

# Messung nano- und mikroskaliger faserförmiger Materialien an Arbeitsplätzen – Teil 2

S. Plitzko, A. Meyer-Plath, N. Dziurawitz, B. Simonow, P. Steinle, M. Mattenklott

**Zusammenfassung** Ein erster Schritt zur Erarbeitung eines neuen Messverfahrens für die Ermittlung der Exposition gegenüber nano- und mikroskaligen faserförmigen Materialien ist getan. Dabei wurde in einer ersten Konvention der nanoskalige Faserdurchmesserbereich bis hinab zu 0,02 µm gesondert betrachtet. Im bereits veröffentlichten ersten Teil dieses Beitrags wurden die Kriterien der Probenahme dargelegt sowie die Parameter der rasterelektronenmikroskopischen (REM) Analyse mit hochauflösenden Geräten. Im vorliegenden zweiten Teil werden grundlegende Anforderungen an die REM-Analytik sowie das Konzept für die Zählkriterien beschrieben. Des Weiteren werden Ergebnisse eines ersten Laborvergleichs diskutiert, bei dem Faseranzahlkonzentrationen luftgetragener Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes, CNT) in einer Expositionskammer bestimmt wurden. Der Vorschlag für das neue Messverfahren muss sich nun in der Praxis bewähren. Dazu wird er in Arbeitsplatzmessungen auf seine Praxistauglichkeit und universelle Anwendbarkeit überprüft.

## The measurement of nano- and microscale fibrous materials at workplaces – part 2

**Abstract** A first step has been taken towards the development of a new method for measuring the exposure to nano- and microscale fibrous materials. In a first convention, the nanoscale fibre diameter range down to 0.02 µm was considered separately. In the already published first part of this paper, the criteria for sampling are presented along with the parameters of scanning electron microscopic (SEM) analysis with high-resolution instruments. The present second part describes the basic requirements for SEM analysis and the strategy for counting criteria. Furthermore, it also discusses the findings of a first laboratory comparison in which fibre number concentrations of airborne carbon nanotubes (CNT) were determined in an exposure chamber. The new proposal for the new measuring method now has to prove itself in practice. To this end, it is being checked in workplace measurements for its serviceability and universal applicability.

## 1 Grundlegende Anforderungen an die REM-Analyse nanoskaliger Fasern und nanoskalige Fasern enthaltender Objekte

Die Erkennbarkeit nanoskaliger Fasern<sup>1</sup> am Rasterelektronenmikroskop (REM) hängt von einer Reihe objektiver Geräteparameter und Materialeigenschaften ab, aber auch

Dipl.-Ing. Sabine Plitzko, Dr. rer. nat. Asmus Meyer-Plath, Dipl.-Ing. (FH) Nico Dziurawitz, Barbara Simonow, M.Sc.,  
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin.

Dr. sc. nat. Patrick Steinle,  
Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (Suva),  
Luzern, Schweiz.

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen  
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

von der individuellen und tagesformbezogenen Leistungsfähigkeit bei der Bedienung oder Bildauswertung. Zu den objektivierbaren Geräteparametern gehören Vergrößerung und Bildauflösung, aber auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und der für eine gegebene Paarung von Faser- und Filtermaterial erzielbare Kontrast. Letztere werden durch Faktoren wie die Bildeinzugszeit, den gewählten Kontrastumfang, die Primärelektronen-Energie, Strahlintensität und Schrotrauschen sowie die für ein Material erzielbaren Sekundär- und Rückstreuelektronenausbeute bestimmt.

Hohe Belegungsdichten, Begleitstoffe, isolierende Bestandteile oder ausgasende Verunreinigungen können eine Fasererkennung erschweren. Zu den individuellen Eigenschaften eines Bedieners oder Bildauswerters gehören u. a. Sehvermögen und Konzentrationsfähigkeit, die in der Regel tagesformabhängig sind, sowie visuelle Geübtheit und individuelle Erfahrung bzw. Schulung bezüglich der Erkennbarkeit gemäß den Vorgaben einer Auswertevorschrift.

Nicht alle dieser Faktoren sind standardisierbar und je nach Gerät können sie unterschiedliche Auswirkungen haben. Deshalb wird auch im Rahmen der neuen Messvorschrift auf detaillierte Vorgaben zu den Geräteeinstellungen verzichtet und lediglich gefordert, dass – analog zum Vorgehen bei Asbest – vor Beginn der Analyse mit einem Standardpräparat kontrolliert wird, dass nanoskalige Fasern eines nachzuweisenden Materials mindestens bis zu dem hier geforderten unteren Durchmesser<sup>2</sup> von 20 nm sicher erkannt werden. Als Prüfstandard eignen sich beispielsweise Sammelfilter, die mit einem Nanofaseraerosol relativ breiter Durchmesser-Verteilung im Bereich von 10 bis 100 nm belegt wurden. Solche Musterfilter können interessierte Labore oder Unternehmen während der Erprobungsphase des neuen Messverfahrens von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) beziehen.

