

Die Eignung von Multichannel-PDMS-Denudern zur Gas-Partikel-Trennung von SVOC

V. Kohlmeier, G. C. Dragan, E. Karg, J. Schnelle-Kreis, D. Breuer, P. B. C. Forbes, E. R. Rohwer, R. Zimmermann

Zusammenfassung Beim Einsatz von semi-volatilen organischen Substanzen (SVOC) am Arbeitsplatz soll zur Bewertung des Gesundheitsrisikos zwischen Gas- und Partikelphase unterschieden und somit sollen beide Phasen einzeln beprobt werden. Ein Denuder ist in der Lage, die Gas- von der Partikelphase zu trennen, wobei das vom Denuder aufgenommene Gas nach der Probenahme extrahiert und separat analysiert werden kann. In dieser Studie wurden Multichannel-PDMS-Denuder (MCD) im Hinblick auf ihre Transmissions- und Sorptionseffizienz für Partikel bzw. Gasphasenkomponenten untersucht. Die Transmissions-effizienz wurde mit Polystyrol-Latex(PSL)-Partikeln der Größen 0,3, 0,51, 0,75, 0,99, 1,54 und 1,93 μm bestimmt. Dabei konnte eine größenabhängige Transmissionseffizienz von 93,3 bis 86,7 % für Thermodesorptionsröhrchen (TD) mit einem Innendurchmesser (ID) von 4 mm (22 Polydimethylsiloxan(PDMS)-Schläuche) und eine Transmissionseffizienz von 91,6 bis 73,0 % für TD mit einem ID von 3,29 mm (16 PDMS-Schläuche) ermittelt werden. Die Versuche zur Bestimmung der Sorptionseffizienz ergaben für die MCD unter Gebrauch von unpolarem n-Hexadecan eine wesentlich höhere Aufnahmefähigkeit (97 % nach 5 h, 85 % nach 24 h) als bei polarem Diethylenglycol (94 % nach 15 min, 49 % nach 135 min). Dadurch zeigte sich für n-Hexadecan ein ca. 30-fach größeres Durchbruchsvolumen.

The suitability of Multichannel-PDMS-Denuders for the gas-particle-partitioning of SVOCs

Abstract During the determination of hazardous occupational aerosols from semi-volatile organic compounds (SVOCs), it is important to measure both particle and gas phase. A denuder is able to separate the gas from the particle phase of an aerosol, and the collected gas can be extracted and analysed independently. In this study Multichannel-PDMS-Denuders (MCD) were analysed with respect to their transmission and collection efficiency. The transmission efficiency was determined with polystyrene latex(PSL)-particles with a size of 0.3, 0.51, 0.75, 0.99, 1.54 and 1.93 μm . Particle size-dependent transmission efficiencies between 93.3 to 86.7% for the 4 mm ID (inner diameter) liners (22 polydimethylsiloxane (PDMS) tubes) and 91.6 to 73.0% for the 3.29 mm ID liners (16 PDMS tubes) were measured. The experiments for the determination of the collection efficiency of MCD yielded for non-polar n-hexadecane a much higher sorption capacity (97% after 5 h, 85% after 24 h) than for polar diethylene glycol (94% after 15 min, 49% after 135 min). As a consequence, an approximately 30 times higher breakthrough volume was observed for n-hexadecane.

M. Sc. Vesta Kohlmeier, Dipl.-Ing. George-Constantin Dragan,
Dipl.-Met. Erwin Karg, Dr. Jürgen Schnelle-Kreis,
Prof. Dr. Ralf Zimmermann,
Helmholtz Zentrum München, Neuherberg
Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfall-
versicherung (IFA), Sankt Augustin.
Dr. Patricia B. C. Forbes, Prof. Dr. Egmont R. Rohwer,
Labor für Trennungswissenschaft, Universität Pretoria, Pretoria,
Südafrika.

1 Einleitung

Semi-volatile organische Stoffe (semivolatile organic compounds, SVOC) liegen im luftgetragenen Zustand meistens als Aerosol vor; das heißt, Gas und Partikel befinden sich gleichzeitig in der Luft. Nach dem neuen Europäischen Standard DIN EN 15936 [1] handelt es sich bei SVOC um Verbindungen mit einem Dampfdruck zwischen 0,001 und 100 Pa bei Raumtemperatur. Beispiele dafür sind Alkanolamine, anorganische Säuren, Kühlschmierstoffe (KSS) und viele polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Werden SVOC – beispielsweise KSS – am Arbeitsplatz eingesetzt, können Aerosole durch mechanische Verfahren oder Kondensation freigesetzt werden [2]. Dabei kann allerdings nicht von einem thermodynamischen Gleichgewicht des Aerosols, in dem die Partikel- und Gasphasenkonzentrationen konstant bleiben, ausgegangen werden. Beim Absinken der Temperatur wird Dampf kondensiert, wodurch vermehrt Partikel entstehen. Bei Temperaturanstieg, bei ungesättigter Gasphase oder bei Verdünnungsprozessen dagegen verdampft Material von den Partikeln [3].

Um das Gesundheitsrisiko am Arbeitsplatz abschätzen zu können, müssen beide Phasen des Aerosols bestimmt werden. Dabei wird den Partikeln im Vergleich zum Gas mehr Bedeutung zugemessen, da diese aufgrund ihrer Beschaffenheit eher in der Lage sind, tiefer in die Lunge einzudringen als Dämpfe (insbesondere feinere Partikel) [4; 5]. Aus toxikologischen Gründen sollte man zwischen Gas- und Partikelphase unterscheiden und somit beide Phasen getrennt beproben.

Im Fall von SVOC ist die Gas-Partikel-Fraktionierung meist unbekannt, sodass die Probenahme mit einem Filter allein zu fehlerhaften Messergebnissen und einer damit verbundenen unzulänglichen Risikobewertung führen kann [6; 7]. Zusätzlich kann aufgrund der hohen Dynamik der SVOC-Aerosole das Material der auf dem Filter gesammelten Partikel verdampfen (blow-off) oder Gas auf diesem adsorbiert werden (blow-on) [2; 7]. Aufgrund der Verdunstung von SVOC ergeben Messungen der Partikelmasse mit einem Filtersammler alleine oft zu niedrige Werte. Ein blow-on führt ebenfalls zu falschen Werten und dadurch zu einer Überschätzung der Gefährdung [8].

