



Ulrich Fiedeler*, René Fries

Messung und Charakterisierung von Nanopartikeln in der Luft

Zusammenfassung

Was die Risiken der Nanotechnologie betrifft, stehen Nanomaterialien und insbesondere freie Nanopartikel im Mittelpunkt der Aufmerksamkeit. Neben der Untersuchung ihrer möglichen Toxizität ist die Frage der Exposition von Mensch und Umwelt entscheidender Bestandteil einer Risikoabschätzung. Frei in Luft suspendierte (verteilte und eingebettete) Nanopartikel sind dabei besonders relevant, da sie leicht über die Lunge in den menschlichen Körper eindringen können. Außerdem kann die Verbreitung von Nanopartikeln in der Luft schlecht kontrolliert werden.

Mittels kommerziell erhältlichen Partikelzählern kann man die Konzentration von Partikeln und Tröpfchen in der Luft bis hinunter zu einer Größe von wenigen Nanometern bestimmen. Angesichts der hohen Hintergrundkonzentration von natürlichen und durch menschliche Aktivität erzeugten Nanopartikeln besteht das vordringliche Problem darin, zwischen natürlichen und synthetischen Nanopartikeln zu unterscheiden. Während die Konzentrationsmessungen vor Ort in wenigen Minuten durchgeführt werden können, ist die Analyse der in der Luft enthaltenen Nanopartikel, die Bestimmung ihrer Form und Zusammensetzung nur mit aufwendigen elektronenmikroskopischen Verfahren im Labor möglich. Dieser Sachverhalt stellt derzeit und auch in naher Zukunft das Hauptproblem einer Bestimmung der Konzentration von synthetischen Nanopartikeln dar.

* Korrespondenzautor

Einleitung

Es besteht breiter Konsens, dass unmittelbare Gefahren für Gesundheit und Umwelt im Bereich der Nanotechnologie vor allem von Nanopartikeln und deren Aggregaten und Agglomeraten ausgehen können. Für die damit verbundene Risikoabschätzung stehen zwei Faktoren im Vordergrund: Die Exposition, d. h. die Freisetzung von Nanopartikeln in die Umwelt und damit die mögliche Aufnahme durch den Menschen und die Effekte, die sie im menschlichen Körper oder in der Natur auslösen können. Letzteres ist stark von den Eigenschaften der Partikel selbst abhängig. Neben ihrer Größe und Form spielen Aufbau, chemische Zusammensetzung und, ganz entscheidend, die Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle. Die Exposition ist insbesondere für die Gewährleistung der Arbeitsplatzsicherheit eine wichtige Größe. Um Exposition und Eigenschaften der Partikel bestimmen zu können, muss man die Partikel aber nachweisen also messen und charakterisieren können. Das vorliegende Dossier stellt einige der wichtigsten derzeit verfügbaren Messmethoden zum Nachweis von Nanopartikeln in der Luft und deren Charakterisierung vor. Im Vordergrund steht hierbei weniger die genaue Beschreibung des technischen Verfahrens, sondern deren Leistungsfähigkeit und Grenzen.

Generelle Vorbemerkung

Gewöhnliche Außen- oder Raumluft besteht aus einem Gemisch aus Gasen (einzelne Moleküle oder Atome) in der aber auch Aerosole enthalten sind. Aerosol ist der Überbegriff für alle in der Luft vorkommenden Feststoffe (Partikel) oder Flüssigkeiten (Tröpfchen). Die in der Luft enthaltenen Aerosole können natürlichen Ursprungs sein, z. B. erzeugt durch Waldbränden und Vulkanausbrüche, kondensierte Salzpartikel der Meere oder aufgewirbelte Boden- und Pflanzenbestandteilen. Gerade in den Ballungszentren sind sie aber meist auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen (anthropogen). Dort dominieren Aerosole, die aus Verbrennungsprozessen (Verkehr, Industrie, Haushalt) oder durch Abrieb von Straßenbelag, Bremsen und Reifen stammen oder die von Maschinen mit beweglichen Teilen erzeugt werden. Maschinen emittieren zudem noch feinste Öltröpfchen. Die Konzentration und Größenverteilung dieser Partikel ist sehr stark von den lokalen Bedingungen abhängig (siehe Tabelle 1) und variiert etwa zwischen 10.000 und 40.000 Teilchen pro cm³. Bei der herkömmlichen Staubmessung unterscheidet man zwischen feinen und ultrafeinen Partikeln. Feinstaub besteht aus Partikeln (Particulate Matter, PM) mit einem Durchmesser um

Tabelle 1: Typische Konzentrationen von „man made“ Nanopartikeln nach Berges¹.

Prozess/Ort	Anzahl von Aerosolen mit einem Durchmesser zwischen von 14–673 nm [Partikel/cm ³]	Partikeldurchmesser bei der Maximalen Konzentration [nm]
Außenluft/Büro	um 10.000	
Metallschleifen	bis 130.000	20–170
Löten	bis 400.000	35–65
Bäckerei	50.000–640.000	30–110
Flughafen	bis 1.570.000	< 10
Schweißen	100.000–40.000.000	40–600

10 µm (PM10). Mit Feinstaub werden Stäube bezeichnet, deren Partikel einen Durchmesser zwischen 0,5 µm und 2,5 µm (PM2.5) haben während Ultrafeinstaub (UFP) aus Partikeln mit einem Durchmesser unter 0,1 µm also unter 100 nm besteht.

Synthetische Nanopartikel unterscheiden sich von natürlichen, bzw. anthropogenen Nanopartikeln dadurch, dass sie gezielt, mit definierten Eigenschaften und meist mit schmaler Größenverteilung (gleiche Größe und gleiche Form) hergestellt werden. Die wesentliche Herausforderung bei der Messung von synthetischen Nanopartikeln besteht nun darin, diese von den natürlichen bzw. ungewollt produzierten Partikeln zu unterscheiden. Insbesondere wenn die synthetisch hergestellten Partikel eine hohe Toxizität aufweisen würden, müssten sie schon in niedrigen Konzentrationen nachweisbar sein, um Gefahren für Mensch und Umwelt auszuschließen.

Angesichts der enorm weit entwickelten chemischer Nachweismethoden mag es vielleicht sonderbar klingen, dass der Nachweis von Nanopartikel, die doch um ein Vielfaches größer sind als Moleküle, ein Problem darstellt. Der Grund besteht darin, dass die nicht auszuschließende Toxizität in erster Linie nicht von den chemischen Bestandteilen herrührt, sondern durch mit der Größe verbundenen Faktoren sowie die Form ausgelöst werden kann. Asbest ist ein Beispiel für eine Substanz, die nicht aufgrund ihrer chemischen Bestandteile Lungenkrebs auslöst, sondern aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (Biopersistenz, Form, Größe und Steifigkeit). Da die Toxizität von Partikeln sowohl durch chemische Zusammensetzung, deren Form, Größe und Oberflächenbeschaffenheit sowie durch optische Eigenschaften (Photokatalyse) beeinflusst wird, müssten diese Eigenschaften bei der Zählung der in der Luft enthaltenen Partikel mit erfasst werden. Eine rein chemische Analyse der Zusammensetzung der Luft würde hingegen nur eine Vielzahl von unterschiedlichen Elementen ergeben, von denen dann aber nicht bekannt ist, ob sie in Gasform, in der Gestalt von Tröpfchen bzw. als Partikel in der Luft enthalten sind.

Eine der gängigsten Methoden der Bestimmung der Staubbelastung besteht darin, eine definierte Luftmenge durch einen Filter zu leiten und die Masse der insgesamt auf diesem Filter angesammelten Teilchen zu messen. Da aber nur wenige große Partikel schon der Masse von tausenden kleinen Partikeln entspricht (siehe Tabelle 2), sind damit praktisch keine Aussagen über Konzentrationen von Nanopartikeln möglich. D. h.

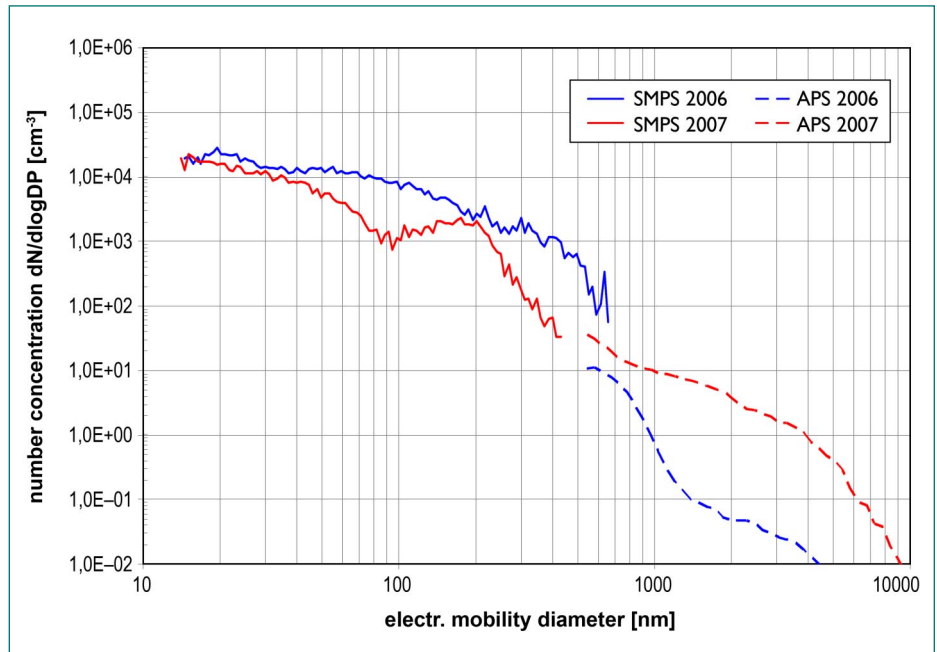


Abbildung 1: Die Abbildung zeigt den Vergleich zweier Messungen (2006, 2007) der Partikelkonzentration in der Außenluft. Die gestrichelten Linien stellen Messungen mit einem APS (aerodynamic particles sizer) dar, welches für Partikel mit einer Größe von 500 nm bis 20.000 nm geeignet ist und ebenfalls auf dem Prinzip des DMA (siehe Text) basiert. Die Darstellung ist doppeltlogarithmisch: Das bedeutet, dass sowohl die X-Achse wie auch die Y-Achse in Zehnerpotenzen skaliert. Aus der Abbildung geht deutlich hervor, dass die Anzahl von Nanopartikeln auch in der Außenluft die Gesamtzahl der Partikel deutlich dominiert. Während z. B. nur 1 bis 10 Partikel pro cm³ mit einem Durchmesser von 1.000 nm gemessen wurden, so wurden für Partikel mit einem Durchmesser um 20 nm Konzentrationen von 10.000 Teilchen pro cm³ bestimmt. Bei einer Partikelgröße von 100 nm ist ein deutlicher Unterschied von einem Faktor 10 zwischen der Messung von 2006 (obere Linie) und 2007 zu erkennen. Dieser Unterschied verdeutlicht die Abhängigkeit der Partikelkonzentrationen von den lokalen und zeitlichen Gegebenheiten. (Quelle: Berges¹)

obwohl die Anzahl von Nanopartikel in der Luft weit größer sein kann als die der großen Partikel (siehe Abbildung 1), so ist ihr Anteil an der Masse der in der Luft befindlichen Aerosole in der Regel zu klein für die Anwendung massensensitiver Messverfahren.

Aus den oben erläuterten Randbedingungen ergibt sich, dass die Bestimmung der Konzentration von bestimmten Nanopartikeln in der Luft nur aus einer Kombination von größenabhängiger Konzentrationsbestimmung mit anschließender Analyse der Form oder der chemischen Zusammensetzung der gezählten Teilchen bestehen kann. Während

die größenabhängige Konzentrationsmessung derzeit „on-line“ (vor Ort) möglich ist, sind die Analysen der Partikelform und -zusammensetzung nach dem heutigen Stand der Technik nur „off-line“ durchführbar. Off-line bedeutet im Gegensatz zu on-line, dass die Partikel auf einem Probenträger gesammelt und anschließend in einem Labor analysiert werden müssen. Im Folgenden wird zunächst das Prinzip der derzeit verwendeten Partikelzähler erklärt².

Tabelle 2: Berechnete Teilchenkonzentrationen für 0,1 mg/m³ nach Berges¹.

Material	Anzahl für 0,1 mg/m ³ bei 20 nm [Partikel/cm ³]	Anzahl für 0,1 mg/m ³ bei 2 µm [Partikel/cm ³]	Dichte [kg/m ³]
Buckyballs (C60)	14.500.000	14	1.650
TiO ₂	5.600.000	6	4.240
Silber	2.300.000	2	10.490

Partikelzähler (Scanning mobility particle sizer, SMPS)

Die derzeit gebräuchlichsten Partikelzähler basieren auf dem Prinzip der „Differenziellen Mobilitätsanalyse“ (DMA, bzw. englisch: Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) in Kombination mit einer optischen Auszählung. Dieser Messvorgang besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die eingesaugten Partikel nach ihrer Größe unterschieden und im zweiten Schritt wird die Anzahl der Partikel einer ausgewählten Größe bestimmt. Im Folgenden wird das Prinzip der Größenbestimmung genauer beschrieben, weil sich aus dieser auch einige Begrenzungen des Messverfahrens ergeben.

Am Einlass des Messgerätes werden zunächst große Partikel ($> 1.000 \text{ nm}$), die außerhalb des interessierenden Messbereiches liegen durch einen so genannten „Vorimpaktor“ aussortiert. Die restlichen Partikel und Tröpfchen werden anschließend elektrisch neutralisiert und definiert, entsprechend ihrer Größe elektrisch negativ aufgeladen. Die geladenen Teilchen durchlaufen dann bei wirbelfreier Strömung ein Rohr in dessen Mitte sich ein zweites Rohr mit kleinerem Durchmesser befindet. Zwischen den beiden Rohren wird eine elektrische Spannung (bis zu 10.000 V) angelegt, so dass die geladenen Teilchen durch die elektrische Anziehung zur Zentralelektrode getrieben werden. Diese Beschleunigung wird durch die Zusammenstöße mit den Gasmolekülen des Trägergases (partikelfreie Luft) beschränkt, so dass sich entsprechend der Größe der Partikel eine effektive Driftgeschwindigkeit einstellt. Am Ende des inneren Zylinders befindet sich in der Zylinderwand eine kleine Austrittsöffnung. Je nach angelegter elektrischer Spannung gelangen nur Aerosole einer bestimmten Größe durch diese Öffnung. In dem die Spannung zwischen den Zylindern variiert wird, kann die Größe der austretenden Aerosole eingestellt werden.

Im zweiten Schritt wird die Anzahl dieser gröbselektierten Aerosole in einem Detektor optisch bestimmt. Dazu wird die Luft mit H_2O - (Wasser) oder Butanoldämpfen gesättigt, wobei die Partikel und Tröpfchen als Kondensationskeime wirken. Es bildet sich so um das Aerosol ein größeres Tröpfchen, welches dann optisch gezählt werden kann. Dieses Prinzip wird mit Condensation Particle Counter (CPC) bezeichnet.

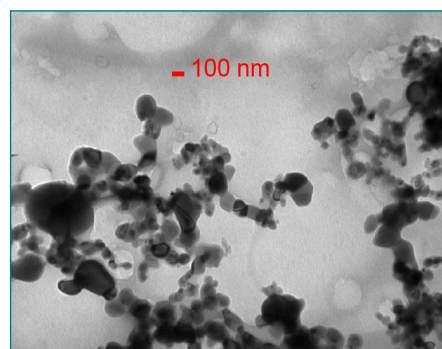
Dieses Verfahren ist anwendbar für Aerosole mit einem Durchmesser zwischen $2,5\text{--}1.000 \text{ nm}^3$. Die obere Grenze bedeutet aber

auch, dass große Agglomerate von Nanopartikeln ($< 1 \mu\text{m}$) mit diesem Gerät nicht gemessen werden können⁴. Die Messgenauigkeit liegt bei 5 % bezüglich der Größe der Partikel und um 10 % bei der Bestimmung der Konzentration. Es können Konzentrationen von 1 bis $10^8 \text{ Partikel/cm}^3$ bestimmt werden. Die Messgeräte sind transportabel und eignen sich daher gut für die Bestimmung von Aerosolkonzentrationen in der Nähe von Produktionsanlagen und am Arbeitsplatz. Nachteilig ist, dass die Messung relative lange dauert (je nach Genauigkeit von 20 bis 300 Sekunden). Dies stellt dann ein Problem dar, wenn spezielle Abläufe eines Produktionsprozesses mit kurzdauernden Spitzenwerten untersucht werden sollen (Wechsel eines Behälters bei einer Abfüllanlage)⁵.

Dieses Verfahren weist aber auch noch eine Reihe von weiteren Beschränkungen auf. Es unterscheidet weder zwischen Tröpfchen und Partikel noch kann die chemische Zusammensetzung, die Form, oder die Oberflächenbeschaffenheit eines Aerosols einer bestimmten Größe bestimmt werden.

Die Größe des Aerosols wird nur indirekt gemessen, nämlich durch sein Driftverhalten im Trägergas. Diese ist aber stark von der Form der Teilchen abhängig. Fadenförmige Teilchen, verknäuelte Nanotubes, raumgreifende Agglomerate, Tröpfchen oder kompakte Partikel haben ein unterschiedliches Driftverhalten. Das bedeutet, dass der ihnen zugeordnete mittlere Durchmesser (aerodynamischer bzw. Mobilitäts-Äquivalentdurchmesser) nicht dem tatsächlichen Durchmesser entsprechen muss.

Abbildung 2:
TEM-Aufnahme von Dieselruß.
Obwohl die Partikel einen Durchmesser von 100 nm bis 200 nm haben, agglomerieren diese zu den in der Abbildung Dargestellten Strukturen von mehreren μm . (Quelle: Berges¹)



Elektronen Mikroskopie

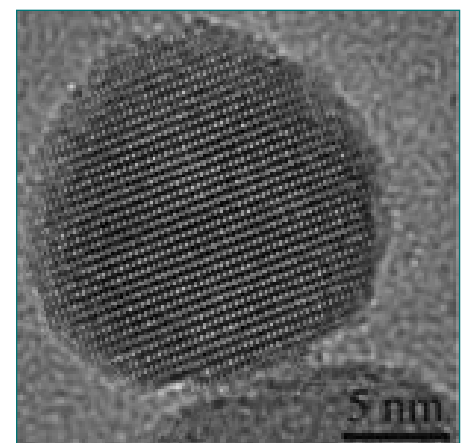
Da man mit den Aerosolzählern keine Aussagen darüber machen kann, welche Aerosole man gezählt hat, werden häufig ergänzende Analysen durchgeführt. Dazu werden am Ort der Konzentrationsmessung Aerosole auf spezielle Probenträger abgeschieden und im Labor mit dem Elektronenmikroskop untersucht.

Im Wesentlichen unterscheidet man hierbei zwei Verfahren: Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM, im englischen Scanning Electron Microscopy, SEM). Beide Geräte sind vergleichsweise teuer, wobei ein TEM noch deutlich teurer ist als ein REM. Mit einem TEM kann man jedoch in der Regel beide Verfahren in einem Gerät durchführen. Die Präparation der Proben ist jedoch sehr verschieden. Beiden Verfahren gemeinsam ist, dass sie im Hochvakuum ($> 10^{-7} \text{ atm}$) durchgeführt werden müssen, was die Untersuchung von vielen unterschiedlichen Proben zu einem zeitaufwändig Unterfangen macht. Die im Aerosol enthaltenen Tröpfchen kann man mit beiden Methoden nicht untersuchen, da diese im Vakuum sofort verdampfen.

Beim TEM „durchleuchtet“ der fokussierte Elektronenstrahl die Probe. Die Probe muss daher so präpariert werden, dass nicht mehrere Partikel übereinander liegen und die Matrix, in der die Partikel gehalten werden, muss einen starken Kontrast zum Material der Partikel aufweisen (Vgl. Abbildung 2).

Will man auch die Kristallstruktur der Partikel bestimmen, muss die Probe an der Stelle, an der sich das Partikel befindet, bis auf

Abbildung 3:
TEM-Aufnahme eines ca. 15 nm großen Fe_3O_4 Partikels, welches so präpariert wurde, dass man die einzelnen Atomlagen erkennen kann. (Quelle: Pinna⁶)



wenige Atomlagen ausgedünnt werden. Dies ist notwendig, da sonst mehrere Kristallebenen übereinander liegen und damit die Kristallstruktur nicht mehr erkannt werden kann (vgl. Abbildung 3). Aufgrund dieser aufwändigen Präparation der Probe wird diese Methode vorwiegend für Forschungszwecke bzw. für die Analyse von Schichtsystemen z. B. in der Halbleiterindustrie verwendet.

Beim REM wird ein fokussierter Elektronenstrahl in „Zeilen“ über die Probe bewegt – die Probe wird „gerastert“. In Abhängigkeit des Ortes des Elektronenstrahls wird der Strom von der Probe emittierten sogenannten sekundär Elektronen gemessen⁷. Daraus ergibt sich ein topographisches Bild der Probe. Mit dem REM kann man also die Form der Partikel bestimmen (vgl. Abbildungen 4 und 5).

Mit den heute üblichen Geräten kann man noch Partikel bis zu einer Größe von einigen nm auflösen. Mit speziellen Geräten kann bei Proben mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit eine Auflösung bis zu 1 nm erreicht werden.

Bei größeren Partikeln kann man mithilfe des Elektronenstrahls Elektronen aus den Atomen ausschlagen und deren Energieverteilung messen. Mit dieser so genannten Auger-Elektronen-Messung kann man die Elemente bestimmen, aus denen sich ein Partikel zusammensetzt. Eine ganz ähnliche Methode der Kompositionsbestimmung ist die „Energy Dispersed X-ray“ (EDX) Messung. Hierbei werden statt der herausgeschlagenen Elektronen die emittierten Röntgenstrahlen gemessen. Da der Elektronenstrahl nicht nur die Oberfläche der Probe anregt, sondern

auch in das Material unterhalb der Probenfläche eindringt, ist die Detektion von Teilchen mit einer Ausdehnung von weniger als etwa 3.000 nm mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Partikel, die zwar unterschiedliche Kristallstruktur haben, aber aus den gleichen Elementen zusammengesetzt sind, kann man damit jedoch nicht unterscheiden. Besonders relevant ist diese Beschränkung bei Kohlenstoffhaltigen Nanopartikeln wie z. B. alle Arten von Fullerenen wie etwa die Buckyballs. Sie lassen sich chemisch nicht von den allgegenwärtigen Rußpartikeln unterscheiden.

Einschränkend muss aber festgestellt werden, dass eine Analyse der Zusammensetzung der Partikel nur stichprobenartig möglich und bei kleinen Partikeln darüber hinaus mit erheblicher Unsicherheit behaftet ist.

Im Prinzip kann man mit beiden Verfahren, dem REM und dem TEM, neben der Struktur auch die Partikelkonzentration bestimmen. Hierfür wird eine definierte Menge der zu messenden Luft durch einen speziellen Filter gepumpt. Anschließend wird der Filter im Labor in das Elektronenmikroskop eingeschleust und analysiert. Für die Konzentrationsbestimmung werden Ausschnitte einer definierten Größe zufällig ausgewählt und die Partikel in diesem Ausschnitt manuell gezählt. Um systematische und statistische Fehler zu minimieren müssen diese Zählungen an ausreichend vielen verschiedenen Aus-

schnitten auf der Probe vorgenommen werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass man nicht nur die Konzentration bestimmen kann, sondern auch noch Informationen über Größe und Struktur der Partikel erhält. Insbesondere für die Konzentrationsbestimmung von faserförmigen Partikeln („High Aspect Ratio Nano-objects“, HARN) gibt es derzeit keine Alternative. Andererseits ist sie extrem zeit- und arbeitsaufwendig⁹. Insbesondere wenn es sich um Proben handelt, bei denen eine Vielzahl von verschiedenen Partikeln unterschiedlicher Größe, Form und Zusammensetzung auf dem Probenträger abgeschieden wurden, ist diese Methode mit großer Unsicherheit behaftet und von nur sehr beschränkter Aussagekraft¹⁰. Hinzu kommt, dass es sich bei Elektronenmikroskopen um vergleichsweise teure Geräte handelt, deren Handhabung zudem gut geschultes und erfahrenes Personal voraussetzt.

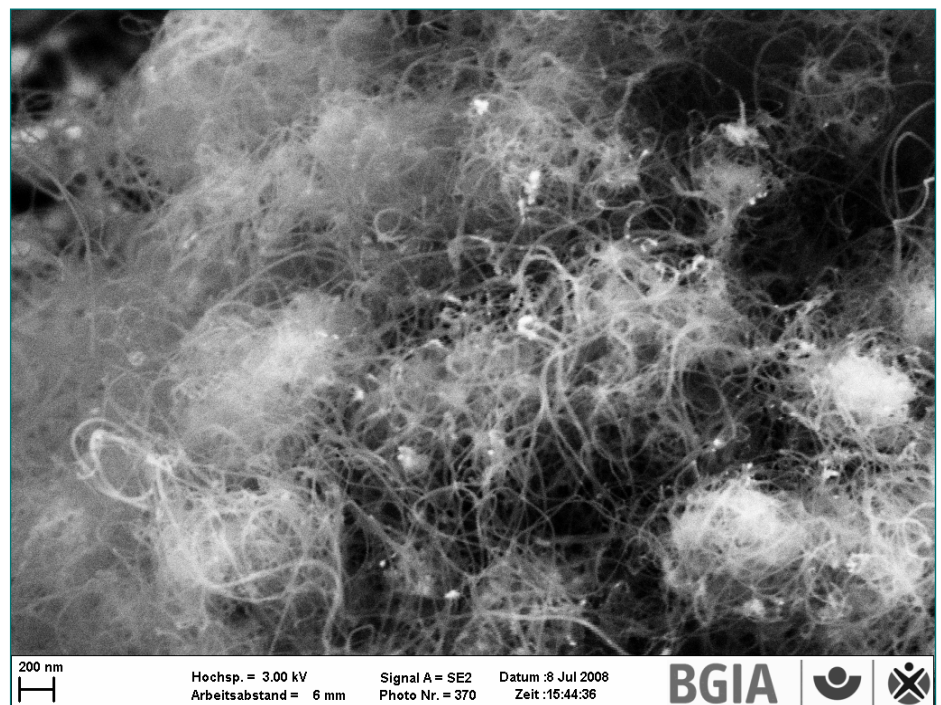
Wie oben bereits angesprochen wäre es auch denkbar, die auf einem Filter abgeschiedenen Partikel mittels bekannter und hochsensitiven Verfahren der chemischen Analytik zu untersuchen. In den seltensten Fällen ist aber davon auszugehen, dass die auf einem Filter abgeschiedenen Partikel nur eine spezifische Zusammensetzung haben. Stattdessen muss angenommen werden, dass sich auf dem Filter Partikel ganz unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung niederschlagen haben. Anhand der Auflistung der Elemente, die in dem Untersuchungsmate-

Abbildung 4:

REM-Aufnahme von 3 Kristalliten mit einer Ausdehnung von ca. 1.000 bis 3.000 nm. Man erkennt deutlich die für REM-Bilder charakteristischen Schattierungen, die den Eindruck vermitteln, als sei der Untersuchungsgegenstand von der Seite „beleuchtet“ worden. Die kleinen Partikel und die Streifen haben eine Ausdehnung von 70 bis 150 nm. (Quelle: Fiedeler⁸)



Abbildung 5:
REM-Aufnahme von Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nano Tubes, CNT). (Quelle: Berges¹)



rial enthalten sind, ist nur unter sehr speziellen Umständen (z. B. wenn es sich um seltene und chemisch inerte Elemente wie Gold handelt) möglich, auf die Zusammensetzung der Partikel zu schließen. Außerdem können wenige große Partikel den analytischen Abschluss der gesamten Probe stark dominieren. Eine chemische Analyse mag dann sinnvoll sein, wenn man bereits auf Grund der Rahmenbedingung (z. B. in unmittelbarer Umgebung einer speziellen Produktionsanlage) eine Vermutung hat, um welche Nanopartikel es sich handeln könnte. Sie kann aber eher dazu dienen auszuschließen, dass die Partikel aus der Anlage stammen, wenn z. B. in der Probe kein Ti nachgewiesen werden kann, obwohl es sich um eine Anlage zur Produktion von TiO₂-Nanopartikeln handelt.

Angesichts des hohen Hintergrundes an natürlichen und anthropogenen Nanopartikeln gibt es derzeit im Wesentlichen nur die Möglichkeit, die Belastung der Luft mit synthetischen Nanopartikeln indirekt zu messen. Dazu wird die Konzentration der Partikel an einem Arbeitsplatz kontinuierlich gemessen und mit den durchgeführten Aktivitäten abgeglichen. Das Öffnen einer Produktionsanlage für Nanopartikel oder das Abfüllen von Nanomaterialien kann dann unter Umständen zu einem Anstieg der Partikelkonzentrationen führen. Hierbei kann man sich aber nicht sicher sein, ob der Anstieg tatsächlich Ursache der protokollierten Aktivität war. Dementsprechend muss ausgeschlossen werden, dass nicht zeitgleich andere Aktivitäten statt gefunden haben (das Öffnen eines Fensters oder der Tür, das Vorbeifahren eines Dieselfahrzeugs, oder andere Produktionsprozesse). Abbildung 6 zeigt einen Vergleich zweier Messungen, die vor und nach dem Abfüllen von Nanomaterialien durchgeführt wurden. Auf Grund einer auf diese Weise identifizierten Leckage in der Abfüllanlage ergibt sich ein Unterschied der Konzentration von einem Faktor von 4 bis 5 bei einer Partikelgröße von 20 nm.

Abbildung 6:

Vergleich zweier Messungen vor und nach dem Abfüllen von Nanomaterialien in einer Produktionsanlage mit einer Leckage im Abfüllsystem. (Quelle: Berges¹)

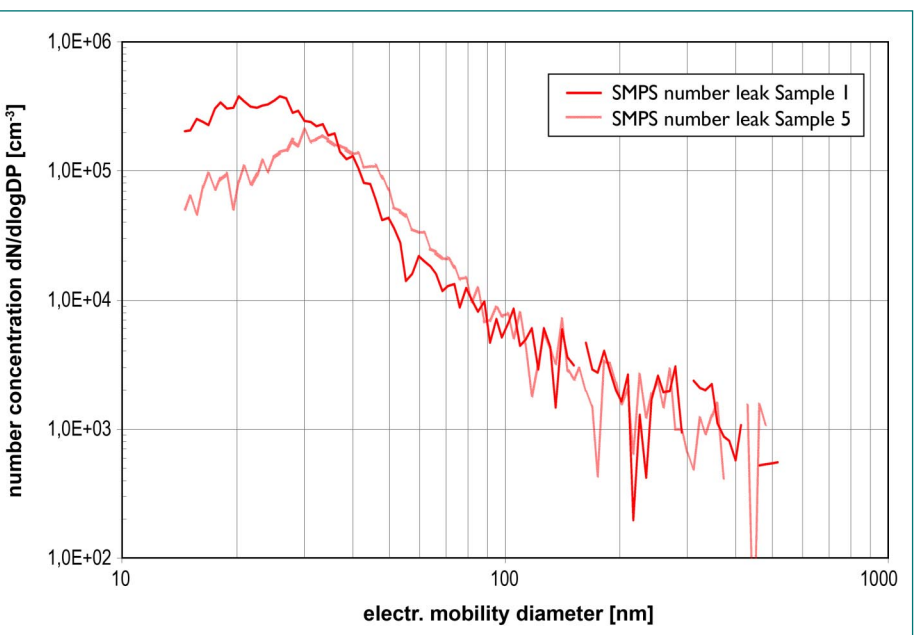
Feinstaub und synthetische Nanopartikel

Spätestens seit der Industrialisierung ist die Belastung der Luft mit Verbrennungsrückständen ein ernstes Problem geworden. Die Substitution von Kohleöfen durch Öl oder Gasbetriebene Zentralheizungen sowie die Entwicklung und der Einsatz von Filteranlagen haben dazu beigetragen, dass die Luftqualität insbesondere in den Städten deutlich besser geworden ist. Auf der anderen Seite haben technische Entwicklungen sowohl auf Seiten der Verbrennungsmotoren als auch auf Seiten der Messtechnik dazu geführt, dass die Konzentrationen von Ultrafeinstäuben zugenommen haben bzw. messbar geworden sind. Als Ultrafeinstaub werden Stäube aus Partikeln mit einem Durchmesser unter 100 nm bezeichnet. Die Konzentration dieser Partikel liegt in der Stadt bei 10.000 Teilchen pro cm³ (vgl. Tabelle 1). Im Gegensatz zu diesen zum Teil auf natürlichem Wege entstandenen Partikeln (Waldbrände, Abrieb usw.) und zum Teil durch menschliche Aktivität erzeugten Partikel (man made particles oder incidental particles) werden jedoch die synthetischen Nanopartikel gezielt hergestellt und haben eine definierte Komposition, Form und in der Regel eine sehr enge Größenverteilung. Meist ist die Konzentration dieser synthetischen Nanopartikel weit geringer als die Hintergrundkonzentrationen der natürlichen und „man made“ Nanopartikeln. Diese Tatsache stellt derzeit das größte Problem bei der Bestimmung der Konzentration von synthetischen Nanopartikeln in der Umgebungsluft dar.

Fazit

Auf den ersten Blick könnte man vermuten, dass die Expositionsbestimmung von synthetischen Nanopartikeln in der Außenluft so schwierig ist, weil es keine Messapparate gäbe, die Partikel bis in den Nanometerbereich hinein nachweisen können. Das ist aber nicht der Fall. Es gibt eine Reihe von Partikelzählern, die Nanopartikel in einer ausreichenden Genauigkeit erfassen können. Das Problem der Konzentrationsbestimmung von synthetischen Nanopartikeln besteht darin, dass diese Geräte nicht zwischen natürlichen und synthetischen Nanopartikeln unterscheiden können. Dies wiegt umso schwerer, weil die Hintergrundbelastung durch natürliche und von menschlicher Aktivität unabsichtlich erzeugte Nanopartikel (z. B. durch Verbrennungsprozesse) sehr hoch ist. Vor der hohen Hintergrundkonzentration ist ein kleiner Konzentrationsanstieg von synthetischen Nanopartikeln daher kaum nachweisbar.

Zwar sind mit der Elektronenmikroskopie auch Instrumente zur detaillierten Analyse von Nanopartikeln verfügbar, für den praktischen Einsatz einer flächendeckenden Kontrolle von Produktionsanlagen sind diese aufgrund ihrer zeitaufwendigen und arbeitsintensiven Bedienung aber nur sehr bedingt geeignet. Selbst wenn sich technisch angemessene Verfahren realisieren ließen, wäre für eine gezielte Überwachung der Konzentration von synthetischen Nanopartikeln in der Luft auch eine deutliche personelle Aufstockung notwendig.



Glossar

Aerosol Aerosol ist ein Überbegriff für alle in der Luft vorkommenden Feststoffe (Partikel) oder Flüssigkeiten (Tröpfchen).

Butanol (C₄H₁₀O) Butanol ist ein Alkohol mit vier Kohlenstoffatomen.

Gesättigt Ein gesättigtes Gas (bzw. Lösung) ist ein Gas (bzw. eine Flüssigkeit) in der die maximale Menge einer Substanz gelöst ist. Verringert man Parameter wie Druck oder Temperatur, so bilden sich an so genannten Kondensationskeimen im Gas Tröpfchen (bzw. an Kristallisationskeimen in der Flüssigkeit Feststoffe (Kristallite)).

nm Nanometer = 10⁻⁹ Meter

µm Mikrometer = 10⁻⁶ Meter

Suspension Ein Gemisch aus festen Bestandteilen in einer Flüssigkeit bzw. in einem Gas.

Anmerkungen und Literaturhinweise

- ¹ Berges, Markus (2010), Vortrag auf dem NanoTrust-Herbstworkshop am 23.9.2010 in Wien.
- ² Für eine tiefer gehende Diskussion vgl. Pelzer et al. in Endnote 3 und BSI, 2010, Nanotechnologies – Part 3: Guide to assessing airborne exposure in occupational settings relevant to nanomaterials, PD 6699-3:2010.
- ³ Pelzer, J et al., 2010, Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln – Aktueller Überblick über die Messtechnik, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 70 (11/12), pp. 469-477, S. 471.
- ⁴ Daher kann es nützlich sein, auch die Partikelkonzentrationen mittels eines rein optischen Partikelzählers (Optical Particle Counter, OPC) zu bestimmen (Endnote 2, BSI, S. 13).
- ⁵ Mittels eines „Fast Mobility Particle Sizer“ (FMPS) kann die Messung der Konzentration in Abhängigkeit der Größe innerhalb einer Sekunde erfolgen. Die Partikel werden ebenfalls nach dem DMA-Prinzip entsprechend ihrer Größe selektiert, aber auf Grund eines anderen Aufbaus des Detektionsgerätes können die Partikelfraktionen gleichzeitig gemessen werden. Diese Geräte sind aber groß und teurer und gegenüber kleinen Nanopartikeln weniger sensitiv als die oben beschriebene SMPS (vgl. Endnote 3, S. 472 (Pelzer) und Endnote 2, BSI, S.16).

- ⁶ Pinna, N. et al., 2005, Magnetite Nanocrystals: Nonaqueous Synthesis, Characterization, and Solubility, *Chem. Mater.* 17, S. 3044.
- ⁷ Die eingestrahlenen Elektronen schlagen Elektronen aus der Probe heraus (Sekundärelektronen). Diese werden für die Erzeugung des Bildes verwendet.
- ⁸ Fiedeler, U. 2002, Rekombination und Diffusion in CuGaSe₂ – Solarzellen, Freie Universität Berlin, Dissertation.
- ⁹ Zur Verdeutlichung des Aufwandes soll hier auf die von der Britischen Gesundheitsagentur HSE (Health and Safety Executive) 2008 vorgeschlagenen Grenzwert von weniger als 0,01 Fasern/cm³ für Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) verwiesen werden. (vgl. UK Health and Safety Executive HSE: ‘Summary on the issues raised by BSI Doc. PD 6699-2:2007 Short Summary on fibre measurement issues’ (2008), www.hse.gov.uk/aboutus/meetings/iacs/acts/watch-2008-10-annex2.pdf). Für die Überwachung dieser Anforderung müsste ein hohes Luftvolumen durch einen Filter gesaugt und (auf einer Fläche von 1,5 mm²) mit einem TEM überprüft werden, um die kleinen CNT-Fasern erkennen zu können. Die notwendige hohe Vergrößerung (x 60.000 oder mehr) führt, gemeinsam mit dem kleinen optischen Gesichtsfeld für jede Beobachtung, zu einer exorbitanten Anzahl der notwendigen Einzelbeobachtungen.
- ¹⁰ Tiede, K., et al., 2008, Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and environment, in: *Food Additives & Contaminants, Part A*, 25, (7), S. 795-821.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien; www.oeaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „epub.oeaw“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 025, November 2011: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier025.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich) Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de