Mit hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopen reichen in der Regel 10 000- bis 15 000-fache Vergrößerungen bzw. Pixelgrößen von 20 bis 30 nm für eine schemenhafte Erkennung von Fasern mit 20 nm Durchmesser aus. Bei Direktbetrachtung am Mikroskop schemenhaft erkannte Fasern können dann in vergrößerter Betrachtung verifiziert und vermessen werden. Die mittels REM auszuzählende Bildfeldanzahl ergibt sich, wie in Teil 1 dieser Veröffentlichung [1] beschrieben, aus der gewählten Vergrößerung, dem Probenahmevolumen und der angestrebten analytischen Nachweisgrenze von 10 000 F/m<sup>3</sup> [2]. Wird eine faserförmige Struktur oder ein faserhaltiges Agglomerat erkannt, so werden die Dimensionen bei hin-

<sup>1</sup> Der Begriff Faser wird in diesem Beitrag auch für röhrenförmige Objekte, wie z. B. Kohlenstoffnanoröhren verwendet.

<sup>2</sup> Der hier verwendete Begriff „Durchmesser“ beschreibt Objekte mit rundem Querschnitt bzw. entspricht dem mittleren Durchmesser eines Objekts mit unrundem Querschnitt. Die zweidimensionale Bildgebung mittels REM liefert lediglich Informationen zur Breite eines zufällig orientierten Objekts mit nicht notwendigerweise rundem Querschnitt. Darum kann der „Durchmesser“ eines Objekts aus seiner REM gemessenen Breite nur unter Annahme eines runden Querschnitts abgeleitet werden.

Tabelle 1. Größenkategorien und Bezeichnungen der verschiedenen Kategorien von nanoskaligen faserförmigen bzw. faserhaltigen Objekten mit einer Breite  $D < 200$  nm. Dabei steht  $L$  für rektifizierte Länge,  $D$  für mittlere Breite einer Einzelfaser bzw. einer Einzelfaser in einem Faseragglomerat,  $D^*$  für die Breite eines Agglomerats, gemessen an der dünnsten Stelle ohne Berücksichtigung der Enden und herausragender Einzelfasern. Für WHO-Fasern mit  $D > 200$  nm bestehen bereits gesonderte Zählkriterien [5].

Bezeichnung		Einzelfaser	Faseragglomerate aus zählbaren und längenbestimmbaren Einzelfasern	Faseragglomerate aus nicht zählbaren Einzelfasern sowie andere Objekte
sehr kurzes Nanofaserobjekt oder -agglomerat	$L < 1 \mu\text{m}$ $L : D > 3 : 1$	nicht zählen, nur erwähnen		
kurzes Nanofaserobjekt oder -agglomerat	$1 \leq L \leq 5 \mu\text{m}$ $20 < D < 200 \text{ nm}$ $L : D > 3 : 1$	als $F_{\text{HAR}}$ zählen Zählbare Fasern werden auch in Agglomeraten einzeln gezählt.		als $A_{\text{HAR}}$ zählen Das Gesamtobjekt hat eine Breite $D^* < 3 \mu\text{m}$ und wird als eine Faser gezählt.
WHO-analoges Nanofaserobjekt oder -agglomerat	$L > 5 \mu\text{m}$ $20 < D < 200 \text{ nm}$ $L : D > 3 : 1$	als $F_{\text{WHO}}$ zählen und werten Zählbare Fasern werden auch in Agglomeraten einzeln gezählt.		als $A_{\text{WHO}}$ zählen und werten Das Gesamtobjekt hat eine Breite $D^* < 3 \mu\text{m}$ und wird als eine Faser gezählt.
Sonstige Strukturen	–	–	–	erwähnen oder zählen z. B. Kompositpartikel mit Nanofasern, Gewölle

reichend hoher Vergrößerung vermessen und – sofern das gesuchte Fasermaterial über eine charakteristische Elementzusammensetzung verfügen sollte – mithilfe eines EDX-Spektrums (EDX: energiedispersive Röntgenmikroanalyse) identifiziert. Das Objekt wird dann bezüglich seiner Breite und seiner Länge mithilfe von **Tabelle 1** kategorisiert.

## 2 Konzept für Zählkriterien für komplexe Faser- und Faseragglomeratmorphologien

Laborversuche mit kommerziell erhältlichen CNT im Labor der BAuA sowie zahlreiche Arbeitsplatzmessungen zeigten bei REM-Analysen von Filterproben, dass aus CNT-haltigen trockenen Pulvern, aber auch flüssigen Suspensionen, bei der Handhabung am Arbeitsplatz Aerosole entstehen können, deren feste Bestandteile ganz unterschiedliche Gestalt (Morphologie) aufweisen können. Neben einzelnen Fasern wurden in solchen Aerosolen sowohl lockere Zusammenlagerungen weniger Fasern, sogenannte Fasercluster, als auch dichter gepackte Agglomerate<sup>3</sup> zahlreicher Fasern gefunden. Bei der Analyse von CNT und anderen biegsamen oder gekrümmt vorliegenden Nanofasern spielt daher die Morphologie der gefundenen Objekte und ihre sichere Zuordnung zu den auszuzählenden Kategorien der **Tabelle 1** eine zentrale Rolle.

