

Zählkriterien für Carbon Nanotubes und andere nanoskalige Partikel bei rasterelektronenmikroskopischer Auswertung

M. Mattenklott, P. Thomas

Zusammenfassung Mit der Bestimmung der Konzentration von Carbon Nanotubes (CNT) in luftgetragenen Stäuben mittels rasterelektronenmikroskopischer Verfahren (REM) stößt man in den Grenzbereich der Möglichkeiten dieser Analysemethoden vor. Dieser Beitrag beschreibt, welche Randbedingungen kontrolliert und optimiert werden müssen, um bei REM-Analysen die mittels aktiver Probenahme auf goldbeschichteten Kernporenfiltern gesammelten Stäube auswerten zu können. Der Fokus liegt dabei auf der Optimierung der Sichtbarkeit von CNT auf Filtern. Für die Zählung von CNT bestehen bislang keine Zählkriterien. Es wird ein Konzept zur Diskussion vorgestellt, nach dem diese im Kontext mit den anderen in Stäuben vorkommenden Partikeln ausgewertet werden können. Die Auswertung erfolgt dabei in drei Stufen. Zunächst werden bei einer schwachen Vergrößerung (200-fach) möglicherweise auftretende große CNT-Gewölle erfasst (Partikel > 20 µm). Bei der auch für die etablierten Faserzählverfahren vorgegebenen Vergrößerung von 2 000-fach werden z. B. kleinere CNT-Gewölle und Faserverbundwerkstoff-Partikel bestimmt (Partikel zwischen 1 und 20 µm Größe). Die Zählung einzelner CNT erfolgt dann bei 20 000- bis 50 000-facher Vergrößerung (Partikel < 100 nm und Partikel von 100 nm bis 1 µm Größe). Für die Zählung werden Kriterien vorgeschlagen.

Criteria for counting carbon nanotubes and other nano-scale particles with scanning electron-microscopic evaluation

Abstract When used for determining the concentration of carbon nanotubes (CNTs) in airborne dusts, scanning electron microscopic methods reach the limits of their capacity. This article describes the accompanying conditions that have to be controlled and optimized so that the dusts collected by active sampling on gold-coated nucleopore filters can be evaluated by scanning electron microscope analysis. The focus here is on enhancing the visibility of CNTs on filters. No criteria are as yet available for the counting of CNTs. The paper presents a strategy for discussion according to which CNTs can be evaluated in the context of the other particles occurring in dusts. Evaluation is performed in three stages. First, any large CNTs hairballs (particles > 20 µm) are identified at low magnification (200-fold). At the 2,000-fold magnification also specified for established fibre counting methods, smaller CNTs hairballs and fibre composite particles, for example, are detected (particles of 1 to 20 µm in size). Individual CNTs are then counted at a 20,000- to 50,000-fold magnification (particles < 100 nm and particles from 100 nm to 1 µm in size). Criteria for counting are proposed.

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott, Peter Thomas,

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

1 Einführung

Die Konzentration von nanoskaligen Partikeln, insbesondere CNT, in der Luft in Arbeitsbereichen zu bestimmen, ist eine wesentliche Grundlage der Prävention in solchen Bereichen. Zurzeit bestehen hierfür keine etablierten Verfahren. Mit den folgenden Ausführungen werden zum einen die Probleme und Grenzen bei der Bestimmung der Konzentration von CNT und granulären nanoskaligen Partikeln mit mikroskopischen Methoden dargestellt und Vorschläge für die analytischen Parameter bei der rasterelektronenmikroskopischen Auswertung aufgezeigt. Zum anderen werden mögliche Zählkriterien für nanoskalige Partikel im Kontext mit den anderen begleitenden Staubfraktionen im Sinne einer Maximalforderung aufgeführt.

2 Sichtbarkeit von Nanopartikeln im Rasterelektronenmikroskop

Um Partikel klassifizieren und zählen zu können, müssen diese zunächst sichtbar gemacht werden. Diese Anforderung ist bei nanoskaligen Partikeln keineswegs trivial, denn die Grenze zwischen sichtbar und unsichtbar ist fließend. Die Sichtbarkeit von Objekten (oder allgemeiner Strukturen) im Rasterelektronenmikroskop (REM) ist abhängig von der mit dem jeweiligen Gerät erzielbaren Auflösung (also dem kleinsten Abstand, der als Grenze zwischen zwei Objekten ausgemacht werden kann) und dem Kontrast zwischen den Objekten und dem Untergrund. Ein modernes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM) bietet unter optimalen Bedingungen (maximale Beschleunigungsspannung, kleinste Blende und kleinstmöglicher Arbeitsabstand) ein Auflösungsvermögen von ca. 1 bis 2 nm. In der Praxis ist diese Bestauflösung jedoch nicht zu erreichen. Die optimalen Einstellungen für einen guten Kontrast sind zum Teil andere als die für eine optimale Auflösung. Der Kontrast in mit Sekundärelektronen-Detektoren erzeugten Bildern ist abhängig von der Topografie der Probe, vom Unterschied der elementaren Zusammensetzung zwischen Objekt und Untergrund (Materialkontrast) sowie von der Art der zur Abbildung genutzten Sekundärelektronen (durch unterschiedliche Detektoren und/oder Detektoreinstellungen).

