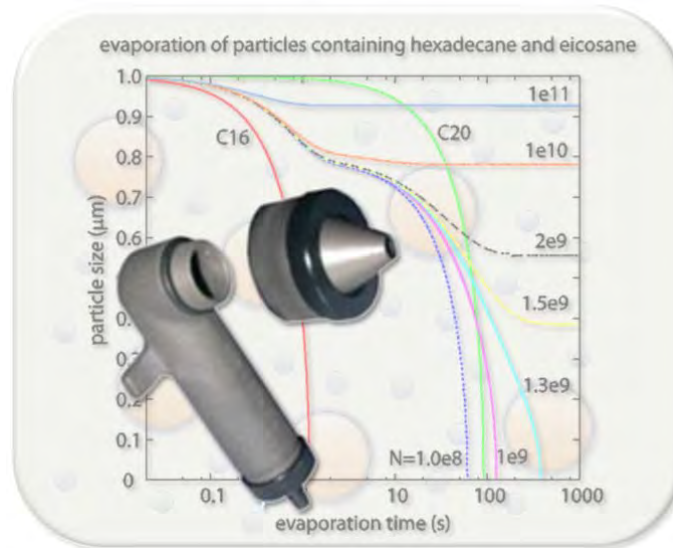


# Abschlussbericht



Projekttitel:

**Untersuchung der Messfehler bei der  
Probenahme von Gefahrstoff-Aerosolen  
in Arbeitsbereichen**

Auftraggeber:

**Die Deutsche Gesetzliche  
Unfallversicherung e. V.  
Alte Heerstraße 111,  
53757 St. Augustin**

Projekt-Nr.:

**FP299**

Bearbeitung:

**George Dragan  
George Ferron  
Erwin Karg  
Hermann Nordsieck  
Jürgen Schnelle-Kreis  
Ralf Zimmermann**

München, 11.03.2014

---

Auftragnehmer:

Helmholtz Zentrum München GmbH  
Kooperationsgruppe „Comprehensive Molecular Analytics“ (CMA)  
Prof. Dr. Ralf Zimmermann  
Ingolstädter Landstr. 1  
85764 Neuherberg / München

Kontakt:

Tel.: 089-3187-4048

Fax: 089-3187-3371

E-Mail: [ralf.zimmermann@helmholtz-muenchen.de](mailto:ralf.zimmermann@helmholtz-muenchen.de)

Weitere Kontakt-Informationen sind im Anhang zu finden

## INHALTSVERZEICHNIS

1	Überblick.....	5
1.1	Titel.....	5
1.2	Forschungszweck und Forschungsziel.....	5
1.3	Steckbrief.....	5
1.4	Ablauf .....	6
1.5	Kurzfassung.....	7
1.6	Summary .....	8
2	Problemstellung.....	9
2.1	Risikobewertung semi-volatiler Gefahrstoffe am Arbeitsplatz .....	9
2.2	Generierung / Entstehung von Aerosolen am Arbeitsplatz.....	10
2.3	Aerosole und Gesundheit .....	10
2.4	Gas-Partikel-Fraktionierung.....	11
2.5	Unterschiedliche Gesundheitsrisiken von Partikeln und Dampf .....	12
2.6	Lungendeposition .....	12
2.7	Auswirkung auf die Risiko Bewertung .....	12
2.8	Messtechnik im Arbeitsschutz .....	13
3	Methodik.....	13
3.1	Methodischer Ansatz und allgemeine Konzeption.....	14
3.2	Aufbau von Mischkopf und Flugrohr .....	16
3.3	Analyse der Partikelphase.....	17
3.4	Analyse der Gasphase .....	19
3.5	Ansatz für die Generierung von Mischpartikeln.....	24
3.6	Vergleichende Messungen mit Standard-Verfahren.....	25
3.7	Messunsicherheit und Fehlerbetrachtung .....	28
3.8	Modellbildung .....	48
4	Ergebnisse.....	61
4.1	Ergebnisse der Modellrechnung.....	61
4.2	Vergleich der Experimental-Ergebnisse mit dem Modell .....	71
4.3	Erzeugung und Vermessen von Mischaerosolen .....	77
4.4	Vergleichende Messungen mit Standard-Verfahren.....	81
4.5	Vergleichende Messkampagne zwischen zählenden Partikelanalyatoren .....	85

---

5	Ergebnisse nicht am Vorhaben beteiligter Forschungsstellen.....	92
5.1	Zusammenstellung der Literatur.....	92
5.2	Konsequenzen für das Vorhaben.....	93
6	Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungsziels.....	94
6.1	Bewertungen und Schlussfolgerungen.....	94
6.2	Relevanz der Ergebnisse für die DGUV.....	95
6.3	Spezifität der Ergebnisse für die DGUV.....	96
7	Umsetzungs- und Verwertungsplan.....	96
8	Literatur.....	97
9	Anhang.....	103
9.1	Abkürzungen und Begriffe.....	103
9.2	Stoffdaten.....	105

## 1 Überblick

### 1.1 Titel

Untersuchung der Messfehler bei den Probenahmen von Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen.

### 1.2 Forschungszweck und Forschungsziel

#### Forschungszweck

Quantifizierung der Verluste von semi-volatilen Komponenten im Arbeitsplatz-aerosol bei der Filter-Probenahme

#### Forschungsziel

Systematische Untersuchung von Dampf-Partikel-Gemischen auf ihre reale Phasenverteilung und deren Dynamik bei der Probenahme

#### Fokus Bereich Aerosole

- Welche Fehler treten bei der Charakterisierung von Aerosolen auf?
- Wie lange sind Aerosole unter arbeitsplatzrelevanten Bedingungen stabil? (z. B. Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser, dem Dampfdruck und der Temperatur)

#### Fokus Bereich Probenahme

- Welche systematischen Fehler hinsichtlich der Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase werden gemacht, wenn die Probenahme nicht auf Aerosol-/Dampfgemische abgestimmt ist?
- Wann kommt es in welchem Umfang zu *Blow-off* oder Kondensationseffekten? (Gleichgewichtslage und Kinetik des Stofftransports zwischen Dampf- und Partikelphase)

### 1.3 Steckbrief

#### Projektziel

Untersuchen von Messfehlern, die durch Evaporation von semi-volatilen Partikeln bei der Filterbeprobung entstehen können

#### Projektdauer

3 Jahre

## Beteiligte

Auftraggeber:	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV)
Wissenschaftliche Kooperation:	Institut für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV
Projektpartner:	Kooperationsgruppe „Comprehensive Molecular Analytics“ (CMA) des Helmholtz Zentrums München  bifa Umweltinstitut, Augsburg

## Methode

- Vergleich zwischen *off-line*-Probenahme- (Sammeln auf Filter und Adsorber) und *on-line*-Probenahme-Systemen (Analyse der Partikel im luftgetragenen Zustand)
- Verwenden eines Filter / Adsorber – Probenahmesystems des IFA (*off-line*-Methode) als (mobile) Standard-Methode für die Probenahme am Arbeitsplatz
- Einsatz direkt-anzeigender Methoden (Flammen-Ionisations-Detektor kombiniert mit Weißlicht-Partikelspektrometer, *on-line*-Methode) als (stationäre) Labormethode
- Standardisierte Umgebungsbedingungen durch Aufbau der Versuchsanordnung in einer Klimakammer
- Verwendung von n-Alkanen (Dekan ... Eikosan) als Substanzen mit unterschiedlichem Sättigungsdampfdruck und als Surrogat für Ölnebel am Arbeitsplatz

## Ergebnis

Bei der Messung der Gesamtkonzentration unterscheiden sich beide Methoden nicht. Bei der Analyse der Partikelmassenkonzentration durch den Filter ist mit erheblichen Verlusten zu rechnen, abhängig von der Volatilität der Substanz, der Größe der Partikel und der Dampf-Konzentration in der Umgebungsluft.

### 1.4 Ablauf

Status	Zeitpunkt
„Kick-off-Meeting“	15.04.2010
Erreichen des ersten Meilensteins "Aufbau und Validierung des Experimentalbereichs", Zwischenbericht 1	19.11.2010
Erreichen des zweiten Meilensteins "Dynamisches Verhalten von Dampf-Aerosol-Gemischen" Zwischenbericht 2	31.03.2012
Erreichen des dritten Meilensteins "Einflüsse der Phasenverteilung auf die Probenahme" Zwischenbericht 3	31.03.2013
Verlängerung bis	31.12.2013
Schlussbericht	31.03.2014

## 1.5 Kurzfassung

### Zielsetzung

Aerosole aus semi-volatilen organischen Komponenten (SVOC) stellen eine große Herausforderung für die exakte Probenahme am industriellen Arbeitsplatz dar, da sie z. T. in Dampf- und z. T. in Partikelform vorliegen. Eine exakte Probenahme ist aber im Hinblick auf die toxikologische Bewertung wichtig, da Dampf und Partikel unterschiedlich bewertet werden.

Die Dampf-Partikel-Verteilung von SVOCs hängt erheblich von den Probenahme-Bedingungen ab. Daher wurde hier die SVOC-Evaporation theoretisch und experimentell nachvollzogen und das Ausmaß möglicher Evaporationsverluste experimentell untersucht.

### Methoden

Aerosol wurde aus n-Alkanen (Tetradekan ... Eikosan) in unterschiedlichen Partikelgrößen generiert, mit partikelfreiem Stickstoff verdünnt und während der Stabilisierung beobachtet. Die Quantifizierung von Partikel- und Gasphase wurde parallel mit direkt-anzeigenden *on-line*- und sammelnden *off-line*-Verfahren durchgeführt. Im *on-line*-Verfahren wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) mit beheizter Transferleitung eingesetzt zur Bestimmung der Gesamtkonzentration (TM) von Dampf- und Partikelphase eingesetzt. Die Partikelmassenkonzentration (PM) wurde aus der Anzahl-Größenverteilung eines optischen Weißlicht-Partikelspektrometers, die Dampfphase (VM) als Differenz  $VM = TM - PM$  berechnet.

Die am Arbeitsplatz häufig verwendeten *off-line*-Sammler bestanden aus einem Quarzfaserfilter um die Partikelphase von der Dampfphase zu trennen und einem (XAD2-) Adsorber um den durchtretenden Dampf zu quantifizieren. Die Verdunstung wurde in einer temperaturstabilisierten Kammer verfolgt. Das Experiment bestand aus Sinclair-LaMer Aerosolgenerator, Verdünnung, Flugrohr und dem o. g. Analysesystem. Zur Bewertung wurden die Messungen mit den Daten aus einem theoretischen, diffusionsbasierten Computermodell verglichen. Aus Parallelmessungen zwischen *on-line* und *off-line* Methode wurde die vom Filter verdunstete Aerosolmasse quantifiziert.

### Ergebnisse

Die Flugrohr-Messungen zeigten, dass SVOC-Tröpfchen in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit der Substanz, dem Sättigungsdampfdruck, dem Partikeldurchmesser und der Umgebungstemperatur innerhalb von 3 Sekunden vollständig verdampfen (Tetradekan) oder völlig unverändert (Oktadekan) bleiben können. Experimental- und Modelldaten deckten sich gut, 80 % aller Datenpunkte wichen um weniger als 20 % voneinander ab.

Die Vergleichsmessungen zwischen der *on-line*-Methode und der *off-line* Filter-Adsorber-Methode zeigten gute Übereinstimmung für TM. Die *off-line* Methode zeigte jedoch besonders bei kleinen Partikeln signifikante Evaporationsverluste für die Partikelmasse auf dem Filter.

### Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der *off-line* Methode tendentiell mit Verlusten der SVOC-Partikelmasse auf dem Filter gerechnet werden muss und dass die Evaporation von Aerosolpartikeln mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden kann. Die Gesamtmasse TM war mit guter Genauigkeit unabhängig von der Probenahme-Methode.

Die *off-line* Methode zeigte systematisch niedrigere PM und höhere VM Werte, eine klare Indikation für Evaporationsverluste auf dem Filter. Dieser Effekt sollte bei der Risikobewertung am Arbeitsplatz berücksichtigt sein: werden Filter allein zur Probenahme verwendet, kann die Arbeitsplatzkonzentration signifikant unterschätzt werden.

## 1.6 Summary

### Objective

Aerosols of Semi-Volatile Organic Compound (SVOC) origin represent a big challenge to industrial hygienists due to toxicological and sampling issues. Especially problematic is the sampling of hazardous semi-volatiles that appear in both particulate and gaseous phases in the workplace. More attention has to be given to these dynamic aerosol systems as the particle-vapor distribution is considerably depending on the sampling conditions.

This study was carried out to address the issue of semi-volatile aerosol particle evaporation both theoretically and experimentally as well as to provide experimental data that show the extent of evaporation losses that might bias the workplace risk assessment.

### Methods

Aerosols of several SVOC substances (tetradecane ...eicosane) and particle diameters were generated, diluted with particle free nitrogen and monitored for particle evaporation losses. The aerosols were quantified using on-line and off-line methods. The on-line approach to analyze SVOC aerosols was to account for the total mass (TM) with a Flame Ionization Detector (FID) coupled with a heated transfer line. The particle mass (PM) was calculated from the particle diameter measured using an optical particle sizer, while the vapor mass (VM) was calculated as the difference between the measured total and particulate mass ( $VM=TM-PM$ ). The off-line samplers comprised of a glass fiber filter for the separation of the particle phase and XAD2 adsorber for the quantification of the remaining vapors.

In order to study SVOC particle evaporation an experimental apparatus comprising of a Sinclair-LaMer aerosol generator, a flow tube and the above mentioned aerosol sampling system was set up inside a temperature controlled chamber. Particle evaporation in the flow tube was assessed using the on-line method and compared with a theoretical diffusion based computer model. Parallel measurements using the on-line and off-line methods were conducted to quantify for the amount of PM evaporated from filters.

### Results

Flow tube measurements have shown that droplets SVOC particles can evaporate completely within 3 seconds as was the case for tetradecane or remain unchanged (octadecane), depending on substance volatility, vapor saturation, particle diameter and sampling temperature. The experimental and model data were found to be in a good agreement for the flow tube experiments with less than 20% deviation for 80% of the data points.

Comparisons between the on-line method and the off-line filter-adsorber sampling method have shown that both methods had similar results for TM. The off-line method tended to lose a significant amount of particle mass due to evaporation, especially for small particles.

### Conclusions

Our results show that aerosol particle evaporation can be predicted with good accuracy and that the off-line method can be biased for SVOC particle measurement. The only comparable result that was independent of sampling method is for TM. The off-line method systematically returns lower PM and higher VM values, a clear indication for particle evaporation loss. This effect is also expected to influence the workplace risk assessment; sampling using filters only can significantly underestimate the real workplace concentration.



## 2 Problemstellung

### 2.1 Risikobewertung semi-volatiler Gefahrstoffe am Arbeitsplatz

**Aerosole** sind definiert als Zweiphasen-System aus festen oder flüssigen Teilchen, die in einem Trägergas suspendiert sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht bleiben Aerosole unverändert. Ein Gleichgewicht wird jedoch in der Realität – in der Außenluft und am Arbeitsplatz – selten gefunden da sich die Umgebungsbedingungen stetig ändern. Kühlung des Aerosols wird zu Dampf-Kondensation und Partikelwachstum oder -neubildung führen, Erwärmung oder Verdünnung zu einer ungesättigten Gasphase und damit zu Verdunstung bis hin zum völligen Verschwinden der Teilchen.

Eine Probenahme von gesundheitsrelevanten semi-volatilen (**SVOC**, halbflüchtige) Kohlenwasserstoff-Verbindungen am Arbeitsplatz kann sich daher für Arbeitshygieniker schwierig gestalten, wenn die Aerosole Ölnebel, **PAK**, anorganische Säuren, Alkanolamine, Bitumen etc. enthalten [Breuer, 1999, Breuer *et al.*, 2011, Howe *et al.*, 2011]. Diese dynamischen Aerosolsysteme erfordern erhöhten Probenahmeaufwand und sind erheblich von den Probenahmebedingungen abhängig, da die reale Phasenverteilung leicht durch Verdunstung und Kondensation zwischen Dampf und Partikeln verschoben werden kann [Breuer, 1999], sowohl im luftgetragenen Zustand als auch nach der Probenahme auf dem Substrat.

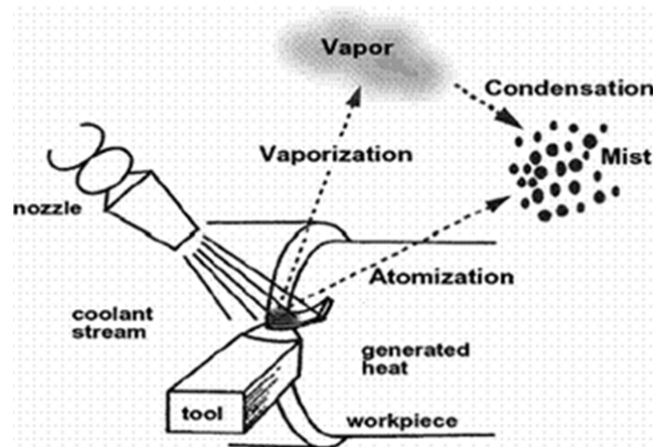


Abbildung 1 Beispiel am Arbeitsplatz entstehender Dämpfe und Aerosole [Adler *et al.*, 2006]. Beim Drehen und Fräsen verdampft aufgespritztes Kühlmittel oder es wird durch die mechanische Bewegung des Drehteils vernebelt. Die in der umgebenden Luft vorhandene Aerosolpartikelpopulation wird durch Kondensationsprozesse modifiziert.

Zwischen den Teilchen- und der Dampfphase findet ein stetiger Massentransfer statt, da solche Aerosole in der Regel niemals im Gleichgewichtszustand sind. Beispielsweise wird in der Literatur beim Sammeln von flüssigen Ölnebel-Tröpfchen auf traditionellem Filtersubstrat ein Ölverlust durch Verdampfung [Simpson *et al.*, 2008] verzeichnet. Sowohl in der Umwelt- als auch am Arbeitsplatz wurden Verluste bei Aerosolkonzentrationsmessungen verzeichnet [Raynor *et al.*, 1999], was zu einer signifikanten Unterschätzung der Partikelmasse führt. Am Arbeitsplatz ist es daher wichtig, möglichst genau zu wissen ob sich eine Substanz eher in Teilchen- oder in der Dampfphase befindet.

## 2.2 Generierung / Entstehung von Aerosolen am Arbeitsplatz

Unsere Umgebungsluft ist ein – entsprechend der einleitenden Definition – sehr komplexes Aerosol. Auch die Abluft aus Geräten und Anlagen im industriellen Umfeld ist ein Aerosol, da dort oft – trotz Filterung – noch Partikel vorhanden sind.

Besonders bei Verwendung von Kühl- und / oder Schmierstoffen im industriellen Bereich kann es leicht zur Bildung von Aerosolen kommen. Ein Beispiel von Arbeitsplatz-Aerosolen ist in Abbildung 1 dargestellt [Adler *et al.*, 2006].

Die Bildung Kondensationspartikeln ist der Hauptprozess, wenn bei der mechanischen Bearbeitung eines Werkstücks thermische Energie freigesetzt und ein Kühlmittel verdampft wird (siehe Abbildung 2, [Raynor, 2005]).

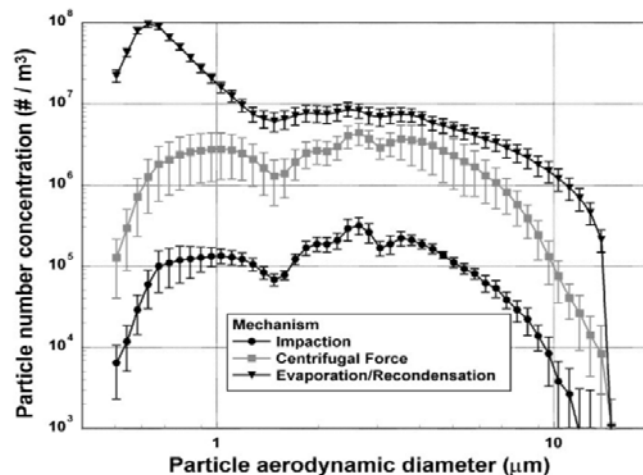


Abbildung 2 Für Drehmaschinen ist der vorherrschende Prozess der Aerosolbildung Evaporation mit Kondensation. Die Prozesse Impaktion und mechanische Generierung sind von untergeordneter Bedeutung [Raynor, 2005].

## 2.3 Aerosole und Gesundheit

Neben gesundheitsförderlichen Partikeln, wie zum Beispiel Kochsalz mit seiner beruhigenden Wirkung auf die Atemwege, existiert noch ein weites Feld von natürlich und anthropogen generierten Partikeln, deren gesundheitliche Auswirkungen erst in den letzten Jahrzehnten ernst genommen und untersucht wurden. Als Beispiele sind der saure und v. a. klimarelevante Sulfateintrag aus dem Schwefelgehalt fossiler Energieträger und vor allem der Eintrag kohlenstoffhaltiger Aerosolpartikel aus Emissions- und Verbrennungsprozessen zu nennen.

Beispiele aus der Vergangenheit mit – v. a. für empfindliche Bevölkerungsgruppen wie Kinder und alternde Menschen – oft lethalen Folgen finden sich in Geschichte und aktueller Berichterstattung. Ein extremes Beispiel sind die London-Smog-Episoden BBC [2002], während der aus Emissionen des Hausbrandes (Kohleverbrennung, „smoke“) zusammen mit Nebel („fog“) eine erhebliche Belastung der Wohnbevölkerung mit geschätzten 12 000 Toten entstand. Spätere epidemiologische Studien, beispielsweise die *Utah-Valley-Studie* [Pope, 1989, Pope, 1996] oder die *Six-Cities-Studie* [Dockery *et al.*, 1993] fanden Zusammenhänge zwischen dem Immissionsparameter  $PM_{10}$  und verschiedenen epidemiologischen

Parametern, wie z. B. der Sterblichkeitsrate oder der Zahl der Krankenhauseinlieferungen. Seitdem gab es eine große Zahl an Studien, die sich mit den gesundheitlich negativen Effekten der Partikelexposition beschäftigten und die unter anderem gesundheitliche Wirkungen besonders der kleineren ultrafeinen und Nanopartikelfraktion postulieren.

Gesundheitliche Wirkungen sind besonders am Arbeitsplatz zu erwarten, da hier aufgrund der Mannigfaltigkeit der Prozesse mit einer Vielzahl von Quellen zu rechnen ist. Ein Beispiel dafür sind Mineralöle, die häufig und in den unterschiedlichsten industriellen Prozessabläufen verwendet werden. Beispiele sind Offshore-Bohrungen [Galea *et al.*, 2011, Steinsvag *et al.*, 2006], der metallurgische Bereich [Huynh *et al.*, 2008, Menichini, 1986] und die Automobilindustrie [Robins *et al.*, 1997, Verma *et al.*, 2006]. In Werkstätten werden Mineralöle als Kühlschmierstoffe (KSS) eingesetzt, um gleichzeitig zu schmieren, zu kühlen, Rückstände von den Werkstücken zu entfernen und Korrosion zu verhindern [Heitbrink *et al.*, 2000, Piacitelli *et al.*, 2001, Stear, 2005, Wang *et al.*, 2007, Wilsey *et al.*, 1996]. KSS tragen zur Verbesserung der Qualität der Bearbeitung bei [Huynh *et al.*, 2008], sind aber bei der Inhalation ihrer toxischen Bestandteile und wegen der potentiellen mikrobiellen Kontamination der Flüssigkeit mit Gesundheitsrisiken verbunden [BBC, 2004, Calvert *et al.*, 1998, Cohen *et al.*, 2006, Fischer *et al.*, 2003, Gauthier, 2003]. Die Verwendung von Mineralölen führt in der Regel unter den mechanischen und thermischen Bedingungen der Materialbearbeitung durch physische Dispersion, Verdampfung und Rekondensation zwangsläufig zur Bildung von Ölnebel-Aerosolen [Atmadi *et al.*, 2001, Park *et al.*, 2009]. In der Literatur wird Ölnebel-Inhalation mit der direkten Wirkungen auf die Atmung, mit Dermatitis [Lillienberg *et al.*, 2010], berufsbedingtem Asthma, allergischer Alveolitis und anderen Lungenerkrankungen [Simpson *et al.*, 2000] verbunden.

## 2.4 Gas-Partikel-Fraktionierung

Für die Beurteilung von gesundheitlichen Wirkungen ist es wichtig, das Gesamtaerosol zu betrachten, also sowohl gas- als auch partikelförmige Komponenten zu berücksichtigen.

Einige Komponenten im Aerosol, zum Beispiel leicht- und mittelflüchtige Substanzen, sind in Aerosolen sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase präsent [Volckens *et al.*, 2003]. Zwischen den Phasen finden – abhängig von Temperatur und (Partial-)Druck – dynamische Austauschprozesse statt, bei denen Teile der in Partikeln vorhandenen Stoffkomponenten in die Gasphase übergehen und umgekehrt. Das Gleichgewicht wird zusätzlich von Partikelanzahl- und -größenverteilung beeinflusst. Zusätzlich wird das Gleichgewicht bei intern gemischten Partikeln durch die physiko-chemischen Beziehungen der Komponenten modifiziert.

Beispielsweise wird sich nach der Entstehung solcher komplex gemischter Aerosole an einer Produktionsstätte ein dynamisches Gleichgewicht mit der Umgebung einstellen, das beim Transport durch den umgebenden Luftraum durch Verdünnung und Temperaturänderung einer permanenten Änderung unterworfen ist und damit schnell und stark schwanken kann. Eine letzte Änderung ist schließlich dann zu erwarten, wenn das Aerosol inhaled wird und damit einer Temperatur von 37 °C und einer Feuchte von 99,5 % ausgesetzt ist [ICRP, 1994] und Gas- und Partikelphase unterschiedlich absorbiert werden oder wenn es in einem Probensammler in die Partikel- und Gasphase zerlegt wird.

Ein Beispiel ist das Phänomen der – von den Messbedingungen abhängigen – positiven oder negativen Abweichung des organischen Kohlenstoffgehalts von Filterproben. Aufgrund von Adsorption aus der Gasphase oder von Verdampfung in die Gasphase ändert sich der Anteil

der im Filterkuchen vorhandenen Stoffkomponenten mit der Temperatur und der Zusammensetzung der – im weiteren Verlauf der Probenahme – ständig vorbeistreichenden Luft nachträglich.

## 2.5 Unterschiedliche Gesundheitsrisiken von Partikeln und Dampf

Bei der Beurteilung gesundheitlicher Wirkungen ist nicht nur die Substanzmasse ausschlaggebend, sondern auch der Aggregatzustand während der Inhalation. Die Wissenschaft schreibt aus toxikologischer Sicht den Partikeln die größere Bedeutung zu, da sie tiefer in die Atemwege eindringen und aufgrund des aerodynamischen Durchmessers spezifisch deponieren [Gunderson *et al.*, 1987, Menichini, 1986, Simpson *et al.*, 2008]. Daher haben einige Länder Arbeitsplatzgrenzwerte ausschließlich für Partikel gesetzt. Dabei wird jedoch außer Acht gelassen, dass bei den reinen Partikelprobenahmen die gesammelte Masse durch Verdunstung verloren gehen kann.

## 2.6 Lungendeposition

Die Wahl eines Summenparameters wie TSP („total suspended particulates“, Gesamtkonzentration an Schwebstaub) oder PM<sub>10</sub> zur Korrelation mit gesundheitlichen Effekten wird nur dann sinnvoll sein, wenn das Gesamtaerosol als wirksame Komponente angesehen wird. Im Einzelfall, v. a. am Arbeitsplatz, ist es sinnvoll, die wirkenden Substanzen näher und getrennt voneinander zu betrachten.

Die gas- und partikelförmigen Komponenten verhalten sich unterschiedlich, nachdem sie inhaliert wurden [ICRP, 1994]. Während die Deposition von gasförmigen Komponenten vorrangig durch Diffusion, Absorption und Löslichkeit an der Atemwegsoberfläche bestimmt ist, werden Partikel je nach ihrem Durchmesser an unterschiedlichen Orten der Lunge deponiert [Heyder, 1990, Heyder *et al.*, 2001]. Die Depositionsmechanismen sind dabei Diffusion, Impaktion und Sedimentation. Ist ein Partikel deponiert, bestimmen seine Eigenschaften, wie z. B. Löslichkeit und chemische Zusammensetzung, die direkte Wirkung an der Lungenoberfläche oder die Translokation in die Zellen oder über die Blutbahn in das System des gesamten Körpers.

## 2.7 Auswirkung auf die Risiko Bewertung

Die Messung der Gesamt-Aerosol-Konzentration (Partikel und Dampf) wird in den verschiedenen Ländern der Europäischen Union mit einer breiten Palette von Instrumenten durchgeführt [Kenny *et al.*, 1997]: Filter, Photometer, optische Partikelzähler (OPC), Kaskadenimpaktoren, Elektrofilter, Impinger und Zyklone werden zur Partikel-Probenahme verwendet, Flammen-Ionisations-Detektoren (FID) und Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer mit vorgeschalteten Filtern zur direkten Analyse organischer Dämpfe und Denuder / Adsorber als reversible Abscheider für Verbindungen aus der Gasphase. Wie jedoch Studien zeigten [Leith *et al.*, 1996, Simpson, 2003, Svendsen *et al.*, 1996, Thorpe *et al.*, 2013, Volckens *et al.*, 2000, Volckens *et al.*, 1999] können die Ergebnisse je nach Methode mit unterschiedlichen Fehlern behaftet sein. Der Aufbau des Probenahme-Systems, Durchfluss, Partikelgrößenverteilung und die Volatilität der Substanz haben einen wesentlichen Einfluss auf das Partikel-zu-Dampf-Verhältnis. Während die meisten Methoden für nichtflüchtigen Ölnebel gut geeignet sind, gibt es Probleme wenn semi-volatile Verbindungen im Aerosol enthalten sind.

Die Verdunstung von Partikelmaterial vom Filter weg wird vor allem von der Dampfsättigung als Funktion der Temperatur bestimmt, aber auch von der Volatilität des Partikel-Substanz, dem Durchmesser der deponierten Teilchen (größere Partikel haben ein geringere Volumen/Oberflächen-Verhältnis), dem Probenahme-Volumenstrom (größere Volumenströme führen für jedes deponierte Teilchen zum Kontakt mit einer größeren Luftmenge, was die Verdunstung begünstigt) und dem Filtertyp (eine höhere effektive Fläche führt zu einer erhöhten Verdunstung).

In diesem Zusammenhang kommen mehrere Studien [Furuuchi *et al.*, 2001, McAneny *et al.*, 1995, Raynor *et al.*, 1999, Raynor *et al.*, 1996, Sutter *et al.*, 2010] zu dem Schluss, dass *off-line*-Probenahme von semi-volatilen Substanzen auf Filtern mit deutlichen Artefakten verbunden ist.

## 2.8 Messtechnik im Arbeitsschutz

Das Institut für Arbeitsschutz (IFA), Forschungs- und Prüfinstitut der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), unterstützt die gesetzlichen Unfallversicherungsträger bei naturwissenschaftlich-technischen Fragestellungen im Arbeits- und Gesundheitsschutz. Haupt-Arbeitsgebiete sind unter anderem betriebliche Messungen und Beratungen bei Gesundheitsgefahren vor Ort sowie Mitwirkung in der Normung und Regelsetzung und Bereitstellung von Fachinformationen und Expertenwissen (IFA-Website).

Im Rahmen dieser Tätigkeiten sieht sich das IFA veranlasst, die von ihm empfohlenen und verwendeten Probenahmemethoden auf eventuell vorhandene Artefakte hin zu untersuchen, die sich aus der Gas-Partikel-Fraktionierung ergeben.

## 3 Methodik

Dampfdruck und Sättigung (relativer Dampfdruck) eines Materials ist der Basis-Parameter; Diffusion, Evaporation / Kondensation und Transportvorgänge hängen davon ab. → stabile Temperatur ist die Basis für alle Untersuchungen und essentiell für die Experimente → gut funktionierende Klimakammer beim CMA ist Basis für die Experimente

Zur Simulierung dieser Prozesse wurde am CMA folgender Experimentalaufbau in zwei Klimakammern eingerichtet (siehe Abbildung 3):

- ein Kondensations-Aerosolgenerator (erzeugender Kondensationsprozess, einfache Substanzen oder Substanzmischungen von n-Aliphaten),
- eine Verdünnungseinheit (Mischung mit Luft),
- eine Alterungsstrecke in Form eines Flugrohrs (Transportphase) zur Untersuchung der dynamischen Prozesse kurz nach der Generierung),
- ein Alterungsvolumen (konvektiver Transport, Alterung im stabilen Zustand)
- Eine Probenahme-Stelle zum Anbau der zu untersuchenden filternden und impaktierenden Geräte.

In diesem System kann der Lebenszyklus vom Entstehen des Aerosols an einer Maschine (*Generator*), dem ersten Verdünnungsschritt (*Mixing*) mit der Umgebungsluft und der

Reaktion mit den Komponenten der Umgebungsluft (*Flow-Tube-Reactor*), der sofortigen Analyse (*Sampling*) und der Alterung (*Ageing*) über längere Zeit durch Transport und Konvektion nachgestellt werden.

### 3.1 Methodischer Ansatz und allgemeine Konzeption

Um die Aerodynamik am Arbeitsplatz zu simulieren, werden schrittweise immer komplexere Aerosole generiert, deren Konzentration im Bereich arbeitsplatzrelevanter Grenzwerte angesiedelt sind:

- Tröpfchen aus Partikelgeneratoren zur Beobachtung von Verdampfung und Koagulation,
- Dämpfe zur Beobachtung von Kondensation und Verdampfung,
- Dampf mit Partikeln (Tröpfchen oder Feststoff) zur Beobachtung von Kondensation, Ad- und Desorption.

Es wurde ein Kondensationsgenerator beschafft, der ein Dampf-Partikelgemisch mit 100 % gesättigter Gasphase liefert. Die Verdünnung dieses Aerosols durch eine Gasphase mit einem Dampfdruck zwischen 0 und 100 % auf arbeitsplatzrelevante Konzentrationen wird mit einer neu entwickelten Mischer-Einheit durchgeführt.

Zur Beobachtung der schnellen dynamischen Prozesse wurde ein in den HMGU-Werkstätten gebautes Flugrohr („*flow-tube reactor*“) eingesetzt.

Es wurde eine Alterungskammer aufgebaut, die längere Stabilisierungs- / Transportzeiten von bis zu einer Stunde ermöglichte.

Alle Komponenten wurden in Klimakammern installiert, um die Experimente unabhängig von der Umgebungstemperatur bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchführen zu können.

Da eine experimentelle Untersuchung der Gas-Partikel-Fraktionierung bei der Probenahme mit aktuell eingesetzten Messgeräten nicht im industriellen Umfeld durchgeführt werden kann, wurde der experimentelle Aufbau in thermisch stabilisierte Klimakammern des CMA verlegt, um möglichst viele systembeeinflussende Parameter kontrollieren zu können.

Mit dem Experimentalaufbau wurde die Situation am Ort einer Emissionsquelle simuliert, eine kurze Alterung des Aerosols ermöglicht und eine vergleichende *Online*- und *Offline*-Probenahme eingerichtet. Unter *Online*-Verfahren sind Messverfahren zu verstehen, bei denen die Partikel im luftgetragenen Zustand analysiert werden (z. B. Partikelgrößen-Analysatoren und Flammen-Ionisations-Detektor (FID)), unter *Offline*-Verfahren die Probenahme mit Filtern (Partikelphase) und Adsorptionsmaterialien (Gasphase).



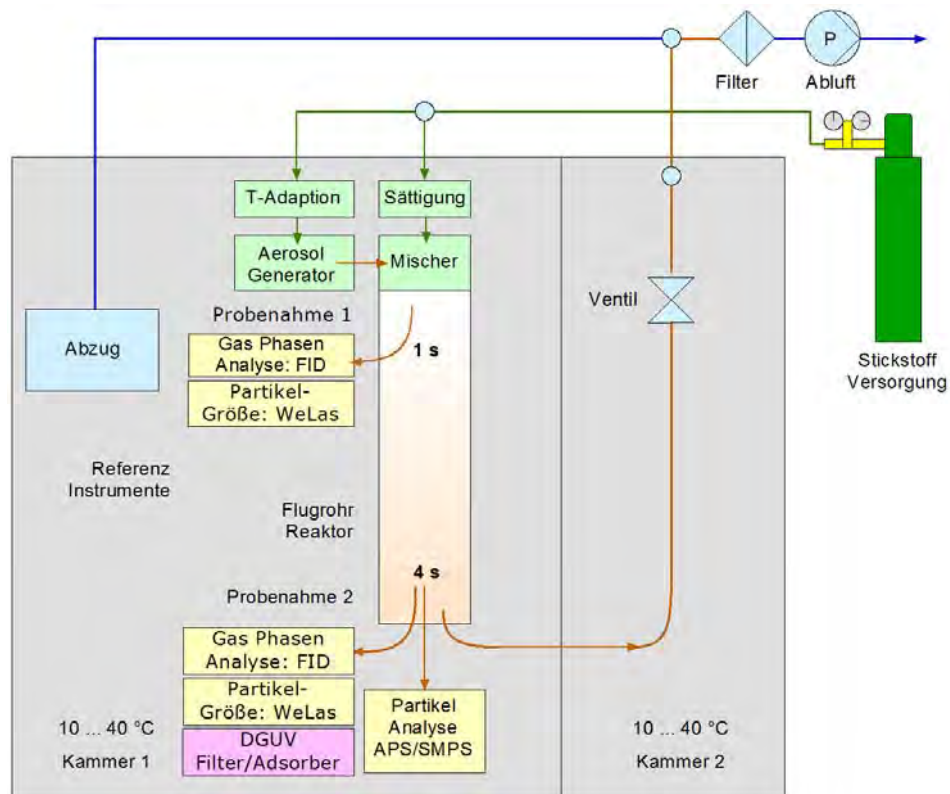


Abbildung 3 Schematischer Aufbau des Experimentes. Der experimentelle Aufbau befindet sich in Kammer 1. Als Standard-Temperatur wurden 25 °C gewählt. Für die Messungen zur Dynamik der Partikelverdunstung wurden die 1 s und 4 s Messungen verglichen. Für die Messkampagne zum Vergleich von on-line und off-line-Methoden wurde eine isokinetische Probenahme am unteren Ende des Flow-Tube eingerichtet.

Der methodische Ansatz umfasst die Einheiten (siehe Abbildung 3):

- Generierung – Kondensationsgenerator Topas SLG 270 zur Erzeugung von Partikelgrößen im Bereich von 0.5 ... 6 µm bei einer Partikelkonzentration bis zu 10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>. Als Standard-Partikelkonzentration wurde 5000 cm<sup>-3</sup> gewählt.
- Verdünnungseinheit mit Mischkopf zur Verdünnung des Generatorsaerosols im Verhältnis 1:10
- Flugrohr mit zwei Probenahmestellen bei 40 cm und 180 cm (1 s und 4 s)
- Analyse des Aerosols mit Weißlicht-Spektrometer (Palas Welas 3000)
- Analyse der Gesamtkonzentration von Partikel- und Gasphase mittels Flammlonisations-Detektor (FID)
- Analyse der gemischten Tröpfchen mittels GC-FID
- Konzeption und Aufbau eines Denuder-Systems zur Analyse der Gasphase
- Bildung eines theoretischen Rechenmodells zur Verifizierung der Messungen.

### 3.2 Aufbau von Mischkopf und Flugrohr

Im Mischkopf wird durch die turbulente Strömung in kurzer Zeit eine möglichst homogene Durchmischung angestrebt. Es soll eine gleichmäßige Partikel-Verteilung über den Rohrquerschnitt erzielt werden.

Im T-Stück (Abbildung 4) reicht das Aerosolrohr in das hochturbulent strömende Verdünnungsgas. Eine Filterplatte reduziert die Größe der Primärwirbel und sorgt für ein gleichmäßigeres Profil im Rohrquerschnitt. Dies ist notwendig, um übermäßige Impaktion an den Wänden zu unterbinden.

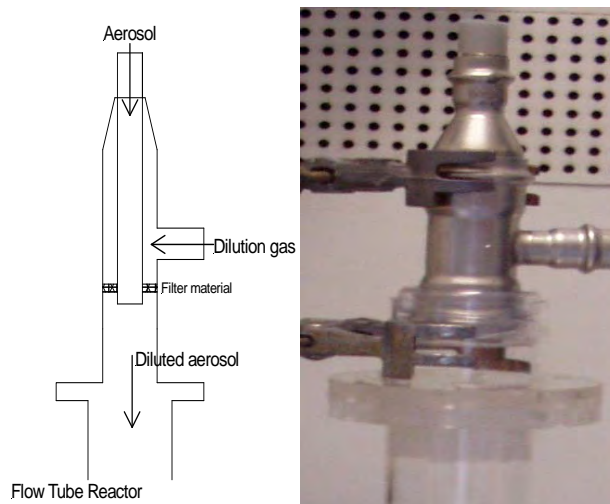


Abbildung 4 Aufbau des Mischers. Links: schematische Darstellung mit Aerosolzuführungsrohr, Verdünnungsgaszufuhr, Wirbelbremse durch Filtermaterial und Turbulenz-Mischungszone durch Querschnittsvergrößerung.

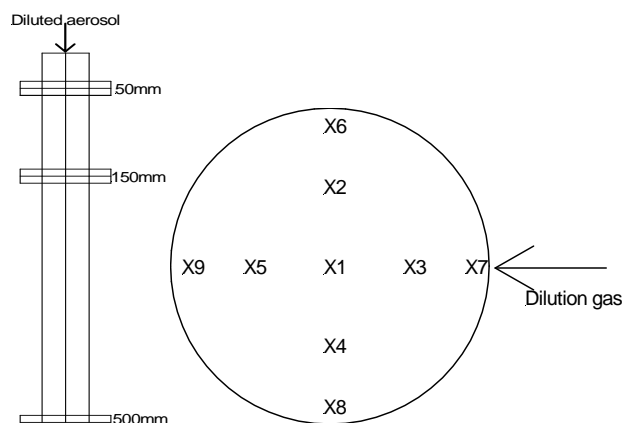


Abbildung 5 Lage der Messstellen für das Strömungsprofil: links im Längsschnitt durch das Flugrohr, rechts im Querschnitt. Der Querschnittsdurchmesser ist 5,0 cm.

Das Flugrohr zusammen mit den Messstellen für die Strömungsgeschwindigkeit im Rohrquerschnitt sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeiten im Flugrohr wurden mit einem Hitzdrahtanemometer geprüft.



Nach der gewünschten turbulenten Durchmischung am Anfang des Rohres (blaue Balken in Abbildung 6 stabilisiert sich die Strömung durch Reibung an der Rohrwand immer mehr (rote und gelbe Balken in Abbildung 6) und es bildet sich ein annähernd parabolisches Geschwindigkeitsprofil im Querschnitt aus (X1 zeigt die höchste, X2-X5 eine niedrigere und X6-X9 erwartungsgemäß die niedrigste Strömungsgeschwindigkeit).

Nach anfänglich hohen Schwankungen (blaue Balken) mit Reynoldszahlen  $Re > 2300$  befindet sich das Aerosol an den anderen Messstellen im eher laminaren Bereich ( $Re < 2300$ ).

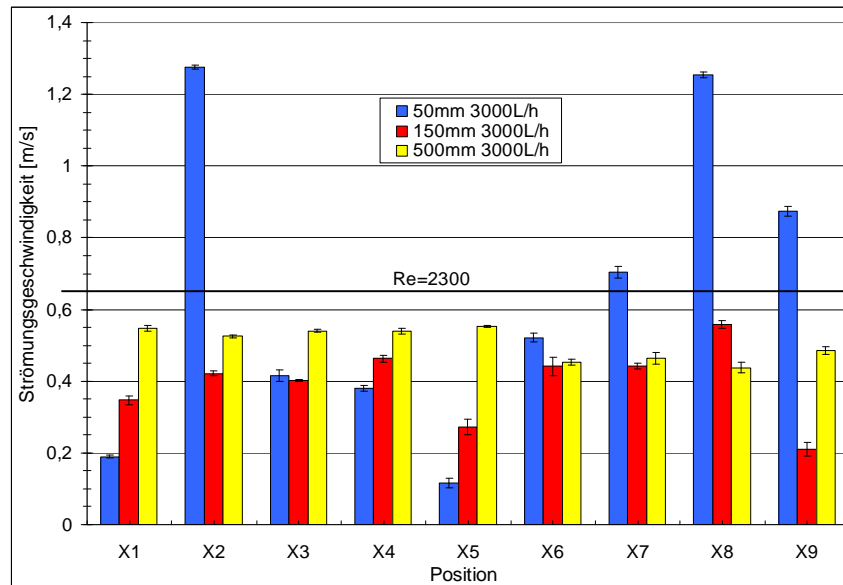


Abbildung 6 Strömungsgeschwindigkeiten an den verschiedenen Messstellen im Flugrohr. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind am Anfang des Flugrohrs sehr unterschiedlich und gleichen sich im Längsverlauf langsam an. An der 500 mm-Messstelle zeigt die Strömung ein Blockprofil, das sich langsam zu laminarisieren beginnt (höchste Geschwindigkeit an Messstelle X1, niedrigste an den Messstellen X6-X9).

### 3.3 Analyse der Partikelphase

#### 3.3.1 Partikelanalyse mit digitalem Weißlichtspektrometer

Für die Analyse der Partikelphase wurde das vorhandene Weißlichtspektrometer Welas 2000 analog durch ein modernes Gerät (Welas 3000 digital, Fa. Palas, Karlsruhe) ersetzt. Das Gerät kann mit zwei Sensoren vom Typ 2200 „quasi-gleichzeitig“ an zwei verschiedenen Stellen, d. h. in unserem Flugrohr bei 1 s und 4 s Alterungszeit, messen indem es im 10-s-Takt zwischen den beiden Sensoren umschaltet. Dies hat den Vorteil, dass außer der Messgeometrie des Sensors alle weiteren Komponenten wie Pumpe, Lichtquelle, Detektor und Elektronik identisch sind.

Vergleichende Messungen (siehe Abschnitt 3.7.1.1 zu Fehlerbetrachtungen sowie Abschnitt 4.5 zu Vergleichsmessungen) zeigen, dass dieses Gerät vom Größen-Messbereich her sowie auch bezüglich der sonstigen Eigenschaften am besten für den vorliegenden Untersuchungszweck geeignet ist

### 3.3.2 Umrechnung in Massenkonzentration

Da die Massenkonzentration der Partikelphase nicht direkt zugänglich ist, wird sie aus der Integration / Summation der Partikel-Anzahlverteilung berechnet.

$$C_m = \int_{d_u}^{d_o} C(d_p) m(d_p) \partial d_p = \sum_{i=1}^n C_i m_i \quad \text{Gl. 1}$$

$$m_i = \rho \frac{\pi}{6} d_i^3 \quad \text{Gl. 2}$$

mit

$C_m$  Gesamtmassenkonzentration

$d_u$  untere Messbereichsgrenze

$d_o$  obere Messbereichsgrenze

$d_p, d_i$  Partikeldurchmesser

$C_i$  gezählte Anzahlkonzentration der Partikel im Messkanal  $i$

$m_i$  Masse eines Partikels im Messkanal  $i$

$i$  Kanalnummer

$n$  Gesamtzahl der Kanäle.