Nanofasern können nicht als homogene Materialklasse einheitlicher toxikologischer Relevanz betrachtet werden, da verschiedene Morphologien ein sehr unterschiedliches toxisches Potenzial bergen. Während nanoskalige Einzelfasern faserartig wirken können und daher anzahlbasierten Bewertungsmaßstäben unterliegen, wird von stabilen, d. h.

nicht desagglomerierenden Faseragglomeraten, die keine faserförmige Gestalt aufweisen und aus denen keine langen Fasern herausragen, eine eher granuläre Wirkung, vergleichbar zu granulären biopersistenten Stäuben (GBS), erwartet [3]. Für solche GBS wurde in der Bekanntmachung zu Gefahrstoffen (BekGS) 527 ein massenbasierter Bewertungsmaßstab veröffentlicht [2].

Die Autoren haben daher hier einen Vorschlag zur morphologischen Unterscheidung nanoskaliger faserförmiger Objekte erarbeitet, der integraler Bestandteil des neuen Mess- und Auswertverfahrens werden soll (**Tabelle 1**).

Nach den hier vorgeschlagenen Unterscheidungskriterien, für die **Tabelle 2** Beispiele zeigt, werden Fasern und Agglomerate, die gemäß ihrer Länge von  $> 5 \mu\text{m}$  als kritisch zu werten sind, in die Kategorien  $F_{\text{WHO}}$  bzw.  $A_{\text{WHO}}$  eingeordnet. Diese Kategorien werden gezählt und gewertet.

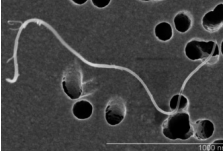
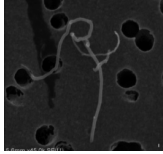
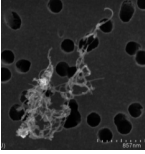
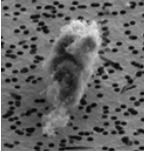
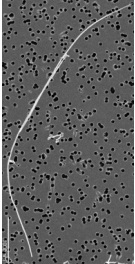
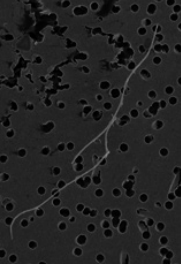
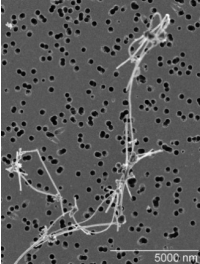
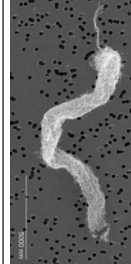
Fasern und Agglomerate mit einer Länge  $> 1 \mu\text{m}$  und  $< 5 \mu\text{m}$  werden in die Kategorie  $F_{\text{HAR}}$  bzw.  $A_{\text{HAR}}$  eingeordnet, gezählt, aber nicht gewertet. Die Abkürzung HAR steht dabei für „High Aspect Ratio“, also hohes Aspektverhältnis.<sup>4</sup> Fasern mit einer Länge  $< 1 \mu\text{m}$  werden nicht gezählt, sollten allerdings im Analysenprotokoll vermerkt werden. Ebenfalls werden faserförmige Objekte mit einem Aspektverhältnis kleiner als  $3 : 1$  nicht gezählt.

Diese hier vorgeschlagene Kategorisierung weicht vom Vorschlag des National Institut für Occupational Safety and Health (NIOSH) ab, der lediglich zwischen Einzelfasern mit einem Aspektverhältnis größer  $3 : 1$  – ohne Grenzen für Länge und Durchmesser – sowie zwischen Agglomeraten unterscheidet. Dabei umfassen nach NIOSH Letztere auch Verbundpartikel von Matrix und Nanofasern und werden nur über den maximalen Durchmesser charakterisiert [4]. Neben den in **Tabelle 1** dargestellten faserförmigen Objekten können in Luftproben aus Arbeitsbereichen, in denen mit Nanofasern oder daraus hergestellten Kompositen gearbeitet wird, weitere faserhaltige Morphologien freigesetzt werden, deren gesundheitliche Relevanz derzeit nicht abschließend bewertet ist. Dazu gehören zum Beispiel größere Gewölle von Nanofasern und Kompositpartikel, aus denen Nanofasern herausragen. Solche Partikel können gemäß der hier vorgeschlagenen Zählkonvention gezählt werden, alternativ sollten diese aber in jedem Fall erwähnt

<sup>3</sup> In der Regel werden unter Aggregaten zusammengelagerte Partikel oder Fasern verstanden, deren Gesamtoberfläche kleiner ist als die Summe der Oberflächen der Einzelpartikel oder -fasern, beispielsweise durch Sinterprozesse an Kontaktstellen. Andere Quellen verwenden den Begriff Aggregate für Agglomerate, für deren Vereinzelung hohe Energien erforderlich sind. Dies trübe auf hoch verfilzte Faseragglomerate zu. Allerdings ist der Begriff „hohe Energie“ zu vage, um eine klare Abgrenzung zu erlauben. Darum wird in diesem Text nicht zwischen Agglomeraten und Aggregaten unterschieden, sondern nur von Agglomeraten gesprochen.