3 Sichtbarkeit von CNT auf goldbeschichteten Kernporenfiltern

Die zur Bilderzeugung genutzten Sekundärelektronen (SE) entstehen nicht nur knapp unter der Oberfläche der Probe (SE1), sondern vermehrt in einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche (SE2). Daher ist die Eindringtiefe des Primärstrahls von Bedeutung. Diese ist abhängig von der Energie der Primärelektronen (also der Beschleunigungsspannung) und von der Dichte des durchdrungenen Materials. Bei einer

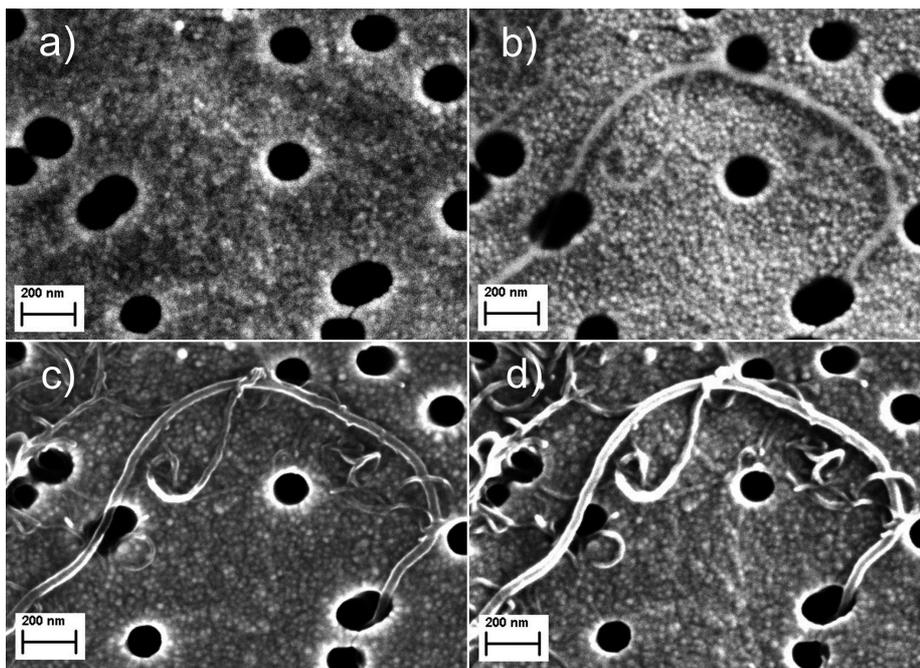


Bild 1. CNT auf goldbeschichtetem Kernporenfilter mit verschiedenen Primärspannungen und Detektoren (a) SE 15 kV, b) SE 3 kV, c) Inlens 15 kV, d) Inlens 1 kV).

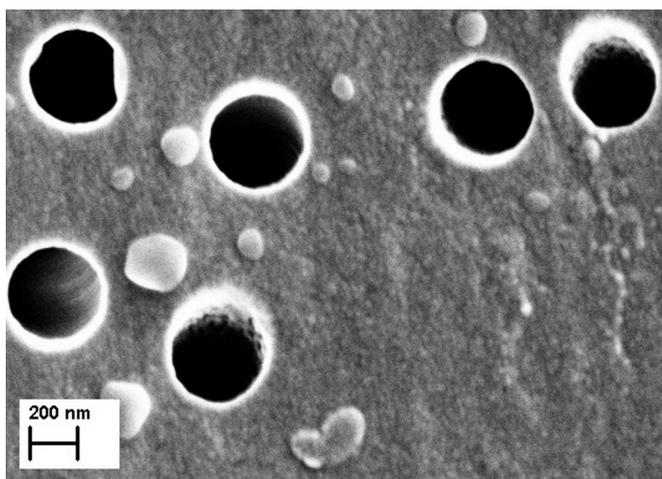


Bild 2. Nanopartikel auf mit Gold beschichtetem Kernporenfilter.

Beschleunigungsspannung von 15 kV absorbiert ein 100 nm dickes Partikel aus Gold praktisch alle Primärelektronen, während ein ebenso großes aus Kohlenstoff ca. 90 % durchlässt. Ein 100 nm dickes Partikel aus Kohlenstoff, z. B. CNT, auf einer Unterlage aus Gold, z. B. goldbeschichtetes Kernporenfilter, liefert also ein Signal von „10 % C + 90 % Au“. Da Gold etwa viermal so viele Sekundärelektronen emittiert wie Kohlenstoff, ist damit das Signal vom Partikel nur um etwa 10 % schwächer als das vom Untergrund; das Partikel ist praktisch nicht sichtbar (Bild 1a).

Hingegen ist das Signal eines Goldpartikels gleicher Größe auf Kohlenstoff („100 % Au + 0 % C“) 300 % stärker als das vom Untergrund und damit gut sichtbar. Um ein Kohlenstoffpartikel von 100 nm Dicke nicht mehr (wesentlich) zu durchstrahlen und somit guten Kontrast zum (Gold-)Untergrund zu erhalten, muss die Beschleunigungsspannung weit unter 10 kV liegen. Dies ergibt aber auch eine deutlich schlechtere Auflösung und ein schlechteres (stärker veräusertes) Gesamtsignal (Bild 1b).

Topografiekontrast trägt bei Nanostrukturen nicht stark zum Gesamtkontrast bei. Mit einem Inlens-Detektor sind jedoch deutlich bessere Abbildungen zu erhalten, da dieser im Gegensatz zum Standard-SE-Detektor (Everhart-Thornley) die oberflächennah emittierten Sekundärelektronen stärker berücksichtigt als die aus größerer Tiefe kommenden (Bild 1c). Auch mit einem Inlens-Detektor sind Nanopartikel bei niedriger Primärspannung noch besser zu erkennen (Bild 1d).

4 Sichtbarkeit von Nanopartikeln auf goldbeschichteten Kernporenfiltern

Für die Partikelanalytik mit REM und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDXA) verwendet man als Probenträger häufig mit Gold beschichtete (besputterte) Kernporenfilter aus Polycarbonat: Solche Filter

haben eine bei mittleren Vergrößerungen (z. B. 2 000-fach) sehr glatt und ebenmäßig erscheinende Oberfläche aus Gold. Die Goldbeschichtung ist erforderlich, um die Probe elektrisch leitfähig zu machen. Ohne diese würde sich die Probe durch die einfallenden Primärelektronen lokal stark aufladen, was eine Abbildung unmöglich machen würde. Auch gibt es in der EDXA zumindest bei der Untersuchung von mineralischen Stäuben (fast) keine Peak-Überlappungen von Gold mit den anderen relevanten Elementen. Für Partikelanalysen im Mikrometerbereich ist das goldbeschichtete Kernporenfilter ideal.

