

Monolithische kohlenstoffhaltige Denuder als Erweiterung der personengetragenen GGP-Sammler zur Probenahme luftgetragener Dampf/Partikel-Gemische

V. Kohlmeier, G. C. Dragan, J. Orasche, J. Schnelle-Kreis, D. Breuer, R. Zimmermann

Zusammenfassung Eine genauere Abschätzung der Exposition von Beschäftigten gegenüber Aerosolen aus semi-volatilen organischen Substanzen (semi-volatile organic compounds – SVOC) kann durch simultane und getrennte Probenahme beider Aerosolphasen erzielt werden. Die Dampf/Partikel-Verteilung solcher Aerosole ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Depositionseigenschaften im Atemtrakt toxikologisch bedeutsam. Untersucht wurde die Verwendbarkeit extrudierter monolithischer kohlenstoffhaltiger Denuder zur Dampf/Partikel-Trennung für den Gesamtstaub-Gas-Probenahme-(GGP)-Sammler. Dabei zeigte sich eine hohe Transmissionseffizienz ($\geq 98\%$) bei einem einzelnen Denuder für 1 bis 3 μm große Polystyrol-Latex-Partikel sowie SVOC-Tröpfchen bei einer Durchflussrate von 5 l/min. Weiterhin wurden hohe Adsorptionseffizienzen um 97 % für eine Flussrate von 5 l/min und zwei Denuder beobachtet. Bei 10 l/min wurde dagegen n-Hexadecandampf effizienter adsorbiert als Diethylglycoldampf. n-Hexadecantröpfchen von ca. 1 und 2 μm Größe zeigten im Denuder bei 5 l/min keine wesentliche Verdunstung. Somit lässt sich der charakterisierte Denuder zur effektiven Dampf/Partikel-Trennung von Aerosolen aus unpolaren Alkanen mit Tröpfchendurchmessern von 1 bis 3 μm bei einer Flussrate von 5 l/min einsetzen.

Monolithic carbonaceous denuders as an enhancement of portable personal GGP samplers for the collection of airborne vapour/particle mixtures

Abstract A more accurate assessment of the workers' exposure to aerosols from semi-volatile organic compounds (SVOC) can be achieved through the simultaneous and separate sampling of both SVOC aerosol phases. From a toxicological point of view, it is important to analyse the exact vapour/particle distribution of such aerosols, since in case of inhalation both aerosol phases show different deposition characteristics in the respiratory tract. The objective of this study was to examine the usability of extruded monolithic carbonaceous denuders as a possible enhancement of the GGP sampler. Our study showed a high transmission efficiency ($\geq 98\%$) for one denuder and 1 to 3 μm polystyrene latex particles as well as for SVOC droplets at a flow rate of 5 l/min. Furthermore, high adsorption efficiencies of about 97 % could be observed for a flow rate of 5 l/min and two denuders. However, at a higher flow rate of 10 l/min n-hexadecane vapour was adsorbed with a

higher efficiency than diethylene glycol vapour. No considerable evaporation of approximately 1 and 2 μm n-hexadecane droplets could be determined. Consequently, the characterised denuder could be used for an effective vapour/particle-partitioning of aerosols from non-polar alkanes with droplet diameters of 1 to 3 μm at flow rates around 5 l/min.

1 Einleitung

Die Probenahme von Aerosolen aus semi-volatilen organischen Verbindungen (semi-volatile organic compounds – SVOC) zur Expositionsabschätzung von Beschäftigten, die diesen Substanzen berufsbedingt ausgesetzt sind, ist anspruchsvoll [1; 2]. SVOC können bei Raumtemperatur gleichzeitig als Gase/Dämpfe und als Partikel/Tröpfchen in der Luft an verschiedenen Arbeitsplätzen vorliegen. Die genaue Phasenzusammensetzung solcher Aerosole aus festen, flüssigen und dampf- bzw. gasförmigen Komponenten kann dabei aus toxikologischer Sicht von entscheidender Bedeutung sein, da Partikel und Dämpfe bei der Inhalation unterschiedliche Ablagerungseigenschaften im Atemtrakt zeigen. Beispielsweise kann das Einatmen von Partikeln, abhängig von ihrem Durchmesser, zu Partikeldepositionen an unterschiedlichen Orten des Atemtrakts führen. Allerdings können eingeatmete Partikel sowie auch Dämpfe wieder ausgeatmet werden [3]. Ob Dämpfe vom Lungengewebe absorbiert werden, hängt von ihren physikochemischen Eigenschaften ab [4]. Mögliche negative gesundheitliche Auswirkungen eingeatmeter Substanzen hängen von deren Aggregatzustand sowie Konzentration und Menge ab, die nach der Inhalation im Atemtrakt verbleibt. Die momentan in Deutschland meistverwendeten personengetragenen Gesamtstaub-Gas-Probenahme-Sammler (GGP) [1; 5] und GGP-Mini-Sammler [6; 7] können zur Messung der SVOC-Aerosolmassenkonzentration am Arbeitsplatz eingesetzt werden. Diese Probenahmegeräte erfüllen die Anforderungen der Norm DIN EN 13936 [8] und sammeln Partikel und Dämpfe als einatembare Fraktion (E-Fraktion). Die Sammler werden mit einer tragbaren Probenahmepumpe betrieben und bestehen aus einem Ansaugkegel sowie einem dahinter angeordneten Filter und Adsorptionsmittel. Mittels dieser Aerosolsammler ist es zwar möglich, die gesamte SVOC-Aerosolmassenkonzentration zu bestimmen, allerdings können die Dämpfe und Partikel des SVOC-Aerosols nur in der Summe und nicht getrennt gesammelt und analysiert werden. Bei der Probenahme von SVOC-Aerosolen am Arbeitsplatz muss berücksichtigt werden, dass beide Aerosolphasen (Partikel und Dämpfe) sich solange in einem ständigen Massenaustausch befinden, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Allerdings ist an Arbeitsplätzen nicht davon auszugehen, dass sich dieser Gleichgewichtszustand tatsächlich einstellt [9]. Somit kann auf der einen Seite die auf dem Filter eines GGP- und GGP-

Vesta Kohlmeier, M. Sc., Prof. Dr. rer. nat. Ralf Zimmermann,
Jürgen Orasche, Dr. Jürgen Schnelle-Kreis,

Kooperationsgruppe "Comprehensive Molecular Analytics (CMA)",
Helmholtz Zentrum München, Neuherberg, und Institut für Chemie
der Universität Rostock.

Dr. George C. Dragan,

Kooperationsgruppe "Comprehensive Molecular Analytics (CMA)",
Helmholtz Zentrum München, Neuherberg, derzeit Bundesanstalt für
Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund.

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfall-
versicherung (IFA), Sankt Augustin.



