

Abschlussbericht

Projekttitlel:

Dynamisches Verhalten von semi-volatilen Mehrkomponenten-Gefahrstoff-Aerosolen bei der Probenahme am Arbeitsplatz (SevoMeGA)

Auftraggeber:

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

Projekt-Nr.:

FP371

Autoren:

**George Dragan
George Ferron
Erwin Karg
Vesta Kohlmeier
Ralf Zimmermann**

Laufzeit:

01.12.2014 – 31.05.2018

München, 29.08.2018

Auftragnehmer:

Helmholtz Zentrum München GmbH
Kooperationsgruppe „Comprehensive Molecular Analytics“ (CMA)
Prof. Dr. Ralf Zimmermann
Gmunderstraße 37
81379 München

Kontakt:

Tel.: 089-3187-4544

Fax: 089-3187-3371

E-Mail: ralf.zimmermann@helmholtz-muenchen.de

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung deutsch.....	5
Kurzfassung englisch	7
1. Problemstellung	9
2. Forschungsziel	11
3. Methodik	12
3.1 Dynamik von SVOC-Aerosolen (Dampf-Partikel-Gemische).....	12
3.1.1 Verdunstung von SVOC auf Filteroberflächen	12
3.2 Modellierung der Verdunstung von SVOC-Aerosol-Partikeln	13
3.2.1 Verdunstung von monodispersen SVOC-Aerosol-Partikeln	13
3.2.2 Temperaturänderung eines Tröpfchens durch Verdunstung.....	15
3.2.3 Slip-Korrektur	16
3.2.4 Kelvin-Korrektur	16
3.2.5 Barometrischer Druck	17
3.2.6 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Parameter	17
3.3 Probenahmetechniken zur getrennten Erfassung von Dampf- und Partikelphase	19
3.3.1 „Multi-Channel Silicone Rubber Traps“	20
3.3.2 Novacarb™-Denuder	28
3.3.3 Membran-Denuder	33
3.3.4 SADS (Semi-volatile Aerosol Dichotomous Sampler).....	37
3.3.5 VPS (Vapor-Particle Separator)	38
3.4 Alterung	39
3.4.1 Alterung in einem statischen Volumen	39
3.4.1 Alterung in einer rotierenden Aerosolkammer („Rotating Drum Storage“ (RDS))	40
3.4.2 Modellierung der Partikelbewegung	41
3.4.3 Messungen mit einem rotierenden Trommelspeicher „Rotating Drum Storage“ (RDS)	44
3.5 Aerosolgenerator für Stoffgemische	46
3.6 Adsorptionsverluste in verschiedenen Leitungen	47
3.7 Messungen mit einem Denuder-GGP (Gesamtstaub-Gas-Probenahme)-Mini-System.....	48
4. Ergebnisse des Gesamtvorhabens	53
4.1 Dynamik von SVOC-Aerosolen (Dampf-Partikel-Gemische).....	53
4.1.1 Verteilung der SVOC zwischen Filter und Adsorber	54
4.1.2 Verdunstung von SVOC auf Filteroberflächen	56
4.2 Modellierung der Verdunstung von SVOC-Aerosol-Partikeln	57

4.3 Probenahmetechniken zur getrennten Erfassung von Dampf- und Partikelphase	60
4.3.1 „Multi-Channel Silicone Rubber Traps“	60
4.3.2 Novacarb™-Denuder	70
4.3.3 Membran-Denuder	75
4.3.4 SADS (Semi-volatile Aerosol Dichotomous Sampler).....	82
4.3.5 VPS (Vapor-Particle Separator)	82
4.4 Messungen mit einem „Rotating Drum Storage“ (RDS).....	84
4.5 Aerosolgenerator für Stoffgemische	88
4.6 Adsorptionsverluste in verschiedenen Leitungen	90
4.7 Messkampagnen.....	91
4.7.1 Messungen mit einem Denuder-GGP-Mini-Sammler.....	91
5. Auflistung der für das Vorhaben relevanten Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilten Schutzrechte von nicht am Vorhaben beteiligten Forschungsstellen	98
6. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen.....	99
7. Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan	103
8. Literatur	105

Kurzfassung deutsch

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 jedoch im Hinblick auf die toxikologische Bewertung wichtig, da Dampf und Partikel unterschiedlich zu bewerten sind.

Hinzu kommt, dass die Dampf-Partikel-Verteilung von SVOC erheblich von den Probenahme-Bedingungen abhängt. Daher wurde hier die SVOC-Evaporation theoretisch und experimentell nachvollzogen und das Ausmaß möglicher Evaporationsverluste experimentell untersucht.

Methoden

Aerosole wurden aus sämtlichen semi-volatilen polaren und nicht-polaren Stoffen in unterschiedlichen Partikelgrößen generiert, mit partikelfreiem Stickstoff verdünnt und hinsichtlich deren Verdunstung analysiert. 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 zur Bestimmung der Gesamtkonzentration (TM) von Dampf- und Partikelphase eingesetzt. Die Partikelmassenkonzentration (PM) wurde aus der Anzahl-Größenverteilung eines optischen Weißlichtspektrometers berechnet. Die Dampfphase (VM) ergibt sich aus der Differenz $VM=TM-PM$. Die *on-line* Methode kann somit als Referenz zur Gas-Partikel-Fraktionierung eines SVOC-Aerosols betrachtet werden. Ein wichtiger Aspekt dieses Projektes war, die Möglichkeiten von Messungen der realen Gas-Partikel-Verteilung von SVOC-Aerosolen mittels *off-line* Sammlern zu untersuchen, die auch an Arbeitsplätzen eingesetzt werden können. Dabei wurden die Gas- sowie Partikelphasen eines Aerosols mittels dreier Trägermaterialien (Denuder-Filter-Adsorber) gesammelt.

Ergebnisse

Verschiedene Messungen zeigten, dass SVOC-Tröpfchen abhängig von der Flüchtigkeit der Substanz, dem Sättigungsdampfdruck, dem Partikeldurchmesser und der Umgebungstemperatur innerhalb kurzer Zeit vollständig verdunsten oder völlig unverändert bleiben können. Die Prototypen neuartiger personengetragener Aerosolsammler erwiesen sich durch eine hohe Sorptionseffizienz der Gasphase (>96 %) und einen geringen Partikelverlust (<5 %) für Arbeitsplatzmessungen als geeignet.

Der Aerosol-Sammler mit der höchsten Messeffizienz wurde zur Quantifizierung der Gas-Partikel-Verteilung von SVOC-Aerosolen im Bergbau eingesetzt. Die Feldmessungen in der Platinmine wiesen hohe Alkan-Anreicherungen in der Luft auf. Sowohl gas- als auch partikelförmige PAK waren in beträchtlichen Mengen ebenfalls Bestandteil der dortigen Umgebungsluft.

Fazit

Zum einen zeigen unsere Ergebnisse, dass eine genaue Vorhersage über die Partikelverdunstung gemacht werden kann. Zum anderen liefern neuartige Sammelmethode weitere Informationen bezüglich der gemessenen Gas-Partikel-Verteilung von Arbeitsplatz aerosolen. Diese Sammler können verlässliche Daten über die Zusammensetzung der Gas- und Partikelphasen liefern. Dies wiederum führt zu einer besseren Interpretation der Expositionsdaten und ermöglicht somit eine genauere Risikobewertung.

Kurzfassung englisch

Objective

Aerosols originating from Semi-Volatile Organic Compounds (SVOC) represent a big challenge to industrial hygienists due to toxicological and sampling issues. Hazardous semi-volatiles can be found in both particulate and vapor phases in the workplace, which makes the sampling especially problematic. Likewise, more attention has to be drawn 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 test new approaches / personal samplers towards measurements of SVOC aerosols in workplaces.

Methods

SVOC Aerosols of several polar and non-polar substances 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 for analyzing SVOC aerosols comprised the detection of the total mass (TM) using a Flame Ionization Detector (FID) coupled with a heated transfer line. The particle mass (PM) was calculated from the particle diameter measured via 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 *on-line* method provided the reference towards the partitioning of SVOC aerosols between vapor and particle phase. One important aspect of the project was to test the possibility of measuring the real particle-vapor partitioning of SVOC aerosols with *off-line* samplers that can also be used for workplace measurements. The aerosols' vapor and particulate phases were collected using three substrates (denuder-filter-adsorber).

Results

Measurements have shown that SVOC particles can evaporate completely within a very short time or remain unchanged, depending on substance volatility, vapor saturation, particle diameter and sampling temperature. Prototypes of new personal samplers were found to be appropriate for workplace measurements, with over 96 % collection efficiency of the vapor phase and particle losses below 5 %.

The sampler which suited best for workplace measurements was used to quantify the particle-vapor distribution of SVOC aerosols in an underground mine. Field measurements in the platinum mine revealed a predominance of alkanes in the air. PAHs were also present in a substantial amount, in both the particle and the vapor phase.

Conclusions

Our results show that aerosol particle evaporation can be predicted with good accuracy and that new sampling methods can add new information towards measuring the particle-vapor partitioning of workplace aerosols. The use of new samplers can provide reliable data approaching the composition of the particulate and vapor phases. This in turn allows for a better interpretation of the exposure data and a more accurate risk assessment.

1. Problemstellung

Grundlage

Aerosole sind definiert als ein 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 – z.B. in der Außenluft und am Arbeitsplatz – selten gefunden, da sich die Umgebungsbedingungen ständig ändern. Eine Kühlung des Aerosols führt zu Dampfkondensation und Partikelwachstum oder -neubildung, eine Erwärmung oder Verdünnung hingegen führt zu einer ungesättigten Gasphase und damit zu einer Verdunstung bis hin zum völligen Verschwinden der Teilchen. Außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts findet zwischen den Teilchen- und der Dampfphase ein permanenter Massentransfer statt.

Hintergrund

Im Arbeitsumfeld hat die Minimierung gesundheitlicher Gefährdungen einen hohen Stellenwert. Dort werden häufig leicht bis mittelflüchtige Kohlenwasserstoffe (semi-volatile Kohlenwasserstoffe) als Arbeitsmaterialien eingesetzt. Ihre Inhalation gilt als gesundheitlich bedenklich [BBC, 2002, Calvert *et al.*, 1998, Cohen *et al.*, 2006, Fischer *et al.*, 2003, Gauthier, 2003, Robins *et al.*, 1997, Wang *et al.*, 2007, Wang *et al.*, 2004]. Technische Maßnahmen wie Atemschutz, Absaugung und Belüftung werden eingesetzt, um eine Gefährdung durch Inhalation zu unterbinden oder zu reduzieren [Woyzella, 2010]. Dennoch kommt es durch Unachtsamkeit oder Unfälle häufig zu einer Freisetzung von Aerosolen und damit zu einem gesundheitlichen Risiko [Lillienberg *et al.*, 2008]. Der Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration als Prädiktor für die Abschätzung des Gesundheitsrisikos wird damit eine erhebliche Bedeutung beigemessen.

Wie in Projekt FP299 demonstriert, genügt es für semi-volatile Substanzen nicht, die Konzentration der Schadstoffe anhand einer einfachen Filterprobe zu bestimmen: Dampf- und Partikelphase zeigen in der Lunge – abhängig vom Material – unterschiedliche Depositionsverhalten [Gunderson *et al.*, 1987, Simpson *et al.*, 2008]. In der Literatur wird daher vorgeschlagen, bei den Probenahmen beide Phasen gemeinsam zu beproben und wenn möglich zwischen Gas- und Partikelphase zu unterscheiden [Breuer, 1999, Breuer *et al.*, 2014, Pflaumbaum *et al.*, 2008]. Da ein erheblicher Anteil der semi-volatilen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase vorliegen kann, muss dies bei der Beurteilung der Toxizität und bei der Festlegung von Grenzwerten berücksichtigt werden.

Methodik zur Untersuchung der Filterprobenahme

Die Verdunstung von Partikelmaterial vom Filter wird vor allem von der Dampfsättigung als Funktion der Temperatur bestimmt, aber auch von der Volatilität der Partikelsubstanz, dem Durchmesser der deponierten Teilchen (größere Partikel haben ein geringeres Volumen : Oberflächen-Verhältnis), dem Probenahmestrom (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).

Um die Parameter stabil zu halten, wurde im vergangenen Projekt FP299 ein Experimentalaufbau in einer Klimakammer erstellt und die Filterprobenahmemethode mit Labormethoden verglichen, die die Partikel während der Analyse möglichst im luftgetragenen Zustand erhalten. Dadurch konnten Abweichungen bei der Partikelfiltration verdeutlicht werden. Besonders im Hinblick auf Partikelgemische, die real am Arbeitsplatz vorliegen, wurden Methoden für die Analyse der Partikel- und Gasphase erarbeitet, die als Referenz für Filtermessungen dienen können.

Messtechnik am Arbeitsplatz

Das Institut für Arbeitsschutz (IFA), der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), unterstützt die gesetzlichen Unfallversicherungsträger bei naturwissenschaftlich-technischen Fragestellungen im Arbeits- und Gesundheitsschutz. Hauptarbeitsgebiete sind unter anderem betriebliche Messungen und Beratungen bei Gesundheitsgefahren vor Ort sowie Mitwirkung in der Normung und Regelsetzung und Bereitstellung von Fachinformationen und Expertenwissen (<http://www.dguv.de/ifa/de/index.jsp>).

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.

2. Forschungsziel

Ziel des vorliegenden Projektvorschlags ist, den Einfluss von Probenahme- und Analyse-Verfahren auf die Verteilung der Dampf- und Partikelfraktion unter kontrollierten Bedingungen systematisch zu untersuchen. Dabei wird auf die im Vorgängerprojekt gewonnenen Erkenntnisse mit reinen *n*-Alkanen (C10 ... C20) aufgebaut und der Fokus auf gemischte Substanzen - polare Stoffgruppen inbegriffen - erweitert. Ein wichtiger Punkt ist dabei, die Dynamik der Gas-Partikel-Fraktionierung von Aerosolen theoretisch und experimentell zu studieren. Experimentell werden die herkömmlichen *off-line* Probenahme-Techniken mit schnellen *on-line* Messverfahren im Labor verglichen und auf ihre Messfehler untersucht. Weiterführend zu den bisherigen Studien werden die Experimente durch Stoffmischungen aus zwei und mehr Substanzen näher an reale Arbeitsplatz-aerosole herangeführt. Ansätze zur Entwicklung eines neuen Probenahmesammlers wurden untersucht und ihre Tauglichkeit für Arbeitsplatz Messungen geprüft.

Um die Zusammensetzung der Substanzmischungen zu dokumentieren, steht die Weiterentwicklung der Aerosolgenerierungs- und Probenahmetechnik im Fokus. Da sich im vorangegangenen Projekt (FP299) zeigte, dass Partikel- und Gasphase bei einigen Messmethoden miteinander in analytisch nicht auflösbarer Weise interferieren, besteht die Notwendigkeit, Verfahren zur möglichst artefaktarmen Trennung von Partikel- und Gasphase zu entwickeln, die der chemischen Analyse vorgeschaltet werden. Ein weiterer Punkt ist auch die Untersuchung der Stabilität von nicht-idealen Partikelmischungen.

3. Methodik

3.1 Dynamik von SVOC-Aerosolen (Dampf-Partikel-Gemische)

Die Dynamik der Verdunstung wird in einem Flugrohr untersucht, aus dem an zwei Stellen gleichzeitig Proben entnommen werden. Da das Strömungsprofil im Flugrohr über den Querschnitt konstant ist (bis auf eine schmale Randzone; „plug flow“) kann aus der Flugzeit die Verdunstungsdynamik bestimmt werden. In Abbildung 1 ist der experimentelle Aufbau für die Messungen zur Untersuchung der Dynamik von SVOC-Aerosolen dargestellt. Der gesamte Experimentalaufbau ist in einer Klimakammer (11 ... 35 °C) aufgebaut. Die Aerosole werden unter stabilen Temperaturbedingungen generiert, verdünnt und nach unterschiedlichen Aufenthaltszeiten im Flugrohr gemessen. Für die Messungen zur Dynamik der Partikelverdunstung wurden Proben nach 1 und 4 s entnommen und miteinander verglichen.

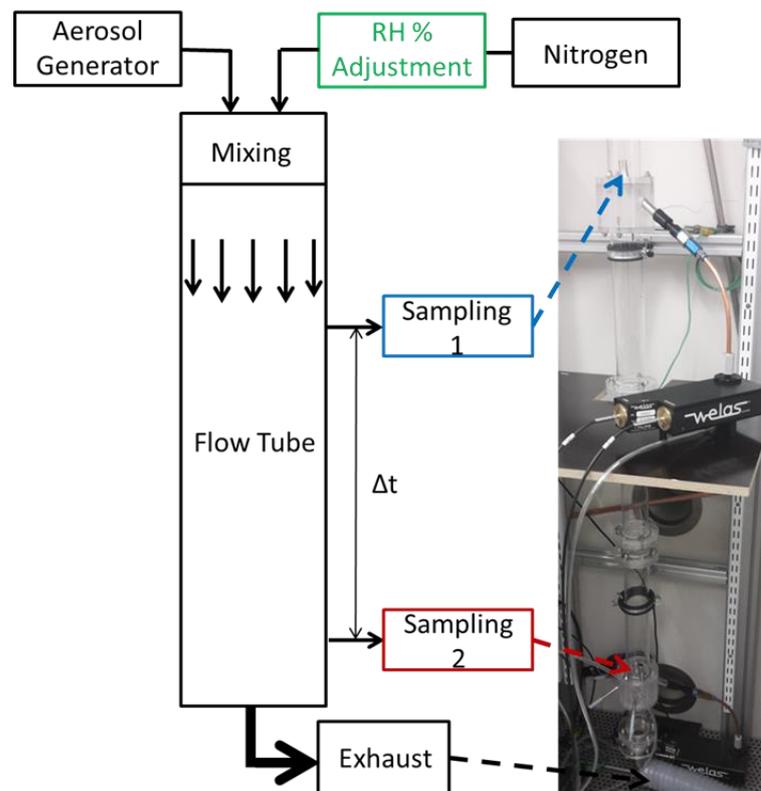


Abbildung 1 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Dynamik von SVOC-Aerosolen.

3.1.1 Verdunstung von SVOC auf Filteroberflächen

In der Regel werden SVOC-Aerosole an Arbeitsplätzen mit Hilfe von Filter-Adsorber-Sammlern wie GGP (Gesamtstaub-Gas-Probenahme) oder GGP-Mini gemessen. Obwohl sich diese Sammler für die Messung der Summe aus Dampf und Partikeln gut eignen, können die Sammler eine mögliche Verdunstung der gesammelten SVOC-Partikel nicht berücksichtigen. Falls Filter ohne einen nachgeschalteten Adsorber für die Quantifizierung der SVOC verwendet werden, können SVOC erheblich unterschätzt werden, da die verdunstete Partikelmasse ohne Adsorber nicht ermittelt werden kann. Um Verdunstungseffekte auf dem

Filter simulieren zu können, wurden Messungen zu Verdunstungsraten auf Filtern durchgeführt. Dafür wurden entweder 37 mm Filter mit Aerosolpartikeln belegt (Abbildung 2) oder SVOC mit einer Pipette direkt auf den Filter dosiert („Spiking“-Methode, d.h. eine definierte Menge an Flüssigkeit wird mit einer Pipette aufgetragen). Die Verdunstungsraten wurden mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) vom Typ 109A (J.U.M. Engineering, Karlsfeld, Deutschland) ermittelt.

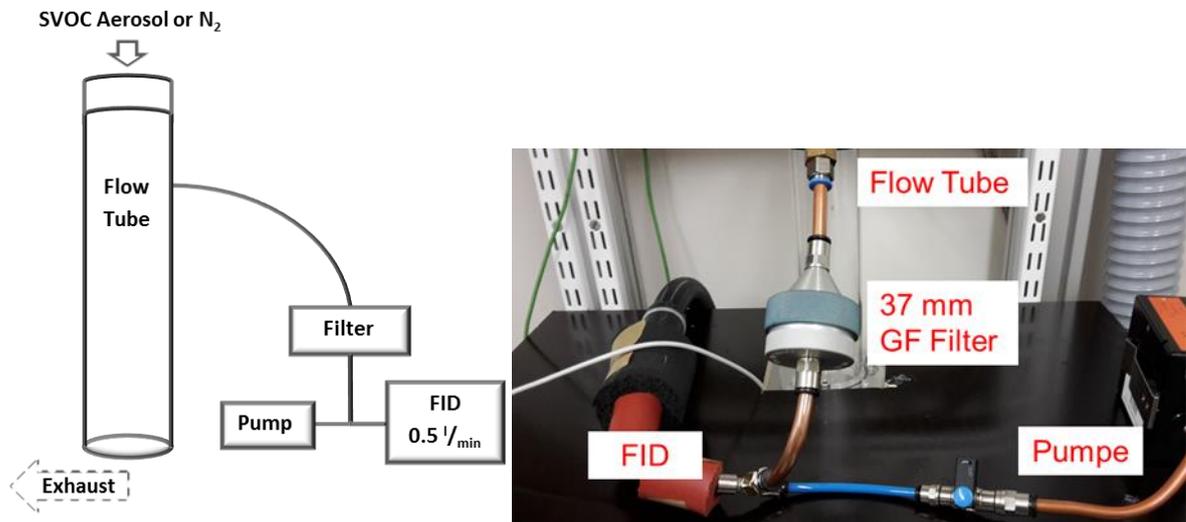


Abbildung 2 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Verdunstungsraten von SVOC-Stoffen auf Filtern.

3.2 Modellierung der Verdunstung von SVOC-Aerosol-Partikeln

Ein theoretisches Computer-Modell wurde erstellt, um die Verdunstungsvorgänge verstehen und das transiente Verdunstungsverhalten berechnen zu können. Das Modell wurde auf der Basis bestehender Software unter Unix erstellt und ist aus dem Internet aufrufbar: auf der Webseite von Helmholtz Zentrum München / CMA (Comprehensive Molecular Analytics) im Bereich Research/Aerosol_Physics/Projects/Modeling of Semi-Volatile Particles (<https://www.helmholtz-muenchen.de/cma/research/topic-iii-aerosol-physics/projects/index.html>).

3.2.1 Verdunstung von monodispersen SVOC-Aerosol-Partikeln

Das Verdunsten eines Tröpfchens kann mit einer quasi-stationären Gleichung beschrieben werden [Fuchs, 1957], d. h. unter der Annahme, dass das System sich nicht aus dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 2\pi d_p D_j (c_{p,j} - c_{l,j}) \quad \text{Gleichung 3.1}$$

mit

m_j = Masse des Tröpfchens

d_p = Durchmesser des Tröpfchens

D_j = Diffusionskoeffizient der Dampfmoleküle der Substanz j in der umgebenden Luft

$c_{p,j}$ = Dampfkonzentration der Substanz j an der Partikeloberfläche
 ist gleich der gesättigten Dampfkonzentration $c_{sat,j}$ der Substanz j
 $c_{l,j}$ = Dampfkonzentration der Substanz j der Luft.

Die Verdunstung der Tröpfchen erhöht den Dampfdruck im Gas:

$$\frac{\partial c_{l,j}}{\partial t} = N_p \frac{\partial m_j}{\partial t} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

mit

N_p = Teilchenkonzentration.

Diese zwei Gleichungen werden im Allgemeinen mit numerischen Methoden gelöst, z. B. mithilfe eines Spreadsheet-Programms oder mithilfe eines in der Computer-Sprache C geschriebenen Programms (DGUV I, FP299).

Zwei exakte Lösungen der Gleichungen 3.1 und 3.2 sind hilfreich für eine erste Abschätzung:

- Die Lebensdauer τ_p eines einzelnes Tröpfchen:

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_p(0)^2}{8D_j(c_p - c_l)} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

mit

ρ_p = Dichte der Flüssigkeit

- Die zur Sättigung der Luft notwendige minimale Tröpfchenkonzentration, wenn die Tröpfchen in der ungesättigten Luft verdunsten, ist:

$$N_p = \frac{6c_{sat,j}}{\pi\rho_p d_p(0)^3} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Im vorherigen Projekt (DGUV I, FP299) wurden diese Gleichungen angewandt:

- für reine Alkan-Tröpfchen
- für Alkan-Gemisch-Tröpfchen mit den Alkanen $j = 1, \dots, J$ und
- für polydisperse Tröpfchen mit Tröpfchendurchmessern $d_{p,i}$ mit $i = 1, \dots, I$

Die vorherigen Gleichungen 3.1 und 3.2 wurden verallgemeinert für:

- die Verdunstung polydisperser Tröpfchen und
- die Verdunstung von Tröpfchen aus Substanzgemischen

In der Praxis hat man oft Mischungen von verschiedenen Komponenten, dadurch ändert sich der Dampfdruck an der Tröpfchenoberfläche, während polydisperse Aerosolpartikel unterschiedlich schnell verdunsten und die Teilchen-Konzentration eine Steigung der Dampf-Konzentration in der Luft verursacht. Zusätzlich sind zeitweilig Korrekturen für die Verdunstungswärme, Oberflächenspannung (Kelvin-Korrektur) und Slip-Korrektur (Cunningham-Korrektor) notwendig.

Die Polydispersität der Tröpfchen wird durch die Teilchengröße $d_{p,i}$ beschrieben mit $i = 1, 2, \dots, I$. Das Gemisch bestand aus verschiedenen Alkanen j mit $j = 1, 2, \dots, J$. Die Gleichung 3.1 wird nun:

$$\frac{\partial m_{p,i,j}}{\partial t} = 2\pi d_{p,i} D_j (c_{p,i,j} - c_{l,j})$$

Gleichung 3.5

und die Änderung der Dampfkonzentration in der Luft ist:

$$\frac{\partial c_{l,j}}{\partial t} = \sum_{i=1}^I \left(N_{p,i} \frac{\partial m_{p,i,j}}{\partial t} \right)$$

Gleichung 3.6

Die Verteilung von polydispersen Aerosolpartikeln kann entweder gemessen und in das Programm eingelesen oder im Programm als normale oder logarithmisch-normale Verteilung direkt generiert werden. Im letzteren Fall werden ein medianer Durchmesser MD und eine Standardabweichung SD oder eine geometrische Standardabweichung GSD definiert. Zur Auswahl stehen verschiedene Breiten von 1 bis zu 5 Standardabweichungen und 1, 2, 4 oder 8 Durchmesser unterteilt pro Standardabweichung. Somit kann eine polydisperse Verteilung aus 2 bis 80 Durchmessern bestehen.

Der Effekt von verschiedenen gelösten Komponenten in einem Tröpfchen ist eine Reduzierung des Dampfdrucks der einzelnen Komponenten an der Teilchenoberfläche. In erster Annäherung gilt das Gesetz von Raoult (Molenbruch): Die Dampfkonzentration $c_{p,i,j}$ an der Tröpfchenoberfläche (Gesetz von Raoult) wird folgendermaßen beschrieben:

$$c_{p,i,j} = c_{sat,j} \frac{n_j}{\sum_{j=1}^J n_j}$$

Gleichung 3.7

n_j = molekulare Komponente j im Tröpfchen

J = Anzahl an Komponenten im Tröpfchen

3.2.2 Temperaturänderung eines Tröpfchens durch Verdunstung

Die Verdunstung der Tröpfchenflüssigkeit verbraucht Wärme, welche die Tröpfchentemperatur reduziert. Diese Temperaturreduzierung verursacht einen Wärmetransport Q aus der Umgebung zum Tröpfchen. Auch hier tritt ein quasi-stationäres Gleichgewicht auf:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = L \frac{\partial m}{\partial t}$$

Gleichung 3.8

mit

L_j = Verdunstungswärme der Flüssigkeit j

Der Wärmetransport ist analog zum Massentransport formuliert:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = 2\pi d_{p,i} \kappa (T_{p,i} - T_l)$$

Gleichung 3.9

mit

κ = Wärmeleitfähigkeit der Luft

$T_{p,i}$ = Temperatur der Tröpfchen i

T_l = Temperatur der Luft oder des Gases.

Die Tröpfchentemperatur wird bestimmt aus der Gleichung:

$$\kappa_l (T_p - T_l) = - \sum_{j=1}^J (L_j D_j (c_{p,j} - c_{l,j}))$$

Gleichung 3.10

Mit j der Komponente, welche überwiegend zur Verdunstung beiträgt.

3.2.3 Slip-Korrektur

Die Slip-Korrektur ist eine Folge des kontinuierlichen Charakters eines Gases, die erst bei Teilchendurchmessern mit ähnlicher Größe wie die freie Weglänge der Gasmoleküle (um 0,065 μm) eine Rolle spielt. Für die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens heißt diese Korrektur auch „Cunningham Slip Correction“. Sowohl Massen- als auch Wärmetransport benötigen eine Korrektur f_F [Davies, 1978]:

$$f_F = \frac{1 + Kn}{1 + 1,71Kn + 1,333Kn^2}$$

Gleichung 3.11

mit $Kn = \frac{\lambda}{d_p}$ (Kn = Knudsen Zahl).

3.2.4 Kelvin-Korrektur

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

$$K = \exp\left(\frac{4\sigma_l M_l}{RT \rho_l d_p}\right)$$

Gleichung 3.12

mit

σ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

M_j = Molekulargewicht der Flüssigkeit

R = allgemeine Gaskonstante

T^* = absolute Temperatur in K

ρ_l = Dichte der Flüssigkeit.

Die Oberflächenspannungen für Decan bis Eicosan besitzen Werte zwischen 24 und 28 mN m⁻¹, für *n*-Hexadecan bis Eicosan Werte zwischen 27,5 und 27,7 mN m⁻¹ (siehe Tabelle 23 im Abschlussbericht FP299 vom 11.03.2014).

3.2.5 Barometrischer Druck

Der Luftdruck hängt von der Höhe des Messortes über dem Meeresniveau und von der Wetterlage ab. Ersterer kann in Deutschland von der Normalatmosphäre (1013,25 hPa) bis zu einem Druck von 703 hPa an der Zugspitze variieren. Der mittlere Druck eines Ortes mit Höhe *h* über Normal-Null in Metern ist:

$$p(h) = p_o e^{(-0.0001199 h)}$$

Gleichung 3.13

Für Neuherberg ist der mittlere Druck ungefähr 957 hPa. Die Schwankung des Luftdrucks beträgt je nach Wetterlage bis zu 3 %.

3.2.6 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Parameter

Die Gleichungen für den gesättigten Alkan-Dampfdruck und die Diffusion enthalten bereits die Parameter Temperatur und Druck.

Der gesättigte Dampfdruck eines Alkans *j* wird nach Ambrose *et al.* [Ambrose *et al.*, 1989] berechnet mit:

$$\ln \frac{p}{p_c} = \frac{a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^{2.5} + d\tau^5}{T_r}$$

Gleichung 3.14

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

Gleichung 3.15

$$\tau = 1 - T_r$$

Gleichung 3.16

mit

a, b, c, d Parameter, siehe Tabelle 12 (DGUV-Abschlussbericht FP299 vom 11.03.2014)

$p_{s,j}$ = gesättigter Druck des Alkans j

p_c = kritischer Druck des Alkans j

T_a = absolute Temperatur (K)

T_r = reduzierte Temperatur (K)

T_c = kritische Temperatur (K)

Die gesättigte Dampfkonzentration $c_{s,j}$ wird aus dem Dampfdruck [Pa] berechnet:

$$c_{s,j} = \frac{M_j p_{s,j}}{RT} = \frac{M_j p_{s,j}}{8,314(273,15 + T)}$$

Gleichung 3.17

mit

$c_{s,j}$ = gesättigte Dampfkonzentration [g m^{-3}]

$p_{s,j}$ = gesättigter Dampfdruck [Pa]

R = Gas-Konstante $8,314510 \cdot 10^{-3}$ [$\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

T = absolute Temperatur [C]

Die Diffusion eines Alkans in der Luft, D_j , ist:

$$D_j = \frac{0,001 T_a^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_L}}}{p \left(\sqrt[3]{v_j} + \sqrt[3]{v_L} \right)^2}$$

Gleichung 3.18

D_j = Diffusionskoeffizient eines Moleküls j in der Luft

M_j = Molekulargewicht des Moleküls j

M_L = Molekulargewicht von Luft

Σv = Molekulares Volumen für das Molekül j oder Luft L

p = Luftdruck

T_a = Absolute Temperatur (K)

Fuller *et al.* [1969] und Poling *et al.* [2001] berechnen die molekularen Diffusionsvolumina durch Summierung der elementaren Diffusionsvolumina (H, C, O). Marrero *et al.* [Marrero *et al.*, 1996, Marrero *et al.*, 1973] berechnen dagegen die Diffusionsvolumina anhand der CH₂-Gruppen-Volumina (C₁₀H₂₂ = 10xCH₂ + 2xH), was eine realistischere Annäherung für langkettige Kohlenstoffverbindungen darstellt.

Die Wärmeleitfähigkeit der Luft κ_L ist [Kohlrausch, 1968]:

$$\kappa_L = (0,0242 + 0,000070T) \frac{p}{p_0} \left(\frac{W}{m^\circ C} \right) \quad \text{Gleichung 3.19}$$

Die Wärmekapazität der Luft $c_{p,L}$ ist [Kohlrausch, 1968]:

$$c_{p,L} = 1,0065 + 1,00065(T - 20) \left(\frac{J}{kg^\circ C} \right) \quad \text{Gleichung 3.20}$$

Die gesättigte Wasserdampfkonzentration [Kohlrausch, 1968] wird mit einem Polynom angenähert [Ferron *et al.*, 1985]:

$$c(T) = c_0 + c_1T + c_2T^2 + c_3T^3 + c_4T^4 \quad \text{Gleichung 3.21}$$

mit

$$c_0 = 0,495133 \cdot 10^{-5}$$

$$c_1 = 0,314787 \cdot 10^{-6}$$

$$c_2 = 0,101180 \cdot 10^{-7}$$

$$c_3 = 0,196539 \cdot 10^{-9}$$

$$c_4 = 0,193574 \cdot 10^{-11} \text{ mit } c(T) \text{ in g/cm}^3 \text{ und } T \text{ in } ^\circ\text{C}.$$

Die freie Weglänge der Luftmoleküle λ wird berechnet nach Baron 1993, Willeke 1976.

$$\lambda = \lambda_r \left(\frac{101325}{p} \right) \left(\frac{T_a}{273,15} \right) \left(\frac{1 + 110/293,15}{1 + 110/T_a} \right) \quad \text{Gleichung 3.22}$$

mit λ_r ist 0,0665 μm für Luft und 0,0694 μm für Stickstoff [Baron, 1993] bei einer Temperatur von 25 $^\circ\text{C}$ und Druck von 101325 Pa.

3.3 Probenahmetechniken zur getrennten Erfassung von Dampf- und Partikelphase

Denuder sind in der Lage die Gasphase des durch den Denuder strömenden Aerosols aufzunehmen, während Partikel auf einem nach dem Denuder angebrachten Filter separat gesammelt werden. Dadurch können *blow-on* Effekte verhindert werden. Der hinter dem Filter angebrachte Adsorber dient wiederum zur Aufnahme von verdunsteter Partikelmasse (*blow-off*). Für die Gas-Partikel-Trennung können Denuder, z.B. „Multi-Channel Silicone Rubber Traps“ oder Novacarb™-Denuder, eingesetzt werden. Diese Denuder sind kompakt, leicht und lassen sich abhängig von der Flussrate sehr gut mit

tragbaren Sammlern kombinieren. Ein „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder lässt sich mit einem GGP-Mini-Sammler (Abbildung 3a) verknüpfen, während Novacarb™-Denuder an einen GGP-Sammler angebracht werden können (Abbildung 3b).

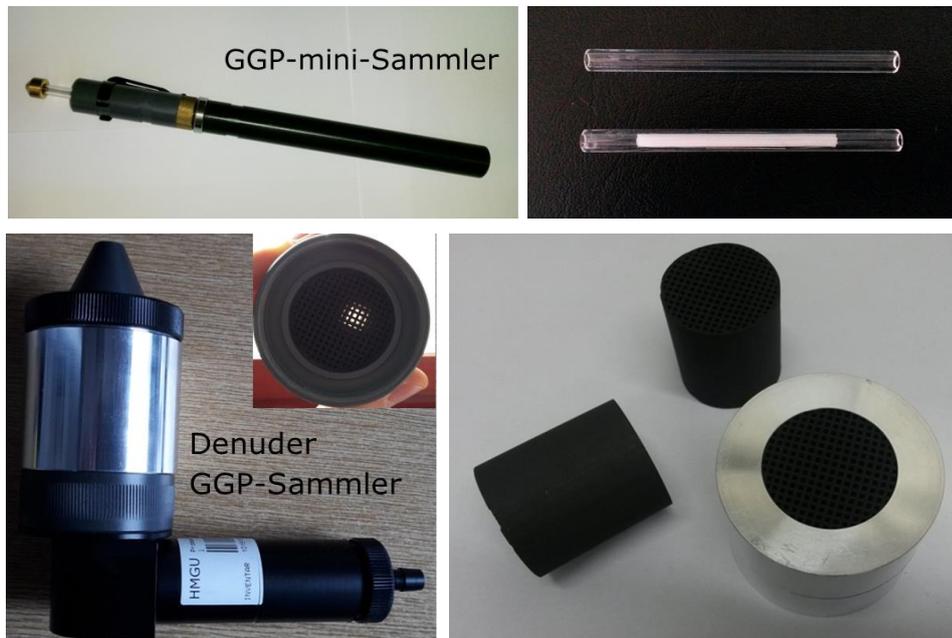


Abbildung 3a) Obere Abbildungen: „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder (rechts) und ein GGP-Mini-Sammler mit integriertem Denuder (links); b) Untere Abbildungen: Novacarb™-Denuder (rechts) und ein GGP-Sammler mit integriertem Denuder (links).

3.3.1 „Multi-Channel Silicone Rubber Traps“

„Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder wurden im Hinblick auf die Gas-Partikel-Trennung ohne vorgeschalteten Sammler untersucht. Dafür wurde die größenabhängige Partikeltransmission sowie die zeitabhängige Sorptionseffizienz bestimmt und mit Berechnungen nach Possanzini *et al.* [Possanzini *et al.*, 1983] verglichen. Des Weiteren wurde die Verdunstung von Aerosoltröpfchen im Inneren der Silikonkautschukschläuche analysiert. Die getesteten Denuder bestanden aus 9 cm langen Thermodesorptionsröhrchen (Perkin Elmer, Waltham, USA) (Innendurchmesser (ID) 4 mm) mit 22 eingebetteten parallelen Silikonkautschukschläuchen (Detakta, Norderstedt, Deutschland) (ID 0,3 mm, Außendurchmesser (AD) 0,5 mm, Länge 55 mm). Außerdem wurde die Transmissionseffizienz von schmaleren Thermodesorptionsröhrchen (ID 3,29 mm, Länge 9 cm) getestet. Diese Denuder beinhalteten aufgrund des kleineren Innendurchmessers statt 22 nur 16 parallele Silikonkautschukschläuche (ID 0,3 mm, AD 0,5 mm, Länge 55 mm).

Des Weiteren wurden Denuder, bestehend aus 17,8 cm langen Thermodesorptionsröhrchen (ID 4 mm, AD 6 mm) mit 22 eingebetteten parallelen sowie verdrehten Silikonkautschukschläuchen (Sil-Tec, Technical Products, Georgia, USA) (ID 0,3 mm, AD 0,64, Länge 55 mm) von verschiedenen Personen angefertigt. Hierbei wurden der Einfluss der Anfertigungsweise der Personen sowie die Verdrehung auf die Transmissionseffizienz der Denuder untersucht.

3.3.1.1 Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz

Vertikaler Aufbau

Zur Untersuchung der größenabhängigen Partikeltransmission wurden nach NIST (National Institute of Standards and Technology) zertifizierte Partikelgrößenstandards, sogenannte Polystyrol-Latex-Partikel (PSL) mit Partikeldurchmessern von 0,30, 0,51, 0,75, 0,99, 1,54 und 2,00 μm (Polysciences, Inc., Warrington, USA) eingesetzt. Die Partikelanzahl-Konzentration entsprach für jede getestete Partikelgröße immer 100 Partikel/ cm^3 .

Die Bestimmung von Partikelanzahl und Größenverteilung erfolgte mithilfe zweier zentral gesteuerter Sensoren des Typs 2200 (Herstellerbezeichnungen: sp1 und sp2) eines Welas digital 3000 Weißlichtspektrometers (Palas, Karlsruhe, Deutschland) in einem Messbereich von 0,2-10 μm (Abbildung 4). Als Weißlichtquelle diente dabei eine Xenarc Lampe (Osram GmbH, München, Deutschland). Das Weißlicht wird an den Partikeln gestreut und anschließend unter einem mittleren Winkel von 90° vom Detektor registriert. Beide Welas 2200 Sensoren wurden im 10 s-Takt alternierend umgeschaltet, sodass der optische Partikelzähler für identische Messbedingungen an zwei Probenahmestellen gemeinsam nur eine Lichtquelle, einen Detektor und eine Pumpe benötigte. Mit Hilfe von CalDust 1100-Partikeln (Palas, Karlsruhe, Deutschland) wurden die Sensoren des optischen Partikelzählers kalibriert (gleicher Brechungsindex wie PSL-Partikel), wobei die Kalibrierung mit verschiedenen großen PSL-Partikeln validiert wurde [Dragan *et al.*, 2014].

