

Abschlussbericht zum Vorhaben

„Ermittlung von Expositionen gegenüber
nano- und mikroskaligen faserförmigen
Materialien an Arbeitsplätzen auf der
Grundlage eines neuen Mess- und
Auswerteverfahrens“
(FP 409)

Laufzeit

01.03.2018 – 31.12.2020
Bericht vom 31.03.2021

Autoren

Daphne Bäger,
Sabine Plitzko,
Doris Perseke

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung deutsch

Kurzfassung englisch

1. Problemstellung
2. Forschungszweck/-ziel
3. Methodik
4. Ergebnisse des Gesamtvorhabens
5. Auflistung der für das Vorhaben relevanten Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilten Schutzrechte von nicht am Vorhaben beteiligten Forschungsstellen
6. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen
7. Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan
8. Anhänge

Kurzfassung deutsch

Die Messung faserförmiger anorganischer Partikel mit WHO-Dimensionen erfolgt nach der VDI 3492 bzw. an Arbeitsplätzen gemäß der DGUV-Information 213-546. Allerdings sind beide Verfahren zur Bestimmung der Konzentration luftgetragener, nanoskaliger WHO-Fasern nicht geeignet. Beide Verfahren zählen lediglich Fasern bis hinab zu einem Durchmesser von 0,2 µm. Deshalb hat die BAuA im BMBF Projekt nanoGRAVUR gemeinsam mit dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) und der Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA) die Grundlagen für ein neues Mess- und Auswerteverfahren für nanoskalige faserförmige Materialien gelegt. Insbesondere wurde die Notwendigkeit hervorgehoben, den bisher nach unten begrenzten Zählbereich der VDI 3492 und der DGUV-Information 213-546 mindestens bis hinab zu einem Faserdurchmesser von 0,02 µm zu erweitern.

Innerhalb des DGUV-geförderten Projektes erfolgte nun eine Validierung des neuen Messverfahrens an realen Arbeitsplätzen. Ziel der Arbeit war die Überprüfung des Messverfahrens auf Praxistauglichkeit sowohl der Probenahme, rasterelektronenmikroskopischen Auswertung und Fasermorphologie-Zuordnung als auch einer statistisch gesicherten Konzentrationsbestimmung. Nach Auswertung der Arbeitsplatzmessungen und Anpassung des Mess- und Analyseverfahrens kann nun eine Überarbeitung der ersten Konvention (gemeinsam mit Partnerinstituten) erfolgen und die Ergebnisse der Arbeiten in relevante Regelwerke einfließen (DGUV Information 213-546, VDI 3492, CEN TC 137, OECD).

Gleichzeitig wurden im Projekt wichtige Informationen zu möglichen Expositionen bei Tätigkeiten mit nanoskaligen Fasermaterialien erhoben und eine Beurteilung der Expositionen gegenüber Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT), Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) und weiteren nanoskaligen Fasern wurde im Bezug zum Beurteilungsmaßstab von 10.000 F/m³ erstmals möglich.

Kurzfassung englisch

Fibrous inorganic particles with WHO dimensions are measured according to VDI 3492 or, at workplaces, according to DGUV Information 213-546. However, neither method is suitable for determining the concentration of airborne, nanoscale WHO fibers. Both methods only count fibers down to a diameter of 0.2 μm . Therefore, BAuA together with the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) and the Swiss Social Accident Insurance (Suva) laid the foundations for a new measurement and evaluation method for nanoscale fibrous materials in the BMBF project nanoGRAVUR. In particular, the need was emphasized to extend the counting range of VDI 3492 and DGUV-Information 213-546, which has been limited up to now, at least down to a fiber diameter of 0.02 μm .

Within the DGUV-funded project, a validation of the new measurement method was now performed at real workplaces. The aim of the project was to evaluate the measurement method for its suitability for practical use in terms of sampling, scanning electron microscopic evaluation and fiber morphology assignment and in terms of a statistically reliable determination of workplace concentration. Following the analysis of the workplace measurements and adaptation of the measurement and analysis procedure, the first convention can now be revised (together with partner institutes) and the results of the project can be implemented in relevant regulations (DGUV Information 213-546, VDI 3492, CEN TC 137, OECD).

At the same time, important information on possible exposures during activities with nanoscale fiber materials was obtained in the project and an assessment of exposures to multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and other nanoscale fibers became possible for the first time in relation to the German benchmark exposure level of 10,000 F/m³.

1. Problemstellung

Gemäß der Technischen Regel für Gefahrstoffe 527 „Hergestellte Nanomaterialien“ (TRGS 527) ist eine Konzentration an Nanofasern in der Arbeitsplatzluft von unter 10.000 F/m^3 anzustreben. Das gilt für Tätigkeiten mit biobeständigen faserförmigen Nanomaterialien, die den WHO-Faserkriterien entsprechen, sowie für Tätigkeiten mit biobeständigen Nanofasern, für die bisher keine morphologischen Prüfungen vorliegen. Dies betrifft aktuell hauptsächlich den Umgang mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und weiteren biobeständigen, nanoskaligen Fasermaterialien. Nach einer deutschlandweiten Umfrage der in Forschungs- und Entwicklungsinstituten bearbeiteten Materialien stehen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT und SWCNT) dabei an erster Stelle, Tendenz zunehmend [Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 73 (2013) Nr.1/2]. Derzeit sind die Expositionsniveaus bei Tätigkeiten mit solchen nanoskaligen Materialien allerdings weitgehend unbekannt, insbesondere im Bezug zum Beurteilungsmaßstab für WHO-Faserobjekte. Bei den bisher durchgeführten Arbeitsplatzmessungen wurden zwar häufig einzelne Fasern und Faseragglomerate bei der elektronenmikroskopischen Analyse von Sammelproben gefunden, eine verlässliche, tätigkeitsbezogene Konzentrationsaussage war jedoch aufgrund langer Sammeldauern und der uneinheitlichen Kategorisierung komplexer Materialmorphologien meist nicht möglich.

