

# Mereni expozice nanocasticim v pracovnim prostredi

*P. Görner, O. Witschger, S. Bau, R. Wrobel*

## INRS

Institut National de Recherche et de Sécurité  
pour la prévention des accidents du travail et des maladies  
professionnelles

*SZU 29. Konzultacni den*

*Praha 17. zari*

**2009**

## Struktura príspevku

- Predstavenie laboratoria metrologie aerosolov
- Nanocastice
- Možne spôsoby merania
- Expozícia
- Merania na pracovisti
- Vyhodnocovanie výsledkov
- Zaver

# INRS

## Institut National de Recherche et de Sécurité

pour la prévention des accidents du travail et des  
maladies professionnelles

# Departement čistoty pracovného ovzdušia (odberove a analytické metódy - MetroPol)

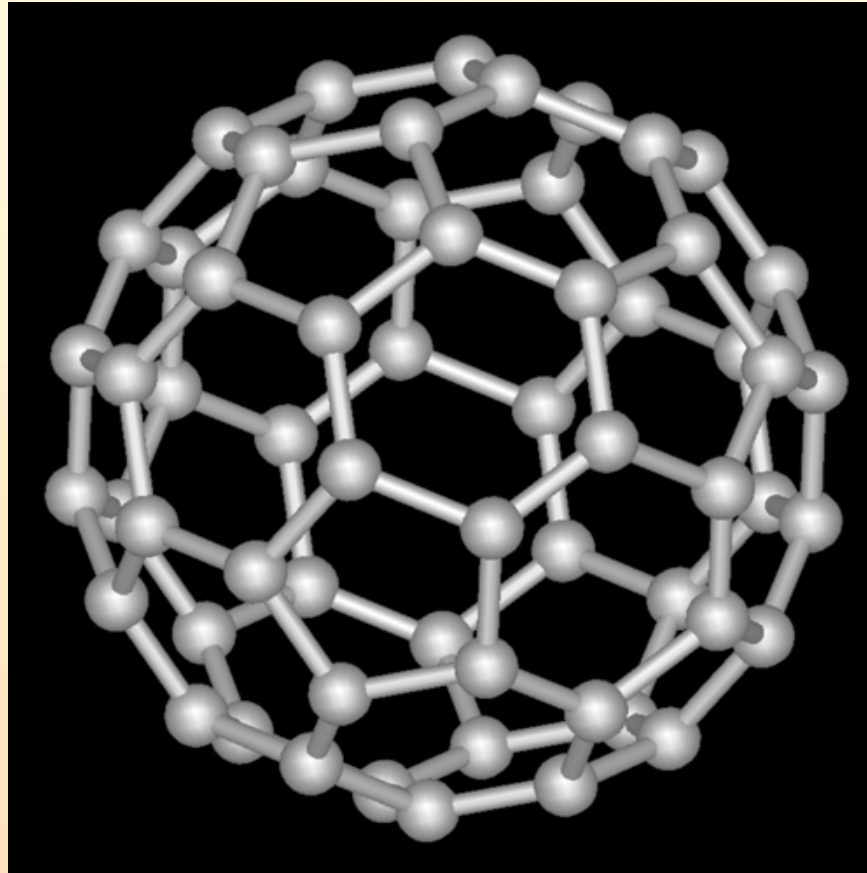
- Laboratorium organických škodlivín
- Laboratorium anorganických škodlivín
- Laboratorium Metrologie Aerosolov
- Laboratorium fyzikálnych analýz
- Oddelenie výskumu chemického rizika



## Laboratorium Metrologie Aerosolov

- Klasické aerosoy 25 r  
prachy, hmly, dymy
- Biologické aerosoly 10 r  
baktérie, plesne, mikrobiol. toxiny
- Ultrajemné aerosoly, Nanocastice 5 r  
Nanostrukturne materialy