Arbeitsplatzsammler sind mit einer nachgeschalteten Adsorberkartusche ausgestattet, um den blow-off berücksichtigen zu können. Zu den bekannten Arbeitsplatz-Aerosolsammlern gehören beispielsweise die „Closed-Face Cassette“ (Millipore-Kartusche), der „IOM Sampler“ sowie die Systeme GSP (Gesamt-Staub-Probenahme), GGP (Gesamtstaub-Gas-Probenahme) und GGP-mini [2; 7; 9]. Vorangegangene Studien – unter anderem mit n-Hexadecan – zeigten, dass Partikel mit einem Durchmesser von 1 μm (Partikelbeladung von ca. 2 mg/m^3) auf dem Filter vollständig verdampfen und als Dampf von der Adsorberkartusche aufgenommen werden können. Besaßen die Partikel einen Durchmesser von 2 μm (Partikelbeladung von ca. 14 mg/m^3), verdampften 14 % der Partikel und wurden in

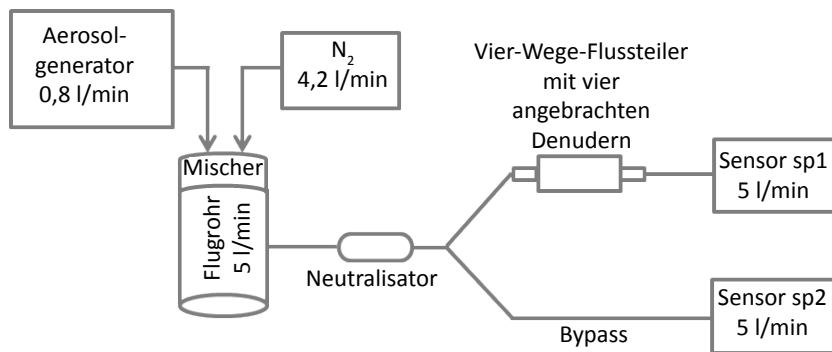


Bild 1. Experimenteller Aufbau zur Ermittlung der größenabhängigen Partikeltransmission durch vier Multichannel-PDMS-Denuder (MCD) mithilfe der beiden Welas-2200-Sensoren sp1 und sp2.

der Adsorberkartusche detektiert [7]. Neben dem Partikeldurchmesser ist die Verdampfung außerdem von der Flüchtigkeit und Konzentration des Stoffes, dem Druckverlust im Probenahmesystem, der Umgebungstemperatur und bei polaren Stoffen von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig [2; 7]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Partikel eines Aerosols auf dem Filter zwar gesammelt werden, allerdings (zum Teil) wieder verdampfen und somit die Gefährdung am Arbeitsplatz deutlich unterschätzt werden kann [7]. Allerdings gibt es bisher keine fehlerfreie Methode zur Gas-Partikel-Trennung.

Mithilfe von Denudern können Partikel von der Gasphase separiert werden [10]. Da Gasmoleküle im Vergleich zu Partikeln einen hohen Diffusionskoeffizienten aufweisen, werden diese beim Durchströmen des Denuders rasch an der Innenwand sorbiert (radiale Diffusion), während die Partikel den Denuder passieren. Ein nach dem Denuder angebrachter Filter kann diese sammeln, wobei eine Adsorberkartusche oder ein weiterer Denuder hinter dem Filter wiederum zur Aufnahme von desorbierten sowie vom Denuder nicht aufgenommenen Gasmolekülen dient [11]. Anschließend kann das vom Denuder aufgenommene Gas nach der Probenahme extrahiert und separat analysiert werden [12].

Beispiele für Denuder sind Multichannel-Parallel-Plate-Denuder, extrudierte monolithische Carbondenuder, Countercurrent Parallel-Plate-Membrane-Denuder, Annular-Denuder sowie Multichannel-PDMS-Denuder (MCD) [11; 13 bis 16]. MCD auf der Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS)-Schläuchen untersuchten *Forbes et al.* [11; 17] unter anderem auf ihre Transmissionseffizienz für Partikel ≤ 320 nm. Die mithilfe des Partikelzählers (Condensation Particle Counter, CPC) und des Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) mit Ammoniumsulfatpartikeln ermittelten Daten ergaben für eine Flussrate von 0,5 l/min eine hohe Transmissionseffizienz. Die Transmissionseffizienz lag für Partikel mit einem Durchmesser < 20 nm unter 60 % und bei 100 % für Partikel über 200 nm. Verluste für Partikel in diesem Größenbereich sind im Wesentlichen auf die Diffusion und elektrostatische Effekte zurückzuführen. Aufgrund dieser vorangegangenen Studie erscheinen MCD als ein vielversprechendes Instrument zur getrennten Probenahme von Partikel- und Gasphase, nicht zuletzt aufgrund der einfachen Handhabung. Eine kleine tragbare batteriebetriebene Probenahmepumpe reicht zum Gebrauch des kleinen und leicht tragbaren Denuders aus [17].

1.1 Zielsetzung

In dieser Studie wurden MCD auf ihre Eignung zur Gas-Partikel-Trennung geprüft. Dafür wurde die größenabhängige Partikeltransmission durch die MCD (jeweils 22 PDMS-Schläuche bzw. Innendurchmesser (ID) des Thermodesorptionsröhrchens (TD) = 4 mm sowie 16 PDMS-Schläuche bzw. ID des TD = 3,29 mm) mithilfe von Polystyrol-Latex (PSL)-Partikeln mit Partikeldurchmessern von 0,3 bis 1,95 μm untersucht. Außerdem wurde die Sorptionseffizienz der MCD (22 PDMS-Schläuche) sowie deren zeitlicher Verlauf unter Gebrauch der Gasphase polarer und unpolarer Stoffe (am Beispiel von n-Hexadecan und Diethylenglycol) ermittelt und das Durchbruchvolumen bestimmt. Zum Vergleich wurde die Sorptionseffizienz auch theoretisch berechnet.