Die Messung faserförmiger anorganischer Partikel mit Abmessungen in Anlehnung an die WHO-Definition erfolgt nach der VDI 3492 bzw. an Arbeitsplätzen gemäß der DGUV-Information 213-546 „Verfahren zur getrennten Bestimmung der Konzentrationen von lungengängigen anorganischen Fasern in Arbeitsbereichen – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren“. Allerdings sind beide Verfahren zur Bestimmung der Konzentration luftgetragener WHO-Nanofasern nicht geeignet, da sie die in der WHO-Definition beinhalteten nanoskaligen faserförmigen Materialien nicht erfassen. Beide Verfahren zählen lediglich Fasern bis hinab zu einem Durchmesser von $0,2 \mu\text{m}$ – eine historisch auf die Phasenkontrastmikroskopie zurückgehende „Sichtbarkeitsgrenze“. Fasern dünner als $0,2 \mu\text{m}$ werden auch bei vielen internationalen Verfahren zur Luftkonzentrationsbestimmung gegenüber Fasern, z.B. NIOSH Method 7402, nicht berücksichtigt.

Auch direktanzeigende Messverfahren zur Ermittlung der Partikelanzahlkonzentration von Nanomaterialien, wie z.B. SMPS oder CPC, sind für den Nachweis von Nanofasern am Arbeitsplatz aufgrund ihrer Nachweisgrenze von größenordnungsmäßig 10 \#/cm^3 zur Überprüfung des für Nanofasern in der TRGS 527 vorgeschlagenen Bewertungsmaßstabes von $0,01 \text{ F/cm}^3$ nicht geeignet. Zudem erlauben sie keine Aussagen zur Partikelmorphologie und damit zum Vorhandensein möglicher kritischer Fasergeometrien.

Aufgrund der für einige Nanofasern im Tiermodell gefundenen hohen toxikologischen Relevanz werden Expositionsmessungen gegenüber nanoskaligen faserförmigen Materialien, z.B. Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes, CNT) und anorganischen Nanofasern als Datengrundlage für epidemiologische Studien zum beruflichen Umgang mit solchen Materialien dringend erwartet.

Nach Initiierung erster Laborvergleiche zur Nachweisbarkeit von CNTs mit direktanzeigenden Geräten im Rahmen des Projekts nanoIndEx und mit sammelnden Verfahren im Rahmen des Projekts nanoGRAVUR hat die BAuA gemeinsam mit dem IFA und der SUVA die Grundlagen für ein neues Mess- und Auswerteverfahren für nanoskalige faserförmige Materialien gelegt. Insbesondere wurde die Notwendigkeit hervorgehoben, den bisher nach unten begrenzten Zählbereich der VDI 3492 und der DGUV-Information 213-546 mindestens bis hinab zu einem Faserdurchmesser von $0,02 \mu\text{m}$ zu erweitern. Im Rahmen des BMBF-Projektes nanoGRAVUR entwickelte die BAuA die mit dem IFA und der SUVA formulierten Grundzüge des neuen Messverfahrens weiter und konnten diese auch mit ersten Arbeitsplatzmessungen erproben.

2. Forschungszweck/-ziel

Ziel des von der DGUV geförderten und o.g. Projektes war die Überprüfung des neuen Mess- und Analysenverfahrens für nano- und mikroskalige Fasermaterialien auf Praxistauglichkeit sowohl für die Probenahme, rasterelektronenmikroskopische Auswertung und Fasermorphologie-Zuordnung als auch für eine statistisch gesicherte Konzentrationsbestimmung. Auf der Grundlage einer ersten Konvention zur Ermittlung von Arbeitsplatzexpositionen gegenüber faserförmigen Materialien mit Durchmessern von 3 µm bis 0,02 µm wurde während des Projektes erstmals eine Konzentrationsbestimmung mit der Einheit „nano- und mikroskalige faserförmige Objekte mit WHO-Geometrie pro Luftvolumen“ (F_{WHO}/m^3) möglich.

Im abgeschlossenen und hier beschriebenen Projekt werden Arbeitsplatzmessungen bei Tätigkeiten mit faserförmigen Nanomaterialien und deren rasterelektronenmikroskopische Auswertung vorgestellt. Die auftretenden Probleme werden benannt sowie Lösungsansätze vorgeschlagen und diskutiert.

Gleichzeitig wurden im Projekt auf der Grundlage der TRGS 402 nach Aerosolmorphologien differenzierte Informationen zu Expositionen bei Tätigkeiten mit Kohlenstoffnanoröhren und weiteren biobeständigen, nanoskaligen Fasermaterialien erhoben und im Bericht vorgestellt. Damit wird eine Grundlage für die Beurteilung von expositionsbedingten Risiken beim Umgang mit biobeständigen, nanoskaligen Fasermaterialien unter Bezugnahme des Beurteilungsmaßstabs der TRGS 527 gelegt. Mit der Kategorisierung unterschiedlicher Fasermorphologien der an den Arbeitsplätzen freigesetzten faserhaltigen Aerosole werden auch Rückschlüsse auf den Staubungscharakter der gehandhabten Materialien erwartet. Dies erlaubt Empfehlungen für die Auswahl weniger zur Freisetzung von kritischen Einzelfasern neigenden Materialien.

3. Methodik

Projekttablauf

Das Projekt wurde mit einer Laufzeit von 24 Monaten kalkuliert. Projektstart war der 01.03.2018 und der geplante Projektabschluss war für den 29.02.2020 geplant. Aufgrund von Lieferengpässen (Materialien oder auch Anlagen) und auch durch nicht genehmigte Projektanträge mussten Arbeiten mit faserförmigen Nanomaterialien an den entsprechenden Instituten und Firmen auf unbestimmte Zeit verschoben werden. Für die Identifizierung, Organisation und die Durchführung weiterer Arbeitsplatzmessungen wurde eine erste kostenneutrale Projektverlängerung von sechs Monaten beantragt. Eine zweite kostenneutrale Projektverlängerung wurde coronabedingt durch die fehlenden Betriebszugänge für 4 Monate gewährt. Der Projektabschluss erfolgte somit am 31.12.2020.