Bild 1. Modifizierter GGP-Sammler (angefertigt in der Werkstatt des Helmholtz Zentrums München) mit integriertem Denuder (Denuderquerschnitt oben rechts) zur Dampf/Partikel-Trennung von SVOC-Aerosolen [17].

Mini-Sammlers aufgefangene Partikelmasse verdunsten [10; 11] und im flussabwärts angebrachten Adsorber zusammen mit SVOC-Dampf gesammelt werden. In diesem Fall kann bei einer Expositionsabschätzung die Partikelmassenkonzentration unterschätzt werden (bei gleichzeitiger Überschätzung der Gasphasen-Massenkonzentration). Andererseits kann SVOC-Dampf auf der auf dem Filter gesammelten Partikelmasse kondensieren [11]. Dadurch kann die Partikelmassenkonzentration wiederum überschätzt werden (bei gleichzeitiger Unterschätzung der Gasphasen-Massenkonzentration). Eine zuverlässige Aussage darüber, wie viel der jeweiligen Substanz als Tröpfchen und als Dampf vorliegt, ist demnach nicht möglich.

Eine Möglichkeit, beide SVOC-Aerosolphasen simultan und getrennt zu sammeln, bestünde im Einbau eines Denuders zwischen Ansaugkegel und Filter eines GGP-Sammlers [12]. Bei einem Denuder handelt es sich um ein Instrument zur Dampf-Partikel-Trennung von Aerosolen [13 bis 15]. Dämpfe und Tröpfchen eines Aerosols können mittels einer Probenahmepumpe durch den Denuder geleitet werden. Da Gas- und Dampf moleküle aufgrund ihrer Größe einen um den Faktor 10^5 bis 10^6 höheren Diffusionskoeffizienten besitzen als Partikel [16], können diese im Vergleich zu

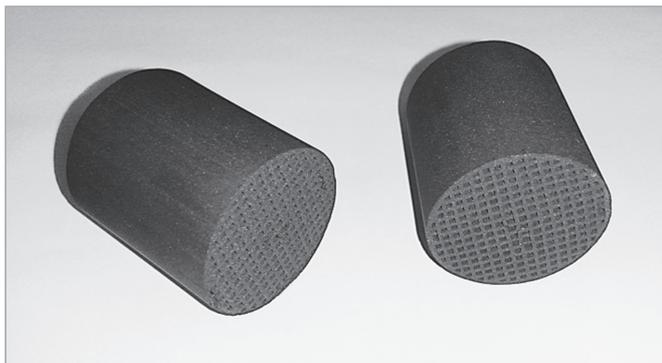


Bild 2. Extrudierte monolithische kohlenstoffhaltige Denuder mit einer offenen Querschnittsfläche von 36 %.

Letzteren während der Passage durch den Denuder schneller zur Denuderwand diffundieren und dort in Abhängigkeit vom Denudermaterial ab- oder adsorbiert werden. Partikel hingegen strömen – im Idealfall verlustfrei – durch den Denuder und können somit anschließend auf einem dahinter angebrachten Filter gesammelt werden.

Damit ein personengetragener GGP-Sammler zusammen mit einem Denuder betrieben werden kann, sollte der Denuder eine zylinderartige Form mit einem Durchmesser von ca. 30 mm aufweisen. Dadurch können die durch den Denuder strömenden SVOC-Partikel und -Tröpfchen auf dem flussabwärts angebrachten Glasfaserfilter (Durchmesser 37 mm) gesammelt werden. Weiterhin sollte der Denuder wiederverwendbar, stabil, leicht und möglichst kompakt sein, um Personen beim Tragen des modifizierten GGP-Sammlers (Bild 1) während der Arbeit nicht zu beeinträchtigen. Darüber hinaus wurde der GGP-Sammler für Flussraten von 0,5 bis 10 l/min konzipiert, deshalb sollte der Denuder bei diesen Flussraten ohne wesentlichen Druckabfall betrieben werden können. Diese Voraussetzungen erfüllen extrudierte monolithische kohlenstoffhaltige Denuder, sogenannte Novacarb™-Denuder. In der Vergangenheit wurde diese Art von Denuder bereits in zahlreichen Studien in diversen Versuchsaufbauten zur Dampf/Partikel-Trennung beziehungsweise DampfadSORPTION genutzt [18 bis 21]. In der Zeitschrift *Annals of Work Exposures and Health* wurde der erste Teil der hier beschriebenen Versuche veröffentlicht [12]; diese Arbeit enthält darüber hinaus einen zusätzlichen Abschnitt zur Verdunstung von n-Hexadecantröpfchen im Denuder.

Um die Eignung des extrudierten monolithischen kohlenstoffhaltigen Denuders als effektive Dampf/Partikel-Trennungseinheit im GGP-Sammler beurteilen zu können, wurde der Denuder in dieser Studie zum einen hinsichtlich seiner Partikeltransmission untersucht. Bei einer hohen Partikeltransmissionseffizienz ($\geq 95\%$) kann vorausgesetzt werden, dass SVOC-Partikel (nahezu) verlustfrei auf dem hinter dem Denuder angebrachten Filter gesammelt werden können, ohne dass es zu einer wesentlichen Unterschätzung der Partikelmassenkonzentration kommt. Zum anderen wurde die Adsorptionseffizienz der Denuder experimentell sowie theoretisch untersucht. Eine hohe Adsorptionseffizienz ($\geq 95\%$) garantiert eine (nahezu) vollständige Adsorption der Gasphase des SVOC-Aerosols durch den Denuder. Dadurch kann die Kondensation des SVOC-Dampfes auf der auf dem Filter gesammelten Partikelmasse ausgeschlossen und die Gasphasen-Massenkonzentration separat analysiert werden. Weiterhin dürfen SVOC-Tröpfchen während der Passage durch den Denuder nicht verdunsten, da dies ebenfalls zu einer Unterschätzung der Partikelmassenkonzentration führen würde. Aus diesem Grund wurde die Verdunstung von SVOC-Partikeln im Denuder ebenfalls untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Monolithische kohlenstoffhaltige Denuder

Bei dem charakterisierten Denuder handelt es sich um einen aus Kohlenstoff bestehenden zylinderförmigen extrudierten Monolithen mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 36 mm (Bild 2). Dieser besitzt eine Vielzahl rechteckiger Kanäle (Multi-Kanal-Denuder), wobei jeder einzelne Kanal eine Breite (beziehungsweise