2 Materialien und Methoden

2.1 Multichannel-PDMS-Denuder

Die MCD bestanden aus 9 cm langen Glas-TD mit einem Innendurchmesser von 4 mm, die 22 parallele PDMS-Schläuche enthielten. Diese PDMS-Schläuche besaßen jeweils einen Innendurchmesser von 0,3 mm, einen Außendurchmesser von 0,64 mm und eine Länge von 55 mm [11; 17]. Des Weiteren wurden Versuche mit TD mit einem Innendurchmesser von 3,29 mm und gleicher Länge durchgeführt. Diese TD enthielten aufgrund des kleineren Innendurchmessers nur 16 parallele PDMS-Schläuche (Innendurchmesser: 0,3 mm, Außendurchmesser: 0,64 mm, Länge: 55 mm). Die Verwendung beider Denudervarianten diente dazu, die Partikeltransmission in Abhängigkeit von der PDMS-Schlauchanzahl beziehungsweise dem Denuderquerschnitt zu untersuchen.

2.2 Bestimmung der größenabhängigen Partikeltransmission durch die Denuder

Die Bestimmung von Partikelanzahl und Größenverteilung erfolgte mit zwei zentral gesteuerten Sensoren des Typs 2200 eines Welas-digital-3000-Weißlichtspektrometers (Fa. Palas, Karlsruhe, Deutschland) in einem Messbereich von 0,2 bis 10 μm . Als Weißlichtquelle diente eine Xenarc-Lampe (Fa. Osram, München, Deutschland). Das Licht wurde 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 nur eine Lichtquelle, Detektor und Pumpe benötigt. Mithilfe von CalDust-1100-Partikeln (Fa. 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 [3].

Es wurden nach National Institute of Standards and Technology (NIST) zertifizierte Partikelgrößenstandards (PSL-Partikel) mit Partikeldurchmessern von 0,30, 0,51, 0,75, 0,99, 1,54 und 1,95 μm verwendet (Polysciences, Inc., Warrington, USA).

PSL-Partikel wurden aus einer PSL-Suspension mittels eines Aerosolgenerators vom Typ ATM 220 (Fa. Topas, Dresden, Deutschland) mit einem Fluss von 0,8 l/min generiert und mit Stickstoff gemischt (Verdünnung 4,2 l/min). Mit einem Volumenstrom von 5 l/min durchströmten die Partikel ein ca. 40 cm langes Flugrohr, wodurch das Wasser um die Partikel verdampfen konnte. Um den Partikelverlust durch die MCD 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 geladenen PSL-Partikel angebracht. Ein Teil des durch das Y-Stück aufgeteilten Partikelstroms durchquerte ein 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 parallel angeordneten Denudern. Zur Bestimmung der Partikeltransmission durch die Denuder wurde der Partikelstrom mit einem Vier-Wege-Flussteiler aufgetrennt, in vier Denuder geleitet und durch den dahinter angeschlossenen Vier-Wege-Flussteiler zusammengeführt (Bild 1). Dabei wurde mit beiden Welas-2200-Sensoren gemessen (für 22 PDMS-Schläuche: sechsmal, für 16 PDMS-Schläuche: viermal) und anschließend die Transmissionseffizienz der Messungen gemittelt.

Um Transmissionsverluste durch die Flussteiler zu untersuchen, wurden Messungen mit leeren Thermodesorptionsröhrchen und PSL-Partikeln mit Partikeldurchmessern von 0,30, 0,99 und 1,95 μm durchgeführt. Dabei wurde für jeden Partikeldurchmesser mit beiden Welas-2200-Sensoren zweimal gemessen, die Transmissionseffizienz aller Messungen gemittelt und der Variationskoeffizient bestimmt.

2.3 Bestimmung der Sorptionseffizienz

Zur Analyse der Gasphase und um den zeitlichen Verlauf der Sorptionseffizienz zu verfolgen, wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) vom Typ 109A (Fa. J. U. M. Engineering, Karlsfeld, Deutschland) verwendet. Der FID gibt in Abhängigkeit vom Messbereich die Kohlenstoffkonzentration mit einer Auflösung von 1 ppb bis 1 ppm an. Kalibriert wurde mit Propan [3]. Um einen möglichst partikelfreien Gasstrom garantieren zu können, wurde vor jeder Sorptionseffizienzmessung ein Welas-2200-Sensor am Flugrohr zur Partikeldetektion angeschlossen. War der Gasstrom nahezu partikelfrei (< 80 Partikel/ cm^3), wurde mit den Messungen begonnen. Damit eine vollständige Verdampfung der Partikel vor der Analyse im FID garantiert werden konnte, wurde die Kupfertransferleitung von der Probenahmestelle zum Analysator auf 180 °C temperiert [3]. 99%iges Diethylenglycol (Fa. Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) und 99%iges n-Hexadecan (Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland) wurden eingesetzt, um die stoffspezifische Adsorptionseffizienz zu ermitteln. Aerosol aus Diethylenglycol und n-Hexadecan wurde jeweils unter Verwendung eines Kondensations-Aerosolgenerators vom Typ Sinclair-La-Mer 270 (Fa. Topas, Dresden, Deutschland) hergestellt