Um nanoskalige Partikel z. B. um und unter 50 nm sichtbar zu machen und zumindest eingeschränkt noch morphologisch beurteilen zu können, ist jedoch eine etwa 20 000- bis 50 000-fache Vergrößerung notwendig. Bei solchen Vergrößerungen tritt die körnige Struktur der Sputterschicht deutlich zutage, die Korngröße liegt in der Größenordnung von 30 bis 50 nm. Einzelne granuläre Partikel unter 50 nm sind von den Goldkörnern schlecht oder gar nicht zu unterscheiden (Bild 2). Die Körnigkeit ist nur schwach abhängig von der Schichtdicke und den Prozessparametern beim Sputtervorgang. Schwächeres Sputtern ergibt eine geringfügig bessere Oberfläche. Für granuläre nanoskalige Partikel dürfte damit die Sichtbarkeitsgrenze auf goldbeschichteten Kernporenfiltern bei etwa 30 bis 40 nm liegen.

Faserartige lange Partikel (Nanotubes) sind jedoch auch noch zu sehen, wenn sie dünner als 30 nm sind. Besonders gut sind CNT zu erkennen, wenn sie aus größeren Partikeln, Agglomeraten/Aggregaten oder Clustern herausragen und der Filteruntergrund außerhalb der Fokusebene liegt. In Bild 3 sind die dünnsten sichtbaren CNT ca. 8 nm dick. So sind auch CNT an den Rändern größerer Partikel („Haare“) von Verbundwerkstoffen gut auszumachen, während CNT auf der Oberfläche solcher Partikel teilweise schlecht von Stufen oder Kanten des Partikels zu unterscheiden sind (Bild 4).

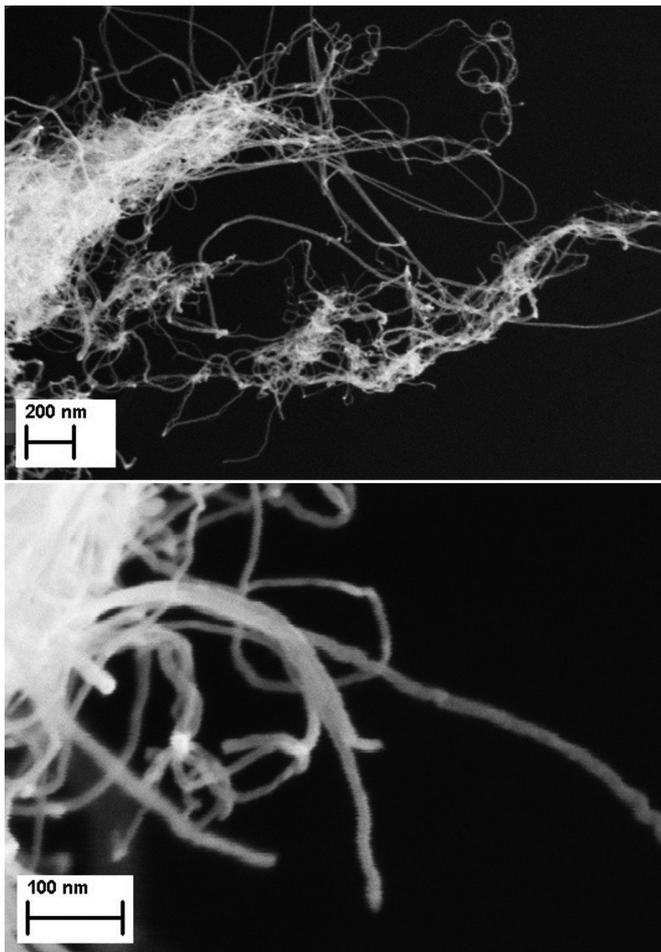


Bild 3. CNT am Rand eines Clusters.

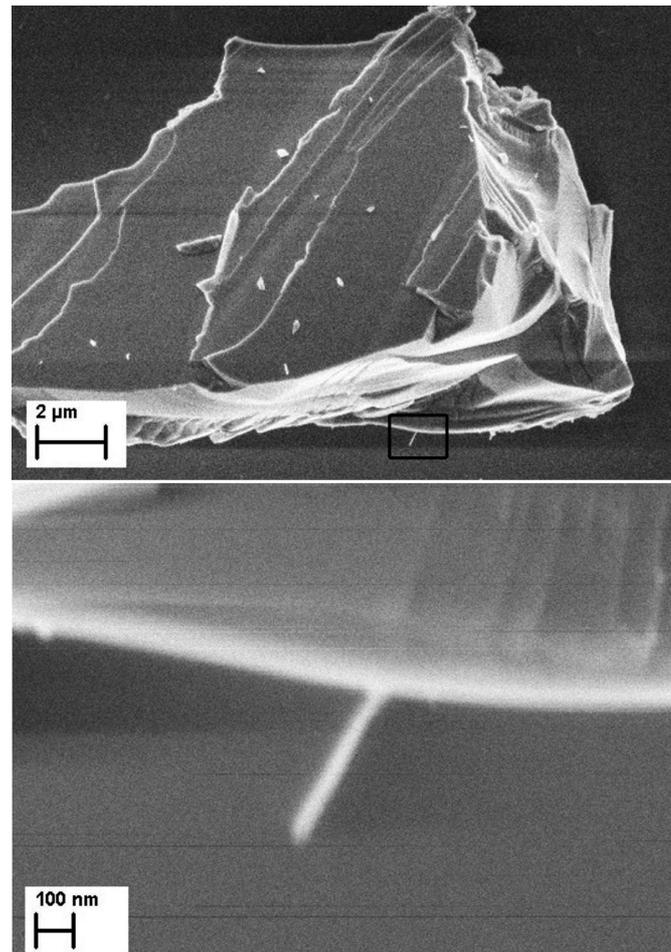


Bild 4. Anorganisches Partikel eines Verbundwerkstoffs mit herausstehendem CNT.

5 Alternative Probenträger

Polierte Siliciumscheiben ergeben einen sehr glatten Untergrund für eine REM-Aufnahme. Dadurch sind auch granuläre Partikel in der Größenordnung der Goldstrukturen sichtbar zu machen. Bei Abbildung von Partikeln aus Kohlenstoff ist auf dieser strukturlosen Oberfläche der Kontrast besser als auf Gold und bei niedrigen Beschleunigungsspannungen reicht die (geringe) Leitfähigkeit des Siliciums aus, um Aufladungen zu vermeiden. Die besten Abbildungen von kleinsten granulären Partikeln < 20 nm sind mit TEM-Netzchen als Probenträger zu erhalten (Bild 5).