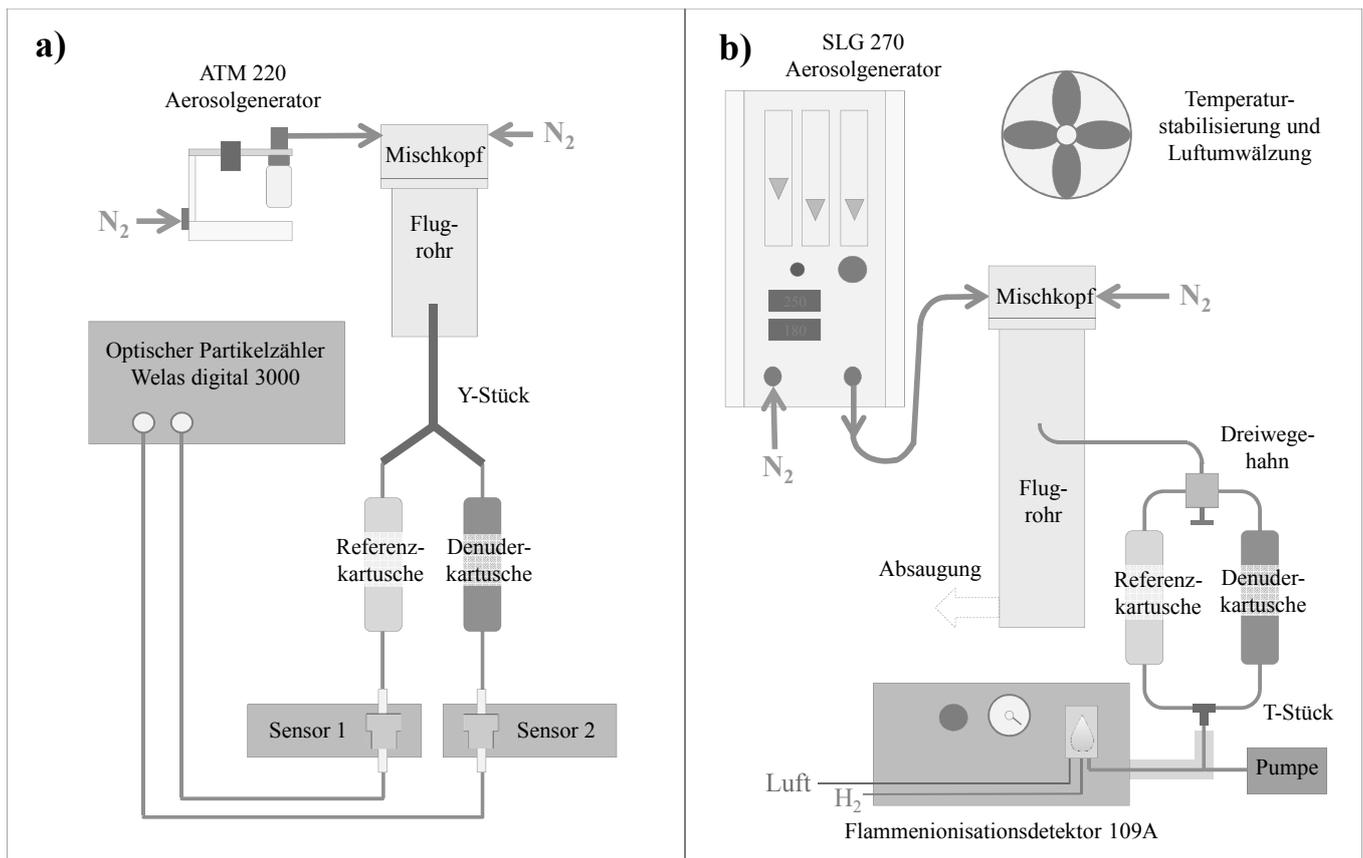


Bild 3. Experimentalaufbauten zur Bestimmung a) der partikelgrößenabhängigen Transmissionseffizienz eines Denuders und b) der zeitabhängigen Adsorptionseffizienz von ein und zwei Denudern. Bild 3 wurde abgeändert übernommen aus [12; 23; 24].

Länge) von 1 125 µm aufweist (Wandstärke: 750 µm). Die Kanaldichte beträgt 210 CPI (channels per inch, Kanäle pro inch) und die offene Querschnittsfläche 36 %. Hergestellt wurden die Denuder aus Phenolharz mittels eines Polymer-Sinterprozesses ohne Zugabe von Bindemitteln [22]. Bei der Herstellung wurde das Denudermaterial karbonisiert, jedoch nicht aktiviert.

2.2 Bestimmung der Transmissionseffizienz

Die größenabhängige Partikeltransmission durch den Novacarb™-Denuder wurde an zwei unterschiedlichen Partikeltypen untersucht. Zum einen wurden „elastische“ Polystyrol-Latex (PSL)-Partikel (Partikeldurchmesser: 0,99, 1,93 und 3,00 µm) verwendet, die im Fall eines Aufpralls an der Denuderwand wieder abprallen können. Zum anderen wurden „klebrige“ SVOC-Tröpfchen aus n-Hexadecan oder Diethylenglycol mit Durchmessern von 1,08, 1,98 und 2,97 µm eingesetzt. Diese können, im Gegensatz zu PSL-Partikeln, bei einem Aufprall an der Denuderwand nicht wieder abprallen und verbleiben im Denuder. Die für die Versuche ausgewählten Partikeldurchmesser entsprechen der Größe luftgetragener SVOC-Tröpfchen, die auch an Arbeitsplätzen vorgefunden werden können.

Monodisperse PSL-Partikel einer Partikelgröße wurden mithilfe eines Verneblers vom Typ ATM 220 (Fa. Topas, Deutschland) bei einer Flussrate von 0,8 l/min aus der entsprechenden wässrigen PSL-Suspension (Fa. Polysciences, Inc., USA) hergestellt (Bild 3a). Dabei wurden die PSL-Partikel im Mischkopf eines ca. 40 cm langen Flugrohrs mit Stickstoff auf eine Gesamtflussrate von 5 l/min vermengt und durch das Flugrohr geleitet. Die Durchmischung mit

Stickstoff führt generell zum Verdunsten der Wasserschicht um die PSL-Partikel, wodurch eine fehlerhafte Messung mit optischen Partikelzählern ausgeschlossen werden kann. Das generierte Aerosol wurde anschließend durch ein Y-Stück, das am Ausgang des Flugrohrs angebracht war, geleitet. Am Y-Stück wiederum befanden sich zwei durch Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schläuche vertikal befestigte Edelstahl-Denuderkartuschen. Eine Denuderkartusche wurde nicht mit Denudern befüllt und diente somit als Referenz- oder Bypass-Kartusche. Die andere Kartusche wurde mit einem vertikal ausgerichteten Denuder befüllt. Die durch die leere Referenz- sowie die befüllte Kartusche strömenden Partikel wurden mittels zweier Sensoren vom Typ 2200 des optischen Partikelzählers Welas digital 3000 (Fa. Palas, Deutschland) erfasst. Beide Sensoren sind in der Lage, Partikel im Größenbereich von 0,2 bis 10 µm zu detektieren und wurden alternierend bei einer Flussrate von 5 l/min betrieben.