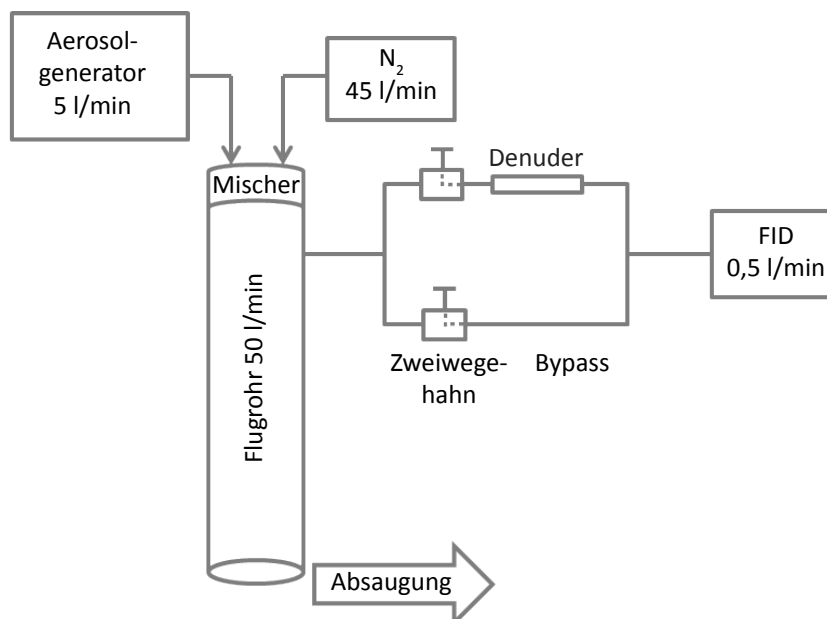


Bild 2. Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Sorptionseffizienz eines Multichannel-PDMS-Denuders (MCD) mithilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID).

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). Dadurch sollten vorhandene Partikel vollständig verdampfen und am Ende des Flugrohrs nur als Gasphase vorliegen. Zur Bestimmung der Sorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Zeit wurde ein MCD am Flugrohr und ein FID (Flussrate 0,5 l/min) über Metallrohre verknüpft. Als Referenz beziehungsweise Bypass diente ein über zwei T-Stücke mit dem FID verbundenes Metallrohr (Bild 2). Eine alternierende Schaltung zwischen dem Denuder und der Referenz konnte durch zwei Zweiwegehähne gewährleistet werden. Zunächst wurde der Gasstrom über den Bypass 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 den MCD geleitet. Die hinter dem Denuder gemessenen FID-Werte wurden jeweils durch die zugehörigen FID-Referenzwerte geteilt. Aus den so erhaltenen Differenzen wurde die Zeitabhängigkeit der Sorptionseffizienz ermittelt. Die Messungen wurden jeweils dreimal mit drei verschiedenen MCD wiederholt. Alle Experimente wurden in einer Klimakammer bei einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt.

2.4 Theoretische Berechnung der Sorptionseffizienz

Mit der Gormley-Kennedy-Gleichung (Gl. (1)) ist es möglich, die theoretische Sorptionseffizienz für zylindrische Denuder zu berechnen [18].

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0,8191 \exp(-7,314\Delta) + 0,0975 \exp(-44,61\Delta) + 0,0325 \exp(-113,9\Delta) + \dots \quad (1)$$

mit

c_0 = Ausgangskonzentration vor Denuder in mol/ cm^3
 c_{av} = Austrittskonzentration nach Denuder in mol/ cm^3s
 Δ = dimensionsloser Faktor

Gl. (2) beschreibt den dimensionslosen Faktor Δ :

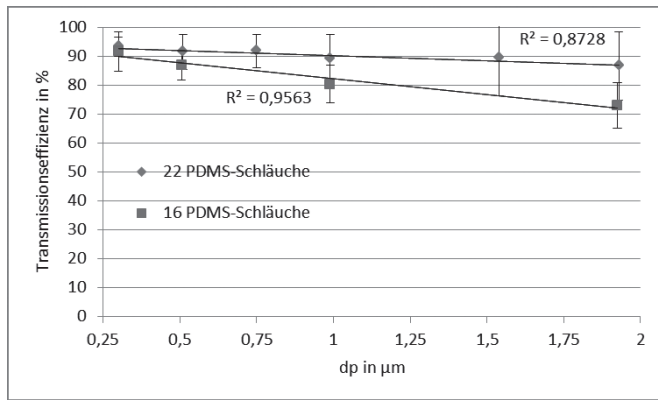


Bild 3. Ermittelte Transmissionseffizienz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (dp) der PSL-Partikel der vier Multichannel-PDMS-Denuder (MCD) mit jeweils 22 (Innendurchmesser des Thermodesorptionsröhrchens: 4 mm) und 16 PDMS-Schläuchen (Innendurchmesser des Thermodesorptionsröhrchens: 3,29 mm).

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

mit

D_A = Diffusionskoeffizient des Analyten A in cm^2/s

L = Länge des Denuders in cm

V = volumetrische Flussrate in cm^3/s

Bei dieser Gleichung sollte allerdings beachtet werden, dass es sich beim Analyten A um ein Spurengas handelt und dieses, im Vergleich zur vorhandenen Kapazität des Denuders, nur in geringen Mengen an der Denuderwand abgeschieden wird. Des Weiteren muss die Temperatur konstant bleiben und der laminare Fluss mit einer konstanten Viskosität generiert werden. Mithilfe des folgenden Terms kann die Sorptionseffizienz des Denuders berechnet werden [18]:

$$\left(1 - \frac{c_{av}}{c_0} \right)$$

Bei den MCD handelt es sich jedoch nicht um zylindrische Denuder. Gl. (1) berücksichtigt weder die Anzahl, die äußere Mantelfläche als sorptive Oberfläche noch den Durchmesser der PDMS-Schläuche. Deshalb kann die Gormley-Kennedy-Gleichung nicht zur theoretischen Berechnung der Sorptionseffizienz angewendet werden. *Possanzini* et al. [19] entwickelten eine empirisch modifizierte Form der Gormley-Kennedy-Gleichung, die auch für ringförmige Annular-Denuder verwendet werden kann. Gl. (3) zeigt das Verhältnis aus c_{av} zu c_0 [10]:

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0,82 \pm 0,1 \exp \left[(-11,27 \pm 0,61) \Delta_a \right] \quad (3)$$

Um den Durchmesser des ringförmigen Denuders in die Formel einzubeziehen, wurde der dimensionslose Faktor Δ aus Gl. (2) modifiziert (Δ_a). Daraus ergibt sich für Δ_a :

$$\Delta_a = \frac{\pi D_A L}{2V} \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1 - d_2} \right) \quad (4)$$

mit

D_A = Diffusionskoeffizient des Analyten A in cm^2/s

L = Länge des Denuders in cm

V = volumetrische Flussrate in cm^3/s

d_1 = Innendurchmesser des äußeren Zylinders in cm^3

d_2 = Außendurchmesser des inneren Zylinders in cm^3

Sekiguchi et al. [20] berechneten mit den Gln. (3) und (4) 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. [21; 22] und *Koutrakis* et al. [23] betrachteten zur theoretischen Berechnung der Sorptionseffizienz Honeycomb-Denuder als Annular-Denuder.