Forschungsbegleitender Arbeitskreis

Für den projektbegleitenden Arbeitskreis konnten folgende Personen aus für den Arbeitsschutz relevanten Institutionen gewonnen werden.

- IFA Dr. M. Schmidt, Dr. M. Mattenklott, Dr. C. Möhlmann
- BGRCI Dr. V. Neumann
- BG BAU Dr. C. Emmel
- SUVA Dr. P. Steinle
- ÖSBS N. Neiss
- NanoCASE GmbH Prof. Dr. H. Krug

Meetings und Zwischenberichte

Projektergebnisse und Probleme wurden während der unten genannten Meetings dem forschungsbegleitenden Arbeitskreis vorgestellt und diskutiert.

- Kick-off Meeting - 15. März 2018
- Projekttreffen 2019 - 09. April 2019
- Abschluss Meeting (Online) - 09. Februar 2021

Der vertraglich geforderte Zwischenbericht wurde fristgemäß am 28.02.2019 übermittelt.

Projektziele

Alle Projektziele konnten trotz der fachlichen und organisatorischen Schwierigkeiten erreicht werden.

4. Ergebnisse des Gesamtvorhabens

Im Folgenden werden das Mess- und Analyseverfahren für nano- und mikroskalige Fasermaterialien sowie die angewandte Messstrategie an den Arbeitsplätzen kurz erläutert, bevor die Ergebnisse diskutiert werden.

Mess- und Analyseverfahren

Im Unterschied zu den standardisierten Verfahren, u.a. durch die Berücksichtigung von Fasern mit $20 \text{ nm} < D < 200 \text{ nm}$, stellt insbesondere die rasterelektronenmikroskopische Analyse und die Fasererkennung eine große Herausforderung dar. Für die Konzentrationsermittlung von Fasern ist es unabdingbar, dass die Arbeitsbedingungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) eine Erkennung nanoskaliger Fasern sicher gewährleisten. Außerdem müssen die Probenahmebedingungen vor Ort auf die Fragestellungen bzw. auf eine Nachweisgrenze von $10.000 \text{ WHO-Fasern/m}^3$ optimiert werden.

Folgend die wichtigsten Unterschiede des neuen Mess- und Analyseverfahrens für nano- und mikroskalige Fasermaterialien zu den standardisierten Verfahren:

- Berücksichtigt werden Fasern mit $20 \text{ nm} < D < 3 \text{ }\mu\text{m}$.
- Das spezifische Luftvolumen muss unter Beachtung der am Arbeitsplatz vorherrschenden Staubkonzentrationen und des resultierenden Auswerteaufwands so gewählt werden, dass die analytische Nachweisgrenze $10.000 \text{ WHO-Fasern/m}^3$ erreicht werden kann.
- An Stelle der Angabe zur Vergrößerung werden Fragen der Erkennbarkeit von Strukturen mit dem Begriff REM Pixelgröße angegeben.
- Visuelle Auswertungen erfolgen nicht direkt am REM, sondern offline (digitalisierte Bilder).
- Aufgrund der offline Auswertung ist momentan noch keine zweifelsfreie Identifizierung der Fasern in den Bildern möglich. Allerdings ist ein nochmaliges Einschleusen der Probe für eine EDX Analyse im REM und im Raman Mikroskop und damit eine Wiederfindung der Fasern mit einer speziellen von der BAuA entwickelten Software möglich.

Messstrategie

Die Arbeitsplatzmessungen wurden von der BAuA eigenständig auf der Grundlage der TRGS 402 bzw. der DGUV-Information 213-546 organisiert und durchgeführt.

Aufgrund der stark prozessabhängigen Probenahme vor Ort und der anzustrebenden niedrigen Nachweisgrenze des Verfahrens, mussten die Probenahmebedingungen gegenüber den gängigen Verfahren der Faserprobenahme modifiziert werden. In Kenntnis der Staubbelastung im Arbeitsbereich wurden die Sammelbedingungen so angepasst, dass eine möglichst maximale

Probenahmezeit mit einem möglichst hohen Probeluftvolumen eine Nachweisgrenze $< 10.000 \text{ F/m}^3$ sichert. Für das neue Verfahren wurde ein auszuwertendes effektives Luftvolumen von mindestens 0,3 Litern angestrebt, welches bei den Probenahmebedingungen vor Ort beachtet werden musste. Folgende Probenahmeorte wurden bei allen Messungen berücksichtigt:

- Personengebundene Messungen
- Nahfeldmessungen (stationär im Quellbereich während des Prozesses)
- Fernfeldmessungen (stationär 4 bis 5 m von der Quelle entfernt im Arbeitsbereich und während des Prozesses)
- Hintergrundmessungen (stationär vor dem Prozess im Arbeitsbereich)
- Außenluftmessungen (stationär während der gesamten Messung im Außenfeld), wird nur bei Bedarf (unklaren Befunden) ausgewertet

Als Filtermaterial wurden goldbedampfte Kernporenfilter mit 25 mm Durchmesser bei den Messungen verwendet. Aufgrund der im Projekt durchgeführten Abscheideuntersuchungen verschiedener Filtertypen (Filterwiderstand und seltener Überlappungen von Kernporen) wurden Filter mit 400 nm und 10 % Porosität bevorzugt. Aufgrund von starken Chargenschwankungen wurde jede neue Filtercharge im REM untersucht und die Qualität der Filter überprüft.

Die stationären Probenahmepumpen der Fa. Biomess Ingenieurbüro GmbH haben sich bei den Messungen als zuverlässig erwiesen. Durch die integrierte elektronische Massenflussregelung ist eine Gasuhr nicht mehr erforderlich und die Pumpe regelt den Fluss während der Messung automatisch. Auch ist der Einsatz in „kontaminierten“ Arbeitsbereichen durch eine gerichtete Luftführung gesichert, so dass keine Verschleppungen von Fasermaterialien über eine eventuelle extra Motorlüftung möglich sind.