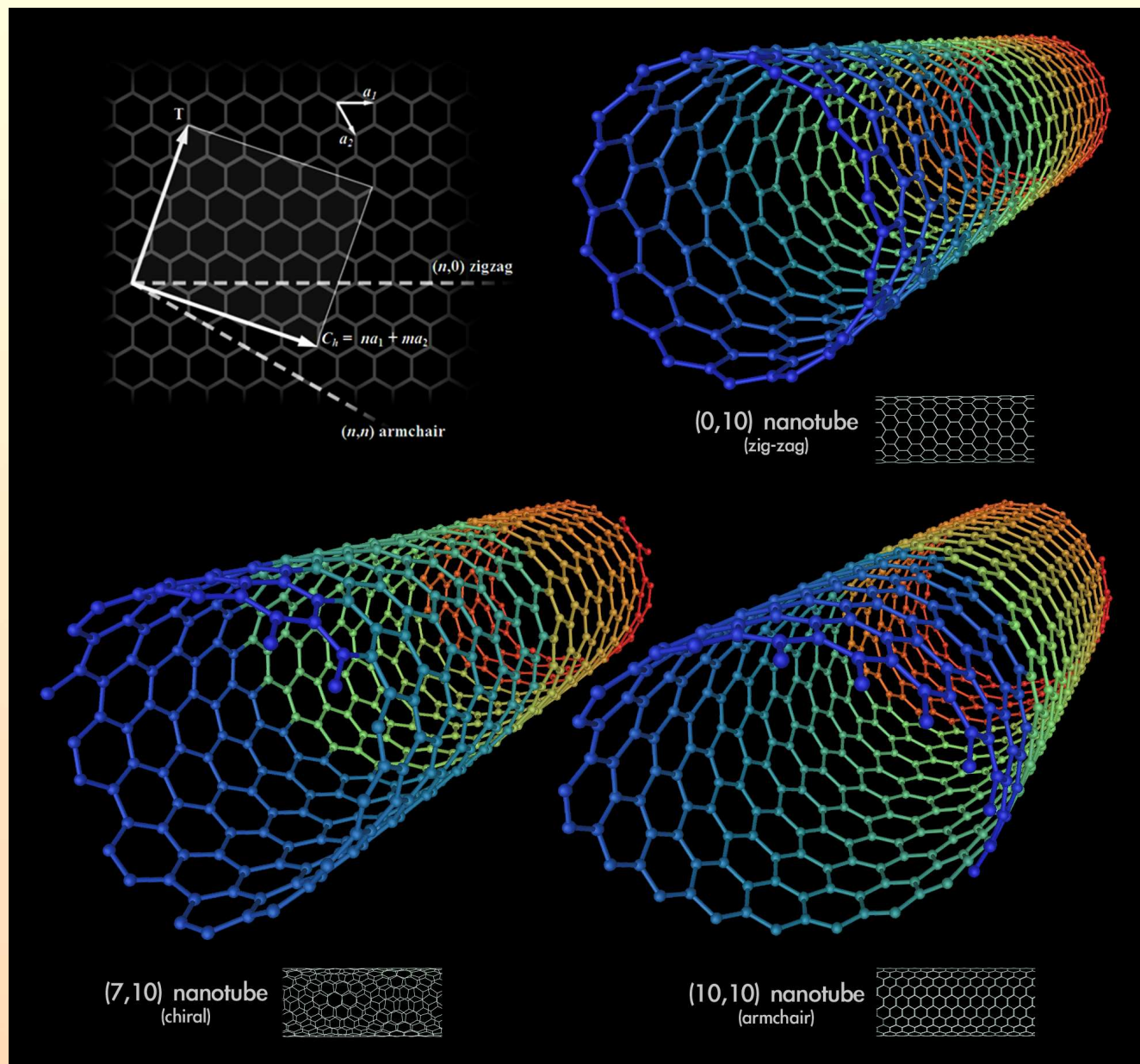
# Fulleren C60



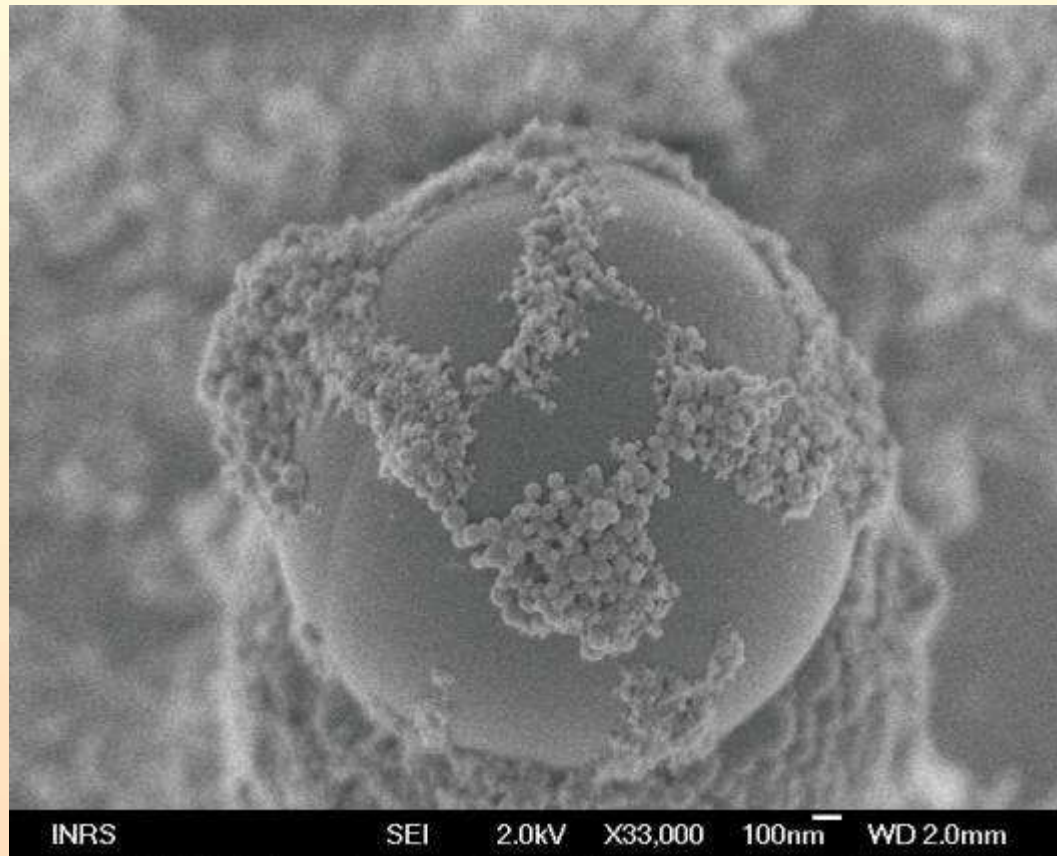
Fulleren  
C60

# Uhlikove nano-trubicky

Sublimacia a rekondenzacia Uhlíka 3200 °C



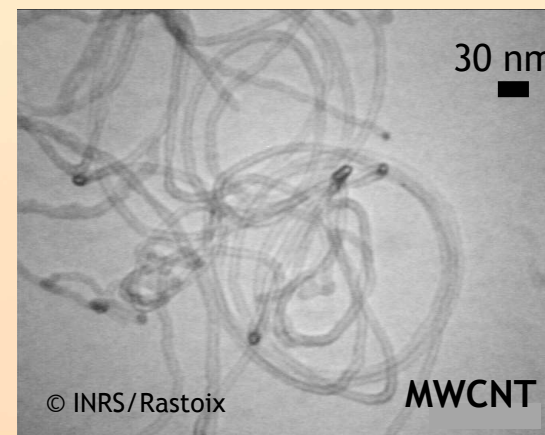
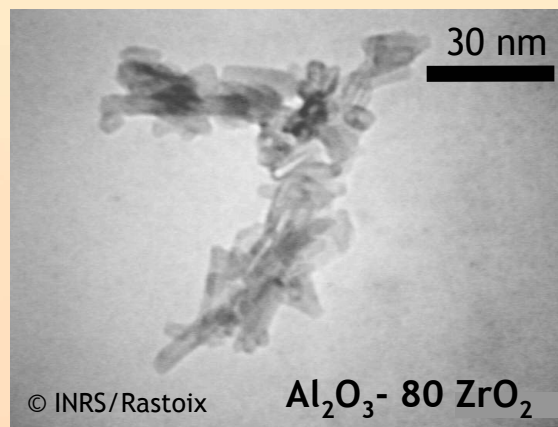
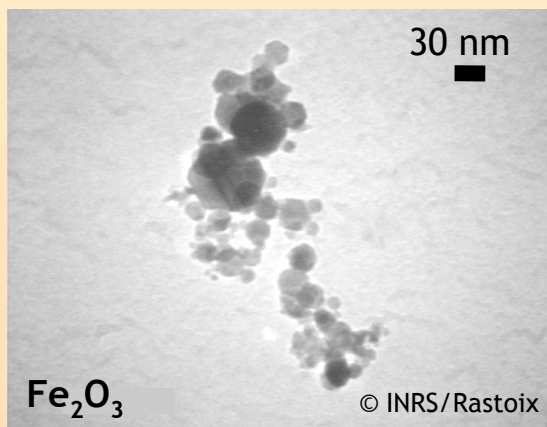
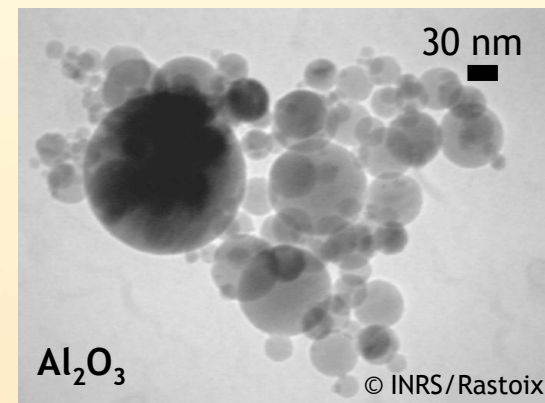
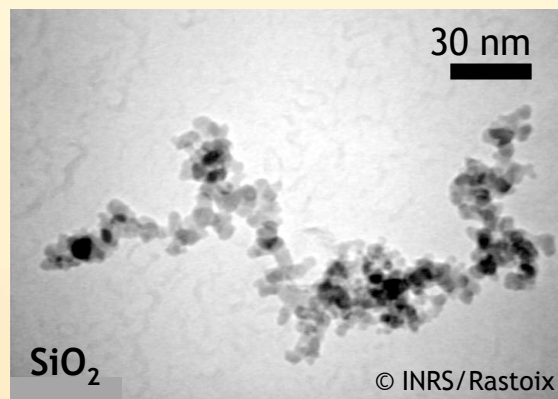
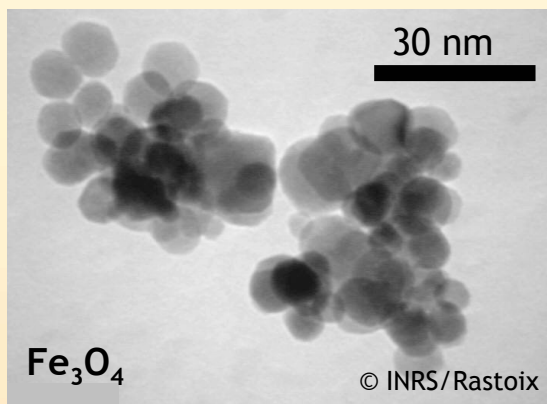
# Nanocastice aglomerované na mikronickej castici



**(vzorka pochadza zo zvaracieho dymu)**

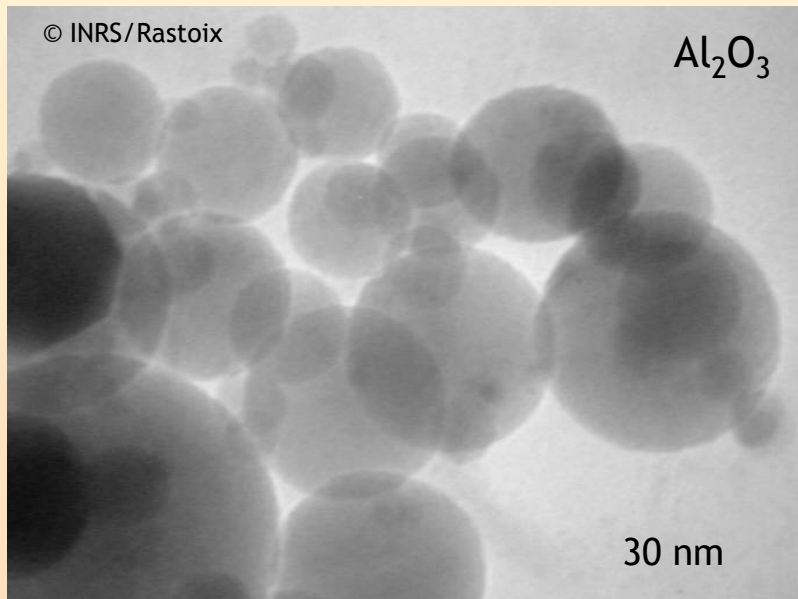
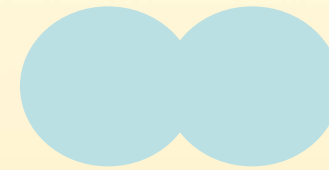
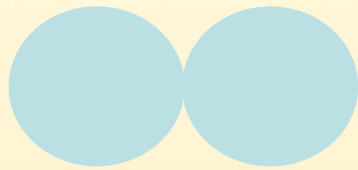
# Nanocastice z nanopraskov rozptýlených vo vzduchu

## Elektronovy rastrovaci mikroskop

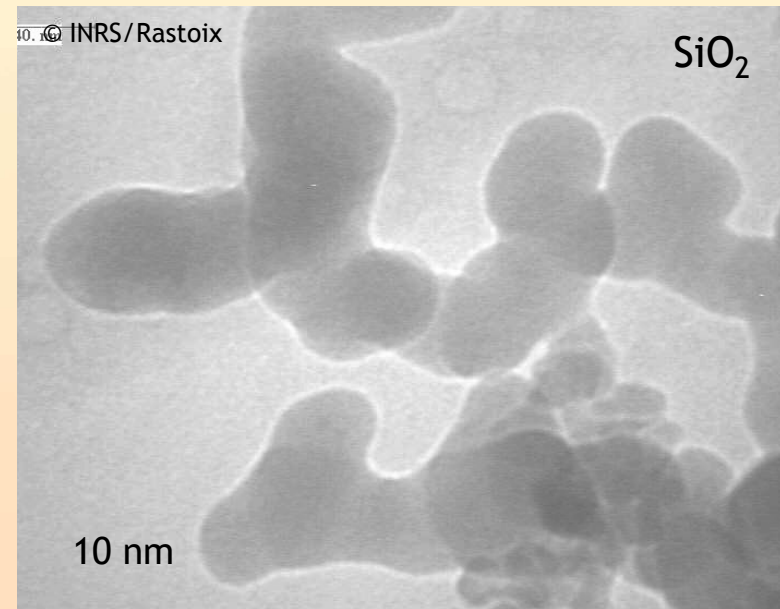




# Aglomeraty a agregaty



**Van der Waalsove sily**

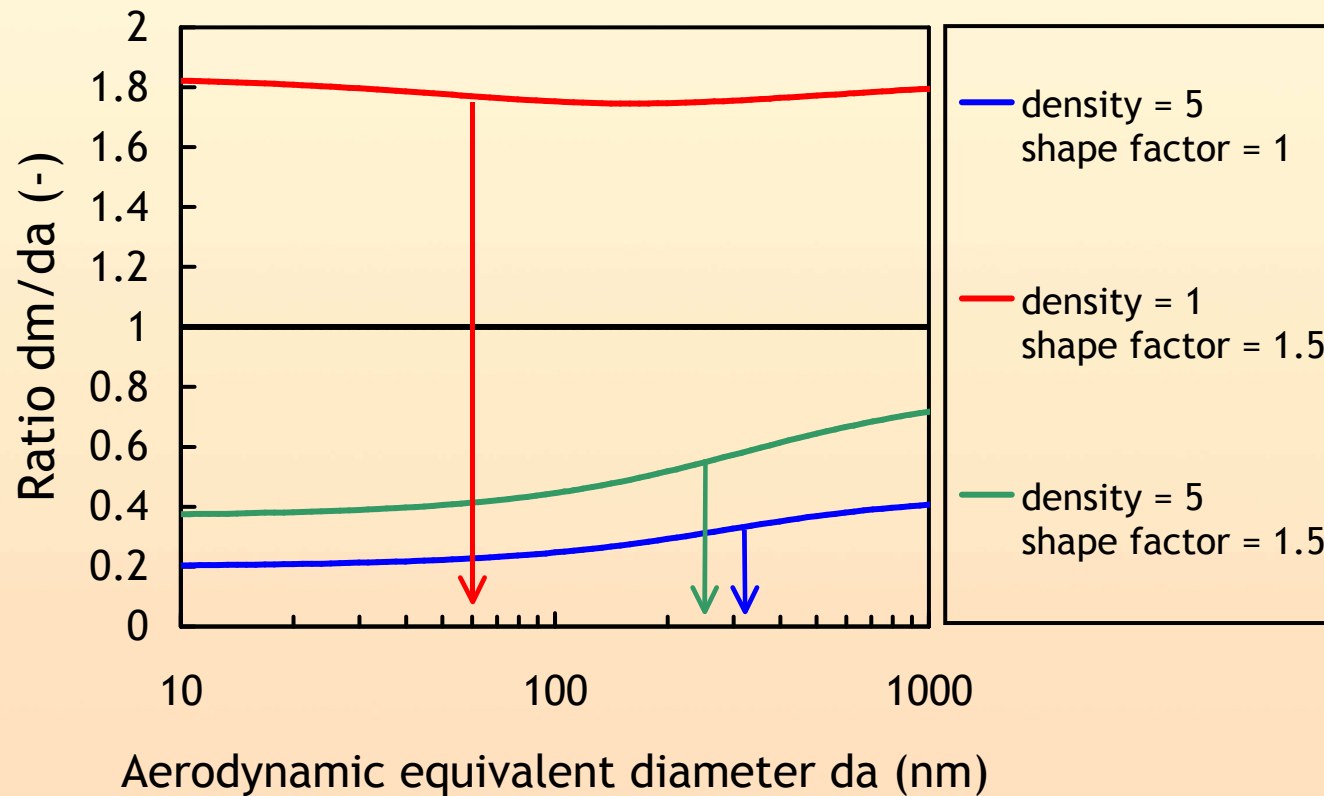


**« chemické vazby »**

## Problémy merania nanocastic v ovzduši

- Vysoke « pozadie »:  $10^3$  nanocastic/cm<sup>3</sup>
- ~~Nanocastice~~ Nanostrukturne materialy
- Nevhodnost gravimetrickych metod :  $m_c \ll$
- Zla opticka detekcia :  $d_c < \lambda$ ,  $E \ll$
- Opticka detekcia kondenzacnych jadier
- Meranie elektrickeho naboja castic
- Meranie difuzneho koeficientu castic
- Definicia rozmeru castice  $d_g, d_{ae}, D_o, d_d, d_{em} \dots$

- Nanocastice : priemer castice < is 100 nm
  - Typ priemeru castice nie je udavany ( $d_{em}$ ,  $d_{ae}$  etc...)