Im Gegensatz zu PSL-Partikeln wurden SVOC-Tröpfchen mit einem modifizierten Sinclair-La-Mer-Kondensations-Aerosolgenerator (Modell SLG 270, Fa. Topas, Deutschland) in einer Klimakammer [6] erzeugt, Bild 3b). Das aus n-Hexadecan (99 %, Fa. Alfa Aesar, Deutschland) oder Diethylenglycol (99 %, Fa. Sigma-Aldrich, USA) bestehende Aerosol wurde dabei bei einer Flussrate von 5 l/min generiert und im Mischkopf eines ca. 150 cm langen Flugrohrs mit Stickstoff auf eine Gesamtflussrate von 50 l/min vermengt. Anschließend wurden die SVOC-Aerosoltröpfchen mit Durchmessern von 1,08, 1,98 und 2,97 µm an einer Probenahmestelle am Flugrohr über PTFE-Schläuche zur jeweiligen Referenz- und Denuderkartusche geleitet. Beide

Welas-Sensoren wurden analog zu Bild 3a) über PTFE-Schläuche mit der Referenz- bzw. Denuderkartusche verknüpft, um den Partikelfluss zu erfassen und somit die Partikelanzahl zu bestimmen.

Anhand des Quotienten aus der durch die befüllte Denuderkartusche strömenden Partikelanzahl und der durch die leere Referenzkartusche strömenden konnte die Transmissionseffizienz durch einen Denuder für die jeweilige Partikelgröße ermittelt werden. Die Messungen zur Bestimmung der Partikelanzahl wurden jeweils mindestens viermal wiederholt. Dabei wurden die Sensoren nach jeder Messung mindestens zweimal getauscht, um mögliche sensorbedingte Einflüsse auf die Messwerte zu verhindern. Anschließend wurden die Messwerte gemittelt und der Variationskoeffizient (angegeben als \pm -Wert) jedes Mittelwerts bestimmt.

2.3 Bestimmung der experimentellen Adsorptionseffizienz

Der Experimentalaufbau zur Bestimmung der zeitabhängigen Adsorptionseffizienz von einem und zwei Denudern ist in Bild 3b dargestellt. Die Generierung von n-Hexadecan sowie Diethylenglycoldampf wurde mittels eines Sinclair-La-Mer-Kondensations-Aerosolgenerators in einer Klimakammer [6] realisiert. Durch Erhitzen der SVOC-Modellsubstanzen im Aerosolgenerator wurden die Dämpfe bei einer Flussrate von 5 l/min erzeugt und im Mischkopf eines ca. 150 cm langen Flugrohrs mit Stickstoff auf eine Gesamtflussrate von 50 l/min verdünnt. Um zu kontrollieren, dass keine Partikel d. h. < 80 Partikel/cm³ bzw. < 2 % der SVOC-Gesamtmassenkonzentration vorhanden waren, wurde einer der Welas-Sensoren an der Probenahmestelle am Flugrohr angebracht und die Partikelkonzentration gemessen. Beide Stoffe wurden als SVOC-Modellsubstanzen aufgrund ihrer Dampfdrücke (0,12 Pa für n-Hexadecan [25] und 0,27 Pa für Diethylenglycol [26] bei 20 °C) und unterschiedlichen Polaritäten gewählt.

Zur Bestimmung der zeitabhängigen Adsorptionseffizienz wurde nach Überprüfung der Partikelkonzentration der jeweilige gasförmige SVOC-Analyt über Metallleitungen zu jeweils einer Referenz- sowie Denuderkartusche (mit einem oder zwei Denudern befüllt) geleitet. Über einen Dreivegehahn konnte die Durchflussrichtung des SVOC-Analyten alternierend zwischen Referenz- und Denuderkartusche gesteuert werden. Nach Durchströmen der jeweiligen Kartusche wurde der SVOC-Dampf über ein T-Stück zu der beheizten Transferleitung eines Flammionisationsdetektors (FID) des Typs 109A (Fa. J. U. M. Engineering, Deutschland) geleitet. Am anderen Ende des T-Stücks wurde eine einstellbare Kolben-Membranpumpe angebracht, welche die Flussrate durch die beiden Kartuschen von 0,5 l/min des FID auf Werte von 5 oder gar 10 l/min erhöhen konnte. Dies ist wichtig, da GGP-Sammler generell bei Flussraten von bis zu 10 l/min betrieben werden können.

Zur Bestimmung der zeitabhängigen Adsorptionseffizienz wurden die mittels FID gemessenen SVOC-Massenkonzentrationen nach Durchströmen der Denuder- und Referenzkartusche zueinander ins Verhältnis gesetzt. Dementsprechend konnte die prozentuale Adsorptionseffizienz berechnet werden. Insgesamt wurde jedes Experiment dreimal wiederholt, die erhaltenen Adsorptionseffizienzen wurden gemittelt und die Standardabweichung (angegeben als \pm -Wert sowie Fehlerbalken) wurde bestimmt. Orientiert an

der in Deutschland empfohlenen bzw. in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 [27] genannten Mindestprobenahmedauer an Arbeitsplätzen wurden die einzelnen Versuche jeweils über 120 min durchgeführt.

Die gemittelten SVOC-Massenkonzentrationen betragen für n-Hexadecan $9,5 \pm 0,82$ mg/m³ und für Diethylenglycol $7,99 \pm 0,55$ mg/m³. Vor jedem Experiment wurden die extrudierten Denuder mit einem vorgeheizten Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 200 °C über mindestens drei Tage konditioniert. Nur so konnte garantiert werden, dass Verunreinigungen und zuvor adsorbierte Substanzen vom Denuder entfernt wurden [18].

2.4 Bestimmung der theoretischen Adsorptionseffizienz

Neben Laborversuchen wurde die Adsorptionseffizienz berechnet und mit den experimentell gewonnenen Daten verglichen. Eine theoretische Abschätzung der Adsorptionseffizienz eines Denuders ist erstrebenswert, da der zeitliche Aufwand zur experimentellen Bestimmung der Adsorptionseffizienzen für verschiedene Analyten, Denudertypen und Flussraten hoch ist. Anhand von Gl. (1) für Parallelplatten-Denuder [15; 28; 29] wurde die Adsorptionseffizienz E für unsere Studien berechnet:

$$E = 1 - \frac{c}{c_0} = 1 - \left[0,91 \exp \left(-7,54 \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{DL}{V} \right) \right] \quad (1)$$

mit

c = Austrittskonzentration nach dem Denuder in mol/cm³s

c_0 = Ausgangskonzentration vor dem Denuder in mol/cm³s

b = Länge eines Denuderkanalquerschnitts

a = Breite eines Denuderkanalquerschnitts

D = Diffusionskoeffizient des SVOC-Analyten in cm²/s

L = Denudertypenlänge in cm

V = Volumetrische Flussrate der Gasmoleküle durch einen Denuderkanal in cm³/s

Da die 208 Kanäle eines Denuders eine viereckige Querschnittsform aufwiesen, konnte b/a vernachlässigt werden. Die volumetrische Durchflussrate eines Denuderkanals ließ sich berechnen aus der Gesamtflussrate (5 l/min bzw. 83,3 cm³/s oder 10 l/min bzw. 166,7 cm³/s) dividiert durch 208. Die Diffusionskoeffizienten wurden nach Fuller et al. [30; 31] berechnet und betragen für n-Hexadecan 0,047 cm²/s und für Diethylenglycol 0,083 cm²/s.