REM Analysen und Zählkriterien

Die konkreten Arbeitsbedingungen der BAuA bei der REM Analyse wurden in der SAA „Messung nano- und mikroskaliger Fasermaterialien in der Luft an Arbeitsplätzen – Probenahme und REM Auswertung“ beschrieben (siehe SAA im Anhang 1). Hier die wichtigsten Arbeitsbedingungen:

- Beschleunigungsspannung 3 kV
- Bildpunkte 5120 x 3840 Pixel (20 MPixel)
- Pixelgröße 8,3 nm

Nach folgenden Kriterien erfolgte die Auswertung der im Rasterelektronenmikroskop analysierten Sammelproben:

Tabelle 1: Zählkriterien des neuen Mess- und Analyseverfahrens für nanoskalige Fasern

		Einzel-faser	Faseragglomerate aus zählbaren und längenbestimmbaren Einzelfasern	Faseragglomerate aus nicht zählbaren Einzelfasern sowie andere Objekte
sehr kurzes Nanofaser-Objekt oder -Agglomerat	$L < 1 \mu\text{m}$ $L:D > 3:1$	nicht zählen, nur erwähnen		
kurzes Nanofaser-Objekt oder -Agglomerat	$1 \leq L \leq 5 \mu\text{m}$ $D < 3 \mu\text{m}$ $L:D > 3:1$	als F_{HAR} zählen Zählbare Fasern werden auch in Agglomeraten einzeln gezählt		als A_{HAR} zählen Das Gesamtobjekt hat einen Durchmesser $D^* < 3 \mu\text{m}$ und wird als eine Faser gezählt
WHO-analoges Nanofaser-Objekt oder -Agglomerat	$L > 5 \mu\text{m}$ $D < 3 \mu\text{m}$ $L:D > 3:1$	als F_{WHO} zählen und werten Zählbare Fasern werden auch in Agglomeraten einzeln gezählt		als A_{WHO} zählen und werten Das Gesamtobjekt hat einen Durchmesser $D^* < 3 \mu\text{m}$ und wird als eine Faser gezählt
Sonstige Strukturen	$L:D < 3:1$	–	–	als A_{LAR} zählen z.B. Kompositpartikel mit Nanofasern, Gewölle

Tätigkeiten mit nanoskaligen Fasermaterialien

Im Folgenden werden die Tätigkeiten bei denen die Expositionsmessungen durchgeführt wurden, kurz skizziert:

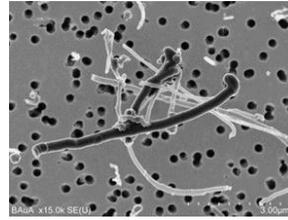
- Herstellung von CNT-Materialien (MWCNT und SWCNT)
 - Festbett-gestützte CVD
 - Aerosol-gestützte CVD
- Handling von trockenen CNT-Pulvern
 - Wiegen von Pulvern
 - Mischen von Pulvern
- Herstellung von wässrigen Dispersionen mit MWCNT
 - Dispergieren am Dreiwalzwerk
 - Dispergieren mit Ultraschall
- Extrudieren von CNT-haltigen Pulvern
- Herstellung von CNT-haltigen Halbzeugen
 - Ausstreichen einer CNT-haltigen Suspension auf Spezialpapier
 - Sprühprozess von CNT-haltiger Suspension
 - Mechanische Bearbeitung von CNT-haltigen Kompositen
- Charakterisierung von CNT-Materialien/-Halbzeugen
 - Untersuchung der Staubungsneigung der CNT Pulver
 - Qualitätskontrolle

Ausführlicher beschrieben werden die einzelnen Tätigkeiten im Umgang mit den faserförmigen Nanomaterialien in den im Anhang 2 befindlichen Messberichten und in den unter Punkt 7 aufgeführten Veröffentlichungen.

Hergestellte und verwendete Materialien

Bei den o.g. Tätigkeiten wurden folgende Materialien hergestellt und verwendet.

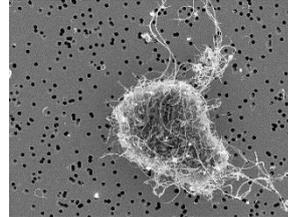
- CNF, HTF150FF Electrovac



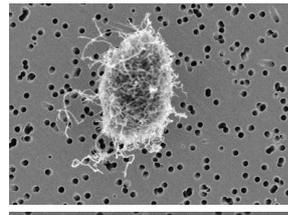
- MWCNT, Nanocyl 7000



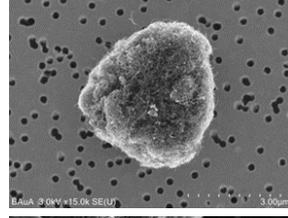
- MWCNT, ARIGM001



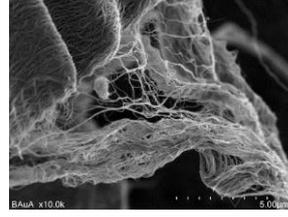
- MWCNT, 2154 TCI



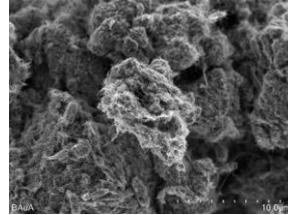
- MWCNT, Baytubes C70P



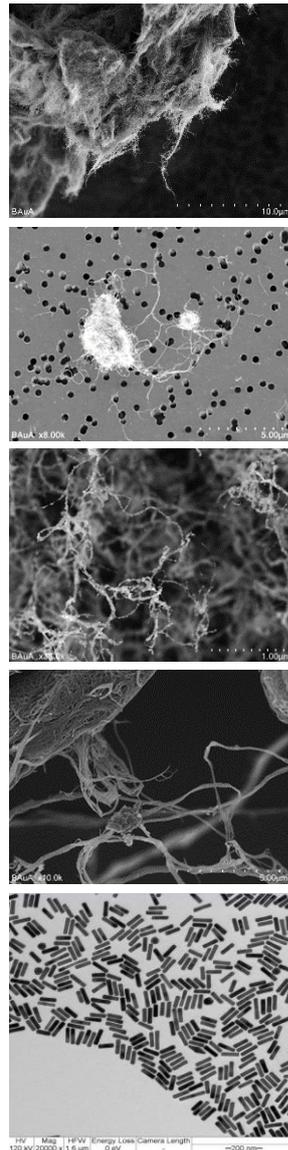
- MWCNT, CNS PEG



- MWCNT, Vantablack S-IR



- MWCNT, Vantablack S-VIS
- MWCNT, eigene Herstellung
- SWCNT, eigene Herstellung
- SWCNT, Tuball
- Gold Nanostäbchen