Die Partikelmassenkonzentration wird daher nur indirekt bestimmt.

### 3.3.3 Vergleich verschiedener Spektrometer

Um Informationen über die Vergleichbarkeit von verschiedenen Partikel-Analysatoren und ihre Verwendbarkeit zur Berechnung der Massenkonzentration zu erhalten, wurde eine Feldmesskampagne mit vier verschiedenen Geräten durchgeführt:

- Welas (Modell Digital 3000, Palas, Karlsruhe)
- APS (Modell 3321, TSI, Aachen)
- Grimm 1108 (Modell „Handheld Advanced Aerosol Spectrometer 11-A (1108)“, Grimm, Ainring)
- Grimm 1109 (Modell „Handheld Research Aerosol Spectrometer, Model 1109“, Grimm, Ainring)

Die Daten aus diesen Messungen sind für eine eigene Publikation vorgesehen. Nähere Informationen zu den Geräten sowie zur Messkampagne sind in Abschnitt 4.5 zu finden.

### 3.3.4 Einsatz von Filterprobenahme-Geräten der DGUV

Für die *off-line* Probenahme wurden die Geräte und Verfahren des DGUV-IFA [Breuer *et al.*, 2012] verwendet. Um Gerätenutzung und *-handling* so authentisch wie möglich zu halten, wurde eine gemeinschaftliche Messkampagne vom 22. bis 26. 10. 2013 durchgeführt. Die Probenahme mit Filter / Adsorber wurde dabei von Hr. Blaskowitz, DGUV-IFA übernommen.

Die verwendeten Geräte waren – entsprechend der Qualitäts-Management-Richtlinie des DGUV-IFA [Breuer *et al.*, 2012] – wie folgt:

- Pumpen für die personenbezogene Probenahme mit einem geeigneten Volumenstrom-Nennbereich, z.B. Gillian-PP-5 (z.B. Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim)
- Probenahme-Systeme Typ GGP (z.B. Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim)
- Glasfaserfilter, ø 37 mm (Fa. Macherey-Nagel, MN 85/90 BF) in Filterkapsel
- XAD2 in Kunststoffkartusche (Länge: 7 cm / Innendurchmesser: 1,5 cm, verschlossen mit Metallsieben und Polyethylenkappen).

Die Probenvorbereitung und –sicherung wurde im Chemie-Labor des Helmholtz Zentrums München durchgeführt, die Analyse anhand FTIR in St. Augustin.

### 3.4 Analyse der Gasphase

#### 3.4.1 Ermitteln der Gasphasenkonzentration

Die In-situ Analyse der Gasphase von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit FTIR hat sich im Projektverlauf als schwierig erwiesen. Als *work-around* für diese ursprünglich vorgesehene Direktmessung wurde vereinbart, die Gasphasenkonzentration aus der Differenz zwischen Gesamtkonzentration, bestimmt mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) und der Partikel-Massenkonzentration berechnet aus den Partikelspektrometer-Zählraten zu berechnen und den daraus resultierenden Summenfehler aus beiden Verfahren in Kauf zu nehmen. Daneben wurden andere Ansätze zur Messung der Gasphasenkonzentration verfolgt.

#### 3.4.2 Rechnerische Ermittlung der Gasphasenkonzentration

Die Berechnung der Gasphasenkonzentration folgt der Gleichung

$$C_{m,g} = C_{m,t} - C_{m,p} \quad \text{Gl. 3}$$

mit

$C_{m,t}$  Gesamtkonzentration des Kohlenwasserstoffs,

$C_{m,g}$  Konzentration des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase

$C_{m,p}$  Konzentration des Kohlenwasserstoffs in der Partikelphase.

Dieses Verfahren wurde für die bisher benutzten Ein-Stoff-Partikel verwendet. Es hat den Nachteil, dass für Stoffe mit geringem Dampfdruck die Ungenauigkeiten rasch sehr hoch werden, da in die Differenzbildung die absoluten Messfehler beider Verfahren eingehen.

Für die Messung der Konzentration von Partikeln aus Kohlenwasserstoff-Gemischen ist es daher unerlässlich, die Gasphasenkonzentration der Einzelkomponenten bestimmen zu können.

Aus diesem Grunde wird zu einer direkten Analyse der Gasphasenkonzentration übergegangen. Dies macht die aktefaktminimierte Trennung von Gas- und Partikelphase unerlässlich.

### 3.4.3 Arbeiten zur Trennung von Partikel- und Gasphase

Da die direkte *online*-Messung der Gasphase von Artefakten durch Partikel (direkt oder durch Verdampfen nach einer Abscheidung an angeströmten Oberflächen) behaftet ist, muss nach einer möglichst artefakt-reduzierten Lösung für dieses Problem gesucht werden.

#### 3.4.3.1 Allgemeine Überlegungen

Die allgemeine Technik zur Trennung von Partikel- und Gasphase ist die Filterung. Im vorliegenden Projekt soll jedoch gerade der Phasenaustausch von abgelagerten Partikeln mit dem vorbeiströmendem Trägergas vermieden werden.

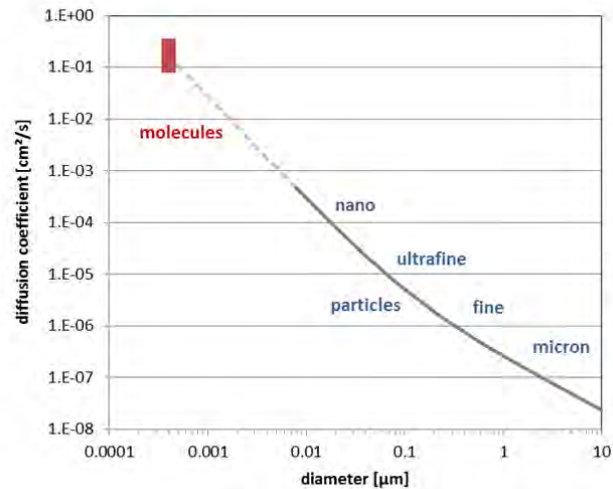


Abbildung 7 Diffusionskoeffizienten von Aerosolpartikeln und Gasmolekülen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Die Verwendung von Filterung ist daher nur insoweit ratsam, als dass nur geringe Mengen des Analyten auf dem Filter abgelagert sind, damit *Blow-off*-Effekte minimiert bleiben und dass keine nennenswerten Druck- und Temperaturdifferenzen über die Membran hinweg auftreten, d. h. solange das Filter „frisch“ ist.

Neben der Filterung ist eine Trennung von Partikel- und Gasphase durch die sogenannte „Denuder-Technik“ auf der Basis der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Gasmolekülen und Aerosolpartikeln möglich (Abbildung 7). Die Diffusionskoeffizienten von Gasmolekülen unterscheiden sich von denjenigen von 1 µm-Partikeln um etwa 5 Dekaden.

#### 3.4.3.2 Trennung durch Kurzzeit-Filterung

Die Trennung von Partikel- und Gasphase durch „Kurzzeit-Filterung“, d.h. mit Einsatz von Filtern nur bis zu geringen Beladungen, so dass nur wenig Material für Verfälschungen der Gasphasen-Konzentration durch *Blow-Off* zur Verfügung steht, bringt ständige Unsicherheit hinsichtlich der Fehler durch Verdampfen mit sich.

Als Filter erwiesen sich Teflon/Glasfaserfilter als bedingt geeignet. Andere Kunststoff-Filter und Mikro-Quarzfaserfilter zeigten mehr oder minder starke Adsorption der Gasphase.

Ein weiteres Problem ergab sich dadurch, dass der zur Analyse der Gasphase eingesetzte Mikrowellen-Thermodesorber häufig Fehler verursachte. Einerseits verursachte das Umschalten der Gasströme Druckstöße, die die Packung der Adsorberröhrchen

verschoben, andererseits wurden die Adsorber-Röhrchen ab und zu unzureichend gehalten, so dass nach Umschalten der Gasströme Lecks bei der Desorption auftraten.

Mit einem konventionellen Thermodesorber (Perkin-Elmer ATD 400) ließ sich das Dichtigkeitsproblem umgehen. Dieses Gerät war aber nicht in der Lage, hochsiedende Komponenten wie Eikosan von der 2-Schicht-Packung (Carbotrap B / Carbotrap C) vollständig zu desorbieren, so dass hier Minderbefunde von rund 30% gegenüber der direkten Einspritzung auftraten.

Die genannten Schwierigkeiten waren Grund, nach Alternativen zu suchen. Die Entwicklung konnte bis Projektende jedoch nicht abgeschlossen werden.

### 3.4.3.3 Denuder-Techniken

#### 3.4.3.3.1 „Freistrah-Denuder“

Der Denuder besteht aus zwei konzentrischen Röhren, von denen die innere eine Lücke („gap“) aufweist (Abbildung 8). In der inneren Röhre wird das Aerosol geführt, in der äußeren ein Gas (Luft oder Stickstoff). In der Lücke wird der Gasphase im Zentralrohr – aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten – die Chance gegeben, das Aerosol zu verlassen. Wird die Gasphase im Mantelrohr verlustfrei im Kreislauf geführt, kann – nach einer gewissen Adaptionszeit – in der Mantelluft die wahre Konzentration der Gasphase des Aerosols gemessen werden.

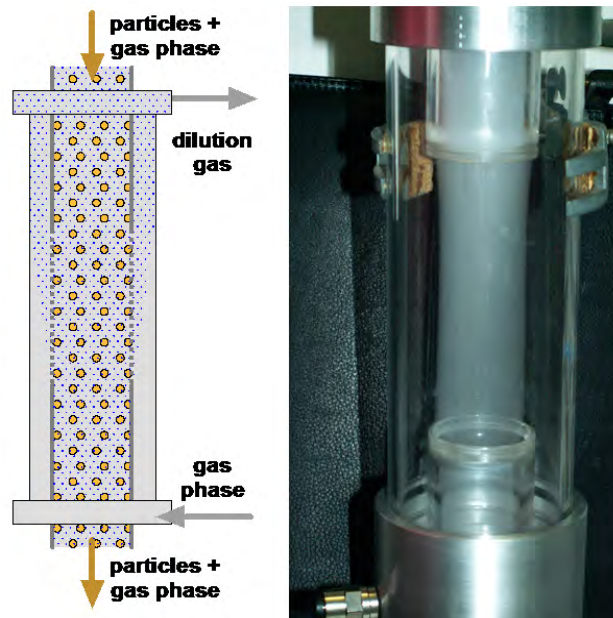


Abbildung 8 Schematischer Aufbau und Demonstrationsmodell eines „Freistrah“-Denuders, der für das Projekt FP299 hergestellt wurde. Bei geeigneter laminarer Strömung werden die Partikel aus dem oberen Zentralrohr herausgeführt und vom unteren Zentralrohr eingesammelt. Im offenen „gap“ können die Gasmoleküle frei aus dem Zentralfluss herausdiffundieren. Die Konzentrationsmessung wird im partikelfreien Mantelstrom durchgeführt.

Erste Demonstrationsläufe (siehe Abbildung 8) zeigten dass es möglich ist, geeignete Strömungsbedingungen zu finden, unter denen ein freier Strömungsfaden über eine gewisse Strecke aufrecht erhalten werden kann. Allerdings ist es schwierig, diese Bedingungen sicher zu erreichen und kontinuierlich aufrecht zu erhalten.

Erste Messungen mit einem Kernzähler zeigten, dass es möglich ist, die Ströme so zu führen, dass eine Reduktion der Anzahlkonzentration der Partikel um den Faktor 1000 erreicht werden kann.

In Abbildung 9 ist die Spur eines Partikelzählers dargestellt. Die Probenahme wurde zwischen Zentral- und Mantelluftstrom umgeschaltet, sodass der Zähler einmal hohe und einmal niedere Konzentrationen anzeigt. Der Fluss wurde für beide Ströme anhand der Reynoldszahl von 300 bis 1000 variiert.

Im Idealfall soll die Konzentration im Mantelluftstrom  $0 \text{ cm}^{-3}$  sein. Es zeigt sich jedoch, dass die Verschleppung von Partikeln aus dem Zentral- in den Mantelluftstrom mit zunehmender Reynoldszahl ansteigt (rote Linie), was mit einem bei erhöhter Fließgeschwindigkeit zunehmendem Anteil an Durchmischung der Volumenströme an der Abrisskante der Mittelströmung erklärt werden kann.

Als schwierig beim Freistrah-Denuder erwies sich, die einzelnen Teilströme so aufeinander abzustimmen, dass der partikelhaltige Mittelstrom weder eingeschnürt wird, was einem Verlust an Gasphase gleichkommt, noch Anteil des Mittelstroms in den Ringraum übertreten, was eine Verfälschung der Zusammensetzung der Mantelluft durch Partikel bedeuten würde.

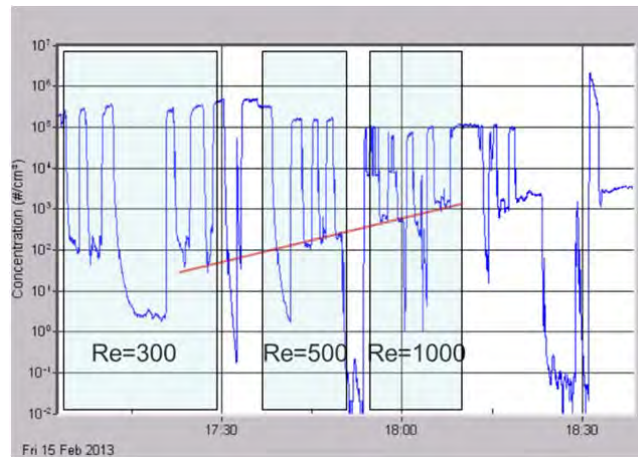


Abbildung 9 Partikelkonzentration im Zentral- und Mantelluftstrom des „Freistrah“-Denuders

#### 3.4.3.3.2 „Membran-Denuder“

Als Alternative zum Freistrah-Denuder wurde ein Membrandenuder aufgebaut. Bei diesem werden die Schwierigkeiten bei der Abstimmung der Luftströme vermieden, indem die Flüsse durch eine Membran im „gap“ getrennt werden. Die Auswahl der Membran ist kritisch, weil sie für Kohlenwasserstoffe durchlässig sein muss, die Analyten aber nur in sehr geringem Maß adsorbieren darf. Ein Membran-Denuder mit einer mikroporösen Teflon-Membran auf Polyester als Träger wurde aufgebaut, er konnte im Rahmen des Vorhabens aber nicht mehr eingehend getestet werden. In der Membran ist die mittlere Diffusionsstrecke der Dampfmoleküle wesentlich reduziert. Dieser Diffusionswiderstand führt zu längeren Adaptions- und Messzeiten.

$$\bar{x} = \sqrt{k D t}$$

Gl. 4

$\bar{x}$  mittlere Wegstrecke für die Gasdiffusion

$D$  Diffusionskoeffizient



$k$  relativer Reduktionsfaktor für die Diffusion über die Filtermatrix

$t$  Zeitintervall

#### 3.4.3.3.3 „Multichannel-Absorber-Denuder“

Eine vor einigen Jahren an der Universität Pretoria entwickelte Denuder-Technik zur Sammlung der Gasphase von organischen Spurenschadstoffen [Forbes *et al.*, 2012] beruht auf der Absorption der Moleküle in dünnen Röhrchen aus Polysiloxanen. Technisch eingesetzt werden handelsübliche feine Silikonschläuche (ca. 0,5 mm x 0,15 mm), die in Thermodesorptionsröhrchen eingezogen werden (vgl. Abbildung 10). Nach ausreichender Konditionierung sind die durch Siloxane verursachten Blindwerte hinreichend gering, um nach der Probenahme die Analyten durch Thermodesorption wieder frei zu setzen und gaschromatographisch zu untersuchen. Da sich die Abscheidung von Partikeln als sehr gering erwies [Forbes *et al.*, 2012], die Handhabung einfach ist und gute Reproduzierbarkeit erreicht wird, wurde diese Technik auch für den Einsatz im laufenden Vorhaben getestet.

Sie erwies sich als die von den bisherigen Ansätzen brauchbarste Technik.



Abbildung 10 Multichannel Absorber-Denuder in Thermodesorptionsröhrchen für PE ATD 400

Wenn in den Multichannel-Denudern auch Partikel abgeschieden werden, führt dies zu einer Verfälschung der Messergebnisse.

Im Prinzip können Partikel in den Denudern abgeschieden werden durch

- Diffusion (bei Partikeln  $> 0,1 \mu\text{m}$  zu vernachlässigen gegenüber der Diffusion der Gasmoleküle)
- Zunehmende Deposition mit zunehmendem Partikeldurchmesser durch Einwirken der Schwerkraft (sofern nicht vertikal durchströmt)
- Impaktion auf der Stirnfläche der Schlauchabschnitte

Wegen der geringen Durchmesser der Schläuche ist bei Probenahme mit horizontal gehaltenen Röhrchen die Sedimentationsstrecke mit 0,2 mm sehr kurz. Zur Einschätzung der Abhängigkeit des Fehlers durch sedimentierende Partikel wurde quer durch Absinken quer zur Strömungsrichtung durchlaufene Strecke berechnet und ins Verhältnis zum Durchmesser gesetzt. Unter Vernachlässigung der runden Form des Querschnitts kann bei laminarer Strömung im Denuder der Anteil sedimentierter Partikel dem Verhältnis von Sinkstrecke zu Durchmesser des Denuders gleichgesetzt werden. Damit ergibt sich für einen Probenahmevolumenstrom von 0,3 l/min das in Abbildung 11 wiedergegebene Bild:

Bei Partikeldurchmessern unter  $3 \mu\text{m}$  ist nicht mit relevanten Anteilen sedimentierender Partikel zu rechnen. Bei  $5 \mu\text{m}$  Durchmesser ist der Anteil sedimentierender Partikel mit weniger als 2 % zwar gering, bei einer Partikelanzahlkonzentration von  $5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}$  ( $5.000 \text{ cm}^{-3}$ ) beträgt das durch abgeschiedene Partikel verursachte Signal bereits knapp  $5 \text{ mg/m}^3$ . Das

ist bei wenig flüchtigen Partikeln eine merkliche Erhöhung der am Denuder abgeschiedenen Stoffmenge und somit des ermittelten Verhältnisses von Gasphase zu Partikelphase. Mit weiter zunehmendem Partikeldurchmesser führt die Sedimentation in horizontal betriebenen Denuderröhrchen schnell zu hohen Fehlern.

Die Multichannel-Absorber-Denuder sollten daher grundsätzlich vertikal betrieben werden.

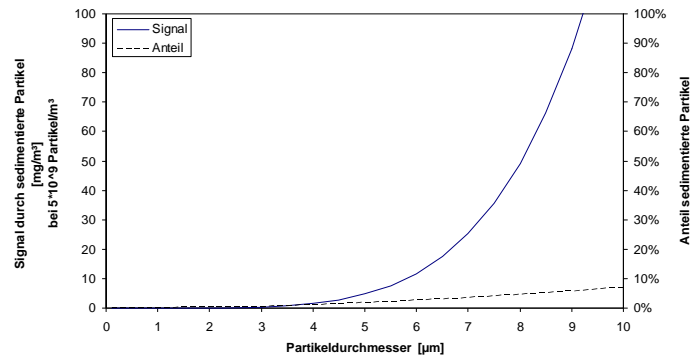


Abbildung 11 Abschätzung des durch sedimentierende Partikel verursachten Signals  
(Partikelkonzentration:  $5.000 \text{ cm}^{-3}$ , Volumenstrom:  $300 \text{ ml/min}$ )

Impaktion auf den Stirnflächen ist bei geringen Probenahme-Volumenströmen ( $0,3 \text{ l/min}$ ) wegen der geringen Stärke der Schlauchwand ( $0,15 \text{ mm}$ ) für kleine Partikel ( $< 3 \text{ µm}$ ) nicht relevant. Bei großen Partikeln werden relevante Mengen des Aerosols durch Impaktion abgeschieden. Einer überschlägigen Berechnung zufolge liegt die Abscheidung von Partikeln mit  $5 \text{ µm}$  aerodynamischem Durchmesser unter  $1 \%$ .

Für Partikelgrößen bis  $5 \text{ µm}$  erscheint der Multichannel Absorber-Denuder daher als geeignetes Werkzeug um Gasphase von Partikelphase zu trennen. Für größere Partikel müsste die Eignung eingehend geprüft werden und ist ggf. eine Optimierung erforderlich. Als Optimierungsmöglichkeiten bietet sich insbesondere an, den Anteil an Stirnfläche der Schläuche zu verringern, indem ähnlich dünnwandige Schläuche mit größerem Lumen eingesetzt werden oder indem auf einen anderen Träger des adsorbierenden Materials übergegangen wird.

### 3.5 Ansatz für die Generierung von Mischpartikeln

Für den laufenden Projektschritt war die Untersuchung von Partikeln aus Mischsubstanzen vorgesehen. Um Mischpartikel aus mehreren Substanzen herzustellen, sind zwei Ansätze denkbar:

- Mischen von Aerosolen aus unterschiedlichen Stoffen (nach Möglichkeit mit identischer Partikelgrößenverteilung)
- Generierung von Partikeln aus Substanzgemisch (intern gemischte Partikel).

Da die interne Mischung näher an der Realität ist, wurde diese Produktionsmethode weiter verfolgt werden. Die im Projekt verwendeten n-Aliphaten ( $\text{C}_{10} \dots \text{C}_{20}$ ) sind für die Experimente gut geeignet, da ihr Dampfdruckbereich von relativ leicht flüchtigen flüssigen Substanzen ( $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{12}$ ) über mittel flüchtige ( $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ) bis zu schwerflüchtigen festen Substanzen ( $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{20}$ ) reicht. Sie sind ineinander misch- und lösbar, sodass zunächst zwei Ansätze für die Generierung von Mischpartikeln verfolgt wurden:



- Kondensationsaerosol aus mehreren Komponenten: dazu wird ein modifizierter Sinclair-LaMer-Generator im Bereich des *Reheaters* kontinuierlich mit dem Dampf zwei verschiedener Substanzen beschickt, sodass auf den *Seed*-Partikeln kontinuierlich zwei verschiedene Stoffe kondensieren.
- Kondensationsaerosol aus kalt vernebelter vorgemischter Ausgangslösung: statt des Sättigers wird ein Vernebler (z.B. Venturi-Düse) eingesetzt, der eine vorgemischte Lösung von zwei oder mehr Komponenten dispergiert. Dieses polydisperse Aerosol wird wie in einem konventionellen Sinclair-LaMer-Generator zunächst verdampft und an *Seed*-Partikeln rekondensiert.

### 3.6 Vergleichende Messungen mit Standard-Verfahren

Die im CMA aufgebaute Experimental-Anlage wurde verwendet, um Vergleichsmessungen mit den in der DGUV-IFA verwendeten Sammlern durchzuführen. Ein solches Experiment wurde im Oktober 2012 in Neuherberg durchgeführt.

#### 3.6.1 Messungen zum dynamischen Verhalten von monodispersen Einstoff-Partikeln

Der Aufbau war identisch mit dem Experimentalaufbau im 2. Zwischenbericht. Es wurden nach diesem Bericht weitere Messungen zum Verdunstungsverhalten durchgeführt. Ergebnisse dazu finden sich im Abschnitt Experimentalergebnisse.

#### 3.6.2 Vergleichende Messkampagne zwischen *on-line* und *off-line* Probenahme-Methoden

Der Experimental-Aufbau (Abbildung 12) bestand aus dem Aerosol Generator (Topas SLG 270), dem ca. 1,6 m langen Flugrohr, einem isokinetisch an das Flugrohr adaptierten Probenahme-Rohr gekoppelt an einen *Flow Splitter* (4 Kanäle, Modell TSI 3708). An die 4 *Flow Splitter* Kanäle waren angeschlossen:

- ein Welas-Sensor (Partikelmasse),
- ein FID-Sensor (Gesamtmasse) und
- zwei DGUV GGPFILTER-XAD2 (Partikel und Dampfmasse) parallel, um ein Maß für die Reproduzierbarkeit zu erhalten.

Die Flussraten waren auf allen 4 Kanälen annähernd gleich, um an-isokinetische Verhältnisse im *Flow Splitter* zu vermeiden. Der *Flow-Splitter* kann bis zu einem Gesamtfluss von 30 l/min das Aerosol mit nur geringen Verlusten auf 4 Kanäle verteilen.

Die Partikel wurden in der üblichen Form produziert und mit Stickstoff im Verhältnis 1:10 verdünnt. Im *Flow-Tube* konnte sich das Aerosol in der Wolken-Konfiguration für 4 s stabilisieren.

Zusätzlich zu den verschiedenen Tröpfchen-Aerosolen aus reinen Alkanen wurden noch Polystyrene-Latex (PSL) – Partikel mit einem Druckluft-Vernebler für die Instrumenten-Kalibration sowie ein Probenahme-Aufbau für Umgebungsluft-Partikel eingerichtet.

Die DGUV PGP Proben waren direkt nach der Messung mit 10 ml C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> extrahiert worden. Die Extrakte wurden zu einem späteren Zeitpunkt im IFA mittels FTIR gemessen.

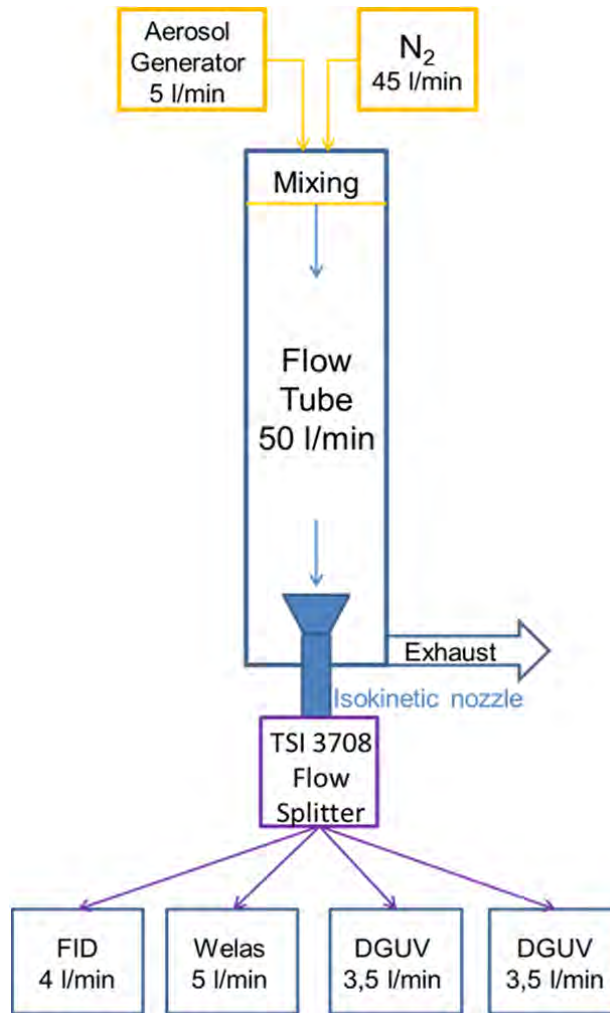


Abbildung 12 Schematischer Aufbau der Experimente während der Feldmessungen

### 3.6.3 Vergleichende Messkampagne zwischen verschiedenen Spektrometern

Für die rasche und berührungsfreie Bestimmung der Partikelmassenkonzentration werden häufig moderne, kleine, optische Partikelanalytoren eingesetzt. Sie sind batteriebetrieben und eignen sich hervorragend zum Nachweis ob Partikel vorhanden sind und gestatten – je nach Ausführung – auch eine Aussage über die Partikel-Massenkonzentration (PM; [US-EPA, 2006]) in der Luft. Dabei werden – wie bei jedem optischen Partikelanalysator – die optischen Partikelanzahl- und Partikelgrößeninformationen unter der Annahme von Brechungsindex, Kalibrierkurve und Partikeldichte in eine Massenkonzentration (z. B. PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) umgerechnet. Für eine verlässliche Analyse von luftgetragenen PM sollten die Partikelanalytoren daher gleichzeitig über eine exakte Kalibration sowohl der Partikelgröße als auch der Zähleffizienz verfügen.

Neben den optischen Partikelanalytoren wird für die größen aufgelöste Bestimmung der Massenkonzentration von Umwelt- [Burkart *et al.*, 2010, Tittarelli *et al.*, 2008] und Arbeitsplatz-Aerosolen [Gorner *et al.*, 2012] auch Flugzeit-Partikelzähler (APS) benutzt. Partikelanalytoren werden üblicherweise mit Polystyren-Latex (PSL) Testpartikeln kalibriert. Daher ist zusätzliche Information über den Brechungsindex und Dichte der

Umgebungs-aerosole oder Önebel am Arbeitsplatz notwendig; sie zu ignorieren kann zu merklichen Fehlern bei Partikelgrößen-Analyse und PM-Berechnung führen.

Vier häufig verwendete Partikelanalytoren wurden in der vorliegenden Studie hinsichtlich ihrer Größenklassiergenauigkeit und ihrer Partikelzähleffizienz näher untersucht. Drei der Geräte benutzen Streulichtverfahren (siehe Tabelle 1) zur Partikelgrößenanalyse, eines Flugzeitmessungen über eine Beschleunigungsdüse. Für das Welas wurde der jeweils passende Brechungsindex verwendet. Der vom APS gemessene aerodynamische Durchmesser wurde vorher unter Verwendung von

$$d_g = d_{ae} \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_p}} \quad \text{Gl. 5}$$

mit

$d_g$  geometrischer Äquivalentdurchmesser

$d_{ae}$  aerodynamischer Äquivalentdurchmesser

$\rho_0$  Einheitsdichte: 1 g cm<sup>-3</sup>

$\rho_p$  Dichte des Partikelmaterials (1.6 g cm<sup>-3</sup> für atmosphärisches Aerosol, 0.77 g cm<sup>-3</sup> für Hexadekan)

in den geometrischen Durchmesser umgerechnet.

Tabelle 1 Liste der verwendeten Partikelanalytoren

Name	Modell, Hersteller, Land	Messprinzip	von
Welas	Welas 3000 digital, Palas, Karlsruhe, Deutschland	Optisches Partikelspektrometer, 32 – 128 Kanäle / Dekade	CMA
Aerodynamic Particle Sizer	APS 3321, TSI, Shoreview, MN, USA	Flugzeit Partikelspektrometer, 32 Kanäle / Dekade	CMA
Portable Aerosol Spectrometer (PAS)	PAS Modell 1108, Grimm, Ainring, Deutschland	Optischer Partikelanalysator 15 Kanäle insgesamt	DGUV
Portable Aerosol Spectrometer (PAS)	PAS Modell 1109, Grimm, Ainring, Deutschland	Optischer Partikelanalysator 31 Kanäle insgesamt	Grimm

Die Tests wurden mit Umgebungs-aerosol, Önebel und Polystyren-Latex-Partikeln (PSL) unter Variation der Partikelgröße (0.3 ... 4 µm) und der Anzahlkonzentration (400 ... 1500 cm<sup>-3</sup>) durchgeführt. In allen Fällen wurde auf eine Berücksichtigung des Formfaktors verzichtet, da die verwendeten Latexpartikel und Öltröpfchen den idealen Formfaktor von 1.0 für die Kugelform besitzen.

Der experimentelle Aufbau Messungen ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.4.1 zu finden.

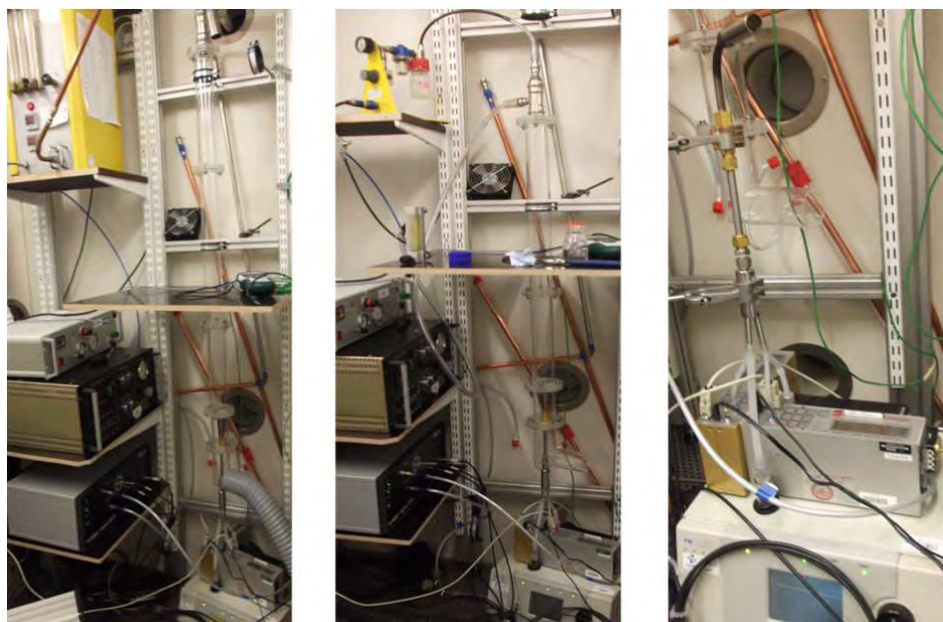


Abbildung 13 Aufbau für das Feldmess-Experiment. Links: Generator für Öltröpfchen-Aerosol; Mitte: Generator für PSL-Partikel; rechts: Sammeln von Umgebungsluft-Aerosol

### 3.7 Messunsicherheit und Fehlerbetrachtung

Um die verschiedenen Probenahme-Verfahren miteinander vergleichen zu können, wird eine Fehlerbetrachtung durchgeführt. Sie beinhaltet Aussagen zu den systematischen Fehlern der verwendeten Geräte sowie zu den zufälligen Fehlern, die durch die Geräte-Bedienung und den Experimental-Ablauf entstehen.

Messfehler werden im Allgemeinen in die Kategorien

- grobe Fehler (i. e. Irrtümer, falsche und ungeeignete Mess- und Auswerte-Verfahren und Ablesefehler)
- systematische Fehler ( $\Delta x_s$ , i. e. im System vorhandene Messunsicherheiten, die nicht erfasst und korrigiert werden können) und
- zufällige Fehler ( $\Delta x_f$ , i. e. Variationen die unkontrollierbar durch äußere Einflüsse oder subjektiv bei der Bearbeitung entstehen)

eingeteilt [Kremer, 2013].

Grobe Fehler, wurden durch den sorgfältigen Aufbau sowie die Wiederholung von fehlgeschlagenen Experimenten vermieden. Systematische Abweichungen wurden bei den hier durchgeführten Experimenten durch Geräte-Analyse und wiederholte Kalibrationsprozeduren gering gehalten. Die verbleibenden systematischen Fehler sollen hier näher betrachtet werden. Da sie unvermeidlich sind, werden sie hier als „Messunsicherheit“ und nicht als „Fehler“ bezeichnet.

Für die relative Gesamt-Messunsicherheit  $\Delta x$  gilt die Gleichung:

$$\Delta x = \Delta x_s + \Delta x_f$$

Gl. 6

Mit

s systematische Messunsicherheit

f Messunsicherheit aufgrund zufälliger Schwankungen.

Die Messwertunsicherheiten im Kapitel „Ergebnisse“ stellen daher die Summe aus den verbleibenden systematischen und den eigentlich zufälligen Abweichungen dar.

Ziel dieses Abschnitts ist, für die verbleibende systematische Messunsicherheit eine Abschätzung zu finden, anhand derer die beiden Verfahren *on-line*-Messung und *off-line*-Messung miteinander verglichen werden können.

Allgemein wird bei der Fehlerbetrachtung zwischen Genauigkeit (*accuracy*) und Präzision (*precision*) unterschieden. Während in die Betrachtung der Genauigkeit sowohl systematischen Abweichungen z. B. der Gerätekalibration als auch die Geräte-Auflösung eingehen, wird die Präzision vor allem durch die (zeitliche) Stabilität des Versuchsaufbaus und die Reproduzierbarkeit der händischen Probenahme bestimmt.

Im vorliegenden Abschnitt wird eine Zusammenstellung und Bewertung der nach den Kalibrierungen verbleibenden systematischen Messunsicherheiten vorgenommen.

### 3.7.1 Systematische Unsicherheit der *on-line* Messung

Die systematischen Fehler der *on-line* Messungen bestehen im Wesentlichen aus der verfahrensbedingten Unsicherheiten des optischen Partikelzählers (Palas-Welas) und des Flammen-Ionisations-Detektors (FID).

#### 3.7.1.1 Welas

Die Genauigkeitsangaben des Welas gliedern sich nach ISO 21501-4 in Größenauflösung, Klassifiziergenauigkeit, Zähleffizienz, Nullzählrate, Koinzidenzgrenze, Randzonenfehler und Volumenstromschwankung [Weiß, 2012].

##### 3.7.1.1.1 Größenauflösung

Das Größenauflösungsvermögen des Welas wird bestimmt durch die Dynamik des Photodetektors in Abhängigkeit von der gemessenen Intensität des Streulichts eines Partikels, d. h. durch die Steigung der Kalibrierkurve:

$$\Delta\sigma = \frac{\partial\sigma(d_p)}{\partial d_p} \Delta d_p = R(d_p) \Delta d_p \quad \text{Gl. 7}$$

$$R(d_p) = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{gemessen}}^2(d_p) - \sigma_{\text{Referenz}}^2(d_p)}}{d_{p \text{ Referenz}}} \quad \text{Gl. 8}$$

mit

$d_p$  Partikeldurchmesser

$R(d_p)$  Auflösungsvermögen (*sizing resolution*)

$\sigma(d_p)$  integrierte Streulichtintensität für ein Partikel beim Strahlendurchgang, vom Photodetektor gemessen und berechnet (Referenz)

Das Auflösungsvermögen bezüglich der Partikelgröße ist somit abhängig von der Steigung der Kalibrierkurve und dem optischen Auflösungsvermögen des Streulichtdetektors. Das Auflösungsvermögen hängt nach der Kalibration des Verfahrens v. a. von der Zahl der Messkanäle ab, die dem Messbereich zugeordnet ist. Durch das Einsortieren der analogen



Mess-Signals in diskrete Messkanäle wird zwar das Auflösungsvermögen des Detektors verringert, die Berechnungszeit für die Größenanalyse jedoch erheblich beschleunigt, und damit die maximal analysierbare Partikelanzahlkonzentration erhöht. Die Zahl der Messkanäle des Welas ist maximal 128 Kanäle pro Dekade der Partikelgröße [Palas, 2012].

Tabelle 2 Beispiel für die Abhängigkeit der Kanalbreite des Welas von der gemessenen Partikelgröße für die 128-Kanal/Dekade-Einstellung

Kanal	X / nm
...	
18	100,2
19	100,9
20	101,6
...	
247	2888,0
248	2972,8
249	3058,2

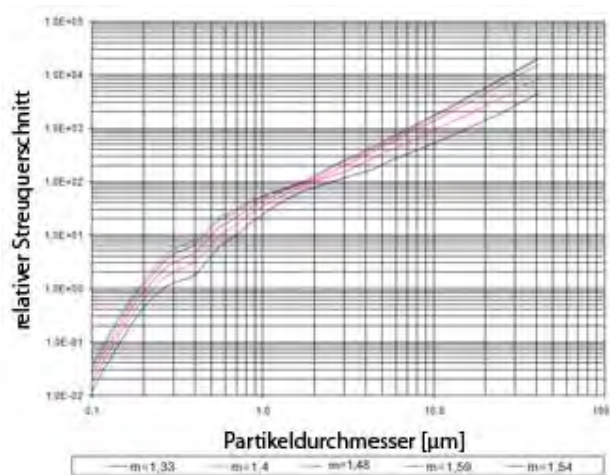


Abbildung 14 Kalibrierkurve des Welas für verschiedene Brechungsindizes [Weiß, 2012]. Für die Messung an Aliphaten wird der Brechungsindex  $n = 1.4$  verwendet. In der Kalibrierkurve ist der Übergangsbereich zwischen Dipol- und klassischer Streuung bei ca.  $0.4 \mu\text{m}$  gut erkennbar. Bei flacher verlaufender Kalibrierkurve jenseits von  $1 \mu\text{m}$  ist das theoretische Auflösungsvermögen geringer.

Das Auflösungsvermögen des Photodetektors ist von der Partikelgröße und der Kalibrierung abhängig (siehe Abbildung 15); in der Praxis ist die Größenauflösung jedoch durch die Zahl der Messkanäle gegeben.

Die Kanalbreite ist im Welas abhängig vom gemessenen Partikeldurchmesser. In der vorliegenden Studie wurde meist eine Kanalzahl von 32/Dekade verwendet; dabei ist die relative Kanalbreite konstant  $\frac{d_w}{2} = 3.5 \%$  (Abbildung 15).

Ist die Partikelgrößenverteilung ideal monodispers (i. e.  $\sigma_g = 1.0$ , alle Partikel exakt gleich groß) dann können zwei Verteilungen erst dann unterschieden werden, wenn  $(d_{p,i+1} - d_{p,i}) > d_w/2$ , d. h. wenn die beide Verteilungen in unterschiedlichen Messkanälen liegen. Innerhalb eines einzelnen Kanals ist keine Größenauflösung möglich. Die Messunsicherheit aufgrund der Größenauflösung weist dabei den höchstmöglichen Wert von  $d_w/2 / d_p = 3.5 \%$  auf („schlechtester“ Fall).

Untersuchung der Messfehler bei der Probenahme von  
Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen

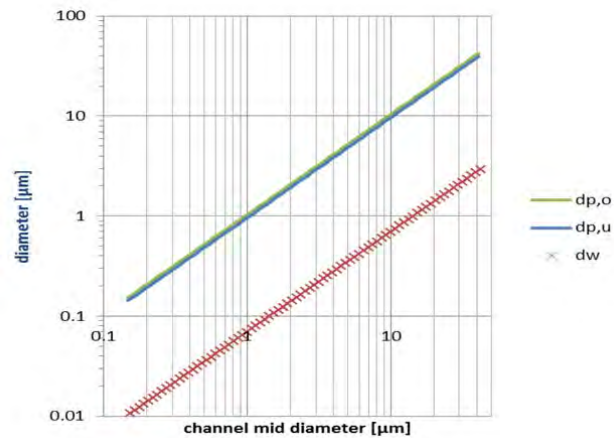


Abbildung 15 Abhängigkeit der Kanalbreite des Welas von der gemessenen Partikelgröße bei der hier verwendeten Kanalaufteilung von 32 Kanälen pro Dekade.  $d_u$ : untere Kanalgrenze,  $d_o$ : obere Kanalgrenze,  $d_w$ : Kanalbreite (rechte Ordinate). Die Kanalbreite ist dem Durchmesser proportional

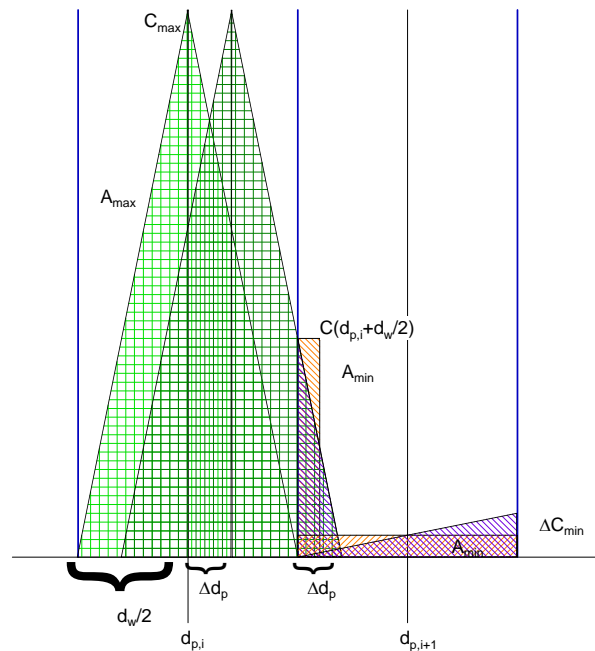


Abbildung 16 Schema zur Berechnung der Größenauflösung bei polydispersen Partikelverteilungen. Zwei Größenverteilungen (hell-, dunkelgrün) können voneinander unterschieden werden, wenn die Verteilung wenigstens so breit wie die Kanalweite  $d_w$  ist und wenn der Größenunterschied zwischen beiden Populationen,  $\Delta d_p$ , so groß ist, dass  $\Delta C_{min}$  im Nachbarkanal überschritten wird.

In der Wirklichkeit unserer Experimente werden Partikelgrößenverteilungen mit  $\sigma_g \leq 1.3$  bereits als „quasi-monodispers“ bezeichnet. Erst für  $\sigma_g < 1.04$  wäre die Verteilung jedoch so schmal, dass in der 32/Dekade-Kalibrierung alle Partikel in einem einzigen Kanal registriert würden.

Ist die Partikelgrößenverteilung nicht monodispers (i. e.  $\sigma_g > 1.0$ , Partikelanzahlkonzentration weist eine Größenabhängigkeit auf), dann werden Zählraten in mehr als einem einzigen Kanal registriert. Eine Veränderung der Partikelgröße wird in diesem Fall durch das Verhältnis der Zählraten mehrerer Kanäle bestimmt. Dadurch wird die Größenauflösung verbessert. Wie in Abbildung 16 dargestellt, hängt dabei die minimal registrierbare Größenänderung von der minimalen Zählrate  $\Delta C_{min}$  im Einzelkanal ab.

Aus Abbildung 16 kann eine Gleichung für beliebige (hier in Vereinfachung als Dreieck dargestellte) Größenverteilungen abgeschätzt werden:

Die Steigung ist

$$\frac{\partial C}{\partial d_p} = \frac{C_{max}}{\frac{d_w}{2}} \quad \text{Gl. 9}$$

mit

$C$  Konzentration

$C_{max}$  Konzentrationsmessbereich des Gerätes

$d_w$  Kanalbreite

$d_p$  Partikelgrößenparameter

$\partial C / \partial d_p$  Steigung des Konzentrationsverlaufs

Die Partikelzahl im nächsten Kanal (Fläche  $A_{min}$ , siehe Abbildung 16) muss größer oder gleich der mindestens auflösbaren Partikelzahl sein:

$$A_{min} = \frac{1}{2} \Delta d_p C(d_{p,i} + d_w/2) \quad \text{Gl. 10}$$

Die zugehörige Konzentration kann anhand der Steigung berechnet werden:

$$C(d_{p,i} + d_w/2) = \frac{C_{max}}{\frac{d_w}{2}} \Delta d_p \quad \text{Gl. 11}$$

Die minimal auflösbare Partikelzahl in einem Kanal ist definiert als:

$$A_{min} = \Delta C_{min} d_w \quad \text{Gl. 12}$$

Die Gleichungen können zusammengefasst werden zu:

$$\frac{\Delta d_p}{d_p} = \frac{d_w}{d_p} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\Delta C_{min}}{C_{max}}} \quad \text{Gl. 13}$$

Daraus kann – in Abhängigkeit von Kanalweite, Konzentrationsauflösung und Maximalkonzentration – die relative Auflösung  $\Delta d_p / d_p$  abgeschätzt werden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3 Abschätzung der Größenauflösung für nicht-monodisperse Partikel

Kanalzahl pro Dekade	Kanalweite ( $d_w/2$ )/ $d_p$ %	Größen- auflösung $\Delta d_p / d_p$ %	Bemerkung
32	3.5	0.66	Messbereich 0.14 - 44 $\mu\text{m}$
64	1.77	0.34	Messbereich 0.21 - 10 $\mu\text{m}$
128	0.89	0.17	Messbereich 0.22 - 100 $\mu\text{m}$
$C_{max} =$	5000 $\text{cm}^{-3}$		Standard-Messkonzentration
$\Delta C_{min} =$	0.9 %		siehe späteres Kapitel



### 3.7.1.1.2 Klassiergenauigkeit

Die Klassiergenauigkeit wird definiert durch die Abweichung der gemessenen Partikelgröße von einer bekannten Referenzpartikelgröße:

$$\varepsilon(d_p) = \frac{d_{p, gemessen} - d_{p, Referenz}}{d_{p, Referenz}} \quad \text{Gl. 14}$$

mit

$\varepsilon(d_p)$  Klassiergenauigkeit (*sizing accuracy*)

$d_p$  Partikeldurchmesser

Sie hängt – wie das Auflösungsvermögen – von der gewählten Kalibrierung ab, zusätzlich jedoch auch noch vom Brechungsindex des Materials wenn das Material der Referenzpartikel von demjenigen der gemessenen Partikel abweicht.