<sup>4</sup> „Aspektverhältnis“ bezeichnet das Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis. Zweidimensionale mikroskopische Analysen bestimmen hingegen das Länge-zu-Breite-Verhältnis.

Tabelle 2. Kategorien zur morphologischen Unterscheidung nanoskaliger faserhaltiger und faserförmiger Objekte und beispielhafte REM-Aufnahmen solcher Objekte.

Kategorie $F_{HAR}$	Kategorie $A_{HAR}$		
Als Einzelfaser zählbare und längenbestimmbare Objekte einer rektifizierten Länge von 1 bis 5 $\mu\text{m}$	Agglomerate mit Länge-zu-Breite Verhältnis größer 3 : 1 und einer Länge von 1 bis 5 $\mu\text{m}$		
			
Kategorie $F_{WHO}$	Kategorie $A_{WHO}$		
Als Einzelfaser zählbare und längenbestimmbare Objekte einer rektifizierten Länge größer als 5 $\mu\text{m}$	Agglomerate mit Länge-zu-Breite Verhältnis größer 3 : 1 und einer Länge größer als 5 $\mu\text{m}$		
			

werden. Für die neue Auswertevorschrift schlagen wir darum die in Tabelle 2 formulierte Kategorisierung vor.

Die bereits im ersten Teil der Veröffentlichung [1] erwähnte regulatorische Lücke von Fasern mit Durchmessern zwischen der Obergrenze für Nanopartikel von 100 nm und der Untergrenze für WHO-Fasern von 200 nm muss von einer neuen Auswertevorschrift geschlossen werden. Aus diesem Grund wird hier empfohlen, den Definitionsbereich der nanoskaligen Fasern im regulatorischen Kontext nach oben bis zu einem Durchmesser von 200 nm zu erweitern. Sie werden im Folgenden als WHO-analoge Nanofasern bezeichnet.

Mit der hier detaillierten Vorschrift zur Messung und Auswertung nanoskaliger Fasern kann der Durchmesserbereich zwischen 100 und 200 nm problemlos erfasst werden. Hingegen würde eine Zuordnung von Fasern mit einem Durchmesser zwischen 100 und 200 nm zur Kategorie der WHO-Fasern einen Bruch mit der bisherigen WHO-Faser-Konvention bedeuten und eine nicht akzeptable Begriffsverwirrung im Hinblick auf den großen bestehenden Datenbestand zu WHO-Faser-Expositionen zur Folge haben. In Tabelle 2 und den nachfolgend aufgeführten Zählkriterien ist diese Erweiterung des Durchmesserbereichs nanoskaliger Fasern auf 200 nm bereits umgesetzt.

Als in der Praxis problematisch hat sich ferner die Unterscheidung zwischen sehr kurzen einzelnen Fasern und kurzen als Agglomerate zu wertenden Objekten erwiesen. Darum werden solche Objekte nicht weiter differenziert und nicht gezählt, sondern nur erwähnt.

Während Fasern in Form lockerer Zusammenlagerungen, die nur aus wenigen Fasern bestehen, als Einzelfasern differenzierbar und zählbar sein können, werden stark mit sich selbst oder anderen verknäulte Fasern in der Regel nicht zählbar sein. Denn individuelle Zählbarkeit setzt voraus, dass eine Einzelfaser erkennbar und in ihrer rektifizierten Länge bestimmbar ist. Voraussetzung dafür ist, dass der Verlauf einer Faser von ihrem Anfang bis zu ihrem

Ende hin auch über Überkreuzungen von Fasern hinweg verfolgt werden kann.

Eine Einteilung von Agglomeraten in solche mit zählbaren oder nicht zählbaren Einzelfasern zeigt in der Praxis deutliche personenspezifische Unterschiede, die eine nähere Betrachtung verdienen und eine weitere Detaillierung der Zählregeln notwendig machen könnten.

In unseren Vergleichszählungen von Sammelproben eines ersten Laborvergleichs führten solche Einteilungsunterschiede besonders für Nanofasern  $< 5 \mu\text{m}$  zu erheblicher Varianz der Faserzahl in der Kategorie  $F_{HAR}$ . Wird ein lockeres Agglomerat aus beispielsweise fünf Fasern einmal als zählbar, einmal als nicht zählbar eingestuft, so hat dies vor allem große Auswirkungen auf die Kurzfaserbilanz (siehe Abschnitt 5).

Die bestimmte Zahl an langen, WHO-analogen Nanofaserobjekten und -agglomeraten in den Kategorien  $F_{WHO}$  und  $A_{WHO}$  erwies sich hingegen bei der Auswertung durch vier Personen als deutlich unempfindlicher. Hauptursache für Unterschiede bei der Zuordnung zu diesen WHO-Kategorien waren personenspezifische Strategien, im Fall von Unsicherheiten bei der Abschätzung der rektifizierten Faserlänge von Fasern die WHO- oder HAR-Kategorie zu bevorzugen. Für eine computerunterstützte Auswertung, wie sie an der BAuA derzeit entwickelt wird, kann diese Länge automatisch aus der Gestalt der Faser auf dem Filter abgeschätzt werden. Auf diese Weise sollten Kategorisierungsfehler weiter reduziert werden können [1].