Grenzwertüberprüfung statt Konzentrationsbestimmung

Da es sehr aufwändig ist, werden mit hoher mikroskopischer Auflösung nur sehr kleine Filterflächen und damit auch nur kleine Luftvolumina analysiert. Einerseits steigt die Analysearbeit um einen Faktor 100 für nanoskalige Fasermaterialien gegenüber mikroskaligen WHO-Fasern, andererseits wird eine Konzentrationsbestimmung aus erwarteten sehr wenigen Faseranzahlen pro Sammelprobe notwendig und damit statistisch problematisch. Aus diesen nur wenigen identifizierten Fasern kann die wahre Anzahl der Fasern im analysierten Luftvolumen lediglich mit großem statistischen Fehler berechnet werden.

In der Veröffentlichung “Practicable measurement strategy for compliance checking number concentrations of airborne nano- and microscale fibers” (siehe Punkt 7) wird die statistische Auswertung der Aerosolproben ausführlich erläutert und der Vorschlag vorgestellt für zu analysierende Proben mit geringer Faseranzahl, anstatt explizit die Faseranzahlkonzentrationen zu berechnen, die Einhaltung eines Grenzwerts mit einer Signifikanz von 5 % zu überprüfen.

Messergebnisse

Nach den in der Tabelle 1 aufgeführten Zählkriterien wurden die Expositionsmessungen ausgewertet und die Faseranzahlkonzentrationen berechnet (siehe Ergebnisse Tabelle 2). Die einzelnen Ergebnisse der Expositionsmessungen sind im Anhang 2 (Messberichte) ersichtlich.

REM-Analysen von insgesamt 99 Sammelproben konnten ausgewertet werden. Von den 99 Messungen lagen 91 Faseranzahlkonzentrationen unterhalb des Beurteilungswertes von 10.000 F/m^3 , bei lediglich 8 Messungen lagen die berechneten oberen Intervallgrenzen eines 95 % Vertrauensintervalls oberhalb der 10.000 F/m^3 . Von den insgesamt 17 personenbezogenen Messungen wurden bei 3 Messergebnissen Faseranzahlen bestimmt, die eine Überschreitung der herangezogenen 10.000 F/m^3 zur Folge hatten. Dabei handelte es sich um Tätigkeiten mit den CNF-Material HTF150FF, welche in einem metallisch faserverstärkten Verbundwerkstoff eingearbeitet wurden. Beim Sägen der Verbundstangen konnten bei den personengebundenen Messungen eine Faseranzahlkonzentration von 16.620 F/m^3 (38.786 F/m^3 OG des 95%-Vertrauensbereichs) ermittelt werden. Die Nahfeldmessungen lagen bei 18.234 F/m^3 (41.002 F/m^3 OG des 95%-Vertrauensbereichs) und auch bei den Fernfeldmessungen wurden WHO Fasern mit einer Konzentration von 13.308 F/m^3 (34.073 F/m^3 OG des 95%-Vertrauensbereichs) registriert.

Bei der Einwaage von Vantablack konnte bei der personenbezogenen Messung eine Konzentration von 13.351 F/m^3 (34.158 F/m^3 OG des 95%-Vertrauensbereichs) ermittelt werden. Die parallel durchgeführten Nah- und Fernfeldmessungen lagen dabei unterhalb von 10.000 F/m^3 .

Beim Wiegen und Mischen von CNS PEG wurde bei der personenbezogenen Probenahme eine Überschreitung des Bewertungsmaßstabs mit einer oberen Grenze für die Faseranzahlkonzentration von 18.468 F/m^3 ermittelt. Dabei handelte es sich nicht um Einzelfasern mit WHO Kriterien, die analysiert wurden, sondern um Faseragglomerate. Auch im Nahfeld wurde bei diesem Material eine Konzentration von 6.665 F/m^3 (24.077 F/m^3 OG des 95%-Vertrauensbereichs) analysiert, im Fernfeld lagen die Expositionen unterhalb der Nachweisgrenze von 10.000 F/m^3 .

Tabelle 2: Übersicht der Messergebnisse

	Messungen N	< 10.000 [F/m ³] N	WHO Objekte Faser ; Agglomerat N	Faseranzahl- konzentration [F/m ³]	OG 95%- Vertrauens- bereich	Material	Tätigkeit
Messungen insgesamt	99	91	8 Messungen > 10.000 F/m ³				
Personenbezogen	17	14	4 ; 1 1,5 ; 2,5 0 ; 1	16.620 13351 3.315	38.786 34.185 18.468	Electrovac Vantablack CNS PEG	Sägen von Verbundstangen Einwaage Wiegen/Mischen
Nahfeld (ohne Messungen in techn. Schutzmaßnahmen)	19	17	5 ; 0,5 0 ; 2	18.234 6.665	41.002 24.077	Electrovac CNS PEG	Sägen von Verbundstangen Wiegen/Mischen
Fernfeld (4 - 5 m entfernt)	15	14	2,5 ; 1,5	13.308	34.073	Electrovac	Sägen von Verbundstangen
Hintergrund (vor dem Prozess)	32	32	0				
Außenluftmessungen	7	7	0				
Freimessungen	1	1	0				
Messungen in techn. Schutzmaßnahmen	8	6	9 ; 1 1 ; 3,5	33.408 15.010	61.439 36.557	Electrovac Tuball	Mischen in der Glovebox Einwaage im Abzug