## Pouzivané metody detekcie a merania

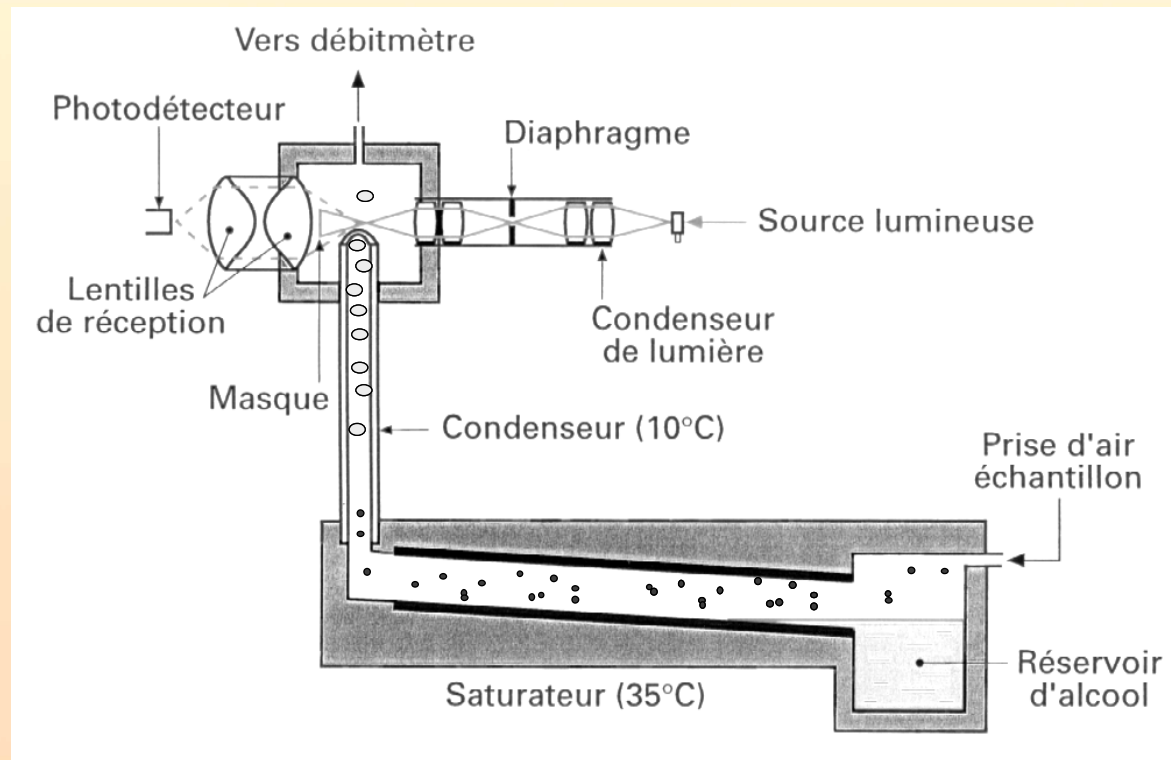
- CNC Condensation Nucleus Counter
- SMPS Scanning Mobility Particle Sizer
- FMPS Fast Mobility Particle Sizer
- ELPI Electrical Low Pressure Impactor
  
- NSAM Nanoparticle Surface Area Monitor
  
- DiSC Diffusion Size Classifier
- DBC Diffusion Battery Counter
- WRASS Wide range aerosol sampler
  
- BET Merny povrch, (adsorpcna izoterma)
- SEM Scanning Electron Microscopy

# Pocitace kondenzacnych jadier (CNC)



| Modèle                 | $d_{50\%}$<br>(nm) | Référence               |
|------------------------|--------------------|-------------------------|
| TSI 3786               | 3,9                | Mordas et al.<br>(2008) |
| TSI 3772               | 9,4                |                         |
| TSI 3776               | 3,2                |                         |
| TSI 3025               | 3,6                |                         |
| TSI 8525<br>(portable) | 20,0               | Matson et al.<br>(2004) |
| TSI 3007<br>(portable) | 10,5               | Hämeri et al.<br>(2002) |
| GRIMM<br>5.403         | 4,5                | Heim et al.<br>(2004)   |

# Funkcny princip CNC



# Pocitac kondenzacnych jadier

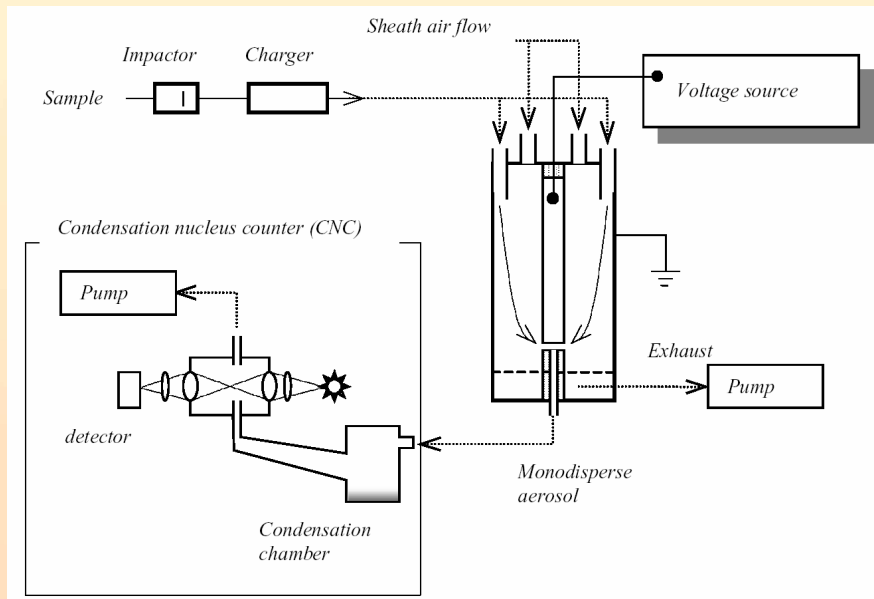
- P-Trak (TSI)
  - Meranie pocetnej koncentracie castic < 1000 nm



# SMPS

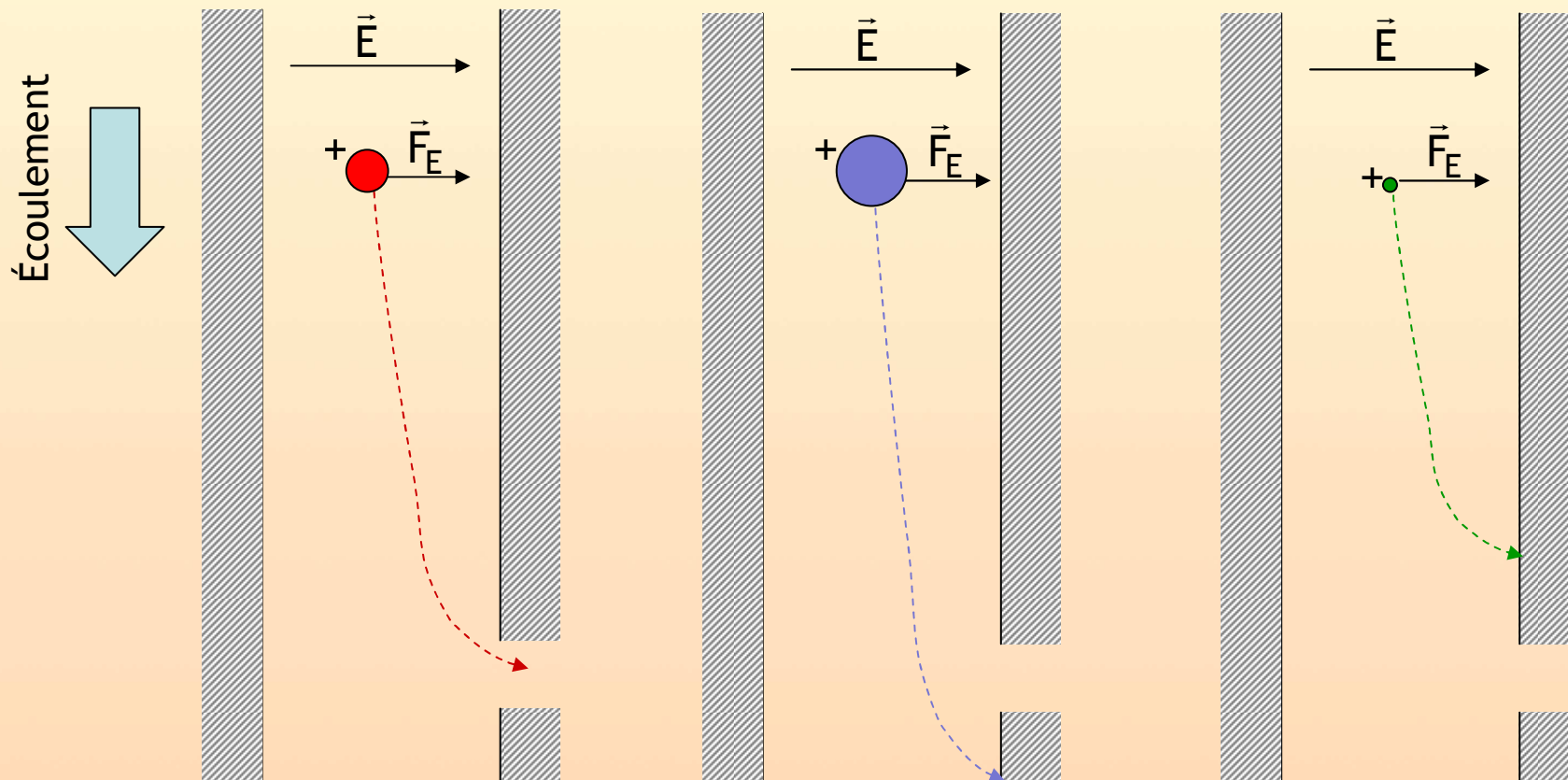
## Scanning Mobility Particle Sizer

- Problém : Radioaktivny neutralizator



# Separacia podľa veľkosti castic na princípe elektrickej mobility

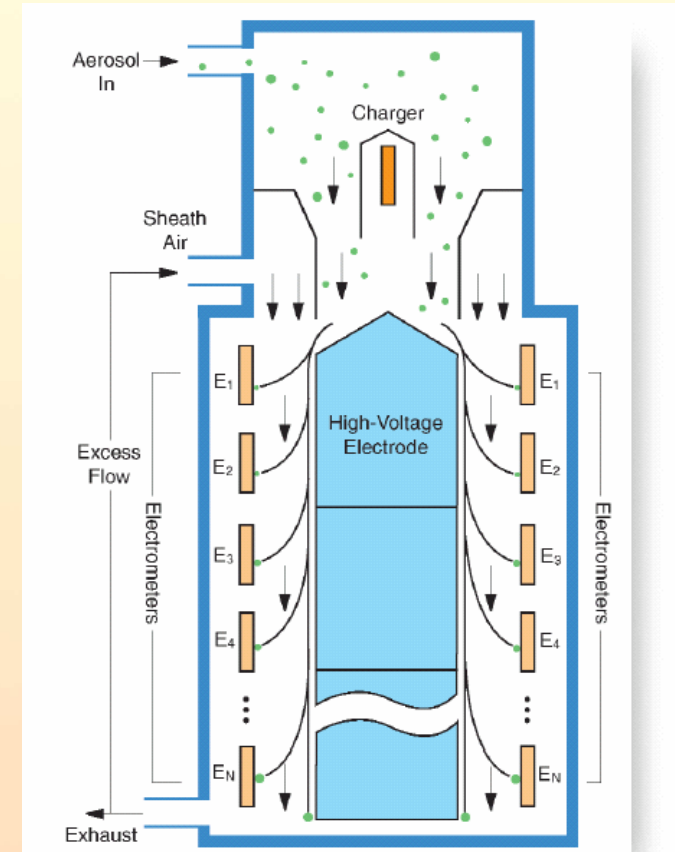
- Odchylka nabitých castic v elektrickom poli
  - Elektrická mobilita závisí od ich veľkosti a množstva nesených elementarných nabojev



