

DISS. ETH NO. 22498

**ANALYTICAL STRATEGIES FOR A SYSTEMATIC CHARACTERIZATION OF NANO-
PARTICLE RELEASE FROM COMMERCIAL SPRAY PRODUCTS**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SABRINA LOSERT

Master of Chemistry, Technical University of Munich

born on 04th March, 1987

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, Examiner

Prof. Dr. Alexander Wokaun, Co-examiner

Prof. Dr. Christian Ludwig, Co-examiner

2015

Abstract

Nanomaterials exhibit rich physical and chemical phenomena and their fascinating and unusual properties have opened up a myriad of applications in various fields resulting in a tremendous increase in the use of engineered nanoparticles (ENP) in consumer products during the last years. In spite of the superior properties, ENP also raise concerns about adverse effects on biological systems and the human health. In particular, spray products containing ENP deserve closer attention with respect to the very critical exposure pathway.

Compared to nanoparticle-containing sprays, the release of pesticides from conventional spray products has been investigated in depth. Suitable analytical techniques detecting the mass of the released substances are well developed. On the other hand, nanoparticle-containing sprays are much less studied though they are perceived as critical for consumers. A few recent published studies presented analytical concepts/techniques for exposure experiments and generated data for exposure assessment. In the first part of this work, other publications were reviewed and the current approaches to characterize nanosprays were compared. Deficiencies were identified and ideas for future research were created. In addition, experimental setups used for exposure assessment from conventional sprays were reviewed and compared to setups used for nanoparticle-containing sprays. National and international norms and standards dealing with nanoparticle characterization in general, spray characterization, and exposure experiments were inspected with regard to their usefulness for standardizing spray experiments. It was determined that, due to largely varying experimental setups, it is not possible to compare exposure values for nanosprays. All studies were conducted with a limited batch of sprays and no systematic evaluation of the study conditions is available. A suitable set of experimental setups as well as minimum reporting requirements should

be agreed upon to enable systematic evaluation of consumer sprays in the future. Indispensable features of such experimental setups were developed and tested in this work specifically different spray durations as well as different spray directions were compared. Particle number concentration and size distribution was determined at different positions inside a spray chamber. Thus, different spray scenarios were re-enacted and a worst case scenario was identified. This scenario was then applied for the analysis of real consumer spray samples.

For the analysis of spray products next to aerosol analysis, the original spray suspension is important. Therefore we tried to improve an already existing method: asymmetric flow field flow fractionation (A4F). A drawback of this technique is particle-membrane interactions which can lead to unpredictable channel recoveries. Consequently, quantification of nanoparticles cannot be performed reliably, which degrades the A4F technique to a very sophisticated but rather qualitative tool for unknown nanoparticle dispersions. To elucidate the main mechanisms and identify major parameters responsible for particle-membrane interactions, systematic experiments were conducted. The influence of the membrane material, homogeneity, hydrophobicity, the ζ -potential, pH, ionic strength of the carrier solution, salts, and commonly used surfactants for A4F nanoparticle separation was discussed. To keep the parameters simple for the nanoparticle system, investigations were performed with standardized polystyrene particles. On the membrane side, three different membranes often used in literature were analyzed.

In case of two membranes, results indicated that recovery can be maximized with careful matching of membrane and particle charge. For the third membrane, the assumption of better recovery adjusting the ζ -potential did not hold through. Therefore we also studied the morphology of the membrane surface, which seems to be another major influencing factor of

particle-membrane interaction. In addition, next to these parameters the results show that also the hydrophobicity of the membrane surface and the particles plays an important role in particle-membrane interactions. As a result these new findings can improve the quality of results produced with A4F.

But as the matching of the carrier liquid, the particles, and the membrane material is very time consuming and even harder for real samples, we decided not to use A4F for the characterization of consumer spray suspensions.

In this work the suspension and the released aerosol of six different commercially available consumer spray products were analyzed and a broad spectrum of analytical methods were tested and compared. In addition, the already mentioned standardized setup for analysis of the aerosol was tested. A new online coupling technique (SMPS-ICPMS) for the simultaneous analysis of particle size and elemental composition of aerosol particles was applied. Results obtained with this new method are comparable to other, well established techniques. Comparison of particles in the original suspensions and in the generated aerosol showed that during spraying, single particles smaller than 20 nm were formed, even though in none of the suspensions single particle particles, just agglomerates with the smallest size of 280 nm were present. Both pump sprays and propellant gas sprays were analyzed and both potentially release particles in the nm size range. Both water-based and organic solvent-based sprays potentially release nanoparticles. However, an aqueous suspension in a pump spray dispenser seemed to deliver bigger agglomerates than organic suspensions in propellant gas dispensers.

Zusammenfassung

Nanomaterialien weisen aussergewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften auf; diese faszinierenden und ungewöhnlichen Charakteristiken haben eine Unzahl von Anwendungsmöglichkeiten in den unterschiedlichsten Bereichen hervorgerufen. Daraus resultierend ist der Gebrauch von technisch hergestellten Nanopartikeln in Konsumentenprodukten in den letzten Jahren drastisch angestiegen. Trotz all der positiven Eigenschaften von Nanopartikeln wurden in der letzten Zeit immer mehr Bedenken bezüglich negativer Auswirkungen auf biologische Systeme und die menschliche Gesundheit geäussert. Ganz besonders Spray Produkte, die Nanopartikel enthalten, verdienen hier genauerer Betrachtung bedingt durch ihren sehr kritischen Wirkungspfad durch die Aufnahme der Partikel über die Lunge.

Im Vergleich zu Nanopartikel haltigen Sprays wurde die Freisetzung von Pestiziden aus konventionellen Spray Produkten bereits tiefgründig untersucht und studiert. Geeignete analytische Messmethoden, welche die Masse der freigesetzten Substanzen bestimmen sind seit Jahren bekannt und daher auf einem sehr hohen Entwicklungsstand. Nanopartikel haltige Sprays sind hingegen deutlich weniger gut untersucht obwohl sie als kritisch für Konsumenten eingeschätzt werden. Ein paar aktuelle Studien zeigen analytische Konzepte und Messmethoden für Expositionsversuche auf und generieren gleichzeitig Daten für eine Expositionsabschätzung.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden diese Arbeiten kritisch rezensiert und aktuelle Ansätze zur „NanoSpray“ Charakterisierung wurden verglichen. Defizite wurden aufgedeckt und daraus resultierend wurden Ideen für zukünftige Untersuchungen erzeugt. Zusätzlich wurde der experimentelle Aufbau, welche für die Analyse von konventionellen Sprays verwendet wurde,

mit dem für die Analyse von Nanopartikel haltigen Sprays verglichen. Nationale und internationale Normen und Standards, welche sich mit der Charakterisierung von Nanopartikeln im Allgemeinen, Spray Charakterisierung und Expositions Experimenten befassen wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für eine Standardisierung der Spray Experimente bewertet. Es wurde festgestellt, dass bedingt durch grosse Unterschiede im experimentellen Aufbau ein Vergleich der bisherigen Expositions Werte, welche in den verschiedenen bisherigen Studien ermittelt wurde nicht möglich ist. Alle Studien wurden mit einer begrenzten Anzahl an Proben durchgeführt und keine systematische Bewertung der Versuchs Konditionen ist vorhanden. Eine angemessene Zusammenstellung der analytischen Methoden, sprich des experimentellen Aufbaus, sowie ein Minimum an Dokumentations-Voraussetzung sollte erfüllt sein, um eine systematische Untersuchung von Nanopartikel haltigen Konsumenten Sprays in Zukunft möglich zu machen. Unabdingbare Charakteristika wie der experimentelle Messaufbau wurden daher weiterentwickelt und getestet. Besonders verschiedenen Spray Dauern und Richtungen wurden untersucht und die Ergebnisse verglichen. Die Partikel Anzahl sowie die Partikel Grösse wurden an unterschiedlichen Positionen innerhalb einer Spray Kammer bestimmt. Dadurch wurden verschiedenen Szenarien konstruiert und ein „Worst-Case“ Szenario wurde konstruiert. Diese Versuchsbedingungen wurden dann für die Analyse von Realproben herangezogen.

Für die Analyse von Spray Produkten ist neben der Analyse des Aerosols auch die Analyse der original Spray Suspension von Interesse. Hierzu haben wir versucht eine bereits existierende Methode, nämlich Asymmetrische Fluss Feld Fluss Fraktionierung (A4F), zu verbessern. Ein Manko dieser Methode sind die Partikel Membran Interaktionen welche zu unvorhersehbaren Wiederfindungen im Analysekanal führen. Folglich ist eine Quantifizierung der Nanopartikel

nicht möglich, wodurch A4F zu einer zwar durchdachten, aber wenig quantitativen Analysemethode für unbekannte Nanopartikel Suspensionen herabgestuft wird. Um den Mechanismus dieser Interaktionen und die grössten Einflussfaktoren aufzuklären, wurden systematische Experimente durchgeführt. Sowohl der Einfluss des Membran Materials, als auch die Homogenität, die Wasserabweisung und, das ζ - Potenzial sowie der Einfluss des pH Werts, der Ionenstärke des Trägermediums und die Zugabe von Salzen und Zusatzstoffen auf die Trennbarkeit von Nanopartikeln wurden untersucht. Um die diversen Parameter so einfach wie möglich zu halten wurden standardisierte Polystyrol Nanopartikel untersucht. Hinsichtlich der Membran wurden drei verschiedene Materialien, welche häufig in der Literatur vorkommen und verwendet werden untersucht. Auch die Auswahl der Salze und der Zusatzstoffe hat sich nach deren häufigen Anwendung in der Literatur orientiert.

Im Fall zweier Membranen zeigen die Resultate, dass die Wiederfindung durch vorsichtiges Anpassen der Ladungen der Membran und der Partikel optimiert werden kann. Für die dritte Membran allerdings hielt diese These, der Anpassung des ζ - Potentials nicht stand, weswegen wir zu dem Schluss gekommen sind, dass es noch andere oder zumindest einen anderen Einflussfaktor geben muss. Daher wurde zusätzlich die Morphologie der Membran Oberfläche analysiert, welche der zweite grosse Einfluss gebende Faktor der Partikel Membran Interaktionen zu sein scheint. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen, haben Studien zur Wasserabweisung der Membranen gezeigt, dass auch dieser Faktor einen grossen Einfluss auf die Wiederfindung der Partikel hat. Diese neuen Erkenntnisse führen dazu, dass die Qualität der Messergebnisse, produziert mittels A4F, deutlich verbessert werden können.

Da das Abstimmen des Trägermediums auf die Partikel und das Membran Material enorm zeitaufwändig ist und für Realproben mit einer hohen Matrix nur noch schwieriger wird ha-

ben wir entschlossen, A4F nicht als Analysemethode für die Analyse der Spray Suspensionen heranzuziehen. Für die vorliegende Arbeit wurden die Suspensionen und das freigesetzte Aerosol von sechs verschiedenen kommerziell erhältlichen Konsumenten Sprayprodukten untersucht und ein breites Spektrum an analytischen Methoden getestet und verglichen. Zusätzlich wurde das im ersten Teil der Arbeit neu entwickelte standardisierte Setup zur Aerosolanalyse getestet. Weiter wurde eine neue online Kopplung von einem SMPS mit einem ICPMS zur simultanen Analyse der Partikel Grösse und der chemischen Zusammensetzung angewendet. Die Ergebnisse, welche mit dieser neuen Methode gewonnen wurden, wurden mit alten, etablierten Methoden verglichen. Ein Vergleich der Partikelgrösse in der original Suspension mit der Partikelgrösse, freigesetzt nach dem Sprühen zeigt, dass während des Sprayvorgangs einzelne Partikel kleiner 20 nm gebildet werden, obwohl in der Suspension keine einzelnen Partikel, sondern nur Agglomerate mit einer kleinsten Grösse von 280 nm zu finden sind. Sowohl Pumpsprays, als auch Druckgas-Spraydosen wurden untersucht und es wurde gezeigt, dass beide Partikel im Nanometer Grössenbereich emittieren können. Wasser basierende und organische Lösungsmittel basierende Sprays können potenziell Nanopartikel freisetzen. Allerdings scheint es, als ob eine Kombination aus wässriger Lösung abgefüllt in einer Pumpflasche grössere Agglomerate freisetzt als eine Druckgas-Spraydose gefüllt mit einer auf organischer Basis bestehenden Nanopartikelsuspension.