

Messtechnische Bestimmung von ultrafeinen und Nanopartikeln bei mechanischen Bearbeitungsverfahren von Nanomaterialien und deren Kompositen

C. Möhlmann, J. Pelzer, A. Hellmann, J. Niklas

Zusammenfassung Aerosolpartikel lassen sich nach ihrer Anzahl, der Größe, Form, Oberfläche oder dem Volumen bzw. der Masse charakterisieren. Zusätzlich ist die chemische Zusammensetzung von Interesse. Die bei Nanoobjekten und Agglomeraten bedeutsamen Parameter Anzahl- und Oberflächenkonzentration pro Luftvolumen kann man mit verschiedenen Messgeräten hinsichtlich eines Gesamtwertes und in Abhängigkeit von der Partikelgröße als Verteilung ermitteln. Daneben ist eine parallele Sammlung der Aerosole auf Filtern für eine chemische und elektronenmikroskopische Analyse wichtig. Bei den Versuchen kamen ein Scanning Mobility Particle Sizer, ein Kondensationspartikelzähler, ein Electrical Low Pressure Impactor sowie ein Nanometer Aerosol Sampler zum Einsatz.

Measurement of ultrafine and nanoparticles generated by mechanical machining of nanomaterials and their composites

Abstract Aerosol particles can be characterized according to their number, size, surface or their volume and, respectively, mass. Additionally, the chemical composition is of interest. The parameters number and surface area concentration of nano-objects and agglomerates can be measured in respect to an integral value or in dependence of the particle size as a distribution. Apart from these a parallel sampling of aerosols onto filters is important for a chemical and electron microscope analysis. During the investigations a Scanning Mobility Particle Sizer, a condensation particle counter, an Electrical Low Pressure Impactor and a Nanometer Aerosol Sampler were used.

1 Einleitung

Bei der mechanischen Bearbeitung von festen Materialien kann ein breites Spektrum von Partikeln freigesetzt werden. Für arbeitshygienische Fragestellungen ist der Größenbereich zwischen ca. 1 nm und 100 µm von Interesse, der die einatembaren Partikel umfasst. Die Norm DIN EN 481 [1] beschreibt drei Staubfraktionen – alveolengängig, thorakal und einatembare –, die nach dem Wirkungsbereich im Atemtrakt unterteilt sind. Für die kleinen Partikel haben sich weitere Festlegungen ergeben. So beschreibt eine Messkonvention einiger europäischer Institute aus dem Arbeitsschutz ultrafeine Aerosole [2]. Als ultrafeines Aerosolteilchen wird

ein Teilchen bezeichnet, dessen Mobilitäts-Äquivalentdurchmesser bei $< 0,1 \mu\text{m}$ liegt. Dabei möchte man nicht nur solche Teilchen bestimmen, die $< 0,1 \mu\text{m}$ (100 nm) sind, also im Wesentlichen Primärpartikel, sondern auch deren Agglomerate und Aggregate, die ebenso luftgetragen sind. Die ausgewählten Messgeräte sollten den zu messenden Zielbereich der Partikelgröße von ca. 10 bis 500 nm abdecken. Die Anzahlkonzentrationen, die an Arbeitsplätzen zu finden sind, bewegen sich zwischen wenigen Tausend Partikeln pro cm^3 bis zu etwa 10^8 pro cm^3 . Die Teilchengröße wird in diesem Größenbereich nach dem Mobilitäts-Äquivalentdurchmesser bestimmt. Der Begriff Nanoobjekt ist in der Technischen Spezifikation ISO/TS 27687 [3] definiert. Dabei werden Partikel mit mindestens einer Dimension $< 100 \text{ nm}$ als Nanoobjekte bezeichnet.

Aerosolpartikel lassen sich nach ihrer Anzahl, der Größe, Form, Oberfläche oder dem Volumen bzw. der Masse charakterisieren. Zusätzlich ist die chemische Zusammensetzung von Interesse. Die im Folgenden beschriebenen Methoden und Geräte können für die Größenanalyse speziell von ultrafeinen und Nanoaerosolen eingesetzt werden.

2 Methoden und Geräte

Neben der bei Vergleichen mit Grenzwerten angewandten Bestimmung der Masse von Aerosolen ist die Messung der Anzahl und Oberfläche bedeutsam. Bei submikronen Partikeln ist die Masse schwieriger zu bestimmen. So hat ein 100 nm großer Partikel nur den millionsten Teil der Masse eines 10 µm großen Partikels. Somit rücken die Anzahl- und Oberflächenbestimmung in den Vordergrund.

2.1 Anzahlkonzentration

Für den Parameter Anzahlkonzentration bieten sich bei Nanoobjekten und Agglomeraten Messgeräte wie Kondensationspartikelzähler und Elektrometer an, die Werte für die Gesamtanzahlkonzentration im Sekundenintervall ausgeben. Ein Vergleich solcher Geräte, die auch an Arbeitsplätzen einsetzbar sind, ist von *Asbach* et al. [4] beschrieben. Sind Informationen zur Größenverteilung gewünscht, so kommen Mobilitätsspektrometer (z. B. Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) oder Niederdruckkaskadenimpaktoren mit Ladungsmessung der Partikel (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) zum Einsatz. Eine alternative aufwendige Methode ist die Elektronenmikroskopie, sofern die Sammel-effizienz der Probenahmegeräte zur Belegung von Proben-trägern bekannt ist und eine repräsentative Probe genommen wurde. Für den Partikelgrößenbereich ab ca. 500 nm eignet sich ein aerodynamischer Partikelklassierer (Aerodynamic Particle Sizer, APS). Ebenso sind optische Partikel-spektrometer einsetzbar, die den Größenbereich von ca. 200 nm bis 20 µm abdecken.

Dipl.-Phys. Carsten Möhlmann,
Dipl.-Ing. (FH) Johannes Pelzer,

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

M. Sc. Albert Hellmann, Dipl.-Ing. Jens Niklas,

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik,
Technische Universität Kaiserslautern.

Übersicht der Messmethoden für Aerosole.

Parameter	Gesamtkonzentration	Größenverteilung über die Partikelgröße
Anzahl	Kondensationspartikelzähler	Mobilitätsspektrometer, Elektronenmikroskopie, ELPI
Oberfläche	Diffusionsauflader, auch für im Atemtrakt abgeschiedene Partikelanteile	ELPI; Mobilitätsspektrometer und Elektronenmikroskopie indirekt
Masse	stationäre und tragbare Aerosolsammler, TEOM	Kaskadenimpaktoren; Mobilitätsspektrometer und ELPI indirekt

2.2 Oberflächenkonzentration

Der Aerosolparameter Oberflächenkonzentration, gemessen in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, lässt sich mithilfe von Diffusionsaufladern bestimmen, die deren Gesamtwert messen. Die Aerosolpartikel werden im Diffusionsauflader unipolar aufgeladen. Diese Aufladung ist proportional zu der nach außen weisenden Partikeloberfläche und wird in einem Elektrometer bestimmt. In dieser Gruppe gibt es Geräte, die auch die Oberflächenkonzentration eines im Atemtrakt abgeschiedenen Anteils (alveolengängig, tracheobronchial) bestimmen. Bei Agglomeraten ergibt sich mit dieser Methode ein empfindlicherer Nachweis als es die reine Anzahlmessung erlaubt. Gasadsorptionsverfahren, wie sie zur Bestimmung der Oberfläche von Pulvern Verwendung finden, werden für auf Probenträgern gesammelten Aerosolteilchen nicht verwendet; die Oberfläche des Sammelmediums ist im Allgemeinen nicht ausreichend spezifizierbar und die Menge der abgeschiedenen Partikel wäre zu klein. Um eine Größenverteilung der Oberflächenkonzentration zu ermitteln, lassen sich elektrische Niederdruckkaskadenimpaktoren einsetzen. Ergebnisse von Mobilitätsspektrometern erlauben eine Abschätzung ausgehend von der Anzahlgrößenverteilung unter Annahme sphärischer Partikel. Mit der Elektronenmikroskopie kann aus dem projizierten Umriss eines Partikels ein Kreis gleicher Fläche errechnet werden, mit dem sogenannten Stokes-Durchmesser als Äquivalentwert des Durchmessers. Unter Annahme der Kugelform würde somit eine Partikeloberfläche bestimmt, die bei erhöhtem Arbeitsaufwand nicht gut mit den anderen Methoden vergleichbar ist. Bei Agglomeraten und Aggregaten ist der Aufwand durch das Vermessen der Primärpartikel entsprechend höher.

2.3 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration als dritter Parameter zur Charakterisierung von Aerosolpartikeln kann zum einen als Gesamtwert für verschiedene Größenfraktionen ermittelt werden. Hierfür gibt es eine große Anzahl stationärer und tragbarer Probenahmegeräte für die Fraktionen einatembare, thorakal/PM₁₀, alveolengängig, PM₄, PM_{2,5}, PM₁ [5], die nach dem aerodynamischen Partikeldurchmesser abscheiden. Funktionsprinzipien dieser Geräte beruhen auf Sedimentation (Horizontalelutriator, Vertikalelutriator), Zentrifugalabscheidung im Zyklon und Trägheitsabscheidung durch Impaktion. Es existiert ein direkt anzeigendes Gerät, das die Frequenzänderung einer schwingenden Säule bei Änderung seiner Masse bestimmt (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM). Auf der Säule ist ein Filter montiert, auf dem sich die Partikel abscheiden. Aus dieser Frequenzänderung wird die gesammelte Masse errechnet. Werden zum anderen genauere Informationen in Form einer Größenverteilung benötigt, so lassen sich Kaskadenimpaktoren einsetzen, die einen Größenbereich von ca. 20 μm bis hinunter zu 10 nm in Stufen abdecken. Optische Partikelspektrometer [6]

erfassen hingegen nur den Größenbereich ab ca. 200 nm aufwärts und bestimmen optische Äquivalentdurchmesser der Partikel, aus denen die Massenkonzentration berechnet wird. Aus Messungen mit Mobilitätsspektrometern und dem elektrischen Niederdruckkaskadenimpaktor lassen sich allerdings nur Abschätzungen der Masse vornehmen, da Werte für die Partikeldichte nur ungenau zu ermitteln sind. Die **Tabelle** gibt zusammenfassend die Messmethoden wieder. Weitere Beschreibungen finden sich in [7; 8].

2.4 Mikroskopische Analyse

Zur bildlichen Darstellung und Elementanalyse werden Partikel auf Sammelsubstraten abgeschieden und daraufhin im Raster- oder Transmissionselektronenmikroskop (REM, TEM) untersucht. Für die Sammlung können Kernporenfilter mit 0,4 μm Porenweite und Goldbeschichtung eingesetzt werden, auf denen Nanoobjekte durch Diffusion abgeschieden werden. Auch Metallnetzchen mit offenen Beschichtungen, z. B. aus Kohlenstoff (TEM-Netzchen), können im Durchsaugverfahren mit geringen Volumenströmen bis 0,3 l/min beprobt werden. Eine weitere häufig angewandte Methode ist die elektrostatische Abscheidung des geladenen Aerosolanteils auf geeigneten Substraten wie polierten Siliciumplättchen (Wafer) oder TEM-Netzchen. Um die Sammeleffizienz zu erhöhen, kann ein Diffusionsauflader vorgeschaltet werden. Eine gröbenselektive Abscheidung von Nanoobjekten sowie Agglomeraten ist mit Thermalpräzipitatorn möglich.

3 Verwendete Messgeräte

Bei der mechanischen Bearbeitung von Nanomaterialien und deren Kompositmaterialien ist ein weiterer Partikelgrößenbereich zu bestimmen. Für die im Beitrag von *Hellmann et al.* (siehe S. 473 ff. in diesem Heft) beschriebenen Versuche wurde für ultrafeine und Nanopartikel plus Agglomerate der Scanning Mobility Particle Sizer SMPS 3934, Fa. TSI, Messbereich 14 bis 821 nm, Probenahmestrom 0,3 l/min, eingesetzt.

Die Gesamtanzahlkonzentration wurde innerhalb und außerhalb der Versuchskammer mit dem Kondensationspartikelzähler CPC 3022 A, Fa. TSI, ermittelt. Der Größensbereich deckt das Intervall zwischen 7 nm und ca. 3 μm ab, die maximale Anzahlkonzentration liegt bei 10^7 cm^{-3} . Bis 10^4 cm^{-3} werden einzelne Partikel gezählt, darüber hinaus wird im fotometrischen Modus gemessen.

Die Probenahme der emittierten Partikel wurde mit einem elektrischen Kaskadenimpaktor ELPI (Fa. Dekati, Tampere, Finnland) und mit dem Nanometer Aerosol Sampler NAS 3089, Fa. TSI, vorgenommen. Im ELPI werden die Aerosolteilchen in einem zehnstufigen Kaskadenimpaktor entsprechend ihrem aerodynamischen Durchmesser zwischen 10 μm und 28 nm abgeschieden. Die Partikel wurden auf

Aluminiumfolien gesammelt und später mittels REM analysiert. Zudem werden Größenspektren der Partikelanzahlkonzentration ermittelt. Mit einer alternativ eingebauten elektrischen Filterstufe wurden Partikel der Größe zwischen 7 und 28 nm gezählt. Das NAS 3089 scheidet geladene Aerosolpartikel auf einem leitfähigen Substrat ab. Der Volumen-

strom kann bis 2,5 l/min betragen, die Abscheidespannung bis ca. - 9,7 kV. Der Größenbereich der erfassten Partikel wird mit 2 bis 100 nm angegeben, die Effizienz nimmt mit zunehmendem Partikeldurchmesser ab. Genaue Untersuchungen sind bei Li et al. [9] beschrieben. Die Analysen wurden mittels REM vorgenommen.

Literatur

- [1] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre: Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikeln. Berlin: Beuth 1993.
- [2] Möhlmann, C.: Ultrafeine (Aerosol)-Teilchen und deren Agglomerate und Aggregate (Kennzahl 0412/5). 38. Lfg. IV/07. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedital.de/0412.5
- [3] DIN ISO/TS 27687: Nanotechnologien – Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte – Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen. Berlin: Beuth 2010.
- [4] Asbach, C.; Kaminski, H.; von Barany, D.; Kuhlbusch, T.; Monz, C.; Dziurawitz, N.; Pelzer, J.; Vossen, K.; Berlin, K.; Dietrich, S.; Götz, U.; Kiesling, H. J.; Schierl, R.; Dahmann, D.: Comparability of portable nanoparticle exposure monitors. *Ann. Occup. Hyg.* 56 (2012) Nr. 5, S. 606-621.
- [5] *Mattenklott, M.; Höfert, N.*: Stäube an Arbeitsplätzen und in der Umwelt – Vergleich der Begriffsbestimmungen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 69 (2009) Nr. 4, S. 127-129.
- [6] Entwurf DIN 33899: Exposition am Arbeitsplatz – Leitfaden für die Anwendung direkt anzeigender Geräte zur Überwachung von Aerosolen, Teile 1 bis 3. Berlin: Beuth 2012.
- [7] *Pelzer, J.; Bischof, O.; van den Brink, W.; Fierz, M.; Gnewuch, H.; Isherwood, H.; Kasper, M.; Knecht, A.; Krinke, T.; Zerrath, A.*: Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln – Aktueller Überblick über die Messtechnik. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 70 (2010) Nr. 11/12, S. 469-477.
- [8] *Kuhlbusch, T. A.; Asbach, C.; Fissan, H.; Göhler, D.; Stintz, M.*: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review. *Part. Fibre Toxicol.* (2011) Nr. 8, S. 22.
- [9] *Li, C.; Liu, S.; Zhu, Y.*: Determining ultrafine particle collection efficiency in a nanometer aerosol sampler. *Aerosol Sci. Technol.* 44 (2010), S. 1027-1041.