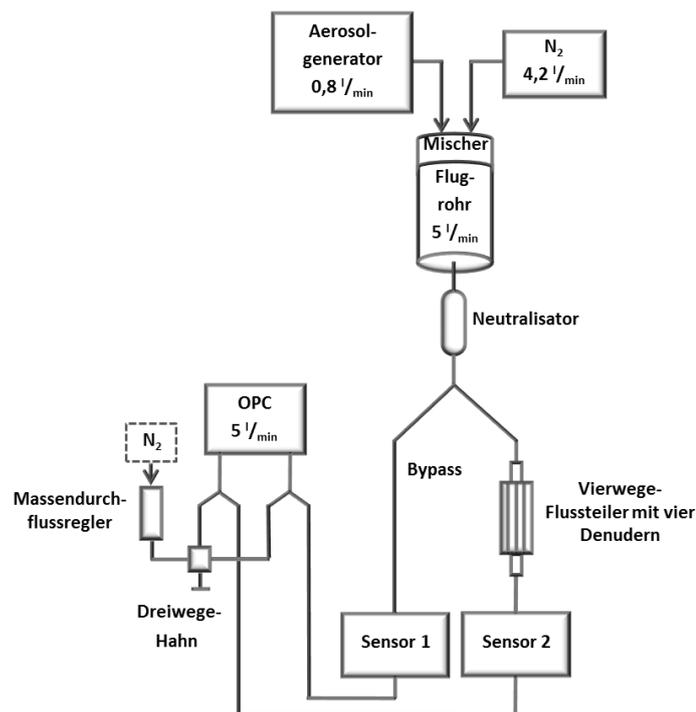


Abbildung 4 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Transmissionseffizienz von "Multi-Channel Silicone Rubber Trap"-Denudern.

PSL-Partikel wurden aus einer wässrigen PSL-Suspension (2 %) mittels eines Topas ATM 220 Aerosolgenerators mit einem Fluss von 0,8 l/min generiert und mit Stickstoff gemischt (Verdünnung 4,2 l/min) (Abbildung 4). Mit einem Volumenstrom von 5 l/min durchströmten die Partikel ein ca. 40 cm langes Flugrohr, wodurch das Wasser um die Partikel verdunsten konnte. Um den Partikelverlust durch

die Denuder analysieren zu können, wurde der Partikelstrom nach Durchströmen des Flugrohrs zunächst durch ein Y-Stück aufgeteilt. Vor dem Y-Stück wurde eine ^{85}Kr -Quelle zur Neutralisation der elektrostatisch geladenen PSL-Partikel angebracht. Allerdings sind Verluste aufgrund elektrostatischer Effekte im Denuder (Glaswand sowie Silikonkautschukschläuche) trotz Neutralisator nicht ganz auszuschließen. Ein Teil des durch das Y-Stück aufgeteilten Partikelstroms durchquerte ein einfaches Metallrohr (Bypass, denuderfreier Abschnitt) und wurde vom Welas 2200 Sensor mit einer Flussrate von 5 l/min erfasst. Den zweiten Sensor erreichten dagegen Partikel erst nach Durchströmen von vier Denudern mit 22 eingebetteten parallelen Silikonkautschukschläuchen. Zur Bestimmung der Partikeltransmission durch die Denuder, wurde der Partikelfluss mit einem Vierwege-Flussteiler aufgetrennt, in vier parallel geschaltete Denuder geleitet und durch den dahinter angeschlossenen Vierwege-Flussteiler erneut zusammengeführt (Abbildung 4). Dabei wurde jeweils dreimal mit beiden Welas 2200 Sensoren gemessen und anschließend die Transmissionseffizienz der Messungen gemittelt.

Um die Transmissionseffizienz bei einer Flussrate von 0,5 l/min pro Denuder bestimmen zu können, wurde das Weißlichtspektrometer sowie beide Sensoren über ein Y-Stück mit einem thermischen Massendurchflussregler (Vögtlin Instruments AG, Aesch, Schweiz) verknüpft. So konnte während der Messungen mit jedem 2200 Sensor das Weißlichtspektrometer mit zusätzlichem Stickstoff der Flussrate 3 l/min versorgt werden. Dafür wurde ein Dreiwege-Hahn eingebaut und zur alternierenden Schaltung benutzt.

Um Transmissionsverluste durch die Flussteiler zu untersuchen, wurden Messungen mit leeren Thermodesorptionsröhrchen und PSL-Partikeln mit Partikeldurchmessern von $0,75\ \mu\text{m}$ durchgeführt. Dabei wurde für jeden Partikeldurchmesser mit beiden Welas 2200 Sensoren jeweils zweimal gemessen, die Transmissionseffizienz der Messungen gemittelt (99 %) und der Variationskoeffizient (1,92 %) bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigen, dass es in den beiden Vierwege-Flussteilern zu keinen Partikelverlusten kommt.

Horizontaler Aufbau

Neben dem vertikalen Aufbau wurden die beiden Denudertypen (mit 22 sowie 16 Silikonkautschukschläuchen) in einem horizontalen Aufbau getestet und die dadurch erhaltenen Transmissionseffizienzen miteinander verglichen. Hierbei entspricht der experimentelle Aufbau Abbildung 4. Eingesetzt wurden PSL-Partikel mit einem Durchmesser von 0,3, 0,51, 0,75, 0,99, 1,54, 1,93 und $2,00\ \mu\text{m}$. Die Partikelanzahl-Konzentration entsprach für jede getestete Partikelgröße immer $100\ \text{Partikel}/\text{cm}^3$. Die Transmissionseffizienz durch die Denuder mit breiterem Innendurchmesser (4 mm) wurde bei 0,5 und 1,25 l/min pro Denuder gemessen, die Transmissionseffizienz durch die schmalere Denuder (ID 3,29 mm) bei 1,25 l/min pro Denuder. Im Fall von 1,25 l/min war der Einsatz eines thermischen Massendurchflussreglers nicht notwendig. Auch hier wurde die Transmissionseffizienz durch die Flussteiler bei einer Flussrate von 0,5 l/min mit Hilfe von leeren Thermodesorptionsröhrchen und $0,99\ \mu\text{m}$ großen PSL-Partikeln durchgeführt. Auch hier zeigen die erhaltenen Werte (Transmissionseffizienz 99 %, Variationskoeffizient 3,72 %), dass es in den beiden Vierwege-Flussteilern zu keinen Partikelverlusten kommt. Des Weiteren wurde die Transmissionseffizienz durch die Flussteiler bei einer Flussrate von 1,25 l/min mit $0,99\ \mu\text{m}$ großen PSL-Partikeln analysiert. Die Messungen ergaben

eine Transmissionseffizienz von 102 % (Variationskoeffizient 2,55 %) und zeigen somit keine Partikelverluste in beiden Vierwege-Flussteilern.

Einfluss der Denuderherstellung

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Anfertigungsweise verschiedener Personen sowie die Verdrillung der Silikonschläuche eines Denuders auf die Transmissionseffizienz untersucht. Dabei wurden PSL-Partikel mit Durchmessern von 0,3, 0,5 und 0,8 μm sowie auch Umgebungspartikel eingesetzt. Die PSL-Partikel wurden analog Abbildung 5 generiert und durch ein ca. 40 cm langes Flugrohr sowie eine ^{85}Kr -Quelle geleitet. Anschließend durchströmten die Partikel entweder einen Denuder (horizontal- oder vertikal-betrieben) oder ein leeres Thermodesorptionsröhrchen gleicher Länge, wobei sich diese je nach Bedarf auswechseln ließen. Der Partikelfluss wurde von einem SMPS- (Scanning Mobility Particle Sizer) Spektrometer (Modell 3080, TSI, Minnesota, USA), bestehend aus einem DMA (Differentieller Mobilitätsanalysator) sowie CPC (Kondensationspartikelzähler) (Modell 3025, TSI, Minnesota, USA) mit einer Flussrate von 0,3 l/min erfasst. Da die Transmissionseffizienz bei 0,5 l/min untersucht werden sollte, wurde parallel zum SMPS eine batteriebetriebene GilAir-Pumpe (Sensidyne Inc., St. Petersburg, USA) mit einer Flussrate von 0,2 l/min über ein Y-Stück angeschlossen. Eine Einzelmessung wurde in einem Zeitraum von 120 s durchgeführt, da dies der Scan-Zeit des SMPS entsprach.

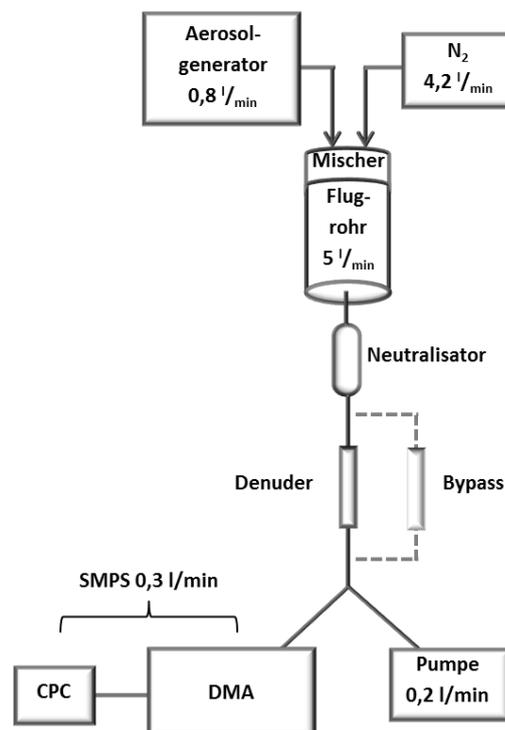


Abbildung 5 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Transmissionseffizienz von "Multi-Channel Silicone Rubber Trap"-Denudern mittels eines SMPS.

3.3.1.2 Theoretische Sorptionseffizienz

Mit Hilfe der Gormley-Kennedy-Gleichung (Gleichung 3.23) ist es möglich die theoretische Sorptionseffizienz für zylindrische Denuder zu berechnen [Gormley *et al.*, 1948]:

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0,8191 \exp(-7,314\Delta) + 0,0975 \exp(-44,61\Delta) + 0,0325 \exp(-114\Delta) + \dots$$

Gleichung 3.23

mit

c_0 = Ausgangskonzentration des in den Denuder strömenden Gases [mol/cm³]

c_{av} = Austrittskonzentration des aus dem Denuder strömenden Gases [mol/cm³s]

Δ = dimensionsloser Faktor

Der dimensionslose Faktor Δ kann dabei durch folgende Gleichung 3.24 beschrieben werden:

$$\Delta = \frac{\pi D_A L}{2 V}$$

Gleichung 3.24

mit

D_A = Diffusionskoeffizient des Analyten [cm²/s]

L = Länge des Denuders [cm]

V = volumetrische Flussrate [cm³/s]

Bei dieser Gleichung sollte allerdings beachtet werden, dass es beim Durchströmen durch den Denuder

- zu keiner Änderung in der Gasphasen-Zusammensetzung kommen darf („steady state conditions“)
- die axiale Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Massentransportgeschwindigkeit klein ist
- homogene chemische Reaktionen nicht im Denuderinneren erfolgen sollten
- es sich bei dem Analyten um ein Spurengas handelt
- der laminare Fluss mit einer konstanten Viskosität generiert werden sollte
- die Temperatur konstant bleiben sollte
- der Analyt, im Vergleich zur vorhandenen Kapazität des Denuders, nur in geringen Mengen an der Denuderwand abgeschieden wird [Ali *et al.*, 1989].

Jedoch muss berücksichtigt werden, dass es bei manchen Messungen zu Durchbrüchen kam. Außerdem handelte es sich bei den verwendeten gasförmigen Analyten um keine Spurengase, da die Gasphasensättigungs-Konzentrationen bei 50 % lagen.

Mit Hilfe folgender Gleichung kann die Sorptionseffizienz E des Denuders berechnet werden:

$$E = \left(1 - \frac{c_{av}}{c_0}\right) \quad \text{Gleichung 3.25}$$

Bei den „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denudern handelt es sich um zylindrische Denuder. Die Gleichungen 3.23 sowie 3.24 berücksichtigen weder die Anzahl noch die äußere Mantelfläche als sorptive Oberfläche oder den Durchmesser der Silikonkautschukschläuche. Deshalb kann die Gormley-Kennedy-Gleichung nicht direkt zur theoretischen Berechnung der Sorptionseffizienz angewendet werden. Possanzini *et al.* [Possanzini *et al.*, 1983] entwickelten daher eine empirisch modifizierte Form der Formel, die auch für ringförmige „Annular-Denuder“ verwendet werden kann. Gleichung 3.26 zeigt das Verhältnis aus c_{av} zur c_0 [Ali *et al.*, 1989].

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0,82 \pm 0,1 \exp[(-11,27 \pm 0,61)\Delta_a] \quad \text{Gleichung 3.26}$$

Um den Durchmesser des ringförmigen Denuders in die Formel miteinzubeziehen, wurde der dimensionslose Faktor Δ aus Formel 3.24 modifiziert (Δ_a). Daraus ergibt sich für Δ_a folgende Formel:

$$\Delta_a = \frac{\pi D_A L}{2V} \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1 - d_2}\right) \quad \text{Gleichung 3.27}$$

mit

D_A = Diffusionskoeffizient des Analyten [cm^2/s]

L = Länge des Denuders [cm]

V = volumetrische Flussrate [cm^3/s]

d_1 = Innendurchmesser des äußeren Zylinders [cm]

d_2 = Außendurchmesser des inneren Zylinders [cm]

Sekiguchi *et al.* [Sekiguchi, 2009] berechneten mit Hilfe der Gleichungen 3.26 und 3.27 die theoretische Sorptionseffizienz von „Multichannel-Annular-Denudern“ (mit einem, drei, fünf oder acht Kanälen). Die experimentell ermittelte Sorptionseffizienz stimmte gut mit der theoretisch berechneten überein. Auch Sioutas *et al.* [Sioutas *et al.*, 1994, Sioutas *et al.*, 1996] und Koutrakis [Koutrakis *et al.*, 1993] betrachteten zur theoretischen Berechnung der Sorptionseffizienz „Honeycomb-Denuder“ als „Annular-Denuder“.

Zur Berechnung der theoretischen Sorptionseffizienz wurde für d_1 ein Wert von 4 mm (ID des Thermodesorptionsröhrchens) angenommen. Zur Bestimmung von d_2 wurde zunächst mit Hilfe von Gleichung 3.28 die Fläche A der 22 Silikonkautschukschläuche berechnet.

$$A = \pi \frac{(d_o^2 - d_i^2)}{4} \cdot 22 \quad \text{Gleichung 3.28}$$

mit

A = Fläche der 22 Silikonkautschukschläuche [mm^2]

d_o = Außendurchmesser eines Silikonkautschukschlauchs [mm]

d_i = Innendurchmesser eines Silikonkautschukschlauchs [mm]

d_2 konnte mittels Gleichung 3.29 berechnet werden.

$$d_2 = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Gleichung 3.29

Das Verhältnis von $(d_1 + d_2)$ zu $(d_1 - d_2)$ in Gleichung 3.27 wird dabei als das Verhältnis der Sorptionsfläche zur freien Fläche bzw. den Hohlräumen betrachtet.

Um die theoretische Sorptionseffizienz zu berechnen, wurden in Gleichung 3.27 folgende Werte eingesetzt:

- ID des äußeren Zylinders = 4 cm
- Denuderlänge = 5,5 cm
- ID eines Silikonkautschukschlauchs = 0,3 mm
- Außendurchmesser eines Silikonkautschukschlauchs = 0,5 mm
- volumetrische Flussraten = 8,33 cm³/s (0,5 l/min), 16,7 cm³/s (1 l/min) und 25 cm³/s (1,5 l/min)
- Diffusionskoeffizienten = 0,047 cm²/s (*n*-Hexadecan), 0,083 cm²/s (Diethylenglycol), 0,054 cm²/s (Dimethylphthalat), 0,055 cm²/s (Anthracen), 0,055 cm²/s (Phenanthren), 0,051 cm²/s (Fluoranthren), 0,053 cm²/s (Pyren), 0,038 cm²/s (Eicosan) sowie 0,037 cm²/s (1-Eicosanol) die nach Fuller *et al.* [Fuller *et al.*, 1969, Fuller *et al.*, 1966] berechnet wurden.

3.3.1.3 Zeitabhängige Sorptionseffizienz

Zur Analyse der Gasphase und um den zeitlichen Verlauf der Sorptionseffizienz zu verfolgen, wurde ein FID verwendet. Um einen möglichst partikelfreien Gasstrom garantieren zu können, wurde vor jeder Sorptionseffizienzmessung ein Welas 2200 Sensor am Flugrohr zur Partikeldetektion angeschlossen. Sobald der Gasstrom nahezu partikelfrei war (<80 Partikel/cm³), wurde mit den Messungen begonnen. Damit eine vollständige Verdampfung der Partikel vor der Analyse garantiert werden konnte, wurde die Kupfertransferleitung von der Probenahmestelle zum Analysator auf 180°C temperiert [Dragan *et al.*, 2014]. 99 %iges Diethylenglycol (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), 99 %iges Dimethylphthalat (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) und 99 %iges *n*-Hexadecan (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland) wurden eingesetzt, um die stoffspezifische Sorptionseffizienz zu ermitteln. Dampf aus Diethylenglycol und *n*-Hexadecan wurde jeweils unter Verwendung eines Sinclair-La-Mer 270 Kondensationsgenerators hergestellt und mit einer Flussrate von 5 l/min durch ein ca. 150 cm langes Flugrohr in einen Primärgasstrom (45 l/min) geleitet (Gesamtvolumenstrom 50 l/min) (Abbildung 6).

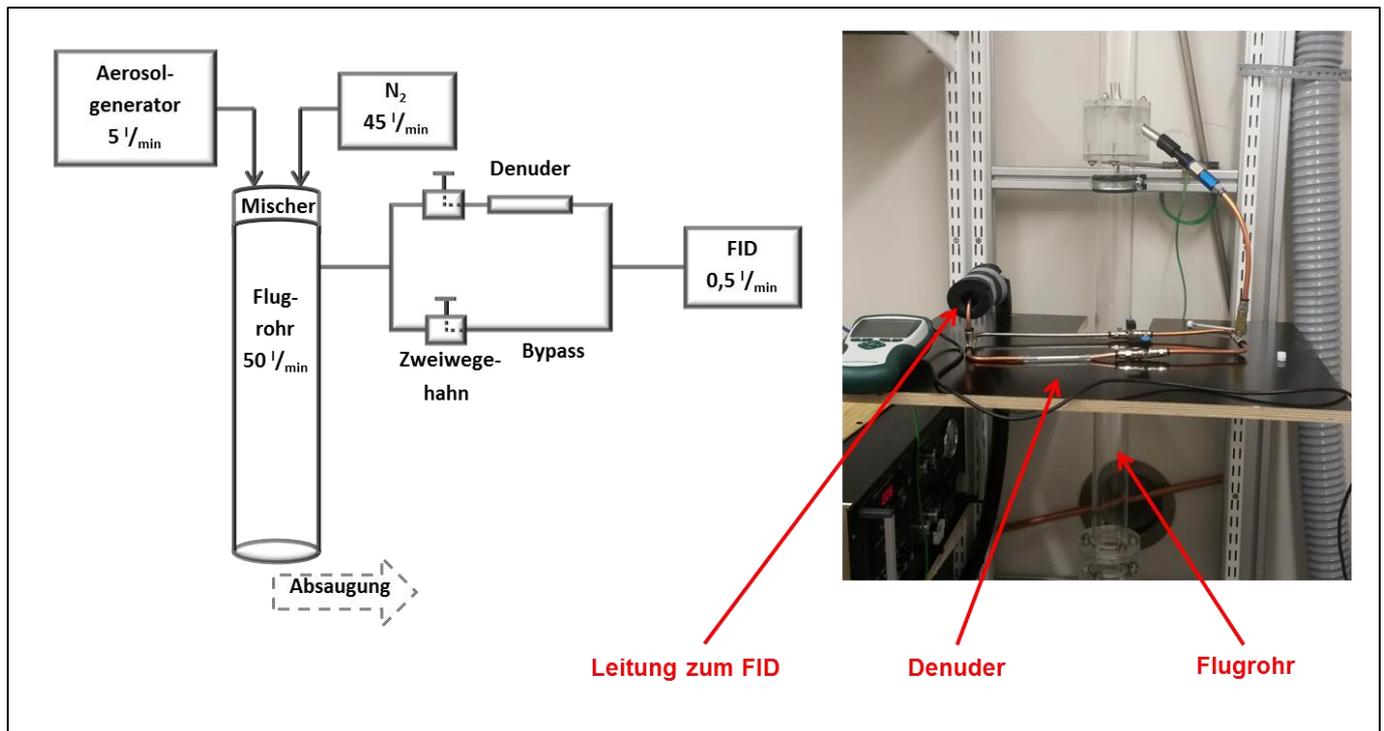


Abbildung 6 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Sorptionseffizienz eines „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuders.

Zur Bestimmung der Sorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Zeit wurde ein Denuder am Flugrohr und am FID (Flussrate 0,5 l/min) über Metallrohre verknüpft. Als Referenz beziehungsweise Bypass diente ein über zwei T-Stücke mit dem FID verbundenes Metallrohr (Abbildung 6). Eine alternierende Schaltung zwischen dem Denuder und der Referenzleitung konnte durch zwei Zweiwegehähne gewährleistet werden.

Zunächst wurde der Gasstrom über den Bypass geleitet, bis die Leitung gesättigt war und sich im FID ein konstanter Wert eingestellt hat. Daraufhin wurde das Gas abwechselnd durch die Referenzleitung und den Denuder geleitet. Die hinter dem Denuder gemessenen FID Werte wurden jeweils durch die zugehörigen FID-Referenzwerte geteilt. Aus den so erhaltenen Quotienten wurde die Zeitabhängigkeit der Sorptionseffizienz ermittelt. Die Messungen wurden jeweils drei Mal mit drei verschiedenen Denudern wiederholt. Alle Experimente wurden in einer Klimakammer bei einer konstanten Temperatur von 25°C durchgeführt.

3.3.1.4 Gas-Partikel-Gleichgewicht

Um die Verdunstung von SVOC-Aerosoltröpfchen durch die „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder zu analysieren, wurde ein Aerosol aus *n*-Hexadecan mit Hilfe eines Sinclair-La-Mer 270 Kondensations-Aerosolgenerators hergestellt. Das mit einem definierten Partikeldurchmesser generierte Aerosol wurde durch ein ca. 150 cm langes Flugrohr in einen Primärgasstrom geleitet (50 l/min). Die summierte Massenkonzentration der Partikel betrug für 1 µm-Partikel $1,74 \pm 0,20 \text{ mg/m}^3$ und für 2 µm-Partikel $15,6 \pm 0,55 \text{ mg/m}^3$.

Zur Untersuchung des Partikelverhaltens wurde das generierte Aerosol am Flugrohr über ein Y-Stück aufgeteilt und von zwei Welas 2200 Sensoren mit einer Flussrate von 5 l/min eingesaugt. Dabei erfasste der erste Sensor Partikel nach dem Durchströmen eines denuderfreien Abschnitts (Bypass), wobei der zweite Sensor Partikel nach Durchströmen von vier Denudern erreichte. Analog zu Abbildung 4 wurde der Aerosolfluss mit einem Vierwege-Flussteiler aufgetrennt, in vier parallel geschaltete Denuder geleitet und durch den dahinter angeschlossenen Vierwege-Flussteiler erneut zusammengeführt. Es wurden Messungen mit Partikeln der Größe 1 und 2 µm bei einer Flussrate von 1,25 l/min und 0,5 l/min pro Denuder durchgeführt. Alle Versuche wurden in einer Klimakammer bei einer konstanten Temperatur von 25°C durchgeführt.

Analog zu den Messungen der Transmissionseffizienz wurden auch hier Messungen, zur Analyse von Partikelverlusten im gesamten Aufbau, durchgeführt. Dafür wurden vier leere Thermodesorptionsröhrchen in beide Vierwege-Flussteiler eingebaut und mit 1 µm großen *n*-Hexadecantröpfchen bei einer Flussrate von 1,25 l/min pro Denuder gemessen. Die resultierende Partikeltransmissionseffizienz von 98 % (Variationskoeffizient 4,56 %) zeigt, dass es im Experimentalaufbau kaum zu Partikelverlusten kam.

3.3.1.5 Thermodesorption der gesammelten Gasphasen

Um die Thermodesorptionseigenschaften zu untersuchen, wurden sechs Denuder zuvor jeweils 30 min mit *n*-Hexadecanngas (Massenkonzentration 3,73 mg/m³) bei einer Flussrate von 0,5 l/min, analog Abbildung 6, beladen. Die Denuder wurden thermodesorbiert (TD-20, Shimadzu, Japan) und die gesammelten Substanzen unter Verwendung eines GC-MS (Shimadzu, Japan) quantitativ analysiert.

3.3.2 Novacarb™-Denuder

Ziel der Experimente war es, Novacarb™-Denuder im Hinblick auf ihre partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz und zeitabhängige Adsorptionseffizienz zu untersuchen. Die Adsorptionseffizienzen wurden außerdem mit Berechnungen nach *de Santis* verglichen [De Santis, 1994]. Des Weiteren wurde die Verdunstung von Aerosoltröpfchen nach Durchströmen der Denuder analysiert werden. Dadurch konnte deren Eignung zur Gas-Partikel-Trennung beurteilt werden.

Bei den verwendeten Denudern handelte es sich um monolithische carbonisierte Novacarb™-Denuder (MAST Carbon International Ltd., Basingstoke, Vereinigtes Königreich) mit einem Durchmesser von 3 cm, einer Länge von 3,6 cm und einer Kanaldichte (channels per inch, CPI) von 210.

3.3.2.1 Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz

Zur Untersuchung der größenabhängigen Partikeltransmission wurden PSL-Partikel mit Durchmessern von 0,51, 0,99, 1,93 und 3,00 µm sowie Tröpfchen aus *n*-Hexadecan und Diethylenglycol mit Partikeldurchmessern von 1, 2 und 3 µm verwendet.

Wie in Abbildung 7 dargestellt, wurden Partikel aus einer wässrigen PSL-Suspension mittels eines ATM 220 Aerosolgenerators generiert, mit Stickstoff gemischt und mit einem Volumenstrom von 5 l/min durch ein ca. 40 cm langes Flugrohr geleitet. Um die Partikelverluste durch die Denuder analysieren zu können, wurde der Aerosolfluss durch ein Y-Stück aufgeteilt und von zwei Welas 2200 Sensoren mit einer Flussrate von 5 l/min eingesaugt. Dabei erfasste der erste Sensor Partikel nach dem Durchströmen eines denuderfreien Abschnitts (leere Denuderkartusche als Referenz), wobei den zweiten Sensor Partikel nach Durchströmen eines, zwei, drei oder keinem Denuder(s) erreichten. Die Denuder in den Kartuschen befanden sich jeweils in Metallhaltern, zwischen welchen Metallspacer platziert waren. Diese dienten dazu, Hohlräume zwischen den Denudern zu schaffen, um Impaktionen an den Stirnflächen der Denuder zu minimieren. Wären die Denuder direkt hintereinander anstatt übereinander platziert, wäre die Wahrscheinlichkeit einer Partikel-Impaktion sehr groß.

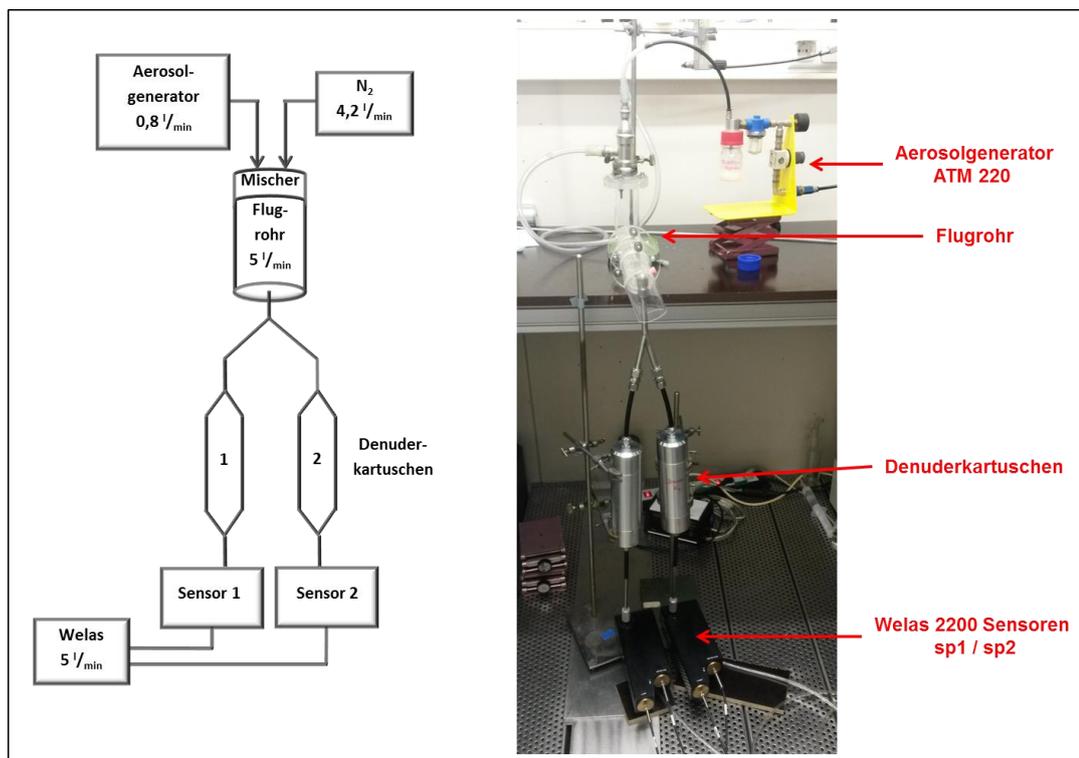


Abbildung 7 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Transmissionseffizienz von Novacarb™-Denudern.

Neben PSL-Partikeln wurde die Transmission von Aerosoltröpfchen aus *n*-Hexadecan und Diethylenglycol untersucht. Dafür wurden Aerosole aus *n*-Hexadecan oder Diethylenglycol mit Hilfe eines Sinclair-La-Mer-Kondensationsgenerators bei 5 l/min hergestellt. Anschließend wurde das Aerosol mittels Stickstoff auf eine Gesamtflussrate von 50 l/min verdünnt und durch ein 150 cm langes Flugrohr geleitet. Auch hier wurde der Aerosolfluss durch ein Y-Stück aufgeteilt und nach der Passage beider Denuderkartuschen von zwei Welas 2200 Sensoren mit einer Flussrate von 5 l/min eingesaugt (analog zu Abbildung 7). Analysiert wurde hierbei die Transmissionseffizienz von einem Denuder mit 1, 2 oder 3 µm großen Aerosoltröpfchen in einer temperaturkontrollierten Klimakammer bei 25 °C. Die Partikelkonzentrationen betragen jeweils $3-5 \cdot 10^3$ Partikel/cm³ für alle getesteten Partikelgrößen.

Die größenabhängige Transmissionseffizienz wurde in optimierten Kartuschen für bis zu drei Denuder untersucht. Die Einlass- sowie Auslasskappen dieser Kartuschen besaßen im Inneren eine

kegelförmige Struktur. Diese führte im Gegensatz zu den herkömmlichen Kartuschen mit einer einfachen, flachen Einlass- und Auslassgeometrie zu weniger Verwirbelungen, beziehungsweise Turbulenzen im Aerosolstrom und dadurch zu weniger Partikelverlusten (Abbildung 8).



Abbildung 8 Einlasskappe der optimierten (links) sowie der herkömmlichen Denuderkartusche (rechts).

3.3.2.2 Theoretische Sorptionseffizienz

Mit Hilfe folgender modifizierter Gormley-Kennedy-Gleichung konnte die theoretische Sorptionseffizienz E der Novacarb™-Denuder für verschiedene Substanzen, Denuderlängen und Flussraten berechnet werden [Ali *et al.*, 1989, De Santis, 1994]:

$$E = 1 - \frac{c_{av}}{c_0} = 1 - \left[0,91 \exp \left(-7,54 \cdot \alpha \cdot \frac{D_A L}{V} \right) \right] \quad \text{Gleichung 3.30}$$

mit

c_{av} = Austrittskonzentration des aus dem Denuder strömenden Gases [mol/cm³s]

c_0 = Ausgangskonzentration des in den Denuder strömenden Gases [mol/cm³]

α = dimensionsloser Faktor

D_A = Diffusionskoeffizient des Analyten [cm²/s]

L = Länge des Denuders [cm]

V = volumetrische Flussrate [cm³/s]

Die Kanäle des Novacarb™-Denuders konnten aufgrund ihrer rechteckigen Form als ein „Parallel-Plate-Denuder“ betrachtet werden. Somit konnte α durch folgende Gleichung beschrieben werden [De Santis, 1994, Gormley, 1938]:

$$\alpha = \frac{b}{a}$$

Gleichung 3.31

mit

b = Lange Dimension eines rechteckigen Kanals [cm]

a = Kurze Dimension eines rechteckigen Kanals [cm]

Da alle rechteckigen Kanäle des Denuders einen quadratischen Querschnitt aufwiesen, entsprach α eins. Da ein Novacarb™-Denuder 208 Kanäle besaß, musste die volumetrische Flussrate V durch 208 geteilt werden, um die volumetrische Flussrate eines Denuderkanals zu erhalten.

Analog zur Berechnung der theoretischen Sorptionseffizienz von „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denudern galten auch hier die gleichen Voraussetzungen nach Ali *et al.* [Ali *et al.*, 1989]. Allerdings kam es bei einigen Messungen mit Novacarb™-Denudern zu Durchbrüchen. Es sollte zudem berücksichtigt werden, dass die verwendeten gasförmigen Analyte keine Spurengase waren, da die Gasphasensättigungs-Konzentrationen bei 50 % lagen.

Um die theoretische Sorptionseffizienz zu berechnen, wurden folgende Werte eingesetzt:

- Anzahl der Denuderkanäle = 208
- Denuderlänge = 3,6 cm
- volumetrische Flussraten = 83,3 cm³/s (5 l/min) und 166,7 cm³/s (10 l/min)
- Diffusionskoeffizienten = 0,047 cm²/s (*n*-Hexadecan) und 0,083 cm²/s (Diethylenglycol) die nach Fuller *et al.* [Fuller *et al.*, 1969, Fuller *et al.*, 1966] berechnet wurden.

3.3.2.3 Zeitabhängige Adsorptionseffizienz

Zur Analyse der Gasphasenadsorption bzw. um den zeitlichen Verlauf der Adsorptionseffizienz zu verfolgen, wurde ein FID verwendet. Auch hier wurde mittels eines Welas 2200 Sensors auf einen möglichst partikelfreien Gasstrom (<80 Partikel/cm³) geachtet. Die Adsorptionseffizienz der Denuder wurde mittels *n*-Hexadecan oder Diethylenglycol als Testsubstanzen analysiert. Dampf aus Diethylenglycol und *n*-Hexadecan wurde jeweils unter Verwendung eines Sinclair-La-Mer 270 Kondensationsgenerators hergestellt und mit einer Flussrate von 5 l/min durch ein ca. 150 cm langes Flugrohr in einen Primärgasstrom (45 l/min) geleitet (Gesamtvolumenstrom 50 l/min) (Abbildung 9). Zur Bestimmung der Adsorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Zeit wurden zwei Denuderkartuschen am Flugrohr und am FID (Flussrate 0,5 l/min) über Metallrohre verknüpft. Während eine Denuderkartusche mit einem oder zwei Denudern befüllt wurde, enthielt die andere Kartusche keine Denuder und diente somit als Referenz bzw. Bypass. Beide Denuderkartuschen wurden über ein T-Stück mittels Metallrohren mit dem FID und einer Kolbenpumpe verknüpft. Die Kolbenpumpe diente zur Einstellung unterschiedlicher Flussraten (5 oder 10 l/min), da die Flussrate des FID nicht geändert werden konnte. Eine alternierende Schaltung zwischen der Denuderkartusche und der leeren Kartusche konnte durch einen Dreiwegehahn gewährleistet werden.

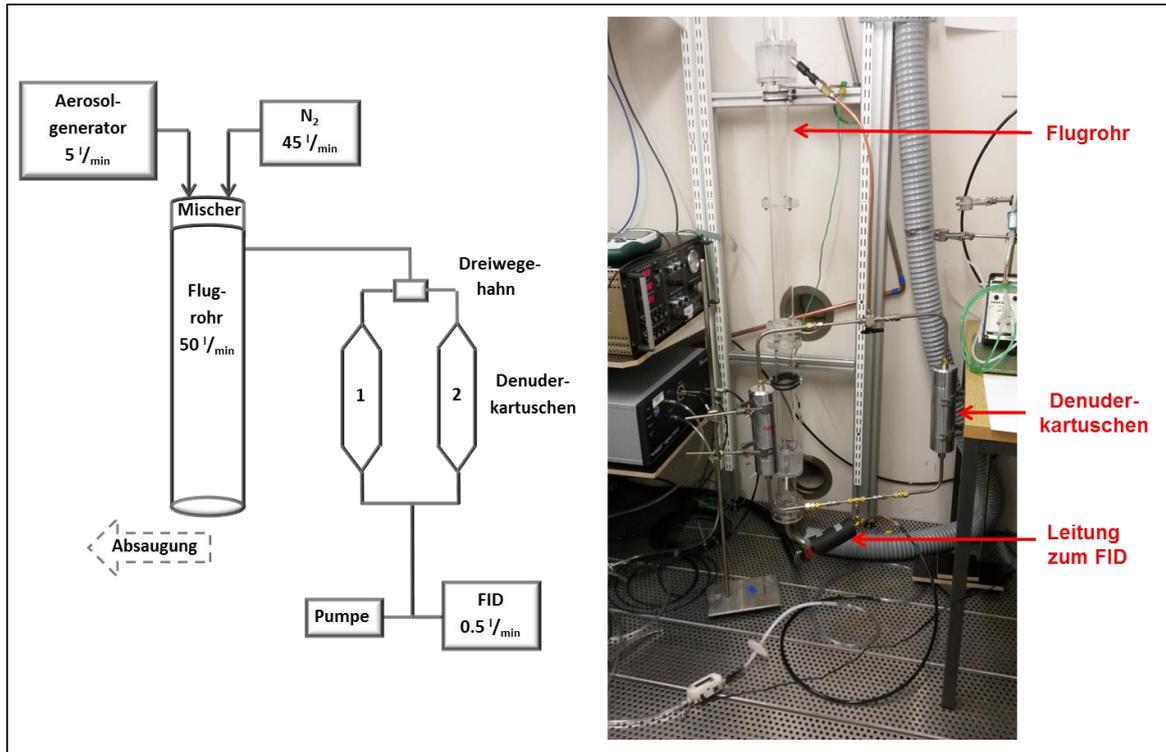


Abbildung 9 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Adsorptionseffizienz von Novacarb™-Denudern.

Da die Oberfläche der Metallrohre des Experimentalaufbaus ebenfalls Gas adsorbieren konnte, wurde der Gastrom zunächst mit beidseitig leeren Denuderkartuschen über das gesamte System geleitet, bis alle Leitungen gesättigt waren und sich somit im FID ein konstanter Wert eingestellt hatte. Daraufhin wurden die Messungen gestartet und das Gas abwechselnd durch die Referenzleitung und die Denuderkartusche geschleust. Die hinter dem Denuder gemessenen FID Werte wurden jeweils durch die zugehörigen FID Referenzwerte geteilt. Aus den so erhaltenen Quotienten wurde die Zeitabhängigkeit der Sorptionseffizienz ermittelt. Die Messungen wurden für jede Substanz jeweils drei Mal mit einem oder zwei Denudern bei unterschiedlichen Flussraten (5 oder 10 l/min) wiederholt. Alle Experimente wurden in einer Klimakammer bei einer konstanten Temperatur von 25°C durchgeführt.

3.3.2.4 Gas-Partikel-Gleichgewicht

Neben den Versuchen zur Bestimmung der Transmissionseffizienz eines Novacarb™-Denuders mit *n*-Hexadecantröpfchen, wurde auch deren Verdunstung nach Durchströmen eines Denuders beobachtet. Auch hier wurde mit Welas 2200 Sensoren gemessen und somit die Beobachtung einer Partikeldurchmesserreduktion ermöglicht. Somit konnte auch die Reduktion des Partikelvolumens in % berechnet werden. Die gesamte Partikelkonzentration befand sich jeweils für jede Partikelgröße im Bereich von 3000 bis 5000 Partikeln/cm³. Diese Partikelkonzentration kann an Arbeitsplätzen vorgefunden werden [Brouwer *et al.*, 2004]. Die summierte Massenkonzentration der Partikel betrug für 1 µm-Partikel $1,63 \pm 0,02 \text{ mg/m}^3$ und für 2 µm-Partikel $17,34 \pm 0,58 \text{ mg/m}^3$. Alle Versuche wurden in einer Klimakammer bei einer konstanten Temperatur von 25°C durchgeführt.

3.3.2.5 Extraktion der gesammelten Gasphasen

Um die Menge an gesammelten Gasphasen analysieren zu können, wurden die Novacarb™-Denuder zunächst mit *n*-Hexadecan oder Diethylenglycol (analog Abbildung 9 und Kapitel 3.3.2.2) beladen. Anschließend wurden die Denuder mit *n*-Hexan (Extraktion von *n*-Hexadecan) oder Dichlormethan (Extraktion von *n*-Hexadecan oder Diethylenglycol) versetzt. Die Denuder wurden für 15 min in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend für mehrere Stunden im Extraktionsmittel gelagert. Danach wurden die Denuder erneut für 15 min in das Ultraschallbad gestellt, wobei im Anschluss die quantitative Analyse der Extrakte mittels GC-MS erfolgte.