# FMPS

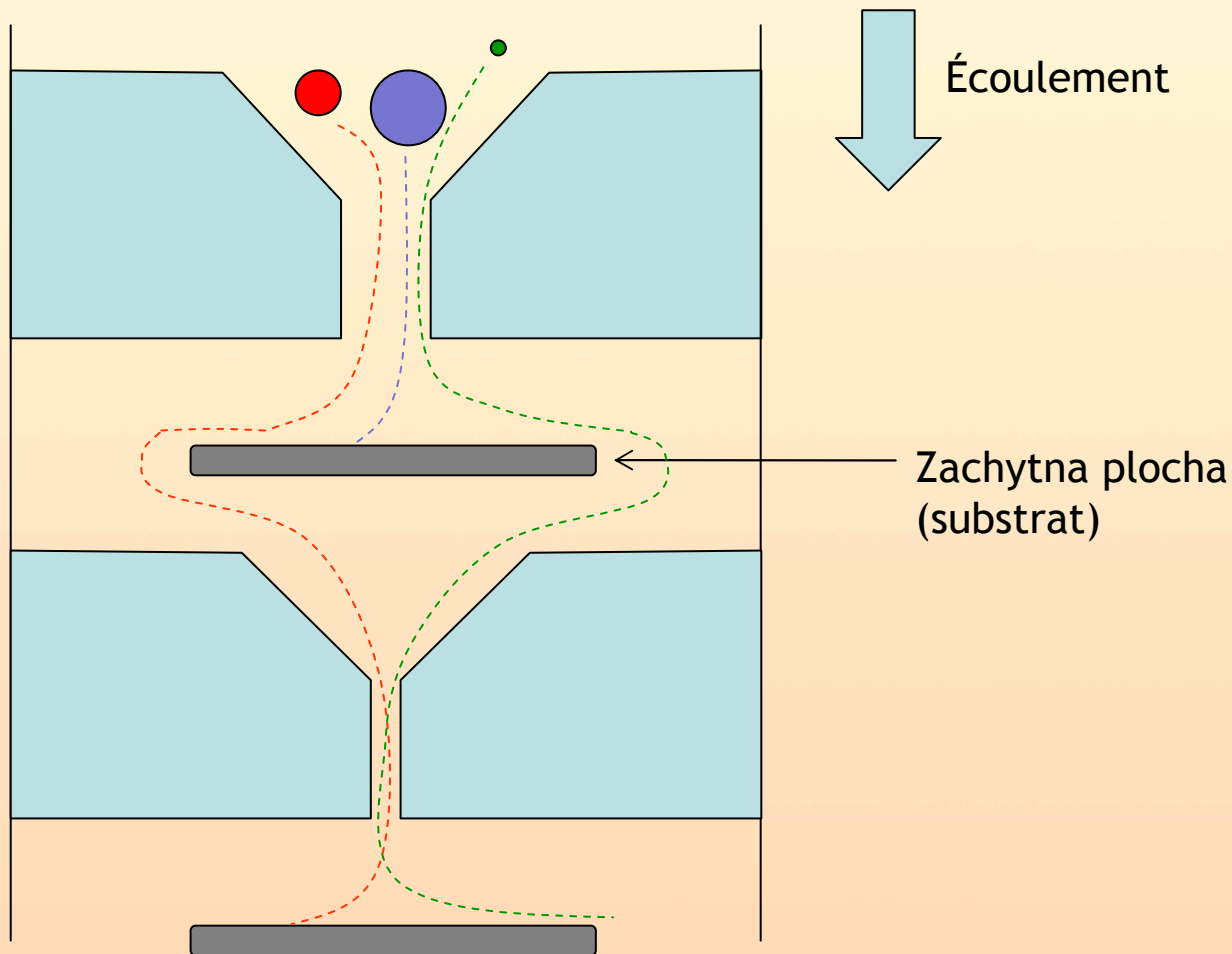
## Fast Mobility Particle Sizer

- Measures aerosol size distribution from ~6 to ~560 nm
- Combines electrical charging, electrical mobility selection and detection
- Size express as mobility diameter
- Number concentration is derived from current measurement ( $\sim 1-100$  to  $10^5-10^7$  #/cm<sup>3</sup>)
- Time resolution ~1 s



# Separacia castic pomocou impaktora

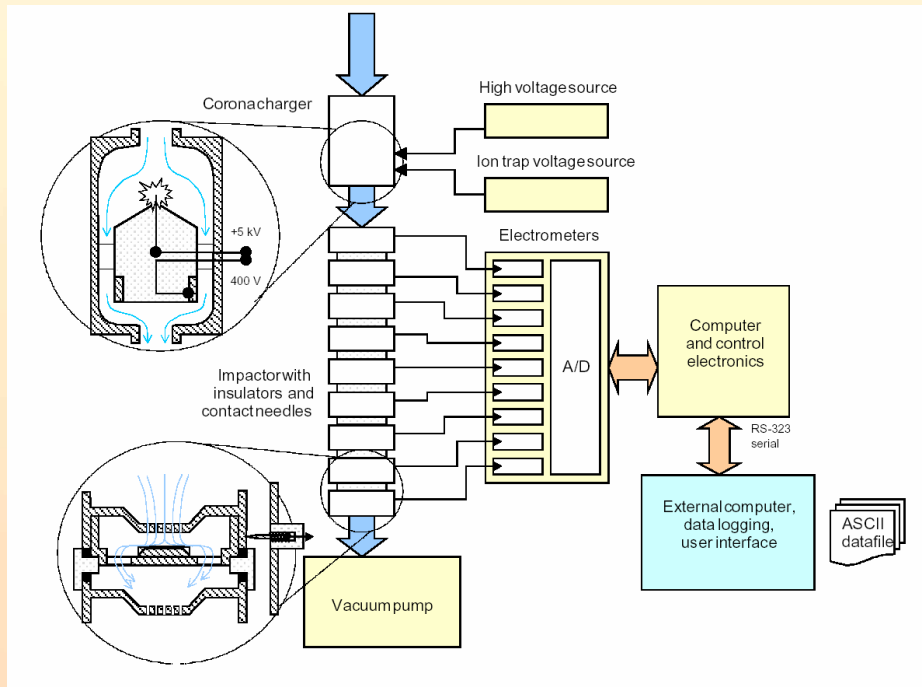
- Zrychlovanie castic v tryske
- Impact na zachytny substrat





# ELPI

Nizkotlakovy elektricky kaskadovy impaktor



# Difuzne Batérie - (Brownov pohyb)

- Diffusion Size Classifier (meDiSC)
- Measures total number concentration & mean size from ~20 to ~200 nm
- Concentration and size derived from current measurements
- Time resolution ~2 s
- Battery powered and portable
- Needs to be fully tested



(Source : Matter Engineering)

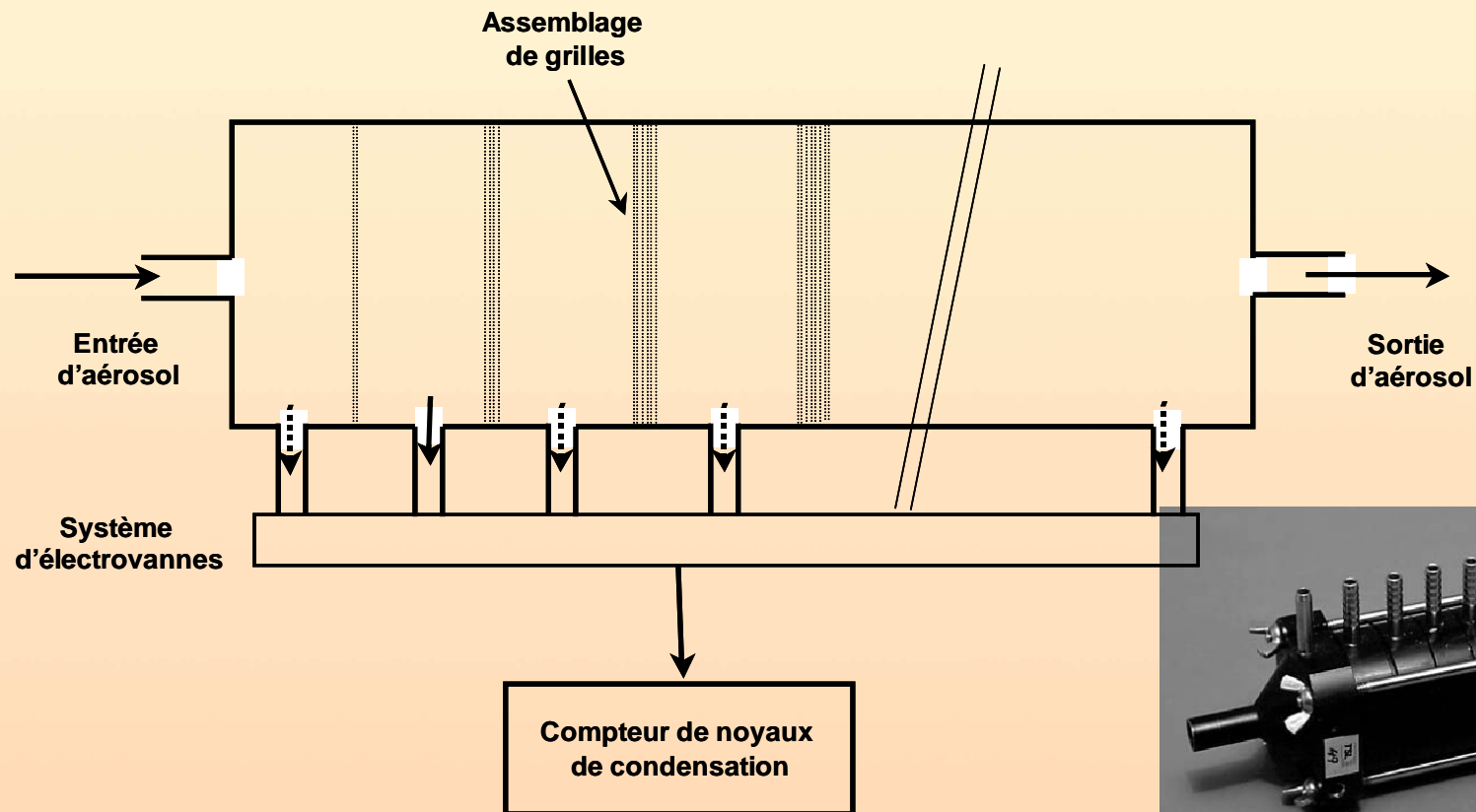
- Diffusion Battery and Counter (SAC)
- Measures aerosol size distribution from 10 nm to ~10000 nm
- Size express as diffusion diameter
- Number concentration measured
- Time resolution above 60s
- Battery/solar powered and portable
- Needs to be fully tested