2.5 Verdunstung von Aerosoltröpfchen im Denuder

Weiterhin wurde neben der partikelgrößenabhängigen Transmissionseffizienz und der Adsorptionseffizienz von Denudern die Verdunstung von n-Hexadecantröpfchen nach Durchströmen der Denuderkanäle untersucht. Mittels beider Welas-Sensoren konnten bei einer Flussrate von 5 l/min die Durchmesser der n-Hexadecanpartikel nach Durchströmen der Referenz- sowie Denuderkartusche (gefüllt mit einem Denuder) miteinander verglichen und somit Rückschlüsse auf die Partikelverdunstung (bzw. Reduktion des Partikelvolumens in %) geschlossen werden. Hierfür wurde der gleiche Experimentalaufbau genutzt wie zur Bestimmung der Transmissionseffizienz mit „klebrigen“ SVOC-Tröpfchen. Generiert wurden dabei ca. 1 und 2 μ m große n-Hexadecantröpfchen mit einer Konzentration von 3 000 bis 5 000 Partikeln/cm³, da diese Partikelkonzentrationen auch an Arbeitsplätzen aufgefunden werden können [32]. Die summierte Partikelmassenkonzentration betrug für 1,08- μ m-Partikel $1,65 \pm 0,02$ mg/m³ und für

1,98- μm -Partikel $17,54 \pm 0,58 \text{ mg/m}^3$. Insgesamt wurde jedes Experiment viermal wiederholt. Die Standardabweichungen wurden als \pm -Werte angegeben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Transmissionseffizienz

Die Transmissionseffizienz eines Denuders ist in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser der PSL-Partikel und SVOC-Tröpfchen in Bild 4 dargestellt. Für PSL-Partikel ergab sich eine hohe Transmissionseffizienz von $98 \pm 4,2 \%$. Eine ebenfalls hohe Transmissionseffizienz von $99 \pm 6,5 \%$ zeigte sich auch für die getesteten SVOC-Tröpfchen. Somit eignet sich der getestete Denuder hinsichtlich der hohen Transmission von Partikeln mit Durchmessern von 1 bis $5 \mu\text{m}$ für den Einbau in einen GGP-Sammler.

3.2 Adsorptionseffizienz

In den Bildern 5 und 6 sind die experimentell bestimmten zeitabhängigen Adsorptionseffizienzen für n-Hexadecandampf (unpolar) und Diethylenglycoldampf (polar) von jeweils einem und zwei Denuder(n) bei Flussraten von

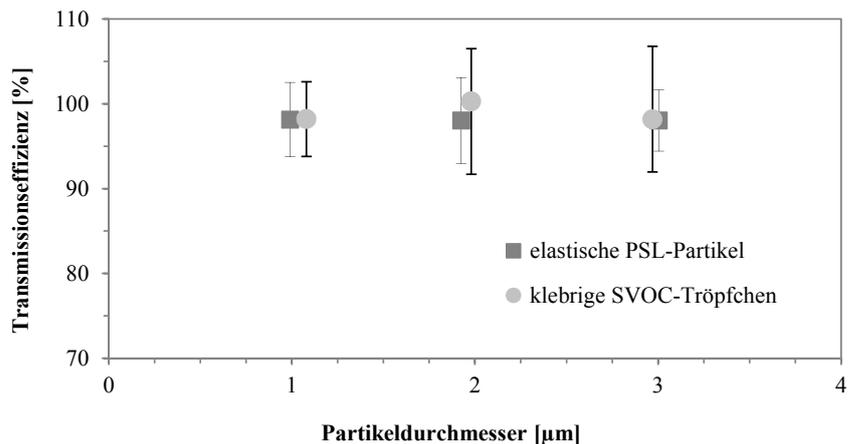
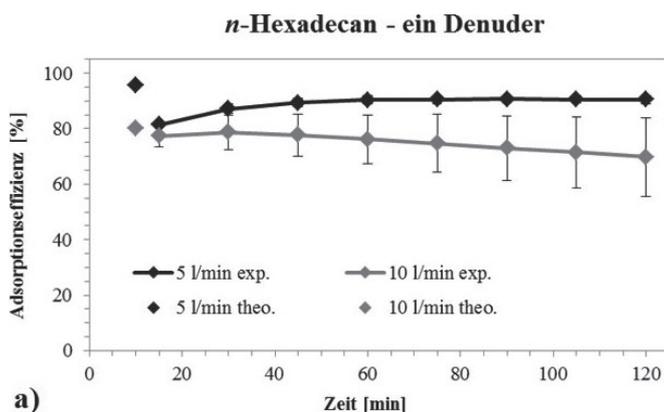
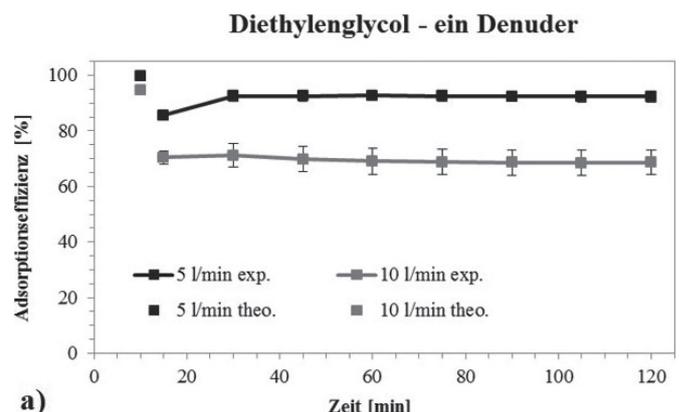


Bild 4. Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz eines Denuders, getestet mit „elastischen“ PSL-Partikeln und „klebrigen“ SVOC-Tröpfchen. Jede Messung wurde mindestens viermal wiederholt. Variationskoeffizienten sind als \pm -Werte dargestellt.