Zur Berechnung der theoretischen Sorptionseffizienz der MCD mit 22 PDMS-Schläuchen wurde für den Innendurchmesser des TD (d_1) ein Wert von 4 mm eingesetzt. Zur Bestimmung von d_2 wurde zunächst mithilfe von Gl. (5) die Fläche A der 22 PDMS-Schläuche berechnet.

$$A = \pi \frac{(d_0^2 - d_1^2)}{4} \cdot 22 \quad (5)$$

mit

A = Fläche der 22 PDMS-Schläuche in mm^2

d_0 = Außendurchmesser eines PDMS-Schlauchs in mm

d_1 = Innendurchmesser eines PDMS-Schlauchs in mm

d_2 konnte mittels Gl. (6) berechnet werden.

$$d_2 = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (6)$$

Um die theoretische Sorptionseffizienz zu berechnen, wurden in Gl. (4) folgende Werte eingesetzt: Denuderlänge = 5,5 cm, volumetrische Flussraten = 8,33 cm^3/s (0,5 l/min), 16,7 cm^3/s (1 l/min) und 25 cm^3/s (1,5 l/min) sowie die Diffusionskoeffizienten = 0,047 cm^2/s (n-Hexadecan) und 0,083 cm^2/s (Diethylenglycol), die nach *Fuller* et al. [24; 25] berechnet werden konnten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Partikeltransmission durch die Multichannel-PDMS-Denuder

Aus der Transmissionsmessung für leere TD mit PSL-Partikeln von 0,50, 0,99 und 1,93 μm ergab sich eine hohe Transmissionseffizienz von 101 % (Variationskoeffizient 4,15 %). In diesem Größenbereich führt die Anwendung von Vier-Wege-Flussteilern zu keinen Partikelverlusten und somit können diese problemlos für den experimentellen Aufbau genutzt werden.

Bild 3 zeigt für die getesteten Partikel (0,5 bis 1,93 μm) bei 22 PDMS-Schläuchen eine Transmissionseffizienz im Bereich von 93,5 % (Variationskoeffizient 3,36 %) bis 86,7 % (Variationskoeffizient 11,8 %). Es ist eine Reduktion der Transmissionseffizienz mit steigendem Partikeldurchmesser zu beobachten. Dies entspricht den Erwartungen, da größere Partikel leichter an den Stirnflächen der PDMS-Schläuche impaktieren. Hierbei sollte beachtet werden, dass die Denuder handgefertigt werden und somit jeder individuell ist. Deshalb sollten bei der Wahl eines geeigneten Denuders die PDMS-Schläuche möglichst gerade sein und keine Krümmungen oder Verdrillungen aufweisen, da dies die Partikeltransmission negativ beeinflusst. Eine Messung mit vier parallel geschalteten Denudern ist deshalb auch sinnvoller als die Messung mit nur einem Denuder, da so Abweichungen aufgrund der individuellen Handanfertigung gemindert werden.

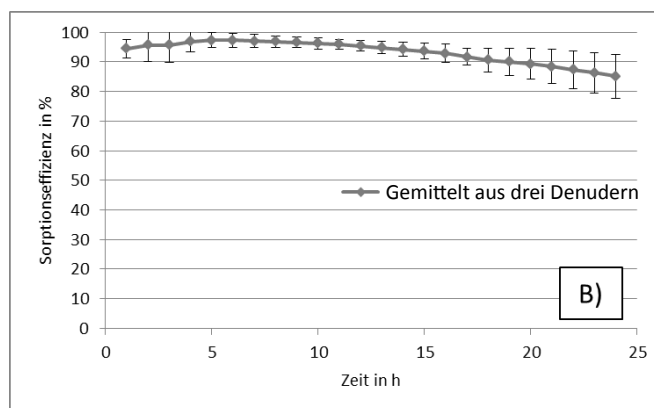
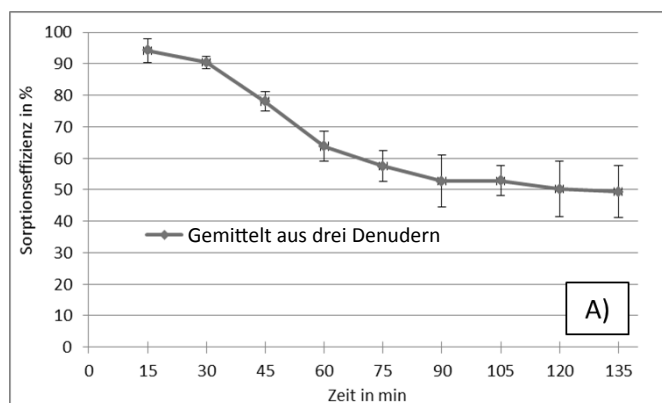


Bild 4. A) Gemittelter Verlauf der Sorptionseffizienz dreier Multichannel-PDMS-Denudern mit Diethylenglycol (relative Feuchtigkeit 0 %) als Tests substanz. B) Zeitlicher Verlauf der Sorptionseffizienz dreier MCD unter Gebrauch von n-Hexadecan als Tests substanz.

Bei MCD mit 16 PDMS-Schläuchen, gleicher Flussrate (5 l/min) und PSL-Partikeln mit 0,3, 0,51, 0,99 und 1,93 μm Durchmesser wurde die aus je vier Messungen gemittelte Transmissionseffizienz im Bereich von 91,6 % (Variationskoeffizient 6,86 %) bis 75,0 % (Variationskoeffizient 7,86 %) berechnet. Im Vergleich zu den MCD mit 22 PDMS-Schläuchen ist die Transmissionseffizienz bei 16 PDMS-Schläuchen bei Verwendung größerer Partikeldurchmesser deutlich geringer. In Bild 3 ist mit den wachsenden Partikelgrößen eine zunehmende Abweichung von den breiteren Denudern zu erkennen. Dies kann damit begründet werden, dass kleine Partikel (0,3 μm) im Gegensatz zu großen Partikeln den Strömungslinien leichter folgen können und dadurch beide Denudervarianten passieren. Die Transmission größerer Partikel hängt auch stark vom Denuderquerschnitt ab. Wird dieser verkleinert, so erhöht sich die Flussgeschwindigkeit und damit die Wahrscheinlichkeit, dass Turbulenzen in den PDMS-Schläuchen auftreten. Dadurch impaktieren größere Partikel auf den Stirnflächen der PDMS-Schläuche.