Für die Ermittlung der Konzentration von nanoskaligen faserförmigen Partikeln gemäß der zuvor beschriebenen Kategorisierung werden die folgenden Zählregeln vorgeschlagen:

- Als Faser im Sinne dieser Regel wird jedes Objekt gezählt, das bei zweidimensionaler mikroskopischer Analyse
  - eine mittlere Breite einer Einzelfaser  $20 \text{ nm} < D < 200 \text{ nm}$  und ein Länge-zu-Breite-Verhältnis  $L : D > 3 : 1$  aufweist sowie
  - eine Länge  $1 \mu\text{m} \leq L \leq 5 \mu\text{m}$



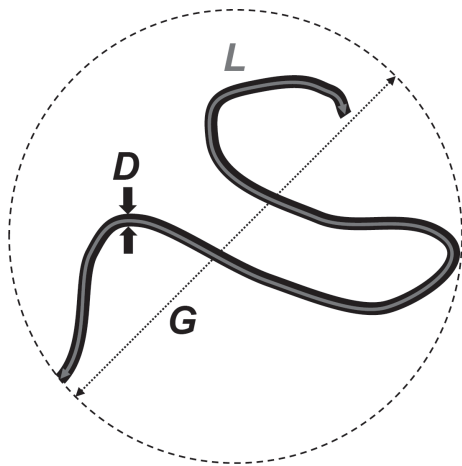


Bild 1. Ermittlung der rektifizierten Länge  $L$ , der mittleren Breite  $D$  und der Größe  $G$  (Durchmesser des umhüllenden Kreises) einer Faser.

→ Kategorie: kurzes Nanofaserobjekt ( $F_{\text{HAR}}$ ) oder -agglomerat ( $A_{\text{HAR}}$ )  
oder

– eine Länge  $L > 5 \mu\text{m}$  aufweist

→ Kategorie: WHO-analoges Nanofaserobjekt ( $F_{\text{WHO}}$ ) oder -agglomerat ( $A_{\text{WHO}}$ ).

Als Länge  $L$  gilt dabei die rektifizierte Länge (Bild 1), als Breite  $D$  die mittlere Breite einer Einzelfaser.

• Fasern mit einer Länge  $L < 1 \mu\text{m}$  werden nicht gezählt, aber im Bericht erwähnt

→ Kategorie: sehr kurzes Nanofaserobjekt oder -agglomerat.

• Nanofaserhaltige Agglomerate und andere Objekte, bei denen die einzelnen Nanofasern nicht zählbar differenzierbar sind, sodass sie nicht separat gezählt oder in ihrer Einzelfaserlänge vermessen werden können, und die eine Länge  $1 \mu\text{m} \leq L \leq 5 \mu\text{m}$  oder eine Länge  $L > 5 \mu\text{m}$  aufweisen, werden als eine Faser gezählt, sofern ihre mittlere Breite  $< 3 \mu\text{m}$  beträgt.

• Ausbauchungen (wie sie beispielsweise durch Harz oder Binder bei künstlichen Mineralfasern auftreten können) werden ignoriert. Im Zweifelsfall wird für nicht zählbar differenzierbare Faserbündel, die Fasern mit  $D < 200 \text{ nm}$  enthalten, eine Breite  $< 3 \mu\text{m}$  angenommen.

• Fasern, die an nicht faserförmige Partikel angelagert sind oder angelagert zu sein scheinen, werden behandelt, als ob die nicht faserförmigen Partikel nicht vorhanden wären. Jedoch wird nur die sichtbare Länge der Fasern berücksichtigt, es sei denn, die Fasern gehen durch die Partikel hindurch und scheinen nicht unterbrochen zu sein.

• Fasern, deren beide Enden im Inneren des Zählfeldes liegen, erhalten das Zählgewicht 1.

• Fasern mit einer Länge  $L$ , die nur mit einem Ende im Zählfeld liegen, erhalten das Zählgewicht 0,5.

• Fasern mit beiden Enden außerhalb des Zählfeldes erhalten das Zählgewicht 0.

• Ein Faseragglomerat, das an einer oder mehreren Stellen seiner Länge kompakt und ungeteilt erscheint, sich aber an anderen Stellen in separate Fasern zu teilen scheint (aufspießt), wird als eine Faser angesehen. Ihre Breite wird in dem nicht aufgespießten Teil gemessen. Jedes andere Agglomerat, in dem Fasern sich berühren oder kreuzen, wird als Faserbündel angesehen.