Zum Thema Sichtbarkeit gehört auch die Frage, welcher Anteil der luftgetragenen Partikel überhaupt auf dem Probenträger abgeschieden wird. Siliciumplättchen werden nicht von der zu prüfenden Luft durchströmt, sondern elektrostatisch oder per Impaktion beaufschlagt. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Partikelkonzentration in der Luft und der Belegung des Probenträgers besteht hier nicht. Ähnliches gilt für die meisten TEM-Netzchen, allenfalls durchströmte Holey-Grids sind für quantitative Messungen verwendbar. Aber auch Kernporenfilter sind problematisch, wenn die zu analysierenden Partikel kleiner sind als die Porenweite. Bild 6 zeigt beispielhaft, dass mit Partikelverlusten zu rechnen ist.

6 Bestimmung der Elementenzusammensetzung mit EDXA

Zur Bestimmung der Anteile chemischer Elemente in Partikeln mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDXA) müssen bestimmte Bedingungen gegeben sein:

- Die Anregungsenergie (Primärspannung) sollte mindestens das Doppelte der Energie des höchsten zu identifizierenden Peaks betragen. Für die Detektion von Kohlenstoff benötigt man eine Anregungsenergie von mindestens 0,6 keV, für Titan mindestens 9 keV ($K_{\alpha} = 4,5$ keV), für Kupfer mindestens 16 keV ($K_{\alpha} = 8$ keV) und für Blei 21 keV ($L_{\alpha} = 10,6$ keV). In manchen Fällen kann jedoch auch bei schweren Elementen eine Identifizierung anhand der L_{α} - oder M_{α} -Linien erfolgen, sodass eine Anregungsenergie von ca. 4 keV ausreichend ist. Allerdings überlappen sich die Peaks dieser Linien der schweren Elemente mit den Peaks der K_{α} -Linien leichter Elemente.
- Der optimale Arbeitsabstand für die EDXA ist in jedem Fall größer als der für eine optimale Abbildung von nanoskaligen Partikeln und liegt bei einem modernen REM bei 6 bis 10 mm. In günstigen Fällen ist eine Analyse noch bei einem etwas geringeren Arbeitsabstand möglich. Bei einem Arbeitsabstand von 1 bis 2 mm (für optimale Bildqualität und Sichtbarkeit kleinster Partikeln) ist der Röntgendetektor jedoch blind.

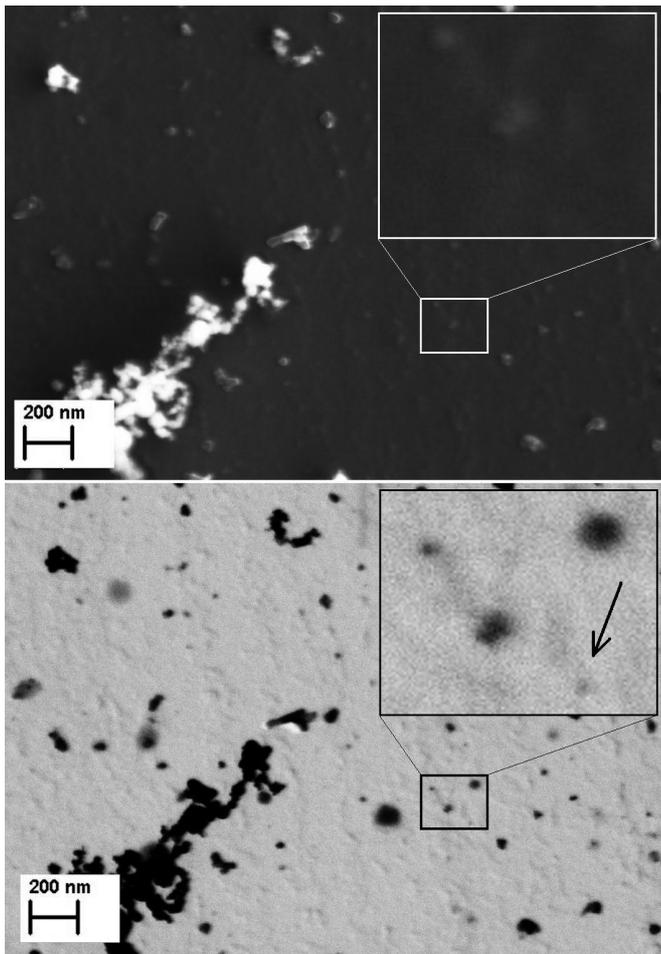


Bild 5. Nanopartikel auf TEM-Netzchen, SE-Bild (Inlens) und Transmissionsbild.

● Da die Röntgenstrahlung nicht an der Oberfläche der Probe entsteht, sondern in einer gewissen (von der Primärspannung abhängigen) Tiefe, würde man bei einem kleinen Partikel fast nur die Röntgenstrahlung des Untergrunds und kaum die des Partikels messen. Die Grenze liegt bei einer Partikelgröße von ca. 200 nm, in günstigen Fällen etwas darunter.

Die Identifizierung der in einem einzelnen nanoskaligen Partikel vorhandenen chemischen Elemente ist demnach im REM nicht möglich. Sind jedoch neben den Einzelpartikeln auch größere Aggregate/Agglomerate von morphologisch ähnlichen Partikeln auf der Probe vorhanden, können diese zur Identifizierung herangezogen werden.

7 Empfehlungen für die Auswertung

Für die Analyse von mit CNT beaufschlagten Kernporenfiltern wird ein modernes REM mit Feldemissionskathode (FESEM) empfohlen; in einem REM mit Wolframkathode dürften die für nanoskalige Partikel erforderlichen Auflösungen schwerlich zu erreichen sein. Für die Elementenbestimmung – erforderlich z. B. zur Unterscheidung von CNT und Chrysotilfibrillen – wird ein energiedispersives Röntgenmikroanalyse-System mit Leichtelement-Detektor benötigt.