3.2 Sorptionseffizienz der Multichannel-PDMS-Denuder

3.2.1 Sorptionseffizienz für die Gasphase

In Bild 4 A ist der gemittelte Verlauf der Sorptionseffizienz dreier MCD mit Diethylenglycol (gemittelte Massenkonzentration: $9,20 \pm 1,25 \text{ mg/m}^3$) als Tests substanz dargestellt. Innerhalb der ersten 30 min sank die Sorptionseffizienz auf 90 % herab. Während der weiteren 45 min sank die Sorptionseffizienz auf 58 %. Am Ende der Messung, nach 135 min, lag die Sorptionseffizienz bei 49 %. Die berechnete Standardabweichung der einzelnen Werte schwankt zwischen 1,98 und 8,85 %. Daraus kann entnommen werden, dass alle drei Denuder ein ähnliches Verhalten für die Sorption von Diethylenglycol aufweisen.

Im Vergleich zu Diethylenglycol (Bild 4 A) ist bei der Verwendung von n-Hexadecan als Tests substanz nahezu keine Änderung der Sorptionseffizienz nach 135 min messbar. Dieser deutliche Unterschied zwischen den Messungen von Diethylenglycol und n-Hexadecan zeigt, dass die Sorptionseffizienz im MCD stark von der sorbierten Tests substanz abhängt. Unpolare Stoffe wie n-Hexadecan werden länger mit einer hohen Sorptionseffizienz vom Denuder aufgenommen als polare Stoffe wie Diethylenglycol. Dies liegt daran, dass PDMS ein unpolarer Stoff ist und unpolare n-Hexadecanmoleküle leichter aufgenommen werden. Dennoch können auch polare Substanzen wie Diethylen-

glycol aufgenommen werden, da die Methylgruppen des Polymers die semi-ionische Si-O-Bindung nicht komplett abschirmen. Eine Verzerrung der CH_3 -Si-Bindungen neben einer Si-O-Gruppe führt zur Sorption polarer Stoffe [26].

Bild 4 B stellt den zeitlichen Verlauf der Sorptionseffizienz dreier MCD mit n-Hexadecan (gemittelte Massenkonzentration: $7,68 \pm 1,27 \text{ mg/m}^3$) als Tests substanz dar. Dabei wurde die Sorptionseffizienz im Laufe von 24 h gemessen. Hierbei kann beobachtet werden, dass die Sorptionseffizienz nach 5 h auf 97 % anstieg und langsam auf 85 % absank. Die Standardabweichung liegt im Bereich von 1,65 bis 7,45 %. Der schwache Anstieg der Sorptionseffizienz ist damit zu begründen, dass vor den Messungen alle Leitungen des Systems mit n-Hexadecangasmolekülen gesättigt wurden, um fehlerhafte Messwerte zu vermeiden. Nach Einbau des Denuders wurden während der Messung die Gasmoleküle aus der Leitung zwischen Denuder und FID desorbiert, da der Denuder praktisch alle durch den Generator erzeugten Gasmoleküle zunächst sorbiert hatte. Die Gasmoleküle aus der Metalleitung wurden somit zuerst im FID detektiert, bis diese vollständig von der Leitung desorbierten. Erst danach konnten die Signale der vom Denuder nicht aufgenommenen Gasmoleküle allein abgelesen werden. Da die Analytkonzentration nach dem Denuder zunächst sehr gering war, nahm die Sorptionseffizienz zu und im Laufe der Zeit wieder ab.

Da die Denuder nach 24 h eine immer noch hohe Sorptionseffizienz aufwies, kann daraus geschlossen werden, dass auch nach weiteren Stunden n-Hexadecan in den PDMS-Schläuchen sorbiert wird und dadurch die Sorptionseffizienz nur wenig abnimmt. Somit ist der Denuder in der Lage, auch noch nach einem Tag n-Hexadecangas mit über 85 % Effizienz aufzunehmen. Dies gilt nicht für polare Stoffe wie Diethylenglycol. Im Gegensatz zu n-Hexadecan hat eine weitere Messung mit Diethylenglycolgas ergeben, dass die Sorptionseffizienz nach 24 h auf 33,4 % absank. Das bestätigt die Annahme, dass n-Hexadecan aufgrund der Polarität im Gegensatz zu Diethylenglycol in größeren Mengen sorbiert werden kann.

3.2.2 Durchbruchsvolumen

Wird ein Volumenstrom mit einer konstanten Analytkonzentration durch einen Denuder geleitet, so kann mit der Zeit eine zunehmende Analytkonzentration nach dem Denuder detektiert werden, da die Sorptionseffizienz nach und nach abnimmt. Ab einem bestimmten Zeitpunkt sinkt

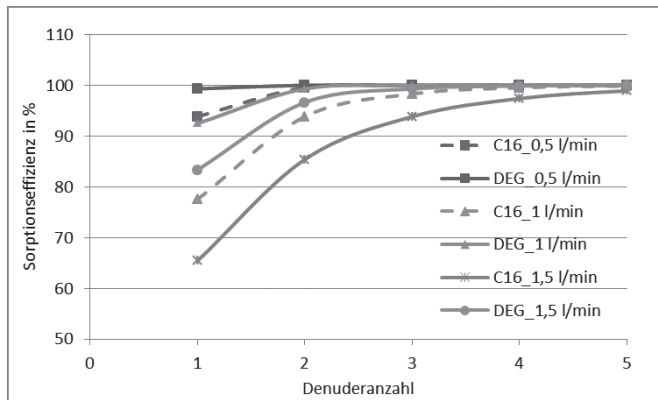


Bild 5. Theoretisch berechnete Sorptionseffizienz der Multichannel-PDMS-Denuder für n-Hexadecan (C16) und Diethylenglycol (DEG) in Abhängigkeit von der Denuderanzahl bei unterschiedlichen Flussraten.