*Tabelle 4 Kalibrationsmessungen mit dem Welas Aerosolspektrometer bei verschiedenen Partikelgrößen. Die Referenzpartikelgröße wurde durch Latexpartikel (von Fa. BS und Polysciences) vorgegeben, deren Durchmesser anhand von mikroskopischen Analysen des Herstellers vorgegeben ist. Upper  $d_p$  und lower  $d_p$  wurden bei 61 % der Maximalkonzentration bestimmt.*

				BS Partikel			
				Polysciences			
Reference $d_p$	$\Delta dp$	Cv [%]	$\sigma$	Measured	upper $d_p$	lower $d_p$	dev accuracy [%]
0.522	0.040	2	0.01044	0.54	0.51	0.58	3.4
0.746	0.060	3	0.02238	0.76	0.67	0.84	1.9
0.8	0.060	3	0.024	0.82	0.72	0.9	2.5
0.99	0.060	3	0.0297	1.01	0.9	1.11	2.0
1.017	0.034	1.7	0.017289	1.03	0.9	1.11	1.3
1.537	0.100	5	0.07685	1.37	1.22	1.51	-10.9
1.925	0.100	5	0.09625	1.81	1.63	1.95	-6.0
1.98	0.094	4.7	0.09306	1.98	1.84	2.13	0.0

Wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, ist die Standardabweichung der Referenz-Partikelgröße gering gegenüber der Auflösung und Klassiergenauigkeit des Welas. Abgesehen von den Polyscience-Partikeln liegt die Abweichung in der Zielgenauigkeit zwischen 0 und 3.4 % (rechte Spalte). Es ergibt sich ein Mittelwert von 0.7 %. Da die Messungen zur Genauigkeit vor jeder Messung durch Nachführen der Kalibration geändert werden können, werden sie nicht zur Berechnung des allgemeinen systematischen Messunsicherheit verwendet.

### 3.7.1.1.3 Zähleffizienz

Die Angabe der Zähleffizienz beruht auf der Analyse der Anzahl der registrierten Partikel und der tatsächlich vorhandenen Partikel.

$$\eta(d_p) = \frac{c_{N, gemessen}(d_p)}{c_{N, Referenz}(d_p)} \quad \text{Gl. 15}$$

mit

$\eta(d_p)$  Zähleffizienz (counting efficiency)

$c_N(d_p)$  Anzahlkonzentration

Die Zähleffizienz wird zu kleinen Partikeln hin von der unteren Messbereichsgrenze des Streulichtdetektors begrenzt und zu großen Partikeln hin von der oberen Messbereichsgrenze des Photodetektors, vom Transport der Partikel durch die Probenahme-

Mimik, von der Beschaffenheit des Messvolumens etc., d. h. insgesamt von (geometrischen) Größe der Partikel.

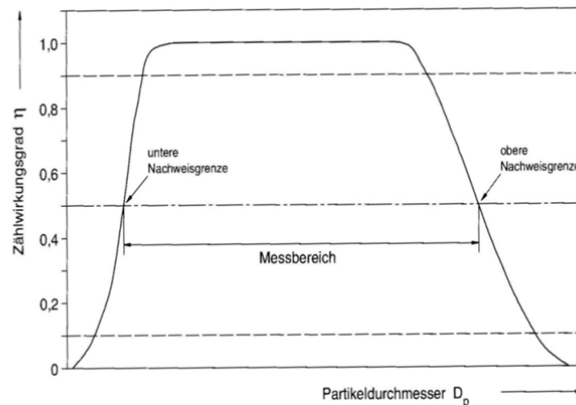


Abbildung 17 Zähleffizienzkurve des Welas Digital Aerosolspektrometers in Abhängigkeit von der Partikelgröße [Weiß, 2012]. Obere und untere Nachweisgrenze sind definitionsgemäß durch die 50 % - Werte des Zählwirkungsgrades definiert.

Die Kurve der Zähleffizienz verläuft aufgrund dieser multifaktoriellen Abhängigkeit nahe der oberen Nachweisgrenze flacher als nahe der unteren. Die Zähleffizienz erscheint einfach bestimmbar, birgt jedoch das Problem des Generierens einer verlässlichen Referenz für die Anzahlkonzentration. Ein solcher Generator müsste Partikel anhand von voreinstellbaren Parametern generieren, d. h. eine bestimmte Partikelzahl definierter Größe in einen definierten Gasstrom einimpfen. Solche Generatoren sind bekannt (Schwingblenden-Generator [Westenberger S. *et al.*, 1990]; *Ink-Jet-Generator* [Yli-Ojanperä *et al.*, 2012]), sie sind jedoch relativ komplex im Aufbau und die gelieferte Partikelanzahlkonzentration ist von Partikelladung, -Koagulation und -Transportverlusten beeinflusst. Daher wird in der Regel ein Aerosol-Spektrometer bei einem geeigneten Aerosol mit einem Referenz-Gerät verglichen (siehe Abbildung 18).

Die Gesamt-Zähleffizienz wird vom Hersteller mit  $\eta(d_p) = \pm 10\%$  angegeben. Vergleichende Messungen zeigen, dass die verschiedenen Sensoren innerhalb dieser Marge bei 1.0 liegen (Abbildung 18).

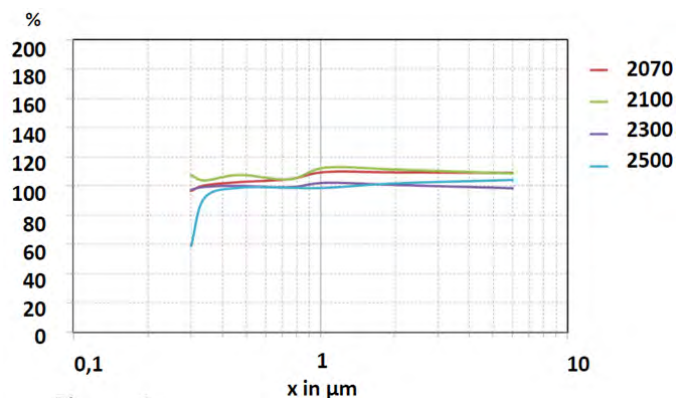


Abbildung 18 Beispiel für die Zähl-Effizienz verschiedener Welas-Sensoren.

Die bei uns verwendeten beiden Welas-Sensoren zeigten bei einer Vergleichsmessung mit identischem Aerosol keinen Unterschied (Abbildung 19). Die Hersteller-Angabe von 10%

bezieht sich auf verschiedene Sensoren und ist daher für das vorliegende Experiment bedeutungslos. Daher wurde  $\eta(d_p)$  hier 1.0 gesetzt.

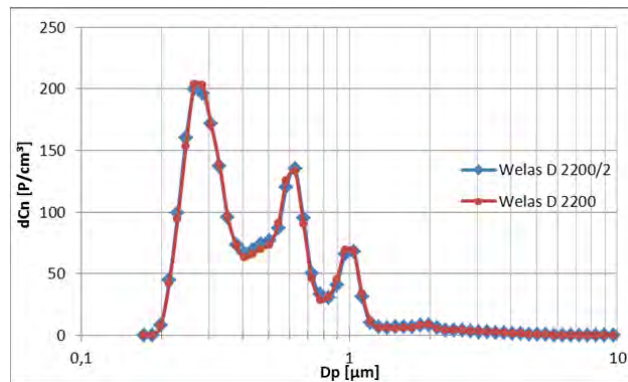


Abbildung 19 Vergleich zwischen den beiden verwendeten Welas-3000-Sensoren für 0.35-, 0.63- und 1.0 µm-Latex-Partikeln

Die beiden Welas-Sensoren zeigen de-facto identische Signalverläufe bei der Messung von 1 µm Latex Partikeln. Die 50 % Effizienz liegt für beide sehr genau bei 1 µm. Die analog arbeitende Vorgängerversion des Weißlicht-Spektrometers, Welas 2200, unterscheidet sich unterhalb von 1 µm nur unwesentlich, zeigt aber einen um 5 % geringeren Partikeldurchmesser und eine um ca. 10 % geringere Gesamtzählung.

Der APS verwendet die aerodynamische Beschleunigung als Messprinzip und zeigt daher eine geringere Standardabweichung (steilerer Kurvenverlauf). Der gemessene Partikeldurchmesser liegt deutlich niedriger als beim Welas, da der aerodynamische Durchmesser von der Dichte der Partikel ( $\rho_{\text{latex}} = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$ ) beeinflusst ist.

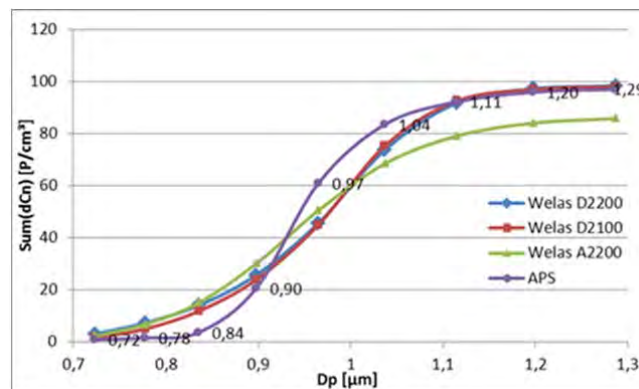


Abbildung 20 Vergleich zwischen Welas 3000 Digital (2 Sensoren, D2200 und D2100), Welas 2000 Analog (A2200) und Aerodynamic Particle Sizer (APS, TSI) für 1µm Latex Partikel.

### 3.7.1.1.4 Nullzählrate

Die Nullzählrate ist diejenige Anzahlkonzentration, die vom Aerosolspektrometer angezeigt wird, wenn keine Partikel vorhanden sind.

In die Nullzählrate fließen eventuelle Undichtigkeiten sowie das (elektronische) Rauschen des Detektors ein.

$$C_0 = \frac{N_{\text{registriert}}}{Q \Delta t}$$

mit

$C_0$  Zähleffizienz (counting efficiency)

$N_{reg}$  Zahl der registrierten Partikel

$Q$  Probenahmevolumenstrom des Aerosolspektrometers (5 lpm)

$\Delta t$  Messzeit für die Ermittlung der Nullzählrate (2 min)

Das Welas ist so justiert, dass das elektronische Rauschen zu keiner Nullzählrate führt.

Undichtigkeiten wurden im hier verwendeten Versuchsaufbau vermieden. Vor jeder Messung wurden Partikelanalysen hinter einem Filter durchgeführt. Die Lecksuche wurde erst dann beendet, wenn keine Partikel mehr gezählt wurden.

Die Nullzählrate wurde zu  $C_0 \leq 1 / (5 \text{ lpm} \cdot 2 \text{ min}) = 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt.

### 3.7.1.1.5 Koinzidenzfehler

Ein Koinzidenzfehler tritt auf, wenn sich zwei Partikel gleichzeitig im Messvolumen des Sensors befinden. Diese führen zur Registrierung eines einzigen größeren statt zweier kleinerer Partikel. Das führt gleichzeitig zu einer zu niedrigen Gesamtzählrate sowie einer Verschiebung der Größenverteilung zu größeren Partikeln hin. In der Regel kann ein Koinzidenzfehler aus dem Streulicht-Intensitäts-Signal nicht ermittelt werden und es wurden statistische Schätzungen für den Anteil der Koinzidenzfälle in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration durchgeführt.

Das Welas besitzt jedoch eine Erkennungs-Mimik für diese Fälle. Durch eine geeignete Wahl der optischen Blende (T-Blenden-Technik) und eine hohe Zeitauflösung des Signalverlaufs der Streulicht-Intensität kann eine Koinzidenz-Situation erkannt und aufgelöst werden. Durch die Koinzidenzerkennung des Welas-Aerosolspektrometers braucht der Koinzidenzfehler in der Praxis nicht berücksichtigt zu werden (Abbildung 22).

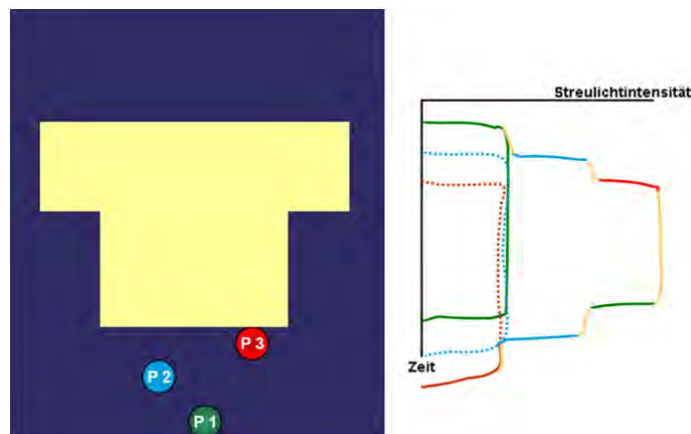


Abbildung 21 Koinzidenzerkennung durch das Welas-Aerosolspektrometer. Wenn sich die Partikel P1, P2 und P3 nicht exakt zur gleichen Zeit am selben Ort im Messvolumen befinden, können sie anhand des zeitlichen Streulicht-Intensitäts-Verlaufs voneinander unterschieden werden.

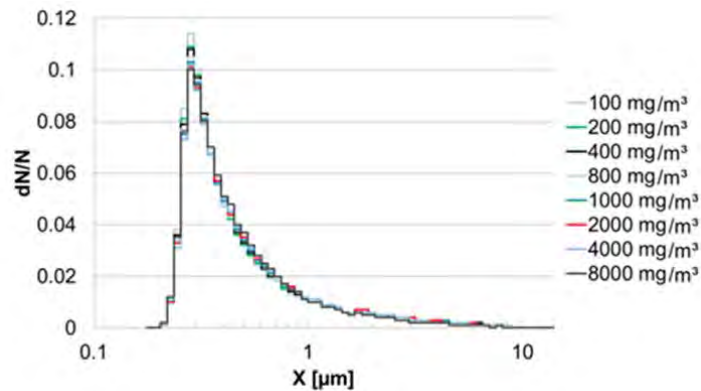


Abbildung 22 Koinzidenz-korrigierte Messungen einer Partikelverteilung. Durch die im Gerät eingebaute automatische Koinzidenzkorrektur ist eine nachträgliche Berücksichtigung von Korrekturen für die Anzahlkonzentration nicht mehr notwendig; Die Größenverteilungen liegen für alle Konzentrationen identisch aufeinander.

### 3.7.1.1.6 Randzonenfehler

Ein Randzonenfehler tritt auf, wenn sich ein Partikel nicht vollständig im Messvolumen befindet und dadurch ein vermindertes Streulichtsignal liefert. Das Nichtberücksichtigen von Randzonenpartikeln führt zu einer erhöhten Gesamtanzahlkonzentration und zu einer Verschiebung des Spektrums zu kleineren Partikeln hin.

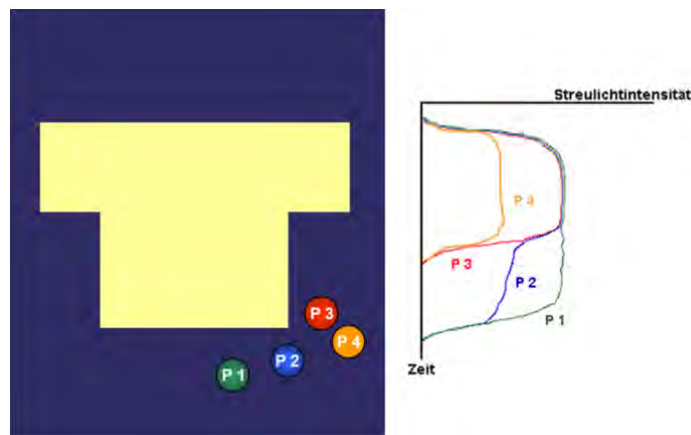


Abbildung 23 Detektion des Randzonenfehlers mit der T-Blende im Welas-Aerosolspektrometer Partikel P1 hat das Messvolumen vollständig und in ganzer Größe durchquert und zeigt die erwartete Signalform und -länge. Die Partikel P2 und P3 und P4 durchlaufen das Messvolumen in verschiedenen Bereichen der Randzone und können anhand des zeitlichen Streulicht-Intensitäts-Verlaufs als der Randzone zugehörig erkannt werden.

Durch die Randzonenerkennung des Welas-Aerosolspektrometers wird der Randzonenfehler vermieden und bedarf keiner Korrektur.

### 3.7.1.1.7 Volumenströmschwankung

Die Volumenströmschwankung durch die Pumpe beeinflusst nicht die Partikelgrößen-Analyse des Aerosolspektrometers, da die Streulichtintensität nicht davon abhängt. Sie wirkt jedoch (linear) auf die berechnete Anzahlkonzentration zurück, da dabei unterschiedlich viele Partikel pro Zeiteinheit gezählt werden.

Die Volumenstromschwankung der Probenahmepumpe wird vom Hersteller mit  $\eta_v = \pm 5\%$  angegeben [Weiß, 2012].

$$\Delta C_v = \pm \eta_v C$$

Gl. 17

mit

$\Delta C_v$  Variabilität der Konzentration aufgrund des Pumpen-Volumstroms

$\eta_v$  relative Gleichlauf-Schwankung der Pumpe

$C$  gemessene Konzentration

Diese allgemeine Angabe erschien als zu ungenau und wurde für das am CMA vorhandene Welas nachgemessen. Dabei zeigte sich ein nicht unerheblicher Einfluss der Umgebungstemperatur (Abbildung 24). Beim Betrieb des Welas in den Klimakammern und nach der rechnerischen Korrektur des Flusses auf Standard-Bedingungen konnte die Standardabweichung zu 0.89 % berechnet werden.

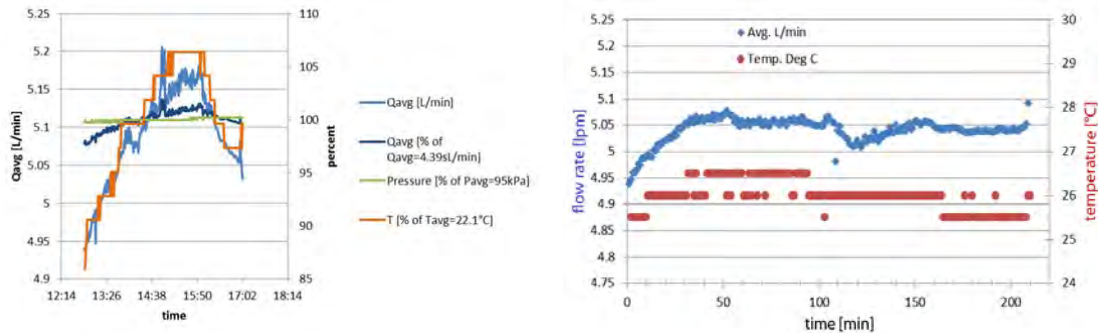


Abbildung 24 Messungen zur Bestimmung des Welas-Probenahmefflusses. Der Volumenstrom der Probenahme-Pumpe  $Q_{avg}$  wurde über ca. 4 Stunden aufgezeichnet. Parallel dazu wurden Luftdruck (Pressure) und Umgebungstemperatur ( $T$ ) registriert. Um die Korrelation deutlicher zu zeigen wurden  $P$ ,  $T$  und der korrigierte Volumenstrom  $Q_{avg}$  in relativen Einheiten an der rechten Ordinate aufgetragen.

### 3.7.1.1.8 Zusammenfassung Welas

In die hier aufgeführten Messunsicherheiten des Welas gehen die Variabilität der Lichtquelle, der Blende und der Lichtleiter-Optik sowie die Streuung der Bauelemente des Photodetektors, der Auswerte-Elektronik und des elektronischen Rauschens ein. Eine exakte Bestimmung der Fehler in der Konzentration und der Partikelgröße ist nur mit erheblichem Aufwand möglich und würde über den Rahmen dieser Arbeit deutlich hinausführen.

Wir verwenden daher als Angaben für die Messunsicherheit die bisher vorgestellten relativen Standardabweichungen, d. h.

- für die Partikelgröße die Funktion

$$\Delta d_p = \pm f(d_p)$$

Gl. 18

- für die Partikelanzahlkonzentration die Variabilität des Probenahme-Volumstroms und der Nullzählrate

$$\Delta C_n = \Delta C_v + C_0$$

Gl. 19

Alle weiteren Fehler werden durch die Spektrometer-Hard- und -Software korrigiert.



### 3.7.1.2 Berechnung der Massenkonzentration mit Welas

Für die Berechnung der Stoffkonzentration im Aerosol wird die Angabe der Partikelmassenkonzentration benötigt.

Die Massenkonzentration wird aus der Anzahl-Größenverteilung berechnet unter der Annahme kugelförmiger Tröpfchen:

$$C_{m,p,i} = C_{n,i} \rho_p \frac{\pi}{6} d_{p,i}^3 \quad \text{Gl. 20}$$

mit

$C_{m,p,i}$  Massenkonzentration des Alkans im Kanal  $i$  in der Luft

$C_{n,i}$  gemessene Anzahlkonzentration der Partikel in der Luft im Kanal  $i$

$\rho_p$  Dichte des Alkans

$d_{p,i}$  mittlerer Durchmesser der Partikel in der Größenklasse  $i$

Die Annahme der Kugelform ist gerechtfertigt, da es sich um Öltröpfchen handelt. Die Massenkonzentration kann in jedem Kanal nur in der Auflösung der jeweiligen Größenklasse bestimmt werden.

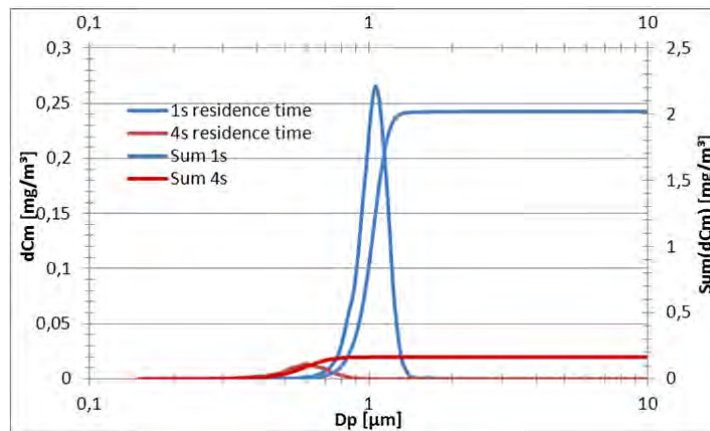


Abbildung 25 Beispiel für die Berechnung der Massenkonzentration aus dem Welas-Signal für Hexadecan-Partikel von 1 µm Partikeldurchmesser nach 1 s (blau) und 4 s (rot) Alterungszeit jeweils als differentielles (Peak-) Signal (linke Ordinate) und als Summen-Signal (rechte Ordinate)

Bei der Berechnung der Massenkonzentration werden die Fehler der Einzel-Parameter nach dem Fehler-Fortpflanzungsgesetz ermittelt.

Zur Berechnung des systematischen Fehlers wird das Differential aus Gl. 20 berechnet:

$$\Delta C_{m,p} = \frac{\partial C_m}{\partial C_n} \Delta C_n + \frac{\partial C_m}{\partial \rho} \Delta \rho + \frac{\partial C_m}{\partial d_p} \Delta d_p \quad \text{Gl. 21}$$

$$\Delta C_{m,p} = \rho_p \frac{\pi}{6} d_p^3 \Delta C_n + C_n \frac{\pi}{6} d_p^3 \Delta \rho + C_n \rho \frac{3\pi}{6} d_p^2 \Delta d_p \quad \text{Gl. 22}$$

Die Dichte  $\rho$  der Partikel wird als invarianter konstanter Faktor angenommen, sodass  $\Delta \rho = 0$  gesetzt werden kann. Der systematische Fehler der Partikelmasse hängt vom systematischen Fehler der Partikelanzahlanalyse  $\Delta C_n$  und der Partikelgrößenanalyse  $\Delta d_p$  ab.

Zusammengefasst ergibt sich die Gesamtmessunsicherheit der Partikelmassenkonzentration zu:

$$\Delta C_{m,p} = \rho \frac{\pi}{6} d_p^3 \left[ \Delta C_n + C_n \frac{3 \Delta d_p}{d_p} \right] \quad \text{Gl. 23}$$

Der Variationskoeffizient der Partikelmasse ist

$$\frac{\Delta C_{m,p}}{C_{m,p}} = \left[ \frac{\Delta C_n}{C_n} + 3 \frac{\Delta d_p}{d_p} \right] \quad \text{Gl. 24}$$

Und beinhaltet die relative Messunsicherheit der Anzahlkonzentration und der Partikelgröße.

**Tabelle 5** Systematische Messunsicherheit der Welas-Partikelmessungen. Die Massenkonzentration wird aus Anzahl und Größe berechnet

Systematische Messunsicherheit der Welas Partikelmessungen			
Anzahl	Nullzählrate bei 5000 cm <sup>-3</sup>	0.00000002	%
	Koinzidenz & Randzone	0	%
	Pumpen-Volumstrom	0.89	%
Größe	Kanalauflösung $r_{dp} = \Delta dp / dp$ 32 Ch/Dekade	0.66	%
Masse	Partikel-Massenkonzentration $r_{m,p}$	2.87	%

### 3.7.1.3 Flammen-Ionisations-Detektor

Der Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Modell 109A, J.U.M., Karlsfeld, Deutschland) bestimmt die Gesamtkonzentration eines Kohlenwasserstoffs anhand der Ionenstärke in einer Wasserstoff-Flamme. Der FID misst die Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe, d. h. die Summe aus Partikel- und Gasphase. Der Gesamtaufbau für den FID besteht aus den Einheiten Probenahme, Transfer-Line und Detektor.

Da der Probenahmekopf identisch mit demjenigen des Aerosol-Spektrometers ist, werden dort keine Unterschiede erwartet.

Die Transfer-Line wird bei 180 °C betrieben, sodass alle verwendeten Kohlenwasserstoffe samt der darin befindlichen Aerosolpartikel in die Gasphase überführt werden. Vor der Durchführung der Experimente wurden Tests durchgeführt um Leckagen zu beseitigen. Ein Verlust von Kohlenwasserstoffen wurde in der Transfer-Line nicht gefunden; die durch die Transfer-Line hervorgerufene zeitliche Verzögerung bis zum Erreichen der Endkonzentration beträgt ca. 10 Sekunden.

Der FID wird anhand einer Propan-Druckgasflasche mit einer zertifizierten Konzentration von  $C_{f,c} = (100 \pm 1)$  vpm kalibriert. Wie im Anhang (Abschnitt 9.2.4.1, Seite 111) beschrieben, ist der *Response-Factor* für alle höheren Alkane sehr nahe bei 1.0 und konstant.

Die absolute Auflösung des FIDs ist abhängig vom Messbereich, in jedem Messbereich wird sie jedoch mit 4 Stellen angegeben:

- Messbereich MB = 1 (0 bis 10 ppm):  $\Delta C_{m,f,1} = 0.001$  ppm
- Messbereich MB = 10 (0 bis 100 ppm):  $\Delta C_{m,f,10} = 0.01$  ppm =  $\Delta C_{m,f,1} \cdot MB_{10}$
- Messbereich MB = 100 (0 bis 1000 ppm):  $\Delta C_{m,f,100} = 0.1$  ppm =  $\Delta C_{m,f,10} \cdot MB_{100}$
- Messbereich MB = 1000 (0 bis 10000 ppm):  $\Delta C_{m,f,1000} = 1$  ppm =  $\Delta C_{m,f,100} \cdot MB_{1000}$



Aufgrund der Fehlerfortpflanzung ergibt sich für die Gesamtkonzentration der Gasphase im Messbereich  $MB_i$  des FID eine Gesamt-Auflösung von:

$$\Delta C_{m,t} = \left( \Delta C_{m,f,1} + \frac{\Delta C_{f,c}}{C_{f,0}} \right) MB_i \frac{M_{mol}}{V_{mol}} \quad \text{Gl. 25}$$

$\Delta C_{m,t}$  Fehler der Messung der Gesamtkonzentration des Alkans

$\Delta C_{f,c}$  Fehler des zur Kalibration eingesetzten Prüfgases

die derzeit benutzte Flasche mit  $C_{f,0} = 100$  vpm ist ausgewiesen mit  $\Delta C_{f,c} = 1$  ppm

$MB_i$  benutzter Messbereich des Monitors, hier  $MB_{10}$

$M_{mol}$  Molare Masse des Alkans (siehe Tabelle 6)

$V_{mol}$  Molvolumen (22.4 l/mol)

Für den verwendeten Messbereich  $MB_{10}$  werden  $\Delta C_{m,t}$  und der Variationskoeffizient  $r_{m,t} = \Delta C_{m,t} / C_{m,t}$  berechnet zu:

**Tabelle 6** Berechnung der absoluten und relativen Messunsicherheit des FID für verschiedene Substanzen im Messbereich  $MB_{10}$ . Die relative Messunsicherheit wird angegeben unter Annahme der gemessenen Masse  $C_{m,t}$

Name	$M_{mol}$ [g/mol]	$\Delta C$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$\Delta C$ [%]
Dekan	142	1.27	4.2
Dodekan	170	1.52	5.1
Tetradekan	198	1.77	5.9
Hexadekan	227	2.03	6.8
Oktadekan	255	2.28	7.6
Eikosan	283	2.53	8.4

$\Delta C$  [%] unter Annahme von  $C_{m,t} = 30$  mg/m<sup>3</sup>

### 3.7.1.4 Systematischer Gesamtfehler der on-line Gasphasenmessung

Die Gasphasen-Konzentration wird aus der Differenz zwischen der Gesamt-Alkanmassenkonzentration des FID und der integrierten Gesamt-Partikelphasen-Konzentration des Aerosolspektrometers berechnet.

$$C_{m,g} = C_{m,t} - C_{m,p} \quad \text{Gl. 26}$$

Aufgrund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes summiert sich bei Differenzbildung der absolute Fehler für die Berechnung der Gasphasenkonzentration zu:

$$\Delta C_{m,g} = \Delta C_{m,t} + \Delta C_{m,p} \quad \text{Gl. 27}$$

Die daraus ermittelte systematische Gesamt-Messunsicherheit für die on-line Gasphasenmessung ist in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7 Variationskoeffizienten für die Gesamt-, Partikel- und Gasphasen-Messunsicherheit der on-line Messungen, zusammengefasst aus den Unterkapiteln in Abschnitt 3.7.1

Variationskoeffizienten on-line Messung			
	Gesamt	Partikel	Dampf
Name	$r_{m,t}$ [%]	$r_{m,p}$ [%]	$r_{m,g}$ [%]
Dekan	4.2	2.87	7.1
Dodekan	5.1	2.87	7.9
Tetradekan	5.9	2.87	8.8
Hexadekan	6.8	2.87	9.6
Oktadekan	7.6	2.87	10.5
Eikosan	8.4	2.87	11.3

### 3.7.2 Systematischer Fehler der off-line Messung

Die Abschätzung des systematischen Fehlers der off-line Messung hängt von den Parametern der Filter sowie der verwendeten Adsorber ab. Er ist in der Methoden-Richtlinie dokumentiert [IFA, 2012].

Die Variationskoeffizienten für das Gesamtverfahren beinhalten die Unsicherheit aller Einzelschritte, beispielsweise durch Blindwerte, Verfahren und zu messende Substanz etc. Diese Variationskoeffizienten für die Methoden-Unsicherheit liegen zwischen 20.6 % und 25.3 %.

Tabelle 8 Verfahrens-Variationskoeffizienten für die Kalibration des off-line Messverfahrens [IFA, 2012] für Kohlenwasserstoffe mit einem Flammpunkt von ca. 130 °C

Variationskoeffizienten off-line Messung		
Verfahrens-Variationskoeffizient für Filter $r_{m,f}$	1.0	%
Verfahrens-Variationskoeffizient für Gas-Adsorber XAD $r_{m,XAD}$	1.9	%

Tabelle 9 Variationskoeffizienten für die Gesamt-Methode der Filter-Adsorber-Probenahme für Stoffe mit einem Flammpunkt von ca. 130 °C. Die Koeffizienten U wurden für die verschiedenen Konzentrationsbereiche  $\beta$  anhand der bei der IFA verfügbaren Software berechnet. Das Programm berechnet für Gase / Dämpfe die Messunsicherheit und die erweiterte Messunsicherheit der Methode nach DIN EN 1076 (2010)

$\beta$ (mg/m <sup>3</sup> )	U (%)
1	25,3
10	20,6
20	20,6

In der vorliegenden Messkampagne wurden jedoch die meisten Unsicherheits-Faktoren vermieden, die für das Gesamt-Verfahren berücksichtigt werden müssen. Beispielsweise war der Zeitraum begrenzt, stammten die Materialien / Reagenzien aus identischen Chargen und hat immer derselbe Experimentator die Messungen durchgeführt, sodass die zu erwartende

Unsicherheit wahrscheinlich näher am Verfahrens-Variationskoeffizienten der Kalibration (Tabelle 8) als am Methoden-Variationskoeffizienten (Tabelle 9) liegen sollte.

### 3.7.3 Systematischer Fehler der isokinetischen Probenahme

Die Probenahme wurde anhand eines 4-fach-Probenahmekopfs (Modell 3708 „flow-splitter“, TSI,inc, USA) durchgeführt. Die Probenahme-Kanäle wurden mehrfach gegeneinander getauscht. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Messungen konnte nicht festgestellt werden.

Der Probenahme wird daher kein systematischer Fehler zugeordnet.

### 3.7.4 Unsicherheiten in den Literaturdaten

Auch die Eingangsdaten für die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks, Grundlage für unsere theoretischen Berechnungen und Vergleiche mit den gemessenen Daten, sind mit Unsicherheiten behaftet.

Grundsätzlich bestehen diese Modelle – wie unser hier entwickeltes Modell auch – aus geeigneten mathematischen Funktionen, die in Messdaten eingepasst werden. Sie spiegeln daher zwangsweise mögliche Ungenauigkeiten dieser Messdaten wider.

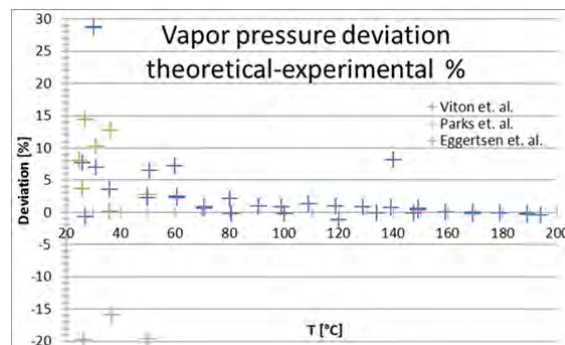


Abbildung 26 Relative Abweichung zwischen den mit dem vorliegenden Modell berechneten Dampfdruck-Daten (siehe Abschnitt 3.8.12) und experimentellen Daten aus der Literatur. Die Genauigkeit von berechneten und gemessenen Daten ist oberhalb von 150 °C deutlich besser als unterhalb von 50 °C.

Zudem sind die meisten Literaturdaten für Zwecke der Prozessführung erstellt. Das Augenmerk liegt dabei auf dem Bereich erhöhter Reaktionsgeschwindigkeiten und damit bei Temperaturen deutlich über dem Umgebungsniveau. Für die Berechnung von Sättigungsdampfdruck und Diffusionskoeffizient bei Labortemperatur wird zwangsweise ein Bereich in der Modellrechnung verwendet, der außerhalb des optimalen Verwendungsbereiches liegt. Daher muss mit einer erhöhten Abweichung von den wahren Werten gerechnet werden.

In Abbildung 26 ist ein Beispiel der Abweichung der von uns berechneten Dampfdruck-Daten von den in der Literatur gefundenen Werten dargestellt. Während die Abweichung jenseits von ca. 150 °C deutlich unter 5 % liegt, muss unterhalb von 150 °C mit größerer Variabilität und etwa 5 % Ungenauigkeit bei den Modelldaten gerechnet werden.

### 3.7.5 Zufällige Fehler

Die Messunsicherheit aufgrund zufälliger Schwankungen der durchgeführten Analysen gründen auf der zeitlichen Variabilität des technischen Equipments und auf dem Handling durch die Experimentatoren. Sie werden durch die Wiederholung von Experimenten bestimmt.

Die zeitliche Variabilität im System stammt hauptsächlich vom Partikelgenerator. In den früheren Projektberichten wurde bereits auf die technischen Besonderheiten des Generators und seine zeitliche Stabilität eingegangen. Daher sind – für eine Abschätzung – nur die mittleren Parameter zusammengefasst.

Die zufälligen Fehler aus der Aerosolgenerierung sind für beide Methoden identisch und tragen daher nicht zu den Unterschieden zwischen beiden Methoden bei. Sie sind hier der Vollständigkeit halber aufgeführt.

#### 3.7.5.1 Stabilität der Aerosolgenerierung

##### 3.7.5.1.1 Anzahlkonzentration

Die Stabilität des Generators wurde im Status-Report Nr. 1 ermittelt und dargelegt. Der Variationskoeffizient beträgt für ein Experiment von 4 Stunden unter 2 %.

##### 3.7.5.1.2 Partikelgröße

Die Stabilität des Partikelgenerators (Topas SLG 270) beträgt für ein Experiment von 4 Stunden ca.  $\pm 1$ -3%.

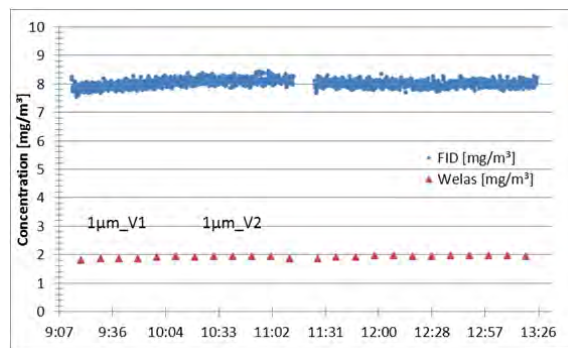


Abbildung 27 Stabilitätsuntersuchung über mit dem Generator über 4 Stunden. Die Variabilität des Generators wurde anhand einer Parallel-Messung von Flammen-Ionisations-Detektor (FID) und optischem Partikelspektrometer (Welas) ermittelt. Der Variationskoeffizient beträgt: Welas: 2.4 %; FID: 1.7 %.

#### 3.7.5.2 Temperaturstabilität der Klimakammern

Die Temperaturstabilität der Klimakammern wurde gegenüber den im Status-Report Nr. 1 berichteten Werten verbessert. Messungen über einen Zeitraum von 4 Stunden ergaben eine Standardabweichung von 0,07 K.

#### 3.7.5.3 Probenahme: Reproduzierbarkeit von Filterproben und Gas-Adsorption

Die zufälligen Messunsicherheiten und Reproduzierbarkeit der Filterprobenahmen und Gasadsorptions-Probenahmen wurde durch Beprobung zweier Filter-/Adsorber-

Kombinationen parallel zueinander sowie durch die Wiederholung des Experiments ermittelt. Sie sind im Abschnitt 4.4 Seite 81 zu finden. Die dort berechneten Variationskoeffizienten sind hier gemittelt und zusammengestellt.

*Tabelle 10 Variationskoeffizienten aus den Vergleichsmessungen zwischen on-line- und off-line-Methode in Abschnitt 4.4.1 als geometrische Mittelwerte der Partikelgrößen für jedes Material berechnet*

Zufällige Variationskoeffizienten			
	TM	PM	VM
Substanz	$r_{m,t}$ [%]	$r_{m,p}$ [%]	$r_{m,v}$ [%]
C14	2.0	9.5	2.6
C16	2.2	4.3	1.5
C18	5.1	5.9	4.6
Mittelwert	2.6	6.2	2.5

Die Variationskoeffizienten für die Vergleichsmessungen liegen zwischen 2.5 % und 6.2 %

### 3.7.6 Vergleich der beiden Methoden

Beide Verfahren, *off-line*- und *on-line*-Methode, analysieren das angebotene Aerosol parallel zueinander und sollten somit identische Ergebnisse liefern, wenn sämtliche Fehlerquellen beseitigt oder vermieden sind. Die dann noch auftretenden Unterschiede sind allein auf die Differenzen zwischen den Methoden zurückzuführen.

Da jede Methode jedoch mit den o. g. Messunsicherheiten behaftet ist, können Unterschiede nicht mehr bewertet werden, wenn die Differenzen zwischen ihnen zu gering werden. Eine Abschätzung der notwendigen Mess-Differenz in Abhängigkeit von den Messunsicherheiten wird hier versucht.

Dazu wird der Zwei-Stichproben-T-Test nach Welch für heterogene normalverteilte Varianzen in beiden Stichproben verwendet [Lohinger, 2012]. Es wird die Null-Hypothese mit einer Fehlerwahrscheinlichkeit  $\alpha$  verworfen, wenn der berechnete Wert  $|t| > t_{\alpha/2}$  ist. Die Quantile für  $t_p$  finden sich tabelliert für verschiedene Freiheitsgrade  $df$  und Wahrscheinlichkeiten  $p$  in Tabelle 28 (Seite 110). Es gelten folgende Gleichungen:

$$p = 1 - \alpha \tag{Gl. 28}$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \tag{Gl. 29}$$

$$df = \frac{\left[ \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right]^2}{\frac{\left[ \frac{s_1^2}{n_1} \right]^2}{n_1 - 1} + \frac{\left[ \frac{s_2^2}{n_2} \right]^2}{n_2 - 1}} \tag{Gl. 30}$$

mit

- $p$       Wahrscheinlichkeit für unterschiedliche Mittelwerte
- $\alpha$       Wahrscheinlichkeit für identische Mittelwerte
- $t$       Quantil der t-Verteilung (Tabelle 28 Seite 110)
- $x$       Mittelwert der *on-line* oder *off-line* Mess-Serie
- $s$       Standardabweichung einer Mess-Serie

$n$  Anzahl der Messwerte in einer Serie

$df$  Freiheitsgrad (Tabelle 28 Seite 110)

1,2 Gruppennummer, z. B. Gruppe 1: *off-line*- und Gruppe 2: *on-line*-Methode)

Die Berechnung des t-Quantils kann umgeformt und für die Berechnung des minimal detektierbaren Unterschieds zwischen der *on-line*- und der *off-line*-Methode verwendet werden:

$$\Delta x = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \geq t_{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \quad \text{Gl. 31}$$

Unter der Annahme, dass  $\bar{x}_1$  und  $\bar{x}_2$  nahe beieinander liegen und  $\bar{x}_2$  der *on-line*-Referenzwert sei, kann die Gleichung mit  $\bar{x}_2$  normiert werden und die absolute Standardabweichung  $s$  kann in den Variationskoeffizienten  $r$  überführt werden:

$$r = \frac{s}{\bar{x}_2}; r_2^2 = \frac{s_2^2}{\bar{x}_2^2}; r_1^2 = \frac{s_1^2}{\bar{x}_1^2} \cong \frac{s_1^2}{\bar{x}_2^2} \quad \text{Gl. 32}$$

$$\frac{\Delta x}{\bar{x}_2} \geq t_{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{r_1^2}{n_1} + \frac{r_2^2}{n_2}} \quad \text{Gl. 33}$$

Anhand dieser Gleichung kann für ein bestimmtes Wahrscheinlichkeitsniveau  $\alpha$  eine relative Messdifferenz  $\frac{\Delta x}{\bar{x}_2}$  (z. B. in Prozent) zwischen beiden Methoden in Abhängigkeit von den relativen Unsicherheiten der beiden Methoden abgeschätzt werden, die größer sein muss als die rechte Seite der Gleichung; wird diese Grenze überschritten, liefern beide Methoden unterschiedliche Messwerte; wird sie unterschritten, muss die Anzahl der Messungen ( $n_1$ ,  $n_2$ ) oder die Messgenauigkeit der Methoden ( $r_1$ ,  $r_2$ ) verbessert werden, um Messergebnisse beider Methoden voneinander unterscheiden zu können.

Für die hier abgeschätzten relativen Standardabweichungen ergeben sich die Werte der Tabelle 11. Da ein – für unsere Messungen passender – Variationskoeffizient für die *off-line*-Methode schwierig zu ermitteln ist (siehe Abschnitt 3.7.2), wurde für hier dargelegte Abschätzung der mittlere zufällige Variationskoeffizient aus Abschnitt 3.7.5.3 für die Berechnung verwendet.

Aus Tabelle 11 kann folgende Aussage abgeleitet werden: Wird die dort genannte Mindest-Differenz zwischen der *on-line* und *off-line* Methode (um 12.2 % bei der Partikelphase und um 5.4 % bei der Dampfphase für Hexadekan) überschritten, so besteht weniger als 5 % Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Messergebnisse zufällig übereinstimmen. Dann liefern beide Methoden mit mehr als 95 %iger Wahrscheinlichkeit unterschiedliche Werte, die durch physikalische und/oder methodische Unterschiede begründet sind.

Aufgrund der geringeren Standardabweichungen bei der Bestimmung der Gesamtkonzentration liegt diese Grenze für Hexadekan bei 4.7 %.

Eine Erhöhung der Anzahl der Parallelbestimmungen für Filtermessungen würde diese Spanne erheblich verringern.