Zur Suche nach groben Partikeln reicht eine 200-fache Vergrößerung bei relativ großem Arbeitsabstand aus (Everhart-Thornley Sekundärelektronen-Detektor). Partikel und Fasern in der Größenordnung von WHO-Fasern sind bei

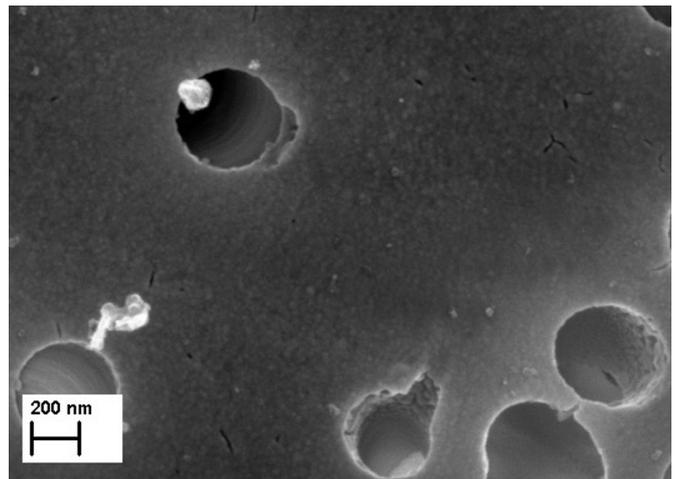


Bild 6. Ein 100 nm großes Partikel ist fast durch die Pore gesaugt worden.

2 000-facher Vergrößerung im für die EDXA günstigsten Arbeitsabstand durchzuführen; dabei sollte die Primärspannung 15 kV betragen.

Die Detektion nanoskaliger Partikel und CNT erfordert eine 20 000- bis 50 000-fache Vergrößerung. Die nötigen Auflösungs- und Kontrastverhältnisse sind hier nur mit einem Inlens-Detektor zu erhalten. Beste Abbildungen sind möglich bei einer Primärspannung von deutlich unter 10 kV bei geringem Arbeitsabstand von wenigen Millimetern.

Mit einer Anregungsspannung von 4 kV ist mit der EDXA auch Kohlenstoff in 50 nm dicken CNT nachzuweisen, da bei solch niedriger Spannung der Elektronenstrahl die Goldschicht des Kernporenfilters nicht mehr nennenswert durchdringt und somit der Kohlenstoff aus dem Filtermaterial kaum Röntgenstrahlung emittiert. Mit 4 kV ist auch der Magnesium-K-Peak zu registrieren, wodurch die Differenzierung zwischen CNT und Chrysotilfibrillen möglich wird. Der Silicium-K-Peak ist jedoch nicht von den Gold-M-Linien zu trennen.

8 Vorschlag für Zählkriterien

Neben den bereits beschriebenen Einschränkungen der Sichtbarkeit nanoskaliger Partikel bei der Auswertung mittels REM besteht auch das Problem der definitorischen Abgrenzung. Die Aufstellung von Zählregeln für nanoskalige Partikel erfordert eindeutige Definitionen, die jedoch zurzeit noch nicht bestehen oder teilweise noch kontrovers diskutiert werden.

Auch die relevanten morphologischen Kriterien für die Bewertung von Nanopartikeln aus arbeitsmedizinischer Sicht sind bislang nicht abschließend festgelegt. Wird die Auswertung von Luftproben auf wenige eng abgegrenzte Kriterien beschränkt und werden dadurch bestimmte nanoskalige Partikel nur selektiv erfasst, kann der Nutzen dieser Analyseergebnisse bei späteren Auswertungen stark eingeschränkt sein. Deshalb wird es als wichtig erachtet, bei der mikroskopischen Auswertung von Luftproben aus Bereichen mit Tätigkeiten mit Nanomaterialien eine möglichst umfassende qualitative und soweit möglich auch quantitative Erfassung von Partikeln zu dokumentieren.

Mit diesem Ansatz wird im Folgenden eine gestufte Vorgehensweise zur rasterelektronenmikroskopischen Erfassung von Nanopartikeln in Luftproben vorgeschlagen.

Tabelle 1. Partikeldimension und vorgeschlagene Auswertevergrößerung bei rasterelektronenmikroskopischen Analysen von Luftproben aus Bereichen mit Tätigkeiten mit Nanomaterialien, insbesondere CNT.

Partikel-dimension	Typische Partikelart	Vorgeschlagene Vergrößerung bei REM-Auswertungen
> ca. 20 µm	– Gewölle von CNT (z. B. „Baytubes“, „Graphistrength“) – daneben auch granuläre Partikel und Fasern	200 : 1
x µm	– Staubpartikel aus CNT-Verbundwerkstoffen (z. B. „Zentallium“) – daneben auch granuläre Partikel und WHO-Fasern	2 000 : 1
x bis 100 nm	– <i>eindimensional</i> : plättchenförmige Partikel (z. B. „Graphen“), nanoskalige Oberflächenstruktur größerer Partikel – <i>zweidimensional</i> : CNT und andere Nanofasern – <i>dreidimensional</i> : „granuläre“ Nanopartikel – Agglomerate und Aggregate nanoskaliger Partikel – daneben auch Partikel von 100 bis 1 000 nm Größe	20 000 : 1 bis 50 000 : 1

Dieser Vorschlag stellt eine Maximalforderung dar, anhand derer möglichst alle in Stäuben auftretenden Partikelarten, also auch die die Nanopartikel begleitenden größeren Stäube, erfasst werden. Er ist so angelegt, dass im konkreten Fall bei Auswertungen die relevanten Abschnitte des Forde-rungskatalogs herangezogen werden können.