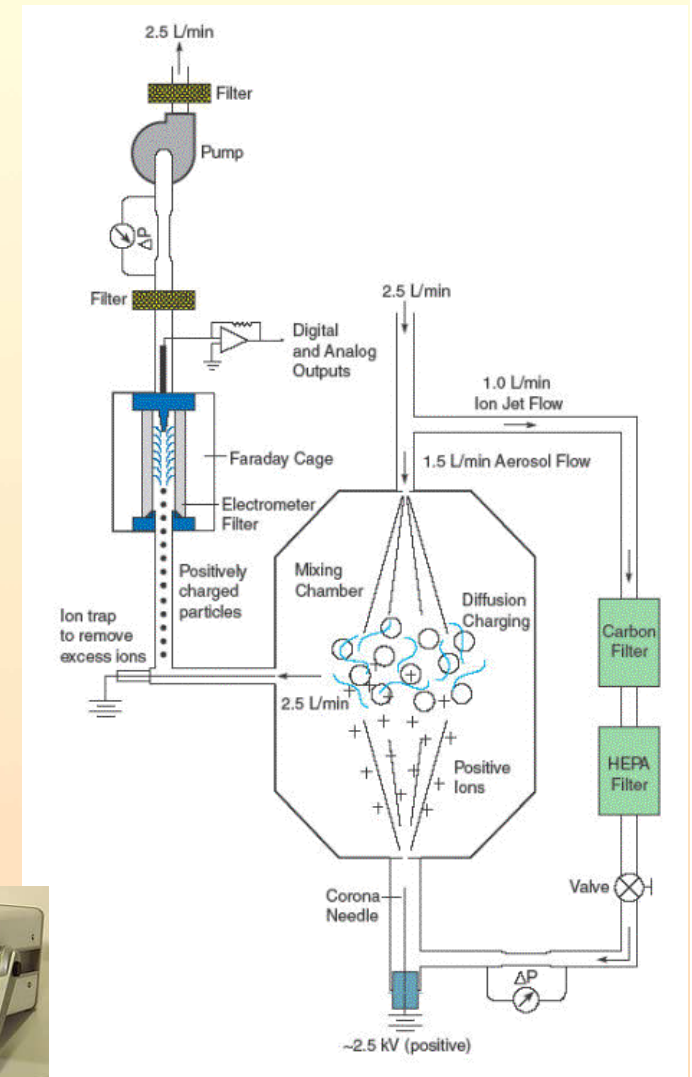
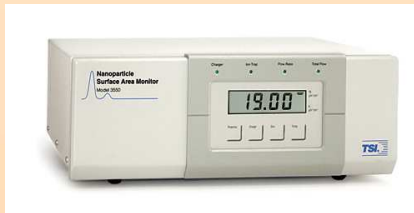
(Source : Naneum)

# Separacia castic pomocou difuzneho koeficientu

- Priklad : Difuzna bateria (TSI, model 3040)
  - Detekcia : CNC
  - 10 canaux : 3 - 150 nm



- Meranie “povrchovej koncentracie”  
 (princíp difúzie volných ionov na S)
- Meranie množstva pozitívnych iónov schopných difundovať na povrch vzorky častic
- Merany povrch je vyjadrený v pomere k vzorkovanému objemu vzduchu (koncentrácia)
- Výsledok v  $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$
- Detekčný limit  $\sim 10 \text{ nm}$
- Prístroje vo výskumnom štádiu



(Source : TSI and Matter Engineering)

# Expozícia

- Inhalaciou
- Cez pokožku
- Cez traviace ustrojenstvo
  
- Koncentracia x cas x rychlost prijimania
  
- Zakonne pripustne hodnoty expozicie
  - Maximalna povolená koncentracia počas pracovnej smeny : množstvo/obj. jed. vzduchu
  - Ako veľicinu merat M, N, S, ... ?

- Pokial sa nevie ktoru fyzikalnu velicinu bude najvhodnejšie merať, medzinarodna norma ISO TR 27628 doporučuje plne charakterizovať aerosol prítomný na pracovisku.
  - To vyžaduje použitie veľkeho množstva metód a prístrojov.
  - Použitie vhodnej (blízšie neurčenej) stratégie merania



## Dva příklady intervencie na pracovišti

- Meranie aerosolu v laboratoriu na prípravu nanometrických kysličnikov kovov vysokoenergetickým mletím
- Kartografia Aerosolu vo výrobní sklenených vláken pokrytých nanometrickým  $\text{TiO}_2$



# Vysokoenergetické mletie nanomateriálov

- Používanie laboratorného planetárneho mlynu na produkciu nanopraskov XO
- Často používaná technológia, avšak existuje málo poznatkov o uniku nanomateriálov do pracovného ovzdušia

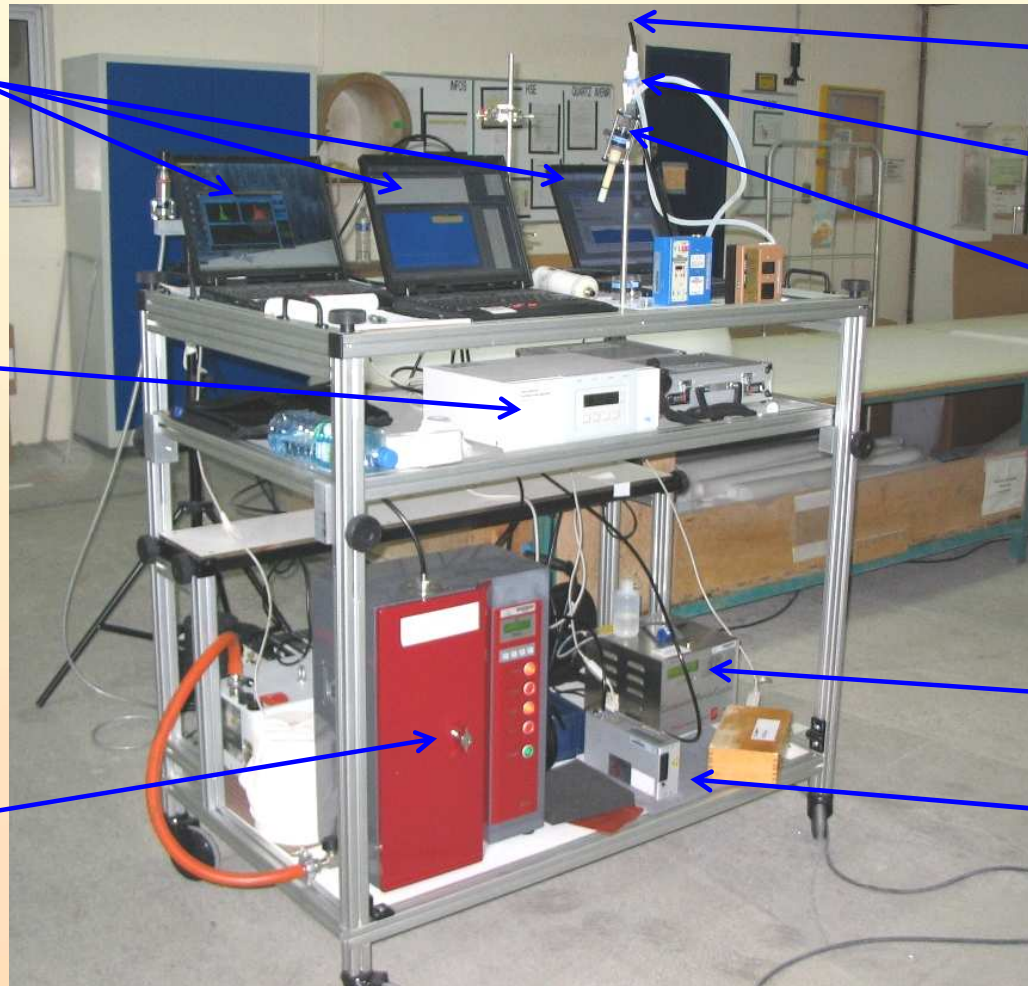




PCs d'acquisition

NSAM  
( $\infty$  surface)

ELPI (n° 1)  
(granulométrie, nombre,  
surface et masse)



Sonde  
d'échantillonnage

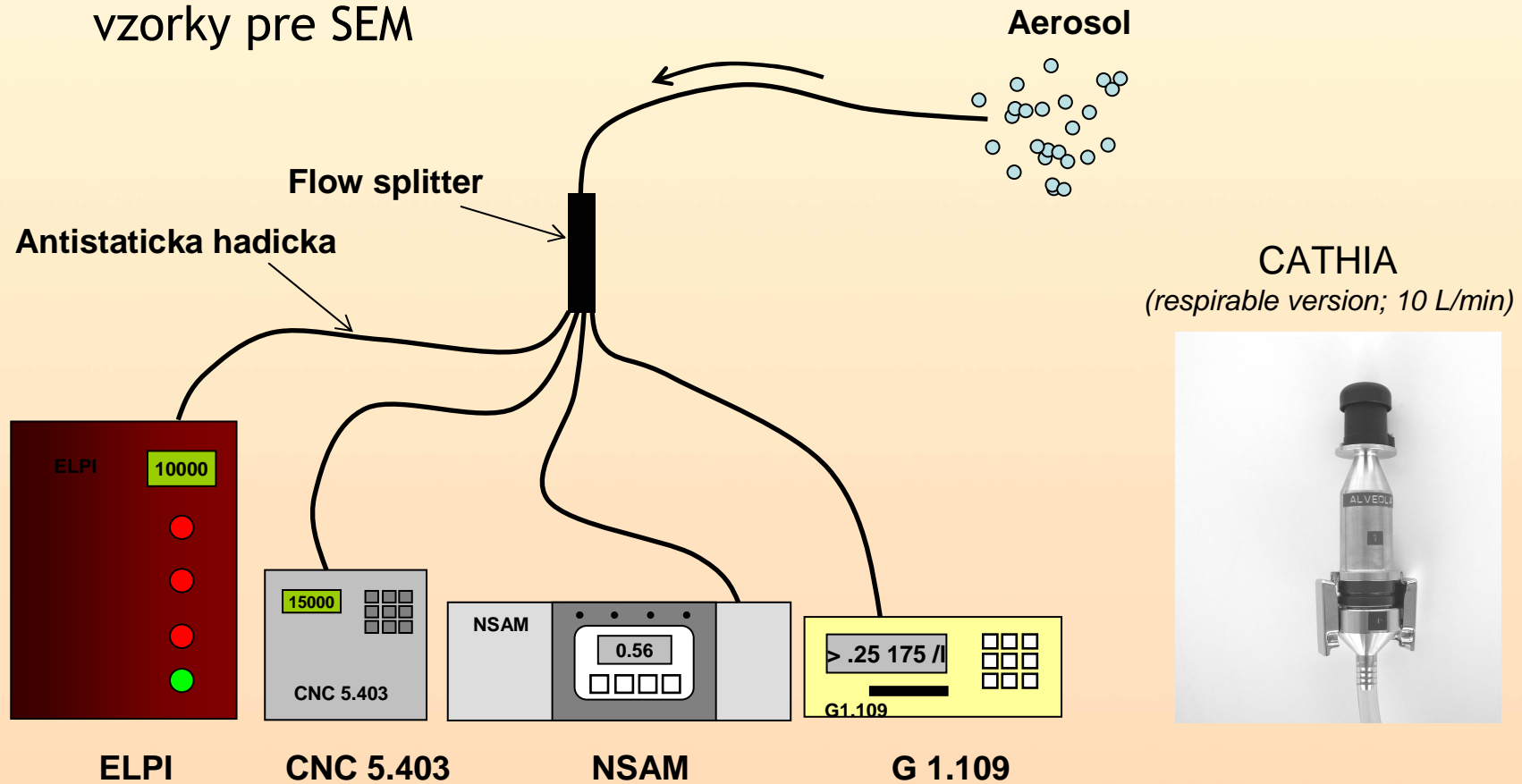
Prélèvement  
(Microscopie électronique)