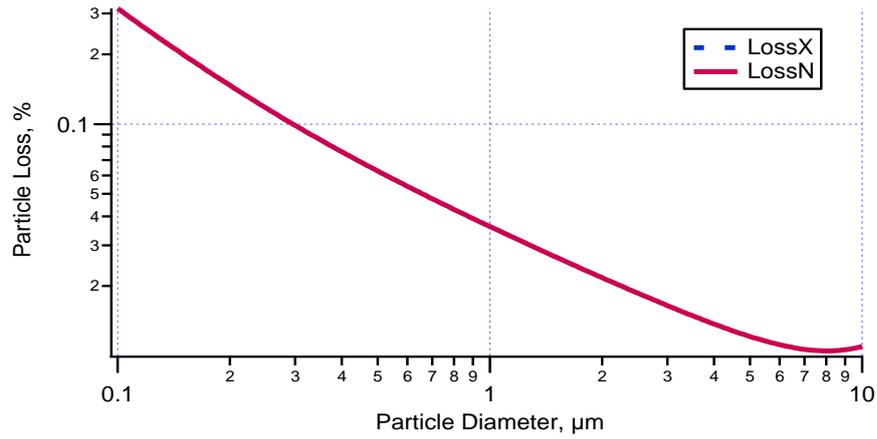
3.3.3 Membran-Denuder

Zur Trennung von Partikel und Gasphase wurde ein Membran-Denuder konzipiert [Papapostolou *et al.*, 2011] und als Konzeptstudie in der Werkstatt angefertigt. Das Aerosol durchströmte in diesem Gerät eine zentrale Kammer, die beidseitig von einer semipermeablen Membran begrenzt war. Das Volumen hinter der Membran wurde von einem Reingas durchströmt.

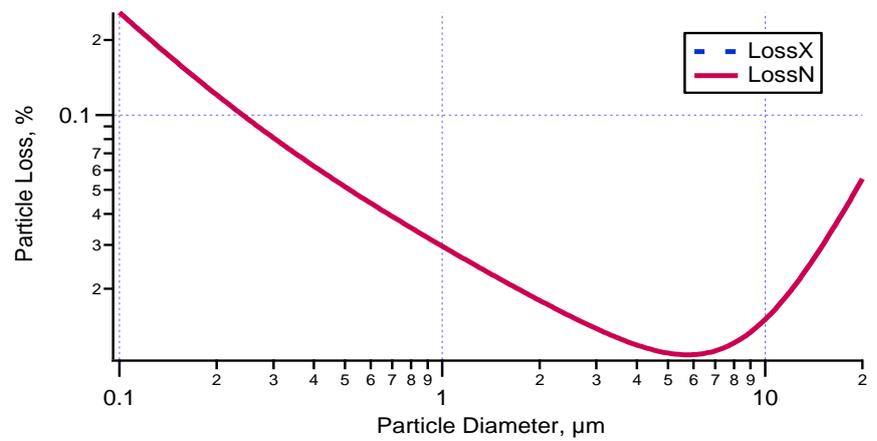
Während Gasmoleküle aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten eher an die Denudermembran gelangten, blieben Partikel im Zentralstrom. Partikel, die aufgrund von Diffusion oder Interzeption an die Membran gelangten, wurden aufgrund der Filterwirkung an dieser zurückgehalten und konnten nicht in den Reinluftstrom diffundieren. Dadurch konnte die Gasphase aus der Zentralkammer ohne Einwirkung von Partikeln gemessen werden.

Auf Basis der Gormley-Gleichung [Gormley *et al.*, 1949] und der Diffusionskoeffizienten der zu untersuchenden Analyten wurden die Hauptabmessungen eines Parallelplatten-Membran-Denuders festgelegt. Es wurde versucht, die Verluste beim Einsatz der gegenüber Rußpartikeln wesentlich größeren Aerosoltröpfchen gering zu halten. Die Ein- und Auslaufstrecken wurden dahingehend verändert, Turbulenzen und dadurch verursachte Partikelverluste zu vermeiden. Weiterhin wurde statt eines Rechteckkanals ein ovaler Querschnitt gewählt, um das Strömungsprofil zu optimieren. Die zu erwartenden Partikelverluste wurden mit dem Programm „Particle Loss Calculator“ des Max-Planck-Instituts für Chemie, Mainz, abgeschätzt. Diesem Modell zufolge bleiben bei einem als Rechteckkanal mit An- und Abströmtrichter gebauten Denuder mit den unten dargestellte Abmessungen in einem Bereich des Volumenflusses von 5 l/min bis 10 l/min die Verluste unter 3 % für Partikel zwischen 0,1 µm und 20 µm Durchmesser (Abbildung 10).

a) 5 l/min



b) 10 l/min



c) 20 l/min

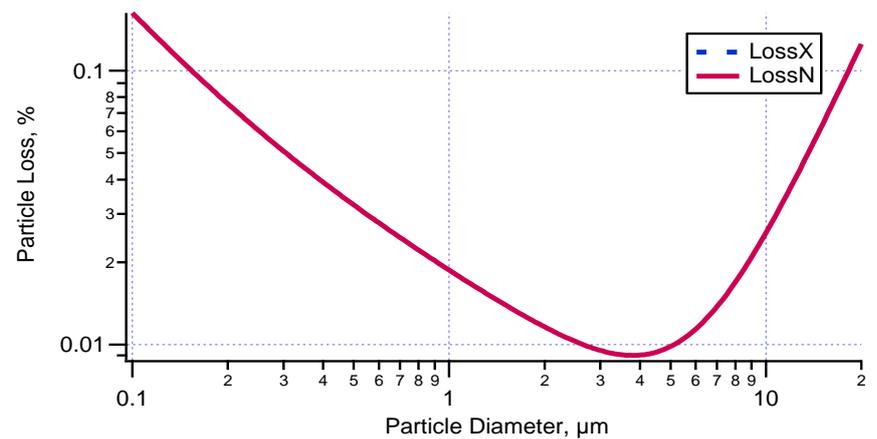


Abbildung 10 Ergebnisse der Abschätzung von Partikelverlusten.

Der Membran-Denuder bestand aus drei Platten, zwischen welchen zwei Membrane eingespannt werden konnten. Die mittlere Platte war als Rechteck-Kanal mit als Hohlkehle ausgeführten Flanken und Ein- und Austrittsstrecken ausgebildet. Die seitlichen Platten hatten Ausfräsungen, die als Kanal für das Spülgas dienten.

Die Größe der freien Membranfläche für beide Seitenmembranen betrug 2 x 50 cm x 5 cm, bzw. 500 cm². Abbildung 11 zeigt den Entwurf der Konstruktionszeichnung des Prototypen.

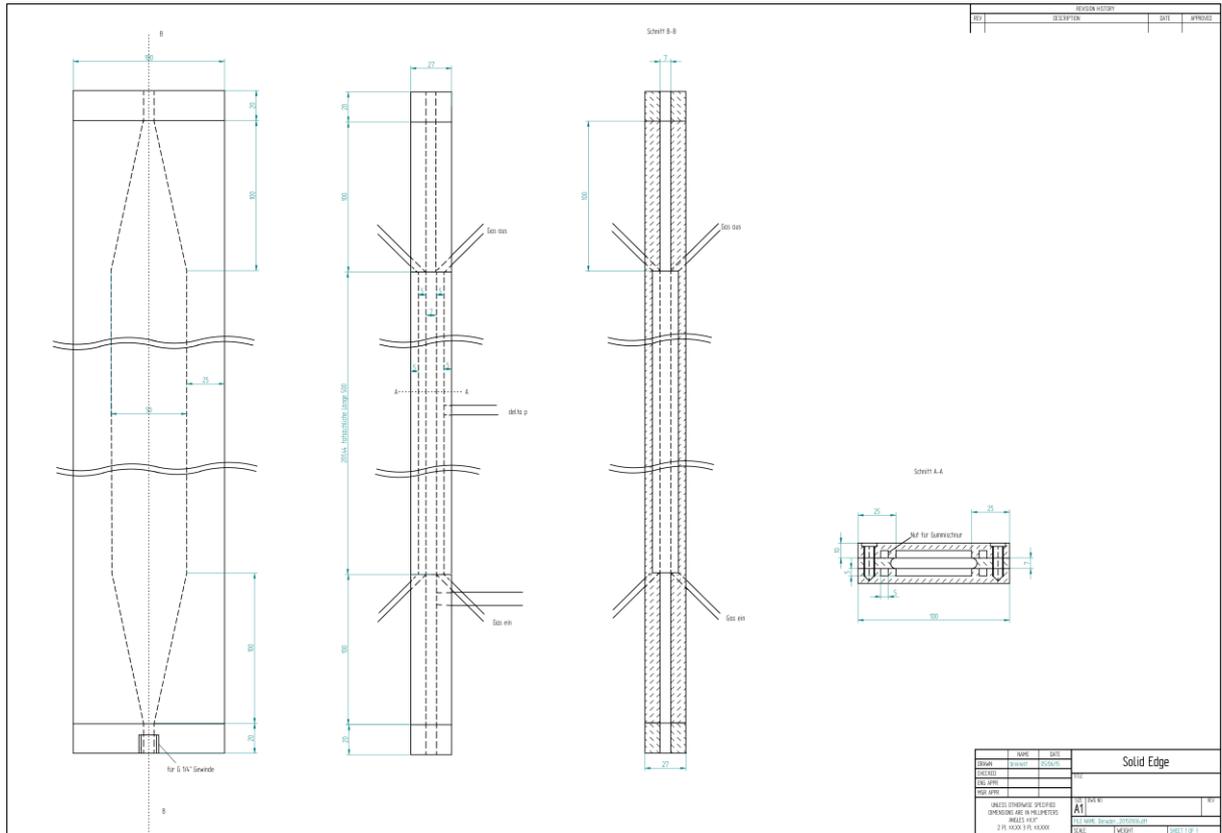


Abbildung 11 Konstruktionszeichnung des Denuder-Prototypen.

Aus fertigungstechnischen Gründen wurde bei der Herstellung in der Werkstatt des Helmholtz Zentrum München der Entwurf in einigen Details modifiziert: i) die Spüllufträume wurden durch seitliche Bohrungen erschlossen und ii) die Stützen für die Differenzdruckmessung wurden ebenfalls seitlich statt auf der Front- bzw. Rückseite angeordnet.

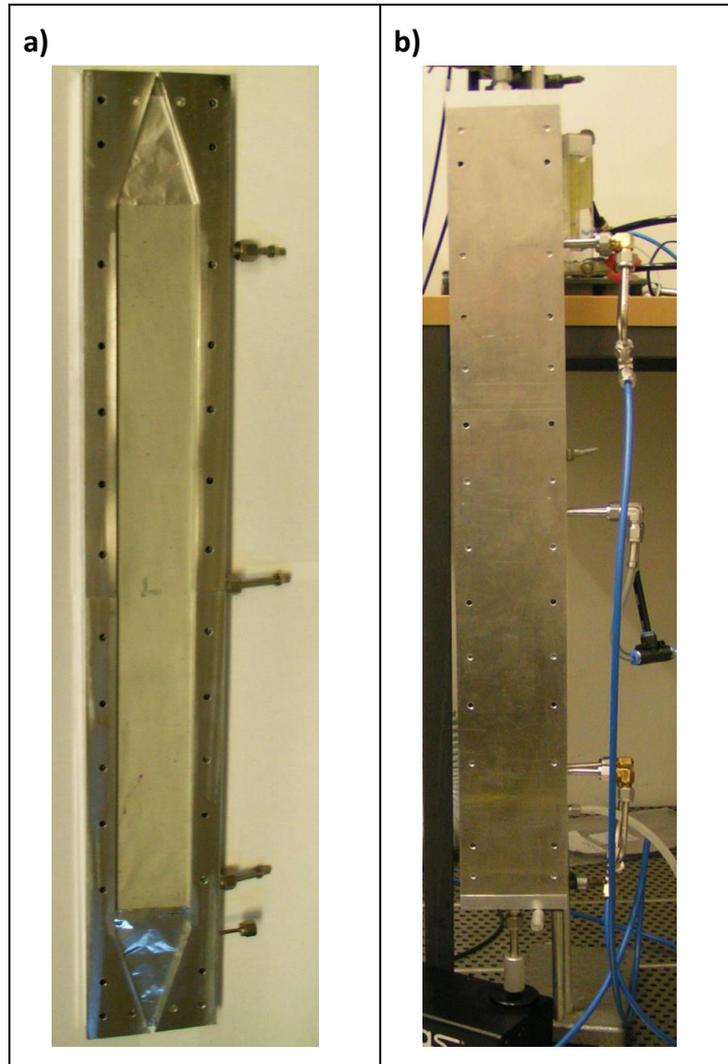


Abbildung 12 Membran-Denuder a) geöffnet; b) im Einsatz.

3.3.3.1 Membranmaterialien

Zur Trennung von Partikel- und Reinluftstrom wurde eine mikroporöse Membran aus expandiertem Polytetrafluorethylen (ePTFE) vorgeschlagen, da dieses Material in der Technik vielfältig für die Filterung eingesetzt wird. Diese findet auch in der Herstellung wasserundurchlässiger, atmungsaktiver Kleidungsstücke („Gore-Tex“) umfangreiche Anwendung. In der Regel wird die ePTFE-Membran hierzu auf ein Trägermaterial auflaminiert. Dieses stellt jedoch ein zusätzliches Diffusionshindernis dar und sollte daher so dünn wie möglich sein. Für Testzwecke wurden deshalb auf Polyestergewebe (Leinenbindung, ca. 450 g/m², Schöffel Sportbekleidung GmbH, Schwabmünchen, Deutschland) und auf Nadelfilz (Polyester, 0,7 mm stark, BWF Tec GmbH & Co KG, Offingen, Deutschland) auflaminierte Membranen beschafft.

Die Beschaffung von nicht auf Trägern auflaminierten ePTFE-Membranen hingegen, gestaltete sich schwierig. Die Firma W.L. Gore hat als eine der wichtigsten Hersteller zwar eine große Bandbreite unterschiedlicher Qualitäten im Programm, liefert jedoch nur in Großmengen an Weiterverarbeiter. Der Vertrieb erfolgt aus dem Ausland, so dass auch Muster nicht erhältlich waren. Im Berichtszeitraum

wurden deshalb Muster von einem anderen Anbieter (FluorTex GmbH, Raubling, Deutschland) beschafft.

Wegen der stark verzögerten Lieferung der nicht laminierten ePTFE-Membranen, wurden für die ersten Tests des Membran-Denuders zunächst Membranen verwendet, welche auf Polyestergewebe auflaminiert waren. Weitere Versuche folgten mit der ePTFE-Membran von FluorTex.

3.3.3.2 Strömungswiderstand der Membran

Durch die Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite der Membran entstand eine Gasströmung. Je nach Strömungsrichtung stand sie entweder der Diffusion entgegen oder führte zu einer unerwünschten Filtration von Partikeln. Der Widerstand der Membran gegen Durchströmung war daher ein wichtiges Maß zur Beschreibung des Gesamtsystems. Um den durch die Membran tretenden Volumenstrom in Abhängigkeit von der Druckdifferenz zu bestimmen, wurde ein Stickstoffstrom durch den Innenkanal des Denuders geleitet. Die Druckdifferenz über die Membran konnte variiert werden indem der strömungsbedingte Druckabfall am Austrittskanal des Innenraums verändert wurde (Änderung des Volumenstroms, Drosseln der Austrittsleitung). Die Druckdifferenz zwischen dem Innenraum des Denuders und dem Außenraum wurde mit einem Mikro-Differenzdruckmanometer mit einer Auflösung von 0,1 Pa gemessen. An der Außenseite der Membran wurde das durch die Membran geströmte Gas für eine bestimmte Zeit in einem Gasprobenbeutel gesammelt. Mit einem Kolbenprober wurde anschließend das Gasvolumen im Probenbeutel bestimmt und aus der Probenahmedauer der Volumenstrom berechnet.

3.3.4 SADS (Semi-volatile Aerosol Dichotomous Sampler)

Für eine getrennte Sammlung und Analyse der Partikel- und Gasphase wurde ein Prototyp des SADS (Semi-volatile Aerosol Dichotomous Sampler)-Systems von der Werkstatt des Helmholtz Zentrums erstellt. Für die Gas-Partikel-Trennung wurde der SADS mit zwei Teilströmen betrieben: einem primären Strom auf der gleichen Achse mit dem Aerosoleinlass und einem sekundären Strom senkrecht zum Aerosoleinlass. Der Primärstrom wurde auf bis zu 90 %, der Sekundärstrom in der Regel auf etwa 10 % des Gesamtstroms eingestellt (Abbildung 13).

Nach dem Einlass wurden die Partikel mittels einer Düse beschleunigt und durch den Trägheitseffekt im Primärstrom gehalten. Im Sekundärstrom wurde im Idealfall nur die Gasphase gesammelt, da die beschleunigten Partikel den seitlichen Strömungslinien nicht folgen konnten.

Die Trennungseffizienz des SADS wurde theoretisch mit Hilfe eines CFD (Computational Fluid Dynamics)-Modells berechnet und mit PSL-Partikeln experimentell ermittelt (Kap. 4.3.4).

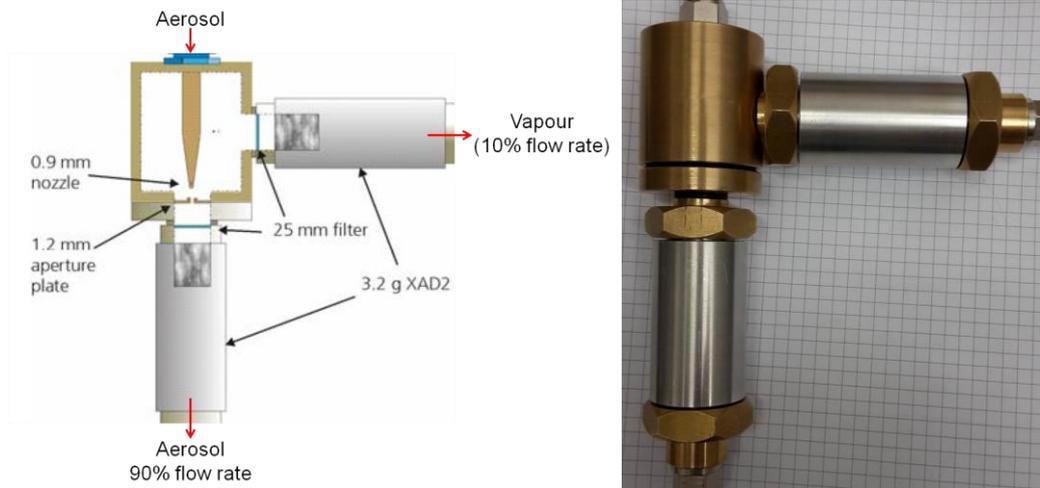


Abbildung 13 Aufbau des SADS (Semi-volatile Aerosol Dichotomous Sampler).

3.3.5 VPS (Vapor-Particle Separator)

Eine weitere Möglichkeit zur getrennten Erfassung der Dampf- und Partikelphase stellt der Vapor-Particle Separator (VPS) [Cheng *et al.*, 2016] dar (Abbildung 14). Ähnlich wie beim SADS, wurde der VPS mit zwei Teilströmen betrieben. Zwei Probenahmepumpen wurden eingesetzt um den VPS zu betreiben. Eine reine „Dampfprobe“ konnte durch einen sekundären (10 % des Gesamtflusses), seitlichen Fluss gezogen werden. Eine metallische Membran verhinderte, dass Partikel in den Sekundärstrom gelangten. Aufgrund der deutlich höheren Trägheit der Partikel, folgten diese dem Hauptstrom (90 % des Gesamtflusses). Die Dampf-moleküle hingegen wiesen deutlich höhere Diffusionskoeffizienten als Partikel auf und konnten an den Sekundärstrom abweichen. Die Partikelmasse konnte durch die Differenz zwischen Hauptstrom (Gesamt-Aerosolkonzentration) und Sekundärstrom (Dampfkonzentration) ermittelt werden.

Der Partikeldurchbruch in den Seitenstrom eines VPS-Prototyps wurde anhand von PSL-Partikeln getestet. Die Dampfkonzentration im Seitenstrom (Dampfphase) wurde für ein DEG-Aerosol mit einem FID gemessen.

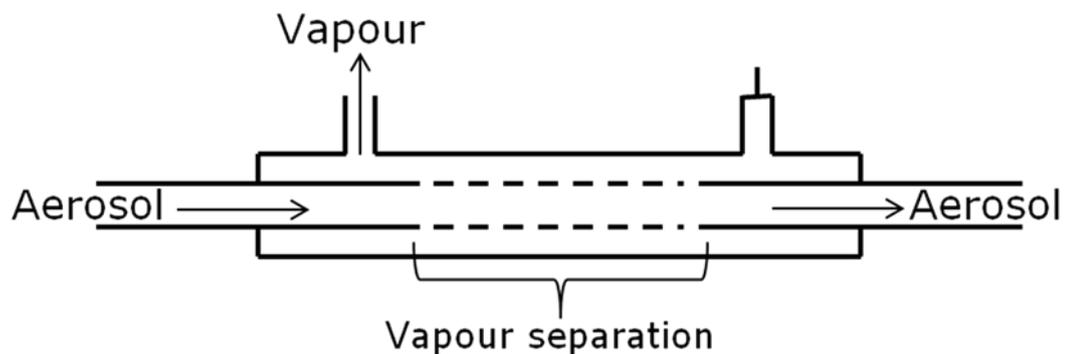


Abbildung 14 Aufbau des VPS (Vapor-Particle Separator).

3.4 Alterung

Am Arbeitsplatz werden die Partikel vom Ort der Generierung in die Umgebung verteilt. Dabei wird das Aerosol zunächst verdünnt und schließlich langsam an die Umgebungsbedingungen angepasst. Dieser Prozess wird in der freien Atmosphäre als ein kontinuierlicher Prozess gesehen [Andreae, 2009], bei dem die Partikel ständig umgeformt werden. Die Lebenszeit von Partikeln und Gasen hängt dabei sowohl von physikochemischen Umformungsprozessen und Wechselwirkungen als auch von der Art der Deposition und der Größe der Partikel ab, mit einer Lebensdauer für Partikel zwischen wenigen Sekunden (Verbrennungspartikel) und mehreren Jahren (stratosphärische Vulkanasche-Konzentrationen).

3.4.1 Alterung in einem statischen Volumen

Für die mechanisch generierten Mikrometerpartikel, die häufig am Arbeitsplatz auftreten, konnten für Partikel mit aerodynamischem Durchmesser von 0,1, 1 und 10 μm Depositionsgeschwindigkeiten von $4 \mu\text{m s}^{-1}$, $35 \mu\text{m s}^{-1}$ und 3mm s^{-1} berechnet werden (Abbildung 15).

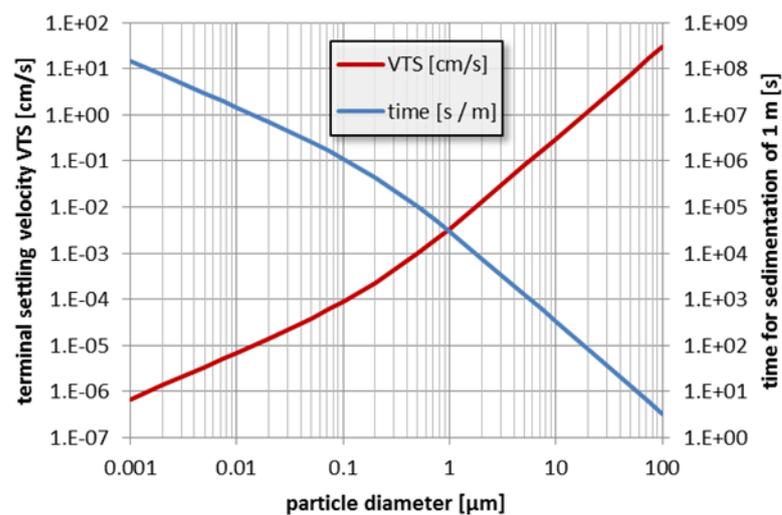


Abbildung 15 Modellrechnung für die Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße (rot) und der daraus abgeleiteten Zeit für die Sedimentationsstrecke von 1 m (blau).

Um die Transportphase in einer Arbeitsplatzumgebung zu simulieren, sollte dem Aerosol daher genügend Zeit für die Adaption gegeben werden. Um 1 m zu sedimentieren benötigt ein 1 μm großes Partikel ca. 10 h, ein Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von 10 μm ca. 6 min. Daraus wurde ein Bedarf für die Aufenthaltszeit von etwa 10, maximal 30 min abgeleitet.

In Projekt FP299 wurde dafür ein Sack mit einem Volumen von ca. 400 l konzipiert. Materialüberlegungen führten zu einer Mehrschicht-Tedlar-Folie, die sowohl inert gegenüber den verwendeten Substanzen als auch gasdicht genug ist, um das Aerosol unverändert in der Umgebung

aufzubewahren. Die Analysen damals zeigten jedoch erhebliche ungeklärte Verluste, sodass auf ihre Benutzung zunächst verzichtet wurde.

3.4.1 Alterung in einer rotierenden Aerosolkammer („Rotating Drum Storage“ (RDS))

Für die Untersuchung von schnell sedimentierenden Partikeln wird laut Literatur die rotierende Trommel (RDS, „Rotating Drum Storage“) verwendet. In einem langsam rotierenden Zylinder „fallen“ die Partikel in einer zirkulären Bahn, sobald die enthaltene Luft der Zylinderbewegung folgt.

Ein DAT („Dynamic Aerosol Thoroid“) wurde zuerst von Goldberg *et al.* [Goldberg *et al.*, 1958] beschrieben, um die Überlebensfähigkeit von Bakterien im luftgetragenen Zustand zu untersuchen. Da die Größe von Bakterien-Aerosolen (~200 nm ... ~12 µm, [Hinds, 1982]) in einem ähnlichen Bereich liegt wie die von Partikeln, welche hier untersucht werden sollen, bietet sich die Verwendung einer solchen Kammer an. Ähnliche Untersuchungen wurden nachfolgend von etlichen Autoren durchgeführt [Cox, 1987, Dimmick, 1969, Frostling, 1973, Goldberg, 1971]. Eine theoretische Bestimmung der Partikelbahnen wurde von Gruel *et al.* [Gruel *et al.*, 1987] entwickelt.

Vor einigen Jahren wurde eine ähnliche Kammer von Verreault *et al.* [Verreault *et al.*, 2014] präsentiert, in welcher die Bakterien über 18 h hinweg beobachtet wurden. Ein anderes Forscher-Team zeigte mittels deren Kammer, dass „Pseudomonas aeruginosa“-Bakterien, die von Probanden mit zystischer Fibrose durch Husten in die Luft gebracht wurden, über 4 m transportiert werden konnten und für 45 min in der Umgebungsluft überlebensfähig waren [Knibbs *et al.*, 2014].

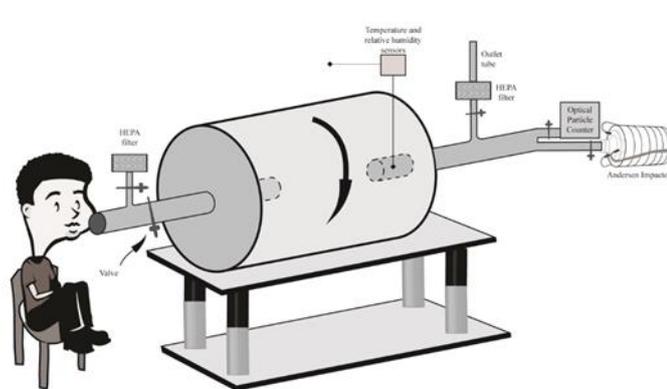


Abbildung 16 Verwendung einer RDS („Rotating Drum Storage“) nach Knibbs *et al.* [Knibbs *et al.*, 2014]. Der Proband generiert ein Bakterien-Aerosol durch Husten. Die Bakterien werden über die Mischluft in die RDS geleitet und dort für 5, 15 und 45 min „aufbewahrt“ bevor die Viabilitätsanalyse durchgeführt wurde.

Die RDS besteht aus einem horizontal gelagerten Thoroid, das langsam um seine Achse gedreht wird [Goldberg *et al.*, 1958]. Aerosolpartikel werden axial an der Vorderseite der RDS eingeleitet, darin eine Zeit lang gealtert und können die Trommel anschließend an der Hinterseite wieder verlassen [Knibbs *et al.*, 2014]. Innerhalb der RDS werden sie der Luftbewegung der Kammer unterworfen. Durch Reibung an der Zylinderwand wird die Luft nach der Befüllung der RDS langsam in die Rotationsbewegung mitgenommen. Da die Nachfrage nach technischen Geräten dieser Art jedoch sehr gering ist, wird eine RDS nicht kommerziell angeboten.

3.4.2 Modellierung der Partikelbewegung

Die Bahn eines Teilchens innerhalb der RDS wurde von Gruel *et al.* [Gruel *et al.*, 1987] beschrieben. Die Bewegungsgleichungen wurden auf der Basis von Gravitation und Stokes'scher Reibungskraft formuliert. Eine Bewegung der Partikel in axialer Richtung wurde nicht berücksichtigt; alle Lösungen liegen daher in zweidimensionaler Form vor. Aus den Bewegungsgleichungen ergibt sich eine spiralförmige Bewegung zum Kammerrand, die beim Erreichen der Relaxation in eine kreisförmige Bewegung übergeht.

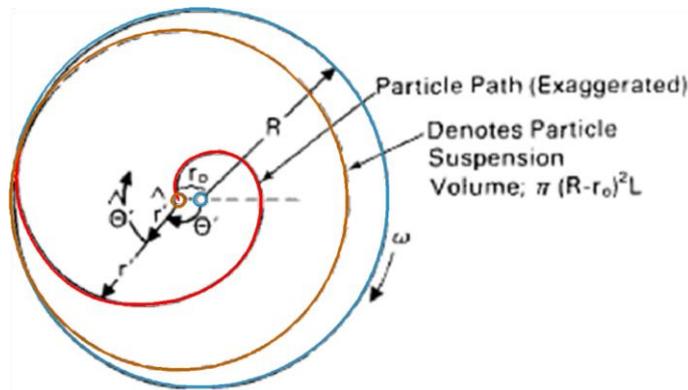


Abbildung 17 Zweidimensionale Darstellung des Partikelpfades innerhalb des RDS-Thoroids. Nach der Einspeisung des Partikels nahe dem Rotationszentrum bewegt es sich auf einer spiralförmigen Bahn nach außen bis es die passende Kreisbahn erreicht. Das Suspensionsvolumen berechnet sich danach aus der angegebenen Gleichung.

Die Zeit, die das System benötigt, ins Gleichgewicht zu kommen („Relaxation-Time“) ergibt sich aus der Ableitung zu:

$$\tau = \frac{\rho d^2 C_c}{18 \eta} \quad \text{Gleichung 3.32}$$

mit

τ = Relaxationszeit

ρ = Partikeldichte

d = Partikeldurchmesser

C_c = Cunningham-Slip-Correction

η = Viskosität

Aus den Bewegungsgleichungen kann der Grenzzadius (Offset-Radius) r_0 für die Rotation des Partikels berechnet werden. Er hängt von der Relaxationszeit τ des Partikels, der Erdbeschleunigung g und der Rotationsgeschwindigkeit ω des Thoroids ab.

$$r_0 = \frac{\tau g}{\omega} \quad \text{Gleichung 3.33}$$

Für den Fall einer Alterungszeit des Aerosols von

$$t \ll \frac{27}{8} \frac{R^2}{\tau^3 g^2} \quad \text{Gleichung 3.34}$$

mit

R = Radius des Thoroids

kann eine angenäherte Gleichung für eine optimale Rotationsgeschwindigkeit des Thoroids angegeben werden:

$$\omega_{opt} = \left(\frac{g}{2Rt} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{\tau g}{3R} \quad \text{Gleichung 3.35}$$

Damit die Lösung gültig ist, muss der Offset-Radius für ein Partikel stets kleiner als der Radius des Thoroids bleiben.

Das Verhalten und die Transfer-Rate von Partikeln durch die RDS in Abhängigkeit von den Aerosolparametern wurde von verschiedenen Autoren untersucht [Dimmick, 1969, Frostling, 1973, Goldberg, 1971]. Sie leiteten eine Gleichung für die Transfer-Effizienz von Partikeln her:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{2 m \omega t}{3 \pi d \eta}} \quad \text{Gleichung 3.36}$$

mit

N = Anzahlkonzentration der Partikel zum Zeitpunkt t

N_0 = anfängliche Anzahlkonzentration der Partikel (zum Zeitpunkt $t = 0$)

In den folgenden Abbildungen wurden die Eigenschaften als Beispiel für eine RDS von 50 cm Radius berechnet.

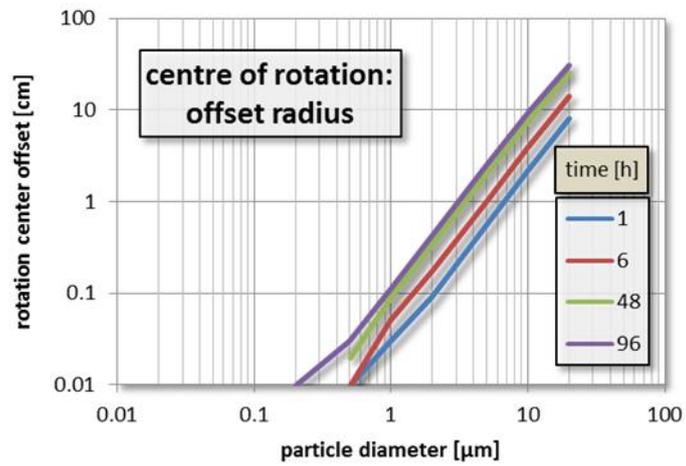


Abbildung 18 Modellrechnung für den Offset-Radius in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Alterungszeit, die für das Aerosol vorgegeben wird.

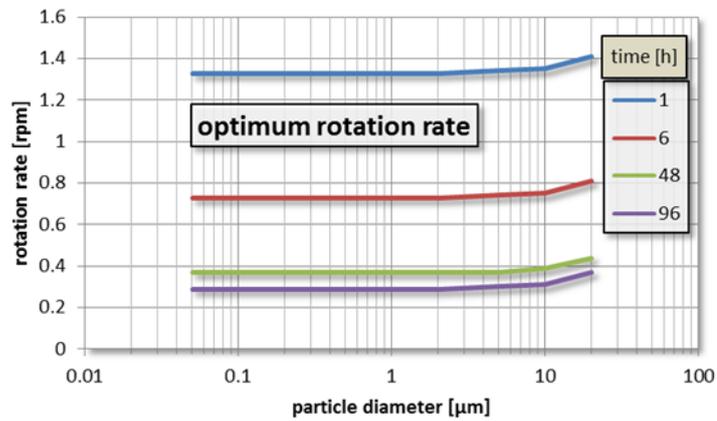


Abbildung 19 Optimale Drehgeschwindigkeit des Thoroids in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Aerosols für unterschiedliche Alterungszeiten.

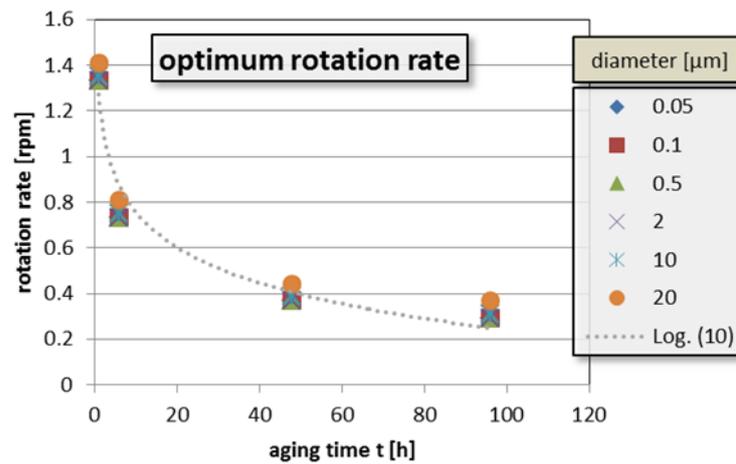


Abbildung 20 Optimale Drehzahl des Thoroids in Abhängigkeit von der Alterungszeit des Aerosols.

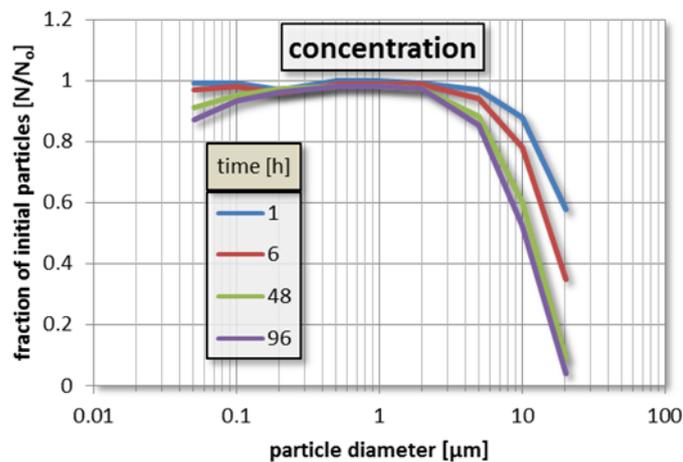


Abbildung 21 Relative Konzentration der Partikel in Abhängigkeit von Partikelgröße und Alterungszeit.

Aus Abbildung 21 ist erkennbar, dass für Partikel $< 2 \mu\text{m}$ kaum eine Abhängigkeit von der Alterungszeit bestand. Für Partikelgrößen jenseits dieses Durchmessers fiel die Konzentration jedoch schnell ab. Für „kurze“ Aufenthaltszeiten von $t < 1 \text{ h}$ bestand jedoch auch für Partikel $> 10 \mu\text{m}$ eine Chance von 90 % das Thoroid wieder zu verlassen.

3.4.3 Messungen mit einem rotierenden Trommelspeicher „Rotating Drum Storage“ (RDS)

Bei optimierten Verbrennungsprozessen entstehen im Abgas meist ultrafeine und Nano-Partikel. Die etwas niedrigere prozessverfügbare spezifische Energie bei den meisten industriellen-Arbeitsabläufen führt jedoch eher zu Partikeln im Größenbereich von einigen Mikrometern. Aufgrund der kurzen Zeit bis zur Freisetzung in die Umgebungsluft unterliegen sie auch kaum den Sedimentations- und Koagulationsprozessen während des Transports. Ihre Alterung beginnt daher oft nach der Freisetzung in

die Umgebungsluft. Ab diesem Zeitpunkt ändern sie ihre Eigenschaften z. B. durch Verdünnung, Koagulation, Verdunstung oder Kondensation.

Um diese Partikelalterungsprozesse unter kontrollierten Bedingungen studieren zu können, müssen die Teilchen während einem Zeitraum von einigen Minuten bis zu einer Stunde im luftgetragenen Zustand gehalten werden. Alterungsbehälter für „fine particles“ (im Größenbereich um 1 µm) sind daher für gewöhnlich sehr großvolumig (10 ... 500 m³), um einen übermäßigen Partikelverlust durch den Wandkontakt oder Sedimentation zu vermeiden.

Ein etwas handlicherer, laborverträglicher Aufbau für solche Alterungsstudien ist ein “Rotating Drum Storage” (RDS), d. h. die Alterung von Partikeln wird in einem rotierenden Zylinder durchgeführt. Ein RDS für SVOC-Studien wurde in der Werkstatt des Helmholtz Zentrum München gebaut und getestet (Abbildung 22).

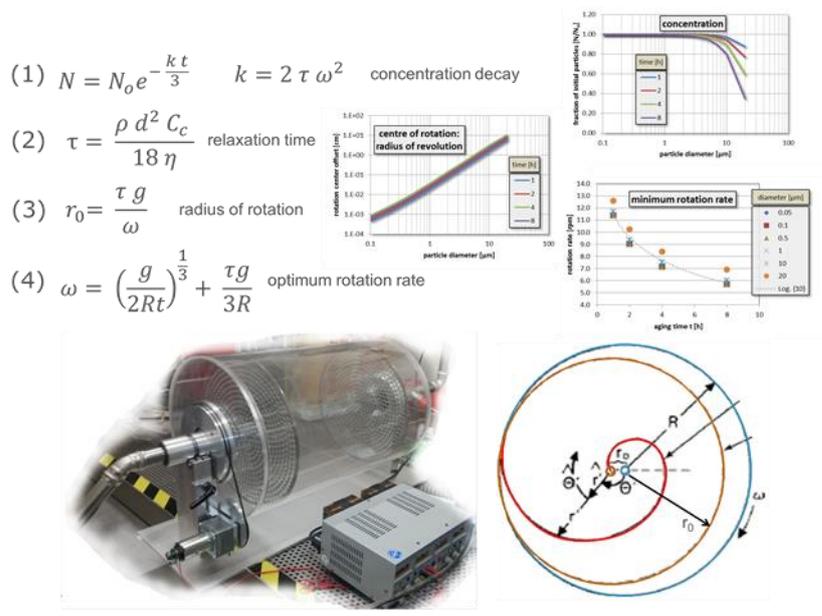


Abbildung 22 Ergebnisse der theoretischen Modellrechnung und der daraus abgeleitete Laboraufbau (unten links) des RDS.