Der Fokus der Auswertekriterien liegt dabei auf CNT. Hierbei handelt es sich zwar prinzipiell um Fasern. Aus arbeits-medizinischer Sicht erfüllen Nanotubes trotz ihrer Faserform jedoch nicht zwangsläufig die WHO-Kriterien¹⁾ [1], nach denen bislang lungengängige Fasern gezählt und von granulären Partikeln abgegrenzt werden. Während der Durchmesser und das Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von CNT den WHO-Kriterien genügen, wird zum Teil die geforderte Mindestlänge von 5 µm nicht erreicht. Anders als bei Asbestfasern ist es außerdem fraglich, ob CNT generell als starre Fasern zu betrachten sind, die von Alveolarmakro-phagen bei einer Länge von > 5 µm nicht inkorporiert werden können. Zudem können CNT bei einer Länge von > 5 µm auch gewunden auftreten, sodass ihre größte messbare Ausdehnung dann deutlich unter 5 µm liegen kann. Eine einfache Zählung von CNT wird außerdem dadurch erschwert, dass diese in Gewöllen auftreten können, die durchaus eine Größe von 20 µm oder mehr erreichen können (z. B. Beispiel „Baytubes“ oder „Graphistrength“). Außerdem werden Partikel in der Größe einiger µm bei der Verarbeitung von Verbundwerkstoffen mit CNT-Anteilen beobachtet, aus denen CNT herausstehen (Nanofaser-Verbundwerkstoff-Partikel). Eine rasterelektronenmikroskopische Auswertung müsste bei einer Erfassung der mit CNT im Zusammenhang stehenden Partikelarten demnach zumindest in drei Vergrößerungsstufen durchgeführt werden (siehe **Tabelle 1**).

Bei 200-facher Vergrößerung kann das Auftreten von größeren CNT-Gewöllen überprüft werden. Bei der für die Bestimmung der WHO-Faserkonzentration typischen 2 000-fachen Vergrößerung wäre zu kontrollieren, ob Partikel aus CNT-Verbundwerkstoffen zur Exposition gelangt sind. Sowohl zur Identifikation von CNT-Gewöllen als auch CNT-Verbundwerkstoff-Partikeln ist es erforderlich, die Partikel bei stärkerer Vergrößerung zu überprüfen (filzartige Struktur mit erkennbar einzelnen CNT bei CNT-Gewöllen; einzelne aus dem Verbundwerkstoff-Partikel herausstehende CNT). Bei 20 000- bis 50 000-facher Vergrößerung werden schließlich die nanoskaligen Einzelpartikel bzw. deren Aggregate und Agglomerate gezählt.

Die in Tabelle 1 dargestellte Einteilung von Partikelarten ist zunächst schematisch gedacht, teilweise willkürlich und im Einzelfall zu modifizieren. So zeigen CNT-Gewölle durchaus auch Partikelgrößen von unter 20 µm. Aufgrund ihrer sehr geringen Dichte von ca. 0,1 g/cm³ ist jedoch zu beachten, dass CNT-Gewölle von bis zu ca. 50 µm Partikelgröße, wenn auch mit abnehmender Wahrscheinlichkeit, noch teilweise zur alveolengängige Staubfraktion zählen und damit die tieferen Atemwege erreichen können²⁾. Bei Verwendung eines für Faserstaubmessungen etablierten Messsystems (z. B. PGP-FAP mit 37-mm-Filter) und einem Volumenstrom von mindestens 2 l/min ist sichergestellt, dass Partikel bis zu einem aerodynamischen Durchmesser von ca. 50 µm bei der Probenahme erfasst werden.

Für die in drei Stufen erfolgende Auswertung sind bestimmte Randbedingungen festzulegen. Im Folgenden werden hierzu Vorschläge unterbreitet. Die verwendeten deskriptiven Begriffe sind in **Tabelle 2** zusammengestellt. Einen Überblick über die Stufen zeigt **Tabelle 3**. Im Folgenden sind die Stufen der Auswertung näher beschrieben.

8.1 Erste Stufe der Auswertung

Gefundene Objekte werden bei 2 000-facher Vergrößerung einzeln qualitativ bewertet.

- Granuläre Partikel: Zu unterscheiden und zählen sind kompakte Einzelpartikel, Agglomerate/Aggregate, Verbundpartikel, CNT-Gewölle, Übrige³⁾.
- Fasern: Zu unterscheiden sind Carbonfasern/Textilglasfasern (parallele Kanten, gleichbleibender Durchmesser), Mineralwollen (variabler Durchmesser, gebogene Fasern), sonstige anorganische Fasern (z. B. mineralische Fasern), Übrige.
- Verbundpartikel: Granuläre Partikel, die aus Verbundwerkstoffen stammen können (Hauptbestandteil mittels EDXA ermitteln⁴⁾), sind auf herausstehende CNT zu prüfen (Absuchen der seitlichen Partikelbegrenzung bei bis zu

¹⁾ WHO-Kriterien zur Abgrenzung von lungengängigen Fasern: Durchmesser < 3 µm, Länge > 5 µm, Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis > 3 : 1.

²⁾ CNT-Gewölle haben eine typische Dichte von ca. 0,12 bis 0,17 g/cm³ (z. B. [2]). Einen aerodynamischen Durchmesser von 5 bzw. 10 µm weisen demnach CNT-Gewölle mit einer Partikelgröße von 12 bis 14 µm bzw. 24 bis 29 µm auf.

³⁾ Partikel, die nicht eindeutig einer der anderen Kategorien zuzuordnen sind, z. B. granuläre Partikel oder Fasern mit angelagerten CNT.

⁴⁾ Der Hauptbestandteil von Verbundwerkstoffen ist z. B. Kohlenstoff bei Kohlefaserverbundwerkstoffen oder Aluminium bei dem Material Zentallium.

Tabelle 2. Parameter der Partikel und Definitionen.

Parameter (Abkürzung)	Definition
Länge (L)	rektifizierte sichtbare Länge einer Faser oder eines Partikels
Durchmesser (D)	gemittelte sichtbare Breite einer Faser oder eines Partikels
Partikelgröße (G)	Maximalausdehnung eines granulären Partikel oder einer Faser (Durchmesser des umschließenden Kreises)
Granuläres Partikel	Partikel mit $L : D \leq 3 : 1$
Faser	Partikel mit $L : D > 3 : 1$
Verbundpartikel	Partikel, die aus den im Arbeitsbereich verwendeten/bearbeiteten Verbundwerkstoffen, z. B. Kohlefaserverbundwerkstoff mit CNT-Anteilen, entstanden sind

Tabelle 3. Auswerteparameter der Partikelzählung in den Stufen 1 bis 3.

