingeht und beide mit demselben Digitalmessgerät angezeigt werden, sind hier Stabilität und Reproduzierbarkeit entscheidend, mit denen die Ströme gemessen werden können. Dabei sind Instabilitäten des Photometers über kurze, mittlere und lange Zeiten zu unterscheiden. Die wichtigste schnelle Instabilität ist in der Praxis der so genannte *Digitalisierungsfehler*, also das gelegentliche Springen der Digitalanzeige um eine Einheit der letzten Stelle. Er muss dadurch minimiert werden, dass der empfindlichste Messbereich des Photometers gewählt wird, mit dem eine sinnvolle Messung möglich ist. Bei der hier benutzten 3 ½-stelligen Digitalanzeige liegt der Fehler im ungünstigsten Fall bei $\pm 0,25\%$ für I_0 und I_R und für die relative Schwächung X bei maximal $\pm 0,5\%$. Hieraus folgt, dass die photometrische Untergrenze für den sicheren Nachweis schwacher Rußniederschläge ungefähr bei $X = 0,01$ liegt. Bei der Umrechnung dieses Wertes in die tatsächliche Rußemission geht natürlich die verwendete Rußsammelzeit entscheidend ein.

Mittelschnelle Variationen der Anzeige, im Zeitbereich von Minuten, können Fehler bei der photometrischen Bestimmung verursachen, weil der zeitliche Abstand zwischen den Ablesungen von I_0 und I_R in dieser Größenordnung liegt. Wichtigste Ursache ist hier die Änderung der Temperatur sowohl an der Lampe als auch am Detektor aufgrund von anfänglicher Aufwärmung auf die Betriebstemperatur und später aufgrund von Schwankungen der Umgebungstemperatur. Die relevanten Temperaturkoeffizienten liegen nach Herstellerangaben im Bereich (0 bis +1) $\%/^{\circ}\text{C}$ für den Lichtstrom Φ der Lampe [22] und bei $+0,2\%/^{\circ}\text{C}$ für die Empfindlichkeit des Silizium-Photodetektors. Dies bedeutet praktisch, dass die Messung schwacher Rußniederschläge ($X < 0,03$) mit akzeptabler Genauigkeit ($\pm 0,5\%$) nur dann möglich ist, wenn sich im Zeitraum zwischen den Ablesungen I_0 und I_R die Temperatur um nicht mehr als $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ändert.

Langfristige Variationen der Messergebnisse des Photometers sind zu erwarten aufgrund von Änderungen der Reflektivität ρ_i der Innenbeschichtung des Photometerkastens, beispielsweise durch Ablagerung von Staub oder Ruß auf der Innenwand. Ihre Reflektivität ρ_i geht über Gleichung (8) und den Faktor A_i direkt in die Auswertung ein. Für ein langfristig reproduzierbares Rußmessverfahren ist es deshalb notwendig, den Faktor A_i von Zeit zu Zeit neu zu bestimmen, also das Photometer zu kalibrieren. Diesem Zweck dient eine quadratische Kalibrierscheibe aus schwarzem Glas, mit der eine genau definierte Rußabsorption simuliert werden kann. Aus den Abmessungen ($20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$) und der Absorption des verwendeten Glases (Schott NG4 [23]) wurde die Absorptionsfläche dieser Scheibe berechnet.

$$A_R = 8,7 \text{ cm}^2 \quad (16)$$

Dafür wurde die Gleichung (14) benutzt und über alle Strahlungsrichtungen integriert, jeweils mit dem zugehörigen Absorptionsvermögen α_R . Die Verwendung einer solchen Scheibe aus wohldefiniertem optischem Glas sollte garantieren, dass ihre Absorptionsfläche A_R über viele Jahre unverändert bleibt, ggf. auch nach Reinigung, und dass verschiedene solcher Scheiben bei gleichen Abmessungen sehr genau gleiche Absorptionsflächen aufweisen. Dies garantiert die Vergleichbarkeit von Absorptionsmessungen, die mit verschiedenen Geräten und/oder zu verschiedenen Zeiten erhalten werden.

Die Kalibrierung des Photometers mit einer solchen Scheibe erfolgt dann einfach in der Weise, dass eine klare Glasscheibe in das Photometer eingelegt wird, und die Kalibrierscheibe etwa in der Mitte auf die Glasplatte platziert wird. Die beiden Ablesungen I_0 und I_R , ohne und mit Kalibrierscheibe, werden gemacht, und aus Gleichung (13) folgt mit dem angegebenen A_R die Größe $A_i = A_R I_R / (I_0 - I_R)$. Wie häufig derartige Kalibrierungen notwendig sind, hängt von den Umgebungs- und Betriebsbedingungen des Photometers ab und muss empirisch festgestellt werden. Wenn das Reflexionsvermögen der Innenwand so weit abgefallen ist, dass A_i um 20 % gegenüber dem Wert des Neugerätes angestiegen ist, sollte der Innenanstrich erneuert werden.