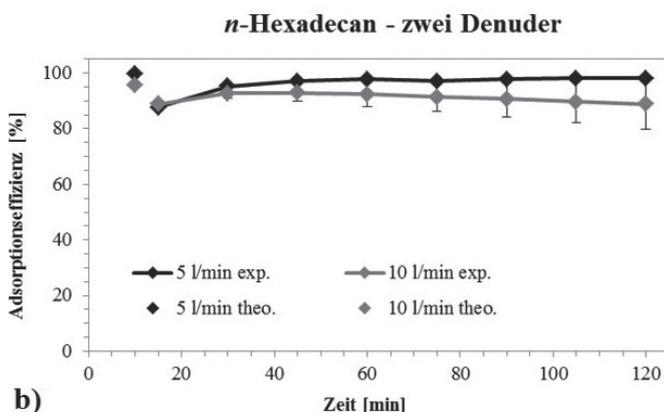
jeweils 5 und 10 l/min dargestellt. Alle Versuchsreihen wurden über einen Zeitraum von 120 min durchgeführt. Die einzeln dargestellten Punkte (links in jedem Diagramm) stellen die theoretischen Adsorptionseffizienzen dar, die für jeweils einen und zwei Denuder und beide Flussraten berechnet wurden.



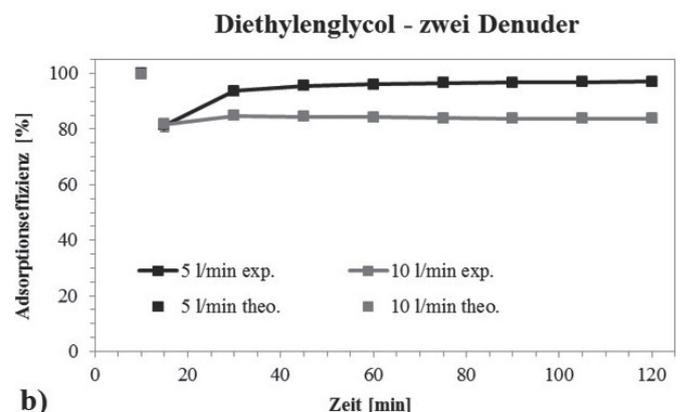
a)



a)



b)



b)

Bild 5. Experimentell (exp.) bestimmte zeitabhängige Adsorptionseffizienzen von a) einem Denuder bei 5 und 10 l/min und b) zwei Denudern bei 5 und 10 l/min. Bei diesen Versuchsreihen wurde die Adsorptionseffizienz 120 min mit unpolarem n-Hexadecandampf ($9,3 \pm 0,82 \text{ mg/m}^3$) jeweils dreimal getestet (die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt). Die einzeln dargestellten Punkte (links in jedem Diagramm) stellen die theoretischen (theo.) Adsorptionseffizienzen von einem und zwei Denuder(n) bei einer Flussrate von jeweils 5 und 10 l/min dar.

Bild 6. Experimentell (exp.) bestimmte zeitabhängige Adsorptionseffizienzen von a) einem Denuder bei 5 und 10 l/min und b) zwei Denudern bei 5 und 10 l/min. Bei diesen Versuchsreihen wurde die Adsorptionseffizienz 120 min mit polarem Diethylenglycoldampf ($7,99 \pm 0,55 \text{ mg/m}^3$) jeweils dreimal getestet (die Standardabweichung wird als Fehlerbalken dargestellt). Die einzeln dargestellten Punkte (links in jedem Diagramm) stellen die theoretischen (theo.) Adsorptionseffizienzen von einem und zwei Denuder(n) bei einer Flussrate von jeweils 5 und 10 l/min dar.

Tabelle. Berechnete Partikeldurchmesserdiffereenz (Δdp) von 1,08 und 1,98 μm großen n-Hexadecantröpfchen, die durch die Referenz- und die mit einem Denuder befüllten Kartusche strömten. Mittels Δdp konnte die prozentuale Partikelvolumenreduktion (ΔV) berechnet werden. Jede Messung wurde mindestens viermal wiederholt. Standardabweichungen sind als \pm -Werte dargestellt.

Partikeldurchmesser d_p in μm	Berechnete Partikeldurchmesserdiffereenz Δdp in μm	Partikelvolumenreduktion ΔV in %
1,08	0,01 \pm 0,01	3,4 \pm 2,6
1,98	0,01 \pm 0,03	1,9 \pm 4,1

In allen vier Diagrammen blieben die meisten Adsorptionseffizienzen im Verlauf der 120 min konstant. Ausnahmen können bei Messungen mit n-Hexadecandampf für ein und zwei Denuder bei jeweils 10 l/min beobachtet werden. Insgesamt betrachtet wurden höhere Adsorptionseffizienzen bei 5 l/min und zwei Denudern erzielt. Zum einen begünstigen niedrigere Flussraten auch aus theoretischer Sicht eine höhere Adsorptionseffizienz, da generell bei einer niedrigeren Flussrate aufgrund der längeren Aufenthalts- bzw. Verweilzeit eine höhere Anzahl der durch die Denuderkanäle strömenden Gasmoleküle zur Denuderwand diffundiert und somit adsorbiert werden kann als bei höheren Flussraten. Zum anderen führen zwei hintereinander angebrachte Denuder zu einer doppelt so langen Aufenthaltszeit und zu einer größeren Adsorptionsoberfläche, wodurch eine größere Menge an Gasmolekülen im Denuder angereichert werden kann.

Weiterhin wurde zu Beginn aller Messungen ein Anstieg der Adsorptionseffizienzen beobachtet. Die Ursache dafür war, dass SVOC-Gasmoleküle nicht nur in den Denudern, sondern auch im Inneren der Metallleitungen adsorbiert wurden. Da die Denuder am Anfang jeder Messung den größten Anteil der hineinströmenden Gasmoleküle adsorbierten, lagen die Adsorptionseffizienzen somit theoretisch über den vom FID ermittelten Werten. Jedoch wurden zu Beginn jeder Messung auch zuvor auf den im Versuchsaufbau nach dem Denuder platzierten Metallleitungen adsorbierte SVOC-Gasmoleküle wieder desorbiert. Somit ergaben sich niedrigere Ausgangsadsorptionseffizienzen, wobei mit schwindender Menge an desorbierten SVOC-Gasmolekülen wiederum ein Anstieg der Adsorptionseffizienzen beobachtet werden konnte.

Insgesamt betrachtet gibt es beim Vergleich zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Daten für unpolares n-Hexadecan und polares Diethylenglycol Unterschiede. Für n-Hexadecan stimmen die experimentell bestimmten Adsorptionseffizienzen mit den berechneten Werten gut überein. Hier liegen die Unterschiede bei ca. 2,8 %. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die experimentell und theoretisch bestimmten Adsorptionseffizienzen für Diethylenglycol um ca. 12,5 %. Ein Grund dafür ist, dass die Formel zur Berechnung der Adsorptionseffizienz (Abschn. 2.4) zwar die Denuderabmessungen, volumetrische Flussrate der Gasmoleküle durch einen Denuderkanal und Diffusionskoeffizienten der SVOC-Analyten umfasst, allerdings werden die Polarität der untersuchten SVOC-Modellsubstanzen und somit auftretende Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen und Denuderkanaloberfläche nicht berücksichtigt.