Morphologie der freigesetzten Faseraerosole

Für eine Risikoabschätzung ist neben der Erfassung der Faseranzahlkonzentration insbesondere auch die Morphologie der freigesetzten Faserstäube von Bedeutung. Der folgende kurze Überblick zeigt insbesondere, dass die rigiden CNFs HTF150FF mit einem Durchmesser > 100 nm zur Staubungsneigung und damit zur Freisetzung von Einzelfasern neigen. Demgegenüber wurden bei den MWCNT mit einem Durchmesser < 20 nm nur Einzelfasern mit einer Länge < 5 µm analysiert. Die analysierten Faseragglomerate zeigen vorwiegend ein niedriges Aspektverhältnis < 3 (sphärische Agglomerate) aber auch Faseragglomerate mit einem hohen Aspektverhältnis > 3 (faserförmige Agglomerate) konnten beobachtet werden. Folgend die Ergebnisse der morphologischen Charakterisierung der analysierten Fasern der Arbeitsplatzmessungen:

- CNF HTF150FF mit Faserdurchmesser > 100 nm
 - Einzelfasern mit WHO-Dimensionen werden freigesetzt
 - Faserfreisetzungen möglich, die zu Grenzwertüberschreitungen führen
 - Ohne effiziente Schutzmaßnahmen werden auch Grenzwertüberschreitungen im Fernfeld gemessen
- MWCNT mit Faserdurchmesser < 20 nm (Baytubes, Nanocyl 7000, CNS PEG)
 - Gefundene Einzelfasern sind < 5 µm
 - Faseragglomerate mit einem Aspektverhältnis < 3 (spärliche Objekte) sind häufig zu finden
 - Faseragglomerate mit einem Aspektverhältnis > 3 (Faserbündel) wurden analysiert mit einer Länge < 5 µm und auch > 5 µm
- SWCNT (aus eigener Herstellung)
 - SWCNT aus eigener Herstellung sind eher kompakte Fasergebilde
 - Freisetzungen konnten nicht beobachtet werden (trotz einfacher Schutzmaßnahmen)
- SWCNT (Tuball)
 - Freisetzung von Faserbündeln konnte innerhalb eines Abzuges beobachtet werden

Schutzmaßnahmen

Interessante Ergebnisse zeigen parallele Expositionsmessungen innerhalb und außerhalb von Schutzmaßnahmen, um deren Wirksamkeit zu überprüfen. Es war zu beobachten, dass bei ausreichenden Schutzmaßnahmen keine Freisetzung von Nanofasern erfolgte (siehe Tabelle 3). Bei den Messungen wurden innerhalb einer Glovebox HTF150FF und Baytubes abgewogen, abgefüllt und gemischt. In einem Abzug wurden SWCNT eingewogen.

Tabelle 3: Ergebnisse der Messungen innerhalb und außerhalb von Schutzmaßnahmen

	Innerhalb der Einhausung	Außerhalb der Einhausung
	Parallele Messung - Glovebox	
WHO-Faseranzahlkonzentration	33.408 F/m ³	< NWG
95%-Vertrauensbereich - Untergrenze	16.020 F/m ³	0 F/m ³
95%-Vertrauensbereich - Obergrenze	61.439 F/m ³	9.966 F/m ³
	Parallele Messung - Abzug	
WHO-Faseranzahlkonzentration	15.010 F/m ³	< NWG
95%-Vertrauensbereich - Untergrenze	4.505 F/m ³	0 F/m ³
95%-Vertrauensbereich - Obergrenze	36.557 F/m ³	9.971 F/m ³

Probleme und Lösungsansätze

Das Ziel des Projektes ist die Überprüfung der Praktikabilität des neuen Mess- und Auswerteverfahrens für nano- und mikroskalige Fasermaterialien. Damit sind die folgenden aufgeführten Probleme, die bei den durchgeführten Messungen, Analysen oder Auswertungen aufgetreten sind, für eine Etablierung des neuen Mess- und Analyseverfahrens essentiell. Skizziert werden im Folgenden auch Lösungsvorschläge.

1. Problem:

Aufgrund der prozessbedingten geringen Probenahmezeiten und damit verbundenen geringen Sammelvolumen wird zum Erreichen der Nachweisgrenze von 10.000 F/m³ eine sehr hohe Anzahl an auszuwertenden REM-Aufnahmen notwendig. Bei den personengebundenen Messungen wurden im Mittel 213 REM-Bilder ausgewertet (Min – 76, Max – 637). Teilweise klagen die Mitarbeiter über diese anstrengende Auswertung in Verbindung mit dem extremen Zeitaufwand.

Lösungsvorschläge:

- Die Volumenströme der Probenahmepumpen müssen entsprechend der Bedingungen vor Ort möglichst hoch gewählt werden (personengetragene Pumpen max. 4 l/min, stationäre Pumpen max. 6 l/min)
- Damit Fasern mit einem Durchmesser von 20 nm (rigide Fasern) sicher identifiziert werden können, wird eine Pixelgröße von 8,3 nm vorgeschlagen
- Die BAuA Softwareentwicklung für eine automatisierte Bildauswertung muss intensiviert werden
- Ergonomischer Arbeitsplatz für die Auswerter, zeitliche Freiräume schaffen

2. Problem:

Die Beschaffung von geeigneten Probenahmepumpen erwies sich zu Beginn des Projektes als großes Problem, da die APC-Pumpen (PNA 3000) nicht mehr lieferbar waren. Das Problem konnte mit der Kontaktaufnahme zur Fa. Biomess Ingenieurbüro GmbH gelöst werden. Die BAuA konnte neben den essentiellen Anforderungen an die Pumpen, weitere Anforderungen an die stationären Pumpen formulieren. Diese konnten ebenfalls bereits umgesetzt werden:

- entspricht den Anforderungen der VDI 3492
- Saugleistung bei 8 l/min >500 mbar
- kalibrierter Durchflussbereich 2,5 – 9,5 l/min
- integrierte elektronische Masseflussmessung
- Zusatzanforderungen
 - Einbau eines HEPA-14-Filters (beispielsweise vom Typ Parker-Hannefin 9922-11-BX)
 - Protokollierung von Klimadaten, Unterdruck und Fluss (mind. alle 3 sec) mit Echtzeitangabe
 - Klimadaten vorzugsweise in der Nähe des Probenahmekopfes
 - Speichern der Verlaufsdaten auf USB-Stick oder SD-Karte
 - Betriebsleuchte (rot/grün) für die Kontrolle des Betriebszustandes ohne Öffnen des Systainer-Deckels