Parameter	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
Vergrößerung	200 : 1	2000 : 1	20000 : 1 bis 50000 : 1
Objekte mit G in μm	≥ 20	1 bis 20 μm	ca. 0,05 bis 1 *
Fasern mit D in μm	≥ 3	0,2 bis 3 **	$< 0,2$

* Die Mindestgröße granulärer Partikel, die auf goldbeschichteten Kernporenfiltern noch erkennbar sind, liegt bei etwa 30 nm.

** Die Abgrenzung bei 0,2 μm ergibt sich aus dem Referenzverfahren der WHO zur Bestimmung der Konzentration von Fasern mit WHO-Abmessungen.

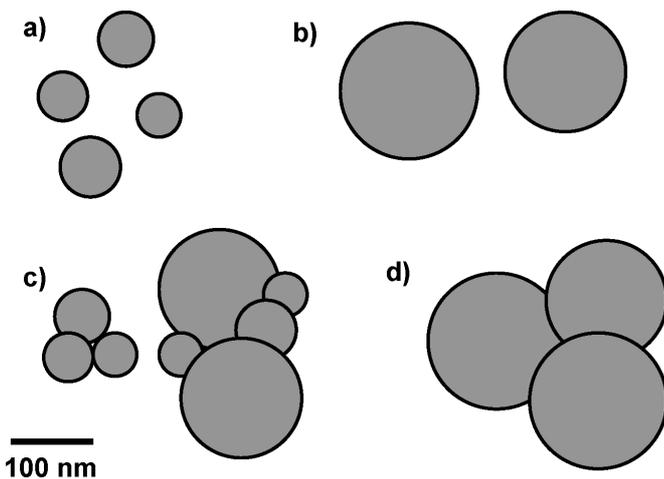


Bild 7. Schematische Darstellung der Kategorien für die Zählung von nanoskaligen granulären Partikeln, a) Primärpartikel mit $0,05 \mu\text{m} \leq G \leq 0,1 \mu\text{m}$, b) Primärpartikel mit $0,1 \mu\text{m} < G < 1 \mu\text{m}$, c) Agglomerate/Aggregate, die Primärpartikel $\leq 0,1 \mu\text{m}$ enthalten, d) Agglomerate/Aggregate, die keine Primärpartikel $\leq 0,1 \mu\text{m}$ enthalten.

20 000-facher Vergrößerung). Bei Vorliegen von Verbundpartikeln mit sichtbaren CNT Dokumentation der Partikelgröße und der Zahl der sichtbaren CNT.

● CNT-Gewölle: Feststellung der Gewöllestruktur bei 2 000- bis 20 000-facher Vergrößerung und Dokumentation der Partikelgröße des Gewölles.

● Abbruchkriterium der Auswertung in dieser Stufe: Die auszuwertende Fläche beträgt 20 mm^2 . Wurden mehr als 50 CNT-haltige Objekte (Verbundpartikel, Gewölle) gezählt, kann die Auswertung abgebrochen werden. Es müssen jedoch mindestens 5 mm^2 ausgewertet werden.

Die Auswertung kann z. B. so erfolgen, dass zunächst bei der Bemusterung bei 200-facher Vergrößerung die Positionen aller relevanten Objekte markiert und dann anschließend bei 2 000-facher Vergrößerung diese Positionen zur Identifizierung der Objekte nacheinander angefahren werden.

8.2 Zweite Stufe der Auswertung

Gefundene Objekte werden einzeln qualitativ bewertet.

● Granuläre Partikel: Zu unterscheiden und zählen sind kompakte Einzelpartikel, Agglomerate/Aggregate, Verbundpartikel, CNT-Gewölle, Übrige.

● Fasern: Zu unterscheiden sind Asbest, faserförmige Splitter von Carbonfasern/Textilglasfasern (erfordert Produktfaserbestimmung mittels EDXA),

sonstige anorganische Fasern (z. B. mineralische Fasern), ggf. Produktfasern (mittels EDXA anhand Referenzmaterial), Übrige. Es werden die Zählkriterien der BGI 505-46 [4] angewendet. CNT-Gewölle, welche die Faserabmessungen nach WHO erfüllen, sind separat zu zählen.

● Verbundpartikel: Granuläre Partikel, die aus Verbundwerkstoffen stammen können (Hauptbestandteil mittels EDXA ermitteln)⁴⁾, sind auf herausstehende CNT zu prüfen (Absuchen der seitlichen Partikelbegrenzung bei bis zu 20 000-facher Vergrößerung). Bei Vorliegen von Verbundpartikeln mit sichtbaren CNT Dokumentation der Partikelgröße und der Zahl der sichtbaren CNT.

● CNT-Gewölle: Feststellung der Gewöllestruktur bei 2 000- bis 20 000-facher Vergrößerung und Dokumentation der Partikelgröße des Gewölles.

● Abbruchkriterium der Auswertung in dieser Stufe: Die auszuwertende Fläche beträgt 0,5 mm^2 . Wurden mehr als 50 CNT-haltige Objekte (Verbundpartikel, Gewölle) gezählt, kann die Auswertung abgebrochen werden. Es müssen jedoch mindestens 0,15 mm^2 ausgewertet werden.

8.3 Dritte Stufe der Auswertung

● Granuläre Partikel: Es sind vier Partikelarten separat zu zählen (siehe Bild 7)

a) Primärpartikel mit $0,05 \mu\text{m} \leq G \leq 0,1 \mu\text{m}$,

b) Primärpartikel mit $0,1 \mu\text{m} < G < 1 \mu\text{m}$,

c) Agglomerate/Aggregate, die Primärpartikel $\leq 0,1 \mu\text{m}$ enthalten,

d) Agglomerate/Aggregate, die keine Primärpartikel $\leq 0,1 \mu\text{m}$ enthalten.