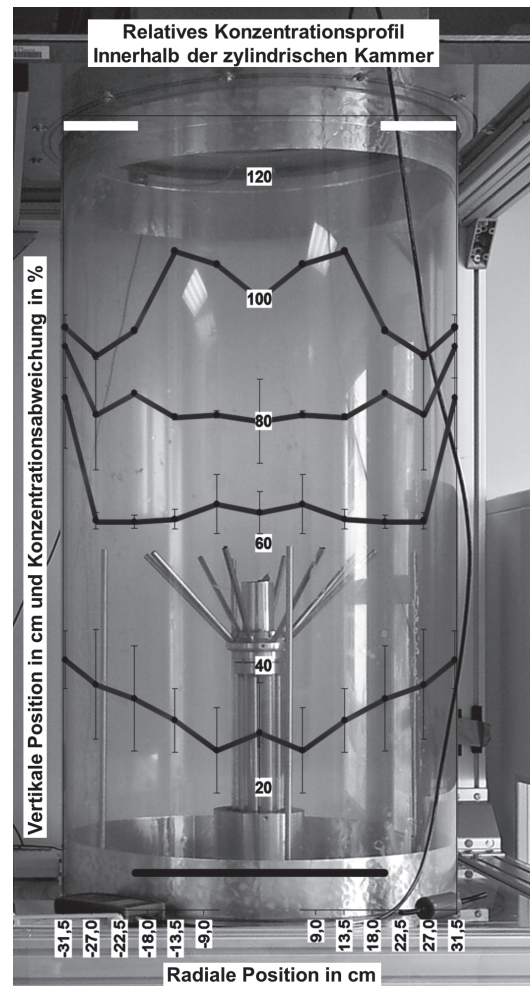


Bild 2. Prüfstand zur Erzeugung von Faseraerosolen aus trockenen Pulvern. Durch eine Prallplatte erfolgt eine gleichmäßige Verteilung des Prüfaerosols. Der Bereich in der Mitte des Bildes kennzeichnet den zeitlich und räumlich konstanten Messbereich.

• Einander überlappende (überkreuzende) Fasern (Faserbündel) werden einzeln gezählt, sofern die individuelle Länge der sich überkreuzenden Fasern einzeln bestimmt werden kann.

• Überlappen sich so viele Fasern, dass sie nicht einzeln gezählt werden können (Faserbündel), so wird das Faserbündel nur dann als eine Faser gezählt, wenn seine Gesamtdimensionen die oben genannten Kriterien für Länge  $L$ , die Breite des gesamten Objekts  $D^* < 5 \mu\text{m}$  und das Länge-zu-Breite-Verhältnis  $L : D^*$  erfüllen. Anderenfalls bleibt das Faserbündel unberücksichtigt. Die Breite des Objekts wird an der dünnsten Stelle des agglomerierten Bereichs, ohne Berücksichtigung von dessen Enden und herausragenden Einzelfasern, ermittelt.

• Bei Einzelfasern und Faserbündeln wird die Breite, die Größe ( $G$ ; Durchmesser des umhüllenden Kreises) und die geschätzte bzw. gemessene rektifizierte Länge angegeben (siehe Bild 1).

• Falls mehr als ein Achtel einer Zählfeldfläche von Fasern oder Partikeln bedeckt ist, wird dieses Zählfeld nicht berücksichtigt.

• Falls mehr als 10 % der Bildfelder einer Filterprobe als überbelegt gewertet werden, ist diese Filterprobe zu verwerfen.

### 3 Ergebnisse eines ersten Laborvergleichs zur Ermittlung von nano- und mikroskaligen Faseranzahlkonzentrationen

Ein erster Laborvergleich wurde gemeinsam mit dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) und der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt (Suva) an einem Faserprüfstand der BAuA durchgeführt. Ziel war eine Überprüfung der gemeinsam erarbeiteten Messvorschrift und der Kategorisierungsregeln. Hierfür wurden auf Sammelproben abgedehnte CNT mittels REM analysiert, kategorisiert und Faseranzahlkonzentrationen kategorienweise bestimmt. Für die Versuche stand der in Bild 2 gezeigte, im SIINN-ERA-Net-Projekt NanoIndEx konstruierte und validierte Prüfstand zur Verfügung.

Als Fasermaterial zur Erzeugung von Testaerosolen wurden mehrwandige CNT (MWCNT) vom Type ARIGM001 (Fa. ARRY International) der Reinheit „industrial grade, carbon > 80 %“ verwendet. Den Durchmesser der Faser gab der Hersteller mit 10 bis 30 nm an. Mit einem an der BAuA entwickelten Aerosolgenerator wurden in der Prüfkammer die folgenden beiden Partikelkonzentrationen ( $P/cm^3$ ) und Sammelzeiten realisiert:

- etwa  $3\,000\ P/cm^3$ , Probenahmedauer 1,0 h sowie
  - etwa  $8\,000\ P/cm^3$ , Probenahmedauer 0,5 h.
- Der verwendete Aerosolgenerator förderte mithilfe einer Drehscheibe das mit Glaskugeln vermischte und auf diese Weise verdünnte und rieselfähig gemachte CNT-Pulver kontinuierlich zu einer Venturidüse, mit der es von der Drehscheibe aufgenommen und in die Prüfkammer eingeblasen wurde. Dabei wurden die Glaskugeln mit zwei Zyklonen vom CNT-haltigen Feinanteil des Aerosols abgetrennt.