Für den Test des RDS wurden Laborexperimente mit Diethylenglycol (DEG) als semi-volatile Partikelsubstanz durchgeführt. Der Experimentalaufbau ist in Abbildung 23 dargestellt. DEG-Partikel aus einem mit reinem Stickstoff verdünnten Kondensationsgenerator (SLG) wurden als Prüfaerosol verwendet, während zwei identische Welas 2200 Sensoren (sp1 und sp2) des Weißlichtspektrometers für die Partikelgrößen- und Konzentrationsanalyse eingesetzt wurden.

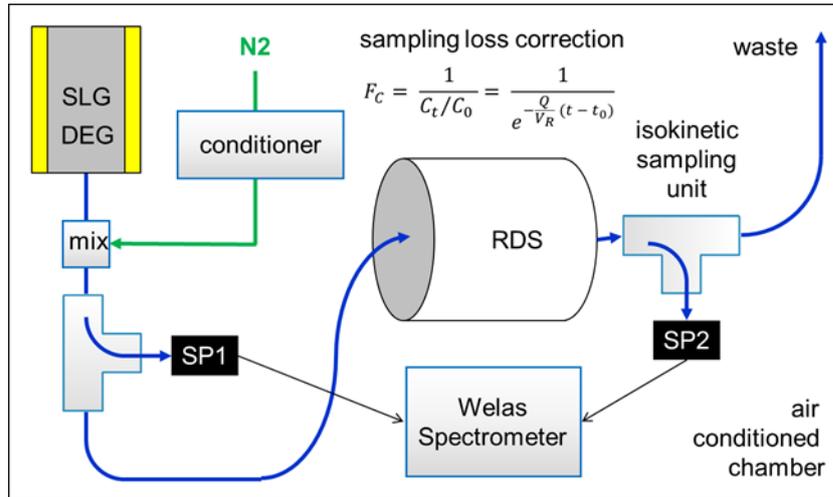


Abbildung 23 Versuchsaufbau zur Messung der Partikelverluste im RDS-System.

3.5 Aerosolgenerator für Stoffgemische

Für die Generierung von Aerosolen aus Mehrkomponenten-Stoffmischungen wurde ein Topas SLG 270 Aerosolgenerator modifiziert. Der Sättiger (Saturator) des konventionellen SLG 270 wurde ausgebaut und die Dosierung des Stoffgemisches von einer Flüssigchromatographie (HPLC)-Pumpe der Firma Shimadzu (Abbildung 24) übernommen. Das flüssige Stoffgemisch wird verdampft, mit NaCl-Kondensationskeimen gemischt und auf Umgebungstemperatur gekühlt. Dabei kondensierten die Stoffgemisch-Dämpfe auf die NaCl-Kerne und bildeten monodisperse Mehrkomponenten-Partikel.

Dank der HPLC-Pumpen-Dosierung können generell beliebig viele Flüssigkeiten gemischt werden, solange sie mischbar sind, die Mischung bei der Versuchstemperatur flüssig bleibt und die dynamische Viskosität unter 50 cP liegt. Der Generator wurde zunächst mit einer *n*-Pentadecan/*n*-Hexadecan-Mischung (1:1 Vol.) getestet; die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3 dargestellt.

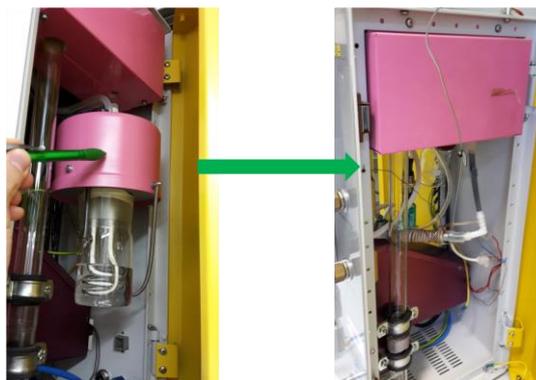


Abbildung 24 Innenansicht des Aerosolgenerators im Originalzustand (links) und nach Umbau (rechts).

3.6 Adsorptionsverluste in verschiedenen Leitungen

Das Ziel der Adsorptionsexperimente war es, unterschiedliche Materialien im Hinblick auf ihre Adsorptionseffizienz durch den Gebrauch von unterschiedlichen Stoffen zu beurteilen. Die gewonnenen Ergebnisse sollten dazu dienen, geeignete Materialien für Experimentalaufbauten zu wählen, um Verluste durch die Adsorption der Gasphase in den Leitungen zu minimieren.

In Abbildung 25 ist der Experimentalaufbau zur Untersuchung der Adsorptionseffizienz verschiedener Materialien unter Verwendung von *n*-Hexadecangas dargestellt. Untersucht wurden Kupfer, sulfintierter Edelstahl, silicabeschichteter Edelstahl, sowie ein antistatischer PTFE- (Polyfluortetraethylen) und ein PU (Polyurethan)-Schlauch mit einer Länge von jeweils 53 cm. Als Referenz- beziehungsweise Bypassleitung diente eine Edelstahlleitung gleicher Länge. Dampf aus *n*-Hexadecan wurde jeweils unter Verwendung eines Sinclair-La-Mer 270 Kondensationsgenerators hergestellt und mit einer Flussrate von 5 l/min durch ein ca. 150 cm langes Flugrohr in einen Primärgasstrom (45 l/min) geleitet (Gesamtvolumenstrom 50 l/min). Zur Bestimmung der Adsorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Zeit wurde die Referenzleitung und das zu untersuchende Material über ein T- sowie einen Dreiweghahn mit dem Flugrohr und über Metallrohre am FID (Flussrate 0,5 l/min) verknüpft.

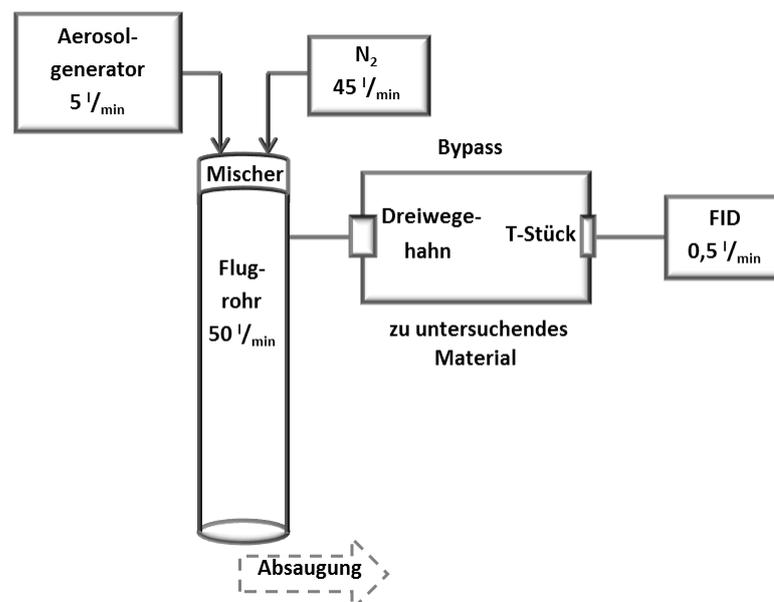


Abbildung 25 Experimentalaufbau zur Untersuchung der Adsorptionseffizienz verschiedener Materialien.

Auch hier wurde mittels eines Welas 2200 Sensors am Flugrohr die Partikelanzahl kontrolliert (<80 Partikel/cm³). Zunächst wurde der Gasstrom über das Bypassrohr geleitet, bis die Leitung gesättigt war und sich somit im FID ein konstanter Wert eingestellt hat. Daraufhin wurde das Gas abwechselnd durch die Referenzleitung und das Material geleitet. Die vom FID gemessenen Werte des zu untersuchenden Materials werden jeweils durch die dazugehörigen vom FID detektierten Referenzwerte geteilt. Aus den so erhaltenen Quotienten konnte die Adsorptionseffizienz im Laufe der Zeit ermittelt werden.

3.7 Messungen mit einem Denuder-GGP (Gesamtstaub-Gas-Probenahme)-Mini-System

Zur genauen Einschätzung von Gesundheitsrisiken ausgelöst durch luftgetragene Schadstoffe, wurde eine separate Gas-/Partikelphasen-Sammelstrategie entwickelt. Der vollständig charakterisierte „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder ließ sich hervorragend mit einem GGP-Mini-Sammler (Abbildung 3a), Abbildung 26) kombinieren und diente dabei der Aufnahme der Gasphase eines SVOC-Aerosols durch Sorption. Mit Hilfe einer metallischen Einsaugdüse vor dem Denuder wurde das Aerosol mit einer Flussgeschwindigkeit von 1,2 m/s (inhalierbarer Standard) eingesaugt. Gleichzeitig strömten die Partikel des eingesaugten Aerosols durch den Denuder und wurden auf einem hinter dem Denuder angebrachten 13 mm großen Quarzfaserfilter (oder Glasfaserfilter) gesammelt. Dieser Filter befand sich dabei auf einem Edelstahl-Filterhalter. Hinter dem Filter wurde ein graphitisierter Rußadsorber, bestehend aus jeweils 60 mg Carbotrap® B (20-40 mesh), Carbotrap® Y (20-40 mesh) and Carboxen® 569 (20-45 mesh) (Supelco GmbH, Germany) (in Flussrichtung angeordnet und mittels Glaswolle separiert), zur Aufnahme von verdunsteten semi-volatilen Partikelbestandteilen vom Filter (im Falle eines *blow-off* Effekts) angebracht. Alle drei Komponenten wurden mit einem Schutzgehäuse ummantelt und an eine tragbare batteriebetriebene Pumpe angeschlossen (Abbildung 26c). Nach der Probenahme mit einem D-GGP-Mini-Sammler, können die auf dem Denuder, Filter und Adsorber gesammelten Substrate mittels TD-GC-MS (Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie) qualitativ sowie quantitativ analysiert werden.



Abbildung 26 Personengetragener Aerosolsammler a) demontiert, b) zusammengesetzt, c) zusammengesetzt mit Einlass sowie Schutzgehäuse.

Arbeitsplatzmessungen

In der südafrikanischen Bergbauindustrie ist der Einsatz großer Dieselfahrzeuge, wie z.B. die LHD („Load Haul Dump“)-Fahrzeuge, weitverbreitet. Diese Fahrzeuge stoßen tagtäglich große Mengen an ungefilterten Dieselabgasen aus, die für die Arbeiter ein hohes Gesundheitsrisiko darstellen. Zur Beurteilung von Gesundheitsrisiken der südafrikanischen Minenarbeiter wurden an unterschiedlichen Orten sowie bei unterschiedlicher Aktivität Feldmessungen mit den personengetragenen Denuder-GGP-Mini-Sammlern durchgeführt. Die Sammler wurden von Arbeitern in Werkstätten, beim „Tipping Point“, von LHD-Fahrern, sowie von Arbeitern im herkömmlichen Bergbau (ohne den Einsatz von Dieselfahrzeugen) getragen. Der Aerosolsammler sowie die batteriebetriebene Pumpe wurden dabei mittels jeweils einer Klammer an der Kleidung eines Arbeiters befestigt (Abbildung 27). Bei dem „Tipping Point“ handelt es sich um einen Bereich der Mine, in welchem LHD-Fahrer das gesammelte Platinerz auf ein Gitter abladen. Danach zertrümmert der „Tipping Point Operator“ mittels einer großen Maschine das Erz auf dem Gitter, wobei kleine Stücke durch das Gitter fallen und auf einem Fließband abtransportiert werden. Die D-GGP-Mini-Sammler wurden mit einer Flussrate von 0,5 l/min betrieben, wobei der Zeitraum der Probenahme variierte. Ein Grund hierfür war beispielsweise, dass die LHD-Fahrer unterschiedlich lange Strecken während des Transports des Platinerzes zurücklegen mussten.



Abbildung 27 Minenarbeiter mit einem Aerosolsammler und einer tragbaren batteriebetriebenen Pumpe.

Nach den Probenahmen wurden die drei Komponenten der Aerosolsammler demontiert und die Denuder sowie Rußadsorber mit luftdichten Kappen verschlossen. Die Filter wurden ebenfalls in leere Thermodesorptionsröhrchen überführt und mit luftdichten Kappen verschlossen. Vor der Analyse wurde zu den Denudern, Filtern und Adsorbern ein interner Standard gegeben. Die auf den Quarzfaser-Filtern gesammelten Partikel wurden mittels eines Optic 4 (GL ATAS, Niederlande) „direkt-thermisch-desorbierenden Injektors“ thermisch extrahiert. Nach einer Entlüftungszeit von 135 s, wurde die Filterprobe auf 300 °C mit einer Heizrate von 50 °C/min erhitzt. Dabei wurde für die ersten 50 s ein Split von 50 eingestellt (bei einer Säulen-Flussrate von 1 ml/min). Danach wurde der Injektor auf den Splitless-

Modus für 20 min umgestellt. Die extrahierten Komponenten wurden dabei auf einer Trennsäule bei 50 °C gesammelt. Bei der Trennsäule handelte es sich um eine unpolare 25 m BPX-5-Säule mit einem ID von 0,22 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm (SGE, Australien). Nach 15 min thermischer Extraktion, wurde das GC-MS gestartet. Dabei wurde die Säule mit einer Rate von 20 °C/min auf 150 °C, danach mit 5 °C/min auf 350 °C und anschließend 10 min isothermal geheizt. Die gaschromatographische Trennung mit massenselektiver Detektion erfolgte mit dem Shimadzu-System GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Japan). Das Massenspektrometer wurde in einem Scan-Modus (m/z 35-500, Scanrate 3,3 Hz) betrieben. Eine Kalibrierkurve wurde durch Addition von Standards auf jedes Sammelsubstrat angefertigt, wobei relative Standardabweichungen der Methode mittels Konfidenzintervallen ermittelt wurden.

Die auf „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denudern gesammelten gasförmigen Substrate wurden mittels einer Shimadzu TD-20 Thermodesorptionseinheit (Shimadzu, Japan), gekoppelt an ein GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu, Japan), analysiert. Die thermische Desorption wurde bei 250 °C für 30 min durchgeführt. Die von den Denudern extrahierten Substrate wurden auf einer Tenax TD-Falle bei 5 °C gesammelt und anschließend bei 330 °C mit einem Split von 10 zum GC redesorbiert. Die Trennung erfolgte auf einer polaren BP20-Säule mit einem ID von 0,22 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm (SGE, Australien). Das Massenspektrometer wurde mit den gleichen Einstellungen wie bei der Filter-Analyse, betrieben: m/z 35-500, Scanrate 3,3 Hz. Die Kalibrierung wurde mit verschiedenen Standardmischungen durchgeführt.

Die Analyse der auf den Rußadsorbern gesammelten Substrate wurde analog zur Analyse der Denuder durchgeführt. Der einzige Unterschied lag in der Thermodesorption, die bei 350 °C über 45 min durchgeführt wurde. Die relative Standardabweichung der Methode wurde mittels Konfidenzintervallen berechnet.

Vergleichsmessungen im Labor

Zum Vergleich wurden ebenfalls Messungen mit Denuder-GGP-Mini-Sammlern in einer Klimakammer bei einer konstanten Temperatur durchgeführt. Es wurde ein Aerosol aus *n*-Hexadecan unter Verwendung eines Sinclair-La-Mer 270 Kondensationsgenerators hergestellt und mit einer Flussrate von 5 l/min durch ein ca. 150 cm langes Flugrohr in einen Primärgasstrom (45 l/min) geleitet (Gesamtvolumenstrom 50 l/min) (Abbildung 28).

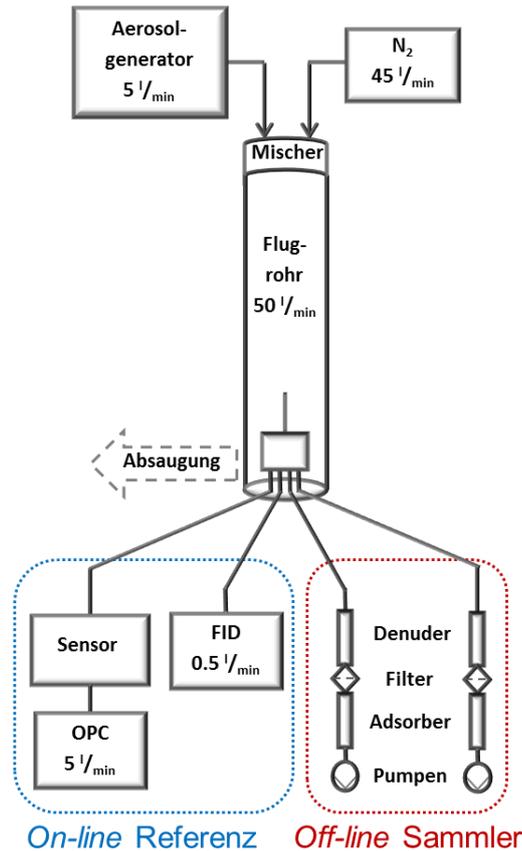


Abbildung 28 Experimenteller Aufbau zum Vergleich der on-line Referenzmessungen (FID und OPC) mit den off-line Sammlern (Denuder-GGP-Mini).

Die Massenkonzentrationen der Gas- und Partikelphase und somit das Verhältnis beider Phasen konnte mittels verschiedener Einstellungen am Generator gesteuert werden. Zur Bestimmung der Gasphasenmassenkonzentration wurde an der isokinetischen Probenahmestelle des Flugrohrs ein FID sowie Welas Weißlichtspektrometer (*on-line* Referenz) eingesetzt. Mit Hilfe des FID konnte die Gesamtmassenkonzentration des Aerosols (Gas + Partikel) gemessen werden, während das Welas zur Erfassung der Massenkonzentration der Partikelphase eingesetzt wurde. Die Differenz beider Massenkonzentrationen ergab die Massenkonzentration der Gasphase des generierten Aerosols.

Parallel dazu wurden an der isokinetischen Probenahmestelle des Flugrohrs zwei oder drei D-GGP-Mini-Sammler als *off-line* Sammler angebracht. Zum Vergleich wurden bei einem weiteren Versuch auch GGP-Mini Sammler parallel zu den D-GGP-Mini Sammlern eingesetzt. Mittels einer Flussrate von 0,335 l/min wurde das generierte *n*-Hexadecan-Aerosol mit zwei (beziehungsweise drei) parallelen D-GGP-Mini (sowie einem GGP-Mini Sammler) jeweils 10 min gesammelt. Anhand der D-GGP-Mini-Sammler ließ sich durch anschließende TD-GC-MS Analysen die Masse an Gas- sowie Partikelphase bzw. Gas-Partikel-Fraktionierung des Aerosols ermitteln und mit den Massenkonzentrationen der *on-line* Referenzmethode vergleichen. Dafür wurden die 13 mm großen Munktell MN 85/90 Glasfaser-Filter (Munktell, Deutschland), Denuder und Adsorber zunächst mittels eines Thermodesorber TD-20 (Shimadzu, Japan) thermisch extrahiert und mittels einem GCMS-QP2010 Ultra GC-MS (Shimadzu, Japan) analysiert. Die Thermodesorption wurde bei 250 °C über 30 min (Denuder), bei 300 °C über 30 min (Filter) und bei 350 °C über 45 min (Adsorber) durchgeführt. Die aus den drei Bestandteilen des D-GGP-Mini-Sammlers gewonnenen Extrakte wurden auf einer Tenax TD-Falle gesammelt und bei 5 °C gekühlt,

wobei die anschließende Redesorption zum GC bei 330 °C mit einem Split von 10 erfolgte. Die Trennung verlief mittels einer polaren BP20-Säule mit einem ID von 0,22 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm (SGE, Australien). Die Säule wurde mit Raten von 20 °C/min bis zu 150 °C, sowie 5 °C/min bis zu 350 °C und anschließend 10 min isothermisch geheizt. Das Massenspektrometer wurde im Scan-Modus für m/z 35-500 (Scanrate 3,3 Hz) betrieben. Die Quantifizierung der Analyt-Massen wurde mit Hilfe einer „6-Punkt-Kalibrationsgeraden“ durchgeführt.

4. Ergebnisse des Gesamtvorhabens

4.1 Dynamik von SVOC-Aerosolen (Dampf-Partikel-Gemische)

Das Partikel-/Dampf-Verhältnis eines Aerosols kann in Abhängigkeit von der Temperatur stark variieren. So konnte mittels einer Versuchsreihe gezeigt werden, dass bei sinkender Temperatur, der Dampfanteil abnimmt und umgekehrt. Hierbei wurde ein generiertes Aerosol aus *n*-Hexadecan mit einer konstanten Gesamtkonzentration von ca. 19 mg/m³ in einem Flugrohr unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt.

Abbildung 29 zeigt den prozentualen Massenanteil der Partikelphase (Differenz bis zu 100 % in der Dampfphase) für ein *n*-Hexadecan-Aerosol im Flugrohr. Die Partikelmasse wurde an zwei Stellen im Flugrohr gemessen, wobei die Verweilzeit zwischen beiden Probenahmestellen drei Sekunden beträgt (Abbildung 1). Bei beispielsweise 11 °C befindet sich das Aerosol fast vollständig in der Partikelphase mit einem Massenanteil von bis zu 90 %. Im Gegensatz dazu, konnten bei 35 °C nur 20 % des Aerosols in der Partikelphase nachgewiesen werden.

Die zwischen beiden Probenahmestellen nach drei Sekunden verdunstete Partikelmassenkonzentration variierte ebenfalls mit der Temperatur. Beispielsweise verdunstete die Partikelmasse mit etwa 2 mg/m³ bei 15 °C, 5 mg/m³ bei 25 °C und 7 mg/m³ bei 30 °C. Dies zeigt, dass sich die Verteilung von SVOC-Aerosolen mit der Temperatur und der Entfernung von der Emissionsquelle kontinuierlich änderte. Darüber hinaus könnte die getrennte Erfassung der Gas- und Partikelphase in Bezug auf Stoffe, deren toxische Wirkung vom physikalischen Zustand des Aerosols abhängt, von großer Bedeutung sein.

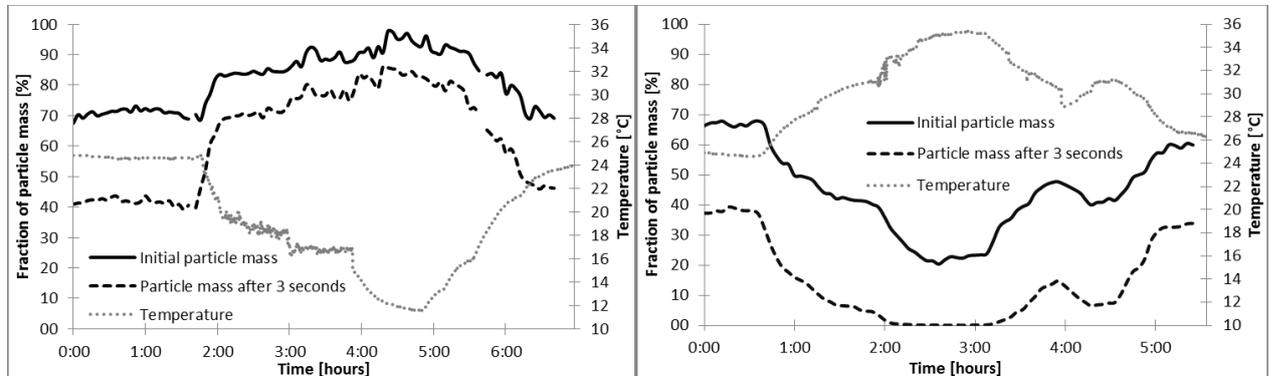


Abbildung 29 Verhalten des Partikelanteils eines *n*-Hexadecan-Aerosols in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die relative Feuchte der Umgebungsluft kann sowohl die Dampf-Partikel-Verteilung wasserlöslicher SVOC als auch die Verdunstungszeit dieser Partikel stark beeinflussen. Abbildung 30 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Diethylenglycol- (DEG) Teilchen mit einem Anfangsdurchmesser von 1 µm und die Verteilung dieser Teilchen nach drei Sekunden Verweilzeit bei 70, 40 und 0 % relativer Feuchte (RH). Aus Abbildung 30 wird ersichtlich, dass bei 0 % RH DEG-Partikel vollständig verdunsteten. Im Gegensatz dazu, konnte ein höherer Wassergehalt der Luft dazu führen, dass DEG-Partikel Wasser absorbierten, wodurch eine homogene Mischung entstand. Außerdem verringerte sich dadurch der

Dampfdruck an der Grenzfläche zwischen Tröpfchen und Luft. Infolgedessen blieben bei hohen RH-Werten Partikel aus wasserlöslichen SVOC für längere Zeit in der Luft erhalten.

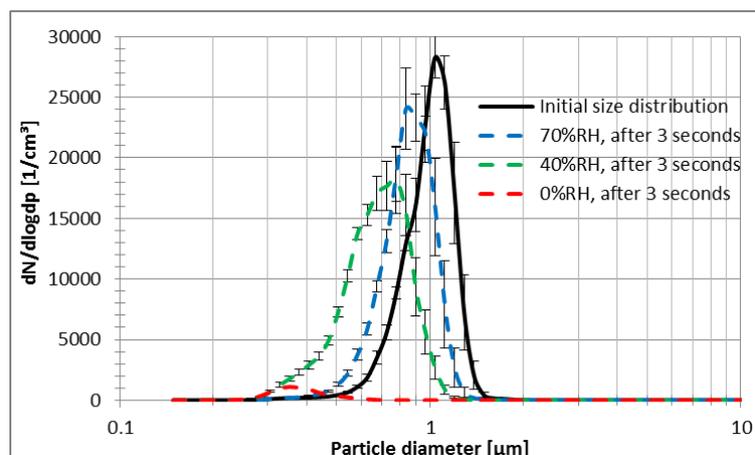


Abbildung 30 Partikelgrößenverteilung für ein DEG-Aerosol am Anfang und nach 3 s Aufenthaltszeit für 70, 40 und 0 % relativer Feuchte.

4.1.1 Verteilung der SVOC zwischen Filter und Adsorber

Zur Untersuchung der Verteilung unterschiedlicher Stoffe zwischen Filter und Adsorber, wird bei der Methodenentwicklung zur Probenahme von SVOC-Aerosolen in der Regel die „Spiking“-Methode („Aufdotieren“ von Flüssigkeit mit einer Pipette auf einen Filter) angewendet. Im Vergleich zu feinen Aerosolpartikeln wird jedoch bei der „Spiking“-Methode die Oberfläche eines Filters mit relativ großen Tröpfchen versetzt. Dies führt zu einer weniger benetzten Fläche, wodurch sich ein reduzierter Verdunstungsfluss beim „Aufdotieren“ ergibt. Nach dem „Aufdotieren“ wird die Umgebungsluft mittels einer Probenahmepumpe durch diesen Filter gezogen.

Die vom Filter verdunstende Substanz wird anschließend von einem Adsorber aufgenommen. Dadurch kann die Verteilung von SVOC-Stoffen zwischen Filter und Adsorber auf einfachem Wege simuliert werden. Jedoch ist diese „Spiking“-Technik nicht immer mit der Probenahme von Aerosolen (Dampf-Partikel-Gemischen) vergleichbar. Der Unterschied in der Gas-Partikel-Verteilung zwischen „Dotierversuchen“ und „Aerosolversuchen“ wurde für unterschiedliche Stoffe und Konzentrationen untersucht (Tabelle 1). Hierbei stellte sich heraus, dass bei „Dotierversuchen“ eine deutlich größere Menge an SVOC auf dem Filter zu finden war. Der Unterschied lag zwischen 13 und 52 %, was darauf hindeutet, dass die Verdunstung von Partikeln bei „Dotierversuchen“ unterschätzt wird.

Tabelle 1 Vergleich der Verteilung zwischen Spiking-Methode und Aerosolmessung.

Substanz	Methode	Filter		Adsorber		Gesamt [mg/m ³]	Differenz [%]
		[mg/m ³]	[%]	[mg/m ³]	[%]		
<i>n</i> -Octadecan	Spiking	2,6	82,3	0,6	17,7	3,2	
	Aerosol	1,7	53,1	1,5	46,9	3,2	29,1
<i>n</i> -Hexadecan	Spiking	5,2	75,1	1,7	24,9	6,9	
	Aerosol	1,9	23,2	6,3	76,8	8,2	52,0
<i>n</i> -Hexadecan	Spiking	20,9	84,8	3,7	15,2	24,6	
	Aerosol	12,3	43,5	16	56,5	28,3	41,3
<i>n</i> -Tetradecan	Spiking	12,6	19,0	53,6	81,0	66,2	
	Aerosol	0	0	71,7	100	71,7	19,0
<i>n</i> -Tetradecan	Spiking	45,0	34,3	86,0	65,7	131,0	
	Aerosol	13,2	8,6	139,5	91,4	152,7	25,7
<i>n</i> -Tetradecan	Spiking	71,0	41,3	101,0	58,7	172,0	
	Aerosol	56,8	28,0	146,4	72,0	203,2	13,3

Bei jedem der sechs Vergleiche war die Masse, die auf den Filtern blieb, für die „Dotierungstests“ höher. Umgekehrt wurde bei der Aerosol-Probennahme durch die vorbeiströmende Luft eine größere Menge an SVOC vom Filter in den Adsorber übertragen. Weder die Flüchtigkeit der getesteten Substanzen, noch die „aufdotierten“ Konzentrationen beeinflussten die gemessenen Unterschiede.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zeigen, dass mit der „Spiking“-Methode eine gute Einschätzung über das Dampf-Partikel-Verhältnis des zu untersuchenden Stoffes erhalten werden kann. Aufgrund dieser Einschätzung könnte entschieden werden, ob der getestete Stoff am Arbeitsplatz mit Filtern (Partikel), Sorptionsröhrchen (Dämpfe) oder mit einer Kombination von beiden (Aerosol) gemessen werden sollte.

Allerdings ist zu beachten, dass die „Spiking“-Methode die Verdunstung vom Filter unterschätzt, insbesondere wenn die getesteten Stoffe fast vollständig auf den Filtern haften bleiben. Anhand der „Spiking“-Tests kann in diesem Fall nur eine Probenahme mit Filterkassetten empfohlen werden. Jedoch kann es beim Sammeln von feineren Aerosolpartikeln zu erheblichen Verdunstungsverlusten kommen, die ebenfalls berücksichtigt werden sollten.

4.1.2 Verdunstung von SVOC auf Filteroberflächen

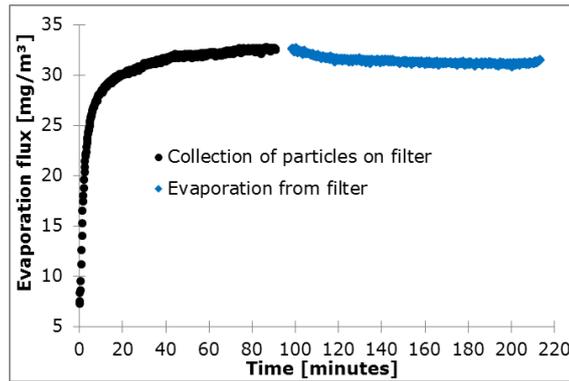


Abbildung 31 Zeitaufgelöste DEG-Konzentration, die während der Sammlung von Aerosolpartikeln hinter einem Filter gemessen wurde.

Nach dem Abschalten des Aerosolgenerators wurde nur reiner Stickstoff durch den Filter gezogen. Falls genügend Partikel auf dem Filter gesammelt wurden, konnten diese den Stickstoff, der durch den Filter gezogen wurde, sättigen. Obwohl keine weiteren DEG-Aerosolpartikel am Filter abgeschieden wurden, blieb die Dampfkonzentration abwärts der Filter konstant. Dies zeigte, dass die bereits gesammelten Partikel verdunsteten und den angesaugten Luftstrom mit Dämpfen sättigten. Der Hauptparameter, der die Verdunstung von SVOC vom Filter begrenzte, ist die Fähigkeit der vorbeiziehenden Luft, die Dämpfe aufzunehmen. Die maximale Menge an zu transportierendem Material ist durch die Gasphasensättigungskonzentration gegeben, die eine Funktion des Dampfdrucks eines Stoffes bei der gegebenen Temperatur ist. Da die Partikel auf einer großen Fläche verteilt waren, kann die vorbeiziehende Luft die von den Partikeln verdunsteten Dämpfe in kürzester Zeit aufnehmen. Somit besteht, hinsichtlich der Sättigung der Gasphase (Abbildung 31) kein Unterschied zwischen den letzten Minuten der Filterbeladung mit DEG-Partikeln (schwarze Punkte) und dem Ziehen von DEG-freiem Stickstoff (blaue Punkte).

Die Dampfkonzentration hinter den mit DEG „aufdotierten“ Filtern („Spiking“-Methode) wurde bei zwei Flussraten (0,5 und 3,5 l/min) gemessen und mit dem mit DEG-Partikeln (DEG-Aerosol) belegten Filter verglichen. Durch den Vergleich des Verdunstungsflusses zwischen den „gespikten“ und mit Partikeln belegten Filter, wurde ein mehr als doppelt so großer Unterschied festgestellt (Abbildung 32). Mit der „Spiking“-Technik konnten nur größere und kompaktere Tropfen auf den Filtern platziert werden. Dies wiederum führte beim „aufdotierten“ Tröpfchen im Vergleich zu Aerosolpartikeln, zu einem geringeren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Diese reduzierte Oberfläche führte zu einer wesentlich geringeren Verdunstung durch Diffusion von Material in den Luftstrom, der den Filter passierte. Durch eine Erhöhung der Flussrate durch den Filter, nahm die relative Verweilzeit der angesaugten Luft und damit die Kontaktzeit mit dem diffundierenden Dampf deutlich ab. Dies spiegelte sich in Abbildung 32 wieder. Beispielsweise wurde bei einer Reduktion der Strömungsrate von 3,5 auf 0,5 l/min eine Erhöhung des Verdunstungsflusses um fast 60 % gemessen. Dies zeigt, dass niedrigere Flussraten durch den Filter zu einer erhöhten Anreicherung der angesaugten Luft mit Dampf führten.

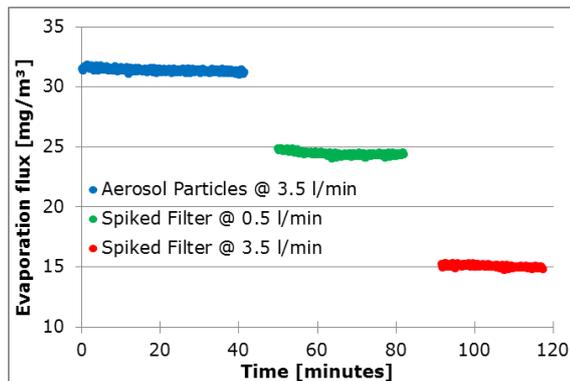


Abbildung 32 Verdunstungsfluss, der hinter dem mit DEG- Partikeln belegten und mit DEG-aufdotierten Filter gemessen wurde.

Darüber hinaus demonstrieren die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse die dynamische Verteilung von SVOC-Aerosolen zwischen der Partikel- und Dampfphase. Diese dynamische Verteilung ist zu berücksichtigen, wenn für jede Phase unterschiedliche toxikologische Effekte zu erwarten sind. Um die dynamische Verteilung der Partikel- und Dampfphase zu erfassen, werden verbesserte Probenahmesammler benötigt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die „Spiking“-Technik, die für die Methodenentwicklung und Vorhersage der Partitionierung verwendet wird, die Verdunstung von SVOC aus Filtern im Vergleich zur tatsächlichen Aerosolprobenahme unterschätzt. Alternativ könnten kleinere Tröpfchen in einem definierten Muster auf den Filter dosiert werden [Giesen *et al.*, 2016]. Auf diese Weise lägen die Laborergebnisse möglicherweise näher an der tatsächlichen Aerosolprobenahme.

4.2 Modellierung der Verdunstung von SVOC-Aerosol-Partikeln

Im Vorgängerprojekt FP299 wurde ein Computermodell zur Simulation der Verdunstungsdynamik von Aerosolpartikeln aus Einzelstoffen entwickelt und angewendet. Das Modell wurde im Laufe des aktuellen Projektes erweitert, wobei nun Simulationen der Dynamik von SVOC-Aerosolpartikeln aus Stoffgemischen möglich sind.

Abbildung 33 (links) zeigt die Simulation drei einzelner 1 μm -Partikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Das Partikel aus *n*-Tetradecan (C14) verdunstet aufgrund des hohen Dampfdrucks in weniger als 0,15 s. Das Eicosan (C20)-Partikel braucht im Gegenteil dazu über 100 s bis es vollständig verdunstet ist. Die unterschiedliche Partikel-Verdunstungszeit wird hauptsächlich durch einen geringeren Dampfdruck (Faktor 1000 im Fall von Eicosan) verursacht. Bei der Simulation eines 1 μm -Partikels aus einer Mischung mit jeweils 25 %-Volumenanteilen an *n*-Tetradecan (C14), *n*-Hexadecan (C16), *n*-Octadecan (C18) und Eicosan (C20) findet eine vierstufige Verdunstung der Komponenten binnen weniger Sekunden statt. Die weniger flüchtigen Stoffe bleiben hingegen länger im Partikel gebunden. Die Lebenszeit eines solchen Partikels beträgt über 50 s.

Abbildung 33 (rechts) zeigt die Verdunstung von 10000 Partikeln in einem geschlossenen Volumen von 1 cm^3 . Beim Verdunsten der „Partikelwolke“ wird die Gasphase zunehmend mit Dämpfen gesättigt, was wiederum zu längeren Partikel-Lebenszeiten führt. Im Falle der Eicosan-Partikel wird die Gasphase in kurzer Zeit gesättigt, wobei der Partikeldurchmesser konstant bleibt. Im Fall der Mischung

aus C14+C16+C18+C20 brauchen die Partikel über 10 s Zeit, um ein Gleichgewicht mit der Dampfphase zu erreichen.

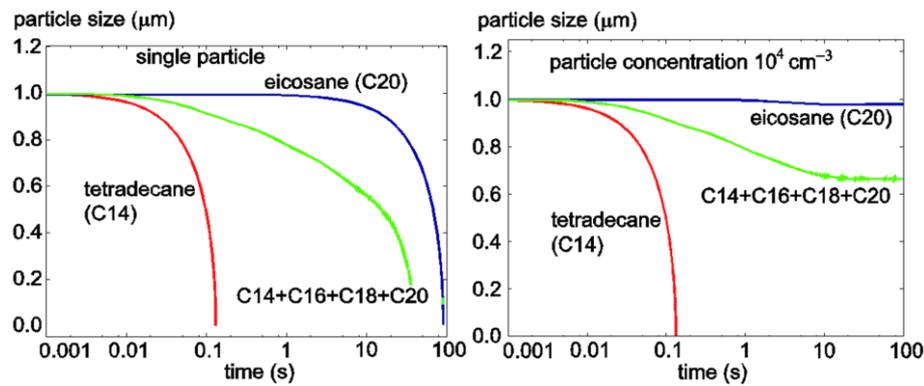


Abbildung 33 Simulation der Verdunstung von 1 µm-Partikeln aus C14, C20 und einem Gemisch (aus C14, C16, C18, C20) Links: für ein Einzelpartikel; Rechts: für eine Konzentration von 10000 Partikel/cm³.

Eine Erweiterung des Computermodells ist die Simulation von polaren Stoffen sowie von Gemischen aus polaren Stoffen. Unter der Annahme, dass das Raoult'sche Gesetz für solche Gemische gilt, können die Verdunstungszeiten von Multikomponenten-Partikeln berechnet werden. Abbildung 34 zeigt die Berechnung der Verdunstungszeiten für 1 µm große Partikel aus Ethylenglykol, Diethylenglykol und eines Gemisches aus beiden Stoffen. Die simulierten Partikel verdunsteten in weniger als 1 s. Im Falle des Gemisches wird deutlich, dass die Verdunstung in zwei Stufen stattfindet, wobei die flüchtigere Komponente nach weniger als 0,1 s komplett in die Gasphase übertragen wird.

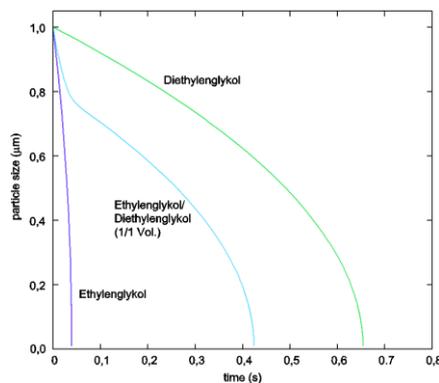


Abbildung 34 Simulation der Verdunstungsdynamik für 1 µm-Partikel aus Diethylenglykol (DEG), Ethylenglykol und als 1:1 (Vol.) Mischung beider Stoffe.

Das Computermodell wurde erweitert um auch den relativen Wassergehalt der Luft für die Simulation polarer Stoffe miteinzubeziehen. Die Messergebnisse von Kapitel 4.1 können daher auch anhand von Modellrechnungen bestätigt werden. Abbildung 35 zeigt, wie sich die Verdunstungszeiten der 1 µm Diethylenglykol-Partikel mit steigendem Wassergehalt der Luft deutlich verlängern. Die Verdunstungszeit eines 1 µm-Diethylenglykol-Partikels bei 0 % relativer Feuchte (rF) beträgt 0,6 s. Bei

einer rF von 50 % beträgt die Verdunstungszeit 1,25 s, bei 75 % rF mehr als 2,3 s. Bei 100 % rF werden die Partikel wachsen, da DEG hygroskopisch ist.