3. Problem:

Momentan ist eine zweifelsfreie Identifizierung des Ursprungs kohlenstoffbasierter Fasern mittels EDX nicht möglich, d. h. eine exakte Unterscheidung zwischen Produktfasern und weiteren kohlenstoffbasierten Fasern bzw. natürlichen Fasern (z.B. Wischtücher) basiert derzeit auf einer morphologischen Unterscheidung. Dabei werden Materialproben der Produktfasern analysiert und mit den Fasern der analysierten Sammelproben verglichen. Allerdings ist das keine eindeutige Identifizierung der Produktfasern und die Messergebnisse werden in diesem Bericht vorerst als orientierende Werte angegeben.

Lösungsvorschläge:

- Präparation der Filterproben mittels Kaltveraschung, um organische Fasermaterialien auf der Probe zu entfernen. Allerdings müssen dafür noch weitere Untersuchungen im Vorfeld einer gesicherten Messvorschrift erfolgen, um den Einfluss der Kaltveraschung auf die Durchmesser bzw. Längen von CNT zu untersuchen.
- Eine zweifelsfreie Unterscheidung verschiedener kohlenstoffbasierter Fasern mittels Ramanmikroskop ermöglichen. Allerdings werden für diese korrelative Mikroskopie ein Wiederansteuern der einzelnen zu analysierenden Fasern notwendig.

Erste Untersuchungen der BAuA haben gezeigt, dass das Wiederanfahren einzelner Fasern im Ramanmikroskop machbar ist. Diese Ergebnisse dazu wurden bereits veröffentlicht (siehe Punkt 7). Damit können sowohl MWCNTs bzw. SWCNT von weiteren kohlenstoffbasierten Fasern bzw. natürlichen Fasern unterschieden werden als auch einzelne MWCNT untereinander.

4. Problem:

Bei hohen Faserkonzentrationen am Arbeitsplatz können vermehrt Fasern im Randbereich der auszuwertenden Bilder auftreten, d. h. die Gesamtlänge eines Objekts kann nicht bestimmt werden. Dies hat direkten Einfluss auf das Zählergebnis, da ausgehend von den digitalisierten Bildern keine Entscheidungen getroffen werden können, ob eine WHO-Faser vorliegt oder nicht.

Lösungsvorschläge:

- Nochmaliges Anfahren der betreffenden Fasern (durch eine Software der BAuA möglich)
- Durch den Einbau eines virtuellen Bilderrahmens in den digitalisierten Bildern (Randbereich mindestens 5 µm) ist eine Auswertung der Fasern im Rahmen und auch von Randfasern problemlos möglich. Allerdings wird sich die Bildanzahl bei der Auswertung aufgrund der kleineren Bilderrahmen verdoppeln, was ebenfalls ein erheblicher personeller Aufwand bereits bei der Bildaufnahme am REM sowie bei der anschließenden Auswertung der digitalisierten Bilder bedeutet.

Die BAuA favorisiert das wiederholte Anfahren der einzelnen Fasern im Randbereich, da dieser Aufwand wesentlich geringer gegenüber dem virtuellen Bilderrahmen ist. Die bei der BAuA dafür zum Einsatz kommende Software (TiNa) kann auch für andere Institute zeitweise kostenlos zur Verfügung gestellt werden, allerdings unter Beachtung der entsprechenden Schnittstelle.

5. Auflistung der für das Vorhaben relevanten Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilten Schutzrechte von nicht am Vorhaben beteiligten Forschungsstellen

Es sind keine für das Vorhaben relevante Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte von nicht am Projekt beteiligten Forschungsstellen bekannt geworden.

Im Rahmen eines Drittmittelprojekts „NOAA in the workplace (CEN TC 137)“, an dem die BAuA beteiligt ist, sollen zwei Europäische Standards für die (1) Probenahme von Nanoobjekten und ihre Agglomerate und Aggregate (NOAA) an Arbeitsplätzen sowie für die (2) Zählregeln für die EM-Auswertung ausgearbeitet werden. Dazu wurde eine Literaturrecherche im englischsprachigen Raum über den Stand der Technik der EM-Methodik bezüglich Protokolle, morphologische Klassifizierung und Zählregeln sowie verfügbare Software für die EM-Analyse durchgeführt. Ergebnis des erarbeiteten Deliverables ist, dass keine ähnlich differenzierten Messmethoden für die Bestimmung von Nanofaserkonzentrationen am Arbeitsplatz existieren. Die gewonnenen Ergebnisse des hier beschriebenen Projektes werden in das CEN-Projekt eingebracht.

6. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen

Die abschließende Bewertung der Ergebnisse zur Überprüfung des neuen Mess- und Analyseverfahrens wird im Folgenden skizziert:

- Die Expositionsbestimmung mit dem Messverfahren ist bei einer Nachweisgrenze $< 10.000 \text{ F/m}^3$, unter Beachtung der vorgenannten Probleme (siehe Punkt 4), durchführbar.
- Auch für andere Analyseinstitute ist die Anwendung des neuen Mess- und Analyseverfahrens möglich. Allerdings ist ein effektives Arbeiten nur unter der Randbedingung der Softwarelösungen FibreDetect und TiNa möglich. Beide Softwarelösungen wurden in der BAuA entwickelt und können zeitweise zur Verfügung gestellt werden (TiNa mit der entsprechenden REM-Schnittstelle). Auch ein Online-Arbeiten mit einer Auswertung direkt am REM ist möglich, allerdings mit entsprechendem Zeitaufwand.
- Das Mess- und Analyseverfahren erscheint bei einer Absenkung der Nachweisgrenze auf 1.000 F/m^3 bei entsprechend partikelfreien Arbeitsbereichen und/oder erst nach der Fertigstellung einer umfangreichen Auswertesoftware als realisierbar.
- Abhängig von den Materialeigenschaften werden unterschiedliche Faserfreisetzung (Morphologien und WHO Expositionen) erwartet.
- Beim Einsatz von effektiven Schutzmaßnahmen sind Faserstaubexpositionen vermeidbar.