Untersuchung der Messfehler bei der Probenahme von  
Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen

Tabelle 11 Abschätzung der Mindest-Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden Messmethoden auf dem Niveau  $\alpha = 5\%$

Messung der Gesamtkonzentration					
	off-line Methode	on-line Methode	Freiheitsgrad	t-Test	Mindest-Differenz
Name	$r_{m,f&xAD} [\%]$	$r_{m,t} [\%]$	df	$t_{\alpha/2}$	$\Delta x/x [\%]$
Dekan	2.6	4.2	6	2.80	4.4
Dodekan	2.6	5.1	7	2.68	4.5
Tetradekan	2.6	5.9	9	2.54	4.5
Hexadekan	2.6	6.8	11	2.46	4.7
Oktadekan	2.6	7.6	14	2.38	4.8
Eikosan	2.6	8.4	16	2.35	5.1
n =	4	24		Mittel =	4.7
				$\alpha = 0.05/2$	

Messung der Partikelphase					
	off-line Methode	on-line Methode	Freiheitsgrad	t-Test	Mindest-Differenz
Name	$r_{m,f} [\%]$	$r_{m,p} [\%]$	df	$t_{\alpha/2}$	$\Delta x/x [\%]$
Dekan	6.2	2.9	3	3.86	12.2
Dodekan	6.2	2.9	3	3.86	12.2
Tetradekan	6.2	2.9	3	3.86	12.2
Hexadekan	6.2	2.9	3	3.86	12.2
Oktadekan	6.2	2.9	3	3.86	12.2
Eikosan	6.2	2.9	3	3.86	12.2
n =	4	24		Mittel =	12.2
				$\alpha = 0.05/2$	

Messung der Gasphase					
	off-line Methode	on-line Methode	Freiheitsgrad	t-Test	Mindest-Differenz
Name	$r_{m,xAD} [\%]$	$r_{m,g} [\%]$	df	$t_{\alpha/2}$	$\Delta x/x [\%]$
Dekan	2.5	7.1	14	2.38	4.5
Dodekan	2.5	7.9	16	2.35	4.8
Tetradekan	2.5	8.8	18	2.33	5.1
Hexadekan	2.5	9.6	20	2.31	5.4
Oktadekan	2.5	10.5	22	2.29	5.7
Eikosan	2.5	11.3	23	2.28	6.0
n =	4	24		Mittel =	5.2
				$\alpha = 0.05/2$	

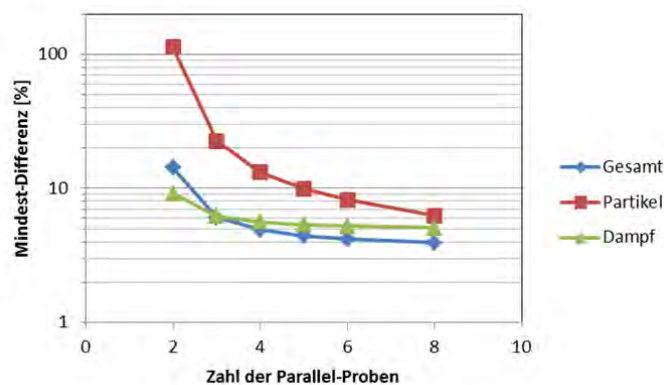


Abbildung 28 Abhängigkeit der Mindest-Differenz von der Anzahl der gezogenen Filter- und Dampfproben. Eine Erhöhung der Filterproben auf  $n = 6$  Parallel-Proben würde die erforderliche Mindest-Differenz von 12.2 % auf 8.1 % verringern. Bei  $n = 8$  würden alle Mindest-Differenzen im Bereich von ca. 5 % liegen. Bei  $n = 2$  müsste sich die gemessene Filterkonzentration um mehr als den Faktor 2 von der gemessenen on-line-Partikelkonzentration unterscheiden.

### 3.8 Modellbildung

Da uns das Computer-Modell aus der Literatur [Nagel *et al.*, 2005] nicht zur Verfügung stand, wurde ein theoretisches Modell für die Berechnung der Partikeldynamik (Kondensation, Evaporation, Abhängigkeit von Verdünnung und Partikelkonzentration) in Eigenregie entwickelt. Basierend auf Literaturquellen wurden Berechnungsmethoden für die notwendigen temperaturabhängigen Diffusionskonstanten, Partial- und Sättigungsdampfdruck-Verläufe bereitgestellt.

#### 3.8.1 Modell für monodisperse Partikel aus einer einzigen Substanz

Für monodisperse Partikel die aus einer einzigen Modells substanz bestehen wurde dieses Modell auf der Basis der Zeit- und Temperatur-Iteration in einem MS-Excel-Spreadsheet umgesetzt und zur Interpretation der Messdaten verwendet.

#### 3.8.2 Modulare Fortentwicklung des Modells

Da neben Zeit und Temperatur auch

- die Tröpfchenzusammensetzung (Mischung aus verschiedenen Substanzen, siehe Abschnitt 3.8.8),
- die Partikelgröße bei größenverteilten Populationen (Polydispersität, siehe Abschnitt 3.8.9),
- die Verdunstungswärme für leichter flüchtige Substanzen (Tröpfchentemperatur, siehe Abschnitt 3.8.5),
- die Oberflächenspannung (Kelvin-Korrektur, siehe Abschnitt 3.8.7) für Submikrometerpartikel sowie
- die Korrektur für die mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle (Diskontinuität, siehe Abschnitt 3.8.7) für ultrafeine und Nanopartikel

berücksichtigt werden müssen, um das Gesamtaerosol vollständig zu beschreiben, wurde das Modell zusätzlich auf der Basis der Programmiersprache C auf einem PC mit einem Linux Betriebssystem implementiert und mit dem vorhandenen Spreadsheet abgeglichen.

Dieses C-Modell kann in einzelnen Modulschritten fortentwickelt und erweitert werden, was auf der Basis der reinen Spreadsheet-Programmiertechnik schwierig ist. Ein entsprechendes *User-Front-End* in PHP und HTML-Code für die vereinfachte Benutzung mit einem beliebigen Internet-Browser ist verfügbar (<http://www.helmholtz-muenchen.de/ioec/lung-deposition/AlcDrp2/index4.php>). Eine Portierung des Modells von Unix- auf Windows-Umgebung steht noch aus und kann bei Bedarf erstellt werden.

Die Modulfolge der obigen Liste ist in der Wichtigkeit der Module für das laufende Projekt gereiht. Da für Alkantröpfchen im Mikrometerbereich nur die ersten beiden Punkte wichtig sind, wurden nur diese in das vorhandene Modell einbezogen.

Die weiteren Module sind für Alkan-Submikrometer- und -Nanometertröpfchen wichtig und liefern für die hier verwendeten Mikrometertröpfchen keine Beiträge (siehe Abbildung 31 bezüglich der Tröpfchentemperatur). Sie wurden daher zunächst zurückgestellt und sind einer späteren Modellierung von leichter flüchtigen und kleineren Tröpfchen vorbehalten.

### 3.8.3 Quasi-stationäre Gleichung für den Massentransport

Der Transport von Gasen durch Diffusion wird durch das erste und zweite Gesetz von Fick (1855) beschrieben. Wesentliche theoretische Beiträge zur Verdunstung eines Aerosol-Tröpfchens haben Langmuir [1916], Zebel [1956], Fuchs [1957], Ferron [1977] und Davies [1978] geleistet. Angewandt wurde diese Theorie zunächst auf das Wachstum von Aerosolteilchen im menschlichen Atemtrakt [Ferron *et al.*, 1993, Ferron *et al.*, 1988] und auf die Verdunstung von Umwelt- und Arbeitsplatz-Aerosol [Davies *et al.*, 2011, Nagel *et al.*, 2007, Sutter *et al.*, 2010].

Das Verdunsten eines Tröpfchens kann mit einer quasi-stationären Gleichung beschrieben werden [Fuchs, 1964], d. h. unter der Annahme dass das System sich nicht aus dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 2 \pi d_p D_j (c_p - c_l) \quad \text{Gl. 34}$$

mit

- $m$  Masse des Tröpfchens,
- $d_p$  Durchmesser des Tröpfchens,
- $D_j$  Diffusionskoeffizient der Dampfmoleküle der Substanz  $j$  in der umgebenden Luft,
- $c_p$  Dampfkonzentration der Substanz an der Partikeloberfläche,
- $c_l$  Dampfkonzentration der Substanz  $j$  der Luft.

Diese Gleichung wird benutzt um unter idealisierten Umständen eine exakte Lösung zu ermitteln:

- Für die Lebensdauer eines Tröpfchens
- Für die Dynamik der Verdunstung eines Tröpfchen bei einer unendlichen Verdünnung, d. h. unter der Annahme einer konstanten Dampfkonzentration  $c_l$  der Luft. Das Verdunstungsverhalten unter dieser Annahme wird im vorliegenden Bericht auch als „Verdunstung eines Einzelteilchens“ bezeichnet

Diese Situation kann eintreten, wenn ein Aerosolvolumen aus einem Containment am Arbeitsplatz entweicht und in einer großen Halle rasch konvektiv verdünnt wird:

- Für das Gleichgewicht bei einer endlichen Verdünnung, d. h. unter der Annahme einer eines begrenzten Luftvolumens und daher einer variablen Dampfkonzentration  $c_l$  der Luft. Das Verdunstungsverhalten unter dieser Annahme wird im vorliegenden Bericht auch als „Verdunstung einer Partikelwolke“ bezeichnet

Diese Situation kann eintreten, wenn ein Aerosolstrom kontinuierlich mit einem Luftstrom bekannter Dampfkonzentration  $c_l$  gemischt und verdünnt wird.

Numerische Methoden werden eingesetzt bei sich ändernden Randbedingungen. Die Änderung der Dampfdruck in der Luft wird beschrieben mit der Gleichung:

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = N \frac{\partial m}{\partial t} \quad \text{Gl. 35}$$

mit

- $N$  Teilchenkonzentration.

### 3.8.4 Modellierung der Partikelverdünnung: Einzelpartikel und Partikelwolke

Der Austausch zwischen der Tröpfchenoberfläche und der umgebenden Gasphase bestimmt das dynamische Verhalten. Es bestehen zwei grundsätzlich unterschiedliche Betrachtungsweisen:

- Einzelpartikelbetrachtung, unendliche Verdünnung: das Tröpfchen tauscht sich mit einer Umgebung aus, in der der Dampfdruck stets konstant ist. Betrachtung eines Einzeltröpfchens.

Beispiel: Nachdem das Aerosol aus einem Arbeitsplatz ausgetreten ist, wird es in einer großen Halle turbulent verteilt. Entsprechend der Hintergrund-Dampfkonzentration in der Halle wird es seine Größe entsprechend rasch an diese anpassen. Die Hintergrund-Dampfkonzentration ändert sich dabei praktisch nicht.

- Partikelwolke, endliche Verdünnung: In einem Luftvolumen befindet sich eine Anzahl von Tröpfchen. Das Luftvolumen ist endlich und die abgedunstete Dampfmasse verändert die Dampfkonzentration in der Umgebungsluft. Ist der Sättigungsdampfdruck erreicht, kann keine weitere Verdunstung stattfinden.

Beispiel für eine Partikelwolke: Nachdem das Aerosol generiert wurde, bleibt es – nach einer Durchmischung mit Verdünnungsluft – in einem Rohr (oder in einer Wolke) begrenzt, sodass sich der Dampfdruck in der Luft und an der Partikeloberfläche balancieren.

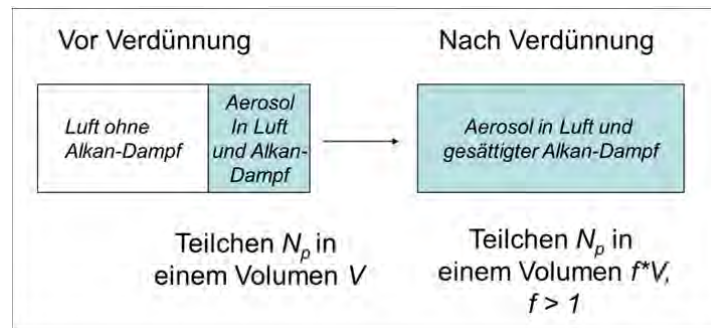


Abbildung 29 Modellvorstellung für die Verdünnung in einer Partikelwolke

Diese Modellvorstellung wird in folgender Massenbilanz-Gleichung ausgedrückt:

$$c_{s,j} + N_p \rho_p \frac{\pi}{6} d_{p,0}^3 = f c_{s,l} + N_p \rho_p \frac{\pi}{6} d_{p,1}^3 \quad \text{Gl. 36}$$

$c_{s,l}$  gesättigter Dampfdruck der Flüssigkeit bei einer Temperatur  $T$ ,

$f$  Verdünnungsfaktor,  $f > 1$  (siehe Abbildung 29)

$N_p$  die Tröpfchenanzahlkonzentration,

$\rho_p$  die Dichte des Tröpfchens,

$d_{p,0}$  Tröpfchendurchmesser vor der Verdünnung,

$d_{p,1}$  Tröpfchendurchmesser nach der Verdünnung.

Wird die Gleichung nach  $N_p$  aufgelöst, kann diejenige Partikelkonzentration berechnet werden, die notwendig ist um die Sättigungskonzentration in der Luft nach dem Verdünnungsschritt zu erreichen:

$$N_p = \frac{6 c_{s,j} (f-1)}{\pi \rho_p d_{p,0}^3} \quad \text{Gl. 37}$$

Das für ein Einzeltröpfchen zur Verfügung stehende Luftvolumen ist:

$$V_{p,1} = \frac{1}{N_p} \quad \text{Gl. 38}$$

### 3.8.5 Einfluss der Verdampfungswärme auf die Verdunstung

Der vorliegende Abschnitt ist nicht im vorhandenen Computermodell implementiert, da für Alkane die Verdampfungsenthalpie zu gering ist um eine nennenswerte Temperaturänderung im Partikel herbeizuführen (siehe Abbildung 31). Die theoretischen Grundlagen sollen hier aber der Vollständigkeit halber dargelegt werden.

Verdunstet volatiles Material von der Partikeloberfläche, so wird die dafür notwendige Wärme-Energie zunächst dem Tröpfchen entnommen. Die Verdampfungswärme des Tröpfchenmaterials hat daher einen erheblichen Einfluss auf die Verdampfungsrate, da dieser Vorgang die Tröpfchentemperatur reduziert. Durch die sinkende Tröpfchentemperatur wird Wärme aus der umgebenden Luft zur Tröpfchenoberfläche transportiert. Dieser Wärmetransport kann mit einer ähnlichen Gleichung wie Gl. 34 beschrieben werden.

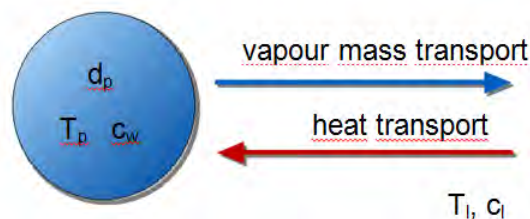


Abbildung 30 Modellvorstellung zum Massen- und Wärmeaustausch eines Flüssigkeitströpfchens im luftgetragenen Zustand: Durch Evaporation wird Dampf aus dem Partikel in die umgebende Luft getragen; die dafür notwendige Verdunstungsenthalpie kühlt das Tröpfchen ab; durch diese Temperaturdifferenz wird über Wärmetransport aus der Umgebung Energie nachgeliefert; für konstante Bedingungen entsteht ein stationärer Gleichgewichtszustand.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 2 \pi d_p \kappa_l (T_p - T_l) \quad \text{Gl. 39}$$

mit

- $q$       Wärmeinhalt des Tröpfchens,
- $t$       Zeit,
- $d_p$      Durchmesser des Partikels,
- $\kappa$       Wärmeleitfähigkeit der Luft,
- $T_p$      Temperatur an der Tröpfchenoberfläche,
- $T_l$      Temperatur der Luft.

Der Wärmetransport und der Dampftransport sind miteinander verknüpft durch:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + H \frac{\partial m}{\partial t} = 0 \quad \text{Gl. 40}$$

mit

$m$  Masse der Partikelflüssigkeit

$H$  Verdampfungswärme der Partikelflüssigkeit.

Im stationären Fall kann für diese Gleichung eine analytische Lösung angegeben werden:

$$\kappa_l(T_p - T_l) = H D_l(c_p - c_l) \quad \text{Gl. 41}$$

mit

$D_l$  Diffusionskoeffizient des Dampfes in Luft

$c_p$  Dampfdruck an der Partikeloberfläche

$c_l$  Dampfdruck in der Luft.

Diese Gleichung enthält die Parameter Temperatur und eine temperaturabhängige Dampfkonzentration. Auch hier muss mit einer iterativen Methode die Lösung angenähert werden. Diese Iteration wird in kleinen Zeitschritten mit jeweils neuen Partikel-, Luft- und KW-Parametern rekursiv so lange wiederholt bis der neue Gleichgewichtszustand genügend genau angenähert ist.

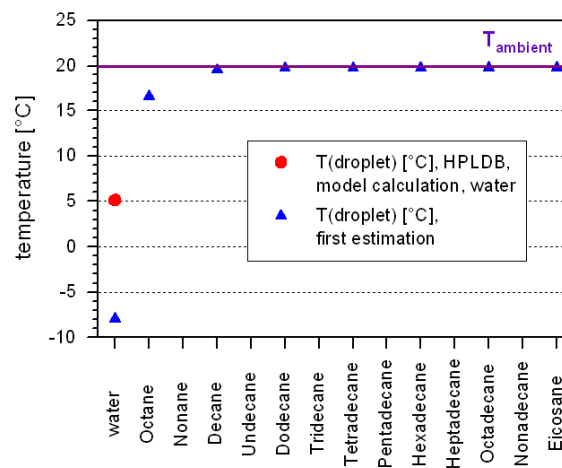


Abbildung 31 Gleichgewichtstemperatur (Gl. 41) von Aerosoltröpfchen, bestehend aus  $n$ -Aliphaten, durch Materialverdunstung (Abkühlung) und Wärmetransport aus der Umgebung (Erwärmung) für eine Lufttemperatur von 20 °C. Zum Vergleich wurde die Gleichgewichtstemperatur für Wassertröpfchen hinzugefügt. Am Beispiel von Wasser wird mit Gl. 41 eine Temperaturniedrigung von 28 K berechnet, was an der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser liegt. Zum Vergleich ist die iterative Berechnung anhand eines Lungendepositions-Modells (Ferron et al. 1977) eingetragen, die durch das Iterationsverfahren eine weniger große Abweichung liefert.

Eine erste Näherung kann berechnet werden, wenn Gl. 41 für den quasi-stationären Zustand berechnet wird. Damit kann für die hier verwendeten Materialien die Gleichgewichtstemperatur der Tröpfchen abgeschätzt werden.

Es ist gut zu erkennen, dass für Partikel mit Kettenlängen unterhalb von  $C = 10$  (Dekan) eine Temperaturniedrigung von mehreren Kelvin zu erwarten ist.



### 3.8.6 Dynamik der Verdampfung

Wenn frisch generiertes Aerosol den Generator verlässt, muss es aufgrund des dort statt findenden Kondensationsvorgangs als gesättigt betrachtet werden, die Dampf-Konzentration beträgt  $c_{s,l}$ . Wird dieses Aerosol um einen Faktor  $f$  verdünnt, so ändert sich der Dampfdruck  $c_l$  in der Luft zu  $c_l = c_{s,l} / f$ . Mit dem gleichen Faktor  $f$  reduziert sich die Partikelkonzentration  $N_{p,1} = N_p / f$ . Durch die Verdunstung der Tröpfchen ändert sich der Dampfdruck in der umgebenden Luft.

Für diesen Vorgang gibt es im Allgemeinen keine analytische Lösung. Mit Hilfe eines iterativen Verfahrens lässt sich das Problem jedoch nähern.

Dazu wird z. B. angenommen, dass die Verdünnung sofort stattfindet und keine Verluste von Masse oder Wärme auftreten. Die Anfangsbedingungen sind dann:

- Partikelmaterial z. B. Tetradekan,
- Partikelkonzentration  $N_{p,1}$ ,
- Lufttemperatur 25°C,
- Partikeldurchmesser 1 µm und
- Dampfdruck in der Luft  $c_l = c_{s,l} / f$ .

Der erste Iterationsschritt wird für ein Zeitintervall  $\Delta t$  durchgeführt. Es verdunstet dabei eine Masse  $\Delta m$  von der Oberfläche des Partikels:

$$\Delta m = N_1 2\pi d_p D_l (c_{s,l} - c_l) \Delta t \quad \text{Gl. 42}$$

Dadurch ändert sich der Dampfdruck in der umgebenden Luft zu:  $c_l(\Delta t) = c_l(0) + \Delta m$ . Der neue Partikeldurchmesser  $d_p(\Delta t)$  ist nun:

$$\frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3(\Delta t) = \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3(0) - 2\pi d_p D_l (c_{s,l} - c_l) \Delta t \quad \text{Gl. 43}$$

Die Verdampfungswärme führt dabei zu einer Temperaturänderung:

$$\Delta T = \frac{H \Delta m}{c_{p,l} \rho_l + N_1 c_{p,w} \frac{\pi}{6} \rho_p d_p(0)^3} \quad \text{Gl. 44}$$

$\Delta T$  Temperaturänderung

$H$  Verdampfungswärme der Flüssigkeit,

$c_{p,l}$  Wärmekapazität der Luft,

$\rho_l$  Dichte der Luft,

$c_{p,w}$  Wärmekapazität der Flüssigkeit.

Die Größe der Iterationsschritte ist für die Genauigkeit der Berechnung von erheblicher Bedeutung. Die Größe von  $\Delta t$  muss so gewählt werden, dass z. B. die Änderung der Partikelmasse oder die Zunahme des Dampfdrucks im Vergleich zum Gleichgewichtsdampfdruck auf eine relativ kleine Schrittweite ( $\ll 10\%$ ) begrenzt wird.

Eine Lösung für diese Gleichungen wurde mit Hilfe der Tabellenkalkulationssoftware MS-Excel erstellt. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 37 zu finden.

### 3.8.7 Korrekturen für Submikron-Teilchen

Der vorliegende Abschnitt ist nicht im vorhandenen Computermodell implementiert, da die hier verwendeten Partikeldurchmesser zu hoch sind (größer als 0.2 µm). Die theoretischen Grundlagen sollen hier aber der Vollständigkeit halber dargelegt werden.

Ähnlich wie für die Fallgeschwindigkeit von Submikron-Teilchen für die Abweichung vom Kontinuum die Cunningham-Korrektur angewendet wird, so muss für den vorliegenden Fall eine Korrektur für den Dampf- und Wärmetransport eingeführt werden, wenn die Tröpfchen deutlich kleiner sind als 1 µm. Eine theoretische Beschreibung dafür hat Davies [1978] gegeben. Für Kohlenwasserstoffe wird oft eine empirische Gleichung für die Fuchs-Korrektur  $f_F$  [Davies, 1978, Hinds, 1982, Marrero *et al.*, 1996]

$$f_F = \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.333Kn^2} \quad \text{Gl. 45}$$

und

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad \text{Gl. 46}$$

mit

$Kn$  Knudsen-Zahl

$\lambda$  mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle.

Eine zweite Korrektur, die Kelvin-Korrektur  $K$ , ist notwendig um die Krümmung der Tröpfchenoberfläche zu berücksichtigen. Der Dampfdruck an der Tröpfchenoberfläche erhöht sich dadurch um den Faktor  $K$

$$K = \exp\left(\frac{4\sigma_w M_w}{RT \rho_w d_p}\right) = \exp\left(\frac{K_K}{d_p}\right) \quad \text{Gl. 47}$$

mit

$\sigma_w$  Oberflächenspannung der Flüssigkeit,

$M_w$  Molekulargewicht der Flüssigkeit,

$R$  allgemeine Gaskonstante,

$T$  absolute Temperatur in K,

$\rho_w$  Dichte der Flüssigkeit

$K_K$  partikelgrößenunabhängiger Parameter in der Kelvin-Korrektur.

### 3.8.8 Verhalten von Tröpfchen aus Substanzgemischen

Für Partikel bestehend aus mehreren Substanzen wurde ein Modellansatz auf der Basis des Raoult'schen Gesetzes implementiert.

$$R_i = \frac{c_j}{c_{j,sat}} = \frac{n_j}{n_1 + n_2 + \dots + n_j} \quad \text{Gl. 48}$$

mit

$R_j$  Dampfkonzentration des Alkans  $j$  im Verhältnis zur Sättigungskonzentration

$c_j$  Alkan-Dampfkonzentration an der Tröpfchenoberfläche

$c_{j,sat}$  gesättigte Alkan-Dampfkonzentration.

$n_j$  Mol-Anzahl der anderen Substanzen 1 ... j im Tröpfchen

$J$  Gesamtanzahl der verschiedenen Alkane

Dabei werden folgende Annahmen gemacht:

- Die verschiedenen Substanzen sind unbegrenzt ineinander löslich
- Sie sind ideale Flüssigkeiten, i. e. die Volumina der verschiedenen Alkane in einem Tröpfchen summieren sich zum Tröpfchenvolumen. Eine Volumänderung durch den Mischvorgang wie z. B. bei Alkoholen tritt nicht auf.
- Die Dichte der Gasphase der Substanz ist vernachlässigbar. Die Dichte des Luft-Alkan-Dampf-Gemisches hat die Dichte von Luft.
- Die in einem Tröpfchen gelösten Alkane beeinflussen den Alkan-Dampfdruck an der Partikeloberfläche ausschließlich nach dem Gesetz von Raoult.

Der Dampfdruck eines Gemisches aus zwei Substanzen kann anhand des Molenbruchs in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung berechnet werden. Ein Beispiel dazu findet sich in der Abbildung 32. Grafiken zum Raoult'schen Gesetz für Alkane sind im Ergebnisteil sowie im Anhang zusammengestellt.

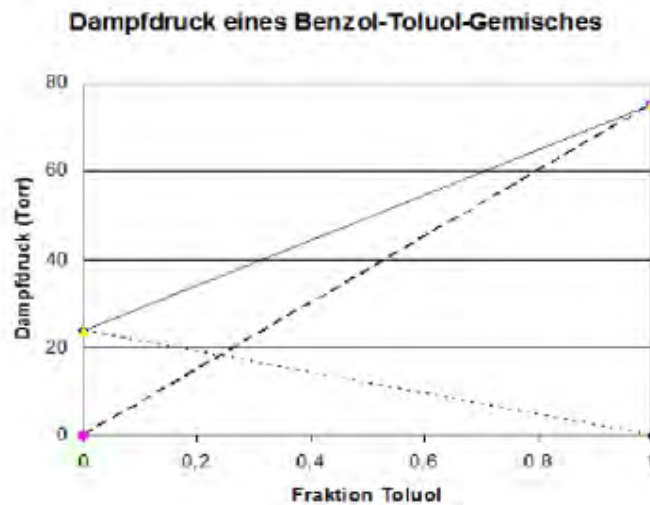


Abbildung 32 Beispiel aus der Literatur für die Bestimmung des Mischungs-Dampfdrucks zweier unterschiedlicher Substanzen anhand des Molenbruchs [Ichitsubo et al., 2012]

Die Massentransportgleichung verändert sich dadurch zu:

$$\frac{\partial m_j}{\partial t} = 2\pi d_p D_j (c_{j,sat} R_j - c_{l,j})$$

Gl. 49

mit

$t$  Zeit

- $m_j$  Masse der Substanz  $j$  im Tröpfchen,  
 $D_j$  Diffusionskoeffizient der Dampfmoleküle der Substanz  $j$  in der umgebenden Luft,  
 $c_{j,sat}$  Sättigungsdampfdruck der Substanz  $j$  an der Partikeloberfläche,  
 $c_{l,j}$  Dampfdruck der Substanz  $j$  der Luft.

Entsprechend dem Gesetz von Raoult ist der Dampfdruck einer Substanz über der Tröpfchenoberfläche der relativen Konzentration der Substanz im Tröpfchen direkt proportional.

Tröpfchen, die aus mehreren Substanzen bestehen, müssen daher ein verändertes Abdunstungsverhalten zeigen, das zeitabhängig ihre jeweilige Zusammensetzung widerspiegelt.

### 3.8.9 Polydisperse Teilchenverteilungen

Diese Gleichungen können auf polydisperse Aerosolverteilungen erweitert werden. Dabei wird die Anzahlkonzentration der Partikel als Funktion der Teilchen-Größe angegeben. Ein Beispiel dafür sind die Verteilungen, die mit dem Palas Streulichtdetektor gemessen sind. Ein Teilchen-Größen-Intervall  $i$  ist charakterisiert durch seine Anzahlkonzentration  $N_i$  und den mittleren Durchmesser  $d_i$ . Das Volumen eines Partikels  $V_i$  ist bestimmt durch:

$$V_i = \frac{\pi}{6} d_i^3 = \sum_{j=1}^J \frac{m_{i,j}}{\rho_{l,j}} = \sum_{j=1}^J \frac{n_{i,j} M_j}{\rho_{l,j}} \quad \text{Gl. 50}$$

mit

- $m_{i,j}$  Masse des Alkans  $j$  im Größenintervall  $i$ ,  
 $\rho_{l,j}$  die mittlere Dichte eines Alkans  $j$ ,  
 $n_{i,j}$  Molekülzahl des Alkans  $j$  im Größenintervall  $i$ ,  
 $M_j$  Molekulargewicht des Alkans  $j$ .

Die Verdampfung des Alkans  $j$  für einen Teilchen  $i$  ist nun

$$I_{i,j} = \frac{\partial m_{i,j}}{\partial t} = 2\pi d_p D_j (c_{p,i,j} - c_{l,j}) \quad \text{Gl. 51}$$

mit

- $c_{p,i,j}$  Dampfdruck des Alkans  $j$  in Größenintervall  $i$ .

Als alternative Methode kann die Partikelgrößen-Verteilung durch eine logarithmisch-normale Verteilung angenähert werden, durch nur zwei Parameter, dem medianen Durchmesser und der geometrischen Standardabweichung, charakterisierbar ist [Ferron *et al.*, 1993].

### 3.8.10 Umsetzung der numerischen Iteration

Der Durchmesser eines Tröpfchens sei zum Zeitpunkt  $t = 0$  von der Größe  $d_0$ . Nach einer Zeit  $t = \Delta t$  ist dann die Tröpfchenmasse gleich  $m - \Delta m$ , wobei  $\Delta m$  aus Gl. 49 berechnet wird. Daraus ergibt sich rekursiv der neue Tröpfchendurchmesser für den nächsten Iterationsschritt. Diese Iteration wird solange wiederholt bis ein bestimmter Wert erreicht ist. Die Differenzen-Gleichung ist aus Gl. 51 abgeleitet

$$\Delta m = 2\pi d_p D_l (c_p - c_l) \Delta t \quad \text{Gl. 52}$$

Die Teilchenmasse ändert sich mit jedem Schritt

$$m_p(t + \Delta t) = m_p(t) + \Delta m_p \quad \text{Gl. 53}$$

Eine hohe Tröpfchenkonzentration in der Luft bewirkt, dass die Dampfkonzentration der Luft während der Verdunstung erheblich zunimmt. Das bedeutet, dass nach einem Iterationsschritt  $\Delta t$  die mittlere Dampfkonzentration der Luft mit der von den Partikeln abgedunsteten Masse  $\Delta m_p$  ansteigt:

$$c_l(t + \Delta t) = c_l(t) + N_p \Delta m_p \quad \text{Gl. 54}$$

### 3.8.11 Verdunstung von auf Filtern abgelagerten Partikeln

Dieses Problem kann als ein Spezialfall des Dampfaustausches zwischen Alkan-Tröpfchen und der Luft betrachtet werden.

Luftfilterproben bestehen aus dem Filtermaterial und darauf abgelagerten Partikeln. Flüssige Substanzen in den Teilchen verursachen teilweise eine Verklumpung, wodurch die ursprünglichen Partikel nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind. Solche Feststoff- und Flüssigkeitsanhäufungen haben Dampfdrücke, welche von den enthaltenen Komponenten bestimmt werden. Ein Gleichgewicht für die Einzeldampfdrucke stellt sich über die Diffusion der Luft im Filter ein. Das Gleichgewicht wird jedoch ebenfalls vom – bereits eingeführten – Gesetz von Raoult bestimmt.

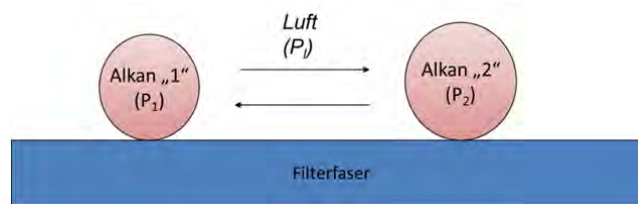


Abbildung 33 Modellvorstellung für die Verdunstung von – auf Filterfasern abgelagerten – Tröpfchen.

Wird die Filterprobe luftdicht aufbewahrt, sind keine Verluste zu erwarten. Da Filterproben meist geringe Massenkonzentrationen enthalten, muss gewährleistet sein, dass die Wände vom Aufbewahrungsgefäß keinen Dampf absorbieren und dass das Gefäß kein großes Volumen hat.

Das Verdunstungsverhalten von auf Filtern deponierten Partikeln ist bei Sutter [Sutter *et al.*, 2010] erläutert.

### 3.8.12 Berechnung des Sättigungsdampfdrucks von Aliphaten

Der Dampfdruck für Alkane wird nach Ambrose [Ambrose *et al.*, 1989] berechnet.

$$\ln \frac{p}{p_c} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^{2.5} + D\tau^5}{T_r} \quad \text{Gl. 55}$$

mit

$p_c$  kritischer Druck

$p$  Dampfdruck

$T_r$  reduzierte Temperatur

und

$$\tau = 1 - T_r$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$T_c$  kritische Temperatur

$T$  Arbeitstemperatur

Tabelle 12 Faktoren zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks für *n*-Alkane nach [Ambrose et al., 1989]

Substance	$T_c$ [K]	$P_c$ [MPa]	A	B	C	D
Methane	190,551	4,5992	-6,02242	1,26652	-0,5707	-1,366
Ethane	305,33	4,8714	-6,475	1,41071	-1,144	-1,859
Propane	369,85	4,247	-6,76368	1,55481	-1,5872	-2,024
Butane	425,25	3,792	-7,01763	1,6777	-1,9739	-2,172
Pentane	469,8	3,375	-7,30698	1,75845	-2,1629	-2,913
Hexane	507,9	3,035	-7,53998	1,83759	-2,5438	-3,163
Heptane	540,15	2,735	-7,77404	1,85614	-2,8298	-3,507
Octane	568,95	2,49	-8,04937	2,03865	-3,312	-3,648
Nonane	594,9	2,29	-8,32886	2,25707	-3,8257	-3,732
Decane	617,65	2,105	-8,60643	2,44659	-4,2925	-3,908
Undecane	638,85	1,955	-8,85076	2,60205	-4,7305	-4,081
Dodecane	658,65	1,83	-9,08593	2,77846	-5,1985	-4,173
Tridecane	676	1,71	-9,32959	2,89925	-5,555	-4,47
Tetradecane	693	1,61	-9,5447	3,06637	-6,007	-4,53
Pentadecane	708	1,515	-9,80239	3,29217	-6,5317	-4,584
Hexadecane	722	1,435	-10,0366	3,41426	-6,8627	-4,863
Heptadecane	735	1,37	-10,236	3,54177	-7,1898	-5
Octadecane	746	1,3	-10,4723	3,69655	-7,5779	-5,109
Nonadecane	758	1,23	-10,6822	3,98054	-8,303	-4,995
Eicosane	769	1,16	-10,9796	4,25588	-8,9573	-5,043

Die aus Gl. 55 resultierenden Dampfdruck-Werte können mit den im Anhang wiedergegebenen Transformationsgleichungen in Massenkonzentrationsangaben überführt werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 34. In Abbildung 35 findet sich ein Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten aus der Literatur.



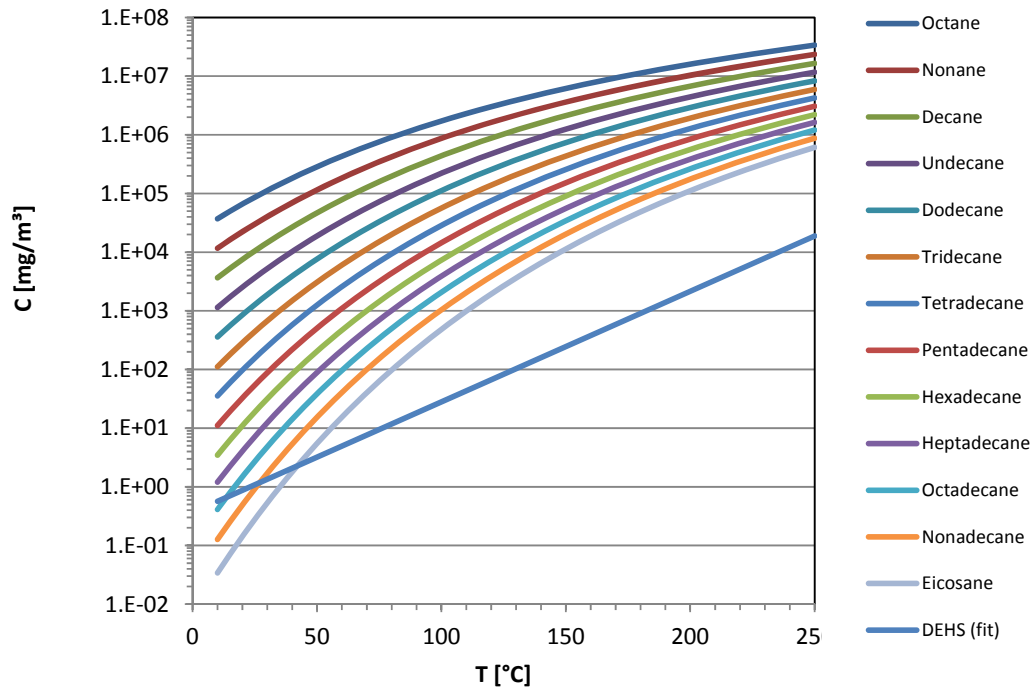


Abbildung 34 Nach Ambrose berechneter Sättigungs-Dampfdruck für verschiedene Kohlenwasserstoffe

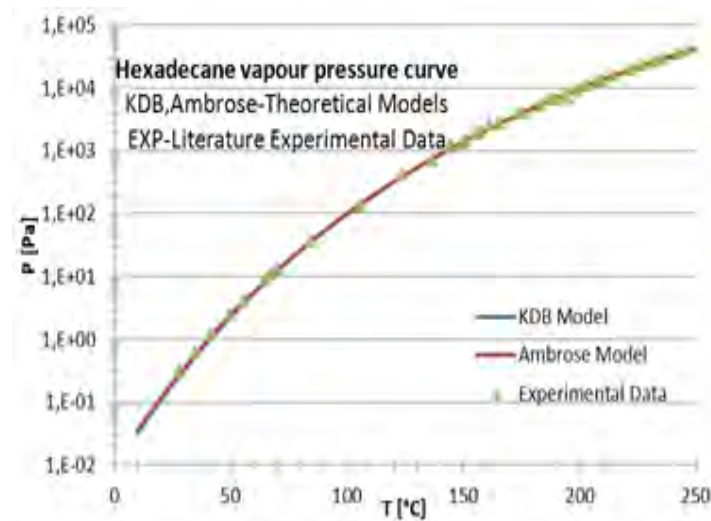


Abbildung 35 Vergleich zwischen der Dampfdruckmodellrechnung und experimentellen Daten aus der Literatur

### 3.8.13 Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Aliphaten

Der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wird im Modell durch die folgenden Gleichungen Rechnung getragen, welche kombiniert werden können:

Berechnung nach [Poling *et al.*, 2001]:

$$D_{ab} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{P \sqrt{M_{ab}} \left[ \sqrt[3]{\Sigma v_a} + \sqrt[3]{\Sigma v_b} \right]^2} \quad \text{Gl. 56}$$

Berechnung nach [Fuller *et al.*, 1969]:

$$D_{ab} = \frac{0,001 \cdot T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}}{P \left[ \sqrt[3]{\Sigma v_a} + \sqrt[3]{\Sigma v_b} \right]^2} \quad \text{Gl. 57}$$

mit

$D_{ab}$  Diffusionskoeffizient der Komponente  $a$  in  $b$

$a$  n-Alkane

$b$   $N_2$  oder Luft

$(\Sigma v_{a,b})$  molekulares Diffusionsvolumen für Komponente  $a$  in  $b$

$M_{a,b}$  Molekulargewicht für Komponente  $a$  in  $b$

$P$  Druck (Arbeitsdruck)

$T$  absolute Temperatur

[Marrero *et al.*, 1973] benutzt die selbe Gleichung wie Fuller, verwendet jedoch unterschiedliche molekulare Diffusionsvolumina. Die Diffusionsvolumina von Marrero *et al.* sind optimiert für langkettige Alkane und werden daher in unseren Berechnungen benutzt.

Fuller *et al.* und Poling *et al.* berechnen die molekularen Diffusionsvolumina durch Summierung der elementaren Diffusionsvolumina (H, C, O). Marrero *et al.* berechnet dagegen die Diffusionsvolumina anhand der  $CH_2$ -Gruppen-Volumina ( $C_{10}H_{22} = 10 \times CH_2 + 2 \times H$ ).

Tabelle 13 Berechnete molekulare Diffusionsvolumina ( $\Sigma v$ )

	$\Sigma v$ [cm <sup>3</sup> ] nach Fuller	$\Sigma v$ [cm <sup>3</sup> ] nach Marero
Nitrogen N2	18,5	
Air	19,7	
Water H2O	10,73	
Decane C10H22	209,82	226,42
Undecane C11H24	230,34	248,6
Dodecane C12H26	250,86	270,78
Tridecane C13H28	184,36	292,96
Tetradecane C14H30	291,90	315,14
Pentadecane C15H32	312,42	337,32
Hexadecane C16H34	332,94	359,5
Heptadecane C17H36	353,46	381,68
Octadecane C18H38	373,98	403,86
Nonadecane C19H40	394,50	426,04
Eicosane C20H42	415,02	448,22

Tabelle 14 Diffusionskoeffizienten  $D_{ab}$  der untersuchten Kohlenwasserstoffe bei 25°C und 1 atm

T=25°C, P=1atm	C10H22	C11H24	C12H26	C13H28	C14H30	C15H32	C16H34	C17H36	C18H38	C19H40	C20H42
Dab [m <sup>2</sup> /s] nach Poling (2001)	5,90E-06	5,61E-06	5,36E-06	6,14E-06	4,94E-06	4,76E-06	4,60E-06	4,46E-06	4,32E-06	4,20E-06	4,09E-06
Dab [m <sup>2</sup> /s] nach Fuller (1969)	5,84E-06	5,55E-06	5,30E-06	6,07E-06	4,88E-06	4,71E-06	4,55E-06	4,41E-06	4,28E-06	4,15E-06	4,04E-06
Dab [m <sup>2</sup> /s] nach Marero (1996)	5,64E-06	5,36E-06	5,11E-06	4,90E-06	4,71E-06	4,54E-06	4,39E-06	4,25E-06	4,12E-06	4,00E-06	3,89E-06

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse der Modellrechnung

Die Ergebnisse aus Berechnungen mit dem im eingeführten Modell sind hier zusammengestellt. Sie wurden an den Anfang des Abschnitts gesetzt, da anhand der theoretischen Rechnungen verschiedene Aspekte der Dampf-Partikel-Fraktionierung leicht darstellbar sind. Der Zusammenhang zwischen Tröpfchen-Lebensdauer und den verschiedenen Parametern ist durch die Modellrechnung besser zu verstehen und zu interpretieren.

Die Genauigkeit der Methode wurde durch die Wahl der Größe des Iterationsschritts  $\Delta m/m$  und der Anzahl der Iterationen  $n$  bestimmt. Eine Verkleinerung der Schrittweite und eine Erhöhung der Zahl der Iterationen erhöhen die Genauigkeit linear (Abbildung 36).

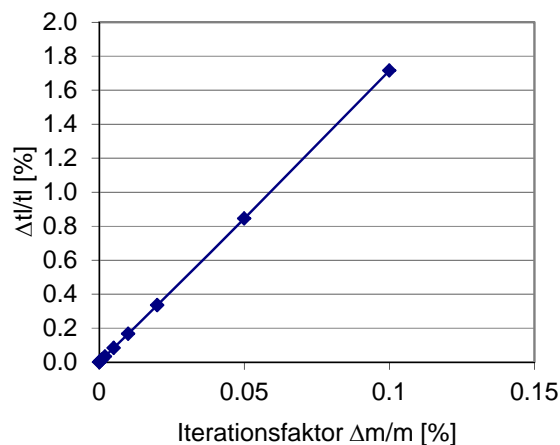


Abbildung 36 Einfluss der Iterations-Schrittweite auf die Genauigkeit der Iteration. Abweichung  $\Delta t_i$  der iterierten (numerischen) Lösung von der exakten Lösung für die Verdunstungszeit  $t_i$  eines Hexadekan-Tröpfchens von  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser in Abhängigkeit von der abgedunsteten Masse  $\Delta m$  und der Gesamt-Partikelmasse  $m$  (Iterationenfaktor  $\Delta m/m$ ). Beispiel: Für eine Iterationsschrittweite von  $\Delta m/m=10\%$  ist die Verdunstungszeit eines Tröpfchens beim Iterationsverfahren um  $1.7\%$  länger als die exakte Lösung; wird die Schrittweite auf  $\Delta m/m = 5\%$  reduziert, ist die Verdunstungszeit nur noch  $0.85\%$  länger.

#### 4.1.1 Verdunstung von Einzel-Tröpfchen bestehend aus einer Einzelsubstanz

Mit dem in 3.8.5 eingeführten Modell wurde das dynamische Verhalten von einzelnen Alkantröpfchen berechnet. Ergebnisse der Berechnungen für verschiedene Materialien (Hexan ... Eikosan) sind in der folgenden Grafik zu finden.

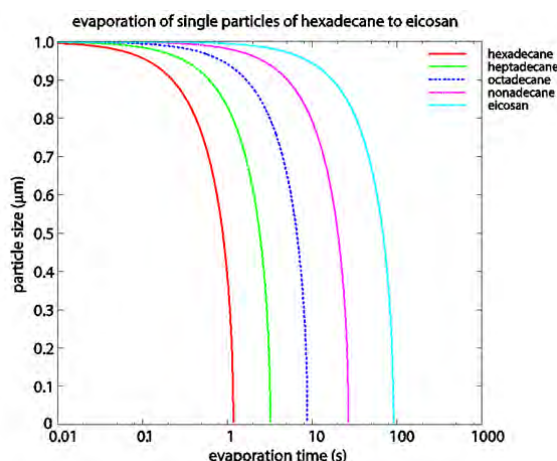


Abbildung 37 Dynamisches Evaporationsverhalten für Tröpfchen bestehend aus Hexadekan (C16) bis Eikosan (C20). Die erwarteten Verdunstungszeiten für Tröpfchen von 1 µm Durchmesser liegen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einem Umgebungsdampfdruck von 0 zwischen 1 s und 100 s.

Die Lebensdauer von Alkan-Einzeltröpfchen ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie hängt primär vom Sättigungsdampfdruck des Alkans ab.

Tabelle 15 Lebensdauer von Alkan-Einzeltröpfchen. Temperatur: 25 °C;  
Dampfkonzentration der Luft: 0 kg m<sup>-3</sup>; anfänglicher  
Partikeldurchmesser: 1 µm

Alkan	Lebensdauer [s]
Dekan	0,00153
Undekan	0,00472
Dodekan	0,0143
Tridekan	0,0437
Tetradekan	0,130
Pentadekan	0,389
Hexadekan	1,17
Heptadekan	3,19
Oktadekan	8,75
Nonadekan	26,7
Eikosan	90,8

#### 4.1.2 Verdunstung in einer Wolke von Tröpfchen einer Einzelsubstanz

Für den Fall einer Tröpfchenwolke ändert sich die Dampfkonzentration in der Partikelumgebung aufgrund des limitierten Luftvolumens. Dadurch wird evtl. der Sättigungsdampfdruck für das entsprechende Alkan in der Luft überschritten, sodass eine weitere Abnahme der Partikelgröße endet.