Prélèvement  
(fraction alvéolaire)

CNC G5.403  
(nombre)

Grimm G1.108  
(granulométrie, nombre  
et masse)

- Strategia merania zalozena na “real-time” merani koncentracie, distribucie velkosti castic a na tradicionalnom hmotnostnom odbere polietaveho prachu (respirabilna frakcia EM 481, ISO 7708) a odbere vzorky pre SEM



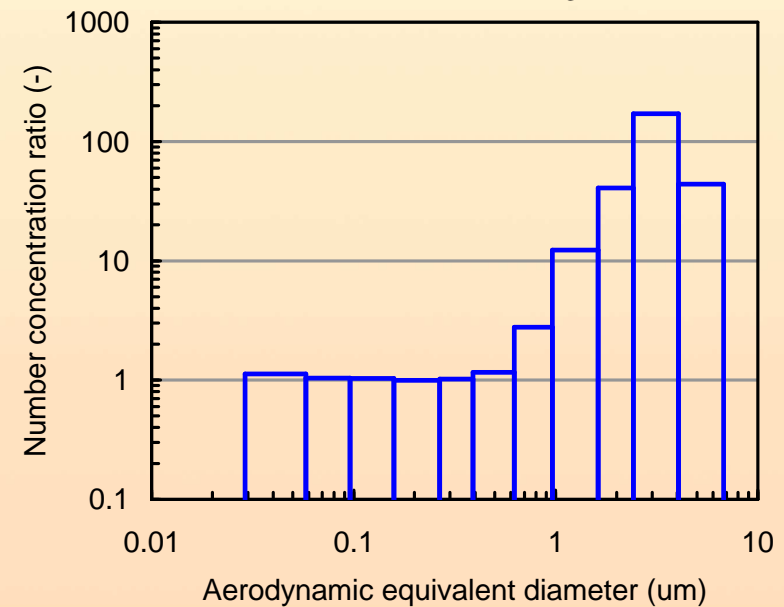
- Tri pracovne operacie boli podrobene meraniu :
  - Manualne naplnanie mlecich nadob mikrometrickým praskom
  - Unik prachoveho materialu pocas mletia
  - Presypanie nanopraskov (zamerne, alebo nehodove)

Manualne naplnanie

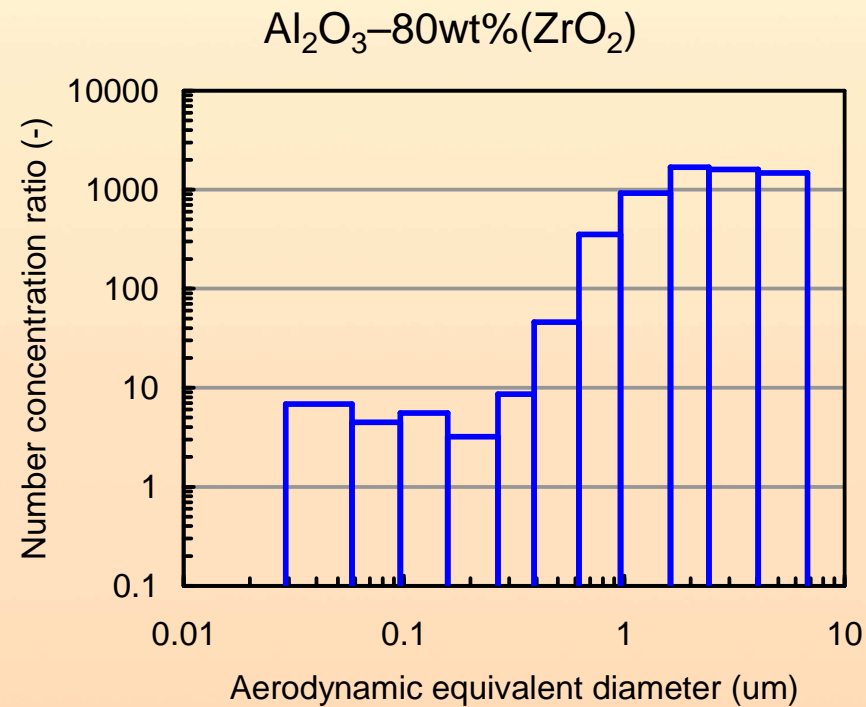


Mleci proces : nebol zaznamenany ziaden unik

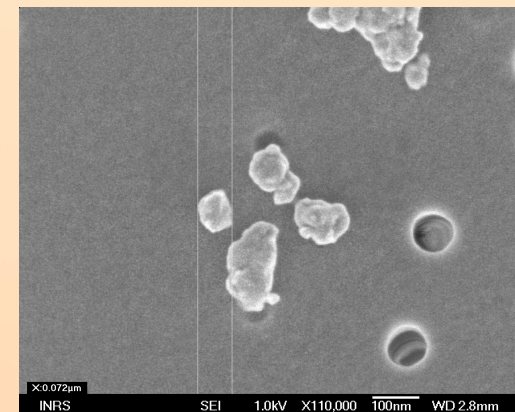
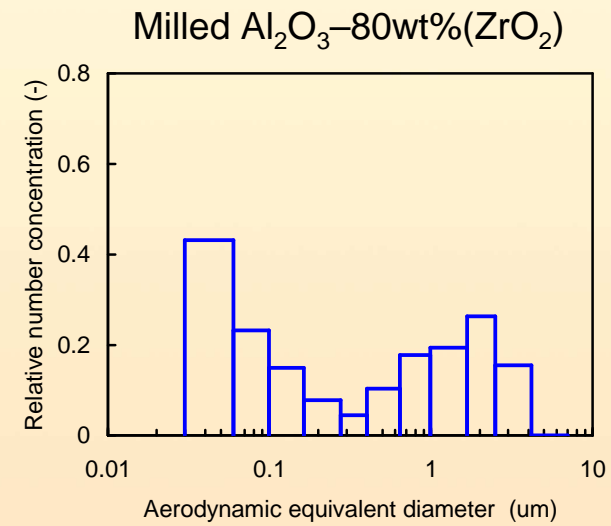
Prasok  $\text{Al}_2\text{O}_3$



- Presypanie nanoprasku :
  - Namerane koncentracie aerosolu :  $10^6 \text{ \#/cm}^3$ ,  $10^3 \text{ \mu m}^2/\text{m}^3$  and  $10^{1-2} \text{ mg/m}^3$ ).
  - Zastupene je cele granulometricke spektrum (nano aj mikro) - aglomeraty



- Doplňkové laboratorne meranie:  
Nanodustiness - schopnosť praskov tvoriť aerosol

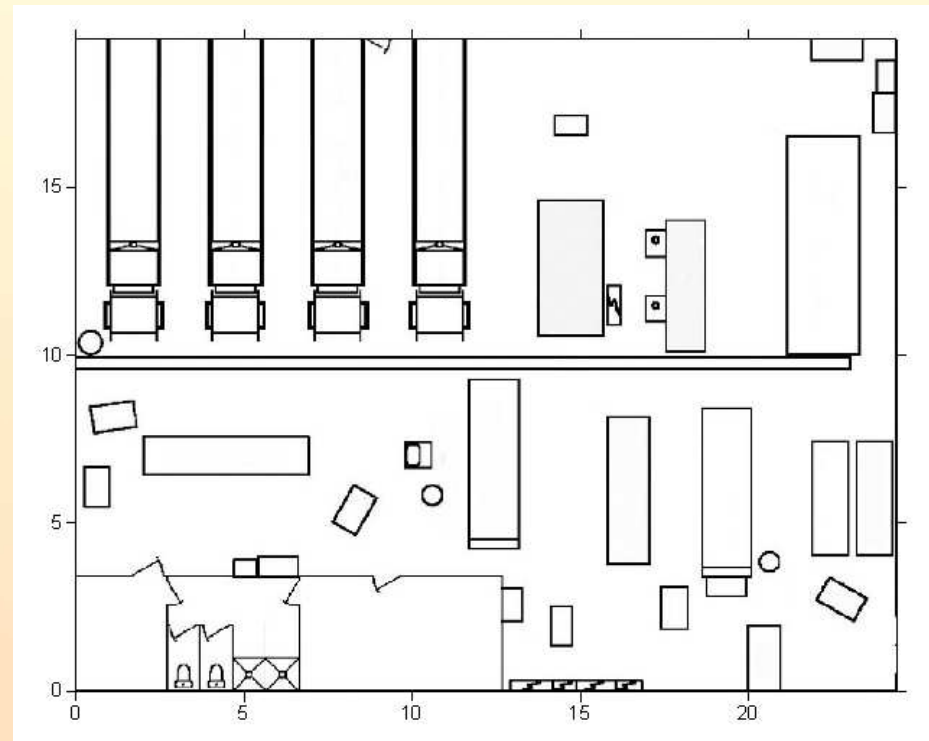




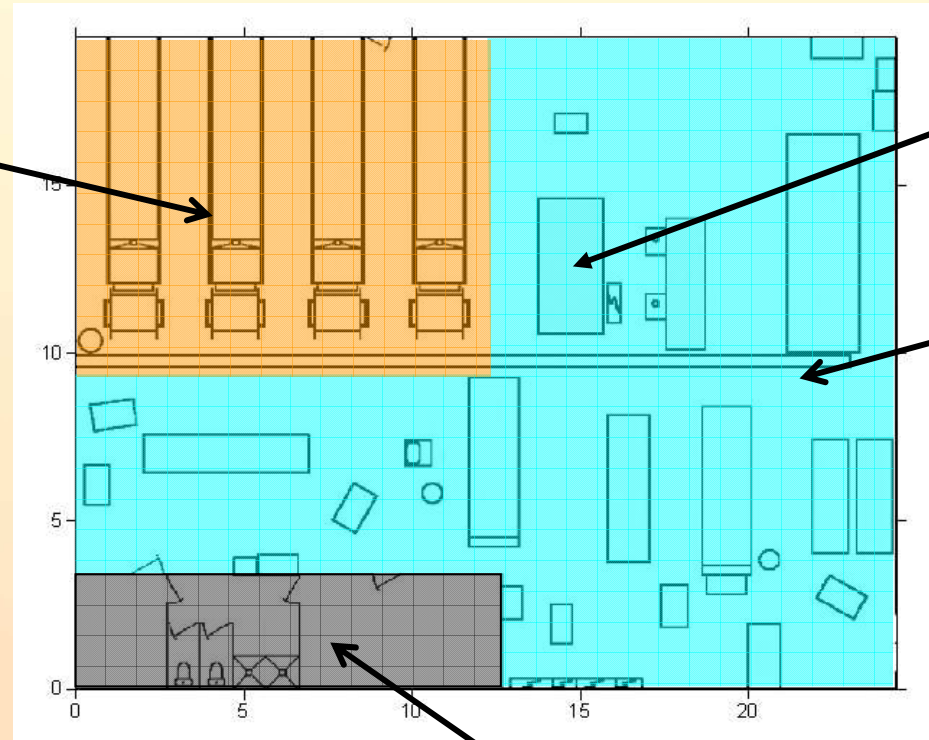
## Mapovanie koncentracie nanocastic na pracovisti