Nach Möglichkeit ist die Form der Partikel (kugelförmig, eckig etc.) zu dokumentieren

● Fasern: Zählung von CNT⁵⁾ nach folgenden Kriterien (siehe Bild 8):

– Einzelne CNT werden gezählt. Es wird jeweils G (be-

⁵⁾ Zu beachten ist, dass CNT nicht oder nur schwer von Chrysotil-Einzelfibrillen unterschieden werden können. Letztere haben einen Durchmesser von ca. 30 bis 50 nm (siehe auch Abschnitt 7).

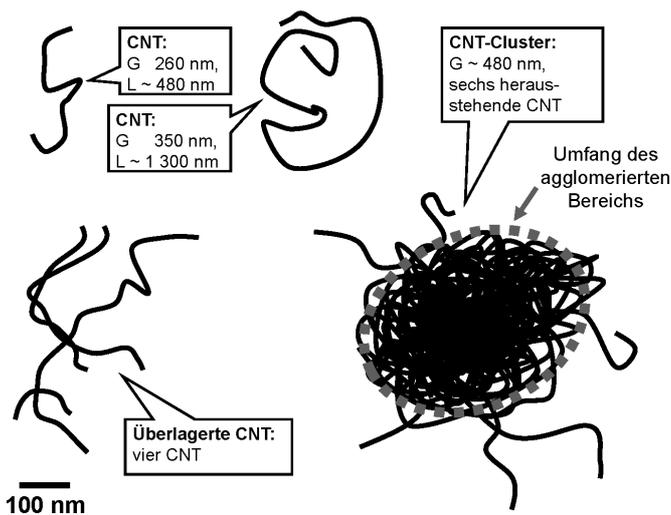


Bild 8. Schematische Darstellung der Kategorien für die Zählung von CNT, unterschieden werden einzelne CNT, überlagerte CNT und Cluster von CNT (grau gepunktet: Abgrenzung des agglomerierten Bereichs eines CNT-Clusters zur Abschätzung von G).

stimmt), L (gemessen oder geschätzt) und D (bestimmt) ausgewiesen.

- Die Zahl der CNT mit $L > 5 \mu\text{m}$ wird separat ausgewiesen.
- Übereinandergelagerte CNT werden einzeln gezählt, wenn diese noch getrennt zu unterscheiden sind.
- Besteht die Überlagerung von Fasern aus einem nicht mehr zu differenzierenden Agglomerat, wird dieses als Cluster gezählt. Dabei wird G (geschätzt aus der Größe des agglomerierten Bereichs) und die Zahl der herausstehenden CNT-Enden ausgewiesen.

● **Abbruchkriterium der Auswertung in dieser Stufe:** Die auszuwertende Fläche beträgt $0,005 \text{ mm}^2$. Wurden mehr als 50 CNT-haltige Objekte (Fasern, Cluster) gezählt, kann die Auswertung abgebrochen werden. Es müssen jedoch mindestens $0,0015 \text{ mm}^2$ ausgewertet werden.

Bei den Auswertungen ist zu beachten, dass Filter wegen zu starker Belegung nicht auswertbar sein können. Die Erfahrungen mit rasterelektronenmikroskopischen Bestimmungen der Faserkonzentration anhand von Filterproben geben als maximale Belegung der Filter für noch auswertbare Proben etwa ein Achtel der Fläche eines Auswertefeldes an. Zeigt ein Auswertefeld eine höhere Belegung, wird es verworfen. Wurden insgesamt mehr als zehn Auswertefelder verworfen, gilt die Probe als nicht auswertbar [4; 5]. Diese Vorgehensweise kann für die Stufen 1 und 2 der vorgeschlagenen Auswertung übernommen werden. Für die vorgeschlagene Stufe 3 liegen noch keine Erfahrungen vor. Von Bedeutung ist auch die Prüfung der Filter auf homogene Belegung.

Die Höhe der Nachweisgrenze für die Zählung der unterschiedlichen Partikel unterscheidet sich in den drei Auswer-

testufen. Zur Bestimmung der Konzentration von CNT gemäß Stufe 3 der Auswertung bei 20 000-facher Vergrößerung ergibt sich rechnerisch in Anlehnung an die Randbedingungen der etablierten Analysenverfahren (Probenahme entsprechend BGI 505-46 auf 37 mm Kernporenfilter mit 280 l Probeluftvolumen) und einer ausgewerteten Fläche von $0,005 \text{ mm}^2$ eine Nachweisgrenze von 1,5 Millionen CNT/ m^3 .

9 Ausblick

Die hier dargestellten Kriterien für die Zählung nanoskaliger Partikel und der damit im Zusammenhang auftretenden übrigen Staubpartikel stellen einen ersten Vorschlag einer möglichst umfassenden Klassierung von Partikeln bei mikroskopischen Auswertungen dar. Hierbei wurde der Versuch unternommen, relevante Partikelfractionen und -klassen abzugrenzen und detaillierte Auswertungen mit noch vertretbarem analytischem Aufwand zu ermöglichen. Damit soll eine Diskussion in Gang gebracht werden – mit dem Ziel, einen möglichst breit akzeptierten und angewendeten Katalog von Kriterien für die Auswertung von Luftproben im Hinblick auf nanoskalige Partikel, mit speziellem Fokus auf CNT, zu entwickeln.

Literatur

- [1] Convention concerning safety in the use of asbestos (C162 Asbestos Convention). Inkraftsetzung am 16. Juni 1989. Hrsg.: International Labour Organization (ILO). Genf 1986.
- [2] Baytubes® C 150 P. Produktdatenblatt. Ausg. Mai 2010. Hrsg.: Bayer Material Science. Leverkusen 2010.
- [3] Determination of airborne fibre number concentrations. A recommended method, by phase-contrast optical microscopy (membrane filter method). Hrsg.: World Health Organisation (WHO). Genf 1997.
- [4] Verfahren zur getrennten Bestimmung der Konzentration von anorganischen Fasern in Arbeitsbereichen – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren. Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft am Arbeitsplatz. BGI 505-46 (bisher ZH 1/120.46). Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin. Köln: Carl Heymanns 2004.
- [5] VDI 3492: Messen von Innenraumluftverunreinigungen. Messen von Immissionen. Messen anorganischer faserförmiger Partikeln – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren. Berlin: Beuth 2004.