Wie aus Abbildung 38 zu entnehmen ist, gibt es eine bestimmte Anzahlkonzentration, ab der keine weitere Verdunstung mehr stattfinden kann da der Sättigungsdampfdruck im umgebenden Gas erreicht ist. Das Rechenmodell kann verwendet werden, um diese Grenzkonzentration für verschiedene Alkane zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

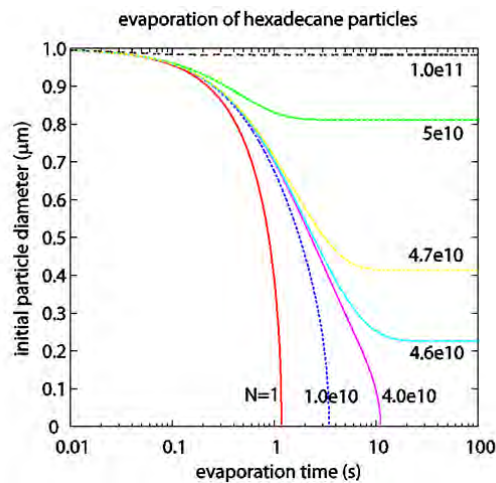


Abbildung 38 Verdunstung von Hexadecantröpfchen in einer Wolke. Die Verdunstungszeiten liegen zwischen 1 s und 4 s für Tröpfchen von 1 µm Durchmesser bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einem anfänglichen Umgebungsdampfdruck von 0. Die Grenz-Anzahlkonzentration, bei der der Sättigungsdampfdruck erreicht wird, liegt bei  $4.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  ( $4.7 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3}$ ), die Teilchenkonzentration ist  $10^6$ ,  $10^4$  bis  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  ( $1$ ,  $10^{10}$  bis  $10^{11} \text{ m}^{-3}$ ).

Tabelle 16 Grenzverdünnung für Alkantröpfchen in einer Wolke bei Sättigung. Ab dieser Anzahlkonzentration wird die Sättigung in der Umgebungsluft erreicht und die Partikelverdunstung endet; anfänglicher Partikeldurchmesser: 1 µm

Substanz	Np [cm-3]
Dekane	2,76E+07
Undekane	9,45E+06
Dodekane	3,25E+06
Tridekane	1,11E+06
Tetradekane	3,89E+05
Pentadekane	1,34E+05
Hexadekane	4,65E+04
Heptadekane	1,76E+04
Oktadekane	6,62E+03
Nonadekane	2,23E+03
Eikosan	6,75E+03

#### 4.1.3 Vergleich zwischen Einzeltröpfchen und Tröpfchenwolke

Ein Vergleich zwischen dem dynamischen Verhalten von Einzeltröpfchen und und Tröpfchenwolke zeigt die gravierenden Unterschiede, die dabei auftreten können. Die Lebenszeit der Tröpfchen hängt dabei sowohl von

- der vorhandenen Partikelmasse (d. h. dem Durchmesser)
- der Konzentration des Dampfes im Verdünnungsgas
- dem Partikelmaterial
- der vorhandenen Anzahlkonzentration
- der Umgebungstemperatur ab.

Die Beispielsrechnungen in den folgenden Unterabschnitten wurden mit dem Spreadsheet-Modell durchgeführt.

#### 4.1.3.1 Abhängigkeit von der Partikelgröße

Als Beispiel wurde hier die – in den Experimenten gängigerweise verwendete – Partikel-Anzahlkonzentration von  $5000 \text{ cm}^{-3}$  für Hexadekan gewählt. Das Mischgas wurde mit anfänglich 10 % des Partialdampfdruckes gesetzt. Dies entspricht der Konzentration nach dem Mischkopf, wenn mit Stickstoff im Verhältnis 1:10 verdünnt wurde.

Es ist naheliegend, dass bei einer Vergrößerung des Partikeldurchmessers die Verdunstungszeit in der Wolke rasch ansteigt, da bei einer Zunahme des Durchmessers um den Faktor 2 die Partikelmasse um den Faktor  $2^3 = 8$  zunimmt.

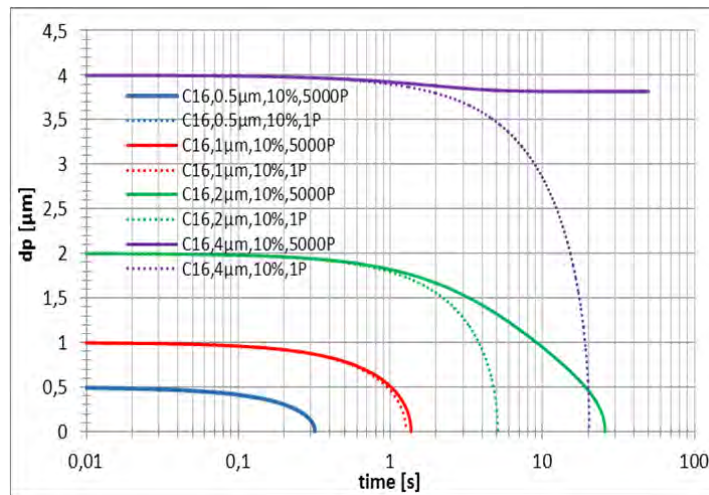


Abbildung 39 Vergleich zwischen Hexadekan-Einzeltröpfchen und Tröpfchenwolke. Verdunstung von Partikeln unterschiedlicher Größe; Temperatur: 25 °C. Legende: „C16,0,5µm,10%,5000P“ bedeutet: Hexadekan (C16), Anfangs-Tröpfchendurchmesser = 0,5 µm, Anfangs-Dampfdruck = 10 %, Tröpfchenkonzentration =  $5000 \text{ cm}^{-3}$ , usw.

#### 4.1.3.2 Abhängigkeit von der Dampfkonzentration im Verdünnungsgas

In ähnlicher Weise wirkt sich auch die Dampfkonzentration im Verdünnungsgas aus (Abbildung 40): Eine Erhöhung des Dampfdruckes von 10 % auf 90 % führt bei 2 µm Tröpfchen zu einer Verlängerung der Verdunstungszeit von nahezu einem Faktor 10 für Einzelpartikel. In der Wolke bleiben die Tröpfchen bei fast allen vorgegebenen Dampfkonzentrationen erhalten.



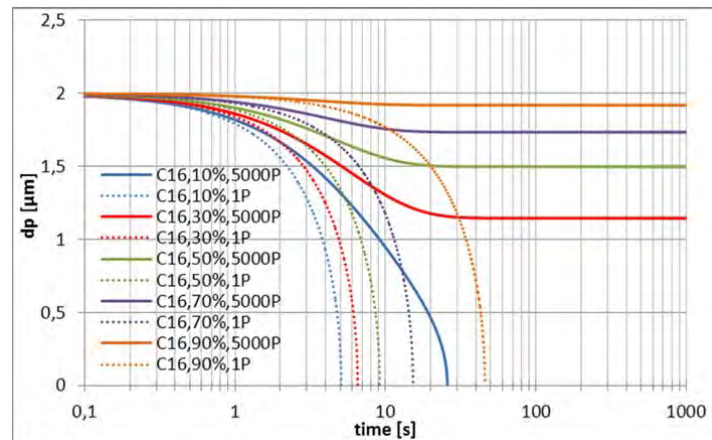


Abbildung 40 Abhängigkeit der Verdunstungszeit vom Dampfdruck des Verdünnungsgases für Einzelpartikel und Wolkenverdunstung; Partikelmaterial: Hexan; Temperatur: 25 °C. Legende: „C16,0,5µm,10%,5000P“ bedeutet: Hexadekan (C16), Anfangsdampfdruck = 10...90 %, Tröpfchenkonzentration = 5000 cm<sup>-3</sup>, usw.

#### 4.1.3.3 Abhängigkeit vom Partikelmaterial

Je niedriger der Sättigungsdampfdruck, desto länger dauert der Verdunstungsprozess, desto größer ist aber auch der Einfluss der Partikelverdunstung bei der Partikelwolke.

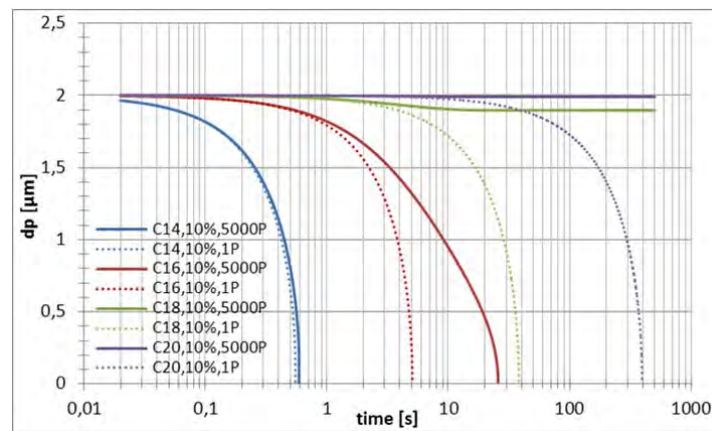


Abbildung 41 Einzel- und Wolkenverdunstung für verschiedene Alkane von Hexadekan (C14) bis Eicosan (C20); Partikeldurchmesser: 2 µm; Temperatur: 25 °C.

#### 4.1.3.4 Abhängigkeit von der Anzahlkonzentration in der Tröpfchenwolke

Die Anzahlkonzentration in einer Tröpfchenwolke definiert das für die Evaporation eines einzelnen Tröpfchens verfügbare Luftvolumen. Dies ist umso geringer, je mehr Tröpfchen sich im Volumen befinden. Ist in ihm die Sättigungskonzentration erreicht, können die Tröpfchen nicht mehr weiter verdunsten.



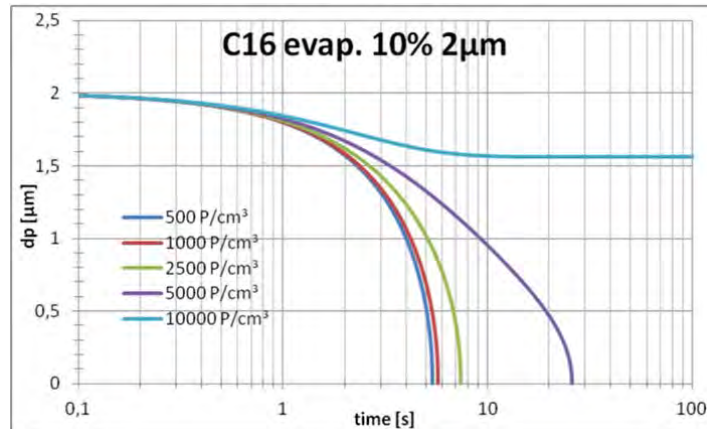


Abbildung 42 Verdunstung bei verschiedenen Anzahlkonzentrationen in der Wolke für Hexadekan-Tröpfchen; Partikeldurchmesser:  $2\ \mu\text{m}$ ; Temperatur:  $25\ ^\circ\text{C}$ .  
Legende: Tröpfchenkonzentration =  $500\ \text{cm}^{-3}$ , usw.

#### 4.1.3.5 Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur

Da der Sättigungsdampfdruck von der Umgebungstemperatur abhängt, ist die Lebensdauer einer Tröpfchenwolke auch von der Umgebungstemperatur abhängig. Je höher diese ist, desto leichter können die Tröpfchen verdunsten.

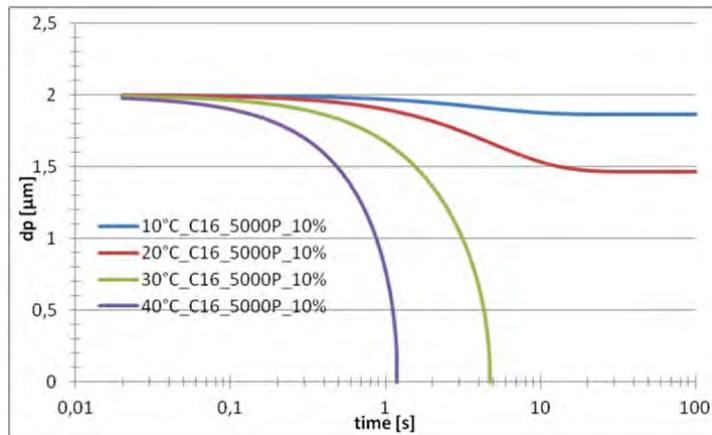


Abbildung 43 Abhängigkeit der Verdunstung in der Wolke von der Umgebungstemperatur für Hexantröpfchen. Partikeldurchmesser:  $2\ \mu\text{m}$ ; Anfangskonzentration:  $5000\ \text{cm}^{-3}$ , Anfangsdampfdruckkonzentration: 10 %

#### 4.1.4 Raoult'sches Gesetz für Partikelgemische

In Anlehnung an das Beispiel aus der Literatur in Abbildung 32, kann auch der Dampfdruck der Einzelkomponenten anhand Gl. 55 für Alkan-Mischungen berechnet und graphisch dargestellt werden. In den folgenden Graphen sind die Mischungskonzentrationen für Hexadekan und Oktadekan sowie für Hexadekan und Eicosan abgebildet.

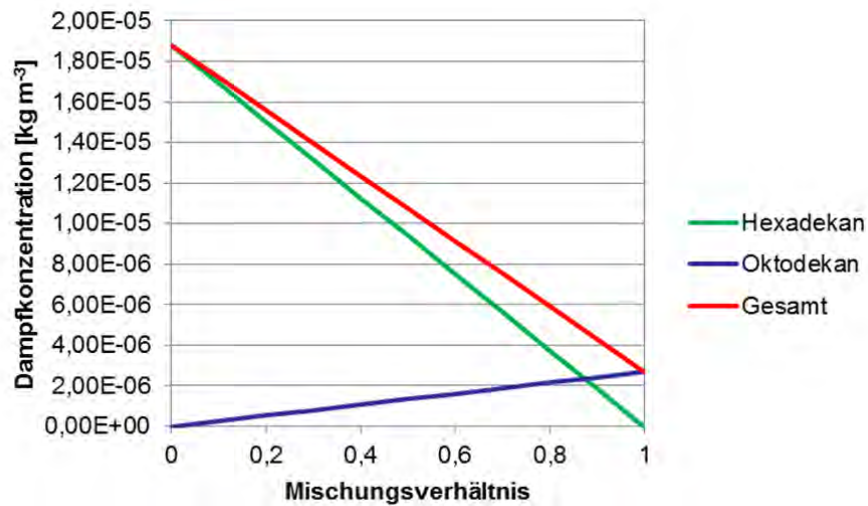


Abbildung 44 Graphische Darstellung des Raoult'schen Gesetzes für die Mischung aus Hexadekan und Oktadekan

Dort sind die Evaporationszeiten der Einzelsubstanzen sowie der Mischung von Hexadekan (C16) mit Heptadekan (C17) bis Eikosan (C20) zusammengestellt. Man erkennt, dass zunächst die leichter flüchtige Substanz verdunstet. Die niedrigere Evaporationszeit der Reinsubstanz wird jedoch wegen der Mischung nicht erreicht.

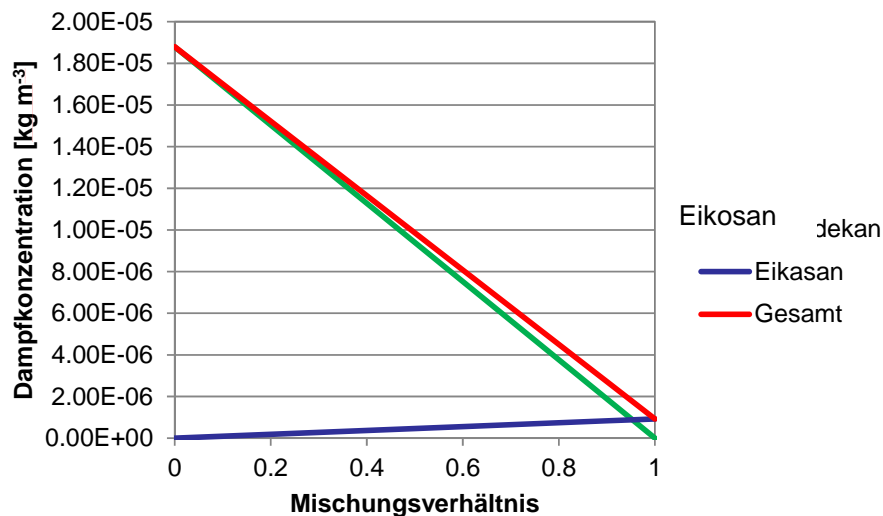


Abbildung 45 Graphische Darstellung des Raoult'schen Gesetzes für die Mischung aus Hexadekan und Eikosan

Die schwerer flüchtige Komponente verdunstet langsamer, was zu einem Plateau in der Verdunstungskurve führt. Da jedoch die schwerer flüchtige Komponente aufgrund der Mischung einen niedrigeren Massenanteil besitzt, ist die Gesamtverdunstungszeit des Tröpfchens geringer als diejenige des schwerer flüchtigen Reinsubstanztröpfchens.

Je mehr sich der Dampfdruck der Substanzen der Mischung voneinander unterscheidet, desto mehr findet eine sequenzielle Verdunstung der Komponenten statt. Wenn die leichterflüchtige Komponente erheblich schneller verdunstet als die schwerer flüchtige, zeigt sich im Kurvenverlauf ein auffälliges Plateau.

#### 4.1.5 Verdunstung einzelner Tröpfchen bestehend aus einer Substanzmischung

Bestehen die Tröpfchen aus einer Substanzmischung, so wird der Dampfdruck der jeweiligen Substanz durch das Raoult'sche Gesetz bestimmt. Die Auswirkung auf das dynamische Verhalten bei der Verdunstung ist in der folgenden Abbildung zusammengestellt.

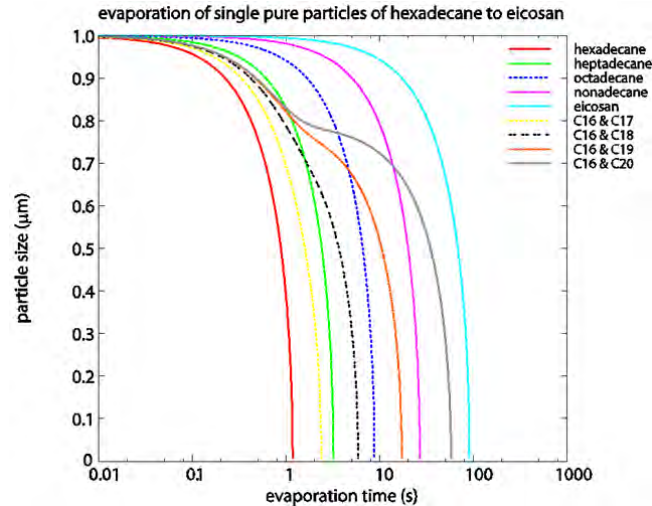


Abbildung 46 Verdunstung von Einzeltröpfchen aus Substanzmischungen im Vergleich mit Einzelsubstanzen. Anfängliche Partikelgröße:  $1\mu\text{m}$ , Mischungsverhältnis: 50:50 volumenbezogen. Es sind die Evaporationskurven der Reinsubstanzen (siehe auch Abbildung 37) sowie diejenigen von Mischungen von Hexadekan (C16) mit Heptadekan (C17) bis Eicosan (C20) eingetragen. Die Verdunstungszeiten von Mischtröpfchen verlängern sich im Vergleich zu reinem Hexadekan. Nachdem Hexadekan verdunstet ist bleibt die weniger volatile Komponente übrig und bestimmt die restliche Verdunstungszeit. Der reine Volumenanteil der zweiten Komponente würde ein Tröpfchen von ca.  $0,8\mu\text{m}$  bilden.

#### 4.1.6 Verdunstung von gemischten Partikeln in einer Tröpfchenwolke

Substanzmischungen zeigen ein dynamisches Verdunstungsverhalten, das aus der Überlagerung der einzelnen Komponenten-Kurven besteht.

Da die einzelnen Substanzen der Mischung nach dem Raoult'schen Gesetz einen niedrigeren Dampfdruck über der Tröpfchenoberfläche aufweisen, geht die Verdunstung in der Regel langsamer vonstatten, sodass es längere Zeit erfordert, bis die Tröpfchen vollständig evaporiert sind. Je niedriger der Dampfdruck einer Komponente, desto geringer ist auch die Anzahlkonzentration, bei der der Sättigungsdampfdruck erreicht wird und nicht-verdunstende Restkerne übrigbleiben.

Untersuchung der Messfehler bei der Probenahme von  
Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen

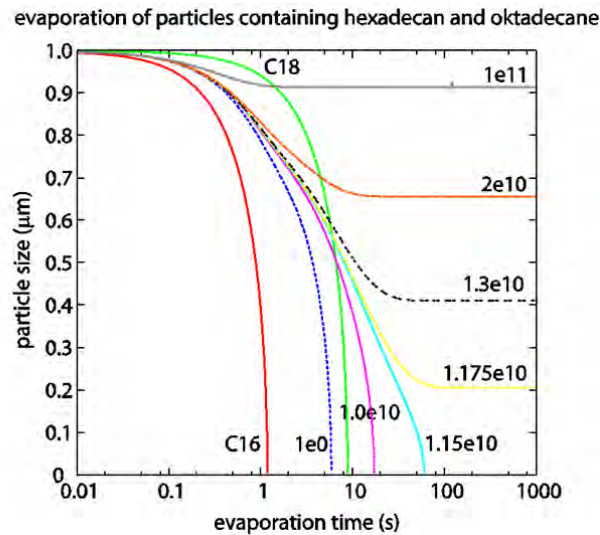


Abbildung 47 Dynamische Verdunstung eines gemischten Hexa-Oktadekan-Tröpfchens. Anfangsdurchmesser:  $1\ \mu\text{m}$ , volumebezogenes Mischungsverhältnis: 50:50, Lufttemperatur:  $25\ ^\circ\text{C}$ . Eingezeichnet sind die beiden Kurven der Reinsubstanzen ( $N = 10^6\ \text{cm}^{-3}$ ) sowie von Gemischpartikeln mit unterschiedlicher Anzahlkonzentration. Die Grenzkonzentration, bei der nichtverdunstete Restkerne bestehen bleiben, ist  $2 \cdot 10^4\ \text{cm}^{-3}$  ( $2 \cdot 10^{10}\ \text{m}^{-3}$ ).

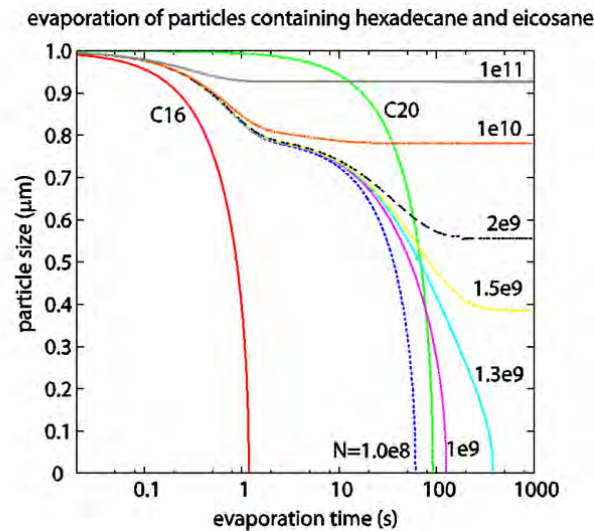


Abbildung 48 Dynamische Verdunstung eines gemischten Hexadekan-Eikosan-Tröpfchens. Anfangsdurchmesser:  $1\ \mu\text{m}$ , volumebezogenes Mischungsverhältnis: 50:50, Lufttemperatur:  $25\ ^\circ\text{C}$ . Eingezeichnet sind die beiden Kurven der Reinsubstanzen sowie von Gemischpartikeln mit unterschiedlicher Anzahlkonzentration. Die Grenzkonzentration, bei der nichtverdunstete Restkerne bestehen bleiben, ist  $1.35 \cdot 10^3\ \text{cm}^{-3}$  ( $1.35 \cdot 10^9\ \text{m}^{-3}$ ).

#### 4.1.7 Übergang zu polydispersen Verteilungen

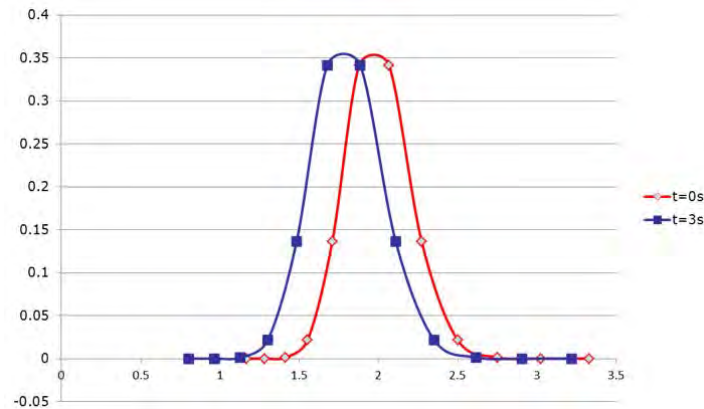


Abbildung 49 Verdunstung von polydispersen Hexadekan-Tröpfchen mit einem Durchmesser von  $2 \mu\text{m}$  und einer geometrischen Standardabweichung von  $\sigma_g = 1.1$ , Teilchenkonzentration ist  $5000 \text{ cm}^{-3}$ , die Luft Temperatur ist  $25^\circ\text{C}$  und die relative Dampfdruck ist anfangs Null. Abszisse: Durchmesser in  $\mu\text{m}$ ; Ordinate: relative Anzahl-Häufigkeit

Bei der Modellentwicklung wurde zunächst davon ausgegangen, dass es sich bei den verwendeten Tröpfchen um monodisperse Partikel handelt, d. h. dass alle Tröpfchen gleich groß sind. Bei polydispersen Partikel-Populationen besteht jedoch eine gewisse Streubreite bei den vorhandenen Partikelgrößen. Dies macht sich in der Verdunstungszeit bemerkbar, die ein Partikel braucht um völlig zu evaporieren. Während die „großen“ Partikel relativ lange benötigen um vollständig zu verdunsten, sind die „kleinen“ in kurzer Zeit verschwunden. Die Berücksichtigung der Polydispersität in der Modellrechnung erfordert einen erhöhten Programmieraufwand und führt zu erheblich längeren Laufzeiten der Software, da für jede Partikelgröße die Iterationsroutinen durchlaufen werden.

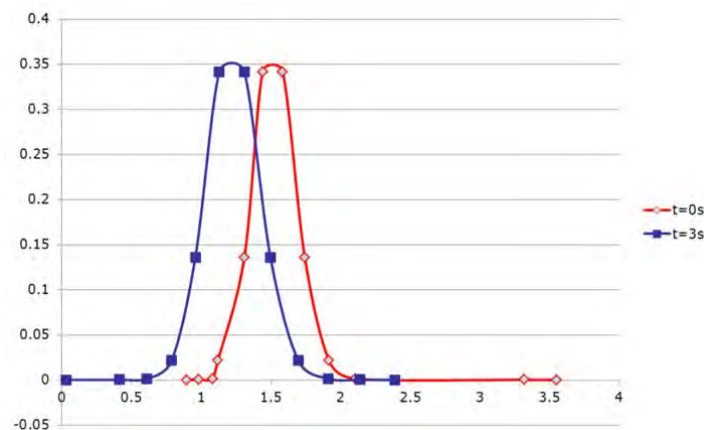


Abbildung 50 Verdunstung von polydispersen Hexadekan-Tröpfchen mit einem Durchmesser von  $1.5 \mu\text{m}$  und einer geometrischen Standardabweichung von  $\sigma_g = 1.1$ . Die Teilchenkonzentration ist  $5000 \text{ cm}^{-3}$ , die Luft Temperatur ist  $25^\circ\text{C}$  und der relative Dampfdruck ist Null.

Berechnungen für polydispersen logarithmisch-normalen Hexadekan-Tröpfchen mit einem geometrische Standardabweichung von 1,1 und eine Tröpfchenkonzentration vom  $5000 \text{ cm}^{-3}$  ( $0,5 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3}$ ) durchgeführt worden, welche die experimentellen Konditionen im Abschnitt 4.2.2 nachempfunden sind. Hexadekan-Tröpfchen mit einem medianen Durchmesser von 2

$\mu\text{m}$  sind nach 3 s nur noch  $1,7 \mu\text{m}$  groß (Abbildung 50) und für einen mediane Durchmesser von  $1,5 \mu\text{m}$  sind die Tröpfchen nur noch  $1,1 \mu\text{m}$  groß. Für Tröpfchen mit einem medianen Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  und einem geometrischen Standardabweichung von  $1,3$  sind nach 3 s die Hälfte der Tröpfchen verdunstet.

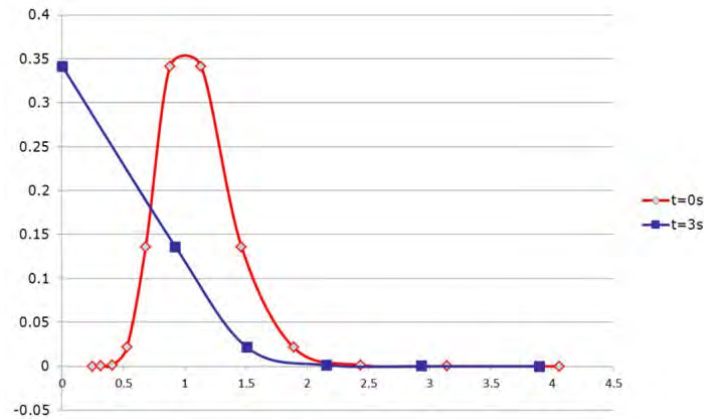


Abbildung 51 Verdunstung von polydispersen Hexadekan-Tröpfchen mit einem Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  und einer geometrischen Standardabweichung von  $\sigma_g = 1.3$ . Die Teilchenkonzentration ist  $5000 \text{ cm}^{-3}$ , die Luft Temperatur ist  $25^\circ\text{C}$  und die relative Dampfdruck ist Null.

Da die kleineren Partikel schneller verdunsten, wird der Effekt zu kleineren Durchmessern hin deutlicher. Auch eine breitere geometrische Standardabweichung der Lognormal-Verteilung (siehe Abbildung 51) führt zu deutlichen Effekten. Die rechte Flanke bleibt sehr steil und die linke Flanke der Verteilung verbreitert sich oder fehlt.

## 4.2 Vergleich der Experimental-Ergebnisse mit dem Modell

### 4.2.1 Analyse der Partikelphase

#### 4.2.1.1 Messungen zur Genauigkeit, Kalibration des Welas-Spektrometers

Das Welas-Spektrometer liefert eine Roh-Daten-Auflösung von 128 Kanälen / Dekade. Diese ist erheblich höher als die Zahl der dargestellten Kanäle von 32 / Dekade. Die Zahl der Rohdatenkanäle ist im Auflösungsvermögen des Detektors begründet. Die Reduktion der Kanalzahl wird durchgeführt um die Schwankungen zwischen den Rohdatenkanälen zu reduzieren und durch höhere Zählraten pro Kanal die Statistik der Größenverteilung zu stabilisieren.

Da wir jedoch nicht an der anzahlgewichteten Größenverteilung sondern an einer möglichst genauen massengewichteten Größenverteilung interessiert sind, wurde untersucht inwieweit sich eine 128-kanalige von einer 32-kanaligen Verteilung unterscheidet.

Dazu wurde ein PSL-Latex-Generator benutzt um Partikel mit einem Durchmesser von  $0.99 \mu\text{m}$  herzustellen. Die Größenverteilungen wurden jeweils mit 32- und 128-kanal-Datensätzen gemessen.

Für die Auswertung mit den 128-Kanal-Rohdaten wurde eine eigene Software geschrieben. Die Auswertung ist dadurch etwas aufwändiger.



Die beiden Größenverteilungen unterscheiden sich in der Anzahlverteilung nicht (Abbildung 52, links) und in der Masse um ca. 3 % (Abbildung 52, rechts).

Anmerkung: In den Ordinaten in Abbildung 52 (links und rechts) und Abbildung 53 (links) sind unterschiedlich, da hier lediglich die Kanal-Zählraten aufgetragen sind. Die Integral-Summen (Abbildung 53, rechts) sind jedoch vergleichbar, da die Integral-Unter- und –Obergrenzen für die 32- und 128-Kanal-Verteilungen identisch sind.

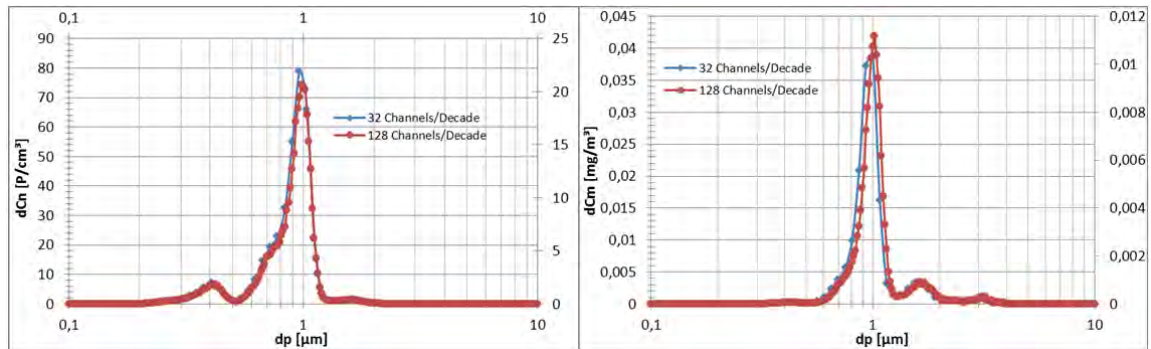


Abbildung 52 Welas Analyse von 0,99  $\mu m$  PSL Partikeln in 32 (blau) und 128 (rot) Kanälen pro Dekade. Die Anzahlkonzentration ist links, die daraus berechnete Massenkonzentration rechts dargestellt

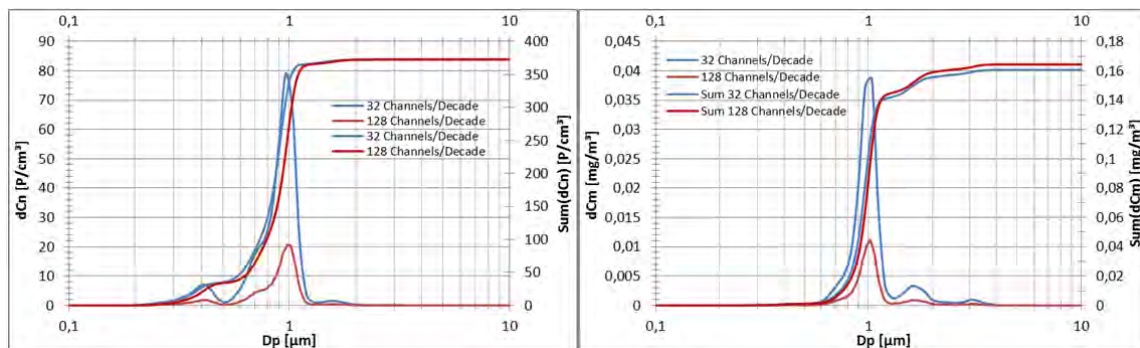


Abbildung 53 Integral-Darstellung der Welas Analyse von 0,99  $\mu m$  PSL Partikeln in 32 (blau) und 128 (rot) Kanälen pro Dekade. Die Anzahlkonzentration ist links, die daraus berechnete Massenkonzentration rechts dargestellt

#### 4.2.1.2 Alterungsanalyse mit dem Welas-Spektrometer

Die Evaporationsmessungen wurden mit verschiedenen Partikelgrößen durchgeführt. Wie bereits in den Ergebnissen der theoretischen Modellrechnung dargelegt, hängt die Evaporation von verschiedenen Parametern ab.

Es wurden verschiedene Alkane für die Tröpfchengenerierung verwendet und die Größenverteilung zum Zeitpunkt 1 s und 4 s (siehe Abbildung 3) nach dem Verdünnungsschritt im Flugrohr gemessen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Grafiken dargestellt.

Die Alterung von Tetradekan geht aufgrund des hohen Dampfdrucks sehr schnell vonstatten. Für die anfangs 1  $\mu m$  und die 1,5  $\mu m$  großen Tröpfchen sind nach 4 s bereits keine Resttröpfchen mehr zu finden. Nur für die 2  $\mu m$  großen Tröpfchen lassen sich nach 4 s noch Resttröpfchen von ca. 600 nm Größe detektieren.



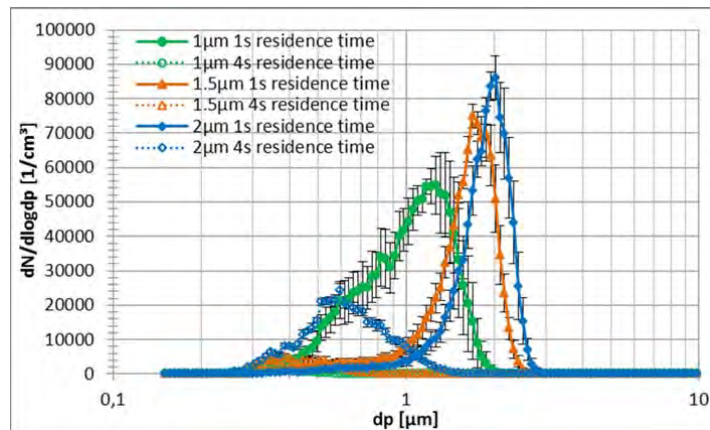


Abbildung 54 Größenverteilung bei der Verdunstung von Tetradekan für verschieden große Ausgangspartikelgrößen nach 1 s (durchgezogene Linien) und 4 s (gepunktete Linien) Alterungszeit

Die Verdunstung von Hexadekan ist erheblich langsamer (etwa einen Faktor 10, siehe Abbildung 55).

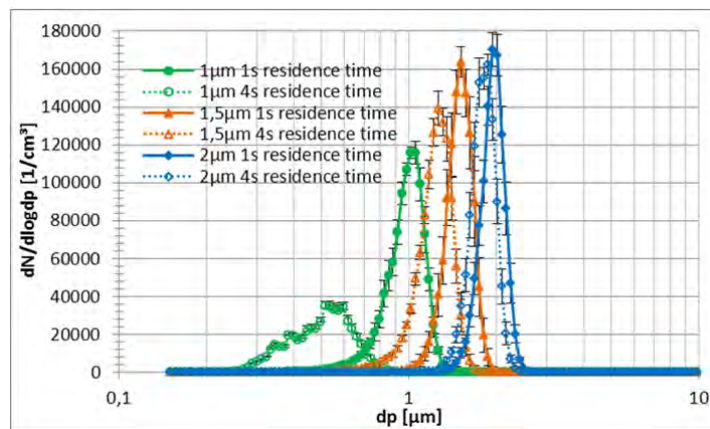


Abbildung 55 Größenverteilung bei der Verdunstung von Hexadekan für verschieden große Ausgangspartikelgrößen nach 1 s (durchgezogene Linien) und 4 s (gepunktete Linien) Alterungszeit

Oktadekantröpfchen zeigen nur noch geringe Neigung zum Verdunsten. Da die Verdunstung vom Dampfdruck der Umgebung und der verdunsteten Masse abhängt, ist nur noch bei kleinen Tröpfchen ein nennenswerter Unterschied in der Größe zu verzeichnen. Je größer die Partikel sind, desto weniger wirkt sich eine Abnahme um dieselbe Masse  $\Delta M$  auf die Partikelgröße aus.

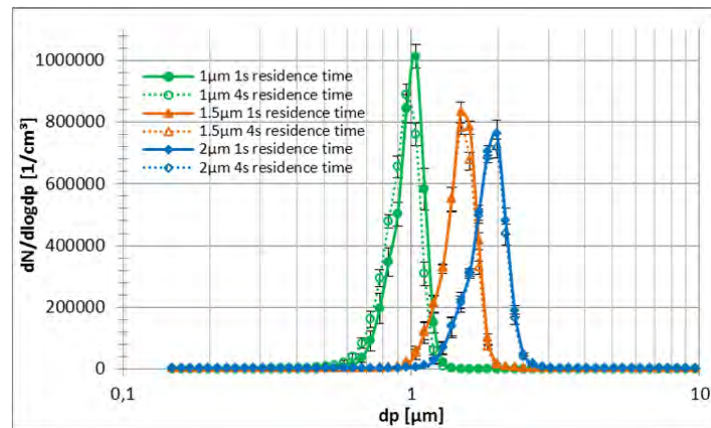


Abbildung 56 Größenverteilung bei der Verdunstung von Oktadekan für verschieden große Ausgangspartikelgrößen nach 1 s (durchgezogene Linien) und 4 s (gepunktete Linien) Alterungszeit

Eine weitere Reduktion der verdunstenden Masse ist für Eikosan zu verzeichnen. Diese Partikel können während der Alterungsphase zwischen 1 s und 4 s als stabil betrachtet werden. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks ist die Erzeugung von stabilen Eikosanpartikeln jenseits von 1 µm Durchmesser schwierig.

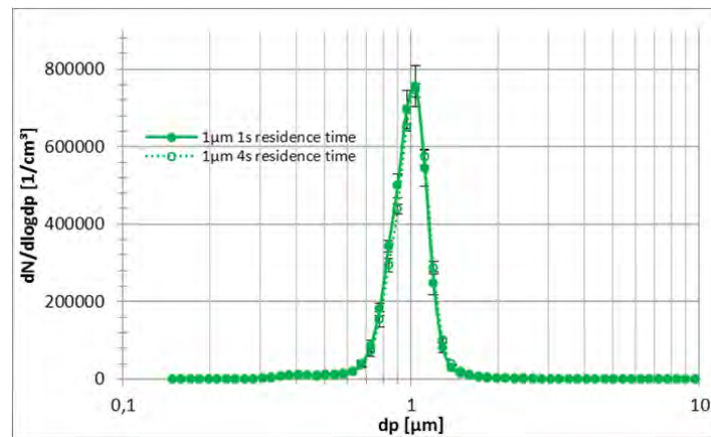


Abbildung 57 Größenverteilung bei der Verdunstung von Eikosan für verschieden große Ausgangspartikelgrößen nach 1 s (durchgezogene Linien) und 4 s (gepunktete Linien) Alterungszeit

#### 4.2.2 Vergleich der Experimentaldaten mit der Modellrechnung

Ein Vergleich von Experimentaldaten und Modellrechnung wurde für Tetradekan- und Hexadekan-Tröpfchen von 1, 1.5 und 2 µm Anfangs-Durchmesser zusammengestellt. Dazu wurden ermittelt:

- die Gesamtmassenkonzentration des Alkans (Partikel und Dampf)
- die Partikelmassenkonzentration (nur Partikel)
- die Konzentration der volatilen Substanz (nur Dampf)
- die Sättigungs-Dampfkonzentration
- die Gesamt-Anzahlkonzentration der Partikel

Untersuchung der Messfehler bei der Probenahme von  
Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen

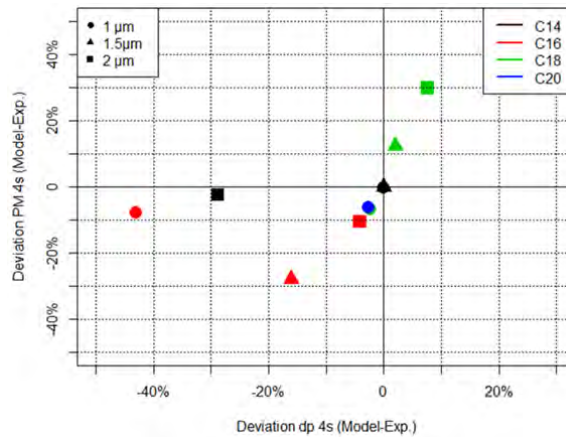


Abbildung 58 Relative Abweichung zwischen Modell und Experiment ( $d_p$ -Partikel-Durchmesser; PM-Partikelmasse) nach 4 Sekunden Stabilisierungszeit

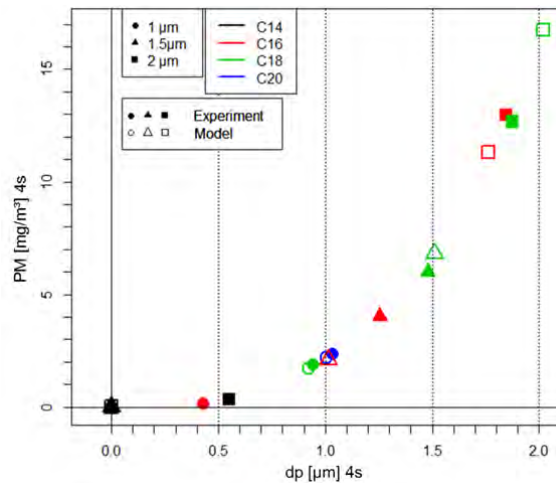


Abbildung 59 Versuchsergebnisse und Ergebnisse der Modellrechnung für 4 Sekunden Stabilisierungszeit

Die Daten für die untersuchten Alkane sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Für Tetradekan ist die Übereinstimmung sehr gut. Nach 4 s ist ein nennenswerter Anteil der Partikel verdunstet und in die Gasphase übergegangen.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell ist umso besser, je höher der Sättigungsdampfdruck des Materials ist. Die Gesamtkonzentration, d. h. die Summe aus Partikel- und Dampfkonzentration, kann in diesem Fall mit dem Flammenionisationsdetektor ausreichend gut gemessen werden und die Differenzbildung für die Berechnung der Gasphase ist entsprechend gering mit Messunsicherheit belastet.

Für Hexadekan ist eine Tendenz zur Überschätzung der Partikelmassenkonzentration und – als Konsequenz daraus – zur Unterschätzung der Gasphasenkonzentration erkennbar. Da die Tröpfchen nur partiell oder gar nicht verdunsten können, wird für Partikeldurchmesser von  $> 1 \mu\text{m}$  die Variabilität des Generators sichtbar: Nach 4 s zeigen die 1,5 und  $2 \mu\text{m}$  Partikel eine um 2,5 bzw. 4 % höhere Anzahlkonzentration.

Eine ähnliche Situation zeigt sich bei Oktadekan. Eine leichte Unterschätzung der Partikelmassenkonzentration führt zu einer leichten Überschätzung der Dampfkonzentration

für die 1.5 und 2 µm Partikel. Bei den größeren Partikeln reicht die verdampfte Partikelmasse aus, um die Sättigung in der Tröpfchenwolke herbeizuführen. Hier führt bereits eine geringfügige Unterschätzung der Partikelmasse bei der Differenzbildung zu einer Starken Überschätzung der Konzentration in der Gasphase.

Wie bereits bei der Partikelgrößenanalyse angesprochen, wurde für Eikosan auf die Produktion größerer Partikel verzichtet.

*Tabelle 17 Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnissen  
Tetradekan*

<b>Target size 1 µm</b>	<b>dp [µm]</b>	<b>PM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>VM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>V sat. [%]</b>	<b>Cn [P/cm<sup>3</sup>]</b>
Experimental 1s	<b>1,2</b>	<b>3,1</b>	50,3	32,2	5341
Experimental 4s	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	53,4	35,8	89
Model (4s)	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	53,4	35,8	
<b>Target size 1.5 µm</b>	<b>dp [µm]</b>	<b>PM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>VM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>V sat. [%]</b>	<b>Cn [P/cm<sup>3</sup>]</b>
Experimental 1s	<b>1,7</b>	<b>9,5</b>	57,2	38,4	5056
Experimental 4s	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	66,7	44,8	417
Model (4s)	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	66,7	44,8	
<b>Target size 2 µm</b>	<b>dp [µm]</b>	<b>PM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>VM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>V sat. [%]</b>	<b>Cn [P/cm<sup>3</sup>]</b>
Experimental 1s	<b>1,9</b>	<b>14,2</b>	63,4	42,8	5084
Experimental 4s	<b>0,6</b>	<b>0,4</b>	77,2	52,1	2405
Model (4s)	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	77,6	52,4	

*Hexadekan*

<b>Target size 1 µm</b>	<b>dp [µm]</b>	<b>PM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>VM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>V sat. [%]</b>	<b>Cn [P/cm<sup>3</sup>]</b>
Experimental 1s	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>	4,6	25,5	5034
Experimental 4s	<b>0,4</b>	<b>0,2</b>	6,4	35,9	2603
Model (4s)	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	6,6	36,8	
<b>Target size 1.5 µm</b>	<b>dp [µm]</b>	<b>PM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>VM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>V sat. [%]</b>	<b>Cn [P/cm<sup>3</sup>]</b>
Experimental 1s	<b>1,5</b>	<b>6,9</b>	7,6	41,5	4952
Experimental 4s	<b>1,3</b>	<b>4,0</b>	10,5	57,0	5078
Model (4s)	<b>1,0</b>	<b>2,1</b>	12,4	67,6	
<b>Target size 2 µm</b>	<b>dp [µm]</b>	<b>PM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>VM [mg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>V sat. [%]</b>	<b>Cn [P/cm<sup>3</sup>]</b>
Experimental 1s	<b>2,0</b>	<b>15,6</b>	10,8	59,4	5113
Experimental 4s	<b>1,8</b>	<b>13,0</b>	13,4	74,0	5315
Model (4s)	<b>1,8</b>	<b>11,3</b>	15,1	83,3	

Oktadekan

Target size 1 µm	dp [µm]	PM [mg/m <sup>3</sup> ]	VM [mg/m <sup>3</sup> ]	V sat. [%]	Cn [P/cm <sup>3</sup> ]
Experimental 1s	1,0	2,2	1,5	54,2	5445
Experimental 4s	0,9	1,9	1,8	65,3	5433
Model (4s)	0,9	1,7	1,9	71,2	
Target size 1.5 µm	dp [µm]	PM [mg/m <sup>3</sup> ]	VM [mg/m <sup>3</sup> ]	V sat. [%]	Cn [P/cm <sup>3</sup> ]
Experimental 1s	1,5	6,7	2,9	105,2	4896
Experimental 4s	1,5	6,0	3,6	131,6	4534
Model (4s)	1,5	6,8	2,8	102,6	
Target size 2 µm	dp [µm]	PM [mg/m <sup>3</sup> ]	VM [mg/m <sup>3</sup> ]	V sat. [%]	Cn [P/cm <sup>3</sup> ]
Experimental 1s	1,9	13,6	7,9	290,3	4980
Experimental 4s	1,9	12,7	8,9	324,8	4723
Model (4s)	2,0	16,8	4,9	179,8	

Eikosan

Target size 1 µm	dp [µm]	PM [mg/m <sup>3</sup> ]	VM [mg/m <sup>3</sup> ]	V sat. [%]	Cn [P/cm <sup>3</sup> ]
Experimental 1s	1,0	2,2	0,1	48,5	5212
Experimental 4s	1,0	2,3	0,0	12,3	5082
Model (4s)	1,0	2,2	0,2	66,9	

### 4.3 Erzeugung und Vermessen von Mischaerosolen

#### 4.3.1 Erzeugung stabiler Mischaerosole aus 2 Komponenten

Wie bei der Beschreibung der Methoden erwähnt, kommen prinzipiell zwei Verfahren zur Herstellung intern gemischter Aerosole in Frage:

- Einerseits ein modifizierter Sinclair-LaMer-Generator, bei dem der Reheater genutzt wird, um flüssig zudosierte Alkane zu verdampfen, die im Kondensator an Kondensationskernen zu homogenen Tröpfchen rekondensieren sollen.
- Andererseits war erwogen worden, in einen Querstromzerstäuber ein Primär-Aerosol herzustellen, das wie das Primär-Aerosol, das aus dem Sättiger eines konventionellen Sinclair-LaMer-Generators kommt, im *Reheater* verdampft werden sollte. Durch Rekondensation sollte sich die monodisperse Partikel der gewünschten Zusammensetzung bilden.

In Abbildung 60 sind die beiden Ansätze schematisch wiedergegeben.

In ersten Testreihen wurde die Stabilität der solcherart modifizierten Generatoren überprüft. Dabei stand zunächst die Stabilität der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration im Vordergrund: wenn diese nicht stabil ist, ist es nicht möglich, dass sowohl die Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase als auch die Partikelgrößenverteilung und die Partikelanzahl stabil sind.

Es zeigte sich, dass die Verdampfungsleistung des Reheaters nicht ausreichte, um eine stabile Verdampfung separat zudosierter Komponenten zu erreichen. Es kam zu einer

stoßartigen Verdampfung im Reheater, wenn durch das Zudosieren die Oberflächentemperatur lokal so weit abgesunken war, dass sich Tropfen ausbildeten und diese beim Wandern mit dem Gasstrom heiße Wandbereiche erreichten.

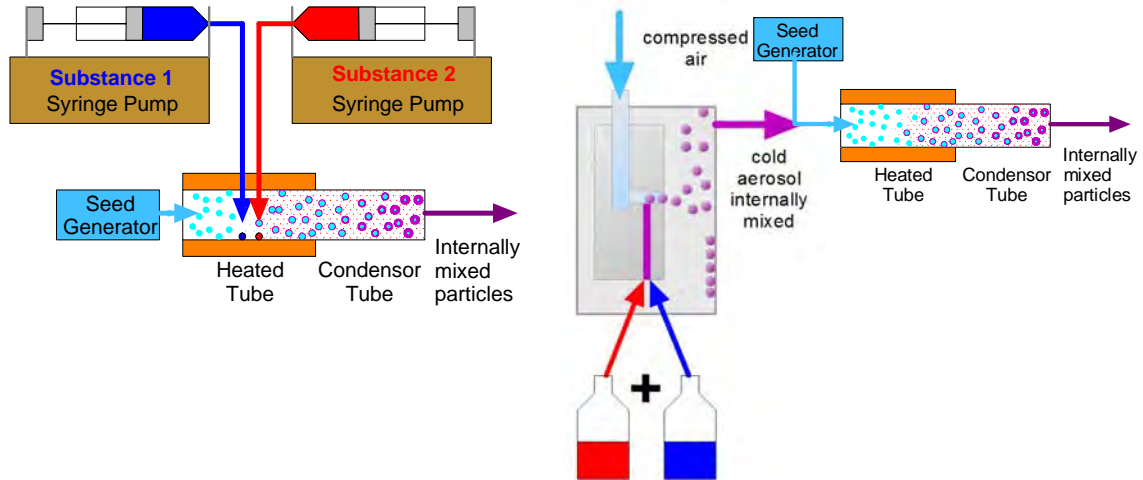


Abbildung 60 Ansätze zur Erzeugung monodisperse intern gemischter Aerosole (links separate Verdampfung, rechts kalt vorgemischtes Aerosol)

Die Alternative, vorgemischtes durch kalte Verneblung erzeugtes Aerosol im Reheater zu verdampfen, konnte zwar das Problem der stoßweisen Verdampfung vermeiden, es zeigte sich aber, dass das Aerosol der vorhandenen Querstromzerstäuber zu einen großen Teil nur die Wand benetzte, von der dann die leichter flüchtige Komponente abdampfte. Damit war es nicht zu erreichen, dass die Zusammensetzung des Aerosols über ausreichend lange Zeit (> 15 min) konstant blieb. Gleichzeitig entstanden erhebliche Mengen an flüssigem Abfall.

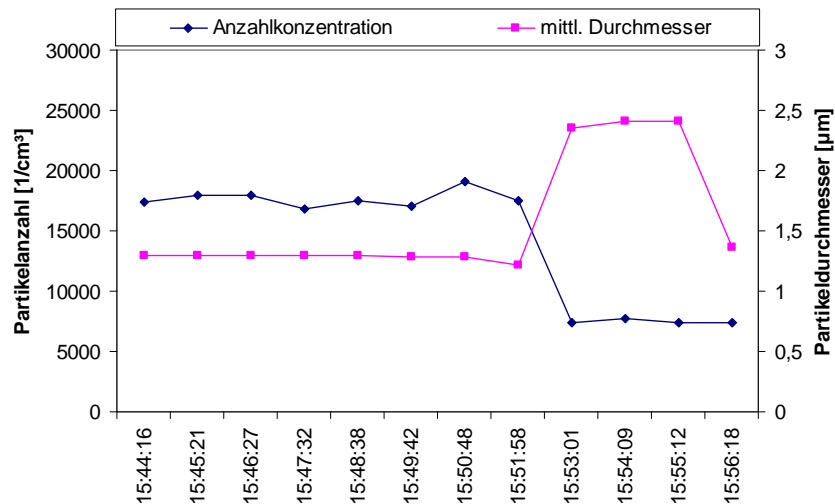


Abbildung 61 Stabilität des Generators für Misch-aerosol – Anzahlkonzentration und mittlerer Durchmesser

Letztlich wurde dem Reheater ein Verdampfer vorgeschaltet, in dem ein vorbereitetes Gemisch der zu untersuchenden Alkane vollständig verdampft wurde. Zum Dosieren wurde eine Spritzenpumpe mit Quarzkapillare eingesetzt. Durch Variation der Gasflüsse, der Konzentration der Kondensationskerne und der Dosiergeschwindigkeit gelang es, Partikel



zwischen 0,6 µm und 2,5 µm Durchmesser stabil herzustellen (vgl. Abbildung 61 und Abbildung 62). Größere Partikel zu erzeugen, erwies sich als extrem schwierig, weil schnell Übersättigung und spontane Nukleation im Kondensator auftrat.

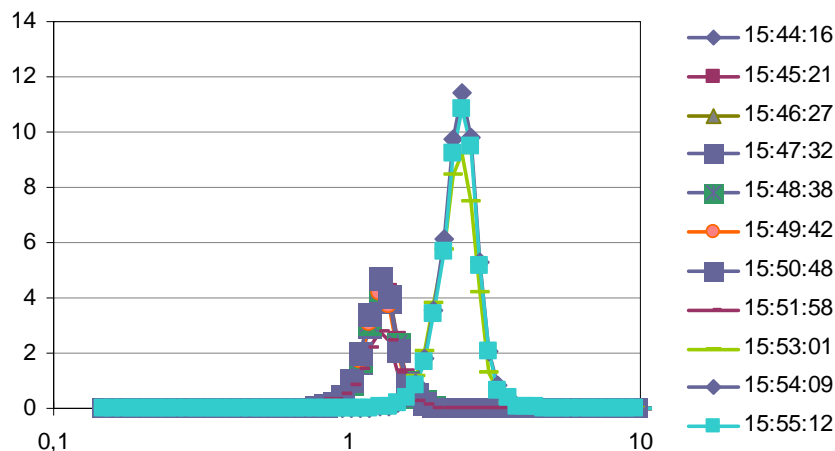


Abbildung 62 Stabilität des Generators für Misch-aerosol – Partikelgrößenverteilung

#### 4.3.2 Alterungsverhalten eines gemischten Aerosols

Mit einer 1:1-Mischung von Hexadekan und Oktadekan wurden Experimente mit online-Messung der Partikelgrößenverteilung und simultaner Beprobung der Gasphase mit Multi-Channel-Adsorber-Denudern bei 1 s und 4 s Verweilzeit durchgeführt. Die auf den Denudern abgeschiedenen Stoffmengen wurden nach Thermodesorption gaschromatographisch untersucht. Die Ergebnisse sind im Vergleich den Ergebnissen der Modellrechnung in Tabelle 18 gegenüber gestellt.

Als Eingangsparameter der Modellrechnung wurde die Zusammensetzung der Mischung, die gemessene Partikelanzahlkonzentration und die Anfangskonzentration von Hexadekan und Oktadekan in der Gasphase entsprechend der Versuchsbedingungen gesetzt. Der mittlere Partikeldurchmesser am Ausgangspunkt wurde so gewählt, dass bei einer Aufenthaltszeit von 1 s der experimentell beobachtete mittlere Partikeldurchmesser erreicht wurde. Damit ergab sich für die Modellrechnung eine um etwa 10% höhere Summenkonzentration als aus den Messungen folgt. Die grafische Darstellung (Abbildung 63) zeigt, dass die höhere Summenkonzentration von einem erhöhten Stoffanteil in der Partikelphase verursacht wird. Daneben scheint der experimentell bestimmte Anteil an Oktadekan auf den Denudern größer als dem Modell zufolge zu erwarten wäre.

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen für eine Verweilzeit von 1 s und 4 s zeigt, dass innerhalb dieser Spanne überwiegend Hexadekan verdampft und sich dadurch das höher siedende Oktadekan in den Partikeln anreichert.



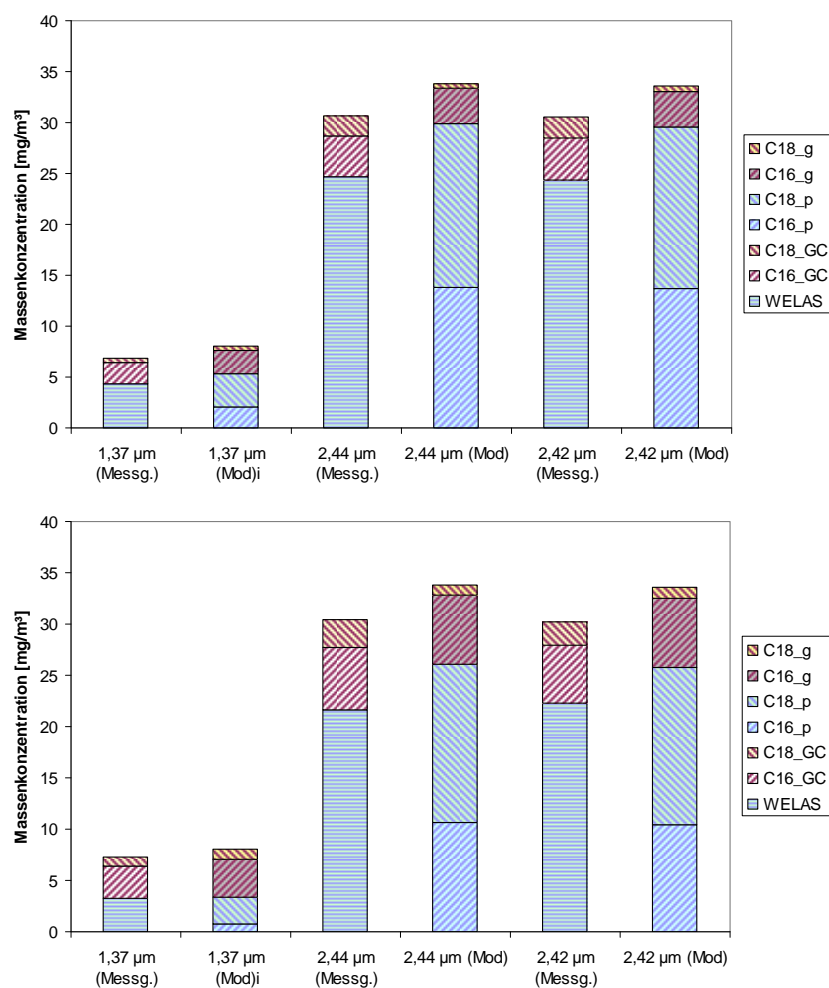


Abbildung 63 Verteilung von Partikel- und Gasphase bei einer Verweilzeit von 1 s (oben) und 4 s (unten) bei einem Misch-aerosol aus Hexadekan und Oktadekan 1:1

Tabelle 18 Misch-aerosol C16, C18, 1 : 1; Ergebnisse der WELAS und GC-Messungen im Vergleich zur Modellrechnung

1 s Verweilzeit								
WELAS			GC		Modell			
Diam	Partikel- anzahlk onz.	Partikel- Massenko nz.	C16_ Gas	C18_ Gas	C16_ Part.	C18_ Part.	C16_ Gas	C18_ Gas
µm	1/cm <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
1,37	5045	4,38	2,02	0,44	2,03	3,25	2,36	0,36
2,44	5073	24,7	4,00	1,99	13,83	16,10	3,46	0,47
2,42	5128	24,4	4,15	1,98	13,65	15,95	3,49	0,47

4 s Verweilzeit								
WELAS			GC		Modell			
Diam	Partikel- anzahl- konz.	Partikel- Massen- konz.	C16_ Gas	C18_ Gas	C16_ Part.	C18_ Part.	C16_ Gas	C18_ Gas
µm	1/cm <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
1,24	4795	3,28	3,17	0,80	0,73	2,65	3,67	0,96
2,34	4749	21,6	6,10	2,77	10,63	15,49	6,66	1,08
2,34	4940	22,3	5,71	2,27	10,47	15,34	6,67	1,08

#### 4.4 Vergleichende Messungen mit Standard-Verfahren

Die Ergebnisse der beiden Mess-Kampagnen „*on-line* vs. *off-line*“ und „Partikel-Analysatoren“ vom Herbst-Winter 2012 sind hier zusammengestellt.

##### 4.4.1 Vergleichende Messkampagne zwischen *on-line* und *off-line* Sampling-Methoden

Im Herbst 2012 wurde eine vergleichende Studie zwischen der *on-line*- (mit optischem Partikelspektrometer und Flammen-Ionisations-Detektor) und der *off-line*-Methode (Analyse nach dem Sammeln einer Probe auf Filter/Adsorber und anschließender Massenbestimmung mittels FT-Infrarot-Spektrometrie, wie sie das IFA benutzt) durchgeführt. Die Ergebnisse sind hier zusammengefasst.

Generell wurde versucht, die Partikelkonzahl bei ca. 5000 cm<sup>-3</sup> zu stabilisieren und den Generator wenigstens 30 min warmlaufen zu lassen. Anschließend wurden zwei identische Replikate des Experimentes durchgeführt um die Stabilität der Anlage zu prüfen und um für die *off-line* Methode die Standard-Abweichung berechnen zu können. Die *on-line* Methode wurde zusätzlich verwendet um die zeitliche Stabilität des Generators zu überwachen.

##### 4.4.2 Experimente mit Tetradekan

Für den ersten Teil der Experimente wurde Tetradekan verwendet als Beispiels-Substanz mit einem relativ hohen Sättigungsdampfdruck, die jedoch noch eine Partikelphase nach der 4 s Alterung zeigt.

Bezüglich der detektierten Dampfmasse liegen beide Methoden nahe beieinander. Da 1 µm große Partikel jedoch leicht verdunsten und nach der Alterungszeit von 4 s nur mehr in geringer Konzentration vorliegen (siehe Abbildung 54), wurde auf dem Filter („*Particle mass*“) kein Tetradekan mehr nachgewiesen. Dies ist möglicherweise dem Problem der *off-line* Methode zuzuschreiben, dass während der Probenaufarbeitung Verluste durch die Verdunstung von Probensubstanz auftreten kann, da die Umgebungsbedingungen für die getrennt vorliegende Dampf- und Partikelphase nicht mehr den Bedingungen während des Sammelns entsprechen.

Bei den 3  $\mu\text{m}$  Partikeln liegt ein wesentlich höherer Anteil als Partikelmasse auf dem Filter vor. Beide Methoden liefern bei der Analyse der Gesamtmasse identische Ergebnisse, unterscheiden sich jedoch deutlich bei der Analyse von Partikel- und Dampfmasse.

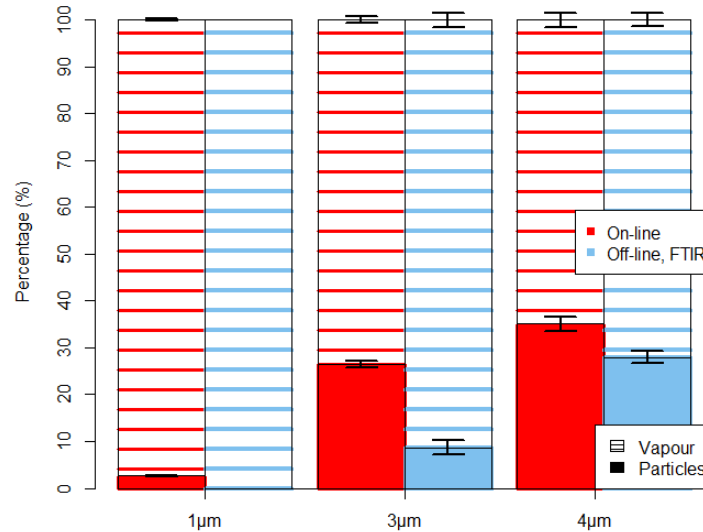


Abbildung 64 Verteilung der C14 Massenkonzentration auf Dampf- und Partikelphase für die on-line und off-line Methode. Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

Bei den 4  $\mu\text{m}$  Partikeln ergibt sich das gleiche Bild. Die sammelnde Methode liefert etwas höhere Massen, v. a. in der Dampfphase. Die Evaporationsverluste für die größere Partikel sind geringer als bei kleinere Partikel.

#### 4.4.3 Experimente mit Hexadekan

Da der Dampfdruck für Hexadekan deutlich niedriger liegt sollte ein höherer Anteil in den Partikeln vorliegen (Abbildung 55). Dies wird jedoch bei der *off-line* Methode nicht gefunden. Insgesamt findet sie jedoch eine höhere Massenkonzentration von Hexadekan. Der Überschuss in der Dampfmasse entspricht in etwa der fehlenden Partikelmasse. Möglicherweise liegt hier ein Fall von „*Filter-Blow-off*“ vor.

Für 2  $\mu\text{m}$  Tröpfchen liegt ein wesentlich höherer Anteil in der Partikelmasse vor, die Dampfphase ist nahezu gesättigt (siehe auch Modellrechnung in Abbildung 39). In der *on-line* Methode wird das durch den geringeren Anteil in der Dampfphase angezeigt. Die *off-line* Methode zeigt den höheren Anteil in der Dampfphase. Möglicherweise ist dies auch noch auf ein „*Blow-off*“ vom Filter zurückzuführen; der vom Filter abgeblasene Anteil wurde im nachfolgenden XAD2 Kartusche adsorbiert.

Für 4  $\mu\text{m}$  Tröpfchen liegt bei beiden Methoden übereinstimmend das Verhältnis von Partikel- zu Dampfmasse höher als 1. Die Gesamtmasse wird im Rahmen von ca. 10 % gleich gefunden. Erhebliche Unterschiede finden sich bei der Bestimmung der Dampfmasse.

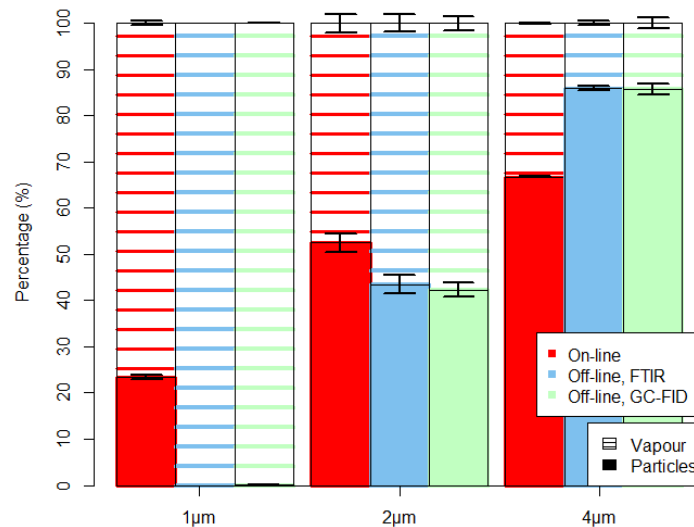


Abbildung 65 Verteilung der C16 Massenkonzentration auf Dampf- und Partikelphase für die on-line und off-line Methode. Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

#### 4.4.4 Experimente mit Oktadekan

Die C18-Messungen wurden bei einer Partikelgröße von 1 μm durchgeführt, dabei jeweils vier Messungen von jeweils 2 Stunden Dauer gemittelt, wobei jede Messung mit zwei Filter-Adsorber-Einheiten durchgeführt wurde um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu dokumentieren.

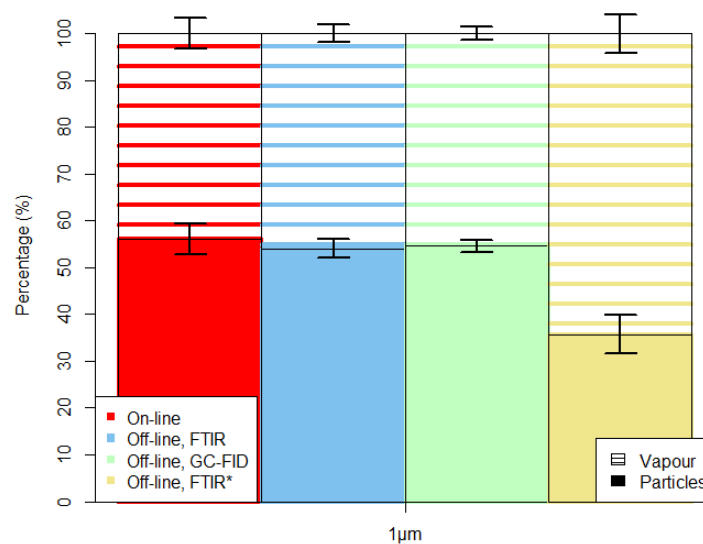


Abbildung 66 Verteilung der C18 Massenkonzentration auf Dampf- und Partikelphase für die on-line und off-line Methode. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Die FTIR-Daten (blaue Säule) wurde um den verschleppten Anteil von nicht-C18-Komponenten korrigiert. FTIR\* (gelbe Säule) zeigt die Gesamtkonzentration von Kohlenwasserstoffen.

Abbildung 66 zeigt für on-line und off-line Methode übereinstimmende Ergebnisse für Partikel und Dampfanteil. Rohergebnisse der off-line FTIR-Analyse (FTIR\* in Abbildung 66) ergaben

einen höheren VM-Anteil als die *on-line*-Messungen, gleichzeitig war die mit FTIR ermittelte Massenkonzentration höher als mit den *on-line* Messungen ermittelt.

Eine gaschromatographische Analyse der Proben zeigten einen Memory-Effekt ("Carry-over"-Artefakt) von Tetradekan aus früheren Messungen in die Oktadekan-Analysen. Um diesen Artefakt zu korrigieren, wurde auf der Grundlage der GC-FID-Analyse ein Korrekturfaktor für die FTIR-Messungen angewendet. Die korrigierten FTIR-Werte zeigen danach gute Übereinstimmung mit der *on-line*-Analyse.

#### 4.4.5 Messwert-Tabelle

Ein Gesamtüberblick über die gemessenen Daten zusammen mit den Messunsicherheiten ist in der folgenden Tabelle dargelegt. Aus ihnen wurden die im vorliegenden Unterkapitel dargestellten Grafiken generiert.

**Tabelle 19** Ergebnisse der „vergleichenden Messkampagne zwischen *on-line* und *off-line* sampling-Methoden“ für die Messungen zur Gesamtmasse (TM), Partikelmasse (PM) und Dampfmasse (VM) mit Standardabweichungen und Variationskoeffizienten. Dabei wurde  $TM = PM + VM$  berechnet und der Variationskoeffizient  $r_{m,t}$  aus der jeweiligen Gesamtzahl der Einzelmessungen ermittelt

total mass	On-line			Off-line FTIR			Off-line GC-FID			
	TM [mg/m <sup>3</sup> ]	TM	$\pm\sigma_{TM}$	$r_{m,t}$ [%]	TM	$\pm\sigma_{TM}$	$r_{m,t}$ [%]	TM	$\pm\sigma_{TM}$	$r_{m,t}$ [%]
C14 1 $\mu$ m	76.5	0.3	0.4	71.7	1	1.4				
C14 3 $\mu$ m	150.6	6.7	4.4	152.7	2.4	1.6				
C14 4 $\mu$ m	197.6	5.1	2.6	203.2	7.3	3.6				
C16 1 $\mu$ m	8.2	0	0.0	8.5	0.2	2.4	10.2	0.5	4.9	
C16 2 $\mu$ m	26.7	0.5	1.9	28.3	0.5	1.8	32.5	0.8	2.5	
C16 4 $\mu$ m	124.1	0.3	0.2	111.9	3	2.7	127.1	6.1	4.8	
C18 1 $\mu$ m	3.3	0.1	3.0	3.2	0.2	6.3	3.1	0.2	6.5	
C18* 1 $\mu$ m				4.9	0.2	4.1	4.6	0.2	4.3	
average			1.3			2.6			4.4	

\*Total hydrocarbons (C18 and carry-overs)

particle mass	On-line			Off-line FTIR			Off-line GC-FID			
	PM [mg/m <sup>3</sup> ]	PM	$\pm\sigma_{PM}$	$r_{m,p}$ [%]	PM	$\pm\sigma_{PM}$	$r_{m,p}$ [%]	PM	$\pm\sigma_{PM}$	$r_{m,p}$ [%]
C14 1 $\mu$ m	2	0.1	5							
C14 3 $\mu$ m	39.9	0.9	2.3	13.2	2.2	16.7				
C14 4 $\mu$ m	69.3	1.6	2.3	56.8	3.1	5.5				
C16 1 $\mu$ m	1.9	0	0.0							
C16 2 $\mu$ m	14	0.3	2.1	12.3	0.7	5.7	13.7	0.6	4.4	
C16 4 $\mu$ m	82.8	0.4	0.5	96.1	3.1	3.2	108.9	6.3	5.8	
C18 1 $\mu$ m	1.9	0	0.0	1.7	0.1	5.9	1.7	0.1	5.9	
C18* 1 $\mu$ m				1.7	0.1	5.9	1.7	0.1	5.9	
average			1.6			6.2			5.4	

\*Total hydrocarbons (C18 and carry-overs)

vapor mass	On-line			Off-line FTIR			Off-line GC-FID		
VM [mg/m <sup>3</sup> ]	VM	±σ <sub>VM</sub>	r <sub>m,v</sub> [%]	VM	±σ <sub>VM</sub>	r <sub>m,v</sub> [%]	VM	±σ <sub>VM</sub>	r <sub>m,v</sub> [%]
C14 1µm	74.4	0.4	0.5	71.7	1	1.4			
C14 3µm	110.7	5.9	5.3	139.5	4	2.9			
C14 4µm	128.4	6.1	4.8	146.4	6.4	4.4			
C16 1µm	6.3	0.1	1.6	8.5	0.2	2.4	10.2	0.5	4.9
C16 2µm	12.7	0.8	6.3	16	0.4	2.5	18.8	0.7	3.7
C16 4µm	41.3	0.1	0.2	15.8	0.1	0.6	18.8	0.9	4.8
C18 1µm	1.5	0.2	13.3	1.5	0.1	6.7	1.4	0.1	7.1
C18* 1µm				3.1	0.1	3.2	3	0.2	6.7
average			2.4			2.5			5.3

\*Total hydrocarbons (C18 and carry-overs)

#### 4.5 Vergleichende Messkampagne zwischen zählenden Partikelanalytoren

Einführung und Konzept sind in Abschnitt 3.6.3 dargestellt. Hier sind die Ergebnisse unserer Vergleichs-Studie für Partikelzähler zusammengefasst. Sie sollen:

- die einen Überblick über Genauigkeit und Kalibration der hier verwendeten Partikelanalytoren (Welas, APS) liefern
- prinzipiell demonstrieren, ob einfachere optische Partikelanalytoren bei Feldmessungen verlässliche Vergleichsdaten liefern können.

Die Vergleichsmessungen wurden mit drei verschiedenen Aerosolen durchgeführt,

- mit Polystyren-Latex Partikeln um die Kalibration der Partikelgröße zu untersuchen,
- mit Öltröpfchen, um die Vergleichbarkeit der Analytoren bezüglich der hier durchgeführten Vergleichsmessungen zu demonstrieren und
- mit Umgebungs-Aerosol, um die Qualitäten der Analytoren für Umweltmessungen zu beleuchten.

##### 4.5.1 Tests mit PSL Partikeln

Polystyren-Latex-Partikel (PSL) werden häufig benutzt um Aerosolspektrometer nach Partikelgrößen zu kalibrieren. PSL Partikel mehrerer Größen von verschiedenen Herstellern wurden mit einem Venturi-Düsenvernebler (Topas ATM 221) vernebelt und parallel von den Testgeräten gemessen.

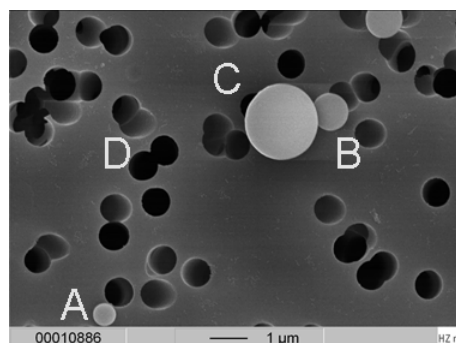


Abbildung 67 Bild von PSL Partikeln mit A - 0.6 µm, B - 1 µm und C - 2 µm Durchmesser. Schwarz sind die Luftkanäle durch die Filtermembran (D), die statistisch zufällig angeordnet sind.

Proben der vernebelten PSL Partikel wurden auch auf Nucleopore-Filtern gesammelt und mit einem Elektronenmikroskop (SEM) größenanalysiert. Ein Beispiel für ein SEM-Bild ist in

Abbildung 67 zu sehen. Anhand der Bildverarbeitungs-Software „Image-J“ (<http://imagej.softonic.de/>) wurden die Durchmesser der Latex-Partikel bestimmt. Die Ergebnisse aus dieser SEM Messung dienten als Standard für die Partikelanalytoren und erlauben, neben den Angaben verschiedener Hersteller die Genauigkeit für einen breiten Bereich von Partikelgrößen zu vergleichen.

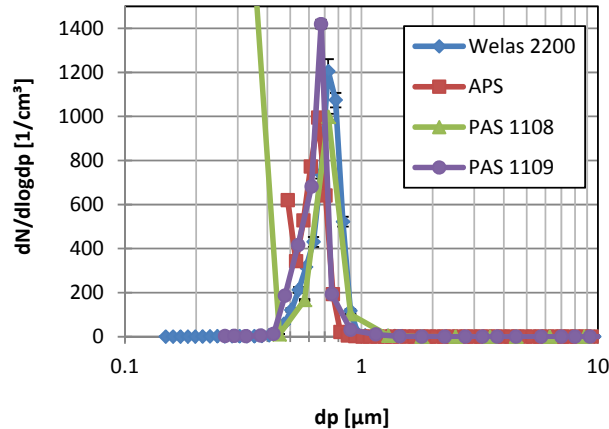


Abbildung 68 Partikelgrößenverteilung von 0.75 µm PSL Partikeln von den verschiedenen Analytoren

Ein Beispiel für die mit PSL gemessene Partikelgrößenverteilung der einzelnen Geräte ist in Abbildung 68 dargestellt. Es zeigt geringgradige Differenzen zwischen den Partikelzählern für dasselbe Aerosol.

Die Genauigkeit der Größenanalyse und die Abweichung von den SEM-Durchmessern für verschiedene PSL Partikel ist in Abbildung 69 zu finden. Die meisten Messungen liegen innerhalb einer relativen Abweichung von weniger als 10 %. Nur das Modell Grimm PAS 1109 verzeichnet bei einigen Analysen eine höhere Abweichung zu kleineren Partikelgrößen hin.

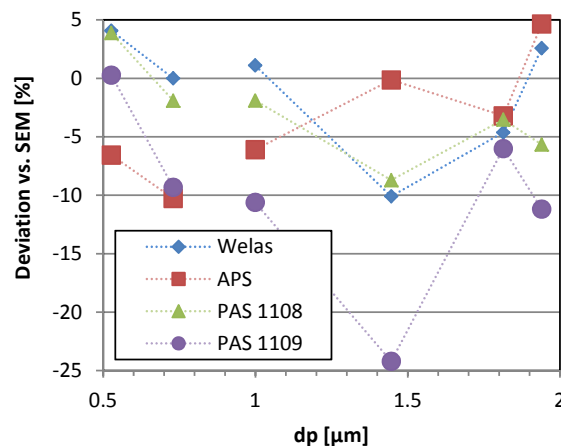


Abbildung 69 Größenabweichung der Modalwerte für PSL Partikel von der SEM Referenzmessung

Das Welas Spektrometer erwies sich als das genaueste mit einer relativen Abweichungen von meist weniger als  $\pm 5\%$ , mit Ausnahme der Messung bei 1.45 µm mit einer Abweichung von -10 %.



Der APS neigt dazu, Partikeldurchmesser unterhalb von  $0.7 \mu\text{m}$  zu unterschätzen, wobei der Bereich unterhalb von  $0.8 \mu\text{m}$  laut Literatur [Volckens *et al.*, 2005] zum absoluten Grenzbereich der Analysemethode zählt. Seine Genauigkeit verbessert sich sichtbar mit der Partikelgröße; für Partikel größer  $1 \mu\text{m}$  ist die Abweichung weniger als 5 %.

Das Modell Grimm PAS 1108 zeigt ebenfalls eine geringere Abweichung als 5 % bei der Größenklassifizierung. Das Modell Grimm PAS 1109 weicht weiter ab als die anderen Geräte und unterschätzt die Partikelgröße bei  $1.5 \mu\text{m}$  knapp 25 %.

#### 4.5.2 Messungen mit Umgebungsaerosol

Vergleichende Messungen mit Umweltaerosol wurden über 60 Stunden durchgeführt. Partikelgrößenverteilung und Anzahlkonzentration, gemittelt über 60 Messungen von je einer Stunde sind in Abbildung 70 dargestellt.

Das Umgebungsaerosol liefert sehr unterschiedliche Anzahlkonzentrationen (Abbildung 70). Da die am häufigsten im Umweltaerosol vorkommenden Partikeldurchmesser etwa  $100 \text{ nm}$  betragen, liegt das Maximum der Größenverteilung für alle verwendeten Geräte unterhalb des Messbereichs. Je tiefer Detektions-Untergrenze eines Gerätes liegt, desto mehr Partikel werden durch Integration (Abbildung 70 B) ermittelt.

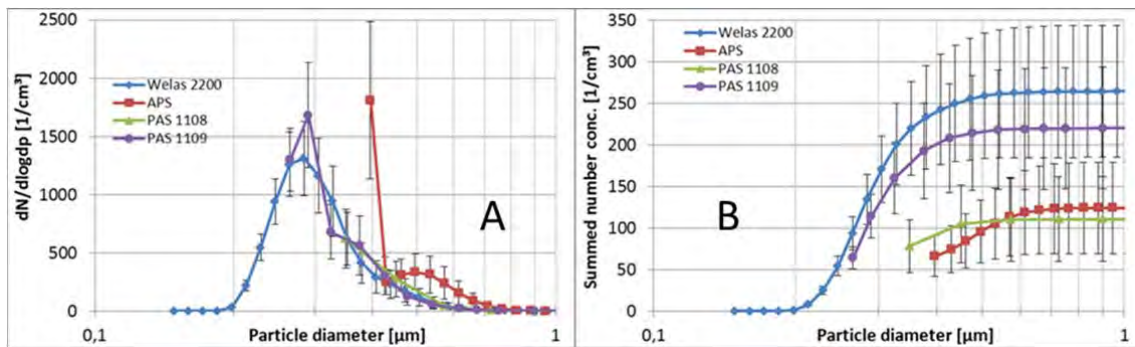


Abbildung 70 Partikelgrößenverteilung von Umgebungsaerosol (A) und summierte Anzahlkonzentration (B). Die Fehlerbalken zeigen die Größe der einfachen Standardabweichung

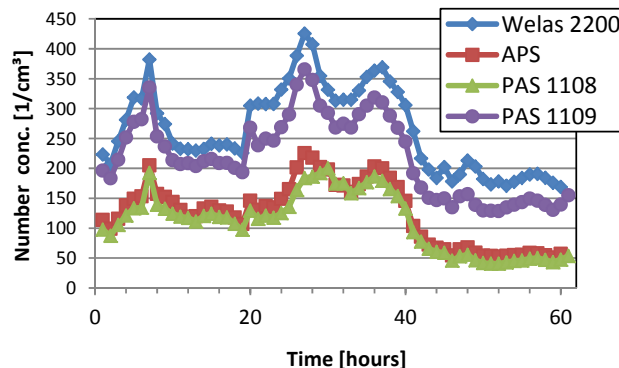


Abbildung 71 Zeitliche Variation der Partikelanzahlkonzentration beim Umgebungsaerosol. Die zugehörigen Korrelationskoeffizienten finden sich in Tabelle 20

Das Welas besitzt mit ca.  $0.2 \mu\text{m}$  die tiefste, der APS mit ca.  $0.6 \mu\text{m}$  die höchste Detektions-Untergrenze. Da alle Partikelanalytoren das Maximum des Umgebungsaerosols nicht messen können, ist das angezeigte Maximum ein Artefakt, der durch die ansteigende

Anzahlkonzentration des Aerosols und durch die (unterhalb von  $0.3\ \mu\text{m}$  noch rascher abfallende) Kurve des Streuquerschnitts (siehe Abbildung 14 S. 30) hervorgerufen wird. Da dieses physikalische Phänomen für alle optischen Partikelzähler besteht, liefern alle fast dieselbe Partikelgrößenverteilung mit einem Modaldurchmesser von ungefähr  $0.3\ \mu\text{m}$ .

Beim APS ist in ähnlicher Weise die – zu kleinen Partikeldurchmessern hin – stark abfallende Effizienzkurve mit der ansteigenden Partikelkonzentration überlagert und zeigt daher ein artifizielles Maximum bei ca.  $0,5\ \mu\text{m}$ , eine Partikeldichte von  $1,6\ \text{g cm}^{-3}$  [Pitz *et al.*, 2003] vorausgesetzt.

Tabelle 20 Korrelationskoeffizienten  $R$  zwischen den Geräten für den Zeitverlauf in Abbildung 71

Gerät	Welas	APS	PAS 1108	PAS 1109
Welas	1	0.955	0.925	0.985
APS		1	0.989	0.982
PAS 1108			1	0.959
PAS 1109				1

Sowohl bei PAS 1108 als auch bei APS ist die deutliche Neigung anzumerken, Partikel die an oder unter der Messbereichsgrenze liegen, im untersten Kanal einzusortieren. Das führt dazu, dass der erste Kanal erheblich höhere Zählraten verzeichnet als alle weiteren (Abbildung 70 A). Dies führt bei der Summation / Integration zu einem nicht unerheblichen „Offset“ (Abbildung 70 B), der jedoch die fehlende Gesamtpartikelzahl nicht ausgleichen kann. Da diesem Kanal keine eindeutige Größen-Information zugeordnet werden kann, empfiehlt es sich, ihn bei der Berechnung der PM – Partikelmassenkonzentration nicht zu berücksichtigen.

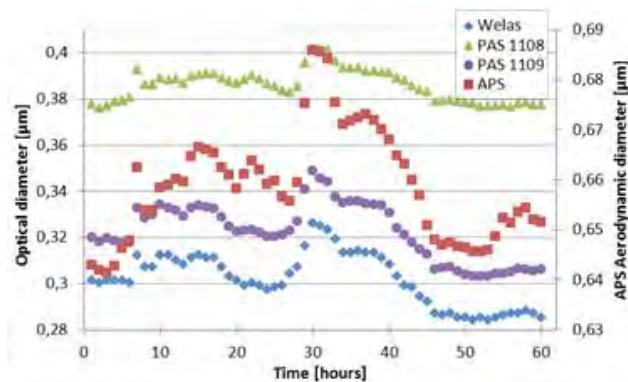


Abbildung 72 Zeitliche Variabilität des mittleren optischen Partikeldurchmessers (linke Ordinate) und des mittleren Aerodynamischen Durchmessers (rechte Ordinate)

In Abbildung 71 wird die zeitliche Variabilität der Aerosol-Anzahlkonzentration gezeigt. Welas und PAS 1109 detektieren aufgrund ihrer niedrigeren Detektionsgrenze übereinstimmend mehr Partikel als APS und PAS 1108. Trotzdem die Anzahl-Konzentration um bis zu einem Faktor 2 variiert, wurde eine gute zeitliche Korrelation zwischen den Geräten gefunden, Zwischen Welas und PAS 1109 sowie zwischen APS und PAS 1108 jeweils nahe 1 (siehe Tabelle 20).

Die zeitliche Variation der Verteilungsmediane (mittlerer Durchmesser des Spektrums) für jedes Gerät ist in Abbildung 72 zusammengestellt. Die mittleren Durchmesser von PAS 1109 und Welas sind hoch korreliert (Tabelle 20), da sie das identische Aerosol messen und die Messbereichsuntergrenzen ähnlich verlaufen. Da die Untergrenze des APS anders liegt, ist auch seine Korrelation mit den optischen Analysatoren nicht ganz so gut.

Tabelle 21 Korrelationskoeffizient  $R$  für den Zeitverlauf der Mediane der Größenverteilungen in Abbildung 72 für die verschiedenen Geräte

Gerät	Welas	APS	PAS 1108	PAS 1109
Welas	1	0.811	0.895	0.992
APS		1	0.968	0.838
PAS 1108			1	0.923
PAS 1109				1

### 4.5.3 Vermessung von Öltröpfchen

Für das durchgeführte Projekt wurden Alkane als Partikelsubstanz verwendet, da diese die Grundlage der Arbeitsplatz-Aerosole bilden. Diese weichen in Dichte und Brechungsindex deutlich von den zur Kalibrierung der Analysatoren verwendeten PSL-Partikel ab (siehe Tabelle 22).

Die Genauigkeit der Analysatoren wird durch den Brechungsindex deutlich beeinflusst. Die Messung von Partikeln, deren Brechungsindex sich von demjenigen der Kalibrierpartikel unterscheidet, kann zu merklichen Abweichungen und fehlerhaften PM-Analysen führen.

Die Partikelanalysatoren wurden daher auch mit Alkan-Aerosolen (n-Hexadekan, n-Oktadekan) getestet um die Abweichungen zu ermitteln. Im Gegensatz zu den PAS besitzt das Welas die Möglichkeit, die Kalibrationskurve an verschiedene Brechungsindices anzupassen (siehe auch Abbildung 14 auf S.30) und damit eine höhere Messgenauigkeit bei der Größenanalyse zu ermöglichen. Da der APS den aerodynamischen Durchmesser der Partikel misst, ist seine Größenanalyse nicht vom Brechungsindex des Aerosols, sondern von der Dichte des Partikelmaterials (siehe Abschnitt 3.6.3 auf S. 26) abhängig.

Für die Untersuchung wurden Öltröpfchen mit Durchmessern von 0.6  $\mu\text{m}$  bis 4  $\mu\text{m}$  und mit Anzahlkonzentrationen zwischen 500  $\text{cm}^{-3}$  und 2000  $\text{cm}^{-3}$  anhand eines Venturi-basierten Pressluft-Generators (Topas SLG 270) erzeugt.

Tabelle 22 Dichte und Brechungsindex der in der Studie verwendeten Partikelmaterialien

Aerosol-Typus	Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	Brechungsindex
Umgebungs-Aerosol	1,60	1,56
Polystyren-Latex (PSL)	1,05	1,59
Ölnebel	0,77	1,47

Abbildung 73 zeigt die Partikelgrößenverteilung der getesteten Geräte für Hexadekan Aerosoltröpfchen. In allen Experimenten zeigten PAS 1108 tendenziell "Artefakt-Partikel" im ersten Größenkanal, wenn es mit Partikeln kleiner als 1.5  $\mu\text{m}$  konfrontiert wurde. Das

PAS 1109 zeigte diese „Artefakt-Partikel“ wenn die Aerosolpartikel größer als 1.5  $\mu\text{m}$  waren. Dieses anomale Verhalten führte bei der Summation / Integration zu einer ungerechtfertigten, künstlich erhöhten Zählrate. Wir entschieden uns daher, die „Artefakt-Partikel“ aus der Gesamtberechnung der Zählrate auszuschließen.

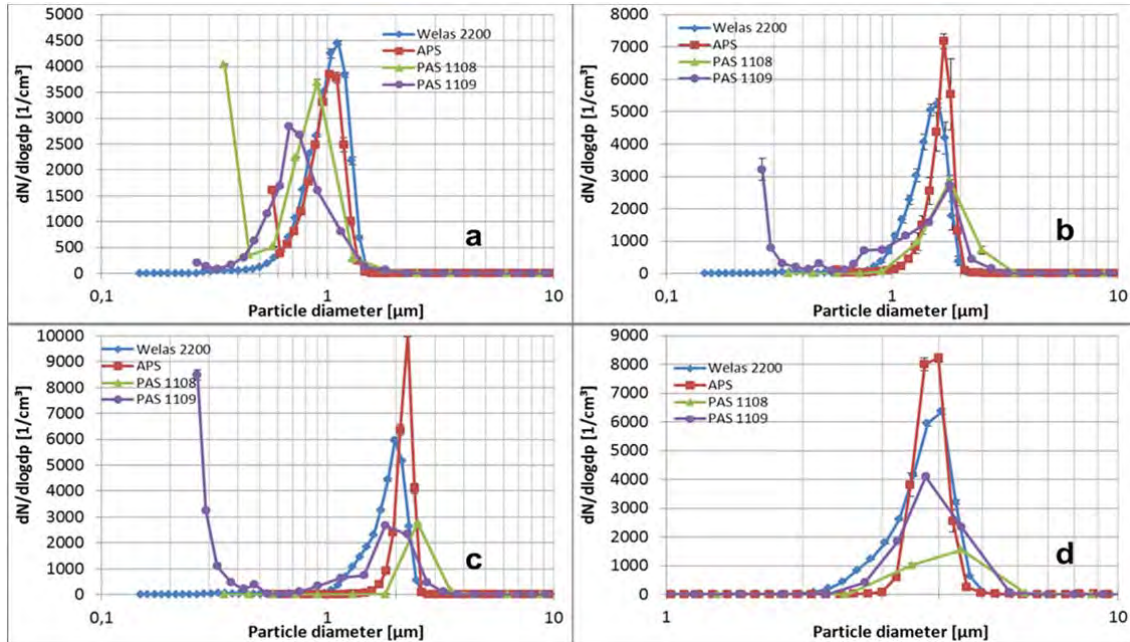


Abbildung 73 Partikelgrößenverteilung von Hexadekan-Aerosoltröpfchen: a – 1  $\mu\text{m}$ ; b – 1.7  $\mu\text{m}$ ; c – 2  $\mu\text{m}$ ; d – 4  $\mu\text{m}$ )

Die Messungen mit mehreren Tröpfchendurchmessern zeigen, dass die Geräte (außer PAS 1109 bei kleinen Partikeln) bezüglich der Größenanalyse innerhalb von 10 % beieinander liegen. Die beste Übereinstimmung zwischen allen Geräten wurde für 1 und 4  $\mu\text{m}$  Partikelgröße gefunden.

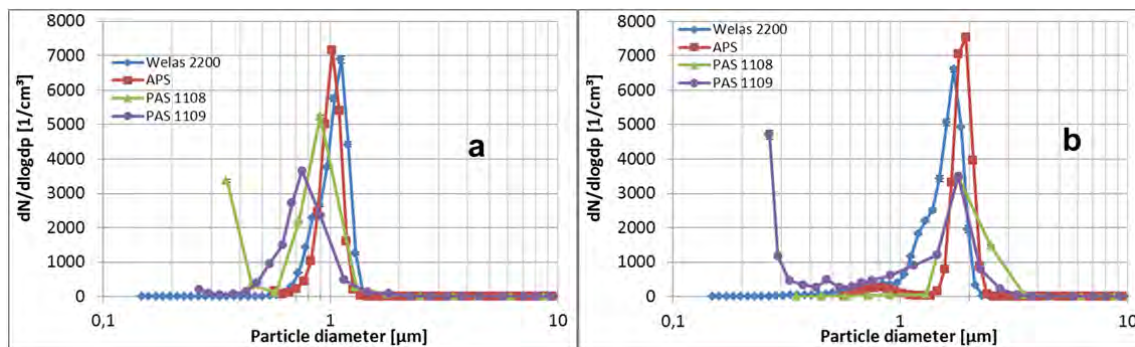


Abbildung 74 Partikelgrößenverteilung von Oktadekan-Partikeln. a – 1  $\mu\text{m}$ ; b – 2  $\mu\text{m}$

Da der Formfaktor der Partikel unberücksichtigt blieb und vermutet wird, dass der Brechungsindex des Partikelmaterials sich beim Phasenübergang von Fest nach Flüssig ändert, wurde ein Vergleichsexperiment mit flüssigen und festen Partikeln durchgeführt. Es wurden keine messbaren Unterschiede zwischen den bei 25 °C noch flüssigen Hexadekan-Tröpfchen und den bei dieser Temperatur bereits festen Oktadekan-Partikeln festgestellt (Abbildung 74).



Abbildung 75 zeigt die Partikelanzahlkonzentration als Relation zwischen den optischen Analysatoren und dem APS. Der APS wurde als Referenz verwendet, da auf ihn am häufigsten in der Literatur Bezug genommen wird. Die 1 : 1 Linie repräsentiert in diesen Grafiken den Fall, dass OPC und APS identische Ergebnisse liefern.

Der mittlere Durchmesser ist farbkodiert dargestellt, um die Abhängigkeit der Zählrateneffizienzen von Partikeldurchmesser und Zählrate zu zeigen. Für große Partikel (2.5 bis 4 µm) lässt sich eine Abhängigkeit von der Zähleffizienz nachweisen.

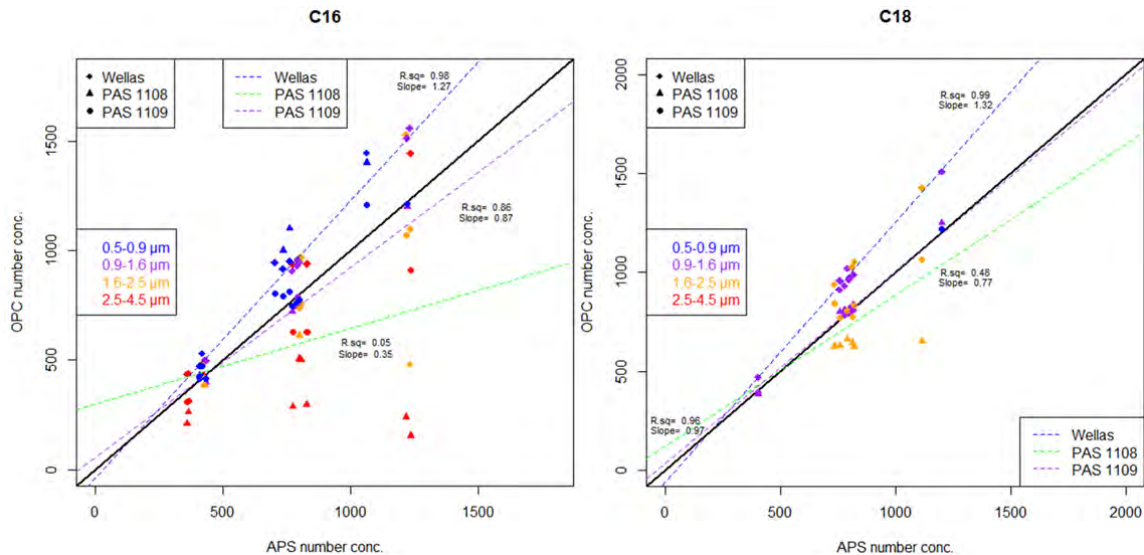


Abbildung 75 Vergleich der Zähleffizienzen zwischen den OPCs und dem APS für Hexadekan-Tröpfchen (C16, links) und festen Oktadekan-Partikeln. Die Farben kodieren die Partikeldurchmesser.

Nur das Welas kann Konzentrationen bis zu 15 000 cm<sup>-3</sup> ohne Effizienzeinbußen durch Koinzidenz messen (siehe auch die Abschnitte 3.7.1.1.3 bis 3.7.1.1.6 auf S. 33 ff.). Die Maximalkonzentration liegt laut Hersteller ist beim APS bei 1 000 cm<sup>-3</sup> und bei den Geräten Grimm PAS 1108 und 1109 bei 2 000 cm<sup>-3</sup>.

Bis zu einer Konzentration von etwa 500 cm<sup>-3</sup> sind die Ergebnisse aller Geräte ähnlich. Darüber hinaus sind jedoch signifikante Differenzen zu verzeichnen, wobei das Welas zunehmend mehr Partikel als der APS sieht. Der Grund für die abnehmende Zähleffizienz für APS und PAS sind die – mit der Konzentration zunehmenden – Koinzidenzen.

Die Partikelgröße beeinflusst die Zähleffizienz ebenso. Beide PAS zeigen verminderte Effizienz bei Partikeln > 2 µm. Für Partikel < 2 µm zeigt das PAS 1109 eine Effizienz nahe 1, fällt jedoch für Partikel > 2 µm signifikant ab. Das PAS 1108 verliert schon jenseits von 1.5 µm an Zähleffizienz und findet jenseits von 3 µm im Vergleich zum Welas bis zu einem Faktor 4 weniger Partikel. Für APS und Welas wurden keine Auswirkungen der Partikelgröße auf die Zähleffizienz gefunden.

Abbildung 76 zeigt den Vergleich der aus den Anzahlverteilungen berechneten PM für alle C16 – Experimente. Die Übereinstimmung war am besten zwischen APS und Welas (Steigung: 0.94; R<sup>2</sup>: 0.974). Die Grimm PAS Geräte zeigen geringere PM Konzentrationen bei höheren Partikelmassen. Dies hängt im Wesentlichen an der niedrigeren Zähleffizienz für Partikel > 2 µm.

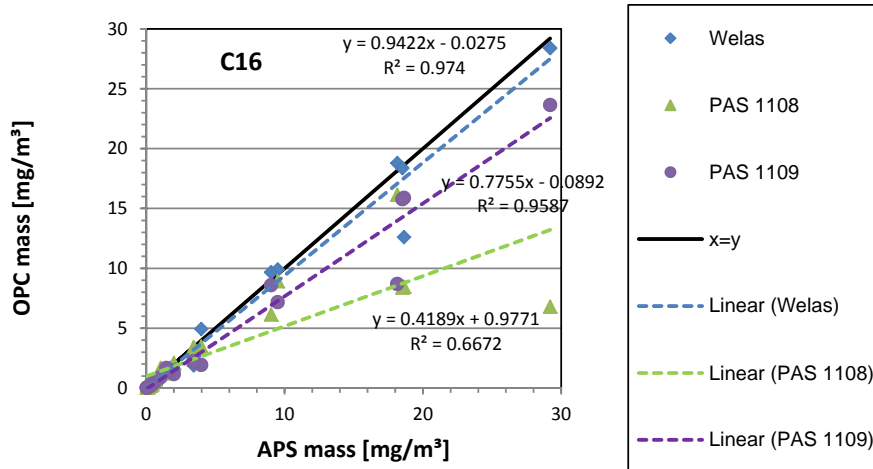


Abbildung 76 Partikelmassenkonzentration für Hexadecan-Tröpfchen für optische Partikelzähler im Vergleich mit dem APS.

## 5 Ergebnisse nicht am Vorhaben beteiligter Forschungsstellen

Im vorliegenden Abschnitt sind Forschungsergebnisse zusammengestellt, die während der Projektlaufzeit zum Thema der Partikel-Dampf-Fraktionierung erschienen sind. Die Problematik der Aerosolexposition am Arbeitsplatz ist ein zentraler Forschungsschwerpunkt und wird daher seit langem von vielen Forschungsgruppen international bearbeitet. Einen Schwerpunkt der Untersuchungen bildet das Studium von Partikeleigenschaften und Partikelquellen.

### 5.1 Zusammenstellung der Literatur

Dunja Sokolovic und Mitarbeiter [Sokolovic *et al.*, 2013] generieren Mikrometerpartikel aus bis zu 10 % (v/v) konzentrierten kommerziell erhältlichen Öl-Wasser-Emulsionen. Sie können die Partikelgröße durch die Wahl der Konzentration steuern ohne die Viskosität der Emulsion wesentlich zu ändern.

Cong Liu und Mitarbeiter [Liu *et al.*, 2013] befassen sich in einer theoretischen Betrachtung mit der Interaktion zwischen SVOC-Partikeln und organischer Dampfphase. Sie finden, dass der interne Diffusionswiderstand für Partikel zwischen 10 nm und 10 µm vernachlässigt werden kann solange es sich um Tröpfchen oder poröse Partikel handelt. In unserem im Rahmen des berichteten Projektes vorgeschlagenen Modell ist dies vorausgesetzt. Diese Voraussetzung wird von Liu und Mitarbeitern mit Fakten belegt.

Peter Görner und Mitarbeiter [Görner *et al.*, 2012] untersuchten die Verwendbarkeit von optischen Partikelzählern und Photometern für die Bestimmung von Arbeitsplatz-PM. Sie vergleichen dabei die Massenkonzentration gravimetrisch bestimmter Filterproben mit den direkt-anzeigenden Methoden. Sie finden nach Kalibrierung eine gute Übereinstimmung für Aerosole zum „Coating“ von Lebensmitteln.

Karen Galea und Mitarbeiter [Galea *et al.*, 2012] erstellten einen Vergleich zwischen zwei Analyse-Laboratorien für Partikel- und Dampf-Proben aus Aerosolen von Bohrflüssigkeiten der *Offshore*-Ölbohr-Industrie. Sie verwendeten FTIR- und GC-Methoden und fanden

erhebliche Unterschiede in den Ergebnissen, die auf Transport und Lagerung zurückgeführt werden. Eine Harmonisierung der Messmethoden, v. a. bzgl. der Kalibration und Quantifizierung brachte eine erhebliche Reduzierung der Variabilität.

James Davies und Mitarbeiter [Davies *et al.*, 2012] untersuchten die schnelle Verdunstung des Wasseranteils aus Wasser-Glyzerin-Tröpfchen mit einer Zeitauflösung von < 10 ms bis hin zu mehreren Stunden; sie verglichen sie mit Modellrechnungen und diskutierten den Wassertransport im Tröpfchen und von/zu der Oberfläche.

Benjamin Sutter und Mitarbeiter [Sutter *et al.*, 2010] benutzten Hexadekan als SVOC-Surrogat und untersuchen die Stabilität von gesammelten Partikeln auf einem Filter während längerer Probenahmen. Sie gingen mit zwei semi-empirischen Modellen auf die Evaporation von Faserfiltern und das Problem des *Blow-off* ein und zeigen, dass das Fick'sche Gesetz nicht wie bisher angenommen der steuernde Parameter für die Evaporationskinetik auf dem Filter ist.

Die Berücksichtigung der Gas-Partikel-Fraktionierung bei der Messung von Arbeitsplatz-Aerosolen wurde vor allem seitens der CEN/TC unter Mitwirkung der DGUV-IFA vorangetrieben [Tranchida *et al.*, 2011]. Auch bei der Analyse von primärem Aerosol aus Kraftfahrzeug-Emissionen wird mittlerweile die Gas-Partikel-Partitionierung von organischen Materialien berücksichtigt [May *et al.*, 2013].

## 5.2 Konsequenzen für das Vorhaben

Das Literatur-Screening zeigt, dass das Problem der Dampf-Partikel-Fraktionierung in Wissenschaft und Technik international bearbeitet wird. Die Ergebnisse des vorliegenden Forschungsberichts werden von der hier vorgestellten Literatur unterstützt und ergänzt:

- Das Problem der Dampf-Partikelfraktionierung ist ein allgemein auftretendes Problem bei der Filterprobenahme [Galea *et al.*, 2012, May *et al.*, 2013, Sutter *et al.*, 2010]. Galea *et al.* [2012] zeigten, dass erhebliche Abweichungen bei den Messwerten auftreten können und eine genauere Kenntnis der Fehler bei der Probenahme dringend notwendig ist.
- Der hier untersuchte Partikelgrößenbereich entspricht demjenigen, der in der Praxis vorkommt und in Literatur untersucht wird [Gorner *et al.*, 2012, Liu *et al.*, 2013, Sokolovic *et al.*, 2013]. Bei Sokolovic *et al.* werden jedoch gezielt diejenigen Partikel ausgenommen, bei deren Bildung Wärme verwendet wird, um Evaporation / Kondensation zu minimieren. Thermische Generierungsprozesse und homogene Nukleation führen letztendlich zu kleineren Partikeln; dieser Größenbereich sollte künftig vielleicht noch mit berücksichtigt werden.
- Die hier getroffenen Annahmen für das Rechenmodell sind tragfähig. Die Literatur [Liu *et al.*, 2013] liefert die Grundlagen für eine Behandlung von porösen und festen Partikeln [Davies *et al.*, 2012]. Das hier verwendete Modell kann gilt ausschließlich für flüssige Partikel. Die Literatur liefert die Grundlagen für eine Weiterentwicklung des Modells zu porösen und den Übergang zu festen Partikeln.
- Für die Evaporation von gesammeltem Material auf dem Filter existieren Modell-Ansätze, die bei Erklärung des Vorgangs und bei der Fortentwicklung des vorhandenen Modells berücksichtigt werden sollten [Sutter *et al.*, 2010].



Die Literatur legt nahe, dass das Problem hinsichtlich der verwendeten Materialien weiter zu fassen ist als es im vorliegenden Projekt getan werden konnte. Alkane stellen geeignete Modellsubstanzen dar, um das Problem der Dampf-Partikelfraktionierung grundsätzlich zu bearbeiten und zu verstehen. Es ist jedoch erforderlich, die gewonnenen Erkenntnisse auf andere, toxikologisch möglicherweise relevantere Stoffe zu transferieren und zu verfeinern.

## 6 Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungsziels

Das Forschungsziel, die „Messfehler bei der Probenahme von Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen“ zu untersuchen, konnte im vorliegenden Bericht erreicht werden. Anhand von n-Alkan-Öl-Aerosolen konnte an Substanzen mit schrittweise höherem Siedepunkt gezeigt werden, dass leichter flüchtige Anteile sehr rasch von beprobten Filtern evaporieren.

Es konnte gezeigt werden, dass

- anhand von Klimakammern die erforderlichen Messungen unter stabilisierten und standardisierten Bedingungen durchzuführen.
- die verwendeten Methoden genau genug sind, die gewünschten Effekte eindeutig messen und demonstrieren zu können.
- die gewählten n-Alkane gut geeignet sind, den Übergangsbereich von sehr leichtflüchtigen zu sehr schwer flüchtigen Substanzen zu untersuchen.
- die gewünschten Effekte deutlich messbar und belegbar sind und zu einer soliden Datenbasis zusammengefügt werden können.
- die gemessenen Ergebnisse anhand eines im Hause entwickelten Computer-Modells nachvollzogen, eingeordnet, interpretiert werden können. Gleichzeitig steht damit ein Werkzeug zur Verfügung, um für beliebige n-Alkan-Konzentrationen und –Mischungen das dynamische Verhalten der Partikel-Evaporation und –Kondensation zu prognostizieren und die gefundenen Ergebnisse auf beliebige Partikelgrößen zu anzuwenden.
- die verwendeten optischen Partikelanalysatoren geeignet sind, Partikelgrößenverteilungen zu analysieren und aus diesen Massenkonzentrationen in genügender Genauigkeit daraus zu berechnen.

### 6.1 Bewertungen und Schlussfolgerungen

Aus den vorhandenen Untersuchungen und Messungen lassen sich die folgenden Schlüsse zusammenfassen:

- Die DGUV hat das Problem erkannt, dass die Dampf-Partikel-Fraktionierung von semivolatilen Substanzen zu Bewertungsfehlern des toxikologischen Risikos führen kann. In der Konsequenz wurde begonnen, das Problem grundsätzlich zu untersuchen und die eigenen Probenahmesysteme auf Fehlermöglichkeiten zu testen. Sie folgt damit konsequent den eigenen Maximen, ihre Probenahmesysteme bestmöglich zu charakterisieren und mögliche Fehlerquellen zu minimieren.

- Im vorliegenden Projekt konnten diese Beobachtungen verifiziert und durch systematisch erhobene Daten quantitativ belegt werden.
- Die Bundesanstalt für Arbeitsschutz fordert in ihren Probenahme-Anweisungen ([BAuA, 2006], TRGS-900, Abschnitt 2.10), bei semivolatilen Substanzen stets die Dampf- und die Partikelphase gemeinsam zu beproben. Die vorliegenden Ergebnisse belegen diese Forderung. Aus ihnen geht eindeutig hervor, dass die Differenzen zwischen *off-line* Filtermethode und direktlesender *on-line* Methode sehr gering sind für die gemeinsame Probenahme von Dampf- und Partikelphase sehr gering sind. Die Ergebnisse untermauern daher diese Forderung, und belegen die Unzulänglichkeit von Filterproben ohne Berücksichtigung der Dampfphase.
- Die Abweichungen der Filterproben von der Referenzmethode ist umso höher, je flüchtiger die Substanz ist und je kleiner die auf dem Filter niedergeschlagenen Partikel sind: Der Dampfdruck der Umgebung sowie die Kontakt- und Austausch-Oberfläche der Partikel sind die bestimmenden Parameter. Je flüchtiger eine Substanz ist, desto höher ist der Sättigungsdampfdruck und desto größer ist auch der zu befürchtende Verdunstungsfehler. Partikelgröße und Flüchtigkeit der Substanz sind daher bei der Probenahme besonders zu berücksichtigen.
- Bei Substanz-Gemischen wird der Dampfdruck der Einzelsubstanzen vom Mischungsverhältnis bestimmt (Gesetz von Raoult). Dadurch kommt es zu Veränderungen der Zusammensetzung der Tröpfchen auf dem Probenfilter während der Probenahme. Bei Mischungen von schwerer und leichter flüchtigen Substanzen muss möglicherweise mit einem unbemerkten Totalverlust der leichter flüchtigen Komponente gerechnet werden.
- Die hier verwendete *on-line* Methode (Gas + Partikel mit Flammen-Ionisations-Detektor und Partikel mit optischem Partikelspektrometer zu bestimmen) erwies sich trotz anfänglicher Befürchtungen über eventuell zu große systematische Fehler als gut einsatzfähig. Die Methode ist hinreichend genau für die Bestimmung der Verdunstungseffekte.
- Die Zufalls-Variationskoeffizienten des DGUV-Filter-Adsorber-Probenahmeverfahrens erwiesen sich mit 2.6 % – 6.2 % als erfreulich gering und vergleichbar mit denjenigen der direkt-lesenden *on-line* Methode (1.3 % - 2.4 %). Dieser Umstand erlaubte es erst, auch geringere Unterschiede zwischen den Methoden sicher zu bestimmen und den hier vorgelegten Überblick über die Effekte zu erarbeiten.

## 6.2 Relevanz der Ergebnisse für die DGUV

Die hier vorgestellten Ergebnisse des Projektes FP299 sind für die DGUV in folgender Hinsicht relevant:

### MAK-Kommission

Die DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe („MAK-Kommission“) folgte der Empfehlung, für semi-volatile Substanzen Partikel und Dampf gemeinsam zu messen und führten in der „MAK- und BAT-Werte-Liste 2013“ [DFG, 2013] ein neues Kapitel für semi-volatile Substanzen ein und führt in der Liste 58 Substanzen auf, die phasenfraktioniert vorliegen können.

### Unterlegung der in der TGRS 900 geforderten Probenahme-Techniken mit Fakten

Die Verluste von semivolatilen Substanzen auf Filterproben wird anhand von praxisnahen Öl-Aerosolen beispielhaft gezeigt. Es werden die für die Vorgänge wichtigen Parameter und Abhängigkeiten demonstriert.

### Bestätigung der Sinnhaftigkeit der Regeln in der TGRS 900

Die Ergebnisse belegen die Notwendigkeit der in den TGRS 900 vorgeschlagenen gemeinsamen Probenahme von Dampf- und Partikelphase mittels Filter und Adsorber. Durch sie konnte der Sinn dieser Regeln augenscheinlich demonstriert werden.

Die Studie ist ein Bestandteil der Maxime, die in der TGRS 900 vorgeschlagenen Verfahren beständig zu hinterfragen, wissenschaftlich zu durchleuchten und dem Stand der Erkenntnisse anzupassen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, ein Alleinstellungsmerkmal und damit erhöhte Akzeptanz für diese Regelungen zu schaffen.

## 6.3 Spezifität der Ergebnisse für die DGUV

Die im Projekt FP299 erarbeiteten Ergebnisse haben zwar einen allgemeinen Hintergrund, der die Basis für die wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Rahmen einer Dissertation bildet, sie sind jedoch durch die Verwendung von Methoden des IFA spezifisch für die DGUV. Im Einzelnen ist die Spezifität begründet durch:

### Die Messkampagnen zur Verbesserung der Probenahmesysteme

Anhand der durchgeführten Messkampagnen konnte die Qualität der in der DGUV verwendeten Arbeitsplatz-Probenahmesysteme demonstriert werden. Gleichzeitig zeigten sich auch die systembedingten Verluste bei der Filterprobenahme. Die aufgebaute Experimental-Anlage konnte auch verwendet werden, um in formloser direkter Kooperation mit dem IFA die Fortentwicklung der Filter-Adsorber-Methode („GGP-mini“) unter standardisierten Bedingungen zu testen.

### Die Erweiterung der labor-experimentellen Möglichkeiten

Die Kooperation zwischen IFA und CMA ermöglichte den Zugriff auf ein Labor, in dem die grundlegenden Parameter kontrolliert und in geeigneten Bandbreiten modifiziert werden können. Zudem wurde für das IFA die Möglichkeit geschaffen, parallel zu den alltäglichen Analysen zusätzliche Laborkapazität für die Fortentwicklung der eigenen Methoden zu gewinnen ohne eine aufwändige Klimatechnik aufbauen zu müssen. Dies hilft beispielsweise bei der Fortentwicklung der Probenahme-Technik „GGP-mini“ zu immer kleineren und leichteren Probenahme-Einheiten die batteriebetrieben an der Person getragen werden. Dieses Modell konnte im Januar 2014 in einer gemeinsamen Messkampagne getestet und charakterisiert werden.

## 7 Umsetzungs- und Verwertungsplan

Die erzielten Ergebnisse wurden auf Fachtagungen präsentiert und diskutiert (siehe Anhang Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** auf S. **Fehler! Textmarke nicht definiert.** ff.). Sie werden zeitnah nach Projektschluss im Rahmen einer Dissertation veröffentlicht. Als Basis für die Dissertation sind drei Publikationen vorgesehen,

von denen zwei vor der Drucklegung dieses Berichts zur Begutachtung eingereicht wurden. Die dritte ist noch in Vorbereitung.

- Dragan, G.C., Karg, E., Nordsieck, H., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Arteaga-Salas, J.M., Ferron, G.A., Zimmermann, R.: "Evaporation of semi-volatile organic aerosol particles: Experimental and computational approach", *Environmental Engineering and Management Journal* (eingereicht)
- Dragan, G.C., Breuer, D., Blaskowitz, M., Karg, E., Schnelle-Kreis, J., Nordsieck, H., Arteaga-Salas, J.M., Zimmermann, R.: "An Evaluation of the GGP Filter/Adsorber Aerosol Samplers under Semi-Volatile Organic Compound Aerosols: Particle Evaporation and Possible Implications on Workplace Risk Assessment", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* (eingereicht)
- Dragan, G.C., Karg, E., Schnelle-Kreis, J., Möhlmann, C., Zimmermann, R.: "Comparison of three optical particle counters to an aerodynamic particle sizer for oil mist, PSL and ambient aerosols", *Journal of Aerosol Science* (in Vorbereitung)

Eine Verwertung von Ergebnissen in Form von Patenten ist nicht vorgesehen, da keine patentfähigen technischen Verfahren oder Produkte vorliegen.

## 8 Literatur

- Adler, D.P., Hii, W.W.S., Michalek, D.J., Sutherland, J.W.: "Examining the role of cutting fluids in machining and efforts to address associated environmental/health concerns", *Machining Science and Technology*, 10(1), pp. 23-58 (2006).
- Ambrose, D., Walton, J.: "Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols", *Pure and Applied Chemistry*, 61(No. 8), pp. 1395-1403 (1989).
- Atmadi, A., Stephenson, D.A., Liang, S.Y.: "Cutting Fluid Aerosol from Splash in Turning: Analysis for Environmentally Conscious Machining", *Int J Adv Manuf Technol*, 17, pp. 238-243 (2001).
- BAuA: "Ausschuss für Gefahrstoffe: Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900)", (BAuA), B.f.A.u.A. ed., Ausschuss für Gefahrstoffefile:///C:/Users/Erwin/Downloads/TRGS-900(1).pdf, pp. 1-55 (2006).
- BBC: "Historic smog death toll rises (the London smog episode 1952)", <http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/2545747.stm>, (2002).
- BBC, N.: "Workers struck by lung diseases", BBC News (UK Edition) 1 October 2004. Available from URL [http://news.bbc.co.uk/1/hi/england/west\\_midlands/3707234.stm](http://news.bbc.co.uk/1/hi/england/west_midlands/3707234.stm) (2004).
- Breuer, D.: "Measurement of vapour-aerosol mixtures", *Journal of Environmental Monitoring*(1), pp. 299-305 (1999).
- Breuer, D., Gabriel, S., Heckmann, P., Blaskowitz, M.: "Bestimmung des Gehalts von nichtwassermischbaren Kühl-schmierstoffen und komplexen Kohlenwasserstoffgemischen in Luftproben mittels FTIR Spektroskopie", DGUV-IFA, St. Augustin, Rep. Nr. IR 001, p. 36 (2012).
- Breuer, D., Hahn, J.-U., Hober, D., Emmel, C., Musanke, U., Ruhl, R., Spickenheuer, A., Raulf-Heimsoth, M., Bramer, R., Seidel, A., Schilling, B., Heinze, E., Kendzia, B., Marczynski, B., Welge, P., Angerer, J., Bruning, T., Pesch, B.: "Air sampling and determination of vapours and aerosols of bitumen and polycyclic aromatic

- hydrocarbons in the Human Bitumen Study*", Archives of toxicology, 85 Suppl 1, pp. S11-20 (2011).
- Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Moshhammer, H., Neuberger, M., Hitzemberger, R.: *"Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions"*, Journal of Aerosol Science, 41(10), pp. 953-962 (2010).
- Calvert, G.M., Ward, E., Schnorr, T.M., Fine, L.J.: *"Cancer risks among workers exposed to metalworking fluids: A systematic review"*, American Journal of Industrial Medicine, 33(3), pp. 282-292 (1998).
- Cohen, H., White, E.M.: *"Metalworking Fluid Mist Occupational Exposure Limits: A Discussion of Alternative Methods"*, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 3(9), pp. 501-507 (2006).
- Davies, C.N.: *"Evaporation of airborne droplets"*, in: Fundamentals of Aerosol Science, Shaw, D.T. ed., John Wiley & Sons, Place Published, pp. 135-164 (1978).
- Davies, J.F., Haddrell, A.E., Reid, J.P.: *"Time-Resolved Measurements of the Evaporation of Volatile Components from Single Aerosol Droplets"*, Aerosol Science and Technology, 46(6), pp. 666-677 (2011).
- Davies, J.F., Haddrell, A.E., Reid, J.P.: *"Time-Resolved Measurements of the Evaporation of Volatile Components from Single Aerosol Droplets"*, Aerosol Science and Technology, 46(6), pp. 666-677 (2012).
- DFG: *"MAK- und BAT-Werte-Liste"*, (DFG), M.-K.d.D.F. ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG Weinheim (2013).
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E.: *"An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities"*, New England Journal of Medicine, 329(24), pp. 1753-1759 (1993).
- Ferron, G.A.: *"The size of soluble aerosol particles as a function of the humidity of the air. application to the human respiratory tract"*, Journal of Aerosol Science, 8(A), pp. 251 - 267 (1977).
- Ferron, G.A., Karg, E., Peter, J.E.: *"Estimation of deposition of polydisperse hygroscopic aerosols in the human respiratory tract"*, Journal of Aerosol Science, 24(5), pp. 655-670 (1993).
- Ferron, G.A., Kreyling, W.G., Haider, B.: *"Inhalation of salt aerosol particles. II. growth and deposition in the human respiratory tract"*, Journal of Aerosol Science, 19(5), pp. 611-631 (1988).
- Fischer, P., Hansen, K., Breuer, D.: *"Measurement of biocides in metalworking fluids and in workplace air using capillary electrophoresis"*, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 18(4), pp. 226-231 (2003).
- Forbes, P.B.C., Karg, E.W., Zimmermann, R., Rohwer, E.R.: *"The use of multi-channel silicone rubber traps as denuders for polycyclic aromatic hydrocarbons"*, Analytica Chimica Acta, 730, pp. 71-79 (2012).
- Fuchs, N.A.: *"Evaporation and droplet growth in gaseous media"*, Pergamon Press Oxford (1957).
- Fuchs, N.A.: *"The mechanics of aerosols"*, republished by Pergamon Press in 1989 Oxford (1964).
- Fuller, E.N., Ensley, K., Giddings, J.C.: *"Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections"*, The Journal of Physical Chemistry, 73(11), pp. 3679-3685 (1969).
- Furuuchi, M., Fissan, H., Horodecki, J.: *"Evaporation behavior of volatile particles on fibrous filter flushed with particle-free dry air"*, Powder Technology, 118, pp. 171-179 (2001).



- Galea, K.S., Searl, A., Sanchez-Jimenez, A., Woldbaek, T., Halgard, K., Thorud, S., Steinsvag, K., Kruger, K., Maccalman, L., Cherrie, J.W., Van Tongeren, M.: "Oil Mist and Vapour Concentrations from Drilling Fluids: Inter- and Intra-laboratory Comparison of Chemical Analyses", *Annals of Occupational Hygiene*, 56(1), pp. 61-69 (2012).
- Galea, K.S., Searl, A., Sánchez-Jiménez, A., Woldbæk, T., Halgard, K., Thorud, S., Steinsvåg, K., Krüger, K., MacCalman, L., Cherrie, J.W., van Tongeren, M.: "Oil mist and vapour concentrations from drilling fluids: inter- and intra-laboratory comparison of chemical analyses", *The Annals of Occupational Hygiene*, 56(1), pp. 1-9 (2011).
- Gauthier, S.L.: "Metalworking Fluids: Oil Mist and Beyond", *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 18, pp. 818-824 (2003).
- Gorner, P., Simon, X., Bemer, D., Liden, G.: "Workplace aerosol mass concentration measurement using optical particle counters", *Journal of Environmental Monitoring*, 14(2), pp. 420-428 (2012).
- Gunderson, E.C., Anderson, C.C.: "Collection device for separating airborne vapor and particulates", *American Industrial Hygiene Association Journal*, 48(7), pp. 634-638 (1987).
- Heitbrink, W.A., Yacher, J.M., Deye, G.J., Spencer, A.B.: "Mist Control at a Machining Center, Part 1: Mist Characterization", *AIHAJ - American Industrial Hygiene Association*, 61(2), pp. 275-281 (2000).
- Heyder, J.: "Ablagerung von Aerosolteilchen im Atemtrakt des Menschen", in: *neue wege in der inhalationstherapie obstruktiver atemwegserkrankungen*, Sill, S.Nolte, D. eds., Dustri Verlag, Place Published, pp. 46-60 (1990).
- Heyder, J., Svartengren, M.U.: "Basic Principles of Particle Behavior in the Human Respiratory Tract", Marcel Dekker Inc. New York (2001).
- Hinds, W.C.: "Aerosol Technology", John Wiley & Sons New York (1982). 2<sup>nd</sup> edition (1999).
- Howe, A., Musgrove, D., Breuer, D., Gusbeth, K., Moritz, A., Demange, M., Oury, V., Rousset, D., Dorotte, M.: "Evaluation of Sampling Methods for Measuring Exposure to Volatile Inorganic Acids in Workplace Air. Part 1: Sampling Hydrochloric Acid (HCl) and Nitric Acid (HNO<sub>3</sub>) from a Test Gas Atmosphere", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 8(8), pp. 492-502 (2011).
- Huynh, C., Herrera, H.: "Occupational Exposure to Mineral Oil Metalworking Fluid (MWFs) Mist: Development of New Methodologies for Mist Sampling and Analysis. Results from an Inter-laboratory Comparison", *Journal of Physics, Conference Series* 151 (2009) 012040, pp. 2-17 (2008).
- Ichitsubo, H., Otani, Y.: "Development of Variable Flow Rate Isokinetic Sampling System for 0.5–15-µm Aerodynamic Diameter Particles", *Aerosol Science and Technology*, 46(12), pp. 1286-1294 (2012).
- ICRP: "Human respiratory tract model for radiological protection. A report of a Task Group of the International Commission on Radiological Protection", in: *Annals of the ICRP*, Smith, H. ed., Elsevier Science Ltd, Place Published. Vol. Publication 66, pp. 1-482 (1994).
- IFA: "IFA-Standard-Arbeitsanweisung: Bestimmung des Gehalts von nicht-wassermischbaren KSS und komplexen KW Gemischen in Luftproben mittels FTIR-Spektroskopie", Institut für Arbeitssicherheit der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, St. Augustin, pp. 1-42 (2012).
- Kenny, L.C., R., A., C., C., Fabriès, J.F., Gonzalez-Fernandez, E., Kromhout, H., Lidén, G., Mark, D., Riediger, G., Prodi, V.: "A Collaborative European Study of Personal Inhalable Aerosol Sampler Performance", *Annals of Occupational Hygiene*, 41(2), pp. 135-153 (1997).

- Kremer, F.: *"Physikalisches Praktikum"*, Kremer, F. ed., Vieweg+Teubner Wiesbaden, pp. 1-24 (2013).
- Langmuir, I.: *"The constitution and fundamental properties of solids and liquids"*, J. Am. Chem. Soc., 38, p. 2221 (1916).
- Leith, D., Leith, F.A., Boundy, M.G.: *"Laboratory Measurements of Oil Mist Concentrations Using Filters and an Electrostatic Precipitator"*, American Industrial Hygiene Association Journal, 57(12), pp. 1137-1141 (1996).
- Lillienberg, L., Andersson, E.M., Jarvholm, B., Toren, K.: *"Respiratory Symptoms and Exposure-Response Relations in Workers exposed to Metalworking Fluid Aerosols"*, Annals of Occupational Hygiene, 54(4), pp. 403-411 (2010).
- Liu, C., Shi, S.S., Weschler, C., Zhao, B., Zhang, Y.P.: *"Analysis of the Dynamic Interaction Between SVOCs and Airborne Particles"*, Aerosol Science and Technology, 47(2), pp. 125-136 (2013).
- Lohinger, H.: *"Grundlagen der Statistik - Materialien zur Statistik, Datenanalyse und Chemometrie"*, [http://www.statistics4u.info/fundstat\\_germ/](http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/), (2012).
- Marrero, T.R., Luecke, R.H.: *"Molecular gaseous diffusion coefficients of long chain alkanes, alcohols, esters and acids"*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 42(8), pp. 2365-2368 (1996).
- Marrero, T.R., Mason, E.A.: *"Correlation and prediction of gaseous diffusion coefficients"*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 19(3), pp. 498-503 (1973).
- May, A.A., Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N.T., Gordon, T.D., Robinson, A.L.: *"Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust"*, Atmospheric Environment, 77(0), pp. 128-139 (2013).
- McAneny, J.J., Leith, D., Boundy, M.G.: *"Volatilization of Mineral Oil Mist Collected on Sampling Filters"*, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 10(9), pp. 783-787 (1995).
- Menichini, E.: *"Sampling and analytical methods for determining oil mist concentrations"*, The Annals of Occupational Hygiene, 30(3), pp. 335-348 (1986).
- Nagel, D., Schaber, K.: *"Charakterisierung und Abscheidung von Ölnebeln"*, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Rep. Nr. BWI 22010, pp. 1-10 (2005).
- Nagel, D., Stockmann, R., Schaber, K.: *"Berechnung der Verdunstungseinflüsse auf die Aerosolmesstechnik bei der Bewertung von Kühlschmierstoffabscheidern"*, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 67 (7-8), pp. 297-303 (2007).
- Palas: *"Das Welas® digital 2000/3000 Streulichtspektrometersystem - Produktinformation"*, [http://palas.de/file/j0582/application/octet-stream/Produktdatenblatt+welas+digital+2000\\_3000+V0020811](http://palas.de/file/j0582/application/octet-stream/Produktdatenblatt+welas+digital+2000_3000+V0020811), (2012).
- Park, D., Stewart, P.A., Coble, J.B.: *"Determinants of Exposure to Metalworking Fluid Aerosols: A Literature Review and Analysis of Reported Measurements"*, Annals of Occupational Hygiene, 53(3), pp. 271-288 (2009).
- Piacitelli, G.M., Sieber, W.K., O'Brien, D.M., Hughes, R.T., Glaser, R.A., Catalano, J.D.: *"Metalworking fluid exposures in small machine shops: An overview"*, American Industrial Hygiene Association Journal, 62(3), pp. 356-370 (2001).
- Pitz, M., Cyrus, J., Karg, E., Wiedensohler, A., Wichmann, H.-E., Heinrich, J.: *"Variability of Apparent Particle Density of an Urban Aerosol"*, Environmental Science and Technology, 37, pp. 4336-4342 (2003).
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P.: *"Properties of Gases and Liquids (5th Edition)"*, McGraw-Hill Columbus, USA (2001).
- Pope, C.A., 3rd: *"Respiratory disease associated with community air pollution and a steel mill, Utah Valley"*, American Journal of Public Health, 79(5), pp. 623-628 (1989).



- Pope, C.A., 3rd: *"Particulate pollution and health: a review of the Utah valley experience"*, Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 6(1), pp. 23-34 (1996).
- Raynor, P.: *"Mist Generation from Metalworking Fluids"*, The Annals of Occupational Hygiene, 49(4), pp. 283–293 (2005).
- Raynor, P., Leith, D.: *"Evaporation of Accumulated Multicomponent Liquids from Fibrous Filters"*, The Annals of Occupational Hygiene, Vol. 43(3), p. 181-192 (1999).
- Raynor, P.C., Cooper, S., Leith, D.: *"Evaporation of polydisperse multicomponent oil droplets"*, American Industrial Hygiene Association Journal, 57(12), pp. 1128-1136 (1996).
- Robins, T., Seixas, N., Franzblau, A., Abrams, L., Minick, S., Burge, H., Schork, M.A.: *"Acute respiratory effects on workers exposed to metalworking fluid aerosols in an automotive transmission plant"*, American Journal of Industrial Medicine, 31(5), pp. 510-524 (1997).
- Simpson, A., Groves, J.A., Unwin, J., Piney, M.: *"Mineral Oil Metal Working Fluids (MWFs) development of Practical Criteria for Mist Sampling"*, Ann. Occup. Hyg., 44(3), pp. 165-172 (2000).
- Simpson, A., Wright, M.: *"Diffusive sampling of C7–C16 hydrocarbons in workplace air: Uptake rates, wall effects and use in oil mist measurements"*, The Annals of Occupational Hygiene, 52(4), pp. 249-257 (2008).
- Simpson, A., Wright, M.: *"Diffusive Sampling of C7–C16 Hydrocarbons in Workplace Air: Uptake Rates, Wall Effects and Use in Oil Mist Measurements"*, The Annals of Occupational Hygiene, 52(4), pp. 249-257 (2008).
- Simpson, A.T.: *"Comparison of Methods for the Measurement of Mist and Vapor from Light Mineral Oil–Based Metalworking Fluids"*, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 18(11), pp. 865-876 (2003).
- Sokolovic, D.S., Hoflinger, W., Sokolovic, R.M.S., Sokolovic, S.M., Sakulski, D.: *"Experimental study of mist generated from metalworking fluids emulsions"*, Journal of Aerosol Science, 61, pp. 70-80 (2013).
- Stear, M.: *"Metalworking fluids - clearing away the mist?"*, The Annals of Occupational Hygiene, 49(4), pp. 279-281 (2005).
- Steinsvag, K., Bratveit, M., Moen, B.E.: *"Exposure to oil mist and oil vapour during offshore drilling in Norway, 1979-2004"*, Annals of Occupational Hygiene, 50(2), pp. 109-122 (2006).
- Sutter, B., Bermer, D., Appert-Collin, J.-C., Thomas, D., Midoux, N.: *"Evaporation of Liquid Semi-Volatile Aerosols Collected on Fibrous Filters"*, Aerosol Science and Technology, 44(5), pp. 395 - 404 (2010).
- Svendsen, K., Bjørseth, O., Børresen, E.: *"Sampling Petroleum Oil Mist and Vapor; Comparison of Methods"*, American Industrial Hygiene Association Journal, 57(6), pp. 537-541 (1996).
- Thorpe, A., Walsh, P.T.: *"Direct-Reading Inhalable Dust Monitoring—An Assessment of Current Measurement Methods"*, Annals of Occupational Hygiene (2013).
- Tittarelli, A., Borgini, A., Bertoldi, M., De Saeger, E., Ruprecht, A., Stefanoni, R., Tagliabue, G., Contiero, R., Crosignani, P.: *"Estimation of particle mass concentration in ambient air using a particle counter"*, Atmospheric Environment, 42(36), pp. 8543-8548 (2008).
- Tranchida, P.Q., Purcaro, G., Dugo, P., Mondello, L.: *"Modulators for comprehensive two-dimensional gas chromatography"*, Trends in Analytical Chemistry, 30(9), pp. 1437-1461 (2011).
- US-EPA: *"PM Standards Revision - 2006"*, <http://epa.gov/pm/naaqsrev2006.html>, (2006).

- Vass, A., Herberg, H.: "*Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern*", [http://w3-o.hm.edu/home/fb/fb06/professoren/herberg/texte/mikronanotechnik/vass/kap4\\_5.pdf](http://w3-o.hm.edu/home/fb/fb06/professoren/herberg/texte/mikronanotechnik/vass/kap4_5.pdf), (2012).
- Verma, D.K., Shaw, D.S., Shaw, M.L., Julian, J.A., McCollin, S.A., des Tombe, K.: "*An evaluation of analytical methods, air sampling techniques, and airborne occupational exposure of metalworking fluids*", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3(2), pp. 53-66 (2006).
- Volckens, J., Boundy, M., Leith, D.: "*Mist concentration measurements. II: Laboratory and field evaluations*", *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 15(4), pp. 370-379 (2000).
- Volckens, J., Boundy, M., Leith, D., Hands, D.: "*Oil mist concentration: a comparison of sampling methods*", *American Industrial Hygiene Association Journal*, 60(5), pp. 684-689 (1999).
- Volckens, J., Leith, D.: "*Effects of sampling bias on gas-particle partitioning of semi-volatile compounds*", *Atmospheric Environment*, 37(24), pp. 3385-3393 (2003).
- Volckens, J., Peters, T.M.: "*Counting and particle transmission efficiency of the aerodynamic particle sizer*", *Journal of Aerosol Science*, 36(12), pp. 1400-1408 (2005).
- Wang, H., Reponen, T., Lee, S.-A., White, E., Grinshpun, S.A.: "*Size distribution of airborne mist and endotoxin-containing particles in metalworking fluid environments*", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(3), pp. 157-165 (2007).
- Weiß, M.: "*Funktion Welas Digital-5*", personal communication (2012).
- Westenberger S., Heibel T., Gebhart J., Roth C.: "*Continuous monitoring of droplet production of a vibrating orifice generator by laser light extinction*", *Journal of Aerosol Science*, 21(1), pp. S547-S550 (1990).
- Wilsey, P.W., Vincent, J.H., Bishop, M.J., Brosseau, L.M., Greaves, I.A.: "*Exposures to Inhalable and "Total" Oil Mist Aerosol by Metal Machining Shop Workers*", *American Industrial Hygiene Association Journal*, 57(12), pp. 1149-1153 (1996).
- Yli-Ojanperä, J., Sakurai, H., Iida, K., Mäkelä, J.M., Ehara, K., Keskinen, J.: "*Comparison of Three Particle Number Concentration Calibration Standards Through Calibration of a Single CPC in a Wide Particle Size Range*", *Aerosol Science and Technology*, 46(11), pp. 1163-1173 (2012).
- Zebel, G.: "*On the growth rate of aerosol particles of water soluble substances depending on the relative humidity*", *Zeitschrift für Naturforschung*, 5, pp. 263 - 288 (1956).

## 9 Anhang

### 9.1 Abkürzungen und Begriffe

#### 9.1.1 Verwendete Abkürzungen

- **KKG** Komplexe, kohlenwasserstoffhaltige Gemische (KKG)
- **MS** Massenspektrometrie (Aerosol-MS, Single Photon Ionisation SPI-MS)
- **SV** semi-volatile Substanzen, v.a. Kohlenwasserstoffe, mit Siedetemperaturen zwischen 240 und 400 °C
- **PM** Massenkonzentration der Partikelphase (*particle mass*)
- **TM** Gesamt-Massenkonzentration (*total mass*), Summe aus Partikel- und Dampfmassenkonzentration
- **VM** Massenkonzentration der Dampfphase (*volatile mass*)

#### 9.1.2 Begriffsklärungen

- **On-line** und **off-line** Probenahmemethoden werden bei der Aerosol-Analyse bedarfsgemäß eingesetzt. Bei *on-line* Methoden werden die Partikel im luftgetragenen Zustand, d. h. einzeln, individuell und innerhalb so kurzer Zeit analysiert, dass eine Änderung des Zustandes nicht möglich ist. Ein Beispiel dafür ist die Größenanalyse einzelner Partikel mit dem Weißlicht-Spektrometer oder die Thermo-Analyse von Einzelnen Partikeln mit dem Aerosol-Partikel-Massenspektrometer (AMS). Bei *off-line* Methoden werden die Partikel oder Gasmoleküle zunächst auf einem geeigneten Substrat gesammelt und später im Labor analysiert. Dies hat den Vorteil der einfacheren Probenahme-Technik, birgt aber den Nachteil dass – besonders bei Substanzmischungen realer Aerosole – Reaktionen zwischen den deponierten Partikeln untereinander oder zwischen dem Deposit und der vorbeiströmenden Gasphase stattfinden können (*Blow-on, Blow-off*).
- **Aerosole** sind feste oder flüssige Partikel in einem Trägergas, das auch dampfförmige Komponenten enthalten kann, so dass von einer partikulären und einer Dampfphase der Komponenten gesprochen werden kann. Die Partikel sind Schwebstoffe, die sich nach TRGS 900 einteilen lassen in Staub (disperse Verteilung fester Stoffe in Luft, entstanden durch mechanische Prozesse oder durch Aufwirbelungen), Rauch (disperse Verteilung fester Stoffe in Luft, entstanden durch thermische und/oder chemische Prozesse) oder Nebel (disperse Verteilung flüssiger Stoffe in Luft, entstanden durch Kondensation oder durch Dispersion). Dampf bezeichnet die in der Gasphase befindlichen kondensierbaren Stoffe. Von partikelassoziierten Stoffen spricht man in der Regel, wenn Substanzen an Oberflächen von festen Partikeln angelagert sind.
- **Monodisperse** und **polydisperse** Aerosole: Unter monodispersen Aerosolen versteht man Aerosole, die einzig Partikel mit einer einheitlichen Größe enthalten. In der Realität gibt es keine solchen Populationen; aus Kondensationsprozessen entstehen jedoch Partikelpopulationen mit sehr schmalen Verteilungen (einer geometrischen Standardabweichung kleiner als 1.3), die als „monodispers“ bezeichnet werden.

Polydisperse Aerosole sind Partikelpopulationen mit größeren Verteilungsbreiten oder solche mit mehreren Moden.

- Unter **Kohlenwasserstoffen** versteht man ausschließlich organische Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die wiederum in die 4 Gruppen n-Aliphaten, iso-Aliphaten, Cycloaliphaten, Naphthene und Aromaten unterteilt werden. So genannte Kohlenwasserstoffgemische enthalten nur diese Gruppen. In der Praxis sind jedoch die sog. komplexen, kohlenwasserstoffhaltigen Gemische (KKG), z. B. mit kohlenwasserstofffremden Additiven, weitaus stärker vertreten und werden vielfältig eingesetzt. Kohlenwasserstoffhaltige Stoffe wurden vier Gruppen definiert, die die wichtigsten Einsatzgebiete charakterisieren (Lösemittel, Kühlschmierstoffe, Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren sowie sonstige komplexe Kohlenwasserstoffgemische) [Rühl, 2008]. Beim Einsatz von KKG entstehen in der Regel Dämpfe und Partikel, die sich in der Atemluft ausbreiten können.
- **PAK:** Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen weltweit ubiquitär verbreitete organische Spurenverunreinigungen dar. Als natürliche Inhaltsstoffe fossilen Ursprungs sind sie z.B. in Rohölen, Braunkohle, Steinkohle und daraus gewonnenen Haupt- und Nebenprodukten wie Benzin, Diesel, Teer, oder Ruß zu finden. PAK entstehen bei jeder unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien. Bei Umgebungstemperaturen weisen sie Dampfdrucke im Bereich von ca.  $10^{-10}$  (Naphthalin) bis  $10^{-7}$  Pa (Coranen) auf. Mit zunehmender Anzahl anellierter Ringe bzw. mit zunehmender Molekülgröße werden PAK schwerer flüchtig und schwerer löslich in Wasser. Die aus der Verbrennung emittierten 2- 3- Ring PAK liegen bei Raumtemperatur fast vollständig gasförmig vor. Ab einer Größe von 5 und mehr Ringen sind die PAK weitgehend an Aerosolpartikel angelagert.
- **n-Alkane:** Als Alkane bezeichnet man die Stoffgruppe der gesättigten, azyklischen Kohlenwasserstoffe, die nur aus den beiden Elementen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) bestehen. Sie sind eine Untergruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Für sie gilt die allgemeine Summenformel  $C_nH_{2n+2}$  mit  $n = 1, 2, 3, \dots$
- **PM<sub>x</sub>:** „*particulate matter*“, Partikelgehalt der Luft an Partikeln mit einem bestimmten aerodynamischen Durchmesser (x) oder kleiner [US-EPA, 2006]. Einmal inhaliert, beeinflussen PM<sub>x</sub> Partikel Herz und Lunge und können zu ernsthaften Gesundheitsproblemen führen.

PM<sub>10</sub> – Partikel von 10 µm oder kleiner: derjenige Teil der Partikelpopulation, der inhaliert werden kann (*inhalable coarse particles*). Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von mehr als 10 µm werden i. A. in Nase und oberen Lungenwegen abgeschieden und gelten daher als „nicht-lungengängig“.

PM<sub>2.5</sub> – Partikel von 2.5 µm oder kleiner: derjenige Massen-Anteil der Partikelpopulation, der die tiefe Lunge erreicht (*fine particles*).

## 9.2 Stoffdaten

### 9.2.1 Parameter für die verwendeten Alkane

Tabelle 23 Physikalische Parameter der verwendeten Alkane;  $\sigma$  nach [Vass et al., 2012]

Name	Summenformel	CAS Nr.	Molekulargewicht	Dampfdruck	Dichte	Oberflächen- spannung <sup>c</sup> $\sigma$	Viscosität	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Zündtemperatur <sup>b</sup>	Flamm- punkt <sup>a</sup>
			$\text{g mol}^{-1}$	Pa	$\text{kg m}^{-3}$	$10^{-3} \text{ N m}^{-1}$	$10^{-2} \text{ P}$	°C	°C	°C	°C
n-Oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	111-65-9	114.23	1890	711			-57	126		
n-Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	111-84-2	128.26	617	724		0.711	-53	158		
<b>n-Dekane</b>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	124-18-5	142.28	211	734	23.8	0.92	-30	174	205	31
n-Undekane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	1120-21-4	156.31	75,2	743	24.6		-25,5	196	220	60
<b>n-Dodekane</b>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	112-40-3	170.34	27,9	751	25.3	1.35	-9,5	216	205	71
n-Tridekane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	629-50-5	184.36	10,8	758	26.0		5,5	235	204	102
<b>-Tetradekane</b>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	629-59-4	198.39	3,8	764	26.6	2.18	6	254	235	99
Pentadekane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	629-62-9	212.42	1,49	769	27.1		10	271		132
<b>-Hexadekane</b>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	544-76-3	226.44	0,603	773	27.5	3.34	18	287	201	135
Heptadekane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	629-78-7	240.47	0,247	777	27.9		22	302		148
<b>n-Octadekane</b>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	593-45-3	254.5	0,103	781	27.6		28	316		165
-Nonadekane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	629-92-5	268.53	0,043	784	27.6		32	329		168
<b>n-Eikosan</b>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	112-95-8	282.55	0,018	787	27.7		37	343		
DEHS	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	122-62-3	426,69	0,05	912			-48	240		

<sup>a</sup> Der Flammpunkt eines Stoffes ist die niedrigste Temperatur, bei der sich über einem Stoff ein zündfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden kann

<sup>b</sup> Die Zündtemperatur ist diejenige Temperatur, bei der sich der Stoff in Gegenwart von Luft selbst entzündet

<sup>c</sup> Oberflächenspannungen zur Berechnung des Dampfdrucks über der Tröpfchenoberfläche für Partikel unter 1  $\mu\text{m}$

9.2.2 Daten der verwendeten Dampfdruck-Kurven

Die hier verwendeten Dampfdruckkurven wurden mit Hilfe des *Thermodynamics and Properties LAB* [<http://www.thermo.com/kdb/>] berechnet.

9.2.2.1 Tabellen

Tabelle 24 Sättigungsdampfdruck der verwendeten n-Alkane für den Temperaturbereich zwischen 20 °C und 30 °C

	Octane	Nonane	Decane	Undecane	Dodecane	Tridecane	Tetradecane	Pentadecane	Hexadecane	Heptadecane	Octadecane	Nonadecane	Eicosane
T °C	Dampfdruck [Pa]												
20	1.41E+03	4.24E+02	1.29E+02	3.94E+01	1.22E+01	3.76E+00	1.19E+00	3.74E-01	1.18E-01	4.11E-02	1.42E-02	4.45E-03	1.23E-03
20.5	1.45E+03	4.38E+02	1.33E+02	4.10E+01	1.27E+01	3.94E+00	1.25E+00	3.94E-01	1.25E-01	4.36E-02	1.51E-02	4.75E-03	1.32E-03
21	1.49E+03	4.52E+02	1.38E+02	4.26E+01	1.33E+01	4.13E+00	1.32E+00	4.16E-01	1.32E-01	4.62E-02	1.61E-02	5.08E-03	1.42E-03
21.5	1.54E+03	4.67E+02	1.43E+02	4.43E+01	1.39E+01	4.32E+00	1.38E+00	4.38E-01	1.40E-01	4.91E-02	1.71E-02	5.42E-03	1.52E-03
22	1.58E+03	4.83E+02	1.49E+02	4.61E+01	1.45E+01	4.53E+00	1.45E+00	4.62E-01	1.48E-01	5.20E-02	1.82E-02	5.79E-03	1.63E-03
22.5	1.63E+03	4.98E+02	1.54E+02	4.79E+01	1.51E+01	4.74E+00	1.53E+00	4.87E-01	1.56E-01	5.52E-02	1.93E-02	6.18E-03	1.74E-03
23	1.67E+03	5.15E+02	1.60E+02	4.98E+01	1.57E+01	4.96E+00	1.60E+00	5.13E-01	1.65E-01	5.85E-02	2.06E-02	6.59E-03	1.87E-03
23.5	1.72E+03	5.31E+02	1.65E+02	5.18E+01	1.64E+01	5.19E+00	1.68E+00	5.40E-01	1.75E-01	6.20E-02	2.19E-02	7.03E-03	2.00E-03
24	1.77E+03	5.48E+02	1.71E+02	5.38E+01	1.71E+01	5.43E+00	1.76E+00	5.69E-01	1.85E-01	6.57E-02	2.32E-02	7.50E-03	2.14E-03
24.5	1.82E+03	5.66E+02	1.77E+02	5.59E+01	1.78E+01	5.68E+00	1.85E+00	5.99E-01	1.95E-01	6.96E-02	2.47E-02	8.00E-03	2.29E-03
25	1.88E+03	5.84E+02	1.84E+02	5.81E+01	1.86E+01	5.94E+00	1.94E+00	6.30E-01	2.06E-01	7.38E-02	2.62E-02	8.53E-03	2.45E-03
25.5	1.93E+03	6.03E+02	1.90E+02	6.03E+01	1.94E+01	6.21E+00	2.04E+00	6.63E-01	2.17E-01	7.81E-02	2.79E-02	9.09E-03	2.62E-03
26	1.98E+03	6.22E+02	1.97E+02	6.26E+01	2.02E+01	6.49E+00	2.14E+00	6.98E-01	2.29E-01	8.27E-02	2.96E-02	9.68E-03	2.80E-03
26.5	2.04E+03	6.41E+02	2.04E+02	6.50E+01	2.10E+01	6.78E+00	2.24E+00	7.34E-01	2.42E-01	8.75E-02	3.14E-02	1.03E-02	3.00E-03
27	2.10E+03	6.62E+02	2.11E+02	6.75E+01	2.19E+01	7.09E+00	2.35E+00	7.72E-01	2.55E-01	9.26E-02	3.33E-02	1.10E-02	3.20E-03
27.5	2.16E+03	6.82E+02	2.18E+02	7.01E+01	2.28E+01	7.41E+00	2.46E+00	8.12E-01	2.69E-01	9.80E-02	3.54E-02	1.17E-02	3.42E-03
28	2.22E+03	7.04E+02	2.25E+02	7.28E+01	2.37E+01	7.74E+00	2.58E+00	8.53E-01	2.84E-01	1.04E-01	3.75E-02	1.24E-02	3.65E-03
28.5	2.28E+03	7.26E+02	2.33E+02	7.55E+01	2.47E+01	8.08E+00	2.70E+00	8.97E-01	3.00E-01	1.10E-01	3.98E-02	1.32E-02	3.90E-03
29	2.34E+03	7.48E+02	2.41E+02	7.83E+01	2.57E+01	8.44E+00	2.83E+00	9.42E-01	3.16E-01	1.16E-01	4.22E-02	1.41E-02	4.17E-03
29.5	2.41E+03	7.71E+02	2.49E+02	8.13E+01	2.68E+01	8.81E+00	2.97E+00	9.90E-01	3.33E-01	1.23E-01	4.47E-02	1.50E-02	4.45E-03
30	2.47E+03	7.95E+02	2.58E+02	8.43E+01	2.78E+01	9.20E+00	3.10E+00	1.04E+00	3.51E-01	1.29E-01	4.74E-02	1.59E-02	4.75E-03

Tabelle 25 Sättigungskonzentration der verwendeten n-Alkane für den Temperaturbereich zwischen 20 °C und 30 °C

	Octane	Nonane	Decane	Undecane	Dodecane	Tridecane	Tetradecane	Pentadecane	Hexadecane	Heptadecane	Octadecane	Nonadecane	Eicosane
T [°C]	Conc. [mg/m³]												
20	6.60E+04	2.23E+04	7.51E+03	2.53E+03	8.52E+02	2.85E+02	9.70E+01	3.26E+01	1.10E+01	4.05E+00	1.48E+00	4.90E-01	1.43E-01
20.5	6.78E+04	2.30E+04	7.78E+03	2.62E+03	8.87E+02	2.98E+02	1.02E+02	3.43E+01	1.16E+01	4.29E+00	1.57E+00	5.23E-01	1.53E-01
21	6.97E+04	2.37E+04	8.05E+03	2.72E+03	9.25E+02	3.11E+02	1.07E+02	3.61E+01	1.22E+01	4.55E+00	1.67E+00	5.57E-01	1.64E-01
21.5	7.16E+04	2.45E+04	8.33E+03	2.83E+03	9.63E+02	3.25E+02	1.12E+02	3.80E+01	1.29E+01	4.82E+00	1.77E+00	5.94E-01	1.75E-01
22	7.36E+04	2.52E+04	8.62E+03	2.94E+03	1.00E+03	3.40E+02	1.17E+02	4.00E+01	1.36E+01	5.10E+00	1.89E+00	6.33E-01	1.87E-01
22.5	7.56E+04	2.60E+04	8.91E+03	3.05E+03	1.04E+03	3.55E+02	1.23E+02	4.20E+01	1.44E+01	5.40E+00	2.00E+00	6.75E-01	2.00E-01
23	7.77E+04	2.68E+04	9.22E+03	3.16E+03	1.09E+03	3.71E+02	1.29E+02	4.42E+01	1.52E+01	5.71E+00	2.13E+00	7.19E-01	2.14E-01
23.5	7.98E+04	2.76E+04	9.53E+03	3.28E+03	1.13E+03	3.88E+02	1.35E+02	4.65E+01	1.60E+01	6.05E+00	2.26E+00	7.66E-01	2.29E-01
24	8.20E+04	2.85E+04	9.86E+03	3.40E+03	1.18E+03	4.05E+02	1.42E+02	4.89E+01	1.69E+01	6.40E+00	2.39E+00	8.15E-01	2.45E-01
24.5	8.42E+04	2.93E+04	1.02E+04	3.53E+03	1.23E+03	4.23E+02	1.48E+02	5.14E+01	1.78E+01	6.77E+00	2.54E+00	8.68E-01	2.61E-01
25	8.65E+04	3.02E+04	1.05E+04	3.66E+03	1.28E+03	4.42E+02	1.55E+02	5.40E+01	1.88E+01	7.16E+00	2.69E+00	9.24E-01	2.79E-01
25.5	8.88E+04	3.11E+04	1.09E+04	3.80E+03	1.33E+03	4.61E+02	1.63E+02	5.67E+01	1.98E+01	7.56E+00	2.86E+00	9.83E-01	2.98E-01
26	9.11E+04	3.21E+04	1.12E+04	3.94E+03	1.38E+03	4.81E+02	1.70E+02	5.96E+01	2.09E+01	8.00E+00	3.03E+00	1.05E+00	3.18E-01
26.5	9.35E+04	3.30E+04	1.16E+04	4.08E+03	1.44E+03	5.02E+02	1.78E+02	6.26E+01	2.20E+01	8.45E+00	3.21E+00	1.11E+00	3.40E-01
27	9.60E+04	3.40E+04	1.20E+04	4.23E+03	1.49E+03	5.24E+02	1.87E+02	6.57E+01	2.32E+01	8.93E+00	3.40E+00	1.18E+00	3.63E-01
27.5	9.85E+04	3.50E+04	1.24E+04	4.38E+03	1.55E+03	5.46E+02	1.95E+02	6.90E+01	2.44E+01	9.43E+00	3.60E+00	1.26E+00	3.87E-01
28	1.01E+05	3.60E+04	1.28E+04	4.54E+03	1.61E+03	5.70E+02	2.04E+02	7.24E+01	2.57E+01	9.96E+00	3.81E+00	1.33E+00	4.12E-01
28.5	1.04E+05	3.71E+04	1.32E+04	4.71E+03	1.68E+03	5.94E+02	2.14E+02	7.60E+01	2.71E+01	1.06E+01	4.04E+00	1.42E+00	4.40E-01
29	1.06E+05	3.82E+04	1.37E+04	4.87E+03	1.74E+03	6.19E+02	2.24E+02	7.97E+01	2.85E+01	1.11E+01	4.28E+00	1.51E+00	4.69E-01
29.5	1.09E+05	3.93E+04	1.41E+04	5.05E+03	1.81E+03	6.46E+02	2.34E+02	8.36E+01	3.00E+01	1.17E+01	4.53E+00	1.60E+00	4.99E-01
30	1.12E+05	4.04E+04	1.46E+04	5.23E+03	1.88E+03	6.73E+02	2.44E+02	8.77E+01	3.15E+01	1.24E+01	4.79E+00	1.70E+00	5.32E-01

Untersuchung der Messfehler bei der Probenahme von  
Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen

Tabelle 26 Sättigungsdampfdruck der verwendeten n-Alkane für den  
Temperaturbereich zwischen 10 °C und 250 °C

T [°C]	Octane	Nonane	Decane	Undecane	Dodecane	Tridecane	Tetradecane	Pentadecane	Hexadecane	Heptadecane	Octadecane	Nonadecane	Eicosane	DEHS
	Mol. Weight 114.23	Mol. Weight 128.26	Mol. Weight 142.28	Mol. Weight 156.31	Mol. Weight 170.34	Mol. Weight 184.36	Mol. Weight 198.39	Mol. Weight 212.42	Mol. Weight 226.44	Mol. Weight 240.47	Mol. Weight 254.5	Mol. Weight 268.53	Mol. Weight 282.55	Mol. Weight 426.69
	P [Pa]													
10	763	214	60.5	17.2	4.96	1.42	0.421	0.123	0.0361	0.0118	0.00381	0.00111	0.000284	
15	1 043	303	88.9	26.3	7.85	2.34	0.716	0.217	0.066	0.0223	0.00744	0.00226	0.000600	
20	1 408	424	129	39.4	12.2	3.76	1.19	0.374	0.118	0.0411	0.0142	0.00445	0.00123	
25	1 876	584	184	58.1	18.6	5.94	1.94	0.630	0.206	0.0738	0.0262	0.00853	0.00245	
30	2 472	795	258	84.3	27.8	9.20	3.10	1.04	0.351	0.129	0.0474	0.0159	0.00475	
35	3 222	1 068	357	121	41.1	14.0	4.87	1.68	0.59	0.222	0.0837	0.0290	0.00886	
40	4 156	1 419	489	170	59.7	21.0	7.51	2.67	0.96	0.373	0.145	0.0516	0.0165	
45	5 309	1 864	661	237	85.4	30.9	11.4	4.17	1.54	0.615	0.244	0.0898	0.0296	
50	6 720	2 425	884	325	121	44.8	17.0	6.39	2.42	0.993	0.405	0.153	0.0521	
55	8 431	3 122	1 169	441	168	64.2	24.9	9.64	3.75	1.58	0.658	0.256	0.0897	
60	10 491	3 983	1 529	592	231	90.7	36.1	14.3	5.72	2.46	1.05	0.419	0.151	0.03
65	12 951	5 037	1 981	786	315	126	51.5	21.0	8.58	3.77	1.65	0.674	0.250	
70	15 870	6 316	2 543	1 033	423	174	72.7	30.2	12.7	5.69	2.54	1.07	0.407	
75	19 309	7 857	3 235	1 344	563	237	101	43.1	18.5	8.46	3.86	1.66	0.649	
80	23 336	9 699	4 081	1 732	742	319	139	60.6	26.6	12.4	5.78	2.54	1.02	0.09
85	28 022	11 887	5 106	2 214	968	426	189	84.2	37.7	18.0	8.53	3.83	1.57	
90	33 444	14 469	6 341	2 805	1 252	562	255	116	52.9	25.7	12.4	5.69	2.40	
95	39 684	17 497	7 816	3 525	1 605	734	340	157	73.3	36.2	17.8	8.34	3.60	
100	46 830	21 027	9 569	4 397	2 039	951	448	212	101	50.5	25.3	12.1	5.32	0.2
105	54 971	25 119	11 636	5 444	2 571	1 221	586	282	136	69.6	35.5	17.3	7.77	
110	64 205	29 837	14 061	6 694	3 217	1 555	760	372	183	95.0	49.3	24.4	11.2	
115	74 632	35 250	16 889	8 176	3 996	1 965	976	486	243	128	67.6	34.0	15.9	
120	86 356	41 430	20 168	9 922	4 929	2 463	1 244	629	320	171	91.8	47.0	22.5	0.5
125	99 487	48 454	23 952	11 969	6 039	3 067	1 573	809	418	227	123	64.3	31.3	
130	114 139	56 402	28 296	14 353	7 352	3 791	1 974	1 031	542	298	164	87.0	43.1	
135	130 429	65 357	33 260	17 118	8 897	4 656	2 460	1 304	695	388	217	117	58.7	
140	148 479	75 409	38 907	20 306	10 704	5 682	3 045	1 637	886	501	284	155	79.3	1.3
145	168 414	86 649	45 304	23 965	12 806	6 893	3 744	2 042	1 120	641	368	204	106	
150	190 362	99 172	52 519	28 146	15 239	8 312	4 575	2 629	1 406	815	474	266	141	
155	214 457	113 077	60 627	32 902	18 041	9 968	5 557	3 112	1 753	1 029	605	345	185	
160	240 835	128 467	69 704	38 290	21 255	11 891	6 711	3 806	2 171	1 289	767	443	241	3
165	269 637	145 446	79 829	44 369	24 923	14 112	8 060	4 628	2 672	1 604	966	564	312	
170	301 005	164 124	91 086	51 201	29 092	16 666	9 629	5 594	3 269	1 984	1 208	714	400	
175	335 088	184 614	103 561	58 853	33 811	19 589	11 445	6 726	3 975	2 438	1 501	898	510	
180	372 035	207 030	117 342	67 393	39 134	22 921	13 537	8 044	4 807	2 978	1 853	1 121	645	8
185	412 003	231 492	132 523	76 892	45 113	26 703	15 936	9 572	5 782	3 618	2 273	1 392	810	
190	455 150	258 121	149 197	87 424	51 807	30 980	18 676	11 335	6 918	4 371	2 774	1 716	1 012	
195	501 640	287 043	167 464	99 066	59 276	35 798	21 793	13 361	8 237	5 252	3 365	2 104	1 255	
200	551 641	318 385	187 424	111 897	67 582	41 207	25 324	15 678	9 760	6 280	4 061	2 564	1 547	20
205	605 326	352 280	209 182	126 001	76 790	47 257	29 310	18 317	11 512	7 472	4 875	3 109	1 896	
210	662 874	388 863	232 843	141 462	86 968	54 002	33 793	21 312	13 518	8 849	5 823	3 749	2 311	
215	724 469	428 275	258 519	158 369	98 186	61 499	38 816	24 698	15 805	10 432	6 923	4 498	2 802	
220	790 304	470 657	286 321	176 810	110 517	69 807	44 428	28 512	18 404	12 244	8 192	5 370	3 379	50
225	860 579	516 158	316 367	196 881	124 036	78 987	50 677	32 794	21 345	14 311	9 652	6 381	4 055	
230	935 503	564 931	348 776	218 676	138 821	89 101	57 614	37 584	24 663	16 660	11 323	7 548	4 842	
235	1 015 294	617 134	383 671	242 294	154 951	100 217	65 292	42 926	28 391	19 319	13 228	8 890	5 755	
240	1 100 185	672 930	421 179	267 838	172 509	112 401	73 768	48 865	32 567	22 317	15 393	10 426	6 809	
245	1 190 421	732 490	461 430	295 410	191 581	125 724	83 098	55 449	37 230	25 689	17 844	12 177	8 022	
250	1 286 266	795 992	504 561	325 120	212 253	140 260	93 343	62 728	42 421	29 466	20 609	14 166	9 411	



Tabelle 27 Sättigungskonzentration der verwendeten n-Alkane für den Temperaturbereich zwischen 10 °C und 250 °C

T [°C]	Octane C [mg/m³]	Nonane C [mg/m³]	Decane C [mg/m³]	Undecane C [mg/m³]	Dodecane C [mg/m³]	Tridecane C [mg/m³]	Tetradecane C [mg/m³]	Pentadecane C [mg/m³]	Hexadecane C [mg/m³]	Heptadecane C [mg/m³]	Octadecane C [mg/m³]	Nonadecane C [mg/m³]	Eicosane C [mg/m³]	DEHS C [mg/m³]
10	37 029	11 657	3 655	1 143	359	112	35.4	11.1	3.47	1.20	0.412	0.127	0.0341	
15	49 737	16 238	5 282	1 714	558	180	59.3	19.2	6.25	2.24	0.791	0.253	0.0708	
20	65 965	22 302	7 514	2 526	852	285	97.0	32.6	11.0	4.05	1.48	0.490	0.143	
25	86 450	30 221	10 532	3 662	1 277	442	155	54.0	18.8	7.16	2.69	0.924	0.279	
30	112 029	40 437	14 556	5 227	1 882	673	244	87.7	31.5	12.4	4.79	1.70	0.532	
35	143 641	53 464	19 851	7 354	2 731	1 007	377	140	51.8	20.9	8.32	3.04	0.988	
40	182 333	69 893	26 734	10 205	3 903	1 494	572	218	83.3	34.5	14.1	5.32	1.79	
45	229 258	90 398	35 578	13 975	5 499	2 153	853	335	132	55.9	23.5	9.12	3.17	
50	285 681	115 740	46 816	18 903	7 645	3 077	1 253	505	204	88.9	38.3	15.3	5.48	
55	352 973	146 770	60 949	25 269	10 492	4 337	1 812	750	312	139	61.4	25.2	9.29	
60	432 614	184 434	78 549	33 404	14 225	6 034	2 585	1 098	468	213	96.5	40.6	15.4	4.62
65	526 187	229 772	100 261	43 692	19 064	8 289	3 637	1 583	691	322	149	64.4	25.2	
70	635 376	283 918	126 811	56 576	25 271	11 253	5 053	2 252	1 007	479	227	100	40.3	
75	761 961	348 104	159 005	72 562	33 151	15 103	6 935	3 162	1 446	703	340	154	63.4	
80	907 813	423 657	197 734	92 220	43 058	20 054	9 408	4 385	2 050	1 016	501	232	98.1	13.1
85	1 074 887	511 995	243 973	116 192	55 399	26 355	12 622	6 009	2 869	1 450	729	345	149	
90	1 265 218	614 627	298 783	145 193	70 637	34 298	16 758	8 144	3 968	2 043	1 047	506	224	
95	1 480 911	733 152	363 314	180 012	89 296	44 220	22 027	10 918	5 425	2 844	1 484	732	332	
100	1 724 138	869 247	438 797	221 516	111 963	56 507	28 677	14 487	7 337	3 912	2 078	1 045	484	27.5
105	1 997 125	1 024 672	526 550	270 649	139 292	71 599	36 994	19 036	9 818	5 324	2 876	1 474	698	
110	2 302 152	1 201 258	627 973	328 435	172 004	89 988	47 309	24 780	13 009	7 168	3 936	2 055	993	
115	2 641 539	1 400 903	744 543	395 976	210 892	112 227	59 998	31 970	17 072	9 555	5 331	2 833	1 396	
120	3 017 645	1 625 571	877 817	474 452	256 821	138 932	75 486	40 895	22 201	12 613	7 146	3 864	1 941	65.3
125	3 432 857	1 877 278	1 029 420	565 120	310 726	170 781	94 251	51 886	28 620	16 498	9 487	5 215	2 669	
130	3 889 586	2 158 095	1 201 047	669 313	373 619	208 515	116 827	65 318	36 587	21 390	12 478	6 970	3 631	
135	4 390 263	2 470 134	1 394 459	788 433	446 582	252 947	143 804	81 613	46 399	27 498	16 265	9 227	4 891	
140	4 937 332	2 815 549	1 611 472	923 957	530 768	304 955	175 834	101 245	58 393	35 064	21 023	12 106	6 525	161
145	5 533 247	3 196 524	1 853 959	1 077 425	627 404	365 485	213 628	124 738	72 950	44 368	26 950	15 746	8 624	
150	6 180 465	3 615 275	2 123 843	1 250 441	737 784	435 552	257 961	152 675	90 496	55 723	34 277	20 309	11 300	
155	6 881 451	4 074 040	2 423 088	1 444 669	863 269	516 241	309 672	185 694	111 509	69 487	43 269	25 987	14 679	
160	7 638 668	4 575 076	2 753 702	1 661 828	1 005 283	608 701	369 665	224 490	136 514	86 059	54 227	32 999	18 915	355
165	8 454 583	5 120 657	3 117 726	1 903 688	1 165 313	714 149	438 906	269 822	166 092	105 885	67 489	41 594	24 183	
170	9 331 662	5 713 067	3 517 231	2 172 067	1 344 903	833 866	518 428	322 505	200 879	129 460	83 438	52 059	30 687	
175	10 272 374	6 354 604	3 954 318	2 468 826	1 545 655	969 194	609 326	383 421	241 565	157 328	102 497	64 715	38 659	
180	11 279 194	7 047 570	4 431 107	2 795 863	1 769 217	1 121 535	712 758	453 508	288 901	190 086	125 139	79 924	48 365	906
185	12 354 606	7 794 277	4 949 742	3 155 114	2 017 289	1 292 350	829 942	533 769	343 696	228 385	151 882	98 091	60 106	
190	13 501 107	8 597 046	5 512 384	3 548 544	2 291 615	1 483 154	962 157	625 267	406 815	272 931	183 296	119 661	74 217	
195	14 721 215	9 458 203	6 121 206	3 978 148	2 593 976	1 695 512	1 110 738	729 123	479 186	324 486	220 004	145 130	91 078	
200	16 017 479	10 380 086	6 778 400	4 445 944	2 926 194	1 931 039	1 277 076	846 519	561 795	383 868	262 679	175 040	111 106	2 169
205	17 392 485	11 365 048	7 486 168	4 953 975	3 290 124	2 191 395	1 462 613	978 694	655 685	451 955	312 052	209 982	134 764	
210	18 848 872	12 415 458	8 246 327	5 504 303	3 687 651	2 478 284	1 668 843	1 126 939	761 960	529 679	368 908	250 598	162 562	
215	20 389 345	13 533 708	9 062 310	6 099 009	4 120 688	2 793 447	1 897 308	1 292 603	881 777	618 032	434 087	297 585	195 055	
220	22 016 695	14 722 222	9 935 164	6 740 192	4 591 173	3 138 663	2 149 591	1 477 083	1 016 353	718 061	508 486	351 690	232 850	5 203
225	23 733 818	15 983 461	10 867 558	7 429 968	5 101 071	3 515 745	2 427 322	1 681 827	1 166 954	830 869	593 059	413 717	278 603	
230	25 543 743	17 319 938	11 861 782	8 170 473	5 652 365	3 926 538	2 732 167	1 908 327	1 334 904	957 615	688 815	484 520	327 020	
235	27 449 661	18 734 224	12 920 157	8 963 859	6 247 061	4 372 916	3 065 829	2 158 123	1 521 572	1 099 511	796 817	565 012	384 862	
240	29 454 966	20 228 972	14 045 038	9 812 304	6 887 186	4 856 780	3 430 408	2 432 792	1 728 380	1 257 821	918 187	656 156	450 941	
245	31 563 302	21 806 926	15 238 824	10 718 005	7 574 785	5 380 059	3 826 595	2 733 956	1 956 794	1 433 861	1 054 097	758 971	526 123	
250	33 778 623	23 470 948	16 503 966	11 683 191	8 311 926	5 944 704	4 257 269	3 063 269	2 208 325	1 628 996	1 205 774	874 528	611 326	

### 9.2.2.2 Graphen

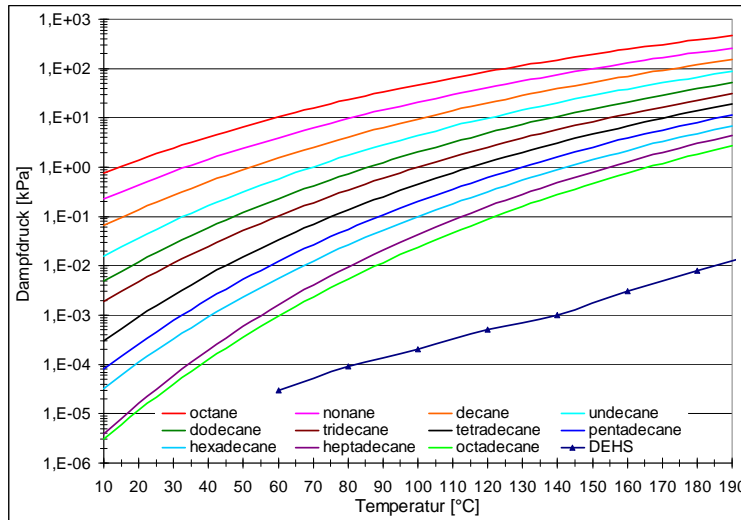


Abbildung 77 Dampfdruckkurven für die verwendeten Kohlenwasserstoffe zwischen 10 und 190 °C für die Bedingungen im Kondensations-Aerosolgenerator

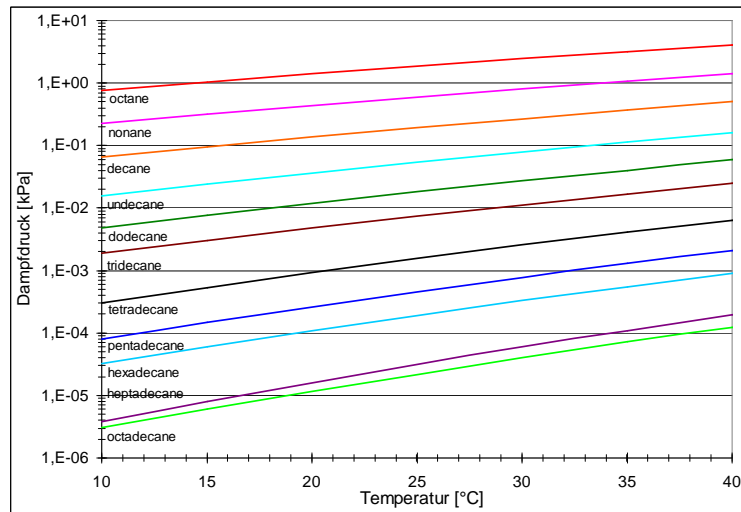


Abbildung 78 Dampfdruckkurven für die verwendeten Kohlenwasserstoffe zwischen 10 und 40 °C für die Bedingungen in den Klimakammern

## 9.2.3 Statistische Tabellen

Tabelle 28 Quantile für den t-Test nach Welch

Anzahl	P für zweiseitigen Vertrauensbereich							
	0.5	0.75	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99	0.998
Freiheitsgrade	P für einseitigen Vertrauensbereich							
df	0.75	0.875	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.999
1	1	2.414	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.309
2	0.816	1.604	1.886	2.92	4.303	6.965	9.925	22.327
3	0.765	1.423	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215
4	0.741	1.344	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.727	1.301	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893
6	0.718	1.273	1.44	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.711	1.254	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.706	1.24	1.397	1.86	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.703	1.23	1.383	1.833	2.262	2.821	3.25	4.297
10	0.7	1.221	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.697	1.214	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.695	1.209	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.93
13	0.694	1.204	1.35	1.771	2.16	2.65	3.012	3.852
14	0.692	1.2	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.691	1.197	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.69	1.194	1.337	1.746	2.12	2.583	2.921	3.686
17	0.689	1.191	1.333	1.74	2.11	2.567	2.898	3.646
18	0.688	1.189	1.33	1.734	2.101	2.552	2.878	3.61
19	0.688	1.187	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.687	1.185	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21	0.686	1.183	1.323	1.721	2.08	2.518	2.831	3.527
22	0.686	1.182	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23	0.685	1.18	1.319	1.714	2.069	2.5	2.807	3.485
24	0.685	1.179	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25	0.684	1.178	1.316	1.708	2.06	2.485	2.787	3.45
26	0.684	1.177	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27	0.684	1.176	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28	0.683	1.175	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29	0.683	1.174	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30	0.683	1.173	1.31	1.697	2.042	2.457	2.75	3.385
40	0.681	1.167	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
50	0.679	1.164	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261
60	0.679	1.162	1.296	1.671	2	2.39	2.66	3.232
70	0.678	1.16	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	3.211
80	0.678	1.159	1.292	1.664	1.99	2.374	2.639	3.195
90	0.677	1.158	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	3.183
100	0.677	1.157	1.29	1.66	1.984	2.364	2.626	3.174
200	0.676	1.154	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131
300	0.675	1.153	1.284	1.65	1.968	2.339	2.592	3.118
400	0.675	1.152	1.284	1.649	1.966	2.336	2.588	3.111
500	0.675	1.152	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	3.107
\infty	0.674	1.15	1.282	1.645	1.96	2.326	2.576	3.09

## 9.2.4 Zusatzinformationen zu den verwendeten Geräten

### 9.2.4.1 FID JUM-109A: verwendete Response- und Konversionsfaktoren

Das Signal des Flammen-Ionisationsdetektors ist im Prinzip proportional zu der Konzentration der im Brenngas vorhandenen Kohlenstoff-Atome. Die Geometrie der Messzelle, die Physik des Ionenstroms in der Wasserstoff-Flamme und die molekulare Struktur und Komposition des Gases spielen jedoch eine Rolle. Dem wird durch einen geometrischen Response-Faktor Rechnung getragen, der – je nach gemessenem Gas – unterschiedlich sein kann.

In Tabelle 29 sind die geometrischen Responsefaktoren  $f_{RCx}$  für die hier verwendeten Aliphaten zusammengestellt. Sie liegen in der Regel näher als 2 % bei 1.0 mit Ausnahme der sehr kleinen Moleküle C1 ... C3. Die Werte beruhen auf Messungen von Satoshi Ito, In Grafik sind sie als durch eine Potenzfunktion gefittet. Für unsere Messungen wurden die Daten aus diesem Fit verwendet.

Für die Berechnung der wahren Konzentration eines Gases aus den am Display angezeigten Werten wird die folgende Gleichung verwendet:

$$C_{Vx} = \frac{n_{Ref}}{f_{RCx} n_x} A_{Vx} \quad \text{Gl. 58}$$

Mit

- x Art des Gases, das gerade gemessen wird
- $C_{Vx}$  wahre Volumkonzentration des Gases x
- $n_{Ref}$  Zahl der C-Atome im Kalibrationsgas (z. B. 3 bei Propan, 1 bei Methan)
- $n_x$  Zahl der C-Atome im gemessenen Gas
- $A_{Vx}$  am Messgerät angezeigte Volumkonzentration

Zur Umrechnung und Integration der Daten wurde eine Spreadsheet-Software erstellt.

*Tabelle 29 Verwendete Konversions- und geometrischen Response-Faktoren. Die Faktoren wurden von der Herstellerfirma (JUM) zur Verfügung gestellt. Sie wurden von Satoshi Ito, Yokogawa Analytical Syt. Inc., Tokio, Japan für einen Agilent 6820 GC berechnet, von Fa. JUM gemessen oder mit der Potenzfunktion gefittet (Indikation in der rechten Spalte)*

For FID:	conversion factor	carbon number	geometric response factor	
Methan	1,12	1	1,12	Satoshi
	1	1	1	geschätzt
Acetylen	1,86	2	0,93	JUM-Tabelle
Ethan	2,1	2	1,05	Satoshi
Propan	3,078	3	1,026	Satoshi
Butan	4,06	4	1,015	Satoshi
Pentan	5,04	5	1,008	Satoshi

Hexan	6,0204	6	1,0034	Satoshi
Heptan	7,14	7	1,02	Satoshi
Oktan	7,98	8	0,9975	Satoshi
Nonan	8,9595	9	0,9955	Satoshi
Dekan	9,94	10	0,994	Satoshi
Undekan	10,9197	11	0,9927	Satoshi
Dodecan	11,8992	12	0,9916	Satoshi
Tridekan	12,8791	13	0,9907	Satoshi
Tetradekan	13,8586	14	0,9899	Satoshi
Pentadekan	14,8395	15	0,9893	Satoshi
Hexadekan	15,8288	16	0,9893	gefittet
Oktadekan	17,8074	18	0,9893	gefittet
Eikosan	19,786	20	0,9893	gefittet

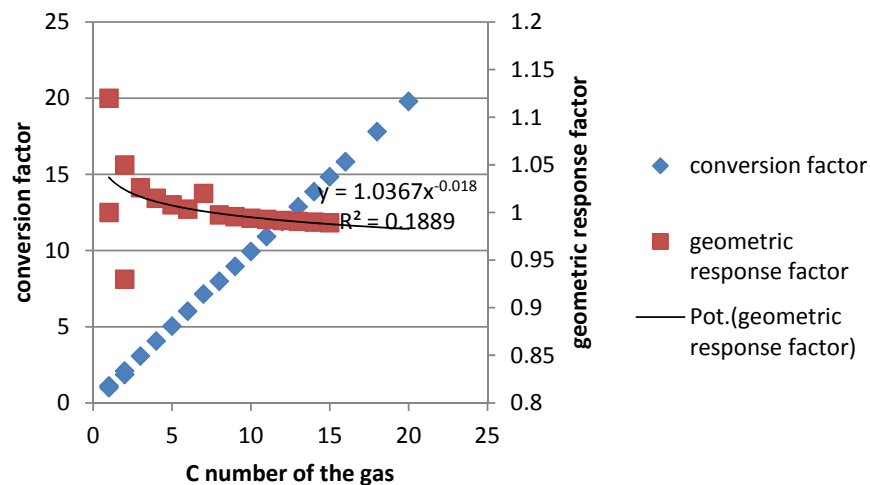


Abbildung 79 FID-Konversionsfaktoren (linke Ordinate) und geometrische Responsefaktoren (rechte Ordinate) des Flammen-Ionisationsdetektors wie in der Tabelle gelistet. Die Responsefaktoren wurden mit einem Fit zu höheren C-Nummern hin extrapoliert.

#### 9.2.4.2 Der Gaschromatograph

Als Gaschromatograph wurde ein GC 5890 der Fa. Agilent eingesetzt. Als Trennsäule dient eine unpolare Säule (Typs DB 5 ms) mit 20 m Länge und 0,25 mm Innendurchmesser. Die Trennleistung dieses Systems ist für die Trennung der n-Alkane  $C_{10} - C_{20}$  weit überdimensioniert, so dass es unter gaschromatographisch suboptimalen Bedingungen ( $N_2$  als Trägergas mit 60 cm/s Fließgeschwindigkeit) betrieben werden kann.

Die Probenaufnahme erfolgt direkt über einen Mikrowellen-Thermodesorber (Fa. Reaktorik, Satigny/Genf).

### 9.2.5 Umrechnung von Dampfdruck in Dampfkonzentration

$$pV = nRT$$

$$c = M \frac{n}{V} = M \frac{p}{RT}$$

$$c = M \frac{p[\text{torr}]}{8,314(275,15 + T[^\circ\text{C}])} f_{c1}$$

mit  $f_{c1} = 0,102$

$$c = M \frac{p[\text{Kg/cm}^2]}{8,314(275,15 + T[^\circ\text{C}])} f_{c2}$$

mit  $f_{c2} = 0,001336$

$$c = M \frac{p[\text{Pa}]}{8,314(275,15 + T[^\circ\text{C}])} f_{c3}$$

mit  $f_{c3} = 0,001336$