Mit diesem Prozess konnte ein in der Konzentration und morphologischen Zusammensetzung auch über mehrere Stunden zeitlich stabiles Aerosol erzeugt werden. Das Verfahren und die notwendigen Sicherheitsmaßnahmen werden in einer separaten Veröffentlichung beschrieben.

In Vorversuchen wurde die Partikelmorphologie des im Prüfstand erzeugten Aerosole bestimmt. Mit dem hier verwendeten Material konnte ein hoher Anteil von Einzelfasern im Aerosol von mehr als 50 %, darunter ein hoher Anteil von WHO-Fasern, realisiert werden (Bild 5).

Die Sammelproben auf goldbedampften Kernporenfiltern einer Porengröße von nominell  $0,2\ \mu m$ , real  $0,25\ \mu m$ , wurden von den beteiligten Instituten mit ihren REM-Geräten analysiert und ausgewertet. Im Folgenden sind die Zählergebnisse in den vier Kategorien von drei Mitarbeitern der BAuA und einem Mitarbeiter der Suva dargestellt (Bild 4).

Auffällig sind vor allem die Unterschiede bei der Zählung der kurzen Fasern und kurzen

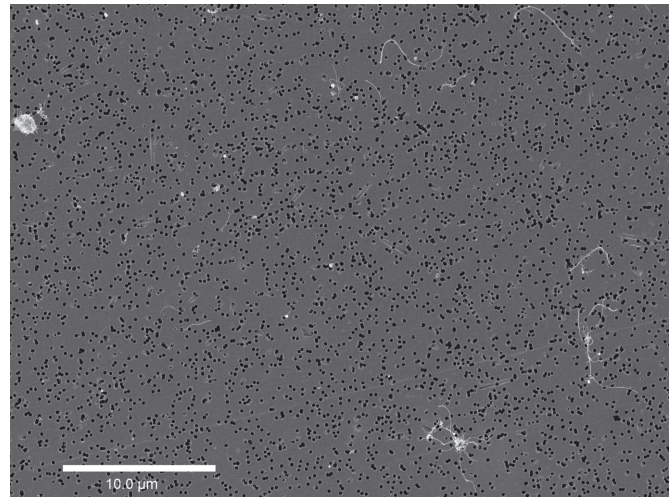


Bild 3. REM-Aufnahme einer Filtersammelprobe eines im Prüfstand erzeugten Faser-aerosols auf einem Kernporenfilter mit  $0,25\ \mu m$  Porengröße.