4 Zusammenfassung

Es wurde ein halbquantitatives Messverfahren zur Bestimmung der Rußemission von Kerzen vorgestellt, das für eine Qualitätskontrolle in der Produktion geeignet erscheint. Darüber hinaus lässt sich diese Methode auch sehr gut bei der Neuentwicklung von Kerzen und hier insbesondere für die Optimierung der Dochteinstellung verwenden. Die Messung erfolgt in zwei Schritten: Rußabscheidung auf einer Glasscheibe unter standardisierten Bedingungen und photometrische Bestimmung der Oberfläche des Rußniederschlages in einem integrierenden Photometer. Es benutzt einen innen weißbeschichteten quaderförmigen Kasten nach Art einer Ulbrichtkugel. Bei der Messung wird die Oberfläche aller auf der Glasscheibe abgedehnten Rußteilchen integral erfasst, unabhängig von der Form und Größe der Teilchen und von ihrem Ort auf der Scheibe oder ihrer Orientierung. Die so ermittelte Gesamtoberfläche des Rußniederschlages entspricht modellhaft der Schwärzung, die diese Rußteilchen beim Absetzen bewirken würden. Funktionsweise und Konstruktion des Photometers werden eingehend beschrieben und mit der alternativen Messmethode mittels Densitometer verglichen. Es wird als Vorteil der hier beschriebenen Methode angesehen, dass sie mit relativ einfachem Aufwand eine integrierende Messung mit ausreichender Homogenität und Empfindlichkeit erlaubt.

Literatur

- [1] „Allgemeine Güte- und Prüfbestimmungen für Kerzen“, Gütegemeinschaft Kerzen e. V., Kerzen Gütesicherung RAL-GZ 041, Stuttgart (1997)
- [2] G. Grimmer: Untersuchungsbericht „Bildung von PAH beim Abbrand und Ausblasen von Paraffin- und Stearinkerzen“. Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, D-22927 Großhansdorf, (13.04.1988)
- [3] K.-H. Schwind, J. Hosseinpour, H. Fiedler, C. Lau, O. Hutzinger: „Bestimmung und Bewertung der Emission von PCDD/PCDF, PAK und kurzkettigen Aldehyden in den Brandgasen von Kerzen“, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 6 (5) 243-246 (1994)
- [4] DEKRA Umwelt GmbH, D-70586 Stuttgart, Prüfbericht 73001/02 (09.08.2002)
- [5] DIN 51 402 Teil 1 „Prüfung der Abgase von Ölfeuerungen; Visuelle und photometrische Bestimmung der Rußzahl“ (Oktober 1986)
- [6] VDI Richtlinie 2066 Blatt 8 „Staubmessung in strömenden Gasen. Messung der Rußzahl an Feuerungsanlagen für Heizöl EL“ (September 1995)
- [7] VDI Richtlinie 2465 Blatt 1 „Messen von Ruß (Immission) Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes“ (Dezember 1996)
- [8] VDI Richtlinie 2465 Blatt 2 „Messen von Ruß (Immission) Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes“ (Mai 1999)
- [9] Unersuchungsbericht, TÜV Product Service, D-80339 München
- [10] H. Gossens: „Die Rußentwicklung durch Opferkerzen – Eine Studie“, Fa. Th. MAHR Söhne, D-52068 Aachen (1992)
- [11] G. Grimmer: Untersuchungsbericht „Rußabgabe-Bestimmung von Kerzen“, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, D-22927 Großhansdorf (09.01.1989)
- [12] Firmenbroschüre „Vorrichtungskabine zur Rußbeurteilung von Kerzenflammen“, Bekro Chemie GmbH; D-66802 Altforweiler (1992)
- [13] „Candle Test“, IKEA Deutschland GmbH & Co KG, D-61759 Hofheim-Wallau (24.03.1998)
- [14] A. Schönbacher: „Voruntersuchungen zur Anwendung moderner optischer Messmethoden im Hinblick auf das windabhängige Rußverhalten von Kerzenflammen“, Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart (1987)
- [15] Stiftung Warentest: Prüfprogramm Nr. 24/73 Kerzen (1973)
- [16] ASTM Draft „Candle Profile & Soot Test Method“, 29.04.1999
- [17] ASTM D 2156-94 “Standard Test Method for Smoke Density in Flue Gases from Burning Distillate Fuels” (1994)
- [18] R. Ackermann: „Untersuchungsbericht über den Abbrand von Paraffinkerzen“, DEKRA Umwelt GmbH, Labor für Umweltschutz und Produktanalytik, D-70565 Stuttgart (30.04.2003)
- [19] ASTM F-1545 Smoke Test Method Task Group “Candle Smoke Test Method”, National Candle Association Spring Meeting, Baltimore (06.04.2001)

- [20] Heiland B&W Densitometer, TD Series, Technische Daten: www.heilandelectronic.de, Heiland electronic GmbH, D-35579 Wetzlar (2003)
- [21] R. Ulbricht: „Das Kugelphotometer, Darstellung seiner Theorie, Ausbildung und Anwendung unter Berücksichtigung der Fehlerquellen“, R. Oldenbourg-Verlag, München, Berlin (1920)
- [22] “Cold Cathode Fluorescent Lamps”, Firmenprospekt, Stanley Electric Co. Ltd., Tokio, www.stanley.co.jp (2003)
- [23] *ROBAX*, *TEMPAX*: Gläser mit niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Technische Daten: www.schott.de, Schott Glas, D-55122 Mainz

Anschrift der Autoren:

* Dr. Michael Matthäi
Dr. Norbert Petereit
Sasol Wax GmbH
Worthdamm 13-27
20457 Hamburg
e-mail: michael.matthaei@sasolwax.com
norbert.petereit@sasolwax.com

** Prof. Dr. Reinhard Ulrich
Technische Universität Hamburg-Harburg, AB 2-03
D-21071 Hamburg
e-mail: ulrich@tu-harburg.de