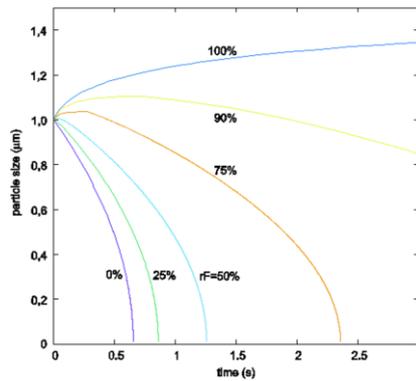


Abbildung 35 Verdunstung eines 1 µm-Diethylenglycol-Partikels bei unterschiedlicher relativer Feuchte.

Abbildung 36 zeigt die Verdunstungsdynamik eines einzelnen DEG-Partikels sowie einer Wolke von 10000 Partikeln in einem Luftvolumen von 1 cm³ bei zwei rF-Werten (0 und 50 %). Die höhere relative Feuchte führt zu einer um den Faktor 2 erhöhten Verdunstungszeit. DEG-Partikel wachsen anfangs durch Sorption von Wasser aus der Luft leicht an, während sich der Dampfdruck an der Partikeloberfläche durch die Mischung des Diethylenglycols mit Wasser verringert. Die höhere DEG-Partikelanzahl führt nur bei 50 % rF zu einem leichten Anstieg der Verdunstungszeit. Grund dafür ist, dass die 10000 P/cm³ nicht genug Masse mit sich bringen, um die Gasphase komplett mit Dämpfen zu sättigen.

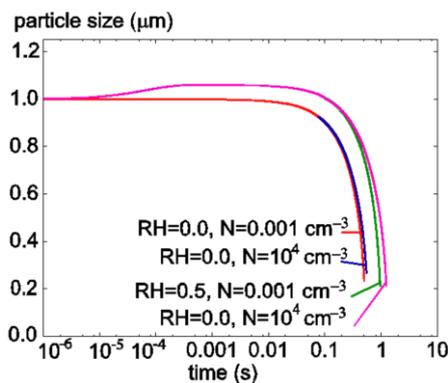


Abbildung 36 Simulation der Verdunstung von 1 µm-Diethylenglycol-Partikeln bei unterschiedlicher Anzahl und relativer Feuchte.

4.3 Probenahmetechniken zur getrennten Erfassung von Dampf- und Partikelphase

4.3.1 „Multi-Channel Silicone Rubber Traps“

4.3.1.1 Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz

Vier parallel angeordnete „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder wurden unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich ihrer Transmissionseffizienz untersucht. Eine Versuchsreihe wurde bei einer Flussrate von 0,5 l/min pro Denuder mit vertikal-betriebenen Denudern durchgeführt. Die vertikale Position der Denuder verhindert Partikelverluste verursacht durch Sedimentation, während die niedrige Flussrate die Partikelimpaktion an den Stirnflächen des Denuders minimiert. Eine weitere Versuchsreihe wurde bei einer Flussrate von 1,25 l/min pro Denuder mit horizontal-betriebenen Denudern durchgeführt. Da es in horizontal-betriebenen Denudern zur Partikelsedimentation kommen kann, wurde eine höhere Flussrate gewählt, da diese die Partikelverluste (durch Sedimentation) minimiert. Allerdings begünstigt eine höhere Flussrate die Partikelimpaktion. Aus diesem Grund wurden auch Messungen bei 0,5 l/min (pro Denuder) und horizontalen Denudern durchgeführt und mit denen bei 1,25 l/min (pro Denuder) durchgeführten Messungen, verglichen. Hierbei wurde die größte Partikelgröße (2 µm) aller Versuchsreihen eingesetzt, da größere Partikel leichter sedimentieren und impaktieren.

Vertikaler Aufbau

Messungen, die bei einer Flussrate von 0,5 l/min pro Denuder mit vertikal-betriebenen Denudern und PSL-Partikeln der Größen 0,3, 0,51, 0,75, 0,99, 1,54 und 2,00 µm durchgeführt wurden, ergaben hohe Transmissionseffizienzen im Bereich von 91-100 % mit Variationskoeffizienten von 3,69-9,65 % (Abbildung 37).

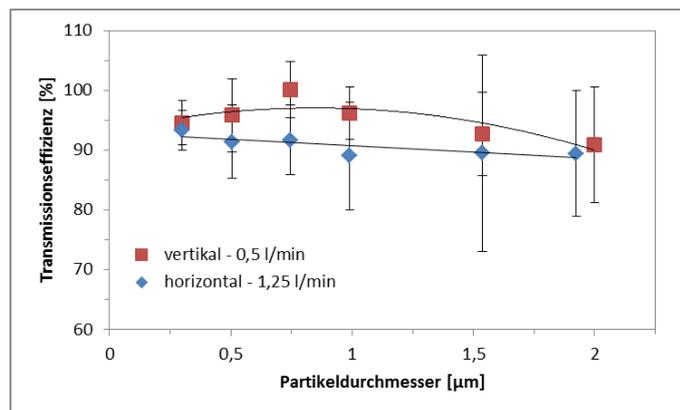


Abbildung 37 Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz von vier vertikal- oder horizontal-betriebenen „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denudern bei unterschiedlichen Flussraten (0,5 oder 1,25 l/min).

Die höchste Transmissionseffizienz mit 100 % (Variationskoeffizient 4,67 %) konnte bei 0,75 µm-Partikeln beobachtet werden. Wurden Partikel mit kleineren oder größeren Partikeldurchmessern als 0,75 µm eingesetzt, konnte ein Abfall der Transmissionseffizienzen beobachtet werden. Beim Einsatz von kleineren Partikeln kommt es hauptsächlich aufgrund von Diffusion zu Partikelverlusten, beim Einsatz

größerer Partikel zu Verlusten durch Impaktion. Die Ursache dafür ist, dass kleinere Partikel den Strömungslinien besser folgen können als größere Partikel.

Horizontaler Aufbau

Messungen, die bei einer Flussrate von 1,25 l/min pro Denuder mit horizontal-betriebenen Denudern und PSL-Partikeln der Größen 0,3, 0,51, 0,75, 0,99, 1,54 und 1,93 μm durchgeführt wurden, ergaben Transmissionseffizienzen im Bereich von 89-93 % mit Variationskoeffizienten von 3,36-16,4 % (Abbildung 37). Hier kann ein linearer Abfall der Transmissionseffizienzen mit steigendem Partikeldurchmesser beobachtet werden. Der Grund dafür ist, dass zum einen kleinere Partikel den Strömungslinien verlustfreier folgen konnten als größere Partikel. Zum anderen wurden Partikel mit einem Durchmesser von ca. 0,5 μm weniger durch Gravitationskräfte beeinflusst als größere. Im Fall von 0,3 μm -Partikeln kam es zu Partikelverlusten durch Diffusion. Mit größer werdendem Partikeldurchmesser vergrößerte sich im horizontalen Aufbau die Anzahl an sedimentierten sowie impaktierten Partikeln.

Allgemein betrachtet, ergaben sich für vertikal-betriebene Denuder bei einer Flussrate von 0,5 l/min bis zu 8 % höhere Transmissionseffizienzen für 0,75 μm große Partikel als für horizontal-betriebene Denuder bei einer Flussrate von 1,25 l/min. Somit kann gezeigt werden, dass durch die vertikale Benutzung der Denuder sowie durch eine niedrigere Flussrate Partikelverluste durch Sedimentation und Impaktion minimiert werden konnten. Bei der kleinsten getesteten Partikelgröße (0,3 μm) konnte allerdings bei beiden Versuchsreihen nahezu kein Unterschied in der Transmissionseffizienz beobachtet werden. Unabhängig von Ausrichtung und Flussrate, kam es beim Einsatz sehr kleiner Partikel nur durch Diffusion zu Verlusten.

Des Weiteren wurde eine Versuchsreihe mit horizontal-betriebenen Denudern und 2,00 μm -Partikeln bei einer Flussrate von 0,5 l/min pro Denuder durchgeführt. Im Vergleich zur Versuchsreihe, die mit horizontal-betriebenen Denudern und 1,93 μm -Partikeln bei 1,25 l/min (pro Denuder) durchgeführt wurde, konnte eine um 4 % niedrigere Transmissionseffizienz von 86 % (Variationskoeffizient 17,1 %) beobachtet werden. Hierbei kann angenommen werden, dass im horizontalen Aufbau auf Grund der niedrigeren Flussrate größere Partikel leichter sedimentierten. Die niedrigere Flussrate führte zu einer Erhöhung der Aufenthaltszeit der Partikel im Denuder und erhöhte dadurch die Fallstrecke des Partikels. Um Partikelsedimentation zu minimieren wird empfohlen, horizontal-betriebene Denuder mit einer höheren Flussrate zu betreiben.

Um den Zusammenhang zwischen Partikeltransmission und Flussgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden weitere Messungen mit vier horizontal-betriebenen Denudern aus schmalere Glasröhrchen (ID 3,29 mm, 16 Silikonkautschukschläuche) durchgeführt. Diese Messungen wurden ebenfalls bei einer Flussrate von 1,25 l/min pro Denuder durchgeführt und mit der Messreihe für horizontal-betriebene Denuder bei 1,25 l/min pro Denuder aus Abbildung 37 verglichen (Tabelle 2).

Tabelle 2 Vergleich von Transmissionseffizienzen bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten von 1,66 m/s und 2,45 m/s (Flussrate pro Denuder ist 1,25 l/min) und unterschiedlichen Partikeldurchmessern (d_p).

d_p [μm]	Transmissionseffizienz bei 1,66 m/s (Variationskoeffizient) [%]	Transmissionseffizienz bei 2,45 m/s (Variationskoeffizient) [%]
0,30	93 (3,36)	92 (6,86)
0,51	91 (6,12)	87 (5,18)
0,99	89 (8,96)	80 (5,79)
1,93	89 (10,5)	72 (7,17)

Aufgrund der verschiedenen Durchmesser der verwendeten Thermodesorptionsröhrchen ergaben sich Unterschiede in der Flussgeschwindigkeit durch die einzelnen Denuder. Demnach konnte für die schmalere Röhrchen mit einem ID von 3,29 mm eine Flussgeschwindigkeit von 2,45 m/s pro Denuder berechnet werden, wobei ein ID von 4 mm zu einer Flussgeschwindigkeit von 1,66 m/s pro Denuder führte. Während eine Flussrate von 1,66 m/s pro Denuder zu einer Transmissionseffizienz von 89-93 % (Variationskoeffizienten 3,36-10,5 %) führte, ergab eine Flussgeschwindigkeit von 2,45 m/s pro Denuder Transmissionseffizienzen im Bereich von 72-92 % (Variationskoeffizienten 5,18-7,17 %). Da kleinere Partikel den Strömungslinien leichter folgen können als größere, impaktieren diese in geringerem Ausmaß an den Stirnflächen des Denuders. Ebenso können Partikel gleicher Größe den Strömungslinien bei 1,66 m/s leichter folgen als bei 2,45 m/s. Aus diesem Grund erhöhte sich die Differenz der Transmissionseffizienzen der beiden Versuchsreihen für die jeweiligen Partikelgrößen um 1 bis 7 % mit steigendem Partikeldurchmesser.

Abhängigkeit von der Denuderherstellung

In Tabelle 3 werden die Transmissionseffizienzen der unterschiedlich hergestellten Denuder abhängig von der Denuderlage mit unterschiedlichen Partikeln untersucht. Für Messungen mit vertikal ausgerichteten Denudern konnten Transmissionseffizienzen zwischen 93 und 97 % (Variationskoeffizienten 2,3-13,3 %) ermittelt werden, während sich für horizontal ausgerichtete Denuder Transmissionseffizienzen im Bereich von 95 bis 98 % (Variationskoeffizienten 2,8-13,9 %) ergaben. Hierbei ist allgemein zu erkennen, dass für die getesteten Denuder unabhängig von deren Lage sowie der getesteten Partikel hohe Transmissionseffizienzen ≥ 93 % berechnet werden konnten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Herstellungsweise keine große Rolle spielt, solange die Silikonkautschukschläuche gerade und nicht verdrillt in den Denuder eingebettet werden und somit auch ein hoher Druckabfall vermieden wird.

Tabelle 3 Vergleich der Transmission von jeweils fünf hergestellten Denudern (Reihe A und B), abhängig von der Denuderlage und Partikeltyp. Jede Denuder-Messung wurde fünf Mal wiederholt.

Partikeltyp	Denudertyp A	Transmission (Variationskoeffizient)	Denudertyp B	Transmission (Variationskoeffizient)	
Horizontale Ausrichtung	A1	0,96 (4,2)	B1	0,94 (11,4)	
	A2	0,97 (2,8)	B2	0,96 (3,0)	
	Umgebung	A3	0,93 (6,5)	B3	0,96 (3,0)
		A4	0,96 (3,8)	B4	0,95 (5,8)
		A5	0,96 (3,6)	B5	0,96 (3,9)
		Mittelwert	0,96		0,95
	PSL 0,3 µm	A1	1,00 (2,8)	B1	0,95 (7,1)
A2		0,95 (5,5)	B2	0,99 (5,5)	
A3		0,93 (7,6)	B3	0,93 (10,0)	
A4		1,00 (7,7)	B4	0,98 (8,2)	
A5		0,94 (9,9)	B5	0,94 (3,9)	
		Mittelwert	0,96		0,96
PSL 0,5 µm		A1	0,98 (4,0)	B1	0,96 (4,6)
	A2	0,97 (13,9)	B2	0,97 (8,4)	
	A3	0,98 (6,5)	B3	0,98 (7,0)	
	A4	0,97 (4,5)	B4	0,97 (4,0)	
	A5	0,93 (7,7)	B5	1,00 (3,7)	
		Mittelwert	0,97		0,98
	Vertikale Ausrichtung	A1	0,92 (3,6)	B1	0,93 (7,5)
A2		0,97 (11,2)	B2	0,94 (2,3)	
Umgebung		A3	0,91 (7,3)	B3	0,92 (4,3)
		A4	0,91 (5,9)	B4	0,95 (2,8)
		A5	0,93 (7,1)	B5	0,97 (3,8)
		Mittelwert	0,93		0,94
PSL 0,3 µm		A1	0,92 (5,4)	B1	0,95 (9,7)
	A2	0,94 (6,9)	B2	0,97 (7,6)	
	A3	0,93 (7,9)	B3	1,00 (13,3)	
	A4	0,98 (4,8)	B4	0,97 (8,0)	
	A5	0,96 (9,1)	B5	0,96 (7,0)	
		Mittelwert	0,95		0,97
	PSL 0,5 µm	A1	0,92 (3,2)	B1	0,99 (6,0)
A2		0,97 (7,3)	B2	0,95 (5,7)	
A3		1,00 (8,8)	B3	0,96 (5,4)	
A4		0,98 (5,9)	B4	0,96 (4,9)	
A5		0,97 (11,5)	B5	0,98 (5,0)	
		Mittelwert	0,97		0,97

In Abbildung 38 ist die Transmissionseffizienz unterschiedlich hergestellter Denudern („trap A“ = gerade eingebettete Silikonkautschukschläuche, „twisted trap T“ = verdrillte Silikonkautschukschläuche) in Abhängigkeit vom Druckabfall (gemessen in inch/H₂O) sowie Partikeltyp und -durchmesser dargestellt. Hierbei konnte beobachtet werden, dass im Fall von verdrillt eingebetteten

Silikonkautschukschläuchen ein deutlich höherer Druckabfall (1,8-3,3 inch/H₂O) gemessen und in Abhängigkeit davon niedrigere Transmissionseffizienzen ermittelt werden konnten. Da mit steigendem Druckabfall eine stärkere Verdrillung der Silikonkautschukschläuche vorlag, konnte ein gleichzeitiger Anstieg der Partikelverluste beobachtet werden. Dies ließ sich auf die Verdrillung der Silikonkautschukschläuche im Denuder zurückführen, da hier die Wahrscheinlichkeit sehr groß war, dass Partikel den Strömungslinien in den stark gekrümmten Silikonkautschukschläuchen nicht mehr folgen konnten und folglich impaktierten. In diesem Fall beeinflusste auch die Partikelgröße die Transmissionseffizienz, da größere Partikel den Strömungslinien weniger folgen konnten als kleinere Partikel.

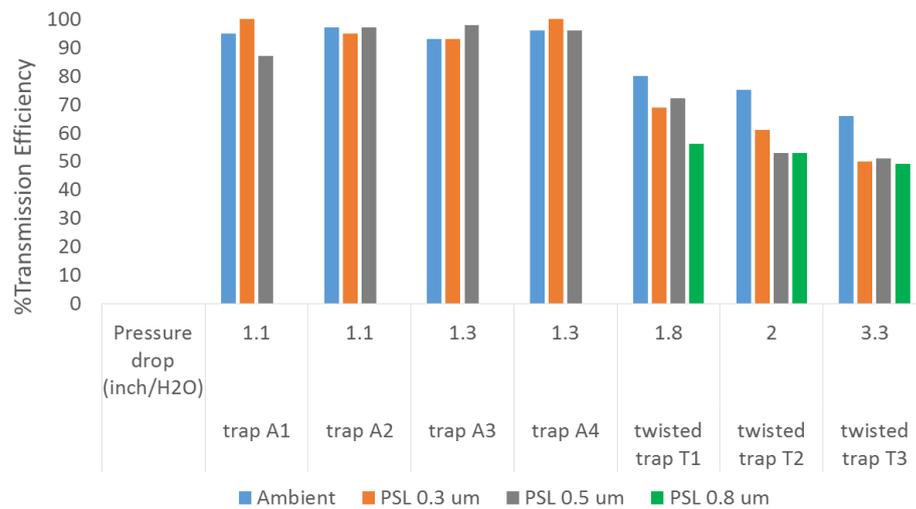


Abbildung 38 Transmissionseffizienzen unterschiedlich hergestellter Denuder („trap A“ = gerade eingebettete Silikonkautschukschläuche, „twisted trap T“ = verdrillte Silikonkautschukschläuche) in Abhängigkeit vom Druckabfall (gemessen in inch/H₂O) sowie Partikeltyp und -durchmesser.

4.3.1.2 Theoretische Sorptionseffizienz

Die theoretischen Sorptionseffizienzen eines „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuders mit jeweils 22 Silikonkautschukschläuchen wurde für jeweils *n*-Hexadecan, Diethylenglycol und Dimethylphthalat bei Flussraten von 0,5, 1 und 1,5 l/min berechnet (Abbildung 39a). Außerdem wurde die Sorptionseffizienz für organische Moleküle mit höheren Molekulargewichten wie Eicosan (C₂₀), 1-Eicosanol (C₂₀-OH) sowie verschiedenen PAK (Anthracen (Anth), Phenanthren (PhA), Fluoranthren (FIA) sowie Pyren (Py)) bei einer Flussrate von 0,5 l/min berechnet (Abbildung 39b).

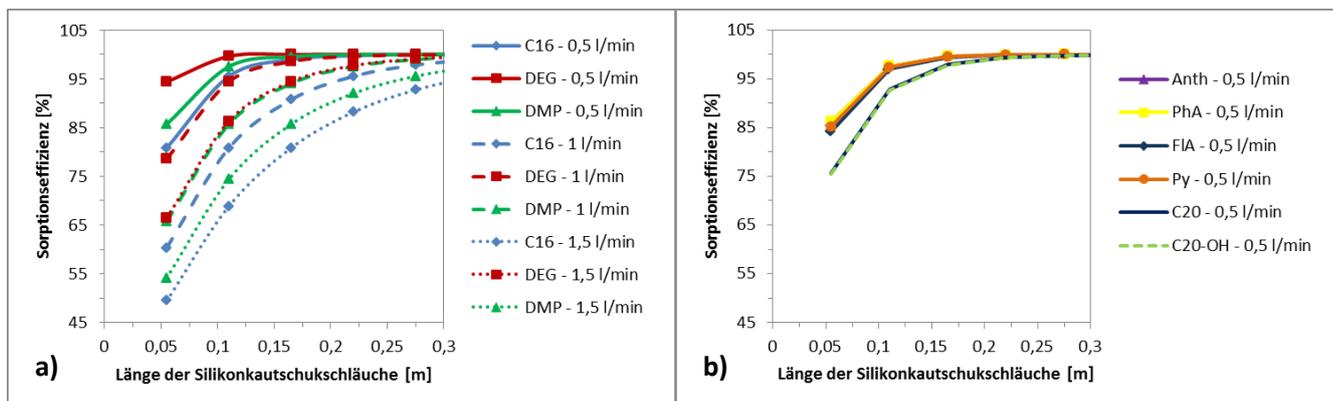


Abbildung 39a) Theoretische Sorptionseffizienz eines "Multi-Channel Silicone Rubber Trap"-Denuders in Abhängigkeit von der Länge der Silikonkautschukschläuche, verschiedenen Substanzen (*n*-Hexadecan - C16, Diethylenglycol – DEG und Dimethylphthalat - DMP) und Flussraten (0,5, 1 und 1,5 l/min); b) Theoretische Sorptionseffizienz eines "Multi-Channel Silicone Rubber Trap"-Denuders in Abhängigkeit von der Länge der Silikonkautschukschläuche, verschiedenen PAK (Anthracen - Anth, Phenanthren – PhA, Fluoranthren – FIA, Pyren – Py, Eicosan – C20, 1-Eicosanol – C20-OH) bei einer Flussrate von 0,5 l/min.

Aus den Berechnungen geht ein starker Zusammenhang zwischen der Sorptionseffizienz und der Silikonkautschuklänge hervor. Abbildung 39a) zeigt eine theoretische Sorptionseffizienz von 50 % für *n*-Hexadecan bei einer Silikonkautschuklänge von 0,06 m bei einer Flussrate von 1,5 l/min. Wird die Länge der Silikonkautschukschläuche auf 0,28 m erhöht, so steigt die Sorptionseffizienz auf 93 %. Außerdem führen verschiedene Flussraten zu verschiedenen Aufenthaltszeiten in den jeweiligen Silikonkautschukschläuchen. Bei einer niedrigen Flussrate erhöht sich die Aufenthaltszeit der einzelnen Moleküle, wodurch eine größere Anzahl an Molekülen sorbiert werden kann. Ein Beispiel dafür ist die Sorptionseffizienz für Dimethylphthalat. Diese beträgt 86 % bei einer Flussrate von 0,5 l/min, jedoch 66 % bei einer Flussrate von 1 l/min. Bei einer Flussrate von 1,5 l/min wurde eine Sorptionseffizienz von nur 54 % errechnet.

Die substanzspezifischen Diffusionskoeffizienten spielen bei der Sorptionseffizienz ebenfalls eine bedeutende Rolle. Je höher der Diffusionskoeffizient einer Substanz ist, desto höher ist der Anteil der zur Denuderwand diffundierender Moleküle und somit die Sorptionseffizienz. Eicosan sowie 1-Eicosanol sind lineare Moleküle, besitzen allerdings ein größeres Molekulargewicht als *n*-Hexadecan, Dimethylphthalat und Diethylenglycol. Dies resultierte in einer niedrigeren theoretischen Sorptionseffizienz von ca. 75 % für beide Substanzen bei 0,06 m langen Silikonkautschukschläuchen und einer Flussrate von 0,5 l/min (Abbildung 39b)). Anthracen, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren haben im Vergleich zu Eicosan und 1-Eicosanol niedrigere Molekulargewichte sowie kompaktere Molekülstrukturen und somit höhere Diffusionskoeffizienten. Dadurch konnte für diese Substanzen für eine Silikonkautschuklänge von 0,06 m eine um etwa 10 % höhere theoretische Sorptionseffizienz als für Eicosan und 1-Eicosanol berechnet werden.

4.3.1.3 Zeitabhängige Sorptionseffizienz

Es wurde jeweils ein „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuder hinsichtlich seiner zeitabhängigen Sorptionseffizienz mit *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat über 22 h (Abbildung 40b)) und mit Diethylenglycol über 135 min (Abbildung 40a)) bei einer Flussrate von 0,5 l/min untersucht. Da Arbeitsplatzmessungen mindestens 2 h durchgeführt werden, ist es wichtig, die zeitabhängige Sorptionseffizienz der Denuder über diesen Zeitraum zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde die Sorptionseffizienz der drei Substanzen zunächst über einen Zeitraum von 135 min untersucht (Abbildung 40a)).

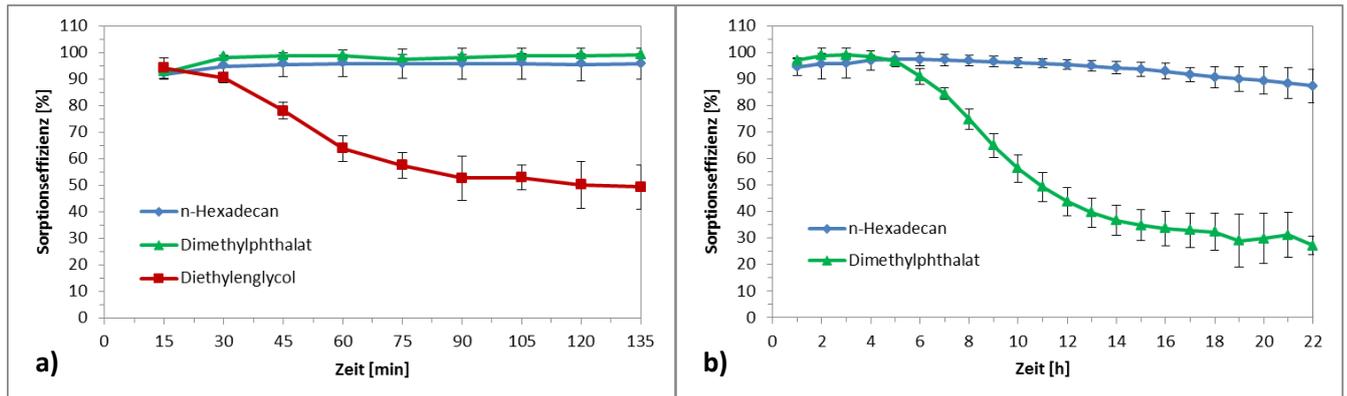


Abbildung 40a) Zeitabhängige Sorptionseffizienz eines „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuders mit *n*-Hexadecan, Dimethylphthalat und Diethylenglycol als Testsubstanz über 135 min; b) Zeitabhängige Sorptionseffizienz eines „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denuders mit *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat als Testsubstanz über 22 h.

Abbildung 40a) zeigt, dass die Sorptionseffizienzen bei der Untersuchung aller drei Substanzen zu Beginn ähnliche Werte aufweisen (92-94 %), während diese im Laufe der 135 min oder 22 h stark voneinander abweichen. Für *n*-Hexadecan betrug die Sorptionseffizienz nach 135 min 96 %, während für Dimethylphthalat nach der gleichen Zeit eine Sorptionseffizienz von 99 % zu beobachten war. Allerdings betrug nach 135 min die Sorptionseffizienz 49 % für Diethylenglycol. Im Gegensatz zu *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat, wurde Diethylenglycol nach 135 min nicht mehr effizient von den Silikonkautschukschläuchen sorbiert. Aus diesem Grund wurden die Messungen nicht mehr fortgesetzt. Jedoch wurde die Sorptionseffizienz für *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat weiterhin untersucht um den Moment zu erfassen, an dem die Sorptionseffizienz eines Denuders stark abnimmt. Nach 22 h betrug die Sorptionseffizienz für *n*-Hexadecan 87 %, jedoch für Dimethylphthalat nur 27 %.

Die theoretische Sorptionseffizienz kann anhand der Gleichung 3.26 berechnet werden. Allerdings hängt diese Formel von den verschiedenen Diffusionskoeffizienten der Testsubstanzen ab, wohingegen die Polarität und die verwendete Massenkonzentration nicht berücksichtigt werden. Da es sich bei Silikonkautschuk um ein unpolares Polymer handelt, wird die Sorptionseffizienz von der Polarität der sorbierten Verbindung beeinflusst. Dadurch lassen sich auch die Unterschiede zwischen der experimentellen und theoretischen Sorptionseffizienz begründen. Ein Beispiel dafür ist die Sorptionseffizienz eines Denuders bei einer Flussrate von 0,5 l/min für *n*-Hexadecan und Diethylenglycol als Testsubstanzen. Berechnungen der Sorptionseffizienz zeigten für *n*-Hexadecan 81 %, während die

experimentelle Sorptionseffizienz nach 2 h 96 % ergab. Im Vergleich dazu, zeigt die Berechnung der theoretischen Sorptionseffizienz für Diethylenglycol einen Wert von 94 %, wobei die experimentelle Sorptionseffizienz nach 2 h nur 50 % betrug.

Eine Möglichkeit, das Verhalten der sorbierten Moleküle im Silikonkautschuk zu beschreiben, ist die Theorie der Chromatographie. Der Grund dafür ist, dass Gase eher in das Innere der Silikonkautschukschläuche bzw. der Polydimethylsiloxan (PDMS)-Matrix sorbieren anstatt nur an der Luft-Medium-Grenzschicht. Das vernetzte PDMS-Polymer kann in diesem Fall als eine Flüssigkeit betrachtet werden [Rowe *et al.*, 2010]. Rowe und Perlinger [Rowe *et al.*, 2010] beschrieben chromatographische Gleichungen für die Berechnung der theoretischen Sorptionseffizienz. Um eine Aussage über die vermutete Sorptionseffizienz treffen zu können, muss der temperaturabhängige PDMS-Gas-Verteilungskoeffizient (K_{PDMS}) bekannt sein. K_{PDMS} wiederum hängt von zahlreichen molekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz, wie z.B. n- und Pi-Elektronenpaaren, Dipol-/Polarisationswechselwirkungen, Wasserstoff-Brücken-Bindungen der Base/Säure sowie Hohlraumbildung/dispersive Wechselwirkungen ab [Abraham *et al.*, 1994, Rowe *et al.*, 2010]. Da *n*-Hexadecan, Dimethylphthalat, sowie Diethylenglycol im Hinblick auf ihre Molekülstruktur, Elektronenverteilung, Polarität, sowie der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, variieren, kann das unterschiedliche Verhalten der einzelnen zeitabhängigen Sorptionseffizienzen begründet werden. Diese Faktoren beeinflussen auch das Sorptionsverhalten von Eicosan, 1-Eicosanol, Anthracen, Phenanthren, Fluoranthen und Pyren. Die drei experimentell getesteten Modellsubstanzen können außerdem das Sorptionsverhalten anderer SVOC repräsentieren, falls ähnlichen Diffusionskoeffizienten und Molekülstrukturen gegeben sind.

Der leichte Anstieg der Sorptionseffizienz jeder Messung mit *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat um ca. 5 % resultiert aus der Desorption von Gasmolekülen in den Kupferleitungen des Experimentalaufbaus. Im Fall von *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat wurden zunächst nahezu alle Gasmoleküle vom Denuder vollständig sorbiert. Dadurch konnten vom eingesetzten FID nur Gasmoleküle detektiert werden, die von den gesättigten Kupferleitungen nach dem Denuder wieder desorbiert wurden. Aus diesem Grund stieg die Sorptionseffizienz nachdem alle Moleküle desorbiert wurden, an. Diethylenglycol konnte allerdings über einen langen Zeitraum nicht im gleichen Ausmaß wie *n*-Hexadecan und Dimethylphthalat sorbiert werden. Aus diesem Grund wurden aus dem Denuder strömende nicht-sorbierte Diethylenglycolmoleküle zusammen mit den desorbierten Gasmolekülen aus der Kupferleitung vom FID detektiert. Dies resultierte in einer Abnahme der Sorptionseffizienz nach bereits 30 min.

Durchbruchsvolumen

Wie bei allen Sorbentien, nimmt auch die Kapazität während des Sorptionsvorgangs eines Denuders im Laufe der Zeit ab. Aus diesem Grund, nimmt die Konzentration der Gasmoleküle die den Denuder durchströmen ohne dabei adsorbiert zu werden, im Laufe der Zeit zu. Als Durchbruchsvolumen wird das gesamte Gasphasenvolumen bezeichnet, das den Denuder bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Sorptionseffizienz von 100 % auf 95 % (in manchen Fällen auch bis zu 90 % [Forbes *et al.*, 2012, Ortner *et al.*, 1996]) absinkt, durchströmt.

Wurde Diethylenglycol bei einer Flussrate von 0,5 l/min als Testsubstanz eingesetzt, betrug die Sorptionseffizienz bereits nach 15 min 94 % (Abbildung 39a)). Aus diesem Grund, konnte für den Abfall der Sorptionseffizienz um 5 % ein Durchbruchsvolumen kleiner als 7,5 l geschätzt werden. Für *n*-Hexadecan konnte bei 0,5 l/min eine maximale Sorptionseffizienz von 97 % nach 5 h beobachtet werden. Nach weiteren 7,5 h sank die Sorptionseffizienz auf 95 % ab. In diesem Fall konnte ein Durchbruchsvolumen von ca. 375 l berechnet werden. Die höchste Sorptionseffizienz (99 %) konnte bei Dimethylphthalat bei gleicher Flussrate nach 3 h beobachtet werden. Nach weiteren 2,2 h sank die Sorptionseffizienz um insgesamt 5 % ab. In diesem Zusammenhang konnte ein Durchbruchsvolumen von ca. 156 l berechnet werden. Die großen Unterschiede in den berechneten Durchbruchsvolumina lassen sich mit den unterschiedlichen Molekülstrukturen der drei getesteten Substanzen begründen.

Ortner und Rohwer [Ortner *et al.*, 1996] untersuchten Durchbruchsvolumina von „Multi-Channel Rubber Trap“-Denudern (105 mm lange Quarzröhrchen mit einem AD von 4 mm, ID 2 mm, mit 8 Silikonkautschukschläuchen) für Naphthalin sowie Toluol bei einer Flussrate von 0,014 l/min. Deren Studien zeigten Durchbruchsvolumina von ca. 0,5 l für Naphthalin und ca. 0,09 l für Toluol bei einem Abfall der Sorptionseffizienz um 10 %.

Neuere Studien ergaben für Naphthalin ein Durchbruchsvolumen von ca. 4 l (bei einem Abfall der Sorptionseffizienz um 10 % bei einer Flussrate von 0,5 l/min). Bei diesen Studien bestanden die Denuder aus 22 parallelen Silikonkautschukschläuchen und wurden mittels einer laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) und TD-GC-MS analysiert [Forbes *et al.*, 2009].

4.3.1.4 Gas-Partikel-Gleichgewicht

In der Theorie besteht ein Zusammenhang zwischen der Reduktion des Partikeldurchmessers (Δd_p), -volumens (Δd_v), sowie der Flussrate bzw. der Aufenthaltszeit. Mit Hilfe des Welas Spektrometers konnten aus der Differenz (Δd_p) zwischen *n*-Hexadecanpartikeln, welche die leere Bypassleitung und Partikeln, welche die vier parallelen vertikal-betriebenen Denuder passierten, berechnet werden. Daraus ließ sich die Partikelvolumendifferenz (Δd_v) in μl sowie die Differenz der Partikelvolumina (ΔV) in % ermitteln (Tabelle 4).

Tabelle 4 Verschiedene *n*-Hexadecantröpfchendurchmesser ($d_p = 1$ und $2 \mu\text{m}$) sowie unterschiedliche Flussraten (1,25 und 0,5 l/min) wurden zur Untersuchung des Gas-Partikel-Gleichgewichts eingesetzt. Berechnet wurde die Partikeldurchmesserendifferenz (Δd_p), Volumenreduktion (ΔV) in % und Veränderung des Partikelvolumens (Δd_v) in μl .

d_p [μm]	Flussrate pro Denuder [l/min]	Δd_v [μl]	ΔV [%]	Δd_p [μm]
1	1,25	$6 \times 10^{-11} \pm 10^{-11}$	$11 \pm 2,02$	$0,04 \pm 0,01$
2	1,25	$7 \times 10^{-11} \pm 10^{-10}$	$2 \pm 3,56$	$0,01 \pm 0,02$
1	0,5	$2 \times 10^{-10} \pm 3 \times 10^{-11}$	$39 \pm 7,95$	$0,15 \pm 0,03$
2	0,5	$2 \times 10^{-10} \pm 10^{-10}$	$6 \pm 3,27$	$0,04 \pm 0,02$

Beispielsweise betrug die Volumenreduktion von 1 μm großen Partikeln bei einer Flussrate von 1,25 l/min pro Denuder $11 \pm 2,02\%$ ($\Delta d_v 6 \times 10^{-11}$, $\Delta d_p 0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$), während diese für 2 μm -Partikeln bei gleicher Flussrate $2 \pm 3,56\%$ ($\Delta d_v 7 \times 10^{-11} \pm 10^{-10} \mu\text{l}$, $\Delta d_p 0,01 \pm 0,02 \mu\text{m}$) ergab. Der Unterschied in den Partikelvolumendifferenzen beider Partikelgrößen war im Vergleich zur Partikelvolumenreduktion (ΔV) gering. ΔV war für 1 μm große Partikel deutlich größer als für 2 μm große Partikel.

Des Weiteren führte eine niedrigere Flussrate zu einer stärkeren Verdunstung der 1 und 2 μm großen Partikel. So betrug ΔV für 2 μm große Partikel $2 \pm 3,56\%$ ($\Delta d_v 7 \times 10^{-11} \pm 10^{-10} \mu\text{l}$, $\Delta d_p 0,01 \pm 0,02 \mu\text{m}$) pro Denuder bei einer Flussrate von 1,25 l/min und $6 \pm 3,27\%$ ($\Delta d_v 2 \times 10^{-10} \pm 10^{-10} \mu\text{l}$, $\Delta d_p 0,04 \pm 0,02 \mu\text{m}$) pro Denuder bei einer Flussrate von 0,5 l/min. Eine niedrigere Flussrate führte somit zu einer längeren Aufenthaltszeit des Aerosols im Denuder. Aus diesem Grund konnten mehr Gasmoleküle von den Silikonkautschukschläuchen sorbiert werden. Dadurch wurde gleichzeitig der Sättigungsgrad im Denuder erniedrigt, wodurch sich das Gas-Partikel-Gleichgewicht aufgrund der Partikelverdunstung neu einstellte [Dragan *et al.*, 2014].

Werden die Hohlräume zwischen allen 22 Silikonkautschukschläuchen des Denuders vernachlässigt, so beträgt die Aufenthaltszeit eines Partikels pro Denuder 0,004 s bei 1,25 l/min und 0,01 s bei 0,5 l/min. Aufenthaltszeiten von 0,004 s und 0,01 s sind sehr kurz, so dass Partikel nicht signifikant verdunsten können. Dies lässt sich anhand der niedrigen Werte für ΔV beider Partikeldurchmesser für 1,25 l/min pro Denuder sowie bei 2 μm großen Partikeln bei 0,5 l/min (pro Denuder) erkennen ($\Delta V 11\text{-}2\%$, $\Delta d_p 0,04\text{-}0,01 \mu\text{m}$). Allerdings kann es auch zur Partikelverdunstung außerhalb der Denuder kommen. Dies lässt sich beispielsweise am hohen ΔV ($39 \pm 7,95\%$) bei 1 μm großen Partikeln bei einer Flussrate von 0,5 l/min (pro Denuder) erkennen. Ursache hierfür ist die Verdunstung der Partikel in der Transferleitung zwischen den Denudern und dem Welas Sensor. Für Partikel, welche die genannte Transferleitung passierten, wurde eine Aufenthaltszeit von ca. 0,43 s berechnet. Abbildung 40 zeigt die Modellrechnung für die Verdunstung von 1 und 2 μm großen *n*-Hexadecanpartikeln bei 25 °C und 0 % Ausgangsgasphasensättigung [Dragan *et al.*, 2014].

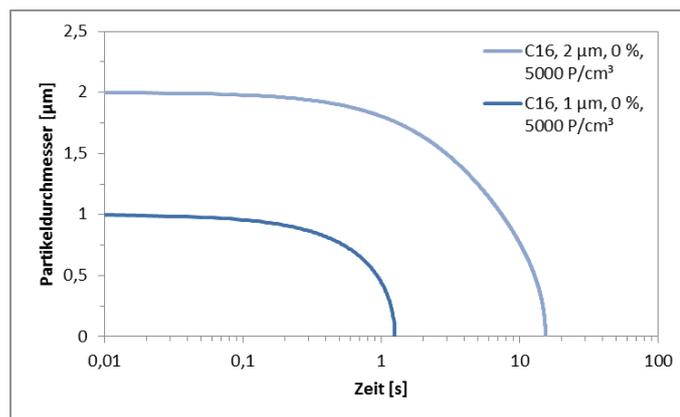


Abbildung 41 Zeitabhängiges Evaporationsmodell eines 1 μm und 2 μm großen *n*-Hexadecan-Einzelpartikels bei 25 °C und 0 %iger Ausgangsgasphasensättigung.

Hierbei konnte gezeigt werden, dass 1 μm große Partikel bis zu einem Durchmesser von 0,79 μm ($\Delta d_p 0,21 \mu\text{m}$) nach 0,43 s verdunsten. Somit stimmt das Modell mit den experimentell gewonnenen Daten gut überein. Darüber hinaus wurde anhand des Modells eine vollständige Verdunstung des

Partikels nach 1,25 s berechnet. Aus diesem Grund sollten Transferleitungen zwischen Denuder und Partikeldetektor aus nicht adsorbierendem Material bestehen und eine möglichst kurze Länge aufweisen.