die Sorptionseffizienz um 5 % herab. Das Analytvolumen, das den Denuder bis zu diesem Zeitpunkt durchströmt hat, wird laut der US-amerikanischen Environmental Protection Agency [27] als Durchbruchvolumen bezeichnet. Es kann auch das Durchbruchvolumen nach einem Absinken der Sorptionseffizienz um 10 % berechnet werden [11]. Im Fall von Diethylenglycol betrug die Sorptionseffizienz nach 15 min 94 %. Diese sank nach weiteren 16,6 min um 5 % herab. Bei einem Volumenstrom von 0,5 l/min ließ sich daraus ein Durchbruchvolumen von 15,8 l berechnen. Bei n-Hexadecan betrug die maximale Ausgangssorptionseffizienz nach 5 h 97 %. Ein Absinken auf 92 % war nach weiteren 11,4 h zu beobachten. Daraus konnte ein Durchbruchvolumen von 492 l berechnet werden. Sank die Sorptionseffizienz um insgesamt 10 % ab, konnte für Diethylenglycol ein Durchbruchvolumen von 18,75 l und 660 l für n-Hexadecan berechnet werden. Der große Unterschied kann ebenfalls mit der Polarität der Gasmoleküle und des Polymers begründet werden.

3.2.3 Theoretische Berechnung der Sorptionseffizienz

In Bild 5 ist die theoretisch berechnete Sorptionseffizienz der MCD in Abhängigkeit von der Denuderanzahl bei verschiedenen Flussraten (0,5, 1, 1,5 l/min) für Diethylenglycol und n-Hexadecan (C16) dargestellt. Es ist eine deutliche Steigerung der Sorptionseffizienz mit größerer Denuderanzahl sichtbar. Beispielsweise beträgt die Sorptionseffizienz von einem Denuder bei n-Hexadecan und einer Flussrate von 1 l/min 78 %. Für zwei Denuder bei gleichen Bedingungen kann dagegen eine Sorptionseffizienz von 94 % berechnet werden. Für fünf Denuder kann in allen Fällen eine Sorptionseffizienz von ca. 100 % ermittelt werden. Das liegt daran, dass mehrere Denuder bzw. eine größere Länge L zu einer höheren Sorptionsfläche führen und somit eine größere Menge an n-Hexadecan bzw. Diethylenglycol aufgenommen werden kann. Außerdem ist zu beobachten, dass mit steigender Flussrate die Sorptionseffizienz des Denuders sinkt. Zum Beispiel betrug die Sorptionseffizienz eines Denuders bei Diethylenglycol und einer Flussrate von 0,5 l/min 99 %, bei 1 l/min 95 % und bei 1,5 l/min 85 %. Da eine höhere Geschwindigkeit des Analyten zu einer geringeren Aufenthaltszeit an den Innenflächen des Denuders führt, können die Gasmoleküle im Denuder schlechter sorbiert werden. Des Weiteren ist ein Unterschied in der Sorptionseffizienz zwischen Diethylenglycol und n-Hexadecan zu erkennen. Aufgrund des höhe-

ren Diffusionskoeffizienten von Diethylenglycol ergeben die Berechnungen für Diethylenglycol jeweils höhere Sorptionseffizienzen als für n-Hexadecan. Die experimentellen Daten (Messungen mit einem Denuder, Flussrate 0,5 l/min) dagegen zeigten für Diethylenglycol eine Ausgangssorptionseffizienz von 94 % und für n-Hexadecan 97 %. Der Unterschied ist damit zu begründen, dass die Polarität der eingesetzten Substanz im Fall von MCD zwar eine große Rolle spielt, allerdings in der theoretischen Berechnung nicht berücksichtigt wird.

4 Schlussfolgerung und Ausblick

Diese Studie befasst sich mit der Untersuchung der Transmissions- und Sorptionseffizienz von MCD, um ihre Eignung zur Gas-Partikel-Trennung von SVOC beurteilen zu können. Die Experimente zur Bestimmung der größenabhängigen Partikeltransmission zeigten, dass Denuder mit einem geringeren Durchmesser beziehungsweise einer geringeren Zahl von PDMS-Schläuchen für Partikel mit einem Durchmesser ab 0,5 μm eine Transmissionseffizienz unter 90 % aufweisen. Es empfiehlt sich daher, Denuder mit einem größeren Querschnitt des Thermodesorptionsröhrchens beziehungsweise mehr PDMS-Schläuchen einzusetzen oder mit einer niedrigeren Flussrate zu arbeiten. Durch eine niedrigere Flussgeschwindigkeit im Denuder wird die Impaktion größerer Partikel vermieden. Die Anzahl von PDMS-Schläuchen sollte an den Durchmesser des Thermodesorptionsröhrchens angepasst werden, damit diese nicht gequetscht werden oder herausfallen. Die PDMS-Schläuche sollten möglichst gerade sein und keine Biegungen oder Verdrillungen aufweisen. Die Sorptionseffizienz der Denuder zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen unpolarem n-Hexadecan und polarem Diethylenglycol. Deshalb wären Experimente mit weiteren Stoffen zur Bestimmung der Sorptionseffizienz von MCD interessant. Die Durchbruchvolumina für n-Hexadecan lagen um ca. das 30-Fache höher als für Diethylenglycol.

Unsere Studie zeigt, dass MCD für Aerosole aus unpolaren Substanzen mit einem Partikeldurchmesser unter 2 μm ($\text{PM}_{2,5}$) und Flussraten zwischen 0,5 und 1 l/min gut geeignet sind. Demnach sollte bei einer höheren Flussrate hinter dem Denuder mindestens ein weiterer Denuder angebracht werden, um eine höhere Sorptionseffizienz zu erzielen.