Da die Denuderkanäle eine poröse und hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen bestehende unpolare Oberfläche aufweisen, kann eine große Menge unpolarer n-Hexadecanmoleküle aufgrund von induzierten Dipol-Dipol-(Dispersions)-Wechselwirkungen [33] adsorbiert werden. Weiterhin sind neben Kohlenstoffatomen auch vereinzelt Sauer-

stoffatome auf der Denuderkanaloberfläche auffindbar. Diese stammen vom Phenolharz-Precursor [34] und können mit polaren Diethylenglycolmolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung treten [35]. Die in beiden Fällen auftretenden Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen und Denuderkanaloberfläche können auch allgemein für unpolare Alkane und polare Moleküle mit Hydroxylgruppen angenommen werden. Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass die für eine Adsorption zur Verfügung stehende Denuderkanaloberfläche endlich ist. Hierbei ist auch zu beachten, dass einige Poren für manche Moleküle diffusionsbedingt nicht zugänglich sind [22]. Beispielsweise können kleine oder lineare Moleküle in größeren Mengen adsorbiert werden als große und sperrige Moleküle.

3.3 Verdunstung von Aerosoltröpfchen im Denuder

Beim Durchströmen eines SVOC-Tröpfchens durch einen Denuderkanal kann aufgrund der Adsorption durch den Denuder eine Sättigung der Gasphase von 0 % am Ende des Denuderkanals angenommen werden. Bedingt durch die sehr kurze Verweilzeit sollten SVOC-Tröpfchen beim Durchströmen durch den Denuder im GGP-Sammler nicht oder nur zu einem geringen Anteil verdunsten. Die Experimente zeigten, dass beim Vergleich der optisch bestimmten Partikeldurchmesser (der durch die Referenz- und der mit einem Denuder befüllten Kartusche strömenden n-Hexadecanpartikel) nahezu kein Unterschied (Δdp) beobachtet werden konnte (Tabelle). Mittels Δdp konnte für 1,08- μm -Tröpfchen eine Partikelverdunstung (ΔV) von 3,4 \pm 2,6 % berechnet werden. Für 1,98- μm -Tröpfchen betrug sie 1,9 \pm 4,1 %. Allerdings lag ΔV für beide Partikelgrößen unter 5 %, wodurch eine wesentliche Partikelverdunstung beim Durchströmen der 1,08- und 1,98- μm -n-Hexadecantröpfchen durch die Denuderkanäle ausgeschlossen werden kann. Weiterhin konnte für ein n-Hexadecanpartikel beim Durchströmen eines Denuderkanals eine Aufenthaltszeit von 0,09 s bei einer Flussrate von 5 l/min pro Denuder bzw. 0,024 l/min pro Denuderkanal berechnet werden. Jedoch ist eine Aufenthaltszeit von 0,09 s auch nach dem zeitabhängigen Verdunstungsmodell von Dragan et al. [9] bei einer 0%igen Ausgangs-Gasphasensättigung für 1- und 2- μm -n-Hexadecanpartikel zu kurz für eine wesentliche Verdunstung [15].

4 Schlussfolgerung

Eine Möglichkeit zur genaueren Messung der Dampf/Partikel-Verteilung von SVOC-Aerosolen besteht darin, beide Aerosolphasen simultan und getrennt zu sammeln. Dies könnte durch den Einbau eines Denuders zwischen Ansaugkegel und Filter eines GGP-Sammlers realisiert werden. In dieser Studie wurde die Eignung des extrudierten monolithischen kohlenstoffhaltigen Denuders als potenzielle Dampf/Partikel-Trennungseinheit für den tragbaren

GGP-Sammler untersucht. Einerseits kann aufgrund der hohen ermittelten Partikeltransmissionseffizienz ($\geq 98\%$) garantiert werden, dass bei einer Flussrate von 5 l/min SVOC-Partikel im Größenbereich von 1 bis 3 μm einen Denuder nahezu verlustfrei passieren können. Andererseits konnte bei den meisten Messungen zur Bestimmung der zeitabhängigen Adsorptionseffizienz im Verlauf von 120 min eine relativ konstante Dampfsorption erzielt werden. Hohe Adsorptionseffizienzen wurden generell bei einer Flussrate von 5 l/min und zwei Dendurern ermittelt. Deshalb sollte zur Erhöhung der Adsorptionseffizienz ein

längerer Denuder in Betracht gezogen werden. Bei einer höheren Flussrate von 10 l/min wurde eine höhere Adsorptionseffizienz für unpolaren n-Hexadecandampf im Vergleich zu polarem Diethylenglycoldampf beobachtet. Darüber hinaus kam es zu keiner nennenswerten Verdunstung von n-Hexadecantröpfchen beim Durchströmen des Dendurers. Daraus kann geschlossen werden, dass der charakterisierte Denuder für eine Dampf/Partikel-Trennung von Aerosolen aus unpolaren Alkanen wie n-Hexadecan mit Tröpfchendurchmessern zwischen 1 und 3 μm bei einer Flussrate von 5 l/min besonders geeignet ist.