Damit kann das Forschungsprojekt erfolgreich abgeschlossen werden. Insbesondere muss auf die anschließende Verwertungsphase hingewiesen werden, bei der die Ergebnisse und das Know-How in ein Standardisierungsverfahren eingebracht werden (CEN TC 137, siehe Punkt 7).

7. Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan

Grundlage für die Durchführung des Forschungsprojektes war die Erarbeitung des neuen Mess- und Analyseverfahrens innerhalb des BMBF geförderten Projekts nanoGRAVUR. Zwei Veröffentlichungen sind vor Start des aktuellen Projektes dazu erschienen:

- <https://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Aufsaeetze/artikel1672.html>
- <https://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Aufsaeetze/artikel1688.html>

Erste interessante Ergebnisse der Expositionsmessungen an Arbeitsplätzen auf der Grundlage des Messverfahrens erschien bereits 2020.

- Bäger, D.; Plitzko, S.; Broßell, D.; Dziurawitz, N.; Thim, C.; Wenzlaff, D.; Hutsch, T.; Weißgärber, T.; Rießelmann, J.: Anwendungssichere nanokohlenstoffbasierte Fasermaterialien. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 2020, 80, Nr. 7-8, 257-265.

Eine kurze Erläuterung des neuen Mess- und Analyseverfahrens sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Expositionsmessungen erfolgt in der Veröffentlichung von A. Meyer-Plath et al.. Ausführlicher werden die statistischen Hintergründe insbesondere bei wenigen Zählereignissen zur Hochrechnung der Anzahlkonzentration erläutert und diskutiert.

- Meyer-Plath, A.; Bäger, D.; Dziurawitz, N.; Perseke, D.; Simonow, B.; Thim, C.; Wenzlaff, D.; Plitzko, S.: A Practicable Measurement Strategy for Compliance Checking Number Concentrations of Airborne Nano- and Microscale Fibers. Atmosphere 2020, 11, 1254.

Eine weitere Veröffentlichung in der Zeitschrift „Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft“ ist noch in diesem Jahr geplant. Unter dem Titel „Expositionsmessungen gegenüber nano- und mikroskaligen Faserstäuben mit einem neuen Mess- und Analyseverfahren“ soll eine zusammenfassende Darstellung zum Messverfahren und insbesondere mit den Ergebnissen der Expositionsmessungen an den realen Arbeitsplätzen erscheinen.

Mit den Projekterfahrungen und -ergebnissen werden wichtige Grundlagen für eine aktive Verwertungsphase gelegt. U.a. könnte ein zweiter Ringversuch, in dem das überarbeitete Mess- und Auswerteverfahren am Nanofaserprüfstand der BAuA validiert wird, durchgeführt werden und die Ergebnisse in eine Überarbeitung oder Ergänzung relevanter nationaler Regelwerke einfließen (z.B. DGUV-Information 213-546 oder VDI 3492).

Insbesondere muss an dieser Stelle ein aktuell laufendes Standardisierungsverfahren des CEN TC 137 (Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents) erwähnt werden, in das die Grundlagen des neuen Mess- und Analyseverfahrens für nano- und mikroskalige Fasermaterialien einfließen. Dabei handelt es sich um ein Forschungsprojekt eines internationalen Konsortiums. Das Ziel des Projektes ist die Erstellung zweier Europäischer Standards (EN) für die Luftprobenahme am Arbeitsplatz und für eine Expositionsbestimmung gegenüber Nanoobjekten und ihren Agglomeraten und Aggregaten (NOAA), insbesondere faserförmige Partikel:

1. Staubprobenahme von NOAAs an Arbeitsplätzen, Zählregeln für die elektronenmikroskopische Auswertung solcher Staubproben
2. Auswertung von NOAA-Aerosol-Sammelproben mithilfe der Elektronenmikroskopie (REM/TEM)

Geplant sind u.a. Ringversuche im Faserprüfstand der BAuA am Standort Berlin. Die Datenauswertung und die Erstellung des Entwurfs der europäischen Standards wird Ende 2023 erwartet.

8. Anhänge

Anhang 1 – Standardarbeitsanweisung „Messung nano- und mikroskaliger Fasermaterialien in der Luft an Arbeitsplätzen – Probenahme und REM Auswertung“

Anhang 2 – Messberichte zu den Arbeitsplatzmessungen (beinhalten teilweise mehrere Tätigkeiten)

1. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während der Arbeiten mit CNTs/CNFs innerhalb einer Glovebox
2. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während der Verstaubung von MWCNTs in einer Werkbank
3. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während des Sägens von CNT/CNF-Cu-Verbundmaterialien
4. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während der Bearbeitung der Cu/CNT/CNF-Verbunde an der Drehmaschine
5. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während der Herstellung von MWCNTs und SWCNTs
6. Orientierende Arbeitsplatzmessungen beim Dispergieren von CNTs im Dreiwalzwerk
7. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während der Verstaubung von MWCNTs im Faserprüfstand
8. Orientierende Arbeitsplatzmessungen während des Ausstreichens einer CNT-haltigen Suspension auf Spezialpapier
9. Orientierende Arbeitsplatzmessungen beim Abwiegen, Mischen und Extrudieren von CNT-Mischungen im Technikum
10. Orientierende Arbeitsplatzmessungen beim Abwiegen und Compoundieren von CNTs
11. Orientierende Arbeitsplatzmessungen beim Eindampfen einer Goldnanostäbchen-Suspension
12. Orientierende Arbeitsplatzmessungen bei der Einwaage von CNT-Pulvern
13. Orientierende Arbeitsplatzmessungen bei der Herstellung von CNT-beschichteten Bauteilen
14. Orientierende Arbeitsplatzmessungen bei der Herstellung einer CNT-haltigen Suspension