

# Impaktor kaskadowy jako metoda poboru nanoobjektów do analizy mikroskopowej<sup>1</sup>

## A cascade impactor as a method of collecting nano-objects for microscopic analysis<sup>1</sup>

dr inż. PAWEŁ KOZIKOWSKI

<https://orcid.org/0000-0002-0854-4024>

e-mail: pakoz@ciop.pl

mgr inż. PIOTR SOBIECH

<https://orcid.org/0000-0002-6929-1374>

dr PRZEMYSŁAW OBERBEK

<https://orcid.org/0000-0002-5225-3523>

dr inż. SZYMON JAKUBIAK

<https://orcid.org/0000-0002-8965-9527>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

---

---

### Streszczenie

Pył zawieszony może być szkodliwy dla zdrowia ludzkiego, a ryzyko wystąpienia szkodliwych skutków zwiększa się z czasem narażenia. Obecnie grupami zawodowymi potencjalnie narażonymi na działanie nanomateriałów są ci, którzy je wytwarzają i dostarczają. Dlatego konieczne jest stosowanie urządzeń do zbierania i analizy cząstek stałych z wyłączeniem frakcji mikrometrycznej. W pracach badawczych pobierano cząstki zawarte w spalinach z silnika wysokoprężnego przy użyciu impaktora kaskadowego i analizowano z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Obserwacje ujawniły duże rozbieżności między średnicami odcięcia  $d_{50}$  a średnicami ekwiwalentnymi obliczonymi na podstawie obrazów SEM, a także różnorodną morfologię zdeponowanych cząstek stałych pochodzących z silnika Diesla. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

**Słowa kluczowe:** nanocząstki, cząstki stałe spalin Diesla, pobieranie aerozolu, mikroskopia elektronowa, analiza rozkładu wielkości, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

---

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2021-2022 w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rozwoju, Pracy i Technologii. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

This paper has been based on the results of a research task carried out within the scope of the fifth stage of the National Programme “Improvement of safety and working conditions” partly supported in 2021-2022 – within the scope of state services – by the Ministry of Economic Development, Labour and Technology.

The Central Institute for Labour Protection – National Research Institute is the Programme’s main co-ordinator.

## Abstract

Particulate matter can be harmful to human health and the risk of harmful effects increases with the duration of exposure. Currently, the occupational groups that are potentially exposed to nanomaterials are those who manufacture and supply them. Therefore, it is necessary to use devices for the collection and analysis of solid particles with the exclusion of the ambient fraction. In this study, Diesel soot generated using Diesel engine has been collected with cascade impactor and analyzed by means of scanning electron microscopy. Observations revealed large discrepancies between the cut off diameter  $d_{50}$  and equivalent diameter calculated from SEM images and a number of types of Diesel particulate matter. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

**Keywords:** nanoparticles, Diesel particulate matter, sampling, scanning electron microscopy, size distribution analysis, health sciences, environmental engineering.

## WPROWADZENIE / INTRODUCTION

Badania i rozwój produktów w dziedzinie nanotechnologii stale są rozwijane, szczególnie dzięki nowym, korzystnym właściwościom nanomateriałów. Nanotechnologia jest obecnie stosowana między innymi podczas produkcji powłok (Bauer i in. 2006; Malaki i in. 2016; Nikolic i in. 2015), tekstyliów (Joshi i in. 2019; Sawhney i in. 2008) materiałów budowlanych (Jones i in. 2019), polimerów (Wang i in. 2016), kosmetyków (Lu i in. 2015) i innych. Stałemu rozwojowi technologii towarzyszą coraz większe urządzenia do produkcji, przeladunku i przetwarzania materiałów nanostrukturalnych oraz coraz to większy tonaż nanomateriałów.

Głównym zagrożeniem wynikającym z przetwarzania nanomateriałów jest to, że ich niewielkie fizyczne rozmiary i tendencja do uwalniania się mogą prowadzić do negatywnych skutków zdrowotnych lub środowiskowych (Nel i in. 2006; Oberdörster i in. 2005). Zdolność nanoobjektów, ich aglomeratów i agregatów (NOAA) do osadzania się w pęcherzykach płucnych sugeruje, że ich toksyczność może się znacznie różnić w zależności od wielkości cząstek, kształtu i składu chemicznego (Kreyling i in. 2006; VanWinkle i in. 2009). Chociaż prawdopodobieństwo narażenia na NOAA przez wdychanie jest wyższe w przypadku pracowników produkujących (Safety of nanomaterials... 2015) lub obchodzących się z tymi produktami na skalę przemysłową, to użytkownicy końcowi są również potencjalnie narażeni i nie można wykluczyć uwolnienia NOAA z nanomateriałów do powietrza w trakcie eksploatacji. Za najbardziej prawdopodobną

Research and development work on new nanotechnology products is being performed continuously, particularly owing to new, beneficial properties of nanomaterials. Nanotechnology is currently applied in production of coatings (Bauer et al. 2006; Malaki et al. 2016; Nikolic et al. 2015), textiles (Joshi et al. 2019; Sawhney et al. 2008), construction materials (Jones et al. 2019), polymers (Wang et al. 2016), cosmetics (Lu et al. 2015) and other products. As the technology develops, the size of production, handling and processing equipment for nanostructural materials and the amount of nanomaterial increases.

The main hazard associated with nanomaterial processing is posed by the fact that their small physical dimensions and tendency to release can lead to adverse health or environmental consequences (Nel et al. 2006; Oberdörster et al. 2005). The ability of nanoobjects, their agglomerates and aggregates (NOAA) to deposit in pulmonary alveoli suggests that their toxicity can vary depending on the particle size, shape and chemical composition (Kreyling et al. 2006; VanWinkle et al. 2009). Although the probability of inhalation exposure to NOAA is higher for workers employed at production (Safety of nanomaterials... 2015) or handling these products on an industrial scale, end users are also potentially exposed and one cannot rule out the possibility of NOAA release from nanomaterials during such product use. Inhalation is regarded as the most probable way of capture as small particles can penetrate deep into the lungs and deposit in the

drogę wychwyty uważa się wdychanie, ponieważ małe cząstki są w stanie przeniknąć głęboko do płuc i osadzić się w obszarze wymiany gazowej. W związku z tym narażenie inhalacyjne na działanie nanoobjektów w powietrzu należy ocenić pod kątem ochrony pracownika. Ponieważ zagrożenia powodowane przez NOAA i ich wpływ na środowisko nie są znane, zapobiegawcze środki bezpieczeństwa w przemyśle nanomateriałów powinny obejmować ciągle monitorowanie indywidualnego narażenia na NOAA w powietrzu.

Ocena narażenia inhalacyjnego na nanomateriały w powietrzu wymaga scharakteryzowania aerozoli w miejscu pracy. Aerozole można scharakteryzować przy użyciu różnych wskaźników, na przykład liczby cząstek, powierzchni właściwej, stężeń masowego lub liczbowego (Safety of nanomaterials... 2015). Stężenia te można przedstawiać albo jako rozkłady wielkości cząstek, albo jako całkowite stężenia zintegrowane z wielkością (Kuhlbusch i in. 2011). W zależności od rodzaju zastosowanego urządzenia pomiarowego lub próbkującego dane te są dostarczane jako dane rozdzielone czasowo lub zintegrowane czasowo w czasie próbkowania.

Nie ma obecnie zdefiniowanej i ujednoliconej metody oceny narażenia na nanoobjekty (Ham i in. 2015; Park i in. 2010). Z wyjątkiem włókien, które są zliczane według liczby, stężenie masowe pozostaje najbardziej rozpowszechnioną miarą (Lee i in. 2010). Narażenie na wytworzone nanomateriały (MNM, *manufactured nanomaterials*) nie było do tej pory możliwe do oszacowania z powodu braku odpowiednich osobistych próbników i liczników. Próbniki są to urządzenia, które pozwalają zbierać materiał i przetranszować do dalszej analizy, z kolei liczniki służą do pomiarów w czasie rzeczywistym. Pomimo iż istnieją osobiste próbki i liczniki, liczba badań dotyczących ich porównywalności i dokładności jest nadal dość niewielka (Todea i in. 2017). Uważa się, że narażenie na czynniki występujące w powietrzu można najlepiej ocenić na podstawie pomiaru ich stężeń w strefie oddychania (PBZ, *personal breathing zone*) danej osoby. PBZ definiuje się jako 30 cm półkuli wokół ust i nosa (Asbach i in. 2017). Pomiary w PBZ wymagają instrumentów, które są małe, lekkie i najlepiej, aby działały na baterie przez 8 h. Rozmiar i masa instrumentu indywidualnego powinny być wystarczająco małe, aby można je było zamontować bezpośrednio w PBZ badanej osoby. Alternatywnie,

gas exchange area. Therefore, inhalation exposure to nanoobjects in the air must be evaluated with respect to worker protection. Since the hazards caused by NOAA and their environmental impact are not known, precautionary measures in the nanomaterial industry should involve continuous monitoring of exposure to NOAA in the air.

Evaluation of inhalation exposure to nanomaterials in the air requires characterisation of aerosols in the workplace. Aerosols can be characterised by means of many indices, e.g. those regarding the number of particles, specific area, or concentration with respect to mass or number (Safety of nanomaterials... 2015). These concentrations can be represented either as particle size distributions or as total concentrations integrated with the size (Kuhlbusch et al. 2011). Depending on the type of measuring or sampling equipment, these data are supplied as data separated by time or integrated by time during the sampling process.

There is currently no defined or unified method for measurement of exposure to nanoobjects (Ham et al. 2015; Park et al. 2010). Except for fibres, which are counted by number, mass concentration remains the most common measure (Lee et al. 2010). Estimation of exposure to manufactured nanomaterials (MNM) has not been possible so far because of the lack of suitable personal probes or counters. Probes are devices that make it possible to collect material and transfer it for further analysis; counters, in turn, are used for real-time measurements. Despite the existence of personal probes and counters, the number of studies concerning their comparability and accuracy is rather small (Todea et al. 2017). It is thought that exposure to agents present in the air can be best assessed by measuring their concentrations in the personal breathing zone (PBZ) of a person. PBZ is defined as a hemisphere of 30 cm around one's mouth and nose (Asbach et al. 2017). Measurements within the PBZ require instruments that are small, light and, preferably, ones that could operate on batteries for 8 h. The size and weight of a personal instrument should be sufficiently small to be mountable directly within a person's PBZ. Alternatively, larger instruments can be mounted on a belt and collect samples in the PBZ through elastic tubes.

There are no threshold limit values for MNM's in the workplace, which is a criterion of occupational

większe instrumenty można zamontować na pasku i próbki z PBZ pobierać przez elastyczne rurki.

W Polsce nie ma ustalonych dla MNM wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy (NDS) stanowiących kryterium oceny narażenia zawodowego. W tym miejscu należy nadmienić, iż dla nanomateriałów dużo ważniejszą wartością jest stężenie liczbowe aniżeli stężenie masowe, gdyż ich masa jest zwykle nieznaczna w porównaniu z masą cząstek mikrometrycznych. W związku z tym w celu dokonania odpowiedniej i kompleksowej oceny narażenia na MNM na stanowiskach pracy konieczne może być wzięcie pod uwagę innych wskaźników niż masa. Nie jest jednak jeszcze jasne, które kluczowe parametry cząstek stałych (masa, powierzchnia, stężenie liczbowe lub rozkłady wielkości) mogą być najistotniejszą jednostką miary w odniesieniu do efektów zdrowotnych związanych z MNM.

Celem prac badawczych było wykorzystanie impaktora kaskadowego jako metody poboru frakcji nanometrycznej do analizy mikroskopowej z wyłączeniem frakcji mikrometrycznej. Obserwacja zdeponowanych nanocząstek z zastosowaniem mikroskopu elektronowego jest techniką komplementarną do metod grawimetrycznych i liczników w czasie rzeczywistym, gdyż umożliwia identyfikację nanoobiektów wraz z dokładnym opisem stereologicznym oraz analizą składu chemicznego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagrożenia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

exposure. Notably, the concentration expressed as the number of particles is much more important than one expressed by weight for nanomaterials, as their weight is usually small compared with the weight of micrometer-sized particles. Therefore, other indices than weight may have to be taken into account for assessment of exposure to MNM in the workplace. However, it is still not clear which key parameters of solid particles (weight, area size, concentration by number or size distribution) can serve as the most significant unit of measurement with respect to health effects associated with MNM.

The aim of the research work was to use a cascade impactor as a method for collecting the nanometre sized fraction – excluding the micrometre-sized one – for microscopic analysis. Observation of the deposited nanoparticles under an electron microscope is a complementary technique to the gravimetric methods and real-time counters as it enables nanoobjects identification together with a precise stereological description and chemical composition analysis.

This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA / EXPERIMENTAL PART

### Materiały i metoda

Do wytworzenia cząstek stałych o szerokim rozkładzie wielkości wykorzystano generator prądu typu Diesel o mocy znamionowej 6 kW. Generator ma jednocylindrowy silnik o pojemności 505 cm<sup>3</sup> (Lombardini 15LD500). Badania przeprowadzono w kontrolowanej przestrzeni (metalowy garaż z bocznymi i przednimi drzwiami oraz oknami). Podczas eksperymentu boczne drzwi i jedno okno były zamknięte, aby spowolnić wymianę powietrza. Testy przeprowadzono latem 2020 roku. Generator był włączany co 1 h na 5 min.

### Materials and method

A diesel generator with the nominal power of 6 kW was used to produce particles of a broad size range. The generator is equipped with a one-cylinder engine with the capacity of 505 cm<sup>3</sup> (Lombardini 15LD500). The experiment was conducted in a controlled space (a metal garage with a side and front door and windows). The side door and one window were closed during the experiment to slow down the air exchange. The tests were conducted in the summer of 2020. The generator was switched on every hour for 5 minutes.

Zbieranie cząstek oleju napędowego przeprowadzono za pomocą dostępnego na rynku impaktora SIOUTAS Personal Cascade Impactor. Impaktor kaskadowy składa się z 4 kaskad separacyjnych i zbiera unoszące się w powietrzu cząstki w następujących zakresach wielkości:  $>2,5 \mu\text{m}$  (kaskada A);  $1,0 \div 2,5 \mu\text{m}$  (B);  $0,50 \div 1,00 \mu\text{m}$  (C);  $0,25 \div 0,50 \mu\text{m}$  (D). Cząstki zostały zebrane na folii aluminiowej montowanej na półkach impaktora. Do wymuszenia przepływu powietrza przez impaktor wykorzystano indywidualną pompkę powietrza SG 10-2 pracującą przy przepływie 9 l/min. Przepływ powietrza kalibrowano przy użyciu przepływomierza masowego TSI 4043. Pył pobierany był przez 30 min.

Pobrany pył poddano obserwacjom przy użyciu mikroskopu elektronowego. Obrazy mikroskopowe zostały wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z zimną emisją polową (FE-SEM) model Hitachi SU8010. Obserwacje prowadzono przy napięciu przyspieszającym 10 kV oraz przy powiększeniach  $100 \div 10\,000$ . Próbkę depozytu nie wymagały napyłania warstwą przewodzącą ze względu na obecność przewodzącego podłoża aluminiowego. Rozkład wymiarowy cząstek został przedstawiony w funkcji średnicy równoważnej  $d_2$  zdefiniowanej jako średnica koła o powierzchni równej powierzchni badanej cząstki.

W celu weryfikacji zebranych nanocząstek wykonano punktową analizę elementarną przeprowadzoną na wewnętrznej stronie zwęglin przy użyciu spektrometru z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego NORAN system 7 i detektorem SSD (Thermo Scientific). Wyniki zostały przedstawione w postaci widma EDS.

## Wyniki i dyskusja

Rycina 1 przedstawia obrazy zdeponowanych cząstek Diesla na kaskadach A, B, C oraz D. Cząstki są odseparowane od siebie, co pozwala na wyznaczenie ich rozkładów wielkości (ryc. 2). Można zauważyć, iż wraz z kolejną kaskadą średnia średnica równoważna maleje od 3 229 do 981 nm. Pokazuje to, iż znaczna część frakcji mikrometrycznej zostaje wychwycona na wcześniejszych kaskadach.

Należy również zwrócić uwagę, że na obrazach pojawiają się pojedyncze cząstki o znacznie większych rozmiarach niż pozostałe cząstki zdeponowane na kaskadzie. Jest to często spotykany problem wynikający ze zjawiska odbijania się cząstek

Particles of diesel oil were collected with a commercial SIOUTAS Personal Cascade Impactor. A cascade impactor consists of 4 separating cascades and collects particles floating in the air in the following size ranges:  $>2.5 \mu\text{m}$  (cascade A);  $1.0 \div 2.5 \mu\text{m}$  (B);  $0.50 \div 1.00 \mu\text{m}$  (C);  $0.25 \div 0.50 \mu\text{m}$  (D). The particles were collected on aluminium foil mounted on the impactor shelves. The air flow through the impactor was forced with an individual SG 10-2 air pump operating at the flow rate of 9 l/min. The air flow was calibrated with a TSI 4043 mass flow meter. Dust was collected for 30 minutes.

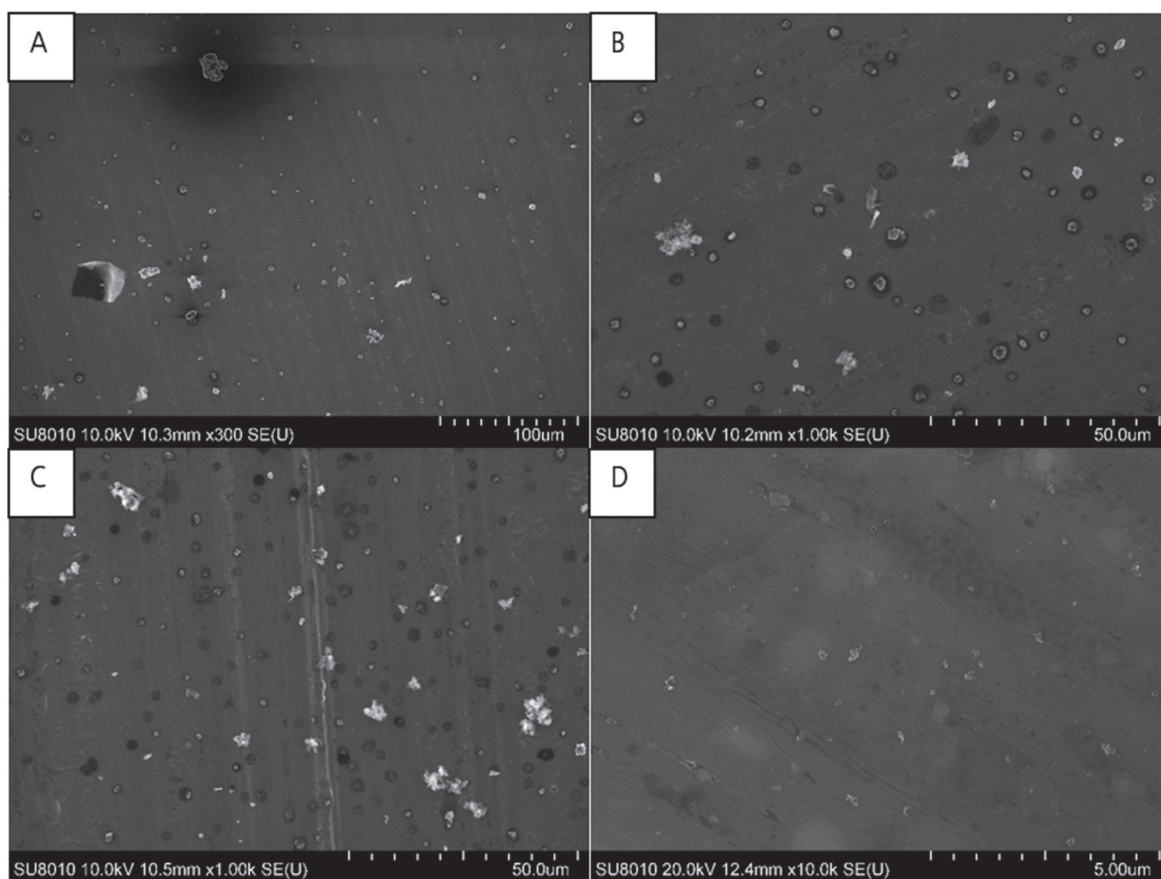
The dust was subsequently observed under an electron microscope. Microscopic images were taken with a field emission scanning electron microscope (FE-SEM), Hitachi SU8010 model. The observations were conducted at the accelerating voltage of 10 kV and at magnifications of  $100 \div 10,000$ . The deposit samples did not need to have a conducting layer dusted on them because of the presence of a conducting aluminium base. The particle size distribution was shown as a function of the equivalent diameter  $d_2$  defined as the diameter of a circle whose area is equal to that of the particle under examination.

The collected nanoparticles were verified with spot elemental analysis performed on the inner side of the charred residue with a spectrometer with dispersion of X-ray radiation energy, NORAN system 7, and an SSD detector (Thermo Scientific). The results are shown as an ESD spectrum.

## Results and discussion

Fig. 1 shows images of Diesel particles deposited on cascades A, B, C and D. The particles are separated from one another, which allows for determining their size distributions (Fig. 2). The mean equivalent diameter is seen to decrease with each consecutive cascade from 3,229 to 981 nm, which shows that a considerable portion of the micrometre-sized fraction is captured on earlier cascades.

It is noteworthy that there are single particles in the images, much larger than the other ones deposited on the cascade. It is an often encountered issue which is a consequence of particles from earlier plates bouncing back, returning to the air stream and being deposited on lower plates (Doub et al. 2020). This phenomenon results in an error of the gravimetric measurement and



**Ryc. 1.** Obrazy depozytu cząstek Diesla na płytkach impaktora kaskadowego po 30 min poboru; kaskada A-D  
**Fig. 1.** Images of Diesel particle deposits on the cascade impactor plates after 30 minutes of collection; cascade A-D

z wcześniejszych płytek, które następnie ponownie wchodzi do strumienia powietrza i osiadają na niższych płytkach (Doub i in. 2020). Zjawisko to wpływa na błąd wynikający z pomiaru grawimetrycznego i tym samym pogarsza rozdzielczość tej metody. Analiza SEM jest w stanie zniwelować ten błąd poprzez odrzucenie tego typu cząstek z obszarów zainteresowania. Na podstawie analizy SEM stwierdzono, iż relatywnie większe cząstki osiadają na płytce bezpośrednio pod dyszą; wynika to z ich większej bezwładności. Relatywnie mniejsze cząstki (w tym nanocząstki i ich aglomeraty) mają większą bezwładność, mogą dłużej podążać linią strumienia powietrza, przez co zostają zdeponowane dalej od epicentrum. Pomimo że część cząstek mikrometrycznych jest zdeponowana na ostatniej kaskadzie, dzięki małemu udziałowi powierzchniowemu (udział powierzchniowy cząstek wyniósł poniżej 3%) oraz lokalnemu zdeponowaniu cząstek możliwa jest identyfikacja cząstek nanometrycznych w aerolu generowanym przez silnik Diesla (ryc. 1D). Pokazuje to, iż użycie impaktora kaskadowego pozwala na odcięcie frakcji

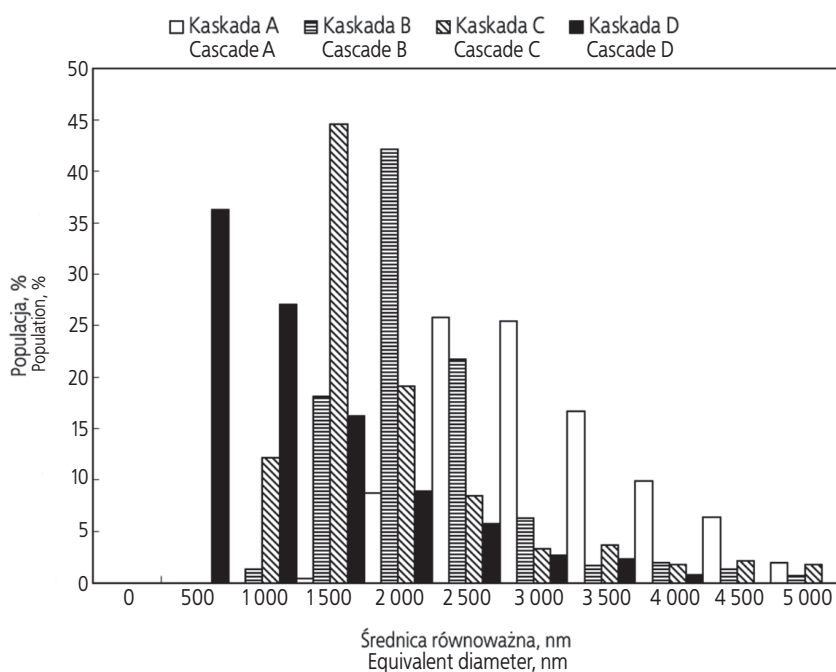
decreases the resolution of the method. The SEM analysis can eliminate this error by removing this type of particles from the area of interest. The SEM analysis showed that larger particles were deposited on the plate immediately under the nozzle, which was a consequence of their higher inertia. Smaller particles (including nanoparticles and their agglomerates) are more inert, they can travel longer in the air stream and, in consequence, they are deposited farther from the epicentre. Despite the fact that some micrometre-sized particles are deposited on the last cascade, a small area share (the particles area share was under 3%) and local particle deposition makes nanometre-sized particles identifiable in the aerosol generated by the Diesel engine (Fig. 1D). This shows that the micrometre-sized fraction can be cut off from the nanometre-sized one by means of the cascade impactor for further microscopic analysis.

The mean equivalent diameter of particles as determined by microscopic observations is larger, compared to the declared cut-off diameter (Fig. 2). As has been said, the differences

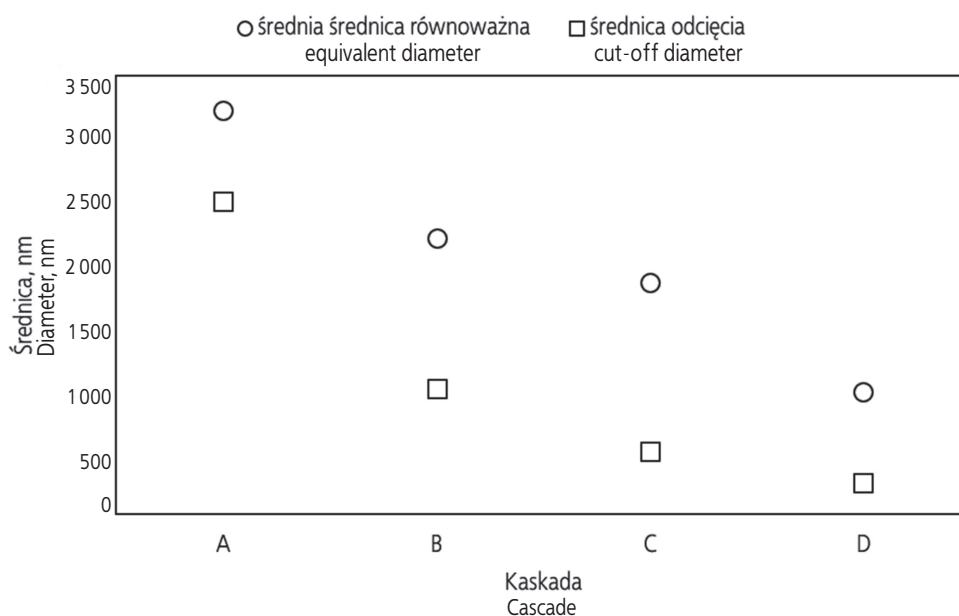
mikrometrycznej od nanometrycznej do dalszej analizy mikroskopowej.

Średnia średnica równoważna cząstek wyznaczona z obserwacji mikroskopowych jest wyższa w porównaniu do wartości zadeklarowanej średnicy odcięcia (ryc. 2). Różnice te wynikają, jak już wspomniano, ze zjawiska odbicia, ale dodatkowo z różnego rodzaju cząstek generowanych przez generator o diametralnie różnej morfologii i gęstości. Cząstki kuliste o gęstości  $\rho > 1,0 \text{ g/cm}^3$  mają większą średnicę aerodynamiczną niż ich średnica fizyczna i mniejszą, gdy  $\rho < 1,0 \text{ g/cm}^3$  (McMurry 2000). Informacja o morfologii cząstki tracona jest w trakcie analizy metodami grawimetrycznymi, które segregują cząstki wyłącznie pod względem ich średnicy aerodynamicznej. Pokazuje to pewne ograniczenie pomiarów metodą grawimetryczną, ponieważ sprawność urządzenia zależy od budowy próbnika i jego rozdzielczość jest niewystarczająca do stwierdzenia obecności nanoobjektów. Klasycznie impaktor kaskadowy opisuje cząstki w odniesieniu do średnicy aerodynamicznej zdefiniowanej jako średnica kulistej cząstki o gęstości  $1\,000 \text{ kg/m}^3$  i tej samej prędkości opadania co mierzone cząstki. Po części parametr ten jest zbliżony do średnicy równoważnej, ponieważ pozwala opisać każdą cząstkę o nieregularnych kształtach jako cząstki kuliste (sferyczne) o danej średnicy,

arise from the bouncing effect, but are also a consequence of various types of particles generated by the generator, of highly different morphology and density. Spherical particles of  $\rho > 1.0 \text{ g/cm}^3$  have a larger aerodynamic diameter than the physical one, and a smaller one when  $\rho < 1.0 \text{ g/cm}^3$  (McMurry 2000). Information on the particle morphology is lost in an analysis by the gravimetric methods, which segregate particles only according to their aerodynamic diameter. This shows certain limitations of measurements by such methods as a device efficiency depends on the probe construction and its resolution is insufficient to detect nanoobjects. Conventionally, the cascade impactor describes particles with respect to their aerodynamic diameter, defined as the diameter of a spherical particle with the density of  $1,000 \text{ kg/m}^3$  and with the same settling velocity as that of the particles under measurement. This parameter is partly similar to the equivalent diameter, as it helps to describe each particle of an irregular shape as a spherical one of a given diameter, but the information on the particle density and agglomeration is lost. Particles of very different sizes can be deposited on the same cascade and classified similarly in terms of their aerodynamic diameter if the larger particle has a correspondingly smaller density than the smaller



Ryc. 2. Rozkład wielkości cząstek zdeponowanych na kaskadach A-D  
Fig. 2. Size distribution for particles deposited on cascades A-D



**Ryc. 3.** Średnia średnica równoważna wyznaczona w obserwacjach mikroskopowych oraz średnica odcięcia  $d_{50}$   
**Fig. 3.** Equivalent diameter determined in microscopic observations and the cut-off diameter  $d_{50}$

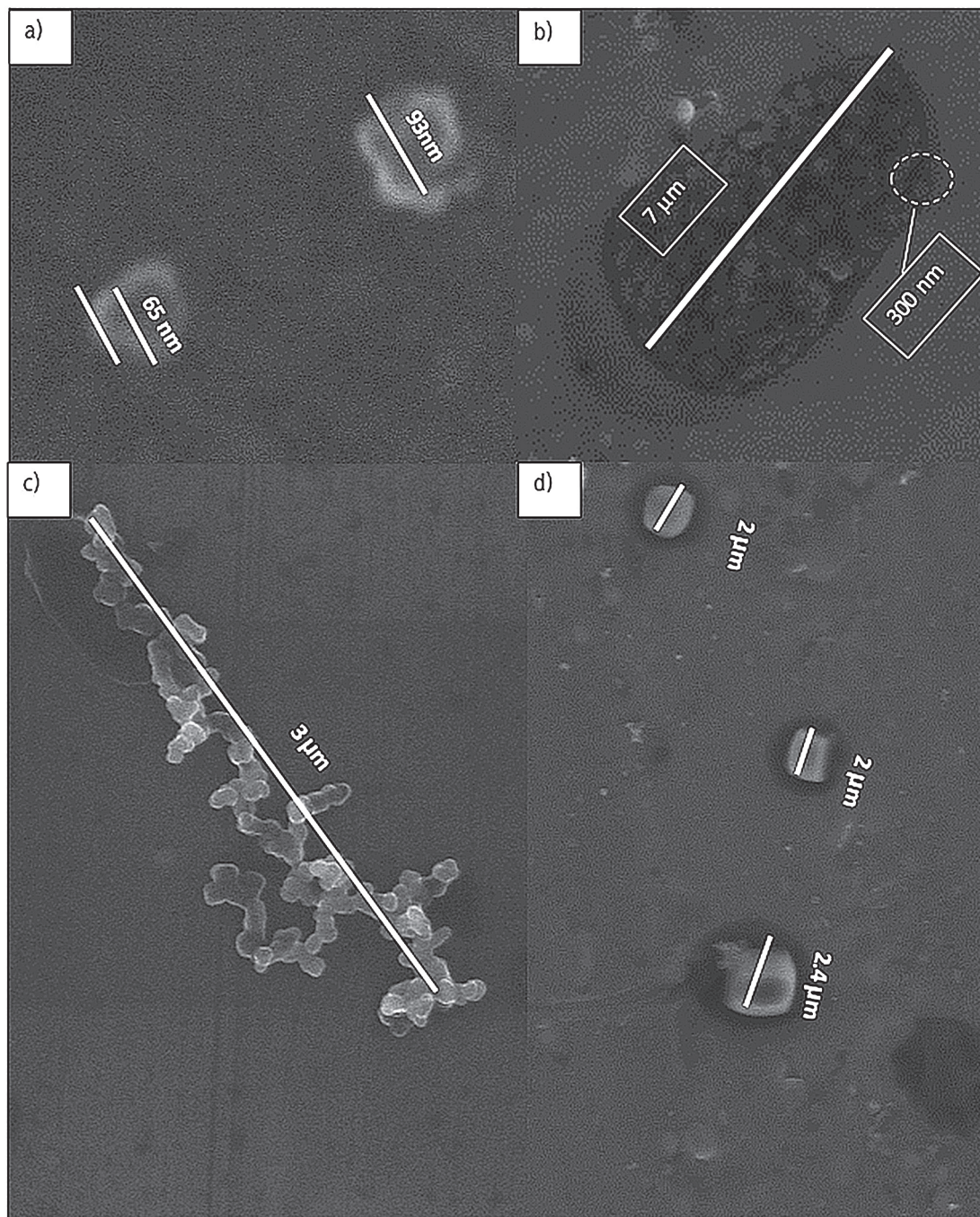
jednak dodatkowo traci się informację o gęstości i aglomeracji cząstek. Cząstki o diametralnie różnych rozmiarach mogą zostać zdeponowane na tej samej kaskadzie i tak samo sklasyfikowane pod względem średnicy aerodynamicznej, jeśli większa cząstka będzie mieć odpowiednio mniejszą gęstość niż mniejsze cząstki (lub inny stan aglomeracji). Dlatego analiza SEM jest niezbędna do identyfikacji nanoobiektów w środowisku pracy.

Spalanie oleju napędowego to proces termicznego rozkładu, w którym olej napędowy ulega degradacji, tworząc inne substancje. Zawarte w spalinach cząstki są sferyczne i mają tendencję do tworzenia aglomeratów. Cząstki pierwotnie mają kształt sfer o rozmiarach około 100 nm (ryc. 4a). Dodatkowo można zaobserwować cząstki Diesla tworzące strukturę „kompozytu”, złożoną ze stałych cząstek Diesla w ciekłej osnowie niespalonego paliwa (ryc. 4b). Rozmiar tych cząstek jest mikrometryczny, jednak rozmiar cząstek wewnątrz jest nanometryczny. Cząstki te zostałyby zakwalifikowane jako frakcja torakalna (7  $\mu\text{m}$ ), jednak po rozpadzie wynikającym z degradacji fazy ciekłej możliwe jest uwolnienie pojedynczych nanocząstek (<300 nm). Stałe cząstki węglowe, zwłaszcza o średnicach mniejszych niż 100 nm, mają tendencję do gromadzenia się i tworzenia struktur przypominających „łańcuchy” lub „naszyjniki” (ryc. 4c). Zgodnie z terminologią

particles (or other agglomeration state). Therefore, the SEM analysis is necessary for identification of nanoobjects in the workplace.

Diesel oil combustion is a process of thermal decomposition, which involves oil degradation and formation of other substances. The particles in the exhaust gas are spherical and tend to form agglomerates. Originally, they are spherical, ca. 100 nm in size (Fig. 4a). Additionally, there are Diesel particles forming a “composite” structure, consisting of solid Diesel particles in the liquid matrix on unburnt fuel (Fig. 4b). These particles are of micrometre size, but inside they are of the nanometre size. These particles would be classified as the thoracic fraction (7  $\mu\text{m}$ ), but single nanoparticles (<300 nm) can be released following decomposition resulting from the liquid phase degradation. Solid carbon particles, especially those with the diameter under 100 nm, tend to accumulate and to form structures resembling “chains” or “necklaces” (Fig. 4c). According to the ISO 80004-1 terminology, this structure is classified as a nano-structural substance. The chain diameter ranges from 70 to 100 nm, which corresponds to the diameter of the primary particles, and it is 3  $\mu\text{m}$  long. The microscopic analysis allowed determining the size distribution of the deposited nanoobjects (Fig. 5). The average equivalent diameter is 107 nm.





**Ryc. 4.** Cząstki aerosolu Diesla: a) cząstki pierwotne i agregaty, b) kompozyt cząstek Diesla, c) aglomeraty cząstek Diesla, d) cząstki o regularnym kształcie zawierające Na  
**Fig. 4.** Particles of Diesel aerosol: a) primary particles and aggregates, b) Diesel particle composite, c) Diesel particle agglomerates, d) regular shape particles containing Na

ISO 80004-1 strukturę tę klasyfikuje się jako substancję o nanostrukturze. Średnica łańcucha wynosi  $70 \div 100$  nm, co odpowiada średnicy cząstek pierwotnych, a jego długość wynosi  $3 \mu\text{m}$ . Analiza mikroskopowa pozwoliła na wyznaczenie rozkładu

Energy dispersive spectroscopy (EDS) also revealed the presence of other particles apart from those containing carbon and oxygen. The images show rectangular particles (Fig. 4d) containing nitrogen (Fig. 6a). The peak of characteristic

wielkości zdeponowanych nanoobjektów (ryc. 5). Średnia średnica równoważna wynosi 107 nm.

Spektroskopia dyspersyjna (EDS) wykazała również obecność innych cząstek poza cząstkami zawierającymi węgiel i tlen. Na obrazach można zaobserwować prostokątne cząstki (ryc. 4d), które mają w składzie azot (ryc. 6a). Pik charakterystycznego promieniowania aluminium pochodzi od podłoża. Rozmiar tych cząstek wynosi 2  $\mu\text{m}$ . Zaobserwowano również obecność pojedynczych cząstek zawierających wapń, potas i siarkę (ryc. 6b), pochodzących z zanieczyszczeń.

## Wnioski

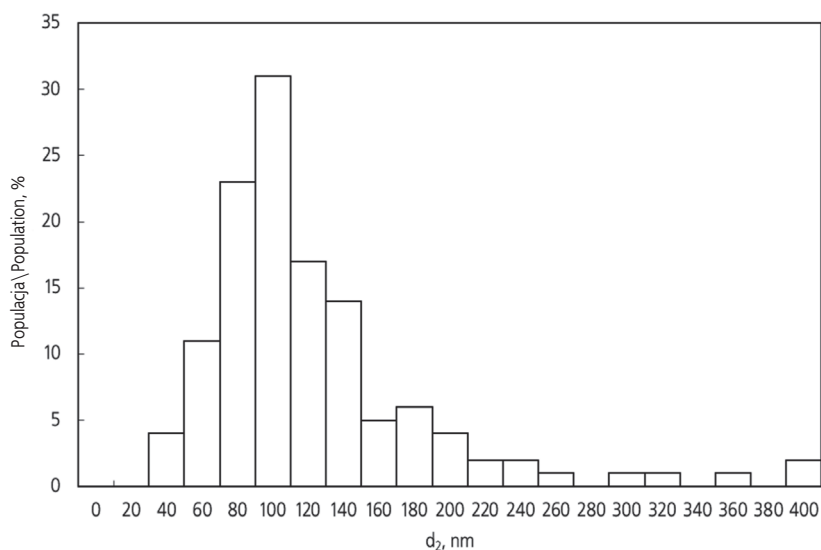
W opisanym badaniu cząstki stałe generowane przez generator Diesla zostały zebrane przy użyciu impaktora kaskadowego i przeanalizowane z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Przy stosowaniu impaktora kaskadowego znajomość gęstości lub kształtu cząstek nie jest wymagana do określenia ich średnicy aerodynamicznej, ponieważ zależy ona głównie od konstrukcji urządzenia i warunków pomiaru. Jednak taki opis nie zawsze jest wystarczający do oceny ryzyka zdrowotnego związanego z nanoobjektami. Segregacja nanocząstek i ich obserwacje pod mikroskopem elektronowym to technika uzupełniająca do metod grawimetrycznych i liczników czasu rzeczywistego, gdyż umożliwia identyfikację nanoobjektów wraz ze szczegółowym opisem stereologicznym i analizą składu chemicznego.

aluminium radiation comes from the base. These particles are 2  $\mu\text{m}$  in size. Single particles containing calcium, potassium and sulphur were also observed (Fig. 6b); these elements come from impurities.

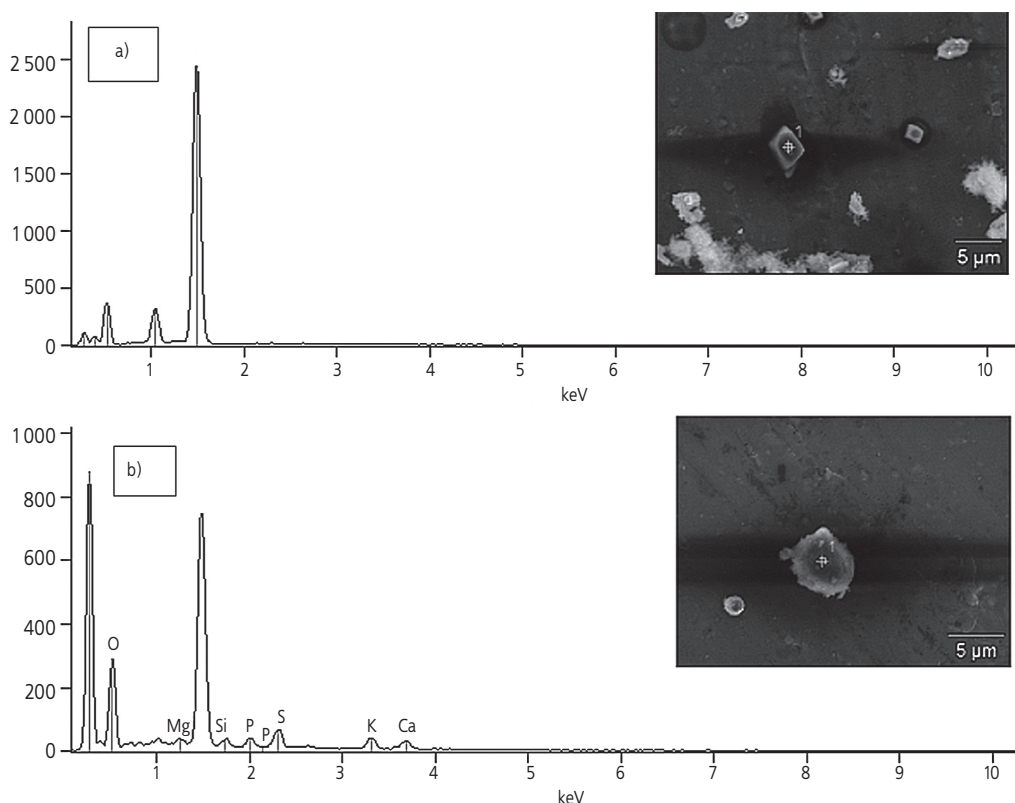
## Conclusions

The solid particles produced by the Diesel generator were collected with a cascade impactor and analysed with a scanning electron microscope. The knowledge of the particle density or shape is not required to determine their aerodynamic diameter when a cascade impactor is used, as it depends mainly on the device construction and measurement conditions. However, such a description is not always sufficient for the assessment of the health risk associated with nanoobjects. Nanoparticle segregation and their observation under an electron microscope is a complementary technique to gravimetric methods and real-time counters, as it allows for nanoobject identification as well as a detailed stereological characterisation and chemical composition analysis.

Scanning electron microscopy improves the cascade impactor resolution, which depends on the number of cascades. It also shows differences in particle morphology and in the collected deposit chemical composition. However, one must bear in mind the parameters of particle collection in order to avoid the partial or complete overlapping of particles and nanoparticle agglomeration, which can make the stereological analysis impossible.



**Ryc. 5.** Rozkład wielkości cząstek pierwotnych Diesla zdeponowanych na kaskadzie D  
**Fig. 5.** Size distribution for primary Diesel particles deposited on cascade D



Ryc. 6. Widma EDS cząstek Diesla  
Fig. 6. EDS spectra of Diesel particles

Metoda skaningowej mikroskopii elektronowej poprawia zdolność rozdzielczą impaktorów kaskadowych, która uzależniona jest od liczby kaskad. Pokazuje również różnice w morfologii cząstek oraz składzie chemicznym pobranego depozytu. Należy mieć jednak na uwadze parametry poboru cząstek w celu uniknięcia częściowego lub całkowitego pokrywania się cząstek oraz aglomeracji nanocząstek, co może uniemożliwić analizę stereologiczną.

Mikroskopia elektronowa (SEM lub TEM) w połączeniu z analizą chemiczną pojedynczych cząstek EDS nie jest standardem w rutynowych ocenach stanowisk pracy ze względu na czasochłonną analizę wyników. Niemniej jednak wykorzystanie analizy pojedynczych cząstek jest obecnie jedynym sposobem potwierdzenia obecności nanomateriałów. Szersze rozpowszechnienie techniki SEM wymaga pewnej automatyzacji akwizycji obrazu, a także analizy danych.

Electron microscopy (SEM or TEM) combined with chemical analysis of individual particles by EDS is not a standard procedure in routine workplace assessments because of the time-consuming result analysis. However, the use of single particle analysis is currently the only method for confirming the presence of nanomaterials. In order to popularize the SM technique, image acquisition and data analysis should be automated.

## PIŚMIENNICTWO / REFERENCES

- Asbach C., Alexander C., Clavaguera S., Dahmann D., Dozol H., Faure B., Fierz M., Fontana L., Iavicoli I., Kaminski H., MacCalman L., Meyer-Plath A., Simonow B., van Tongeren M., Todea A.M. (2017). Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials in workplaces. *Sci. Total Environ.* 603–604, 793–806.
- Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Buchmeiser M.R., Langguth H., Mehnert R. (2006). Nano/micro particle hybrid composites for scratch and abrasion resistant polyacrylate coatings. *Macromol. Mater. Eng.* 291(5), 493–498.
- Doub W., Stein S., Mitchell J., Goodey A.P. (2020). Addressing the need for controls on particle bounce and re-entrainment in the cascade impactor and for the mitigation of electrostatic charge for aerodynamic particle size assessment of orally inhaled products: an assessment by the International Consortium on Regulation and Science (IPAC-RS). *AAPS PharmSci-Tech*, 21(7), 239.
- Ham S., Kim S., Lee N., Kim P., Eom I., Tsai P.-J., Lee K., Yoon C. (2015). Comparison of nanoparticle exposure levels based on facility type – small-scale laboratories, large-scale manufacturing workplaces, and unintended nanoparticle-emitting workplaces. *Aerosol Air Qual. Res.* 15(5), 1967–1978.
- Jones W., Gibb A., Goodier C., Bust P., Song M., Jin J. (2019). Nanomaterials in construction – what is being used, and where? *Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials* 172(2), 49–62.
- Joshi M., Adak B. (2019). 5.10 – Advances in nanotechnology based functional, smart and intelligent textiles: a review. [Red.] D.L. Andrews, R.H. Lipson, T. Nann, *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd edition, Academic Press, 253–290.
- Kreyling W.G., Semmler-Behnke M., Möller W. (2006). Ultrafine particle–lung interactions: does size matter? *J. Aerosol Med.* 19(1), 74–83.
- Kuhlbusch T.A.J., Asbach C., Fissan H., Göhler D., Stintz M. (2011). Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review. *Part. Fibre Toxicol.* 8(1), 22.
- Lee J.H., Moon M.C., Lee J.Y., Yu I.J. (2010). Challenges and perspectives of nanoparticle exposure assessment. *Toxicol. Res.* 26(2), 95–100.
- Lu P.-J., Huang S.-C., Chen Y.-P., Chiueh L.-C., Shih D.Y.-C. (2015). Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. *J. Food Drug Anal.* 23(3), 587–594.
- Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M. (2016). Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 101, 477–485.
- McMurry P. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* 34(12–14), 1959–1999.
- Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311(5761), 622–627.
- Nikolic M., Lawther J.M., Sanadi A.R. (2015). Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review. *J. Coat. Technol. Res* 12(3), 445–461.
- Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* 113(7), 823–839.
- Park J.Y., Ramachandran G., Raynor P.C., Eberly L.E., Olson G. Jr. (2010). Comparing exposure zones by different exposure metrics using statistical parameters: contrast and precision. *Ann. Occup. Hyg.* 54(7), 799–812.
- Sawhney A.P.S., Condon B., Singh K.V., Pang S.S., Li G., Hui D. (2008). Modern applications of nanotechnology in textiles. *Text. Res. J.* 78(8), 731–739.
- Todea A.M., Beckmann S., Kaminski H., Bard D., Bau S., Clavaguera S., Dahmann D., Dozol H., Dziurawicz N., Elihn K., Fierz M., Lidén G., Meyer-Plath A., Monz C., Neumann V., Pelzer J., Simonow B.K., Thali P., Tuinman I., van der Vleuten A., Vroomen H., Asbach C. (2017). Inter-comparison of personal monitors for nanoparticles exposure at workplaces and in the environment. *Sci. Total Environ.* 605–606, 929–945.
- Van Winkle B., de Mesy Bentley K., Malecki J., Gunter K., Evans I., Elder A., Finkelstein J., Oberdörster G., Gunter T. (2009). Nanoparticle (NP) uptake by type I alveolar epithelial cells and their oxidant stress response. *Nanotoxicology* 3(4), 307–318.
- Wang Y.J., Larsson M., Huang W.T., Chiou S.H., Nicholls S.J., Chao J.I., Liu D.M. (2016). The use of polymer-based nanoparticles and nanostructured materials in treatment and diagnosis of cardiovascular diseases: recent advances and emerging designs. *Prog. Polym. Sci.* 57, 153–178.
- Safety of nanomaterials along their lifecycle (2015). [Red.] W. Wohlleben, T.A.J. Kuhlbusch, J. Schneckeburger, C.-M. Lehr. 1st edition. Boca Raton, Taylor & Francis Group.

**Adres do korespondencji/Contact details:**

dr inż. PAWEŁ KOZIKOWSKI  
 e-mail: pakoz@ciop.pl  
 Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
 Państwowy Instytut Badawczy  
 00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16  
 POLAND