Literatur

- [1] Breuer, D.: Measurement of vapour-aerosol mixtures. *J. Environ. Monit.* 1 (1999) Nr. 4, S. 299-305.
- [2] Breuer, D.; Dragan, G. C.; Hebisch, R.; Bartsch, R.; Giesen, Y.; Krämer, W.; Nitschke, L.; Nitz, G.; Pannwitz, K.-H.; Tschickardt, M.; Brock, T. H.; Hartwig, A.: Sampling and analysis of substances and substance mixtures which may occur simultaneously as vapours and particles in workplace air – Air Monitoring Methods. In: *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*. Weinheim: Wiley-VCH 2018.
- [3] Heyder, J.: Deposition of inhaled particles in the human respiratory tract and consequences for regional targeting in respiratory drug delivery. *Proc. Amer. Thoracic Soc.* 1 (2004) Nr. 4, S. 315-320.
- [4] Gunderson, E. C.; Anderson, C. C.: Collection device for separating airborne vapor and particulates. *AIHA J.* 48 (1987) Nr. 7, S. 634-638.
- [5] Dragan, G. C.; Breuer, D.; Blaskowitz, M.; Karg, E.; Schnelle-Kreis, J.; Arteaga-Salas, J. M.; Nordsieck, H.; Zimmermann, R.: An evaluation of the „GGP“ personal samplers under semi-volatile aerosols: sampling losses and their implication on occupational risk assessment. *Environ. Sci. Process. Impact.* 17 (2015) Nr. 2, S. 270-277.
- [6] Breuer, D.; Dragan, G. C.; Friedrich, C.; Möhlmann, C.; Zimmermann, R.: Development and field testing of a miniaturized sampling system for simultaneous sampling of vapours and droplets. *Environ. Sci. Process. Impact.* 17 (2015) Nr. 2, S. 278-287.
- [7] Breuer, D.; Friedrich, C.; Möhlmann, C.; Dragan, G. C.: Entwicklung eines miniaturisierten Probenahmesystems zur gleichzeitigen Erfassung von Dampf-Tröpfchen-Gemischen bei schwerflüchtigen Verbindungen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 74 (2014) Nr. 4, S. 129-134.
- [8] DIN EN 13936: Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren (Ausg. 4/2014). Beuth: Berlin 2014.
- [9] Dragan, G. C.; Karg, E.; Nordsieck, H. O.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Arteaga-Salas, J. M.; Ferron, G. A.; Zimmermann, R.: Short-term evaporation of semi-volatile n-alkane aerosol particles: experimental and computational approach. *Environ. Eng. Manag. J.* 13 (2014) Nr. 7, S. 1775-1785.
- [10] Sutter, B.; Bémer, D.; Appert-Collin, J.-C.; Thomas, D.; Midoux, N.: Evaporation of liquid semi-volatile aerosols collected on fibrous filters. *Aerosol Sci. Technol.* 44 (2010) Nr. 5, S. 395-404.
- [11] Galarnau, E.; Bidleman, T. F.: Modelling the temperature-induced blow-off and blow-on artefacts in filter-sorbent measurements of semivolatile substances. *Atmos. Environ.* 40 (2006) Nr. 23, S. 4258-4268.
- [12] Kohlmeier, V.; Dragan, G. C.; Orasche, J.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Zimmermann, R.: Carbonaceous monolithic multi-channel denuders as vapour-particle partitioning tools for the occupational sampling of semi-volatile organic compounds. *Ann. Work Exposures Health* 62 (2018) Nr. 7, S. 899-903.
- [13] Ali, Z.; Thomas, C. L. P.; Alder, J. F.: Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review. *Analyst* 114 (1989) Nr. 7, S. 759-769.
- [14] Kohlmeier, V.; Dragan, G. C.; Karg, E.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Forbes, P. B. C.; Rohwer, E. R.; Zimmermann, R.: Die Eignung von Multichannel-PDMS-Dendurern zur Gas-Partikel-Trennung von SVOC. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 75 (2015) Nr. 10, S. 383-389.
- [15] Kohlmeier, V.; Dragan, G. C.; Karg, E. W.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Forbes, P. B. C.; Rohwer, E. R.; Zimmermann, R.: Multi-channel silicone rubber traps as denuders for gas-particle partitioning of aerosols from semi-volatile organic compounds. *Environ. Sci. Process. Impacts* 19 (2017) Nr. 5, S. 676-686.
- [16] Kim, S. W.; Raynor, P. C.: A new semivolatile aerosol dichotomous sampler. *Ann. Occup. Hyg.* 53 (2009) Nr. 3, S. 239-248.
- [17] Dragan, G.; Ferron, G.; Karg, E.; Kohlmeier, V.; Zimmermann, R.: Dynamisches Verhalten von semi-volatilen Mehrkomponenten-Gefahrstoff-Aerosolen bei der Probenahme am Arbeitsplatz (SevoMeGA). Abschlussbericht FP371 (2018).
- [18] Doezema, L. A.; Longin, T.; Cody, W.; Perraud, V.; Dawson, M. L.; Ezell, M. J.; Greaves, J.; Johnson, K. R.; Finlayson-Pitts, B. J.: Analysis of secondary organic aerosols in air using extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI-MS). *RSC Advances* 2 (2012) Nr. 7, S. 2930-2938.
- [19] Perraud, V.; Bruns, E. A.; Ezell, M. J.; Johnson, S. N.; Greaves, J.; Finlayson-Pitts, B. J.: Identification of organic nitrates in the NO_3 radical initiated oxidation of α -pinene by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) Nr. 15, S. 5887-5893.
- [20] Perraud, V.; Bruns, E. A.; Ezell, M. J.; Johnson, S. N.; Yu, Y.; Alexander, M. L.; Zelenyuk, A.; Imre, D.; Chang, W. L.; Dabdub, D.; Pankow, J. F.; Finlayson-Pitts, B. J.: Nonequilibrium atmospheric secondary organic aerosol formation and growth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (2012) Nr. 8, S. 2836-2841.
- [21] Eichler, P.; Müller, M.; D'Anna, B.; Wisthaler, A.: A novel inlet system for online chemical analysis of semi-volatile submicron

- particulate matter. *Atmos. Meas. Tech.* 8 (2015) Nr. 3, S. 1353-1360.
- [22] *Tennison, S. R.*: Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) Nr. 2, S. 289-311.
- [23] *Karg, E.; Dragan, G. C.; Ferron, G. A.; Nordsieck, H.; Blaskowitz, M.; Friedrich, C.; Kohlmeier, V.; Möhlmann, C.; Schnelle-Kreis, J.; Stanglmaier, S.; Zimmermann, R.; Breuer, D.*: Dynamisches Verhalten von Aerosolen aus semi-volatilen Komponenten. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 75 (2015) Nr. 7/8, S. 265-274.
- [24] *Dragan, G. C.; Kohlmeier, V.; Breuer, D.; Blaskowitz, M.; Karg, E.; Zimmermann, R.*: On the challenges of measuring semi-volatile organic compound aerosols using personal samplers. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 77 (2017) Nr. 10, S. 411-415.
- [25] *Ambrose, D.; Walton, J.*: Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) Nr. 8, S. 1395-1403.
- [26] Dow Ethylene Glycols. Hrsg.: The Dow Chemical Company. <https://www.dow.com/ethyleneglycol/about/properties.htm>
- [27] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). *GMBI.* (2010) Nr. 12, S. 231-253, geänd. *erg. GMBI.* (2016) Nr. 43, S. 843-846.
- [28] *De Santis, F.*: Comment on wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography systems: annular and parallel plate denuders. *Anal. Chem.* 66 (1994) Nr. 20, S. 3503-3504.
- [29] *Gormley, P. G.*: Diffusion and fall of atmospheric condensation nuclei/Diffusion from a stream flowing through a thin rectangular tube. *Proc. R. Irish Acad. A* 45 (1938), S. 47-63.
- [30] *Fuller, E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, J. C.*: New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) Nr. 5, S. 18-27.
- [31] *Fuller, E. N.; Ensley, K.; Giddings, J. C.*: Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *J. Phys. Chem.* 73 (1969) Nr. 11, S. 3679-3685.
- [32] *Brouwer, D. H.; Gijssbers, J. H. J.; Lurvink, M. W. M.*: Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: Exploring sampling techniques and strategies. *Ann. Occup. Hyg.* 48 (2004) Nr. 5, S. 439-453.
- [33] *London, F.*: Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. *Z. Phys. Chem. B* 11 (1930), S. 222-250.
- [34] *Bradley, R. H.; Rand, B.*: On the physical adsorption of vapors by microporous carbons. *J. Colloid Interf. Sci.* 169 (1995) Nr. 1, S. 168-176.
- [35] *Dubin, M. M.*: Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon* 18 (1980) Nr. 5, S. 355-364.