- Priemyselna výroba sklenych vlakien s porchovou vrstvou nanostrukturneho oxidu titanicitoho

- Uzavreta výrobná hala s plochou 475 m<sup>2</sup>



Vyroba sklenych vlakien



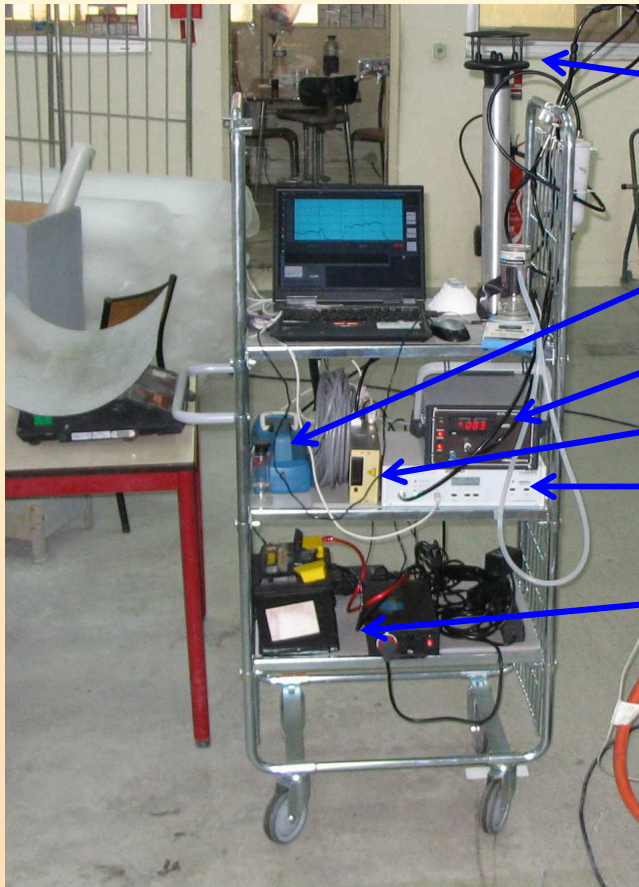
Nanasanie TiO<sub>2</sub>

Uprava a balenie produktov

Riadiace a odpoinkove miestnosti



- Mobilny meraci vozik so vzorkovacou a meracou technikou



Windsonic (Gill inst.) → Rychlost a smer vetra

CNC (P-Trak, TSI Inc.) → Pocetna koncentracia

LQ1-DC (Matter Eng.) → Povrchova koncentracia

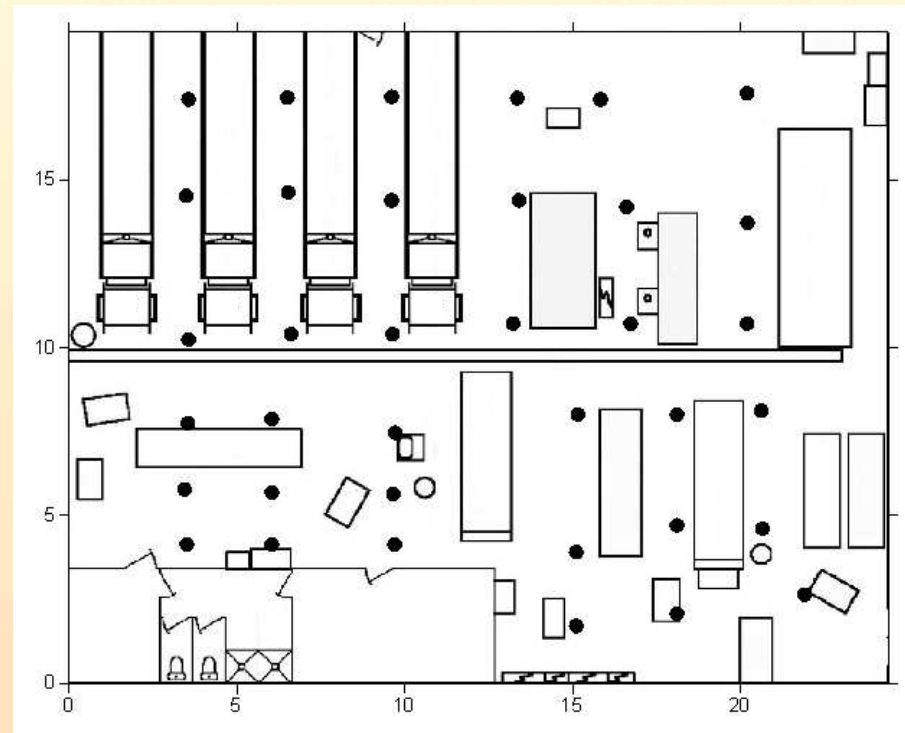
OPC (Grimm 1109) → koncentracia a granulo.

DiSC (Matter eng.) → Pocetna konc., velkost c.

PB bateria, transformator

+ Klasicky gravimetricky odber prachu

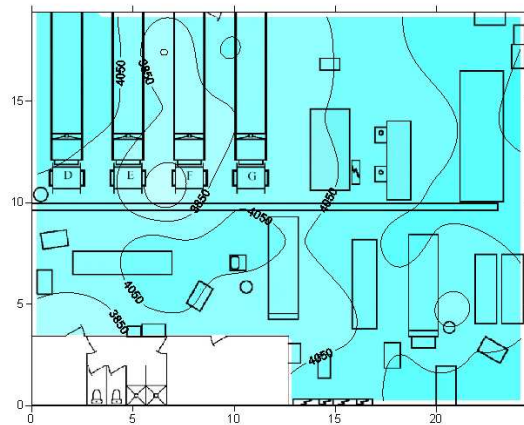
- Meracia mriezka : 36 odberovych stanovist



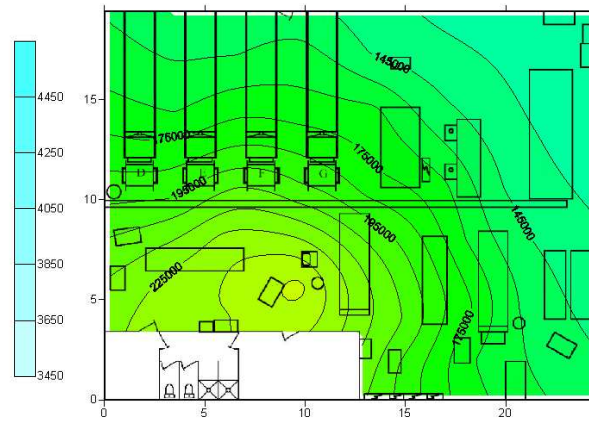
- Jedna kartograficke meranie ~ 1h45 (2'+1' per 36 locations)
- Kartograficky program pouzivajuci geostatisticku mriezkovu metodu (Surfer, Golden Software)

- Mapa početnej koncentracie castic meranej pomocou CNC

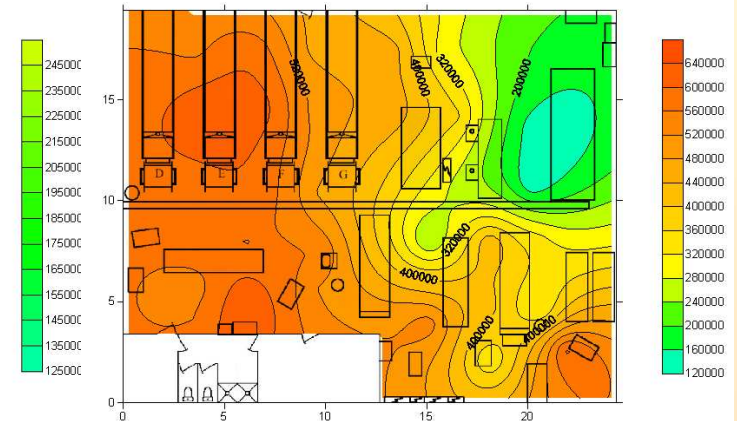
Ziadna cinnost



1 Extruder



3 Extrudery

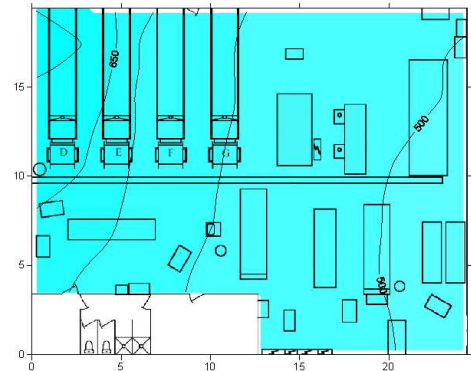


- Mimo prevadzky  $N_{\max} \sim 5 \cdot 10^3 \text{ \#/cm}^3$
- V prevadzke  $N_{\max} \sim 3 \cdot 10^5 \text{ to } 10^6 \text{ \#/cm}^3$

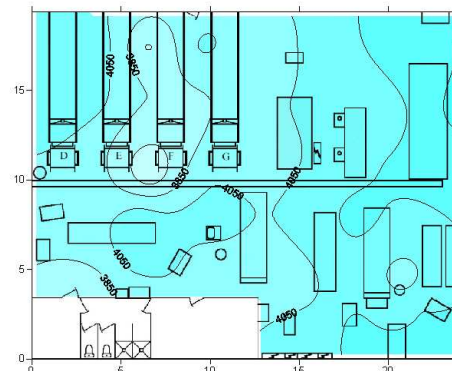
■ Mapy koncentracii nameranych OPC, CNC ( $\#/cm^3$ ) a LQ1-DC ( $\mu m^2/cm^3$ )

Mimo prevadzky

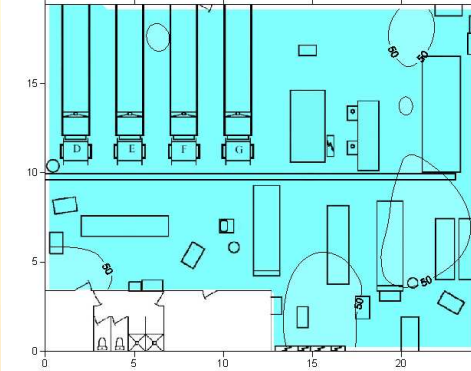
G-1109 ( $\#/cm^3$ )



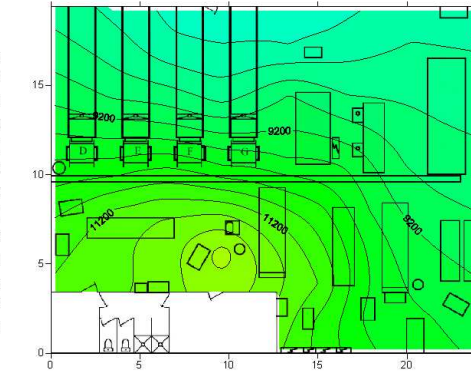
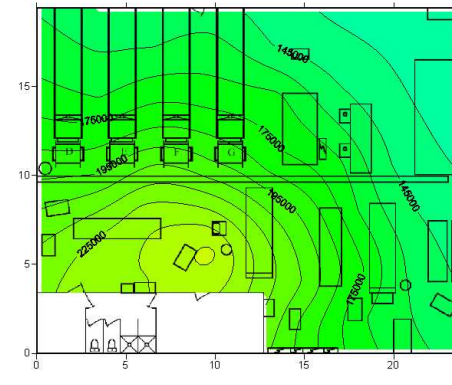
CNC ( $\#/cm^3$ )



LQ1-DC ( $\mu m^2/cm^3$ )