Literatur

- [1] DIN EN 13936: Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2014.
- [2] Breuer, D.; Dragan, G. C.; Friedrich, C.; Möhlmann, C.; Zimmermann, R.: Development and field testing of a miniaturized sampling system for simultaneous sampling of vapours and droplets. Environ. Sci. Process. Impacts 17 (2015) Nr. 2, S. 278-287.
- [3] Dragan, G. C.; Karg, E.; Nordsieck, H.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Arteaga-Salas, J. M.; Ferron, G. A.; Zimmermann, R.: Short-term evaporation of semi-volatile n-alkane aerosol

- particles: experimental and computational approach. *Environ. Eng. Manage. J.* 13 (2014) Nr. 7, S. 1775-1785.
- [4] *Simpson, A.; Wright, M.*: Diffusive sampling of C7-C16 hydrocarbons in workplace air: Uptake rates, wall effects and use in oil mist measurements. *Ann. Occup. Hyg.* 52 (2008) Nr. 4, S. 249-257.
- [5] *Gunderson, E. C.; Anderson, C. C.*: Collection device for separating airborne vapor and particulates. *AIHA J.* 48 (1987) Nr. 7, S. 634-638.
- [6] *Simpson, A.; Groves, J. A.; Unwin, J.; Piney, M.*: Mineral oil metal working fluids (MWFs) development of practical criteria for mist sampling. *Ann. Occup. Hyg.* 44 (2000) Nr. 3, S. 165-172.
- [7] *Dragan, G. C.; Breuer, D.; Blaskowitz, M.; Karg, E.; Schnelle-Kreis, J.; Arteaga-Salas, J. M.; Nordsieck, H.; Zimmermann, R.*: An evaluation of the „GGP“ personal samplers under semi-volatile aerosols: sampling losses and their implication on occupational risk assessment. *Environ. Sci. Process. Impacts* 17 (2015) Nr. 2, S. 270-277.
- [8] *Galarneau, E.; Bidleman, T. F.*: Modelling the temperature-induced blow-off and blow-on artefacts in filter-sorbent measurements of semivolatile substances. *Atmos. Environ.* 40 (2006) Nr. 23, S. 4258-4268.
- [9] *Breuer, D.; Friedrich, C.; Möhlmann, C.; Dragan, G. C.*: Entwicklung eines miniaturisierten Probenahmesystems zur gleichzeitigen Erfassung von Dampf-Tröpfchen-Gemischen bei schwerflüchtigen Verbindungen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 74 (2014) Nr. 4, S. 129-134.
- [10] *Ali, Z.; Thomas, C. L. P.; Alder, J. F.*: Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review. *Analyst* 114 (1989) Nr. 7, S. 759-769.
- [11] *Forbes, P. B.; Karg, E. W.; Zimmermann, R.; Rohwer, E. R.*: The use of multi-channel silicone rubber traps as denuders for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta* 730 (2012) S. 71-79.
- [12] *Geldenhuis, G.; Rohwer, E. R.; Naudé, Y.; Forbes, P. B.*: 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. *J. Chromatogr. A* 1380 (2015), S. 17-28.
- [13] *Eatough, D. J.; Wadsworth, A.; Eatough, D. A.; Crawford, J. W.; Hansen, L. D.; Lewis, E. A.*: A multiple-system, multi-channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere. *Atmos. Environ. Part A. General Topics* 27 (1993) Nr. 8, S. 1213-1219.
- [14] *Doezema, L. A.; Longin, T.; Cody, W.; Perraud, V.; Dawson, M. L.; Ezell, M. J.; Greaves, J.; Johnson, K. R.; Finlayson-Pitts, B. J.*: Analysis of secondary organic aerosols in air using extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI-MS). *RSC Adv.* 2 (2012) Nr. 7, S. 2930-2938.
- [15] *Papapostolou, V.; Lawrence, J. E.; Ferguson, S. T.; Wolfson, J. M.; Koutrakis, P.*: Development and evaluation of a counter-current parallel-plate membrane diffusion denuder for the removal of gas-phase compounds from vehicular emissions. *Inhal. Toxicol.* 23 (2011) Nr. 13, S. 853-862.
- [16] *Allegrini, I.; Di Santis, D.; Di Palo, V.; Febo, A.; Perrino, C.; Possanzini, M.*: Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Sci. Total Environ.* 67 (1987) Nr. 1, S. 1-16.
- [17] *Forbes, P. B. C.; Karg, E. W.; Geldhuys, G.-L.; Nsibande, S. A.; Zimmermann, R.; Rohwer, E. R.*: Characterisation of atmospheric semi-volatile organic compounds. *Clean Air J.* 23 (2013) Nr. 1, S. 3-6.
- [18] *Forbes, P. B. C.*: Development of a laser induced fluorescence technique for the analysis of organic air pollutants. Hrsg: Faculty of Natural & Agricultural Science. University of Pretoria: Pretoria, RSA 2009.
- [19] *Possanzini, M.; Febo, A.; Liberti, A.*: New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.* 17 (1983) Nr. 12, S. 2605-2610.
- [20] *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 Air Qual. Res.* 9 (2009) Nr. 1, S. 50-64.
- [21] *Sioutas, C.; Koutrakis, P.; Wolfson, J. M.*: Particle losses in glass honeycomb denuder samplers. *Aerosol Sci. Technol.* 21 (1994) Nr. 2, S. 137-148.
- [22] *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. *Atmos. Environ.* 30 (1996) Nr. 6, S. 885-895.
- [23] *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. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) Nr. 12, S. 2497-2501.
- [24] *Fuller, E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, J. C.*: New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) Nr. 5, S. 18-27.
- [25] *Fuller, E. N.; Ensley, K.; Giddings, J. C.*: Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *J. Phys. Chem.* 73 (1969) Nr. 11, S. 3679-3685.
- [26] *Perkel, R.; Ullman, R.*: The adsorption of polydimethylsiloxanes from solution. *J. Polymer Sci.* 54 (1961) Nr. 159, S. 127-148.
- [27] *E.P.A. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Compendium Method TO-17. Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. 2nd ed. Hrsg.: U. S. Environmental Protection Agency (EPA), Cincinnati, Ohio, USA 1999. www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf*