

Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln

Aktueller Überblick über die Messtechnik

J. Pelzer, O. Bischof, W. van den Brink, M. Fierz, H. Gnewuch, H. Isherwood, M. Kasper, A. Knecht, T. Krinke, A. Zerrath

Zusammenfassung Um der wachsenden Bedeutung der Nanotechnologie auch unter dem Aspekt des Arbeitsschutzes gerecht zu werden, sollte die Exposition gegenüber Nanopartikeln an Arbeitsplätzen bestimmt und überprüft werden. Die für Nanopartikel meist verwendete Messgröße ist die Partikelanzahlkonzentration. Einen Einstieg in die Messtechnik geben sieben Beiträge von sechs Herstellern. Diese stellen ihre für diese Messaufgabe geeigneten Geräte vor. Der durch die Geräte abgedeckte Partikelgrößenbereich sollte von ca. 10 bis 300 nm reichen, um sowohl Nanopartikel als auch deren Agglomerate zu erfassen. Die Messgeräte lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: größere stationäre Messgeräte, die partikelgrößenauflösende Messwerte liefern, sowie kleinere transportable oder personengetragene Geräte, die eine Gesamtkonzentration ermitteln.

Instruments for measuring the number concentration of nanoparticles – Overview of the current instrumentation technology

Abstract In order for the growing significance of nanotechnology to be addressed by occupational safety and health as well as from other aspects, workplace exposure to nanoparticles must be determined and examined. The quantity of measurement most frequently employed for nanoparticles is the particle number concentration. Seven contributions by six manufacturers provide an introduction to the subject of measurement. The manufacturers provide a presentation of their equipment for this measurement task. The particle size range covered by the instruments should extend from approximately 10 to 300 nm, in order to cover both discrete nanoparticles and their agglomerates. The instruments can be divided into two groups: larger, static instruments that deliver measurement results broken down by particle size, and smaller instruments that are transportable or worn on the person and which deliver a total concentration.

Dipl.-Ing. (FH) Johannes Pelzer,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Dr.-Ing. Thomas Krinke, Dr. rer. nat. Axel Zerrath,

Dipl.-Ing. Oliver Bischof,

TSI GmbH, Aachen.

Willem van den Brink,

Philips Research Europe, AE Eindhoven, Niederlande.

Dr. sc. nat. Martin Fierz,

Fachhochschule Nordwestschweiz, Windisch, Schweiz.

Dipl.-Ing. Harald Gnewuch,

Naneum Ltd., Canterbury, Vereinigtes Königreich.

Henna Isherwood, M. Sc.,

Dekati Ltd., Tampere, Finnland.

Andreas Knecht, Dr. sc. nat. Markus Kasper,

Matter Aerosol AG, Wohlen, Schweiz.

1 Einleitung

Die Nanotechnologie gewinnt in den letzten Jahren rasant an Bedeutung und gilt neben der Bio- und Informationstechnologie als eine der Zukunftstechnologien. In immer mehr Branchen werden Nanopartikel oder nanopartikelhaltige Materialien erzeugt oder verarbeitet. Schätzungen gehen von einem weltweiten Jahresumsatz von ca. 15 Billionen US \$ im Jahr 2015 aus. Die Anwendungsfelder reichen von der Medizin über die Oberflächenveredelung bis hin zur chemischen Industrie und beinhalten vielfältige Produkte. Als Nanopartikel bezeichnet man umgangssprachlich Objekte, die in ein, zwei oder drei Dimensionen eine Größe von 1 bis 100 nm aufweisen und gezielt wegen ihrer besonderen Stoffeigenschaften hergestellt werden.

Nanopartikel werden im Arbeitsschutz von den gleich großen ultrafeinen Partikeln unterschieden. Im Gegensatz zu Nanopartikeln sind ultrafeine Partikel Nebenprodukte bzw. Abfallprodukte zumeist aus thermischen Prozessen (Motorabgase, Schweißprozesse, Hausfeuerung). Es gibt jedoch auch natürliche Quellen ultrafeiner Partikel wie beispielsweise Meersalzaerosol. Die genaue Definition von Nanopartikeln und ultrafeinen Partikeln findet sich in der Vornorm ISO/TS 27687 „Nanopartikel – Terminologie und Definitionen“.

Durch die immer weitere Verbreitung der Nanotechnologie kommen auch immer mehr Beschäftigte während der Arbeit in Kontakt mit Nanopartikeln, sodass Nanotechnologie auch für den Arbeitsschutz eine immer größere Rolle spielt. Die Inhalation gilt als Hauptweg für die Aufnahme von Nanopartikeln in den menschlichen Körper [1]. Somit ist die Überwachung der Konzentration luftgetragener Partikel am Arbeitsplatz ein zentraler Punkt im Arbeitsschutz.








Zurzeit gibt es weder für ultrafeine noch für Nanopartikel gesundheitsbasierte Grenzwerte. Einige Arbeitsschutzinstitute schlagen Werte als vorläufige Beurteilungsmaßstäbe für Arbeitsplätze und Schutzmaßnahmen vor¹⁾. Diese Werte sind meistens als Partikelanzahl pro cm³ angegeben. Die massebezogene Bestimmung (Gravimetrie) in einer der gebräuchlichen Einheiten für Staubmessungen (z. B. mg/cm³) ist aufgrund der geringen Masse der sehr kleinen Objekte nicht nutzbar und wird nach derzeitigem Stand der Erkenntnis der gesundheitlichen Wirkung nicht gerecht. Das meist verwendete Messgerät für die Partikelanzahlkonzentration ist der Kondensationspartikelzähler (CPC, Condensation Particle Counter). Der Messbereich dieses Gerätes ist jedoch deutlich größer als der Größenbereich der Nanopartikel, sodass keine eindeutige Messung der Nanopartikelkonzentration möglich ist. Auch die häufig eingesetzten optischen Messverfahren sind für die Nanopartikelmessung ungeeignet, da der wichtigste Größenbereich unter 100 nm nicht erfasst

¹⁾ vgl. www.dguv.de/ifa, Webcode d90477

Übersicht über die Messgeräte und ihre Parameter (Herstellerangaben).

1) Nach [2] korrelieren die mit FMPS und SMPS bestimmten Gesamtpartikelanzahlkonzentrationen stark ($r^2 = 0,91$).

2) In einem Ringversuch mit elf SMPS-Messgeräten wurde bei einem Durchfluss von 10 l/min für die Schleierluft eine Streuung über alle Messgeräte von 7 % für die Partikelgröße sowie von 8 % für die Partikelanzahlkonzentration ermittelt [3].

Hersteller	TSI Incorporated	TSI Incorporated	Naneum Ltd.	Dekati Ltd.	Matter Aerosol AG	Fachhochschule Nordwestschweiz	Philips Aerasense
Gerätename	Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™)	Fast Mobility Particle Sizer™ (FMPS™)	Nanoparticle Spectrometer Model NPS500 (Nano-ID™)	Electrical Low Pressure Impactor (ELPI+™)	Diffusion Size Classifier (DiSC)	miniature Diffusion Size Classifier (miniDiSC)	NanoTracer
Foto							
Physikalisches Messprinzip	Bipolare Neutralisation, Klassierung nach elektrischer Mobilität, Detektion mit Kondensationspartikelzähler	Unipolare, zweistufige elektrische Aufladung, Klassierung nach elektrischer Mobilität, Detektion mit Aerosolelektrometern	Klassierung nach elektrischer Mobilität, Detektion mit Kondensationspartikelzähler	Aufladung von Partikeln, Größenklassifizierung in einem Kaskadenimpaktor und elektrische Detektion	Diffusionsaufladung, Diffusionsabscheidung, Aerosolelektrometer	Elektrische Aufladung der Partikel gefolgt von zweistufiger elektrischer Detektion	Diffusionsaufladung, Elektrometer
Messbereich (Partikelgröße) in nm	2,5 bis 1000 je nach Konfiguration	5,6 bis 560	5 bis 500	6 bis 10000	10 bis 300	10 bis 300	10 bis 300
Messbereich (Konzentration) in Partikel/cm ³	1 bis 10 ⁸ je nach Modell	ca. 300 bis 5 · 10 ⁶	1 bis 10 ⁷	größenabhängig, ca. 150 bis 10 ⁷	10 ³ bis 10 ⁶	10 ³ bis 10 ⁷	10 ³ bis 2 · 10 ⁷
Messgenauigkeit	Größe: typisch < ± 5 %, Anzahlkonzentration: typisch ± 10 % ²⁾	nicht spezifiziert ¹⁾	Größe: typisch < ± 2 %, Anzahlkonzentration: typisch < ± 10% (CPC)	größenabhängig, ca. 10 #/cm ³ für 100-nm-Partikel	± 25 %	typischerweise ± 30 %	± 10 %
Partikelgrößeninformation	Größenverteilung	Größenverteilung	Größenverteilung	Größenverteilung	Mittlerer Partikeldurchmesser	Mittlerer Partikeldurchmesser	Mittlerer Partikeldurchmesser
Anzahl der Kanäle gesamt unter 100 nm	je nach Konfiguration: bis 167 bis 167	32 20	128 83	14 4	1	1 nicht anwendbar	1
Zeitauflösung in s	20 bis 300	1	min. 30 (SMPS) min. 1 (CPC)	0,1	1	1	3 oder 16
stationär/tragbar/personengetragen	stationär	stationär	tragbar	stationär	tragbar	alle drei Einsatzarten möglich	personengetragen
Gewicht in kg	ca. 26 bis 33, je nach Konfiguration	32	7	ca. 22	5,5	0,7	0,75
Abmessungen ca.: Höhe x Breite x Länge in cm	je nach Konfiguration	43,9 x 34,3 x 70,4	26 x 33 x 30	ca. 40 x 42 x 22	34 x 25 x 10	18 x 9 x 4,5	3,5 x 9,5 x 16,5

wird. Daher werden neue Messgeräte zur Ermittlung der Konzentration der Partikel in der Luft benötigt. Den Einstieg in den Bereich der Nanopartikelmesstechnik zu erleichtern und einen aktuellen Überblick zu verfügbare

Messgeräten zu bieten, hat sich dieser Artikel zur Aufgabe gemacht. Hierzu wurden die auf dem deutschen Markt vertretenen Hersteller im Sommer 2010 gebeten, ihre für diese Messaufgabe geeigneten Geräte – sowohl die auf dem Markt

etablierten als auch Neuentwicklungen – vorzustellen. Die zu bestimmende Messgröße ist die Partikelanzahlkonzentration; der Messbereich bezüglich der Partikelgröße sollte möglichst nah an der Definition von ultrafeinen Partikeln und Nanopartikeln liegen.

Die Messgeräte lassen sich in zwei Klasse aufteilen: Messgeräte, die eine größen aufgelöste Messung erlauben, jedoch wegen ihrer Komplexität und Größe nur bedingt transportabel sind, sowie kleine, einfachere Messgeräte, die auch für personengetragene Messungen geeignet sind, aber nur eine Gesamtanzahlkonzentration für einen bestimmten Messbereich und einen ungefähren mittleren Partikeldurchmesser liefern. Einen Überblick über die hier vorgestellten Geräte und ihre Eigenschaften gibt die **Tabelle**, eine detaillierte Beschreibung der Geräte schließt sich an. Alle technischen Daten und Informationen sind Herstellerangaben.

2 Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™)

2.1 Einführung

Als Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™) bezeichnet man vergleichsweise schnell messende elektrische Mobilitätsspektrometer zur hochauflösenden Messung der Partikelgrößenverteilung und -anzahl im Messbereich von 2,5 bis 1 000 nm. Das erste Differential Mobility Particle Sizer Spektrometer (DMPS) wurde von TSI Inc. vor mehr als 30 Jahren vorgestellt und 1993 in das schnellere SMPS überführt. Es ist derzeit sowohl für wissenschaftliche Arbeiten als auch für die Charakterisierung von Arbeitsplätzen als die führende Messmethode für Nanopartikel [4] etabliert.

2.2 Messprinzip und Geräteparameter

Das Funktionsprinzip des SMPS (**Bild 1**) beruht darauf, dass die Größenbestimmung der Partikel mittels elektrostatischer Klassierung mit der Zählung der Partikel je Größenklasse durch einen absoluten Partikelzähler kombiniert wird [5]. Die Probe wird dem SMPS häufig nach einer auf die Anwendung abgestimmten Probenkonditionierung zugeführt. Die erste Komponente im Elektrostatischen Klassierer ist ein Vorimpaktor, in dem große, außerhalb des Messbereichs liegende Partikel definiert abgeschieden werden, um eine nachträgliche Ladungskorrektur zu ermöglichen. Vom Vorimpaktor werden die Feinstpartikel dem Aerosolneutralisator des Elektrostatischen Klassierers zugeführt, in dem sie den Ladungsgleichgewichtszustand mit einer bipolaren Ladungsverteilung erreichen. Dieser elektrostatische Gleichgewichtszustand bedeutet, dass die Partikel jeweils einer Größe eine definierte Anzahlverteilung an Elementar-

ladungen pro Partikel tragen, unabhängig von ihren Materialeigenschaften [6]. Nach dem Aerosolneutralisator werden die Partikel in die eigentliche Klassiereinheit des Elektrostatischen Klassierers, den Differentiellen Mobilitätsanalytiker (DMA), weitergeleitet. Der DMA ist im Wesentlichen ein Zylinder aus elektropoliertem Edelstahl mit extrem geringer Wandrauigkeit. In diesem Zylinder befindet sich eine Zentralelektrode, die von partikelfreier Schleierluft laminar umströmt wird. Die Partikel folgen zunächst der Strömung ihres Trägergases durch den Zylinder. In Abhängigkeit von ihrer elektrischen Mobilität – die eine Funktion der Partikelgröße ist – legen positiv geladene Partikel jedoch nur einen gewissen Weg zurück, bis sie aufgrund der elektrostatischen Anziehung die partikelfreie Schleierluft durchdringen und nach innen zur negativ geladenen Zentralelektrode gelangen. Alle Partikel einer definierten elektrischen Mobilität bzw. Partikelgröße können durch Änderung der an die Zentralelektrode angelegten Hochspannung in einen kleinen Entnahmeschlitz am unteren Ende der Elektrode gesteuert werden.

Beim SMPS-System erfolgt die Messung der Größenverteilungen mittels einer patentierten Scanning-Methode, die Klassierung und Zählung der Partikel kontinuierlich und ohne Lücken in den Daten synchronisiert. Durch die kontinuierliche Änderung der Spannung wird die Klassierung der Nanopartikel in sehr enge Größenklassen mit einer echten Auflösung von 64 Klassen je Dekade realisiert. Nach der Größenbestimmung werden die Partikel dem Kondensationspartikelzähler (CPC) zugeführt, der die Partikelanzahl je Größenklasse misst. Im CPC werden die wenige Nanometer großen Partikel durch Aufkondensieren einer Arbeitsflüssigkeit in einer übersättigten Umgebung optisch vergrößert und anschließend mittels Streulicht erfassung gezählt. Die Steuerung von Elektrostatischem Klassierer und CPC erfolgt über einen Computer, der die Messdaten aufnimmt und auch unmittelbar als Partikelgrößenverteilung darstellt.

2.3 Schlüsselfunktionen

- Hohe Größenauflösung von 64 Kanälen je Dekade mit > 100 gemessenen Klassen unterhalb von 100 nm,
- Größenbereich von bis zu 2,5 bis 1 000 nm, je nach Konfiguration,
- Volumenströme, Messzeit und Größenbereich kann der Anwender flexibel der Messaufgabe anpassen,
- höchste Messgenauigkeit (Referenztechnologie),
- mobile Messungen mit neuem nicht radioaktivem Neutralisator (Modell 3087).

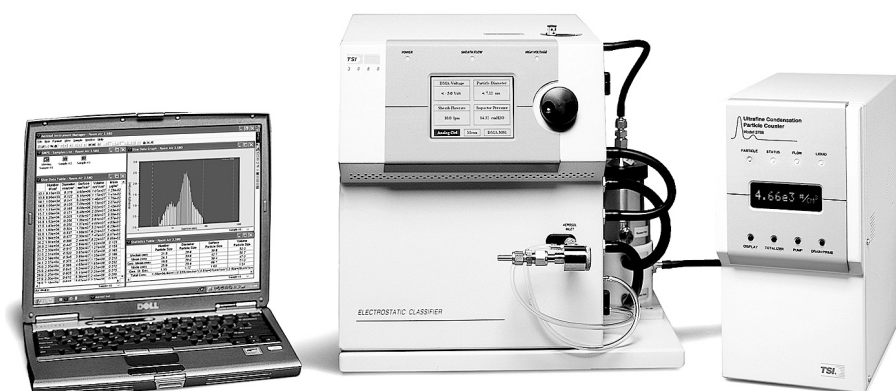


Bild 1. Messaufbau eines Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™).

2.4 Einsatzbeispiele und -beschränkungen

Das amerikanische Amt für Messwesen (NIST) hat für ideal kugelförmige Latex-Referenzpartikel (PSL) mit einer Größe von 100 nm einen zufälligen Fehler von 0,1 % ermittelt [7]. Das SMPS ist der Standard für die Charakterisierung submikroner Partikel und wird von Herstellern von Referenzpartikeln zur Qualitätskontrolle eingesetzt [8]. An Arbeitsplätzen wird das SMPS verwendet, um die Größenverteilung und Konzentration durch den Arbeitsprozess freigesetzter Partikel zu bestimmen, wie z. B. in der Standardarbeitsanweisung von NanoCare zur Messung von nanoskalierten Partikeln an Arbeitsplätzen definiert [9]. Selbst dieses schnell scannende Verfahren benötigt für eine komplette Größenbestimmung jedoch minimal 30 bis 60 s, sodass eine Eignung vor allem für Messungen unter stationären oder zumindest quasi-stationären Bedingungen gegeben ist. Ändert sich die Partikelgrößenverteilung hingegen während des Scans, kommt es zu Artefakten bei der Messung.

Die Verwendung eines radioaktiven Neutralisators begrenzt den Einsatz auf Messorte mit einer entsprechenden Umgangsgenehmigung. Der neue, nicht radioaktive Neutralisator 3087 ermöglicht einen uneingeschränkten Einsatz.

Da im DMA eine Spannung von bis zu 10 000 V angelegt wird, kann es im Fall von Verunreinigungen im DMA zu Funkenüberschlägen kommen, sodass der Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen nicht möglich ist.

3 Fast Mobility Particle Sizer™ (FMPS™)

3.1 Einführung

Viele Messplätze erfordern eine hohe zeitliche Auflösung, da das zu messende Aerosol dynamischen Änderungen unterworfen ist. Für die Charakterisierung dynamischer Prozesse wurde 2003 als neue Messmethode von TSI die Gruppe der schnell messenden Größenspektrometer eingeführt, zu der speziell für Motorenabgase das Engine Exhaust Particle

Sizer™ Spektrometer (EEPS™; [10]) und für allgemeine Anwendung im Nanopartikelbereich das Fast Mobility Particle Sizer™ Spektrometer (FMPS™; [11]) gehören. Beide Geräte beruhen auf einer Technologie, die an der Universität Tartu entwickelt und von TSI in Lizenz kommerzialisiert wurde [12].

3.2 Messprinzip und Geräteparameter

Das FMPS (Bild 2) misst mit sekundlicher Zeitauflösung Partikelgrößenverteilungen zwischen 5,6 und 560 nm. Dabei werden 32 Größenklassen im Konzentrationsbereich von ca. 300 bis ca. $5 \cdot 10^6$ Partikel/cm³ bestimmt. Das Messprinzip basiert wie beim SMPS auf der Messung der elektrischen Mobilität: Zur Minimierung von Diffusionsverlusten wird ein vergleichsweise hoher Probenahmestrom von 10 l/min über eine im Messgerät eingebaute und von diesem überwachte Pumpe bei Umgebungsdruck angesaugt. In einem Zyklon am Einlass werden zunächst alle Partikel mit einem Durchmesser > 1,0 µm abgeschieden, um eine Beeinflussung der Messung durch Partikel außerhalb des Messbereichs zu vermeiden. In einem zweistufigen Corona-Auflader werden die Partikel dann definiert elektrisch aufgeladen. Vom Auflader gelangen die Partikel unmittelbar in den DMA, wo sie in den schnell messenden Größenspektrometern im Gegensatz zum SMPS von der zylindrischen Zentralelektrode innen zur entsprechenden Gegenelektrode nach außen abgelenkt werden. Die Außenelektrode ist ringförmig aufgebaut, wobei die einzelnen Segmente als Sensorringe voneinander elektrisch isoliert sind. Beim Auftreffen der definiert geladenen Partikel auf einen Sensorring wird die Ladung an diesen abgegeben. Der erzeugte Strom wird durch ein hochempfindliches Elektrometer verstärkt. Die Elektrometersignale werden geräteintern in einem digitalen Signalprozessor verarbeitet und als Gesamtpartikelkonzentration sowie Partikelgrößenverteilung ausgegeben.

3.3 Schlüsselfunktionen

- Echtzeitmessung mit einer kompletten Größenverteilung je Sekunde durch hohe Zeitauflösung von 1 Hz,
- unipolare, elektrische Aufladung,
- Größenbereich von 5,6 bis 560 nm,
- Größenverteilung und Gesamtanzahlkonzentration,
- einfache Bedienbarkeit, keine Betriebsmittel nötig,
- ortsveränderliche Messungen (z. B. in mobilen Messlaboren).

3.4 Einsatzbeispiele und -beschränkungen

Das FMPS wurde entwickelt, um schnelle Änderungen von Partikelgrößenverteilungen genau zu messen. Typische Anwendungsbereiche sind Arbeitsplatzcharakterisierungen mit stark veränderlichen Quellen, z. B. Schweißrauche [13], Plasmabrennschneiden, Metallschleifen, Laserdruckeremissionen, Umfüllvorgänge und eine Vielzahl von anderen Arbeitsplätzen, die einen Umgang mit Nanomaterialien haben [14]. Da das Gerät ohne radioaktive Quelle auskommt, ist es ohne spezielle Genehmigung überall einsetzbar.

Im Vergleich zum SMPS hat das FMPS eine geringere Größenauflösung. Der Messbereich ist nach unten aufgrund der Elektrometer auf Partikelkonzentrationen über 300 Partikel/cm³ beschränkt.



Bild 2. Fast Mobility Particle Sizer™ (FMPS™).



Bild 3. Nanopartikel-Spektrometer Nano-ID™ NPS500.

4 Nanopartikel-Spektrometer Nano-ID™ NPS500

4.1 Einführung

Das Nanopartikel-Spektrometer Nano-ID™ NPS500 [15; 16], siehe Bild 3, misst, wählbar durch den Betreiber, entweder die Größenverteilung der Nanopartikelanzahl oder die gesamte Anzahl an Nanopartikel mit reduzierter Messzeit. Das Spektrometer verwendet eine auf Corona-Entladung basierende Einheit anstelle der üblichen, leicht radioaktiven Ladungsquellen und eine ungiftige, organische Arbeitsflüssigkeit anstelle von Alkoholen. Diese beiden Eigenschaften beseitigen alle normalerweise damit verbundenen Einschränkungen für den Transport und Import/Export, sowie die Notwendigkeit für besondere Vorrichtungen an Mess- und Lagerorten und für Sicherheitsschulung der Betreiber. Ein großer berührungsempfindlicher Bildschirm und eine intuitive Benutzeroberfläche erlauben die Eingabe von Messparametern und den Start der Messung in nur wenigen Minuten. Der integrierte Computer ermöglicht die Datenspeicherung und -verarbeitung und einen Betrieb ohne Aufsicht.

4.2 Messprinzip und Geräteparameter

Im größenabhängigen Betriebsmodus arbeitet das Gerät als SMPS: Das Spektrometer entnimmt das gewünschte Aerosol bei konstanter Durchflussrate von 0,2 l/min und fügt den Nanopartikeln eine bekannte Ladung mittels eines Ionisationsprozesses zu. Daraufhin werden die Nanopartikel durch ein elektrisches Feld geleitet, durch das sie ihrer Größe nach getrennt/klassifiziert werden, bevor sie in einer miniaturisierten Kondensationskammer zu messbarer Größe wachsen, um in dem darauffolgenden optischen Partikelzähler gezählt werden zu können. Das klassifizierende elektrische Feld wird kontinuierlich über einen spezifizierten Bereich variiert, wobei gleichzeitig die jeweils dazugehörige Partikelanzahl ermittelt wird. Das Resultat ist eine stetige Partikelgrößenverteilung, die grafisch als Anzahlkonzentration mit einer Konzentration von bis zu 10^7 Partikel/cm³ über die jeweilige Größe der Nanopartikel über einen Messbereich zwischen minimal 5 und maximal 500 nm mit einer Größenauflösung von bis zu 128 Messkanälen dargestellt wird. Die minimale Messdauer beträgt 30 s.

Im zweiten Betriebsmodus arbeitet das Gerät als CPC: Das Gerät misst hierbei die Gesamtanzahl der Nanopartikel, wobei das Aerosol durch die Kondensationskammer und den optischen Partikelzähler geleitet wird. Die maximal messbare Konzentration und minimale Messdauer betragen hierbei 10^7 Partikel/cm³ bzw. 1 s.

4.3 Schlüsselfunktionen

- Verwendung einer nicht radioaktiven Ionenquelle – keine Transportbeschränkungen, keine diesbezüglich spezielle Personalschulung,
- Verwendung einer nicht toxischen organischen Arbeitsflüssigkeit – ermöglicht 2 000 Betriebsstunden bis zum nächsten Nachfüllen,
- das minimale Messintervall im SMPS-Modus beträgt 30 s,
- betriebsbereit nach 90 s,
- portabel und funktional ohne Peripheriegeräte, Gewicht: 7 kg,
- intuitive Bedienung mittels großem berührungsempfindlichem Bildschirm.

4.4 Einsatzbeispiele und -beschränkungen

Größe, Gewicht und Komplexität von hochauflösenden Aerosolspektrometern haben bisher Messungen hauptsächlich auf das Labor beschränkt. Das NPS500 wurde speziell für solche Anwendungsorte entwickelt, die die gleichen hochauflösenden Größenverteilungen der Partikelanzahl, aber gleichzeitig eine gute mobile Einsatzmöglichkeit und einfache Handhabung erfordern, wie z. B. im Außenbereich, innerhalb von Fabrikationsanlagen oder sogar im Büro. Generell kann das Gerät u. a. in den Bereichen Nanotechnologie, Aerosolwissenschaften, Umweltforschung, Arbeitsschutz, Gesundheit/Toxikologie und zur Messung der Luftqualität im Innen-/Außenbereich Verwendung finden. Das Gerät kann nicht in explosionsgefährdeten Umgebungen eingesetzt werden.

5 Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)™

5.1 Einleitung

Der elektrische Niederdruckimpaktor ELPI (Bild 4) ist ein Messgerät, das die Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung im Größenbereich von 0,006 bis 10 µm



Bild 4. Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), Modellversion ELPI+.

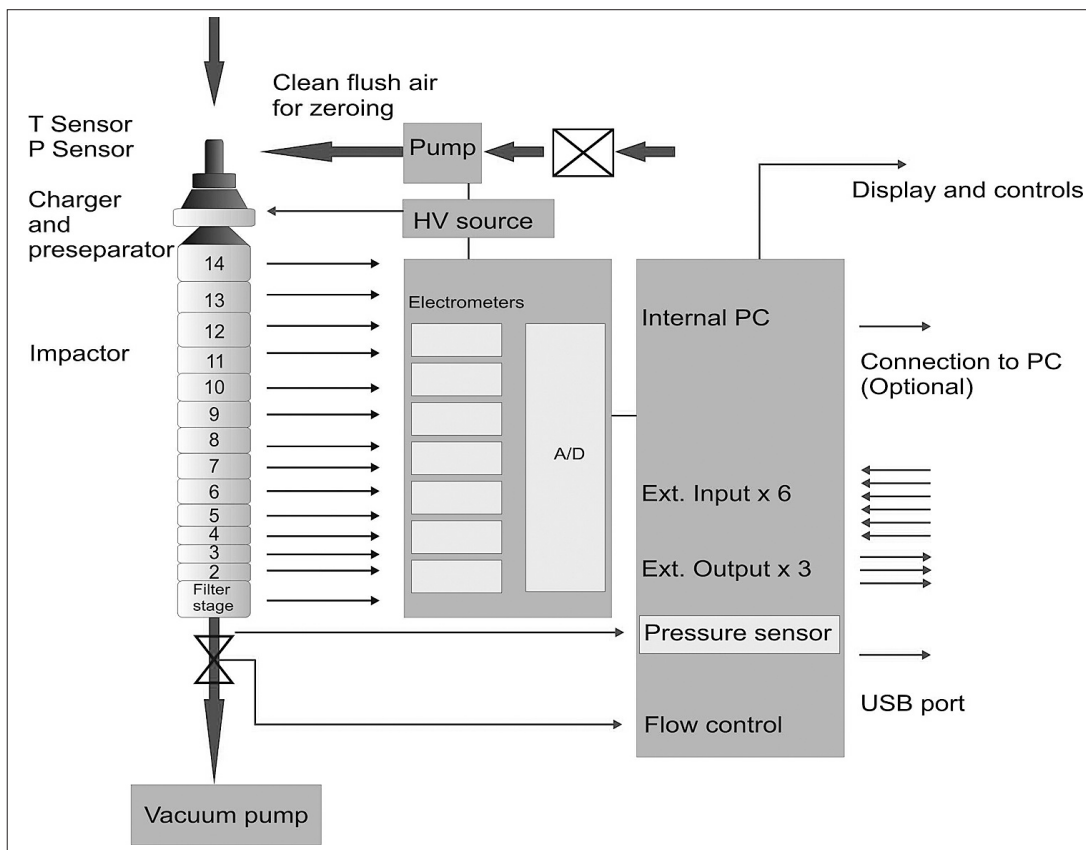


Bild 5. Messprinzip des ELPI+.

quasi in Echtzeit ermittelt. Aufgrund seines breiten Partikelgrößen- und Konzentrationsbereichs kann das ELPI in einer Vielzahl von Anwendungen in der Partikelmessung eingesetzt werden, angefangen bei Emissionsmessungen in Kraftwerken bis hin zu Messungen der Luftqualität in Innenräumen oder an Arbeitsplätzen.

5.2 Messprinzip und Geräteparameter

Das Messprinzip des ELPI basiert auf der Verbindung von elektrischer Partikelaufladung in einer unipolaren Diffusionsladeeinheit, der Partikelgrößenklassifizierung in einem mehrstufigen Niederdruck-Kaskadenimpaktor und der elektrischen Detektion der aufgeladenen Partikel. Partikel, die nach dem Passieren der Aufladeeinheit (corona charger) eine bekannte Aufladung haben, werden entsprechend ihrem aerodynamischen Durchmesser in einem Impaktor mit elektrisch voneinander isolierten Stufen klassifiziert. Somit findet ein Ladungstransport in die Impaktorstufen statt, der mithilfe von Elektrometerverstärkern für jede einzelne Impaktorstufe erfasst wird. Das gemessene Stromsignal ist direkt proportional zur Partikelanzahlkonzentration der entsprechenden Impaktorstufenklasse. Die Größenverteilung wird mithilfe paralleler Elektrometer in Echtzeit und mit einer Zeitauflösung von 1 s gemessen [17]. Bild 5 zeigt das Messprinzip.

Das ELPI bietet auf schnelle Art und Weise die Messung der Partikelgrößenverteilung und zusätzlich die Möglichkeit, die größenklassifizierten Partikel nach der Echtzeitmessung einer chemischen Analyse zu unterziehen. Partikel in verschiedenen Größenfraktionen können auf Folien, die auf den Impaktorstufen angebracht sind, gesammelt werden. Die gesammelten Partikel können dann nach der Messung auf ihre chemische Beschaffenheit analysiert werden, z. B. zur Bestimmung der Partikelherkunft.

5.3 Schlüsselfunktionen

- Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und Anzahlkonzentrationsmessung in Echtzeit,
- optionale Echtzeitmessung der Größenverteilung aufgeladener Partikel,
- breiter Partikelgrößenbereich von 6 nm bis 10 µm,
- Sammlung größenklassifizierter Partikel zur weiteren Analyse,
- breiter Anzahlkonzentrationsbereich.

5.4 Einsatzbeispiele und -beschränkungen

Typische Anwendungen für das ELPI sind:

- Partikelmessung in Verbrennungsprozessen, z. B. in Kraftwerken,
- Abgase im Automotive-Bereich und Blow-By-Gas-Emissionsstudien,
- Studien zur Luftqualität der Umgebungsluft und in Innenräumen,
- Nanopartikelmessungen, z. B. in Materialprozessen.

Das Messprinzip des ELPI basiert auf der Impaktion und weist daher einige der mit Impaktormessungen einhergehenden Probleme auf. So kann es unter Umständen zum Bounce- und Blow-off-Effekt kommen [18]. Da das ELPI während der Messung Partikel sammelt, bedarf die Impaktoreinheit regelmäßiger und gründlicher Reinigung.

6 Diffusion Size Classifier (DiSC)

6.1 Einführung

Gesundheitliche Effekte von Nanopartikeln korrelieren offenbar besonders gut mit ihrer Anzahlkonzentration bzw. Oberfläche. Mangels geeigneter Messgeräte stützen sich aber nach wie vor zahlreiche epidemiologische und toxikologische Studien hilfsweise auf die Gesamtmasse, obwohl



Bild 6. Diffusion Size Classifier (DiSC).



Bild 7. Miniature Diffusion Size Classifier (miniDiSC).

deren mangelnde Eignung als gesundheitsrelevanter Parameter allgemein bekannt ist. Diese messtechnische Lücke schließen neuerdings kompakte und relativ preisgünstige Nanopartikelzähler wie der Diffusion Size Classifier (DiSC) [19 bis 21].

Beim DiSC/MiniDiSC (Bilder 6 und 7) handelt es sich um portable Sensoren zur Messung von Partikelanzahl und -durchmesser mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 1 s. Die gleichzeitige Erfassung von Anzahlkonzentration und Partikelgröße ermöglicht die Angabe weiterer charakteristischer Parameter, wie der in der Lunge abgeschiedenen Partikeloberfläche (Lung Deposited Surface Area, LDSA) und auch der Masse.

Der DiSC ist sowohl als robustes Tischgerät als auch als personengetragenes Handgerät verfügbar. Bei beiden Versionen beträgt die Batterielaufzeit bis zu 8 h. Messdaten können auf einer Speicherkarte festgehalten und nach der Messung per USB-Kabel auf einen externen Rechner übertragen werden. Zusätzlich verfügt das Tischgerät über eine Bluetooth-Schnittstelle.

Aufgrund der geringen Abmessung, insbesondere des MiniDiSC, der einfachen Bedienung und des netzunabhängigen Betriebs eignet sich der DiSC gut für die Ermittlung der persönlichen Exposition, etwa an partikelbelasteten Arbeitsplätzen.

6.2 Messprinzip und Geräteparameter

Der DiSC basiert auf der elektrischen Aufladung von Aerosolen. Die Partikel werden mit positiven Luftionen vermischt,

die in einer Corona-Entladung erzeugt werden. Die geladenen Partikel werden danach in zwei Stufen mittels Elektrometern (sehr empfindlichen Stromverstärkern) detektiert. Die erste Detektorstufe besteht aus einem Stapel von Stahlgittern, in dem bevorzugt kleine Partikel durch Diffusion abgetrennt werden. In der zweiten Stufe befindet sich ein hocheffizienter Partikelfilter, der alle übrigen Partikel einfängt. Aufgrund des Verhältnisses der Ströme, die auf den beiden Stufen gemessen werden, kann auf den mittleren Partikeldurchmesser geschlossen werden und daraus mithilfe des Gesamtstroms auf die Partikelanzahl. Der DiSC erfasst Partikel in einem Größenbereich von 10 bis etwa 400 nm, wobei der Modalwert unter 200 nm liegen muss. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von knapp 1 000 bis über 1 000 000 Partikel pro cm^3 . Die Genauigkeit der Messung hängt von der Form der Partikelgrößenverteilung ab und beträgt für Anzahlkonzentration und Durchmesser im ungünstigsten Fall 30 %. Die zeitliche Auflösung liegt bei 1 s. Die Datenaufzeichnung erfolgt auf SD-Karten bis 2 GB; was für bis zu zwei Jahren Messzeit ausreicht. Die Messdaten müssen am PC ausgewertet werden. Das Gerät sollte einmal jährlich gewartet und neu kalibriert werden.

6.3 Schlüsselfunktionen

- Messung von Partikel-Anzahlkonzentration, Modaldurchmesser und in der Lunge abgeschiedener Partikeloberfläche (Lung Deposited Surface Area, LDSA),
- Abschätzung der Partikelmasse,
- Batteriebetrieb bis zu 8 h,
- Datenaufzeichnung im Sekundentakt,
- Datenübertragung auf externen Rechner via Bluetooth oder USB,
- Bei ausgeschaltetem Partikelauflader kann das Gerät als Aerosolelektrometer verwendet werden.

6.4 Einsatzbeispiele und -beschränkungen

Im Gegensatz zu anderen Messgeräten benötigt der DiSC weder Arbeitsflüssigkeiten noch radioaktive Quellen und kann in jeder Lage betrieben werden. Typische Einsatzbereiche sind die Ermittlung der persönlichen Exposition, etwa an partikelbelasteten Arbeitsplätzen (Dieselruß; Schweißrauch, siehe Bild 8; industrielle Nanomaterialien) oder bei gefährdeten Personengruppen (Asthmatiker, COPD-Patienten). Im Bereich der Immissionsmessung wird der Aufbau von Messnetzen mit hoher räumlicher Auflösung möglich. Der MiniDiSC ist sehr klein und dadurch z. B. für personengetragene Messungen besonders gut geeignet. Aufgrund der hohen Zeitaufklärung sind DiSCs auch für schnell veränderliche Aerosolquellen einsetzbar. Der DiSC ist kein Präzisionsmessgerät. Aufgrund des Messprinzips (Schätzung der Aerosolgrößenverteilungsbreite) sowie des Aufladungsvorgangs, der leicht von der Partikelmorphologie abhängig ist, können Abweichungen bis zu $\pm 30\%$ verglichen mit CPC oder SMPS auftreten. Das Gerät ist also besonders dort geeignet, wo eine schnelle und einfache Abschätzung der Partikelanzahlkonzentration und des mittleren Durchmessers genügt, und weniger für präzise Messungen. Aufgrund des Detektionslimits von ca. 1 000 Partikel/ cm^3 ist es für sehr saubere Arbeitsplätze oder Reinnräume nicht verwendbar. Mikrometer-Partikel werden im Gerät fälschlicherweise als viele Nanometer-Partikel interpretiert. Wenn



Bild 8. Einsatz eines miniDISC für Messungen an einem Schweißarbeitsplatz.

viele Mikrometer-Partikel vorhanden sind, müssen diese mit dem mitgelieferten Impaktor (Abscheidegrenze ca. 700 nm) abgeschieden werden.

6.5 Ausblick/Weiterentwicklungen

Der DiSC ist eine Sonderform der Elektrischen Diffusionsbatterie (EDB), die mit mehreren Diffusionsstufen operiert und die Erfassung von Größenverteilungen in vier bis sechs Kanälen ermöglicht. Die EDB kann nicht nur die Breite einer Größenverteilung abschätzen, sondern auch bimodale Verteilungen erfassen. Eine optimierte Form der EDB befindet sich derzeit in Erprobung. Sie weist fünf Kanäle auf, kann dank Batteriebetrieb bis zu 8 h netzunabhängig und mobil messen. Partikelgrößen- und Konzentrationsbereich sind identisch mit dem des DiSC.

7 Aerasense NanoTracer

7.1 Einführung

Der Aerasense NanoTracer [22; 23] ist ein Handgerät (Bild 9), das die Echtzeitdetektion von Nanopartikeln in der Größenordnung von 10 bis 300 nm ermöglicht. Dank seiner guten Zeitauflösung und der geringen Größe ist er sehr vielseitig einsetzbar. Sowohl für personengetragene als auch für stationäre Messungen im Laborbereich und an industriellen Arbeitsplätzen ist er gut geeignet. Der NanoTracer ermittelt die Partikelanzahlkonzentration und den mittleren Partikeldurchmesser. Zum NanoTracer gehört die PC-Analysesoftware NanoReporter. Diese speziell entwickelte Software bie-



Bild 9. Aerasense NanoTracer.

tet einfache aber leistungsstarke Analyse, Vergleich und Archivierung von Messdaten. Die Anzeige von sowohl Online- als auch gespeicherten Messdaten kann entweder in grafischem oder in numerischem Format erfolgen.

7.2 Messprinzip und Geräteparameter

Der NanoTracer beruht auf der Funktionsweise der Diffusionsaufladung. Nach der Aufladung des Aerosols mittels Coronaentladung passiert es zwei parallele Elektroden, an denen eine Rechteckspannung anliegt. Solange die Spannung Null ist, werden keine Partikel abgelenkt und ein sehr empfindliches Elektrometer misst die transportierte Ladung aller Partikel. Wenn eine Spannung an den Elektroden anliegt, werden die kleinen, geladenen Partikel, die eine hohe Beweglichkeit haben, an den Elektroden abgeschieden und ein niedriger Strom wird vom Elektrometer gemessen. Aus diesen beiden Messwerten können die Partikelanzahlkonzentration, der mittlere Partikeldurchmesser und auch die Partikellängenzkonzentration, die proportional zur Oberfläche ist, berechnet werden. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel und bei bekannter Dichte kann selbst die in der Lunge abgeschiedene Massenkonzentration mit guter Genauigkeit geschätzt werden.

7.3 Schlüsselfunktionen

Der NanoTracer benötigt aufgrund seines Messprinzips keine Betriebsmittel (z. B. Alkohol) oder eine radioaktive Quelle. Auch seine geringe Größe, die gute Zeitauflösung und der günstige Preis sind wichtige Merkmale. Somit hat der NanoTracer deutlich weniger Einsatzbeschränkungen als Vergleichsgeräte wie SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) oder CPC (Condensation Particle Counter). Der NanoTracer arbeitet in zwei verschiedenen Modi: Im Advanced Modus misst er alle 16 s sowohl die Partikelkonzentration als auch die mittlere Partikelgröße. Im Fast Modus misst er ausschließlich die Partikelkonzentration, jedoch mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 3 s. Der NanoTracer verfügt über eine Markerfunktion, die für die Expositions- und Emissionsbewertung von Bedeutung ist. Durch Tastendruck kann der Zeitpunkt markiert werden, zu dem ein Ereignis auftrat, das die Nanopartikelkonzentration in der Luft beeinflussen könnte. Der Benutzer ist dann in der Lage, in der NanoReporter-Software über die Marker Spitzenwerte in den Messkurven Ereignissen am Arbeitsplatz zuzuordnen. Der NanoTracer ist mit wiederaufladbaren Batterien und Datenlogger ausgestattet und wird als Teil eines umfangreichen Kits geliefert.

7.4 Einsatzbeispiele und -beschränkungen

Der NanoTracer wird in Nano-Laboratorien, Produktionsbetrieben und an anderen Arbeitsplätzen eingesetzt, an denen Nanomaterialien angewendet werden. Spotmessungen, Messungen von persönlichen Expositionen und unbeabsichtigten Prozessemissionen sind möglich. Zusammen mit der Probenahme an Filtern, die anschließend auf die Existenz von Nanomaterialien analysiert werden (beispielsweise mittels Rasterelektronenmikroskopie, Spektrographie), bietet er eine gute und leicht durchführbare erste Bewertung des Emissions- oder Expositionsrisikos.

Das Gerät ist nicht ex-geschützt und darf daher nicht ohne spezielle Vorsichtsmaßnahmen in explosionsgefährdeter Atmosphäre eingesetzt werden. Außerdem hat das Instrument keine genaue Messbereichsgrenze im oberen Partikelgrö-

Benbereich. Es misst daher auch Partikel oberhalb des Nanobereichs, jedoch mit sehr geringer Empfindlichkeit.

8 Ausblick

Die vorgestellten sieben Messgeräte ermöglichen die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration oder der größen aufgelösten Partikelanzahlkonzentration. Hierzu werden zwei Zählverfahren verwendet. Zum ersten die Partikelzählung mittels der Aufkondensation eines Arbeitsfluids auf den Partikeln und die anschließende optische Zählung der nun deutlich größeren Partikel/Tröpfchen. Dieses Verfahren kann jedoch nur die Anzahlkonzentration bestimmen. Mit

hilfe vorgeschalteter Partikelgrößenklassierer kann zusätzlich eine Größenverteilung ermittelt werden. Im zweiten Verfahren wird die durch die Partikel transportierte Ladung nach einer elektrischen Aufladung gemessen. Dieses Verfahren lässt Aussagen zur Gesamtpartikelanzahl und zur mittleren Partikelgröße zu. Eine Unterscheidung der Nanopartikel von ultrafeinen Partikeln ist mit beiden Methoden nicht möglich. Somit muss die Aufgabe der genauen Charakterisierung der Nanopartikel in der Luft im Rahmen einer Standard-Arbeitsplatzmessung als ein Schwerpunkt der zukünftigen Geräteentwicklung angesehen werden. Davon unberührt bleibt die toxikologische Beurteilung aller unterschiedlicher Nanopartikel. Diese bleibt für einen medizinisch basierten Grenzwert weiterhin notwendig.

Literatur

- [1] *Sadrieh, N.; Wokovich, A. M.; Gopee, N. V.; Zheng, J.; Haines, D.; Parmiter, D.; Siitonen, P. H.; Cozart, C. R.; Patri, A. K.; McNeil, S. E.; Howard P. C.; Doub, W. H.; Buhse, L. F.*: Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide (TiO₂) from sunscreen formulations containing nano- and sub-micron-size TiO₂ particles. *Toxicol. Sci.* 115 (2010) Nr. 1, S. 156-166.
- [2] *Jeong, C.-H.; Evans, G. J.*: Inter-comparison of a fast mobility particle sizer and a scanning mobility particle sizer incorporating an ultrafine water-based condensation particle counter. *Aerosol Sci. Technol.* 43 (2009), S. 364-373.
- [3] *Dahmann, D.; Riediger, G.; Schlatter, J.; Wiedensohler, A.; Carli, S.; Graff, A.; Grosser, M.; Hojgr, M.; Horn, H.-G.; Jing, L.; Matter, U.; Monz, C.; Mosimann, T.; Stein, H.; Wehner, B.; Wieser, U.*: Intercomparison of mobility particle sizers (MPS). *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 61 (2001), S. 423-428.
- [4] *Horn, H.-G.; Bischof, O. F.; Singh, M.; Erickson, K. E.; Osmondson, B.*: The use of the electrical mobility technique for real-time in-situ measurements of nanoparticle size distributions. *Nanotech Northern Europe 2007. Abstracts*, S. 113-114. Espoo, Finnland 2007.
- [5] ISO 15900: Determination of particle size distribution – Differential electrical mobility analysis for aerosol particles. Genf: International Organisation for Standardisation 2009.
- [6] *Wiedensohler, A.*: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *J. Aerosol Sci.* 19 (1988) Nr. 3, S. 387-389.
- [7] *Kinney, P. D.; Pui, D. Y. H.; Mulholland, G. W.; Bryner, N. P.*: Use of the electrostatic classification method to size 0.1 µm SRM particles – A feasibility study. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 96 (1991), S. 147.
- [8] *Vasiliou, J.*: An evaluation of a scanning mobility particle sizer with NIST-traceable particle size standards. *Nanotech 2005. Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show. Vol. 2.*
- [9] *Nanocare SAA APM 5: Vorgehensweise bei Partikelmessungen mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (TSI Model 3936).* www.nanopartikel.info/cms/Projekte/NanoCare/NanoCare-Publikationen
- [10] *Ivanisin, M.; Heiden, B.; Bischof, O. F.; Krinke, T.; Zerrath, A. F.*: Abgaspartikelmessmethoden und Auswirkung der Abgasnachbehandlung auf die Partikelanzahlmissionen. *Proceedings of 2. CTI Fachkonferenz Diesel-Partikel-Filter, Stuttgart, 19.-20 April 2005.*
- [11] *Asbach, C.; Kaminski, H.; Fissan, H.; Monz, C.; Dahmann, D.; Mühlhopt, S.; Paur, H.-R.; Kiesling, H.J.; Herrmann, F.; Voetz, M.; Kuhlbusch, T. A. J.*: Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) Nr. 7, S. 1593-1609.
- [12] *Mirme, A.; Noppel, M.; Peil, I.; Salm, J.; Tamm, E.; Tammet, H.*: Multi-channel electric aerosol spectrometer. In: *11th Int. Conf. on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei, Budapest 1984. Bd. 2, S. 155-159.* Hrsg.: Hungarian Meteorological Service, Budapest.
- [13] *Isaxon, C.; Pagels, J.; Gudmundsson, A.; Asbach, C.; John, A. C.; Kuhlbusch, T. A. J.; Karlsson, J. E.; Kammer, R.; Tinnerberg, H.; Nielsen, J.; Bohgard, M.*: Characteristics of welding fume aerosol investigated in three Swedish workshops. *J. Phys.: Conf. Series* 151 (2009) Nr. 012059, S. 1-5.
- [14] *SAA APM 06: Vorgehensweise bei Partikelmessungen mit dem Fast Mobility Particle Sizer (TSI Model 3091).* www.nanopartikel.info/cms/Projekte/NanoCare/NanoCare-Publikationen
- [15] Weitere Informationen unter www.naneum.com
- [16] *Nano-ID™ Nanoparticle Spectrometer.* www.pmeasuring.com/particleCounter/nanoParticleSamplers/particleCharacterization/NanoIDNPS500
- [17] *Keskinen, J.; Pietarinen, K.; Lehtimäki, M.*: Electrical low pressure impactor. *J. Aerosol Sci.* 23 (1992), S. 353-360.
- [18] *Baron, P.; Willeke, K.*: *Aerosol measurement – principles, techniques, and application.* 2nd Edition. Hoboken: John Wiley & Sons 2001.
- [19] *Fierz, M.; Burtcher, H.; Steigmeier, P.; Kasper, M.*: Field measurement of particle size and number concentration with the Diffusion Size Classifier (DiSC). *SAE 2008-01-1179* (2008).
- [20] *Asbach, C.; Fissan, H.; Stahlmecke, B.; Kuhlbusch, T. A. J.; Pui, D. Y. H.*: Conceptual limitations and extensions of lung-deposited nanoparticle surface area monitor. *J. Nanopart. Res.* 11 (2009), S. 101-109.
- [21] *Fierz, M.; Houle, C.; Steigmeier P.; Burtcher, H.*: Design, calibration and field performance of a miniature diffusion size classifier. *Aerosol Sci. Technol.* 45 (2011), S. 1-10.
- [22] *Marra, J.; Voetz, M.; Kiesling, H.-J.*: Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 12 (2010), S. 21-37.
- [23] *Marra, J.; van den Brink, W.; Goossens, H.; Kessels, S.*: Nano particle monitoring for exposure assessment, monitoring airborne nanoparticles creates awareness and enables control. *IEEE Nanotechnol. Mag.* 3 (2009) Nr. 2, S. 6-37.