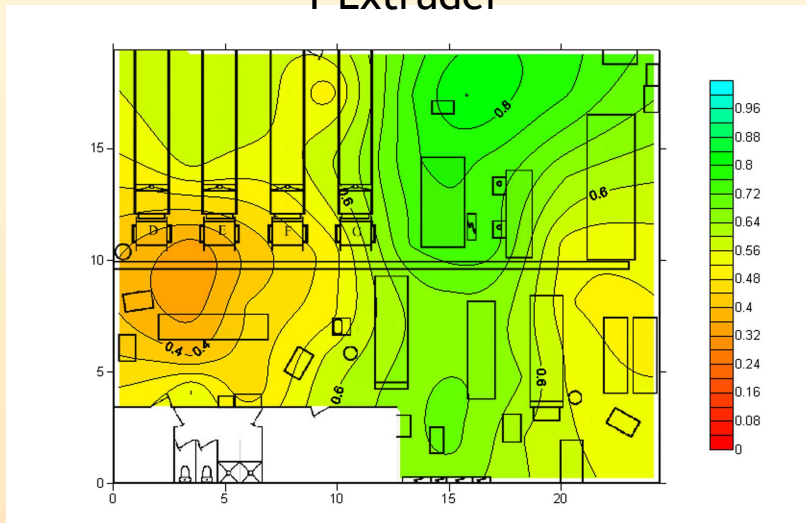
1 Extruder



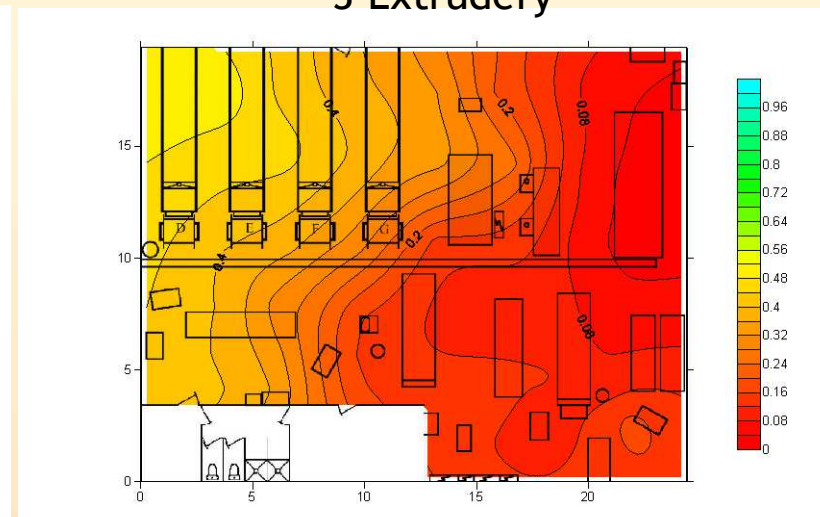
- Castice s veľkosťou < 250 nm boli rozptýlené po cele ploche výroby.
- Početná a povrchová koncentrácia sú úzko späté.

- Učinnost zmeny ventilácie Indikátor zlepšenia :  $I_N = 1 - N_2/N_1$  (-)

1 Extruder



3 Extrudery



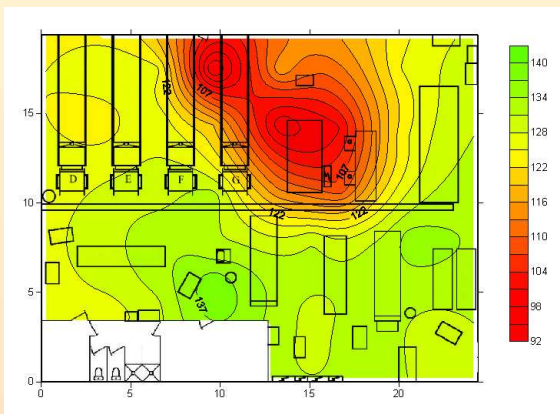
- 1 Extruder v prevadzke : Pocetna koncentracia vydelena faktorom  $\geq 2.5$  na  $\sim 2/3$  plochy
- 3, Extrudery v prevadzke : Temer žiadny účinok na koncentraciu castic v prevadzke



- Odhad velkosti castic z pocetnej a povrchovej koncentracie versus meranie DiSC

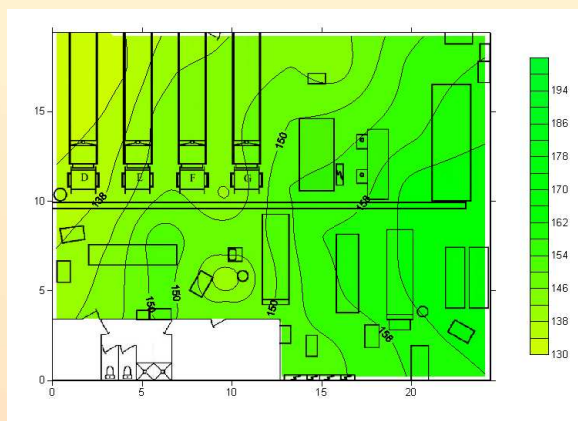
$$dp = \sqrt{\frac{S}{\pi N}} \quad (\text{nm})$$

1 Extruder



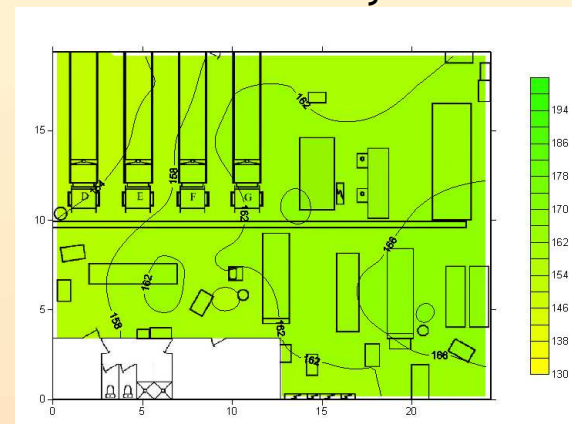
$$dp = \sqrt{\frac{S}{\pi N}} \quad (\text{nm})$$

3 Extrudery



DiSC (dif. bat.)

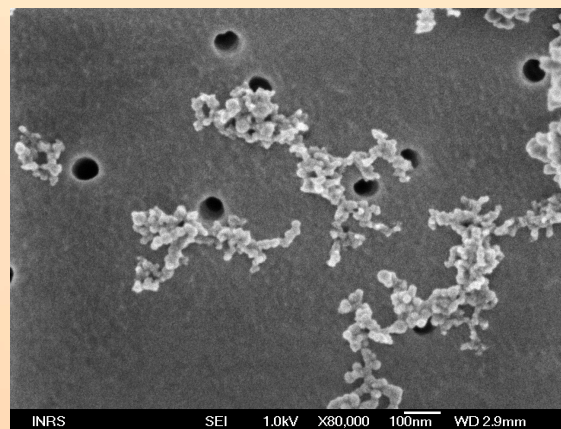
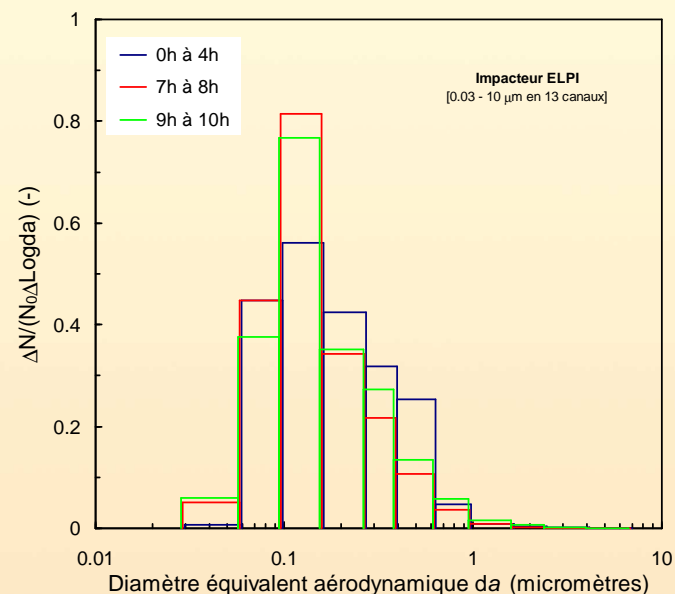
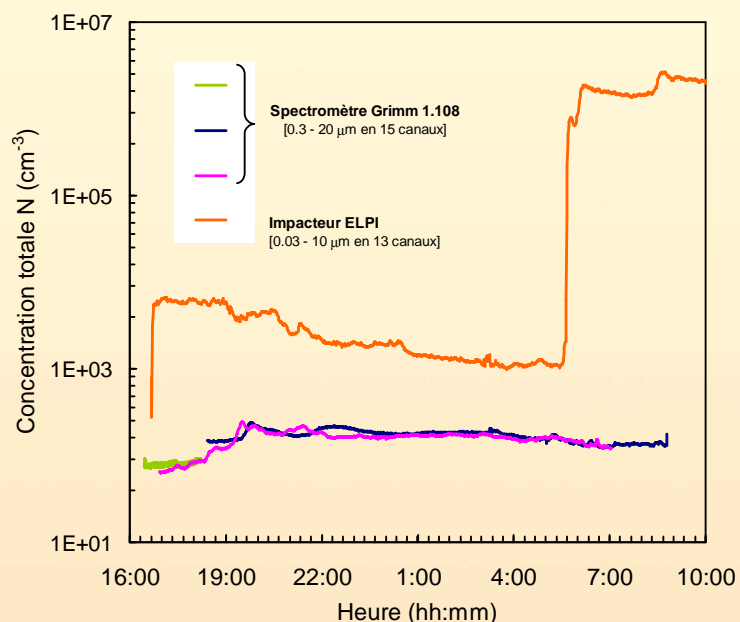
3 Extrudery



- 1 Extruder, velkost castic od ~90 do ~150 nm.
- 3 Extruder, velkost castic od ~130 do ~200 nm.
- Vyrazna zhoda, medzi odhadom velkosti castic z pocetnej a povrchovej koncentracie a z merania pomocou difuznej batérie DiSC

# Doplňkové merania a analýzy

## o Meranie na fixnom mieste v prevádzke



- Nanostrukturne castice (agre. aglo. ?)
- Diameter médian (N)  $\approx$  120-140 nm (GSO  $\approx$  2)
- Primarne castice cca 10 nm
- Koncentracia o  $10^3$  vyssia ako pozadie
- Chemicka analyza  $\text{SiO}_2$
- Roentgen strukturna analyza, amorfne
- Povodne hladany  $\text{TiO}_2$  sa nenasiel !



## Vyhodnotenie intervencie

- Vysoke koncentracie castic
  - radove  $10^6 \cdot \text{cm}^{-3}$  vzduchu
- Znecistenie ovzdušia hlavne nanocasticami
- Zlepsenie ventilacie malo ucinok len pri prevadzke jedineho extrudora
- Vaccina amorf.  $\text{SiO}_2$  a nie  $\text{TiO}_2$

## Zaver

- Charakterizacia nanoaerosolu na pracovisti je zlozity a nakladny proces
- Vyzaduje mnozstvo sudobej techniky a vysoko kvalifikovany personal
- Spracovanie vysledkov je narocne a zdlhave
- Vysledky su casto velmi zaujimave a poucne, avsak
  - Tazko sa vyhodnocuju
  - Nedavaju hodnoty expozicie pracovníkov
  - Umoznuju prijat opatrenia na zlepšenie



## Podkovani

Olivier Witschger

Richard Wrobel

Xavier Simon

Sébastien Bau