4.3.1.6 Thermodesorption der gesammelten Gasphasen

Es konnte gezeigt werden, dass die in den Denudern sorbierten Substanzen (z.B. *n*-Hexadecan) vollständig thermisch desorbiert und quantitativ mittels GC-MS analysiert werden können.

4.3.2 Novacarb™-Denuder

4.3.2.1 Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz

In Abbildung 42a) sind die Ergebnisse der Transmissionseffizienzmessungen unter Gebrauch der optimierten Denuderkartuschen und PSL-Partikeln der Größen 0,51, 0,99, 1,93 und 3,00 μm dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass bei Verwendung eines Denuders die Transmissionseffizienz bei PSL-Partikeln im Bereich von 0,51-3,00 μm bei $98 \pm 4,5 \%$ lag. Somit war die gemessene Transmissionseffizienz bei einem Denuder unabhängig von dem in diesem Größenbereich steigenden Partikeldurchmesser. Wurden zwei Denuder in Serie eingesetzt, konnte eine ebenfalls hohe Transmissionseffizienz von $98 \pm 4,7 \%$ für 0,99 μm PSL-Partikel beobachtet werden. Dagegen war ein Abfall der Transmissionseffizienz mit größer werdenden Partikeldurchmessern bei drei Denudern zu erkennen. Während die Transmissionseffizienz bei 0,51 μm -PSL-Partikeln 97,2 % (Variationskoeffizient 2,76 %) betrug, so sank diese bei Verwendung von 1,93 μm -PSL-Partikeln auf 95,9 % (Variationskoeffizient 3,74 %) ab. Wurden Messungen mit 3,00 μm -PSL-Partikel durchgeführt, ergab sich eine Transmissionseffizienz von nur 93,2 % (Variationskoeffizient 3,59 %). Das liegt daran, dass drei Denuder eine höhere Anzahl an Stirnflächen besaßen und die Partikel zwischen allen drei Denudern impaktieren konnten. Außerdem konnten größere Partikel im Vergleich zu kleineren Partikeln den Strömungslinien weniger folgen und impaktierten dadurch leichter. Somit erschien im Hinblick auf die Transmissionseffizienz die Verwendung von nur einem Denuder bei größeren Partikeln vorteilhafter als drei Denuder. Sollte die Adsorptionseffizienz eines Denuders für die Gasphase eines bestimmten Stoffes unter 100 % liegen, sollte anstelle von mehreren Denudern in Serie ein längerer Denuder eingesetzt werden. Dadurch wird die Anzahl an möglichen Partikelimpaktionsflächen minimiert.

Abbildung 42b) zeigt die gemessenen Transmissionseffizienzen von einem Denuder mit haftenden *n*-Hexadecan- und Diethylenglycoltröpfchen. Für die Partikeldurchmesser 1, 2 und 3 μm konnte eine gemittelte Transmissionseffizienz von $99 \pm 6,5 \%$ ermittelt werden. Da die Anzahl an impaktierten Partikeln aus elastischem PSL sowie haftendem *n*-Hexadecan und Diethylenglycol für einen Denudern sehr niedrig und nahezu gleich war, ist der Einsatz eines Denuders hinsichtlich der Partikeltransmission zu empfehlen.

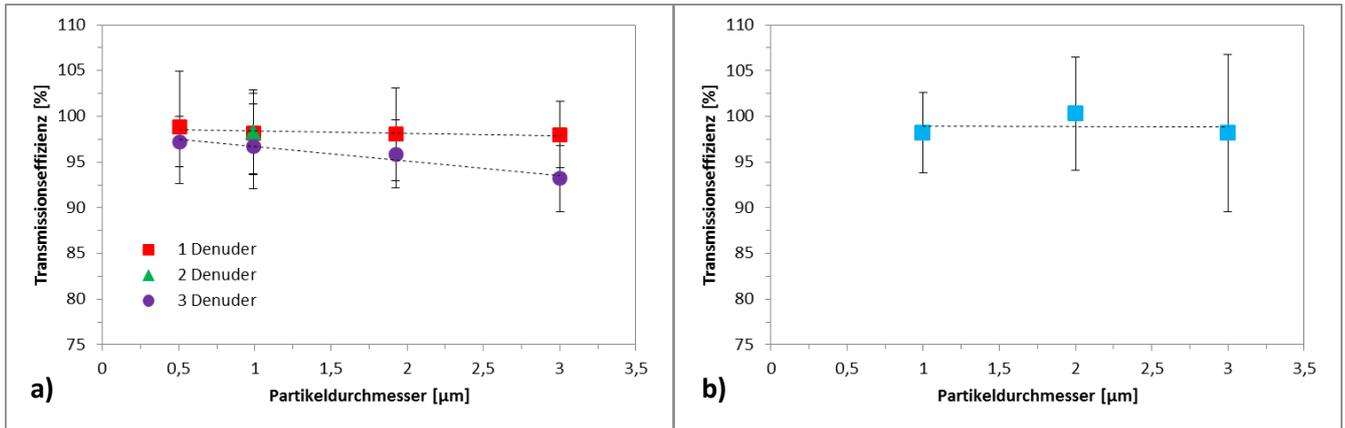


Abbildung 42a) Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz von 1-3 Novacarb™-Denudern untersucht mit PSL-Partikeln bei einer Flussrate von 5 l/min; b) Partikelgrößenabhängige Transmissionseffizienz eines Novacarb™-Denuders untersucht mit n-Hexadecan- und Diethylenglycoltröpfchen bei einer Flussrate von 5 l/min.

4.3.2.2 Theoretische Sorptionseffizienz

Aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten ließen sich für Diethylenglycol höhere theoretische Adsorptionseffizienzen berechnen als für n-Hexadecan. Anhand von Abbildung 43 lässt sich auch deutlich erkennen, dass eine Verdoppelung der Denuderlänge zu einer deutlich höheren Adsorptionseffizienz führt. Dies liegt daran, dass eine Verdoppelung der Denuderlänge zu einer höheren adsorptiven Oberfläche führt und somit eine größere Menge an Molekülen adsorbiert werden kann. Außerdem führt die Verdoppelung der Denuderlänge zu einer Verdoppelung der Aufenthaltszeit. Dadurch kann eine höhere Anzahl an Molekülen zur Denuderwand diffundieren und dort adsorbiert werden. Desweiteren, führt eine höhere Flussrate von beispielsweise 10 l/min zu einer Aufenthaltszeit der Gasmoleküle von weniger als 5 l/min. Aus diesem Grund werden bei 5 l/min mehr Moleküle an der Denuderoberfläche adsorbiert als bei 10 l/min.

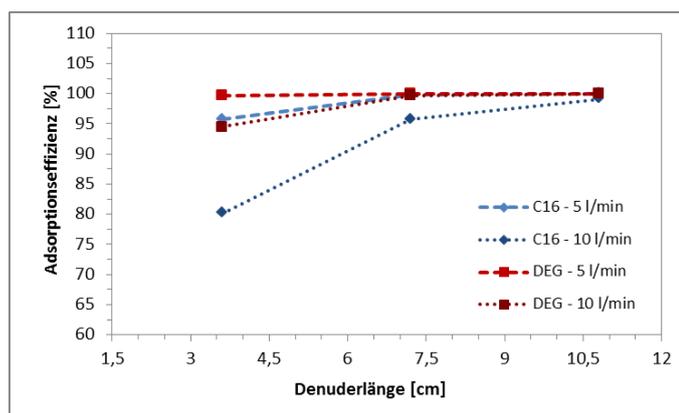


Abbildung 43 Theoretische Sorptionseffizienz eines Novacarb™-Denuders in Abhängigkeit von seiner Länge, verschiedenen Substanzen (n-Hexadecan - C16 und Diethylenglycol – DEG) und Flussraten (5 und 10 l/min).

4.3.2.3 Zeitabhängige Adsorptionseffizienz

Da die minimale Messzeit am Arbeitsplatz zwei Stunden beträgt, wurde die zeitabhängige Adsorptionseffizienz von ein und zwei Novacarb™-Denudern mit *n*-Hexadecan und Diethylenglycol als Testsubstanz mit unterschiedlichen Flussraten (5 und 10 l/min) ebenfalls zwei Stunden lang untersucht (Tabelle 5).

Tabelle 5 Vergleich zwischen den maximalen gemittelten und theoretischen Adsorptionseffizienzen für *n*-Hexadecan und Diethylenglycol.

Substanz	Denuder- anzahl	Flussrate [l/min]	Max. experimentelle Adsorptionseffizienz [%]	Max. theoretische Adsorptionseffizienz [%]
<i>n</i> -Hexadecan	1	5	91 ± 1,4	96
	1	10	79 ± 6,3	80
	2	5	98 ± 0,3	100
	2	10	93 ± 3,1	96
Diethylenglycol	1	5	93 ± 1,8	100
	1	10	71 ± 4,2	95
	2	5	97 ± 0,9	100
	2	10	85 ± 1,2	100

Der zeitliche Verlauf der Adsorptionseffizienz, der mit einem und zwei Denudern für beide Testsubstanzen bei einer Flussrate von 5 l/min ermittelt wurde, ist in Abbildung 44a) und b) dargestellt.

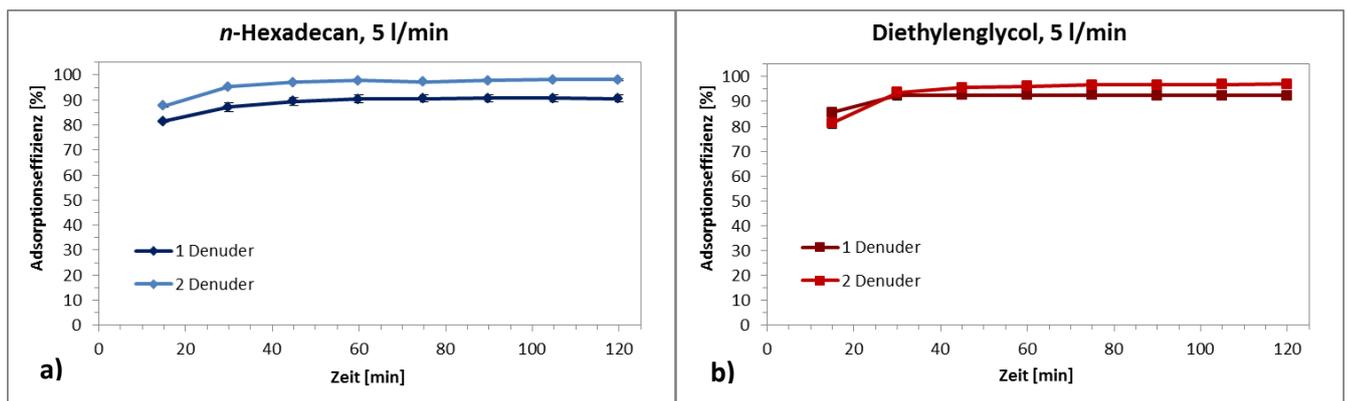


Abbildung 44a) Zeitabhängige Adsorptionseffizienz eines oder zweier Novacarb™-Denuder gemessen mit *n*-Hexadecan als Testsubstanz bei einer Flussrate von 5 l/min; b) Zeitabhängige Sorptionseffizienz eines oder zweier Novacarb™-Denuder gemessen mit Diethylenglycol als Testsubstanz bei einer Flussrate von 5 l/min.

Unter Verwendung eines Denuders und *n*-Hexadecan als Testsubstanz bei einer Flussrate von 5 l/min, wurde eine maximale Adsorptionseffizienz von 91 ± 1,4 % nach ca. 90 min detektiert. Da zunächst *n*-Hexadecanmoleküle von den Edelstahlleitungen, die nach dem Denuder angebracht worden

waren, desorbieren und ebenfalls vom FID gemessen werden, konnte die „reale“ maximale Adsorptionseffizienz des Denuders nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund konnte keine Adsorptionseffizienz von 95 % beobachtet und somit kein Durchbruchsvolumen berechnet werden. Bei Verwendung von zwei Denudern in Serie und gleicher Flussrate, wurde nach 2 h eine Adsorptionseffizienz von $98 \pm 0,3$ % detektiert. Da keine 95 % erreicht wurden, konnte kein Durchbruchsvolumen berechnet werden. Unter Einsatz von Diethylenglycol als Testsubstanz wurde bei einer Flussrate von 5 l/min eine maximale Adsorptionseffizienz von $93 \pm 1,8$ % nach 1 h beobachtet, weshalb auch hier kein Durchbruchsvolumen berechnet werden konnte. Der Einsatz zweier Denuder in Serie ergab nach 2 h bei 5 l/min eine maximale Adsorptionseffizienz von $97 \pm 0,9$ %. Da ein Abfall der Adsorptionseffizienz um 5 % nicht zu beobachten war, konnte ebenfalls kein Durchbruchsvolumen berechnet werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den getesteten Gasmolekülen und der porösen Oberfläche der einzelnen Denuderkanäle, wurden die gasförmigen *n*-Hexadecan- und Diethylenglycolmoleküle auf unterschiedliche Weise im Denuder adsorbiert. Bei *n*-Hexadecan handelt es sich um ein langkettiges Alkan, während Diethylenglycol ein kleineres stark polares Molekül ist. Langkettige Alkane konnten an der kohlenstoffhaltigen Oberfläche des Novacarb™-Denuders über gegenseitig induzierte Dipol- (Dispersions-) Wechselwirkungen adsorbiert werden [London, 1930]. Dabei wurden durch elektrostatische Wechselwirkungen gegenseitige Anziehungskräfte hervorgerufen, die hohe Adsorptionseffizienzen ermöglichten. Da Novacarb™-Denuder aus einem karbonisierten „Precursor“ (Phenolharz) bestehen, kann angenommen werden, dass ähnlich zur Aktivkohle, auch hier Sauerstoffatome an der Denuderoberfläche vorliegen könnten [Bradley *et al.*, 1995]. Da Sauerstoffatome im Stande sind Hydroxylgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen zu binden, kann begründet werden, warum auch polare Diethylenglycolmoleküle vom Denuder adsorbiert wurden [Dubinin, 1980].

Allerdings sollte auch beachtet werden, dass die Adsorptionseffizienz der getesteten Denuder von der Struktur und Größe des adsorbierten Moleküls beeinflusst werden kann. Da die zur Adsorption verfügbare Oberfläche sowie Porenstrukturen des karbonisierten Denuders räumlich begrenzt sind [Tennison, 1998], werden große und sperrige Moleküle in kleinerem Ausmaß adsorbiert als kleine und lineare Moleküle.

Die experimentell gewonnenen (maximalen) Adsorptionseffizienzen wurden mit Berechnungen, die für verschiedene Substanzen, Denuderlängen bzw. –anzahl, sowie Flussraten durchgeführt wurden (Tabelle 5, Abbildung 43), verglichen. Bei *n*-Hexadecan kann ein maximaler Unterschied zwischen den experimentellen Daten sowie Berechnungen für einen Denuder bei 5 l/min beobachtet werden. Bei Diethylenglycol waren die Unterschiede zwischen Theorie und Praxis deutlich größer. Hierbei konnte ein maximaler Unterschied von 23 % für einen Denuder bei 10 l/min beobachtet werden (Tabelle 5).

Im Gegensatz zu Diethylenglycol, stimmen die theoretischen mit den experimentellen Adsorptionseffizienzen des unpolaren langkettigen *n*-Hexadecans gut überein. Da die theoretische Adsorptionseffizienz sich mit Hilfe Gleichung 3.30 berechnen lässt und somit von der volumetrischen Flussrate, Denuderlänge und Diffusionskoeffizienten der adsorbierten Substanz abhängt, kann es bei experimentellen Messungen durchaus auch zu Abweichungen von den berechneten Werten kommen. Dies lässt sich damit begründen, dass Gleichung 3.30 weder die Polarität bzw. Molekülstruktur der adsorbierten Substanz noch die Oberflächenatome des Denuders berücksichtigt. Da bei einem Novacarb™-Denuder eine ähnliche Oberflächenzusammensetzung wie bei Aktivkohle angenommen werden kann, wird davon ausgegangen, dass nur wenige einzelne Sauerstoffatome zur Ausbildung von

Wasserstoffbrückenbindungen mit Hydroxylgruppen des Diethylenglycols zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund, sowie dem höheren Diffusionskoeffizienten, ergab sich in der Praxis eine etwas niedrigere Adsorptionseffizienz als durch Berechnungen vermutet wurde. Dies war nicht der Fall für *n*-Hexadecan oder andere langkettige Alkane, da das adsorbierte Molekül mit der hauptsächlich kohlenstoffhaltigen Denuderoberfläche in Wechselwirkung treten kann. Aus diesem Grund können Berechnungen nach Gleichung 3.30 eine gute Aussage bezüglich der Adsorptionseffizienz langkettiger Alkane liefern.

4.3.2.4 Gas-Partikel-Gleichgewicht

Wurden die Durchmesser der durch den Bypass strömenden Partikel mit denen verglichen, die durch einen Novacarb™-Denuder strömen, konnten nahezu keine Unterschiede festgestellt werden. Bei Betrachtung der aus der Partikeldurchmesserdifferenz (Δd_p) berechneten Partikelvolumenreduktion (ΔV), ergab sich für 1 μm große Partikel eine etwas stärkere Verdunstung ($3,4 \pm 2,6 \%$) als für 2 μm große Partikel ($1,9 \pm 4,1 \%$). Da allerdings die Partikelvolumenreduktion unter 5 % lag, konnte eine signifikante Partikelverdunstung beim Durchströmen der Denuderkanäle vernachlässigt werden.

Tabelle 6 Verschiedene n-Hexadecantröpfchendurchmesser ($d_p = 1$ und $2 \mu\text{m}$) wurden zur Untersuchung des Gas-Partikel-Gleichgewichts eingesetzt. Berechnet wurde die Partikeldurchmesserdifferenz (Δd_p) und die Volumenreduktion (ΔV) in %.

d_p [μm]	Δd_p [μm]	ΔV [%]
1	$0,01 \pm 0,01$	$3,4 \pm 2,6$
2	$0,01 \pm 0,03$	$1,9 \pm 4,1$

Die Aufenthaltszeit eines Partikels betrug beim Durchströmen eines Denuderkanals 0,09 s für 5 l/min (oder 0,024 l/min pro Denuderkanal). Nach dem zeitabhängigen Verdunstungsmodell nach Dragan *et al.* [2014], [Kohlmeier *et al.*, 2017] ist eine Aufenthaltszeit von 0,09 s zu kurz, um zu einer signifikanten Partikelverdunstung im Denuder zu führen; auch bei 0 %iger Ausgangsgasphasensättigung.

4.3.2.5 Extraktion der gesammelten Gasphasen

Die gesammelten Gasphasen wurden mit *n*-Hexan oder Dichlormethan extrahiert und mit Hilfe eines GC-MS quantitativ analysiert. Um die optimale Extraktionsmethode für Novacarb™-Denuder zu bestimmen, werden in Zukunft weitere Lösungsmittel und unterschiedliche Extraktionszeiten untersucht.

4.3.3 Membran-Denuder

4.3.3.1 Strömungswiderstand der Membran

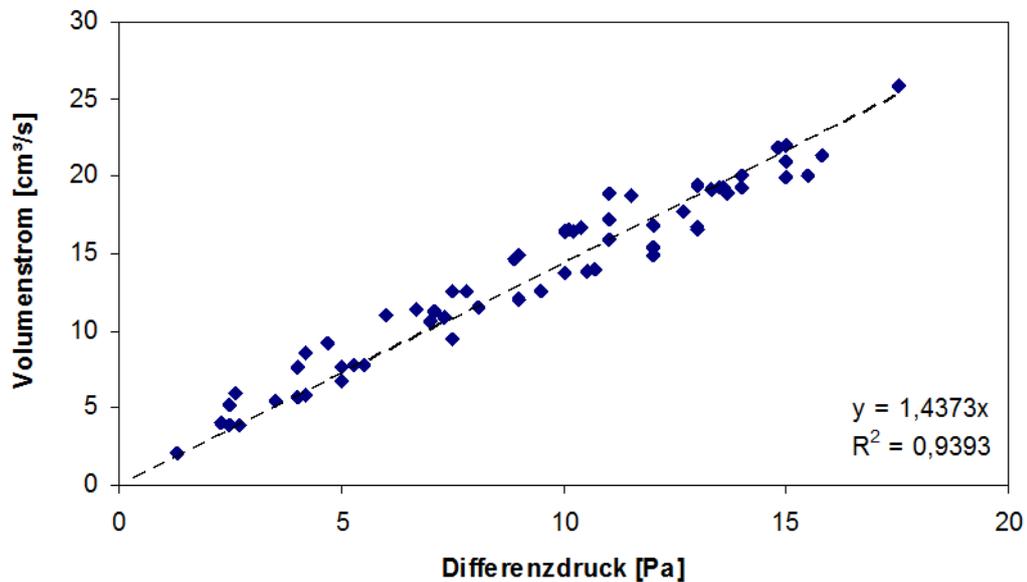


Abbildung 45 Abhängigkeit des durch die Membran tretenden Volumenstroms von der anliegenden Druckdifferenz.

Die frei liegende Membranfläche im Denuder beträgt 500 cm^2 ($50 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 2$). Damit errechnet sich für die eingesetzte Membran ein Strömungswiderstand von $2,9 \times 10^{-3} \text{ cm}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ mit einer Standardabweichung von $4,2 \times 10^{-4} \text{ cm}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$. Der Denuder ist für einen Durchsatz von $5 \text{ l}/\text{min}$ ($83 \text{ ml}/\text{s}$) ausgelegt. Bei Druckdifferenzen bis $2,5 \text{ Pa}$ tritt mit weniger als 5% des Auslegungsvolumenstroms nur ein geringer Anteil des Aerosolstroms direkt durch die Membran. Die ePTFE-Membran von FluorTex ließ bei einer Druckdifferenz von 10 Pa einen Volumenstrom von $15 \text{ cm}^3/\text{s}$ durchströmen. Ihr Strömungswiderstand unterschied sich somit nicht signifikant von dem der laminierten Membran.

4.3.3.2 Partikelverluste im Denuder

Zur Bestimmung von Partikelverlusten wurden PSL-Partikel durch den Denuder geleitet und die Partikelanzahlkonzentration im Zu- und im Abstrom des Denuders mit dem Welas Weißlichtspektrometer zeitgleich gemessen. Bei Wiederholungsmessungen wurden die Sensoren des Welas getauscht, um eventuelle Abweichungen zwischen den Sensoren zu erkennen und auszugleichen.

Tabelle 7 Ergebnisse der Bestimmung von Partikelverlusten im Membran-Denuder.

Messung	Anordnung der Sensoren Eingang / Ausgang (Zahl der Einzelmessungen)	Anzahlkonzentration Eingang (Messwert) [1/cm ³]	Anzahlkonzentration Ausgang (Messwert) [1/cm ³]	Verhältnis Ausgang / Eingang
#1: 0,5 µm	1 / 2 (4)	6741 ± 220	7207 ± 60	1,07
#2: 0,5 µm	2 / 1 (6)	6673 ± 96	6055 ± 211	0,92
#3: 0,5 µm	2 / 1 (6)	6886 ± 49	6428 ± 167	0,93
#4: 0,5 µm	1 / 2 (6)	6287 ± 206	6530 ± 61	1,04
#5: 0,5 µm	1 / 2 (6)	6780 ± 143	6874 ± 91	1,01
#6: 2,0 µm	1 / 2 (6)	952 ± 46	956 ± 43	1,00
#7: 2,0 µm	2 / 1 (6)	1080 ± 31	1048 ± 28	0,97
#8: 2,0 µm	1 / 2 (6)	394 ± 10	404 ± 15	1,03
#9: 2,0 µm	2 / 1 (6)	319 ± 23	295 ± 15	0,92

Im Mittel über alle 6 Messungen ergab sich ein Verhältnis von 0,99 bzw. ein Partikelverlust von 1 %. Damit wurden im Größenordnungsbereich von 0,5 bis 2 µm deutlich weniger Partikel abgeschieden als der Verlust-Zielwert von < 10 %.

4.3.3.3 Abscheidegrad des Denuders

4.3.3.3.1 Theoretische Betrachtung

Als Abscheidegrad P eines Denuders wird der Anteil des Analyten in der Gasphase bezeichnet, der durch die Grenzschicht zur aufnehmenden Phase diffundiert und dort abgeschieden wird. Für Parallelplattendenuder lässt er sich nach der sogenannten Gormley-Gleichung berechnen [Gormley, 1938], dabei wird allerdings angenommen, dass der Stoffübergang in der aufnehmenden Phase ideal ist, also keine Diffusionshindernisse bestehen.

$$P = 100 \left(0,9099 e^{-7,54 \frac{LWD}{QH}} + 0,531 e^{-85,7 \frac{LWD}{QH}} + \dots \right) \quad \text{Gleichung 4.1}$$

mit

L = Länge des Denuders [cm]

W = Breite des Denuders [cm]

H = Abstand der Platten [cm]

D = Diffusionskoeffizient des Analyten in Luft [cm²/s]

Q = Volumenstrom [cm³/s]

Abbildung 46 zeigt die Abhängigkeit des theoretischen Abscheidegrads für Alkane C14 – C16 von der Länge eines idealen Parallelplattendeneduders.

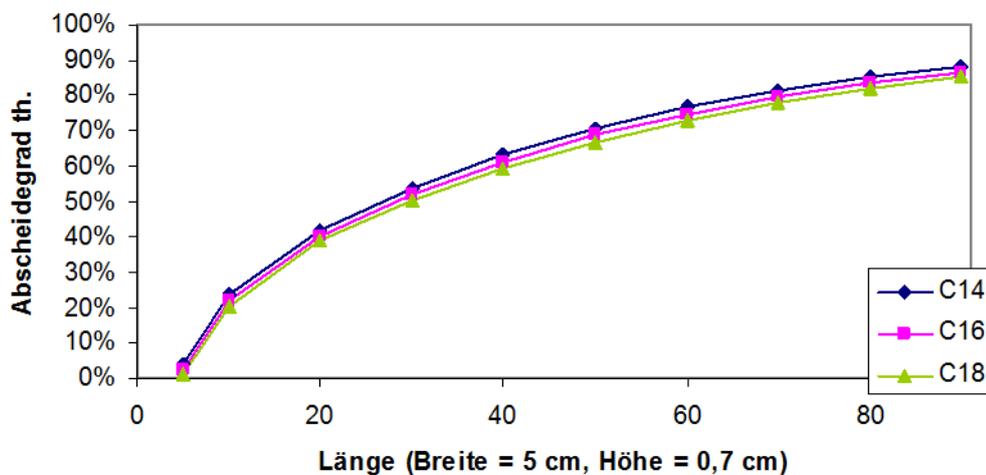


Abbildung 46 Theoretischer Abscheidegrad eines Parallelplattendeneduders für C14- bis C18-Alkane.

Im Fall des Membran-Denuders wird der in die Membran eintretende Stoffstrom durch diese hindurch diffundieren und vom Spülgasstrom aufgenommen. Die Membran stellt ein merkliches Diffusionshindernis dar. Papapostolou *et al.* [Papapostolou *et al.*, 2011] berichten von einem effektiven Abscheidegrad von 90 % statt 99,8 % für die Abscheidung von Kohlenstoffmonoxid, was ungefähr einer effektiven Durchlässigkeit von 26 % entspricht.

4.3.3.3.2 Experimentelle Bestimmung des Abscheidegrads der laminierten Membran

Eine Differenzmessung von Eingangs- und Ausgangskonzentration am Denuder führt nur bei hohen Abscheidegraden zu verwertbaren Ergebnissen, ansonsten ist das Ergebnis einer Differenzmessung als Differenz zweier großer Zahlen stark fehlerbehaftet. Zur Bestimmung werden deshalb der Fluss durch den Denuder, der Spülgasstrom und die Konzentration des Analyten am Eingang des Denuders und am Ausgang des Spülgasstroms gemessen. Bei der Auswertung muss das Verhältnis Spülgasstrom zu Strom durch den Denuder berücksichtigt werden. Für die Messung wurde ein verdünnter kohlenwasserstoffbeladender Gasstrom durch den Denuder geleitet. Über die Rückseite der Membran

wurde Stickstoff als Gegenstrom eingeleitet. Die Beladung beider Gasströme wurde als Gesamtkohlenstoffgehalt mittels FID gemessen.

Tabelle 8 Messwerte der Messungen zur Abscheidewirkung des Denuders.

	Isooktan	Isooktan	Isooktan	<i>n</i> -Tetradecan	<i>n</i> -Tetradecan	<i>n</i> -Tetradecan
Fluss Denuder [l/min]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Fluss Spülgas [l/min]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Δp [Pa]	-3	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2
β Eingang [mg/m ³]	3480	3420	12900	12,5	10,8	13,2
β Spülgas [mg/m ³]	31	35	120	0,1*	0,1*	0,15*
Abscheidegrad [%]	0,9	1,0	0,9	1,5	1,5	1,6

*: Wert an der Quantifizierungsgrenze, blindwertbereinigt.

Der Abscheidegrad erwies sich bei Isooktan sowie bei *n*-Tetradecan mit Werten um 1 % als weitaus geringer als erwartet. Ausgelegt war der Denuder auf einen theoretischen Abscheidegrad von rund 70 %. Unter Annahme eines effektiven Durchlasses von ca. 10 % wurde ein Abscheidegrad von rund 25 % erwartet. Eine vergleichsweise geringe Erhöhung des Diffusionswiderstands führte zu einem schnellen Abfall des Abscheidegrads. Der beobachtete Abscheidegrad entspricht in etwa einer effektiven Durchlässigkeit der laminierten Membran von 4 %. Die geringe effektive Durchlässigkeit des Membranmaterials kann zumindest durch eine Verringerung des Durchflusses zu einem erheblichen Teil kompensiert werden. Theoretisch sollte bei dem gegebenen Membranmaterial bei einer Absenkung des Volumenstroms auf 1 l/min eine Abscheideeffizienz von 40 % erreicht werden können. Diese Möglichkeit wurde jedoch nur mit der nicht laminierten Membran untersucht.

4.3.3.3 Experimentelle Bestimmung des Abscheidegrads der nicht laminierten Membran

In gleicher Weise wie bei der laminierten Membran wurde der Abscheidegrad des Denuders beim Einsatz der nicht laminierten Membran gemessen. Dabei wurde in Versuchen mit Isooktan ein größerer Konzentrationsbereich untersucht und zusätzlich das Verhältnis Spülgasstrom zu Strom des Probengases untersucht. Für die Auslegungsbedingungen wurde der Abscheidegrad nicht direkt als Verhältnis der Spülgaskonzentration zur Probengaskonzentration berechnet, sondern, wie Abbildung 47 zeigt, über eine lineare Regressionsrechnung. Die Ausgleichsgerade entspricht wie zu erwarten einer guten Näherung der Ursprungsgeraden. Die Steigung stellt den Abscheidegrad dar. Der über die Stoffaustauschstrecke insgesamt höhere Konzentrationsgradient führt bei Gegenstrombetrieb zu deutlich höheren Konzentrationen im Spülgas als bei Gleichstrombetrieb.

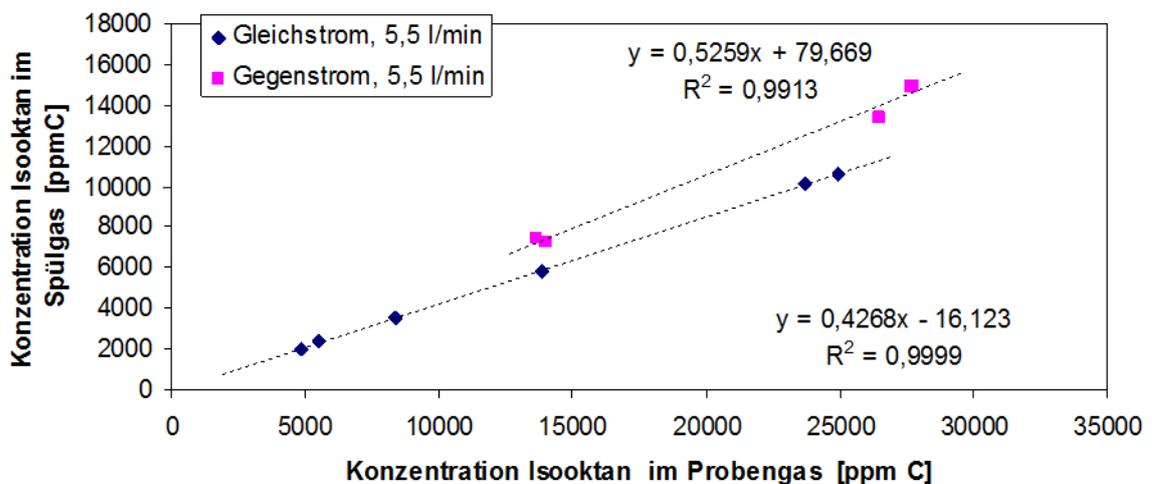


Abbildung 47 Ableitung des effektiven Abscheidegrads durch Regressionsrechnung der Konzentrationen des Analyten in Proben- und Spülgas (Isooktan).

Genau genommen entspricht das Verhältnis der Konzentration des Analyten im Spülgas zu der im Probengas nicht dem Abscheidegrad des Denuders im Sinn der Gormley-Gleichung. Das wird deutlich, wenn der Fluss des Spülgases verringert wird. Im Grenzfall eines Spülgasstromes von 0 ml/min erreicht das Spülgas zwar dieselbe Konzentration des Analyten wie im Probengas, jedoch wird aus dem Probengas in diesem Fall kein Anteil des Analyten mehr abgeschieden.

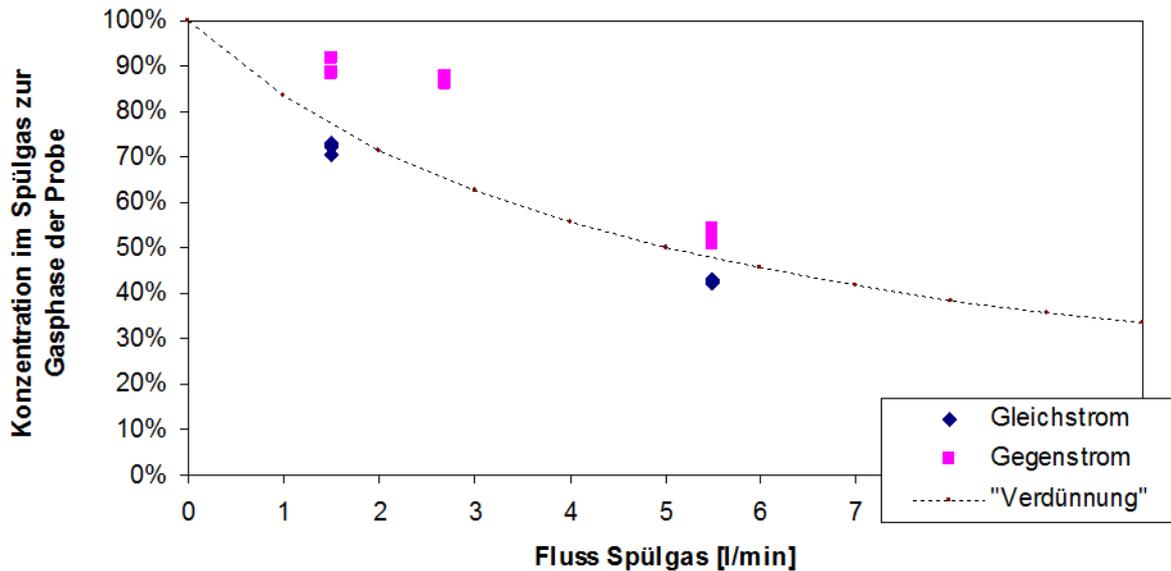


Abbildung 48 Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses Spülgas/Probengas vom Verhältnis der Gasströme (Analyt: Isooktan in unterschiedlichen Konzentrationen, Probengasfluss 5 l/min).

Im entgegengesetzten Fall wird zwar ein hoher Anteil des Analyten aus dem Probengasstrom aufgenommen, durch den hohen Spülgasstrom jedoch stark verdünnt. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abbildung 48. Bedingt durch den Diffusionswiderstand bleibt bei Gleichstrombetrieb die Konzentration des Analyten immer unterhalb derjenigen des Probengases bei entsprechender Verdünnung. Im Gegenstrombetrieb kann dagegen durch den gleichbleibend hohen Konzentrationsgradienten zum Spülgas eine höhere Konzentration des Analyten erreicht werden als bei einer Vermischung der Gasströme (d. h. bei einfacher Verdünnung). Dies bedeutet aber eine stärkere Störung des Partikel-Gasphasen-Verhältnisses bei semiflüchtigen Aerosolen, so dass unter diesem Aspekt dem Gleichstrom der Vorzug gegeben werden müsste. Mit abnehmendem Spülgasstrom erreicht das Spülgas im Gegenstrom annähernd die Eintrittskonzentration des Probengases, bei hohen Spülgasströmen nähert sie sich der Verdünnungskurve an, sodass kaum mehr ein Unterschied zwischen Gleich- und Gegenstrom zu erwarten ist.

4.3.3.4 Anwendungstest des Membran-Denuders

Obwohl die Abscheideeffizienz der laminierten Membran deutlich hinter den Erwartungen lag, wurde mit dieser Membran ein Test mit monodispersen *n*-Hexadecan-Aerosol durchgeführt. Als Aerosolgenerator wurde ein Sinclair-LaMer-Generator eingesetzt. Das Ausgangsaerosol wurde 1:10 mit Stickstoff verdünnt. Für die Probenahme des Spül gases wurden „Multi-Channel Rubber Trap“-Denuder eingesetzt. Die Randbedingungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9 Randbedingungen und Messwerte des Anwendungstests.

Analyt	n-Hexadecan			
Membran	Goretex, auf Polyestergewebe laminiert			
Aufenthaltszeit im Flugrohr [s]	1			
Partikel				
mittlerer. Durchmesser (soll) [μm]	2,0			
Anzahlkonzentration [$1/\text{cm}^3$]	9500	9600	9600	9800
Massenkonzentration (WELAS) [mg/m^3]	27	27	27	27
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25	25	25	25
Messwert Gesamtkonzentration (FID) [mg/m^3]	33	33	33	34
rechnerisch Konzentration Gasphase [mg/m^3]	6	6	6	7
Denuderfluss [l/min]	5			
Fluss Spülgas [l/min] (zugleich Flussrate der PDMS-Denuder)	3,5			
Konzentration im Spülgas Messwert in [mg/m^3]		0,052	0,037	0,039
Mittelwert \pm Standardabweichung	0,041 \pm 0,007			
Konzentration in der Gasphase (rechnerisch mit 1% Abscheidegrad) [mg/m^3]	4,1			

Die ehemals angewendete Methode zur Abschätzung der Gasphasenkonzentration über die Differenz der Gesamtkonzentration (FID) und der Massenkonzentration der Aerosol-Partikel ergab mit $6 \text{ mg}/\text{m}^3$ einen ca. 30 % höheren Wert gegenüber dem Wert der Messung des Spülgases des Membran-Denuders. Angesichts der noch bestehenden Unsicherheit des Abscheidegrads und der anstehenden Optimierung des Gesamtsystems erscheint dieses Ergebnis im Sinn eines „proof of principle“ als akzeptabel.

4.3.4 SADS (Semi-volatile Aerosol Dichotomous Sampler)

Die Strömungsgeschwindigkeiten sowie Partikeltrajektorien innerhalb des SADS wurden mit Hilfe des „Ansys Fluent CFD“-Programms berechnet. Mit dieser Simulation konnten diejenigen Einstellungen ermittelt werden, mit welchen die besten Gas-Partikel-Trennungseigenschaften erzielt werden können.

Die Berechnungen haben gezeigt, dass die besten Trennungseigenschaften realisiert werden, wenn sich 90 % des Volumenstroms auf der Hauptströmungsachse befinden. Somit kann der Partikelstrahl nach der Einlassdüse fokussiert und nahezu verlustfrei gesammelt werden. Da Partikel durch die Düse fokussiert werden, können diese den erzeugten Trägheitseffekt nicht überwinden. Da der Trägheitseffekt mit steigender Partikelgröße zunimmt, können Partikel ab einer Größe von $0,5\ \mu\text{m}$ von der Gasphase getrennt werden. Die restlichen 10 % des Volumenstroms auf der orthogonalen Achse mit deutlich geringeren Strömungsgeschwindigkeiten eignen sich überwiegend für die Gasprobenahme, da größere Partikel dem Hauptstrahl nicht entweichen können.

Eine Umstellung der Flüsse auf ein Volumenstromverhältnis von 50-50 % führt zu einer Änderung des Strömungsprofils. Die geänderten Strömungsgeschwindigkeiten und die entstehenden Turbulenzen führen dazu, dass ein Teil der Partikel in den Seitenstrom gezogen wird. In diesem Fall sind die Partikelverluste größer als bei einer 90-10 Flussteilung. Dadurch ist auch die Gas-Partikel-Trennung weniger effektiv.

Messungen mit PSL-Partikeln haben gezeigt, dass bei einem 90-10 Betrieb (10 % Minor Flow) im SADS eine Trennung der Partikel im Seitenstrom stattgefunden hat. Abbildung 49 zeigt die Partikelverteilungen im Flugrohr und im 10 % Seitenstrom des SADS. Im Gegensatz zur CFD-Simulation, können bis zu 25 % der $0,5\ \mu\text{m}$ -Partikel in den Seitenstrom abweichen. SMPS-Messungen zeigten, dass bis zu 50 % der $30\ \text{nm}$ -Partikel in den Seitenstrom gezogen werden. Somit deuteten die Messergebnisse darauf hin, dass das SADS nur für Partikel größer als $0,5\ \mu\text{m}$ effektiv eingesetzt werden kann.

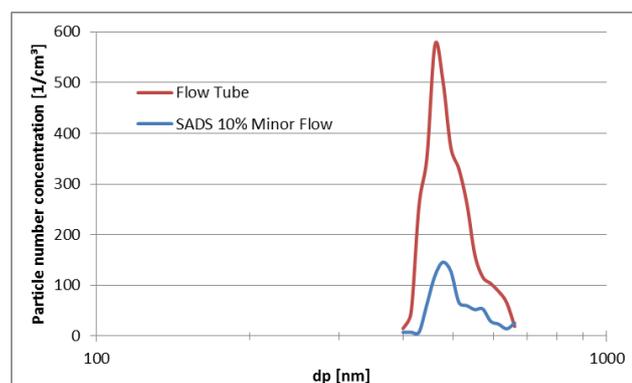


Abbildung 49 Vergleich der Partikelanzahl zwischen Flugrohr und SADS mit 10 % Seitenstrom für $0,5\ \mu\text{m}$ -PSL-Partikel.

4.3.5 VPS (Vapor-Particle Separator)

Ein VPS-Prototyp wurde am Helmholtz Zentrum München hinsichtlich seiner Dampf-Partikel-Trennung getestet. Der VPS wird, ähnlich wie der SADS, mit einem Haupt- (90 % des Gesamtflusses) und einen

Seitenstrom (10 % des Gesamtflusses) betrieben. Um die Eignung des VPS für die getrennte Erfassung der Dampfphase zu testen, wurden Messungen mit PSL-Partikeln und DEG-Aerosolen durchgeführt.

Abbildung 50 zeigt die aufsummierte Partikelanzahlkonzentration im Haupt- und Seitenstrom des VPS. Die Partikelanzahl im Seitenstrom (minor flow) ist nahezu um den Faktor 1000 geringer als im Hauptstrom (main flow). Dies zeigt, dass die Partikel ungehindert durch den Hauptstrom des VPS gelangen können. Im Seitenstrom hingegen wurden fast keine Partikel gemessen. Dies zeigt, dass die eingebaute Membran eine effektive Barriere bildet, welche nur die Dampfphase durchdringen kann.

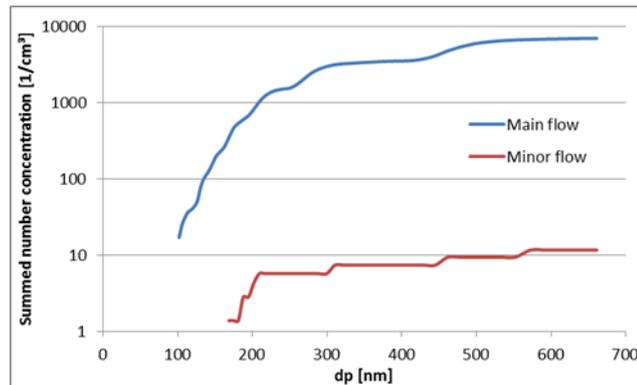


Abbildung 50 Partikelanzahl im Haupt- und Seitenstrom des VPS.

Die Durchlässigkeit der Membran wurde für Dämpfe anhand von DEG-Aerosolen getestet. Abbildung 51 zeigt die gemessene DEG-Konzentration im Flugrohr (rot) und im Seitenstrom des VPS (blau). Obwohl eine Konzentration von mehr als 40 mg/m³ im Flugrohr gemessen wurde, konnte weniger als 1 mg/m³ im Seitenstrom des VPS nachgewiesen werden. Das Material, das ein Durchdringen der Partikel in den Seitenstrom verhindern sollte, zeigt sehr hohe Sorptionseigenschaften. Somit wird die Dampfphase an der porösen Oberfläche adsorbiert. Derzeit wird noch nach einer Membran gesucht, die keine bzw. nur geringe Sorptionseigenschaften besitzt.

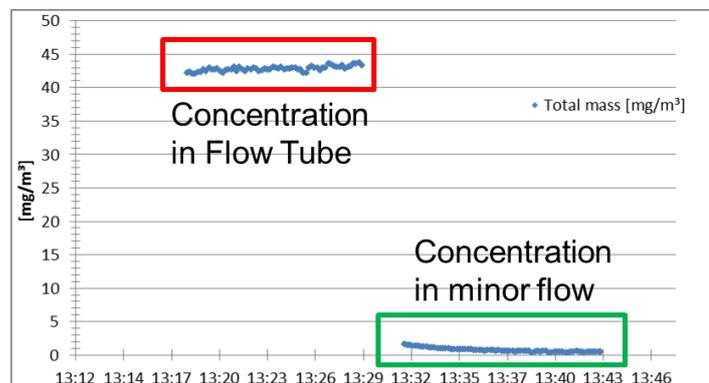


Abbildung 51 DEG-Aerosol Konzentration im Flugrohr und im Seitenstrom des VPS.

4.4 Messungen mit einem „Rotating Drum Storage“ (RDS)

Für den Alterungstest wurde das RDS-System mit DEG-Partikeln gefüllt (Abbildung 52, gestrichelte Graphen). Die Größenverteilung war bimodal; neben der Hauptverteilung bei 2,5 μm war noch ein Teil des Restkern-Spektrums aus dem Generierungsprozess zu finden. Die Restkerne bestehen aus Kochsalzpartikeln im ultrafeinen Bereich ($\sim 0,1 \mu\text{m}$), die beim Kondensationsprozess nicht oder nicht vollständig mit DEG belegt wurden. Ihre Größenverteilung kann mit dem Welas Weißlichtspektrometer nicht zur Gänze dargestellt werden, da der Messbereich bei ca. $0,25 \mu\text{m}$ endet und die Detektionseffizienz bis ca. $0,35 \mu\text{m}$ unter 100 % liegt. Daher zeigt das Gerät nur denjenigen Teil der vorhandenen Salzkern-Verteilung, der größer als 250 nm ist.

Nach der Befüllung wurde das RDS für eine Alterungsdauer von einer Stunde verschlossen, um die Partikel mit ihrer Umgebung ins Gleichgewicht kommen zu lassen. Bei stehender Trommel waren danach nur noch Hintergrundpartikel zu finden (Abbildung 52, durchgezogener Graph, rot) während bei rotierender Trommel noch immer eine bimodale Verteilung vorlag (Abbildung 52, durchgezogener Graph, blau).

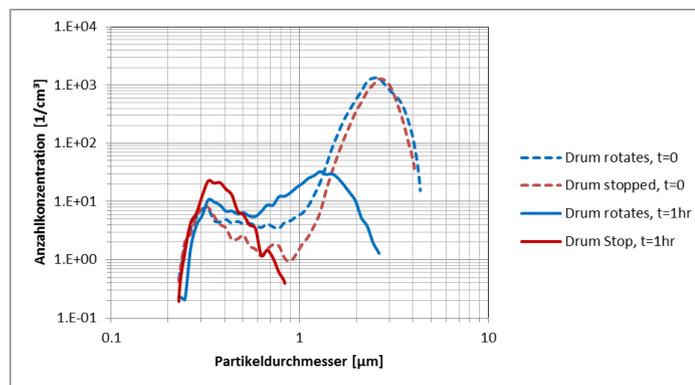


Abbildung 52 Partikelgrößenverteilung nach Durchströmung des RDS: bei Befüllung ($t = 0$) und nach einer Aufenthaltszeit von einer Stunde ($t = 1\text{h}$) bei Trommel-Rotation (blau) und Trommel-Stillstand (rot).

In Abbildung 53 ist die Gesamtkonzentration nach 1 h Alterungszeit dargestellt. Die Anzahlkonzentration wurde durch Integration der Partikelkonzentration zwischen $0,65 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ bestimmt, d.h. ohne die Salzkern-Hintergrundpartikel, da nur die Mikrometerpartikel für die Untersuchung relevant sind und die Salzkern-Hintergrundpartikel in beiden Experimenten sehr ähnlich waren.

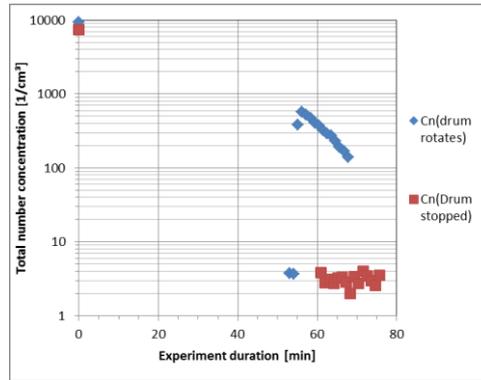


Abbildung 53 Gesamtkonzentration nach einer Partikel-Aufenthaltszeit von 1 h in der Trommel: für die rotierende Trommel (blau) und die stehende Trommel (rot).

Nach der Alterungszeit war bei rotierender Trommel (blaue Marker) im Vergleich zur stehenden Trommel (rote Marker) noch eine ca. 200-fach höhere Partikelkonzentration zu finden. Im Vergleich zur Anfangskonzentration zum Zeitpunkt 0 lag die Gesamtkonzentration allerdings um etwa den Faktor 20 niedriger und zeigte noch weiter fallende Tendenz (blaue Marker). Das Konzentrationsgefälle während der Messung wird jedoch auch durch die permanente Entnahme von Messluft (5 lpm) verursacht, die durch die partikelhaltige Umgebungsluft ersetzt wird.

In der Grafik ist der Ablauf einer Messung im Detail (blau) gut erkennbar: Nachdem das RDS an die Messapparatur angeschlossen war, wurden zunächst nur Hintergrundpartikel (blau, bei 53 min Messzeit) aus den Leitungsrohren und erst später die DEG-Partikel aus dem RDS registriert. Bei stehender Trommel waren nur Hintergrundpartikel zu finden.

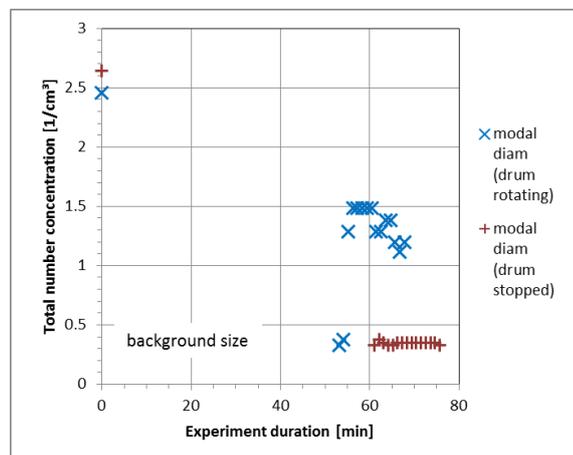


Abbildung 54 Modalwert der Partikelgröße nach einer Partikel-Aufenthaltszeit von 1h in der Trommel: für die rotierende Trommel (blau) und die stehende Trommel (rot).

Die Partikelgröße (Abbildung 54) sank bei rotierender Trommel im Verlauf der Alterungszeit um 40 % von ca. 2,5 µm auf 1,5 µm. Dies wird mit der bevorzugten Abscheidung der jeweils größten Partikel in der Verteilung erklärt. Der Modalwert der Mikrometerpartikel zeigt im Zeitverlauf eine fallende Partikelgröße.

Weitere Messungen wurden mit 3 μm großen Partikeln durchgeführt, da diese bereits eine deutliche Sedimentationsgeschwindigkeit von $0,3 \text{ mm s}^{-1}$ ($36 \text{ cm} / 20 \text{ min}$) aufweisen [Hinds, 1982]. Sie sollten daher nach einer Versuchsdauer von ca. 10 min im stehenden RDS nicht mehr messbar sein. Daher ist auch bei stehender Trommel (Abbildung 55, rechts oben) die Konzentration der Testpartikel unter diejenige des Hintergrunds abgesunken. Wird der Zylinder gedreht (~ 3 Umdrehungen pro min), so ist die Konzentration der Testpartikel ($3 \mu\text{m}$) am Ende des Experiments noch immer deutlich höher als diejenige der Hintergrundpartikel (Abbildung 56, oben rechts) und das Welas Spektrometer zeigt keinen Sprung in der Partikelgröße (rote Kreuze).

Die Experimente zeigen daher, dass die Testpartikel über eine längere Zeit im RDS luftgetragen gehalten werden können und ihre Größe kaum ändern (rote Kreuze). Der Konzentrationsverlauf der Testpartikel fällt jedoch deutlich stärker als das theoretische Modell vorhersagt. Es werden daher Verluste aufgrund von Verdunstung und Wandkondensation vermutet.

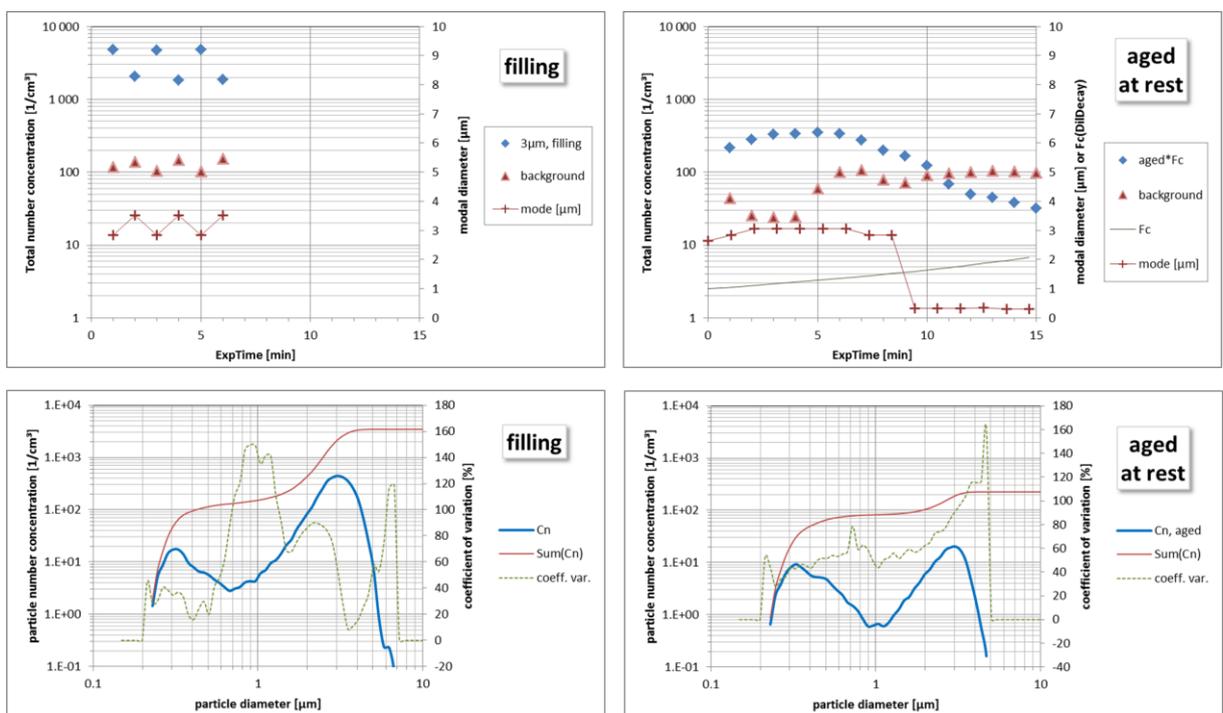


Abbildung 55 Alterung von 3 μm Partikeln über einen Zeitraum von 20 min im stehenden RDS. Obere Grafiken: Zeitverlauf der Messparameter; untere Grafiken: Partikelgrößenverteilungen; linke Grafiken: Messung während des Füllens des RDS über 6 min; rechte Grafiken: Messungen nach Ende der Füllperiode. Blaue Rauten: 3 μm Testpartikel; rote Dreiecke: Partikel der Hintergrund-Verteilung (ca. 0,3 μm Partikelgröße, bedingt durch Leckagen im System). Die Konzentration der Hintergrundpartikel bleibt relativ konstant (Grafik oben rechts, rote Dreiecke), da sie kaum sedimentieren und koagulieren. Die Konzentration der Testpartikel ist während der Füllung konstant. Während der Füllung werden sp_1 und sp_2 abwechselnd gemessen (Grafik links oben) und zeigen daher Konzentrationsunterschiede aufgrund von Transportverlusten in den Rohren. Nach Beendigung der Füllung wird nur noch mit sp_2 gemessen (Grafik rechts oben). Die Partikelgröße von Hintergrundpartikeln (0,3 μm) und Testpartikeln (3 μm) ändert sich zwischen dem Anfang (Grafik unten links) und dem Ende (Grafik unten rechts) des Experimentes nicht. Die Konzentration der Testpartikel (3 μm) (Grafik oben rechts) unterschreitet nach ca. 10 min die Konzentration der Hintergrundpartikel, was zu einem Sprung in der Partikelgrößen-Anzeige des Welas („mode“) führt.

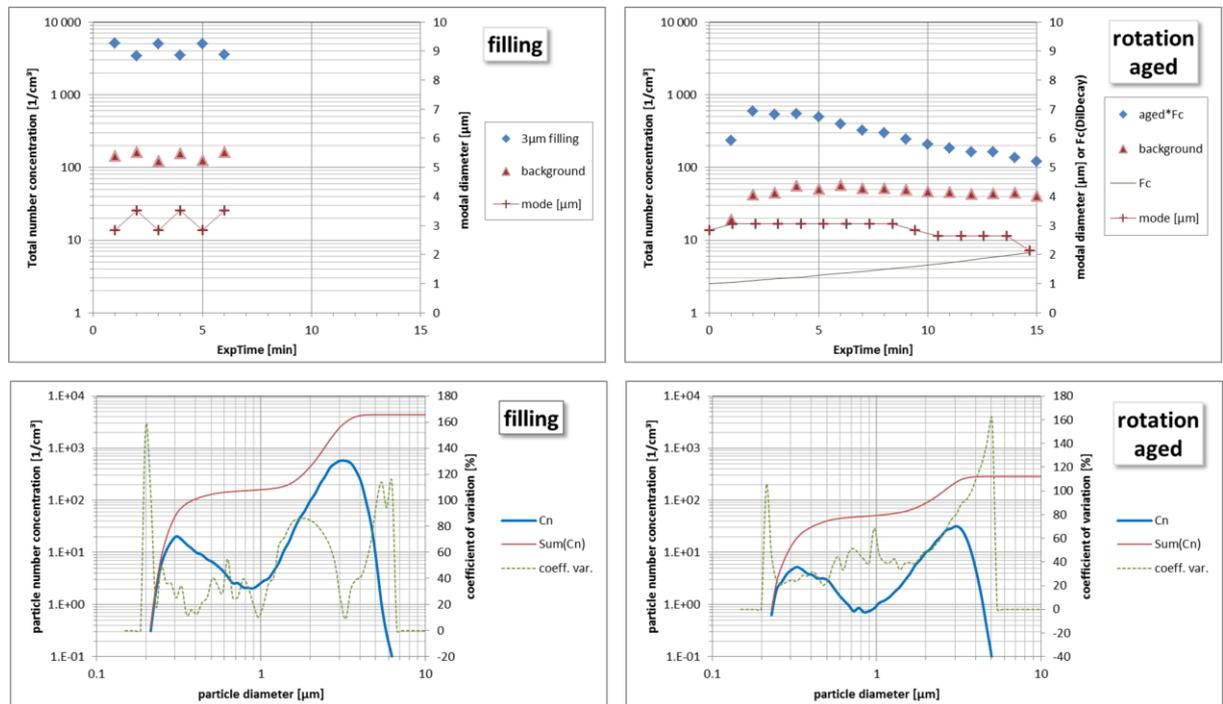


Abbildung 56 Alterung von 3 µm Partikeln über einen Zeitraum von 20 min im rotierenden RDS. Aufbau und Format der Grafiken ist mit Abbildung 55 identisch. Die Konzentration der Hintergrundpartikel bleibt auch hier relativ konstant (Grafik oben rechts, rote Dreiecke). Die Konzentration der Testpartikel ist während der Füllung auch hier konstant. Während der Füllung werden sp1 und sp2 abwechselnd gemessen (Grafik links oben). Nach Beendigung der Füllung wird wiederum nur noch mit sp2 gemessen (Grafik rechts oben). Die Partikelgröße von Hintergrundpartikeln (0,3 µm) und Testpartikeln (3 µm) ändert sich zwischen dem Anfang (Grafik unten links) und dem Ende (Grafik unten rechts) des Experimentes nicht. Die Konzentration der Testpartikel (blaue Rauten, Grafik oben rechts) bleibt über den gesamten Zeitraum höher als diejenige der Hintergrundpartikel.

Die Entwicklung des RDS-Prototyps, wurde mit seinem Test abgeschlossen. Aus Gewichtsgründen und wegen der besseren Beobachtbarkeit der inneren Vorgänge wurde der Zylindermantel aus PMMA (Plexiglas) gefertigt. Im Experimentalaufbau konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Partikel mit einem Durchmesser von etwa 3 µm nach einer Alterungszeit von 1 h wiedergefunden werden können. Bei *flush-in* und *flush-out* Experimenten konnte mit Video-Dokumentation gezeigt werden, dass bei rotierender Trommel schon nach etwa 30 s eine gleichmäßige Durchmischung stattfindet, während das Aerosol bei stehender Trommel ähnlich einer Flüssigkeit am Boden verharret; dies bestätigt die Funktion des System entsprechend der Theorie.

Allerdings zeigt sich im „Langzeit“-Versuch mit mehr als 1 h Alterungszeit auch, dass – entgegen der theoretischen Berechnungen - Anzahlkonzentration und Partikelgröße im Zeitverlauf deutlicher als erwartet sinken und eine Alterungszeit von mehr als 1 h mit der PMMA-Kammer nicht zu erreichen ist. Als Gründe werden neben Konvektion, Koagulation und nachfolgenden Wandverlusten auch elektrostatische Effekte des PMMA-Materials angenommen. Für längerdauernde Alterungsversuche muss daher eine Trommel mit leitfähiger Oberfläche angefertigt werden.

Das Ziel Aerosolpartikel auch über mehr als 4 s hinaus bis hin zu 10 min altern zu lassen ist jedoch auch mit der vorliegenden PMMA-Trommel erreicht.

4.5 Aerosolgenerator für Stoffgemische

Der modifizierte Aerosolkondensationsgenerator mit eingebauter *liquid chromatography* (LC)-Pumpe wurde mit Hilfe eines FID und eines Welas-Partikelzählers charakterisiert. Die ersten Tests wurden mit einer 50:50-(Vol.) Mischung aus *n*-Pentadecan und *n*-Hexadecan durchgeführt. Diese zeigten, dass die eingebaute Pumpe Aerosolflüssigkeit ab einer Flussrate von 0,001 ml/min sehr stabil dosieren kann (Variationskoeffizient 4 %). Für Flussraten niedriger als 0,0005 ml/min zeigten die Messungen einen Variationskoeffizienten bis 8,5 %.

Messungen mit dem FID (Abbildung 57a)) ergaben, dass nach einer Änderung der Einstellungen, ein lineares Verhalten des Aerosolgenerators, eine zeitlich relativ konstante Aerosolkonzentration und eine Adaptionszeit von mindestens 15 min bis zu einem stabilen Betrieb nötig sind. Abbildung 57b) zeigt die Partikelgröße und Partikelanzahlkonzentration bei Variation der Dosierrate. Während des Experiments ändert sich die Partikelanzahl um weniger als 2 %. Dies deutet auf eine sehr stabile Kondensationskern-Generierung und Mischung der Kondensationsstoffe hin. Der Partikeldurchmesser (Abbildung 57b, rechte Achse) kann bei gleichbleibender Partikelanzahl (linke Achse) anhand der LC-Pumpe geändert werden. Somit bietet der Generator viele Möglichkeiten hinsichtlich der Einstellung von Partikel-Durchmesser, Anzahl und Gesamtmasse.

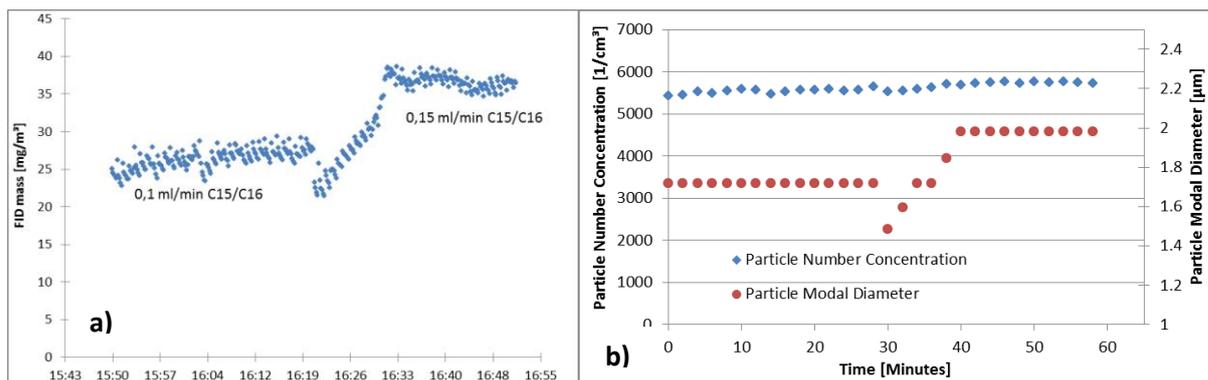


Abbildung 57a) Variation der generierten Aerosolmasse in Abhängigkeit von der Dosierrate der Aerosolflüssigkeit;
b) Variation der Partikelanzahl (linke Achse)- und Modalwert (rechte Achse).

Die Einstellbarkeit des Partikeldurchmessers konnte für ein Zwei-Stoff-Aerosol aus *n*-Pentadecan und *n*-Hexadecan (1:1 Vol.) exemplarisch dargestellt werden (Abbildung 58). Nahezu monodisperse Partikel mit Durchmessern von bis zu 3 µm wurden mit Hilfe des Generators erzeugt. Die Größenverteilungen sind monomodal und bleiben bis zu 1 h stabil. Der Partikeldurchmesser kann durch das Einstellen der Flussrate der HPLC-Pumpe, der Kernanzahl und der Temperatur modifiziert werden. Im Vergleich zu reinen *n*-Hexadecanpartikeln weisen die Misch-Partikel eine breitere Größenverteilung auf.

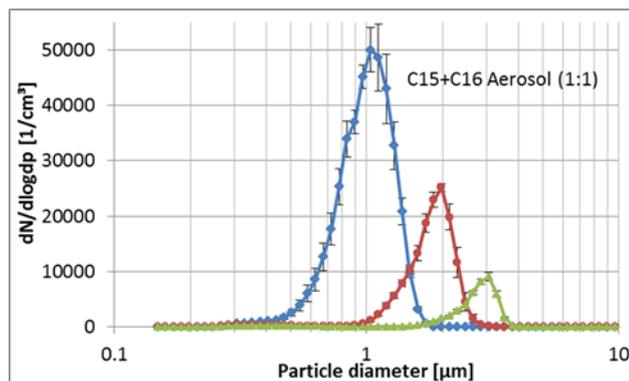


Abbildung 58 Erzielte Partikelgrößenverteilung für ein Zwei-Stoff-Gemisch.

Des Weiteren wurden die prozentualen Massenkonzentrationen der Gas- und Partikelphase, sowie die Wiederfindung eines im Labor generierten *n*-Pentadecan/*n*-Hexadecan-Aerosols mittels eines D-GGP-Mini-Sammlers und *on-line* Referenzmessungen untersucht (Tabelle 10) (Versuchsaufbau analog zu Kapitel 3.7). Hierbei konnte ein höherer Anteil an gasförmigem *n*-Pentadecan im Vergleich zu gasförmigem *n*-Hexadecan beobachtet werden. Daraus konnte geschlossen werden, dass partikelförmiges *n*-Pentadecan schneller als *n*-Hexadecan verdunstete und somit im Gegensatz zu *n*-Hexadecan ein höherer Anteil an *n*-Pentadecan in der Gasphase vorlag.

Tabelle 10 Prozentuale Massenkonzentrationen der Gas- und Partikelphase, sowie die Wiederfindung eines im Labor generierten *n*-Pentadecan/*n*-Hexadecan-Aerosols, ermittelt durch D-GGP-Mini-Sammler und *on-line* Referenzmessungen.

	<i>n</i> -Pentadecan	<i>n</i> -Hexadecan
Wiederfindung [%]	63,64 ± 3,65	35,27 ± 2,48
Partikelmassen-Konzentration [%]	46,49 ± 11,06	53,51 ± 12,22
Gasphasenmassen-Konzentration [%]	67,90 ± 2,22	30,74 ± 1,62

In Abbildung 59 ist die Partikelgrößenverteilung eines generierten Aerosols aus einem Kühlschmierstoff (Hydrosol P250 EA) mit über 50 Einzelstoffen dargestellt. Diese zeigt, dass der Aerosolgenerator auch für Untersuchungen der Verdunstungsdynamik mit komplexen Mischungen eingesetzt werden kann. Eine Änderung der Partikelgröße bei gleichbleibender Aerosolkonzentration ist auch für das Hydrosol P250 EA möglich. Die Gesamt-Aerosolkonzentration (Abbildung 60, linke Achse) weist in der Regel eine Variation unter 5 % auf. Die Dampf- und Partikelkonzentration bleibt

verhältnismäßig konstant, ohne wesentliche Variation über 1 h Messzeit. Abbildung 60 zeigt auch, dass der P250-Kühlschmierstoff mit ähnlicher Konzentration in Partikel- und Dampfphase vorliegt und sich hervorragend als Modell für SVOC-Gemische eignet.

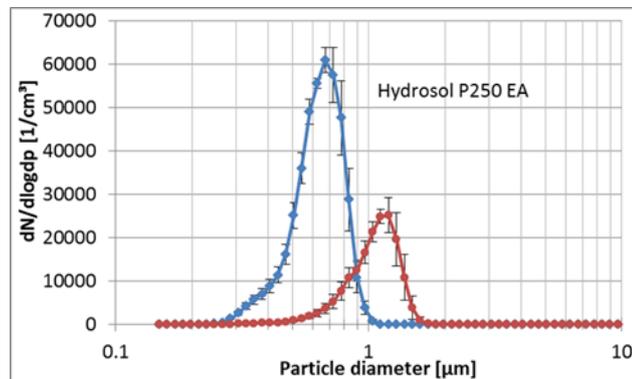


Abbildung 59 Partikelgrößenverteilung für ein Hydrosol P250 EA Mehrstoffgemisch.

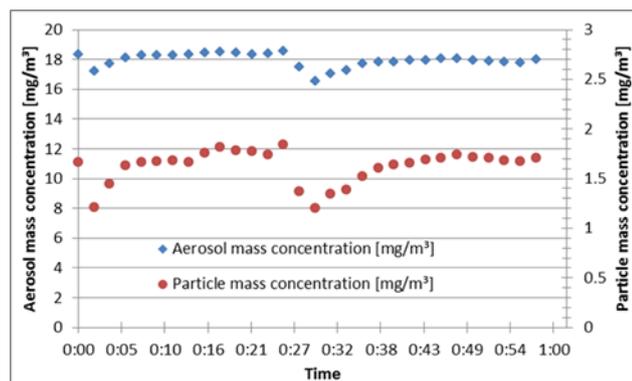


Abbildung 60 Zeitverlauf der Gesamtaerosol- und Partikelmassenkonzentration für ein generiertes Hydrosol P250 EA-Aerosol.

Der Aerosolgenerator muss noch für Messzeiten über zwei Stunden optimiert werden, um Vergleiche mit Arbeitsplatzsammlern wie GGP und GGP-Mini zu ermöglichen. Aktuell sind Messungen mit stabilen Aerosolkonzentrationen für bis zu 1 h möglich.

4.6 Adsorptionsverluste in verschiedenen Leitungen

In Abbildung 61 sind die Ergebnisse der Adsorptionseffizienzmessungen mit unterschiedlichen Materialien aufgeführt. Die gemittelte *n*-Hexadecangas-Massenkonzentration betrug $7,71 \pm 0,33 \text{ mg/m}^3$. Bei Betrachtung der Graphen fällt auf, dass sulfiniert- (Ausgangsadsorptionseffizienz 8 % nach 15 min) sowie silicabeschichteter Edelstahl (Adsorptionseffizienz 9 % nach 15 min) die geringste Adsorptionseffizienz aufwiesen. Das zeigt, dass diese Materialien wenig Gas adsorbieren und demnach

hervorragend als Konstruktionsmaterial für Experimente geeignet sind. Weniger geeignet ist Kupfer mit einer Ausgangsadsorptionseffizienz von 19 % nach einer Messzeit von 15 min. Der PTFE-Schlauch zeigt nach 15 min eine etwas höhere Adsorptionseffizienz von 28 %. Nicht geeignet ist der PU-Schlauch mit einer Adsorptionseffizienz von 87 % nach 15 min. Im Gegensatz zu den anderen Materialien, fällt die Adsorptionseffizienz bei PU nahezu linear mit der Zeit ab. Kupfer, sulfiniert- und silicabeschichteter Edelstahl, sowie der PTFE-Schlauch zeigten nach 45 min eine ähnliche Adsorptionseffizienz, die auch nach insgesamt 105 min keine signifikanten Änderungen aufwies.

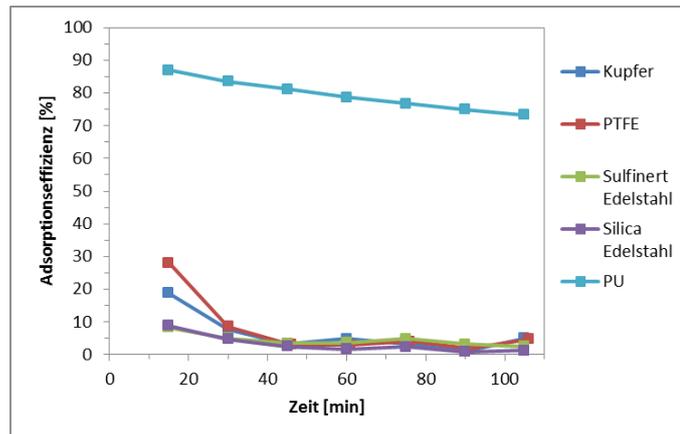


Abbildung 61 Zeitabhängige Adsorptionseffizienz unterschiedlicher Materialien gemessen mit n-Hexadecan als Testsubstanz bei einer Flussrate von 0,5 l/min.

4.7 Messkampagnen

Entsprechend des Forschungszieles wurde eine Messkampagne durchgeführt, um die Funktionalität der entwickelten Arbeitsplatz-Sammler im Feldeinsatz zu überprüfen und die Vergleichbarkeit von vorhandenen mit den neu entwickelten Geräten zu demonstrieren.

4.7.1 Messungen mit einem Denuder-GGP-Mini-Sammler

Arbeitsplatzmessungen

Die Chromatogramme der Feldmessungen in der Platinmine ergaben, dass hauptsächlich langkettige Alkane (C10-C20) sowie diverse PAK in der Luft in Gas- und/oder Partikelform aufzufinden sind. Oft werden diese Substanzen durch Kondensation auf Rußkerne, die ebenfalls aus einem Dieselmotor ausgestoßen werden, abgeschieden. In Abbildung 62 werden zwei Chromatogramme für die Masse 156 des Dimethylnaphthalins veranschaulicht. Dabei zeigen beide Chromatogramme das von einem Denuder jeweils bei den Feldmessungen aufgenommene Dimethylnaphthalin in verschiedener Umgebung bzw. Tätigkeit. Ein Chromatogramm (orange Linie) repräsentiert die aufgenommenen Substanzen während der Arbeit mit einem LHD-Fahrzeug, während das andere Chromatogramm (grüne Linie) die aufgenommenen Substanzen während der Arbeit in einem herkömmlichen Bergbau darstellt. Dabei wird deutlich, dass die Umgebung und Belüftung der Arbeiter eine wichtige Rolle spielt. Wie erwartet, zeigt

das Chromatogramm (orange Linie) für die Umgebungsluft eines LHD-Fahrers eine hohe Konzentration an Dimethylnaphthalin, während die Dimethylnaphthalin-Konzentration (grüne Linie) in der Umgebungsluft in Bereichen des herkömmlichen Bergbaus sehr niedrig war. Allerdings sind auch hier geringe Konzentrationen aufgrund der Verteilung der Umgebungsluft in unterschiedliche Bereiche der Mine nicht auszuschließen und demnach im Chromatogramm zu erkennen.

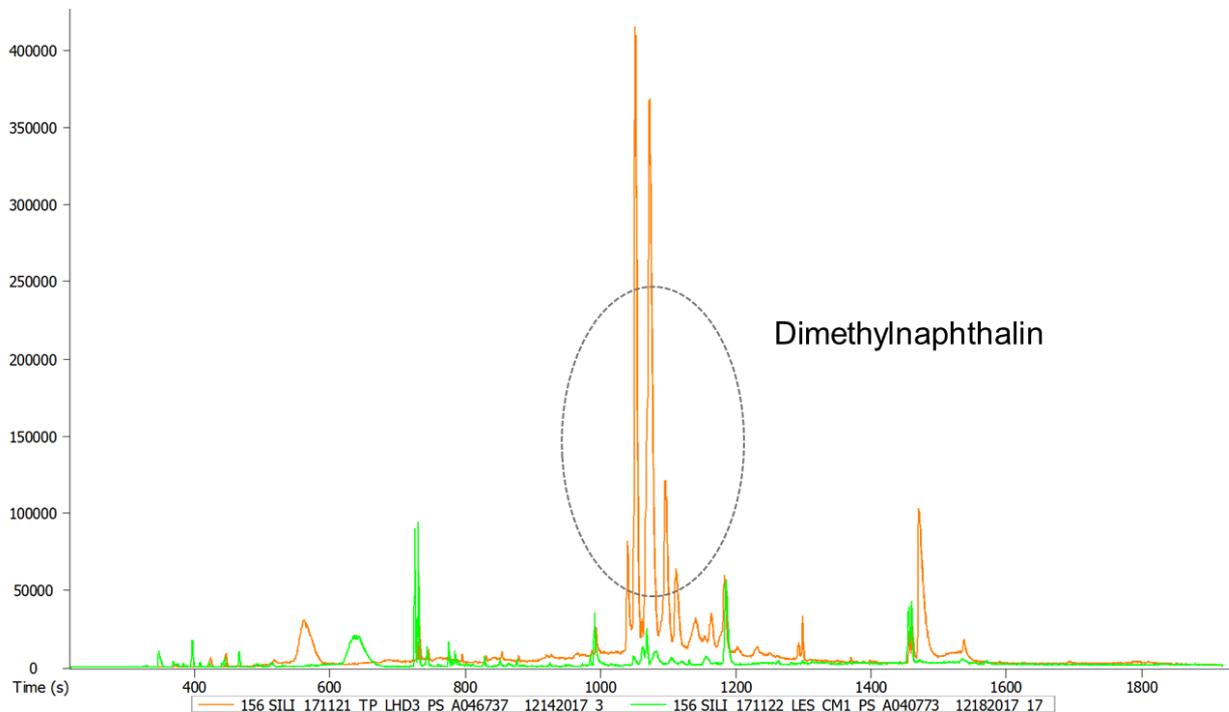


Abbildung 62 Zwei Chromatogramme, die das von einem Denuder aufgenommene Dimethylnaphthalin (Masse 156) bei unterschiedlichen Tätigkeiten, veranschaulichen.

In Abbildung 63 werden zwei Chromatogramme für die Massen 128 (Naphthalin), 142 (1-Methyl- und/oder 2-Methylnaphthalin) und 156 (Dimethylnaphthalin) veranschaulicht. Beide Chromatogramme zeigen die drei Substanzen, die zuvor während der Tätigkeit eines LHD-Fahrers aufgenommen wurden. Dabei repräsentiert ein Chromatogramm (orangene Linie) die von einem Rußadsorber aufgenommenen Substanzen, während das andere Chromatogramm (grüne Linie) die von einem Denuder sorbierten Stoffe darstellt. Bei Betrachtung der beiden Chromatogramme wird ersichtlich, dass nach der Thermodesorption des Denuders größere Mengen der Stoffe sichtbar wurden (grüne Linie) als nach der Thermodesorption der Rußadsorber (braune Linie). Dies verdeutlicht, dass die eingesetzten Denuder die Gasphase der drei Stoffe sorbiert haben, während ein kleiner Anteil dieser Substanzen von den auf dem Filter gesammelten Partikel verdunstete (*blow-off* Effekte) und somit vom Rußadsorber aufgenommen wurde.

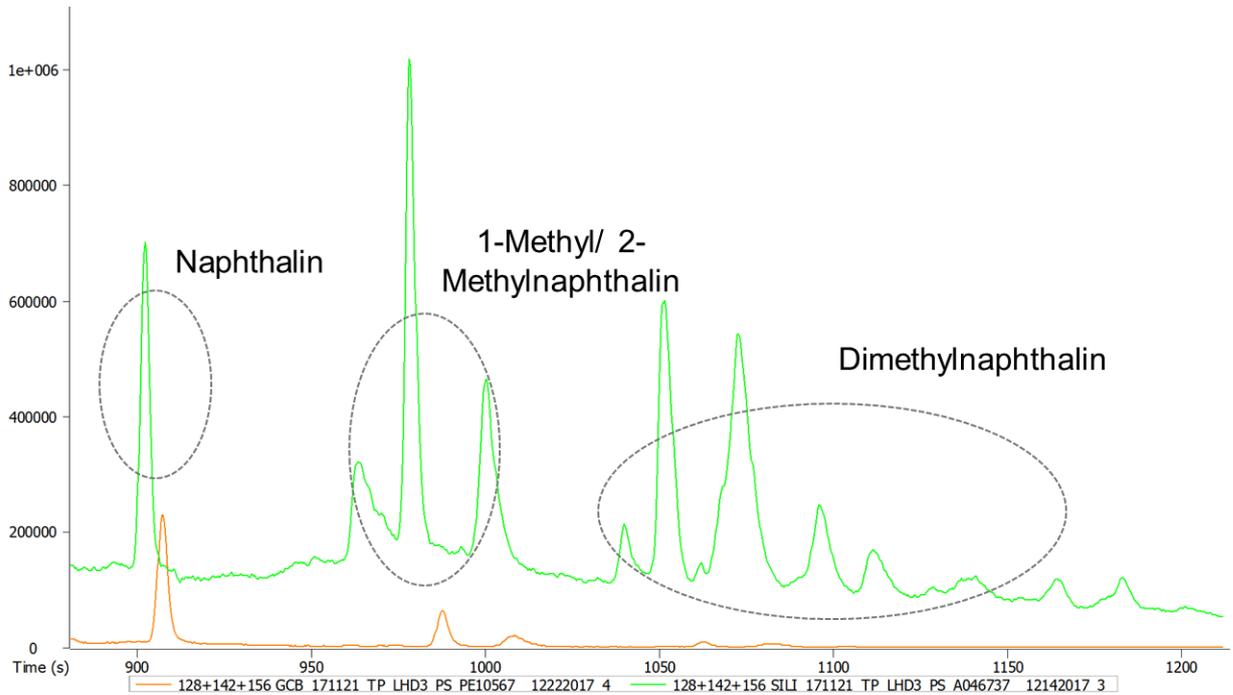


Abbildung 63 Zwei Chromatogramme, die das von einem Denuder (grün) und Rußadsorber (braun); von einem LHD-Fahrer bei der Arbeit getragen) aufgenommene Naphthalin (Masse 128), 1-Methyl/2-Methylnaphthalin (Masse 142) und Dimethylnaphthalin (Masse 156) veranschaulichen.

Weiterhin konnten allgemein bei Betrachtung der Chromatogramme Übereinstimmungen hinsichtlich der analysierten Substanzen von Filterproben festgestellt werden. Beispielsweise enthielten zwei Filter, die zuvor in zwei D-GGP-Mini-Sammlern enthalten und von zwei LHD-Fahrern an unterschiedlichen Tagen getragen wurden, Phenanthren, Anthracen sowie alkylierte PAK. Auch Alkane im Bereich C14-C32 wurden auf den Filterproben gefunden (Abbildung 64). Allerdings konnten bei den oben genannten Substanzen Unterschiede in der Intensität festgestellt werden.

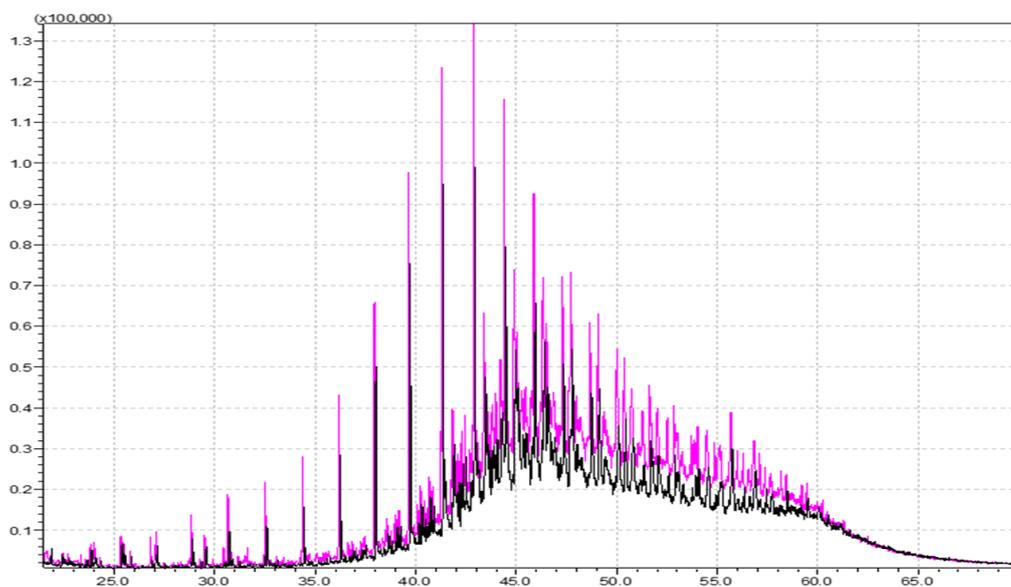


Abbildung 64 Zwei Chromatogramme, die die auf zwei Filtern (getragen von zwei LHD-Fahrern an unterschiedlichen Tagen) gefundenen Alkane, im Bereich von C14-C32, darstellen.

In Abbildung 65a) werden die gefundenen Konzentrationen (in ng/m^3) verschiedener PAK im Denuder (blau), Filter (grau) sowie Adsorber (orange) (eines von einem LHD-Fahrer getragenen D-GGP-Mini-Sammlers) dargestellt. Zum Vergleich dazu sind in Abbildung 65b) die gefundenen Konzentrationen (in ng/m^3) derselben PAK im Denuder (blau), Filter (grau) sowie Adsorber (orange) (eines von einem Minenarbeiter im konventionellen Bergbau getragenen D-GGP-Mini-Sammlers) dargestellt.

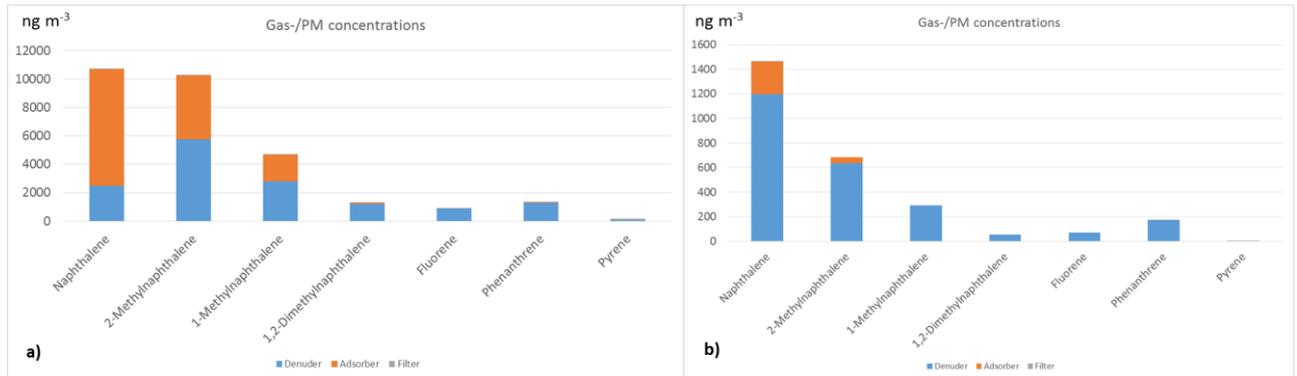


Abbildung 65 a) Konzentrationen (ng/m^3) verschiedener PAK im Denuder (blau), Filter (grau) und Adsorber (orange) eines D-GGP-Mini-Sammlers, getragen von einem LHD-Fahrer und b) einem Minenarbeiter im konventionellen Bergbau.

Hierbei ist zum einen deutlich zu erkennen, dass die PAK die im konventionellen Bergbau gesammelt werden konnten, deutlich niedrigere Konzentrationen aufwiesen, als die PAK die im Bereich eines LHD-Fahrers gesammelt wurden. Zum anderen zeigten die Ergebnisse, dass die PAK im konventionellen Bereich überwiegend im gasförmigen Zustand vorlagen, da diese zu einem größeren Anteil im Denuder als im Adsorber gesammelt wurden. Im Vergleich dazu wies der vom LHD-Fahrer getragene Sammler einen größeren Anteil der gleichen PAK im Adsorber als Denuder auf. Somit handelte es sich bei den analysierten PAK teilweise um flüchtige Verbindungen. Diese wurden im gasförmigen Zustand von der Emissionsquelle, den LHD-Fahrern, über die Luft bis zum Bereich des konventionellen Bergbaus, indem keine LHD-Fahrzeuge zum Einsatz kamen, transportiert und auch dort, in kleineren Mengen, von den Denudern der D-GGP-Mini-Sammler adsorbiert. Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung dient Abbildung 66ab), in der die Gas-Partikel-Verteilungen der einzelnen PAK, gefunden im Denuder (blau), Adsorber (orange) und Filter (grau), prozentual dargestellt wird.

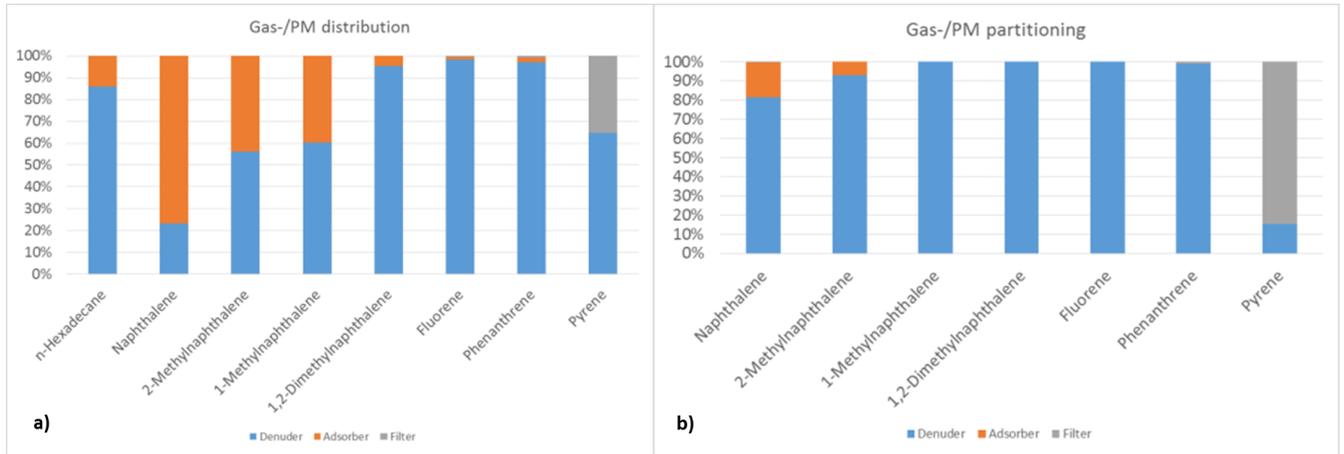


Abbildung 66a) Gas-Partikel-Verteilung verschiedener PAK im Denuder (blau), Filter (grau) und Adsorber (orange) eines D-GGP-Mini-Sammlers, getragen von einem LHD-Fahrer und b) einem Minenarbeiter im konventionellen Bergbau.

Vergleichsmessungen im Labor

Abbildung 67 zeigt die prozentual dargestellten Massenkonzentrationen der Gas- sowie Partikelphase der im Labor generierten *n*-Hexadecan-Aerosole mit jeweils unterschiedlichen Partikel- zu Gasphasen-Verhältnissen. Die jeweiligen Konzentrationen in mg/m^3 der Aerosolgesamtmasse sowie der Partikel- und Gasphasenmasse, die mittels der *on-line* Referenzmessungen und der *off-line* Sammler ermittelt wurden, sind in Tabelle 11 dargestellt. Es konnte eine gemittelte Differenz zwischen beiden Bestimmungsmethoden (*on-line* Referenzmessungen und Analytik der *off-line* Aerosolsammler) von $11,5 \pm 9,66 \%$ ermittelt werden. Außerdem betrug die gemittelte Wiederfindung $99,3 \pm 12,18 \%$. Die gute Übereinstimmung der beiden Bestimmungsmethoden sowie die hohe Wiederfindung zeigen, dass die eingesetzten Denuder-GGP-Mini-Aerosolsammler einwandfrei funktionieren. Somit kann die getrennte Analytik von Gas- sowie Partikelphase eines SVOC-Aerosols ermöglicht und dadurch die Beurteilung der Gesundheitsgefährdung deutlich verbessert werden.

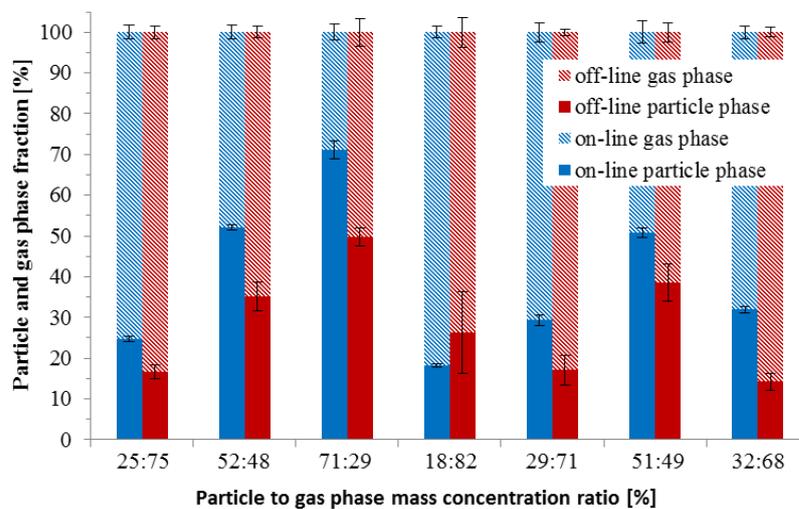


Abbildung 67 On- und off-line ermittelte Gas-Partikelverteilungen von *n*-Hexadecan-Aerosolen, generiert mit unterschiedlichen prozentualen Verhältnissen der Partikel- und Gasphasen.

Tabelle 11 Konzentrationen [mg/m^3] der Aerosolgesamtmasse, der Partikelmasse und der Gasphasenmasse, ermittelt mittels der on-line Referenzmessungen und der off-line D-GGP-Mini-Sammler. Es wurden mindestens vier off-line Messungen und mindestens zwei on-line Referenzmessungen (Replikate) durchgeführt. Die \pm Werte stellen Standardabweichungen dar.

	On-line	Off-line
Aerosolgesamtmasse- Konzentration [mg/m^3]	7,73 \pm 0,24	6,79 \pm 0,20
	10,12 \pm 0,21	9,69 \pm 0,34
	10,60 \pm 0,12	11,97 \pm 0,48
	8,68 \pm 0,09	10,40 \pm 1,27
	8,62 \pm 0,16	8,05 \pm 0,28
	9,25 \pm 0,16	8,88 \pm 0,55
	9,26 \pm 0,08	8,23 \pm 0,08
Partikelmasse- Konzentration [mg/m^3]	1,91 \pm 0,05	1,13 \pm 0,13
	5,28 \pm 0,06	3,41 \pm 0,32
	7,55 \pm 0,23	5,96 \pm 0,27
	1,58 \pm 0,04	2,73 \pm 1,05
	2,53 \pm 0,11	1,37 \pm 0,28
	4,70 \pm 0,11	3,42 \pm 0,41
	2,95 \pm 0,07	1,17 \pm 0,16
Gasphasenmasse- Konzentration [mg/m^3]	5,82 \pm 0,13	5,67 \pm 0,13
	4,84 \pm 0,17	6,28 \pm 0,13
	3,05 \pm 0,21	6,01 \pm 0,38
	7,10 \pm 0,12	7,67 \pm 0,43
	6,09 \pm 0,21	6,68 \pm 0,10
	4,55 \pm 0,25	5,46 \pm 0,21
	6,30 \pm 0,15	7,06 \pm 0,16

Des Weiteren wurden Studien durchgeführt zum Vergleich der bereits in Deutschland verfügbaren GGP-Mini Sammler mit den in diesem Projekt neu entwickelten D-GGP-Mini Sammlern. Dafür wurde ein *n*-Hexadecan-Aerosol mit einem Partikel- zu Gasphasenverhältnis von 32:68 generiert und jeweils mit drei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden im Hinblick auf die Gas-Partikeltrennung analysiert. Neben den Referenzmessungen wurden beide Aerosolsammler D-GGP-Mini und GGP-Mini parallel eingesetzt und die *on*- und *off*-line ermittelten Gas-Partikelverteilungen miteinander verglichen. Die jeweiligen Konzentrationen in mg/m^3 der Aerosolgesamtmasse sowie der Partikel- und Gasphasenmasse, die mittels der *on*-line Referenzmessungen und der *off*-line GGP-Mini-Sammler ermittelt wurden, sind in Tabelle 12 dargestellt. Es konnte eine Differenz zwischen den *on*- und *off*-line Messungen von 17,7 % für die D-GGP-Mini Messungen bestimmt werden sowie eine Wiederfindung von $88,9 \pm 1,34$ %. Im Vergleich dazu ergab sich für die GGP-Mini Sammler eine deutlich höhere Differenz von 26,8 % zwischen den *on*- und *off*-line Messungen und eine niedrigere Wiederfindung von $84,9 \pm 2,98$ %. Hier konnte im Gegensatz zum D-GGP-Mini zwischen der Aerosol-Gasphasenmasse und der verdunsteten Partikelmasse im Adsorber nicht unterschieden werden.

Tabelle 12 Konzentrationen [mg/m³] der Aerosolgesamtmasse, der Partikelmasse und der Gasphasenmasse, ermittelt durch on-line Referenzmessungen und off-line GGP-Mini- Sammler. Es wurden mindestens drei on- und off-line Messungen (Replikate) durchgeführt. Die ± Werte stellen Standardabweichungen dar.

	<i>On-line</i>	<i>Off-line</i>
Aerosolgesamtmassen- Konzentration [mg/m ³]	9,26 ± 0,08	7,86 ± 0,28
Partikelmassen- Konzentration [mg/m ³]	2,95 ± 0,07	0,40 ± 0,09
Gasphasenmassen- Konzentration [mg/m ³]	6,30 ± 0,15	7,46 ± 0,35

5. Auflistung der für das Vorhaben relevanten Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilten Schutzrechte von nicht am Vorhaben beteiligten Forschungsstellen

Geldenhuis *et al.* [Geldenhuis *et al.*, 2015] untersuchten die Probenahme von PAK aus Abgasen von Dieselfahrzeugen an Arbeitsplätzen in südafrikanischen Platinminen. Dabei konnten mittels eines Denuder-Probenahmegerätes zeitgleich gas- und partikelförmige PAK gesammelt und quantifiziert werden. Dieses Probenahmegerät besteht aus zwei in Serie miteinander verknüpften „Multi-Channel Silicone Rubber Trap“-Denudern. Zwischen den Denudern wurde ein Quarzfaserfilter zur Partikelsammlung angebracht.

Feng [Feng, 2015] beschreibt ein Rechenmodell, das den Dampftransport eines flüchtigen Lösungsmittels für ein Mehrkomponenten-Aerosol berücksichtigt. Das Modell wurde verwendet um Verdunstung, Wachstum und Abkühlung von Aerosoltröpfchen aus Stoffgemischen, inklusive Lösemittel, zu berechnen.

Cheng und Corporan [Cheng *et al.*, 2016] haben ein neuartiges System zur Gas-Partikel-Trennung entwickelt und in Feldmessungen getestet. Der Vapor-Particle Separator (VPS) besitzt eine metallische Membran zur Abtrennung der Gasphase von Partikeln. Durch die metallische Membran wird ein Teilstrom (10 % des Gesamtflusses) geleitet, wobei nur die Gasphase der Strömung folgen kann. Da Partikel im Gegensatz zur Gasphase eine deutlich höhere aerodynamische Trägheit besitzen, werden diese vom Teilfluss nicht abgelenkt. Zudem verhindert die metallische Membran, dass kleinere Partikel den Gasphasen-Teilstrom durchdringen.

6. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen

Das Forschungsziel, das „Dynamische Verhalten von semi-volatilen Mehrkomponenten-Gefahrstoff-Aerosolen bei der Probenahme am Arbeitsplatz“ zu untersuchen, konnte mit dem vorliegenden Bericht erreicht werden. Anhand von Modellaerosolen konnte an Stoffen, mit schrittweise höherem Siedepunkt, gezeigt werden, dass leichter flüchtige Anteile sehr rasch von beprobten Filtern evaporieren. Um die Dampf-Partikel Verteilung solcher Stoffe trotzdem am Arbeitsplatz erfassen zu können, wurden verschiedene Ansätze getestet und diese neuen Messmethoden charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass

- anhand von Klimakammern, die erforderlichen Messungen unter stabilisierten und standardisierten Bedingungen durchgeführt werden können.
- die verwendeten Methoden exakt genug sind, um die gewünschten Effekte eindeutig messen und demonstrieren zu können.
- die gewählten polaren und unpolaren Stoffe gut geeignet sind, den Übergangsbereich von sehr leicht flüchtigen 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 am Helmholtz Zentrum München entwickelten Computer-Modells nachvollzogen, eingeordnet und interpretiert werden können. Gleichzeitig steht damit ein Hilfsmittel zur Verfügung, um für beliebige Stoffe und Stoffmischungen das dynamische Verhalten der SVOC-Aerosole zu prognostizieren und die Ergebnisse auf beliebige Partikelgrößen anzuwenden.
- die verwendeten optischen Partikelanalytoren geeignet sind, Partikelgrößenverteilungen zu analysieren und aus diesen die Partikelmassenkonzentrationen in ausreichender Genauigkeit zu berechnen.

Bewertungen und Schlussfolgerungen

Aus den vorhandenen Untersuchungen und Messungen lassen sich folgende Schlüsse zusammenfassen:

- Die DGUV hat das Problem erkannt, dass die Dampf-Partikel-Fraktionierung von semi-volatilen 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, bei semi-volatilen Substanzen stets die Dampf- und die Partikelphase gemeinsam zu beproben um

Evaporationsverluste zu vermeiden. 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 für die gemeinsame Probenahme von Dampf- und Partikelphase sind. Die Ergebnisse untermauern daher diese Forderung und belegen die Unzulänglichkeit von Filterproben ohne Berücksichtigung der Dampfphase.

- Die Abweichungen der Filterproben von der Referenzmethode sind 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 erwartende 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 kompletten Verlust der leichter flüchtigen Komponente gerechnet werden.
- Wenn ein nennenswerter Anteil eines Stoffes in der Dampfphase vorliegt, empfiehlt sich der Einsatz eines vorgeschalteten Denuders, um zwischen den beiden Konzentrationen (Dampf- und Partikelphase) unterscheiden zu können. Daher wurde dem Denuderverhalten im vorliegenden Bericht erheblicher Raum eingeräumt. Bei der Deposition in der Lunge – und daher auch bei der toxikologischen Bewertung – besteht ein erheblicher Unterschied zwischen Gas- und Partikelphase.

Relevanz der Ergebnisse für die DGUV

Die hier vorgestellten Ergebnisse des Projektes FP371 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 stets gemeinsam zu messen und führten in der „MAK- und BAT-Werte-Liste 2013“ [DFG, 2013] ein neues Kapitel für semi-volatile Substanzen ein. Dieses enthält eine Liste mit 58 Substanzen, die phasenfraktioniert vorliegen können.

Unterlegung der in der TRGS 900 geforderten Probenahme-Techniken mit Fakten

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

Bestätigung der Sinnhaftigkeit der Regeln in der TRGS 900

Die Ergebnisse belegen die Notwendigkeit der in den TRGS 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 TRGS 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.

Spezifität der Ergebnisse für die DGUV

Die in Projekt FP371 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 den Filterprobenahmen. Die aufgebaute Experimental-Anlage konnte auch verwendet werden, um in formloser direkter Kooperation mit dem IFA die Fortentwicklung der Probenahme Methoden unter standardisierten Bedingungen zu testen.

Die Entwicklung neuer Ansätze zur Messung von Arbeitsplatzspezifischen Aerosolen

In Projekt FP371 wurden die ersten Prototypen von Aerosolsammlern zur getrennten Messung von Dämpfen und Partikeln charakterisiert und optimiert. Die entwickelten Sammler basieren auf den vorhandenen GGP und GGP-Mini Sammlern, die routinemäßig von der IFA eingesetzt werden. Die neuen Sammler haben den Vorteil, die Dampf- und Partikelphase eines Aerosols getrennt voneinander zu erfassen. Eine Übernahme der Sammler in die Routine der IFA wird durch deren Kompatibilität zu bereits vorhandenen Systemen erleichtert. Jede Iteration der entwickelten Sammler wird auf Eigenschaften wie Partikeltransmission für ein breites Spektrum von Partikelgrößen, Adsorptionseffizienz und Durchbruchvolumen für polare und nicht polare Stoffe sowie für die Tauglichkeit am Arbeitsplatz getestet.

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 und Bewertung der Probenahme-Technik.

7. Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan

Die gewonnenen Ergebnisse wurden auf Fachtagungen präsentiert und diskutiert. Sie werden zeitnah nach Projektschluss im Rahmen einer Dissertation veröffentlicht. Als Basis für die Dissertation sind Publikationen vorgesehen. Seit dem Projektbeginn wurden folgenden Veröffentlichungen erzielt:

Karg, E., Dragan, G.C.; Ferron, G. A., Nordsieck, H., Blaskowitz, M., Friedrich, C., Kohlmeier, V., Möhlmann, C., Schnelle-Kreis, J., Stanglmaier, S., Zimmermann, R., Breuer, D.: **„Dynamisches Verhalten von Aerosolen aus semivolatilen Komponenten“**, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, **7-8**, 265-274.

Kohlmeier, V., Dragan, G. C., Karg, E., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Forbes, P.B.C., Rohwer, E. R., Zimmermann, R.: **„Die Eignung von Multichannel-PDMS-Denudern zur Gas-Partikel-Trennung von SVOC“**, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft, **10**, 383-389.

Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Karg, E.W., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Forbes, P.B.C., Rohwer, E.R., Zimmermann, R.: **"Multi-channel silicone rubber traps as denuders for gas-particle partitioning of aerosols from semi-volatile organic compounds"**, Environmental Science: Processes & Impacts, 19(5), pp. 676-686 (2017).

Dragan, G.C., Kohlmeier, V., Breuer, D., Blaskowitz, M., Karg, E., Zimmermann, R.: **"On the challenges of measuring semi-volatile organic compound aerosols using personal samplers"**, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 77(10), pp. 411-415 (2017).

Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Zimmermann, R.: **"Carbonaceous monolithic multi-channel denuders as gas-particle partitioning tools for the occupational sampling of semi-volatile organic compounds"**, Annals of Work Exposures and Health, 62(7), pp. 899-903 (2018).

Munyeza, C.F., Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Karg, E.W., Rohwer, E.R., Zimmermann, R., Forbes, P.B.C.: **„Characterization of particle collection and transmission in a polydimethylsiloxane based denuder sampler“**, Journal of Aerosol Science, (in review, JAEROSCI_2018_218).

Dragan, G.C., Kohlmeier, V., Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Jakobi, G., Schoonraad, G.-L., Forbes, P.B.C., Breuer, D., Zimmermann, R.: **„Development and field use of a personal sampler for partitioned monitoring of particles and vapours in workplaces“**, Science of the Total Environment, (derzeit in Vorbereitung, 2018).

Die gewonnenen Erkenntnisse können auch in den Gremien der DGUV und der DFG präsentiert werden und zu verbesserten Messmethoden am Arbeitsplatz führen.

Hinweis

Folgende Abbildungen und Tabellen wurden aus bereits veröffentlichten (beziehungsweise sich in Vorbereitung oder im Review-Prozess befindenden) Publikationen entnommen:

- *Abbildung 6* aus

Kohlmeier, V., Dragan, G. C., Karg, E., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Forbes, P.B.C., Rohwer, E. R., Zimmermann, R.: **„Die Eignung von Multichannel-PDMS-Denudern zur Gas-Partikel-Trennung von SVOC“**, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft, **10**, 383-389.

- *Abbildung 3a), Abbildung 4, Abbildung 6, Abbildung 37, Tabelle 2, Abbildung 39a), Abbildung 40, Tabelle 4, Abbildung 41* aus

Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Karg, E.W., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Forbes, P.B.C., Rohwer, E.R., Zimmermann, R.: **"Multi-channel silicone rubber traps as denuders for gas-particle partitioning of aerosols from semi-volatile organic compounds"**, Environmental Science: Processes & Impacts, 19(5), pp. 676-686 (2017).

- *Abbildung 2, Abbildung 29, Abbildung 30, Tabelle 1, Abbildung 31, Abbildung 32* aus

Dragan, G.C., Kohlmeier, V., Breuer, D., Blaskowitz, M., Karg, E., Zimmermann, R.: **"On the challenges of measuring semi-volatile organic compound aerosols using personal samplers"**, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 77(10), pp. 411-415 (2017).

- *Abbildung 7, Abbildung 9, Abbildung 43, Tabelle 5* aus

Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Zimmermann, R.: **"Carbonaceous monolithic multi-channel denuders as gas-particle partitioning tools for the occupational sampling of semi-volatile organic compounds"**, Annals of Work Exposures and Health, 62(7), pp. 899-903 (2018).

- *Abbildung 5, Tabelle 3, Abbildung 38* aus

Munyeza, C.F., Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Karg, E.W., Rohwer, E.R., Zimmermann, R., Forbes, P.B.C.: **„Characterization of particle collection and transmission in a polydimethylsiloxane based denuder sampler“**, Journal of Aerosol Science, (in review, JAEROSCI_2018_218).

- *Abbildung 26, Abbildung 28, Abbildung 67, Tabelle 11, Tabelle 12* aus

Dragan, G.C., Kohlmeier, V., Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Jakobi, G., Schoonraad, G.-L., Forbes, P.B.C., Breuer, D., Zimmermann, R.: **„Development and field use of a personal sampler for partitioned monitoring of particles and vapours in workplaces“**, Science of the Total Environment, (derzeit in Vorbereitung, 2018).

8. Literatur

- Abraham, M.H., Chadha, H.S., Whiting, G.S., Mitchell, R.C.: "Hydrogen bonding. 32. An analysis of water-octanol and water-alkane partitioning and the $\Delta \log P$ parameter of Seiler", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 83(8), pp. 1085-1100 (1994).
- Ali, Z., Thomas, C.L.P., Alder, J.F.: "Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review", *Analyst*, 114(7), pp. 759-769 (1989).
- Ambrose, D., Walton, J.: "Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols", *Pure and Applied Chemistry*, 61(8), pp. 1395-1403 (1989).
- Andreae, M.O.: "A new look at aging aerosols", *Science*, 326(5959), pp. 1493-1494 (2009).
- Baron, P.A.: "Aerosol fundamentals", in: *Aerosol measurement - principles, techniques, and applications*, Willeke, K., Baron, P.A. eds., John Wiley & Sons Inc., Place Published, pp. 8-24 (1993).
- BBC: "Historic smog death toll rises (the london smog episode 1952)", <http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/2545747.stm>, (2002).
- Bradley, R.H., Rand, B.: "On the physical adsorption of vapors by microporous carbons", *Journal of Colloid and Interface Science*, 169(1), pp. 168-176 (1995).
- Breuer, D.: "Measurement of vapour-aerosol mixtures", *Journal of Environmental Monitoring*, 1(4), pp. 299-305 (1999).
- Breuer, D., Dragan, G., Friedrich, C., Möhlmann, C., Zimmermann, R.: "Development and field testing of a miniaturized sampling system for simultaneous sampling of vapours and droplets", *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015(17), p. 278 (2014).
- Brouwer, D.H., Gijbers, J.H.J., Lurvink, M.W.M.: "Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: Exploring sampling techniques and strategies", *Annals of Occupational Hygiene*, 48(5), pp. 439-453 (2004).
- 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).
- Cheng, M.-D., Corporan, E.: "Volatile particles measured by vapor-particle separator", *Journal of Aerosol Science*, 101, pp. 207-219 (2016).
- 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).
- Cox, C.S.: "Experimental techniques", *The aerobiological pathway of microorganisms*(2), pp. 24-49 (1987).
- Davies, C.N.: "Evaporation of airborne droplets", *Fundamentals of aerosol science*(a), pp. 135 - 164 (1978).
- De Santis, F.: "Comment on wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography systems: Annular and parallel plate denuders", *Analytical Chemistry*, 66(20), pp. 3503-3504 (1994).
- DFG: "Mak- und bat-werte-liste" personal communication (2013).
- Dimmick, R.L.: "Stirred-settling aerosols and stirred-settling aerosol chambers", in: *An introduction to experimental aerobiology*, Dimmick, R.L., Akers, A.B., Heckly, R.J., Wolochow, H. eds., John Wiley & Sons, Place Published, pp. 127-163 (1969).
- Dragan, G.C., Karg, E., Nordsieck, H.O., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Arteaga-Salas, J.M., Ferron, G.A., Zimmermann, R.: "Short-term evaporation of semi-volatile n-alkane aerosol particles: Experimental and computational approach", *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(7), pp. 1775-1785 (2014).
- Dubinin, M.M.: "Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents", *Carbon*, 18(5), pp. 355-364 (1980).
- Feng, J.Q.: "Vapor transport of a volatile solvent for a multicomponent aerosol droplet", *Aerosol Science and Technology*, 49(9), pp. 757-766 (2015).
- Ferron, G.A., Haider, B., Kreyling, W.G.: "A method for the approximation of the relative humidity in the upper human airways", in: *Bulletin of mathematical biology*, Place Published, pp. 565-589 (1985). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/4084692>
- 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(0), pp. 71-79 (2012).

- Forbes, P.B.C., Rohwer, E.R.: *"Investigations into a novel method for atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon monitoring"*, Environmental Pollution, 157(8–9), pp. 2529-2535 (2009).
- Frostling, H.: *"A rotating drum for the study of toxic substances in aerosol form"*, Journal of Aerosol Science, 4(5), pp. 411-419 (1973).
- Fuchs, N.A.: *"Evaporation and droplet growth in gaseous media"* personal communication (1957).
- 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).
- Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.C.: *"New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients"*, Industrial & Engineering Chemistry, 58(5), pp. 18-27 (1966).
- Gauthier, S.L.: *"Metalworking fluids: Oil mist and beyond"*, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 18, pp. 818-824 (2003).
- Geldenhuys, G., Rohwer, E.R., Naudé, Y., Forbes, P.B.C.: *"Monitoring of atmospheric gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in south african platinum mines utilising portable denuder sampling with analysis by thermal desorption-comprehensive gas chromatography-mass spectrometry"*, Journal of Chromatography A, 1380, pp. 17-28 (2015).
- Giesen, Y., Raschick, F., Lamm, N., Breuer, D.: *"Etablierung eines mikrodosierverfahrens zur herstellung von referenzmaterialien"*, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft, 76(2016)(1/2), pp. 26-30 (2016).
- Goldberg, L.J.: *"Naval biomedical research laboratory, programmed environment, aerosol facility"*, Applied Microbiology, 21(2), pp. 244-252 (1971).
- Goldberg, L.J., Watkins, H.M.S., Boerke, E.E., Chatigny, M.A.: *"The use of a rotating drum for the study of aerosols over extended periods of time"*, American Journal of Hygiene, 68, pp. 85-93 (1958).
- Gormley, P.G.: *"Diffusion and fall of atmospheric condensation nuclei / diffusion from a stream flowing through a thin rectangular tube"*, Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A, 45, pp. 47-63 (1938).
- Gormley, P.G., Kennedy, M.: *"Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube"*, Proceedings of the Royal Irish Academy, 52(A), pp. 163 - 169 (1949).
- Gormley, P.G., Kennedy, M.C.F.p.d.: *"Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube"*, Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences, 52, pp. 163-169 (1948).
- Gruel, R.L., Reid, C.R., Allemann, R.T.: *"The optimum rate of drum rotation for aerosol aging"*, Journal of Aerosol Science, 18(1), pp. 17-22 (1987).
- 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).
- Hinds, W.C.: *"Aerosol technology"* personal communication (1982).
- Knibbs, L.D., Johnson, G.R., Kidd, T.J., Cheney, J., Grimwood, K., Kattenbelt, J.A., O'Rourke, P.K., Ramsay, K.A., Sly, P.D., Wainwright, C.E., Wood, M.E., Morawska, L., Bell, S.C.: *"Viability of pseudomonas aeruginosa in cough aerosols generated by persons with cystic fibrosis"*, Thorax, 69(8), pp. 740-745 (2014).
- Kohlmeier, V., Dragan, G.C., Karg, E.W., Schnelle-Kreis, J., Breuer, D., Forbes, P.B.C., Rohwer, E.R., Zimmermann, R.: *"Multi-channel silicone rubber traps as denuders for gas-particle partitioning of aerosols from semi-volatile organic compounds"*, Environmental Science: Processes & Impacts, 19(5), pp. 676-686 (2017).
- Kohlrausch, F.: *"Practical physics"* personal communication (1968).
- Koutrakis, P., Sioutas, C., Ferguson, S.T., Wolfson, J.M., Mulik, J.D., Burton, R.M.: *"Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles"*, Environmental Science & Technology, 27(12), pp. 2497-2501 (1993).
- Lillienberg, L., Burdorf, A., Mathiasson, L., Thorneby, L.: *"Exposure to metalworking fluid aerosols and determinants of exposure"*, Annals of Occupational Hygiene, 52(7), pp. 597-605 (2008).
- London, F.: *"Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte"*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 11, pp. 222-250 (1930).
- Marrero, T.R., Luecke, R.H.: *"Molecular gaseous diffusion coefficients of long chain alkanes, alcohols, esters and acids"*, AIChE Journal, 42(8), pp. 2365-2368 (1996).
- Marrero, T.R., Mason, E.A.: *"Correlation and prediction of gaseous diffusion coefficients"*, AIChE Journal, 19(3), pp. 498-503 (1973).
- Ortner, E.K., Rohwer, E.R.: *"Trace analysis of semi-volatile organic air pollutants using thick film silicone rubber traps with capillary gas chromatography"*, Journal of High Resolution Chromatography, 19(6), pp. 339-344 (1996).

- Papapostolou, V., Lawrence, J.E., Ferguson, S.T., Wolfson, J.M., Koutrakis, P.: *"Development and evaluation of a countercurrent parallel-plate membrane diffusion denuder for the removal of gas-phase compounds from vehicular emissions"*, Inhalation Toxicology, 23(13), pp. 853-862 (2011).
- Pflaumbaum, W., Bagschik, U., Blome, H., Breuer, D., Jacobi, R., Kalberlah, F., Kruse, K., Krutisch, I., Rabente, T., Ruhl, R.: *"New occupational exposure limits for hydrocarbon mixtures (hydrocarbon solvents) - part 1: Derivation and application"*, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 68(6), pp. 270-274 (2008).
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P.: *"Properties of gases and liquids (5th edition)"* (2001).
- Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A.: *"New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants"*, Atmospheric Environment. (1967-1989), 17(12), pp. 2605-2610 (1983).
- Robins, T., Seixas, N.F., Alfred, Abrams, L., Minick, S.B., Harriet Schork, M. Anthony: *"Acute respiratory effects on workers exposed to metalworking fluid aerosols in an automotive transmission plant"*, American Journal of Industrial Medicine(31), pp. 510-524 (1997).
- Rowe, M.D., Perlinger, J.A.: *"Prediction of gas collection efficiency and particle collection artifact for atmospheric semivolatile organic compounds in multicapillary denuders"*, Journal of Chromatography A, 1217(3), pp. 256-263 (2010).
- Sekiguchi, K., Kim, K. H., Kudo, S., Skamoto, K., Otani, Y., Seto, T., Furuuchi, M., Yoshikawa, F., Ehara, K., Hirasawa, M., Tajima, N., Kato, T.: *"Evaluation of multichannel annular denuders for a newly developed ultrafine particle sampling system"*, Aerosol and Air Quality Research, 9, pp. 50-64 (2009).
- Simpson, A., Wright, M.: *"Diffusive sampling of c7-c16 hydrocarbons in workplace air: Uptake rates, wall effects and use in oil mist measurements"*, Annals of Occupational Hygiene., 52(4), pp. 249-257 (2008).
- Sioutas, C., Koutrakis, P., Wolfson, J.M.: *"Particle losses in glass honeycomb denuder samplers"*, Aerosol Science and Technology, 21(2), pp. 137-148 (1994).
- Sioutas, C., Wang, P.Y., Ferguson, S.T., Koutrakis, P., Mulik, J.D.: *"Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler"*, Atmospheric Environment, 30(6), pp. 885-895 (1996).
- Tennison, S.R.: *"Phenolic-resin-derived activated carbons"*, Applied Catalysis A: General, 173(2), pp. 289-311 (1998).
- Verreault, D., Duchaine, C., Marcoux-Voiselle, M., Turgeon, N., Roy, C.J.: *"Design of an environmentally controlled rotating chamber for bioaerosol aging studies"*, Inhalation Toxicology, 26(9), pp. 554-558 (2014).
- 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).
- Wang, H.X., Reponen, T.: *"Effect of fluid type and microbial properties on the aerosolization of microorganisms from metalworking fluids"*, Aerosol Science and Technology, 38, pp. 1139-1148 (2004).
- Woyzella, R.: *"Liegt was in der Luft? – Durchatmen ohne Gefahr(stoffe)"*, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft, 7/8, pp. 341-343 (2010).