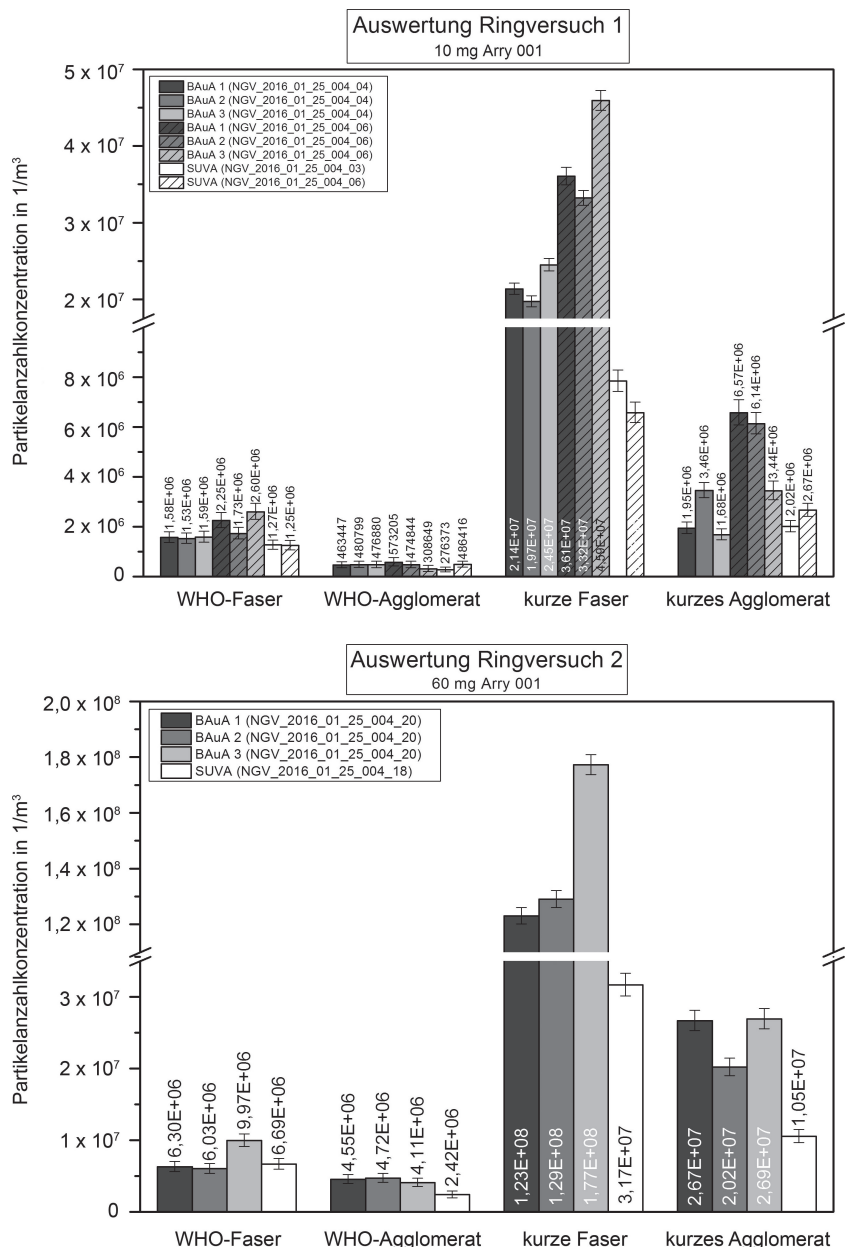


Bild 4. Oben: Ergebnisse des Laborvergleichs bei niedrigerer Aerosolkonzentration; unten: Ergebnisse des Laborvergleichs bei höherer Aerosolkonzentration.

Agglomerate (Kategorie  $F_{\text{HAR}}$  und  $A_{\text{HAR}}$ ) zwischen den Zählergebnissen. Mit dem hochauflösenden REM der BAuA und einer Analyse bei 16,5 nm Pixelgröße konnten naturgemäß deutlich mehr kurze Fasern und kurze Agglomerate erkannt werden als bei der Suva, an der bei etwa 44 nm Pixelgröße gearbeitet wurde. Die Bedeutung solcher auflösungsbedingter Effekte wurde bereits im Teil 1 dieses Artikels diskutiert [1]. Um die Grenzen der eigenen apparativen Ausstattung feststellen und die Parameter der Auswertung optimieren zu können, werden deshalb Tests zur Sichtbarkeit von Nanofasern mit Standardproben für notwendig erachtet.

Die Ergebnisse unseres ersten Laborvergleichs zur Eignung der hier vorgeschlagenen Auswertekriterien zeigten, dass die Reproduzierbarkeit der Zuordnung eines Objekts von folgenden Faktoren abhängt:

- Details und Verständlichkeit der Formulierung der Zählkriterien,
- Verfügbarkeit technischer/digitaler Hilfsmittel zum Vermessen der Objekte, speziell der rektifizierten Länge,
- subjektive Einschätzungen der Beschäftigten.

Die für ein neues Messverfahren notwendige Fehlerbetrachtung wird erst nach der Auswertung eines weiteren Laborvergleichs erfolgen.

#### 4 Ausblick

Die Auswertung des ersten Laborvergleichs zeigt die Probleme, die bei Expositionsmessungen gegenüber mikro- und nanoskaliger Fasern berücksichtigt werden müssen. Deshalb ist eine Überprüfung der Praxistauglichkeit des Verfahrens an realen Arbeitsplätzen erforderlich.

Erste orientierende Arbeitsplatzmessungen haben gezeigt, dass die Staubbelastung am Arbeitsplatz Einfluss auf Probenahmevolumen und -dauer haben kann und das zu analysierende Probeluftvolumen entscheidend beeinflusst. Kann aufgrund einer starken Staubbelastung und eines kurzen Arbeitsprozesses nur ein geringes Probeluftvolumen gesammelt werden, muss der REM-Analysenaufwand durch die notwendigerweise erhöhte REM-Bildanzahl zwangsläufig steigen. Dabei steht die Erreichbarkeit der Nachweisgrenze bzw. des Beurteilungsmaßstabs von 10 000 Fasern/m<sup>5</sup> im Vordergrund und das Zusammenspiel von Probenahmebedingungen und Analytik muss entsprechend flexibel aufeinander abgestimmt werden.

Aber insbesondere die Laborvergleiche haben gezeigt, dass die Zuordnung der unterschiedlichen Fasermorphologien zu den oben eingeführten Kategorien verlangen sorgfältige Unterweisung, Beteiligung an Vergleichszählungen und Erfahrung von den beteiligten Personen.

Weitere Ergebnisse und Erfahrungen bei der Durchführung und Auswertung von Expositionsmessungen an Arbeitsplätzen werden voraussichtlich zu einer Überarbeitung der hier vorgeschlagenen ersten Kategorisierung und Zählkonvention führen. Anschließend werden weitere Laborvergleiche erforderlich sein, bevor ein neues Mess- und Auswerteverfahren für nanoskalige Fasern etabliert werden kann.

Mit diesem Verfahren wird erstmals ein Bezug zum Bewertungsmaßstab der BekGS 527 von 10 000 Fasern/m<sup>5</sup> möglich. Die Überprüfung von Beurteilungsmaßstäben oder Grenzwerten für alveolengängige Fasern wird damit in den – vorzugsweise 200-nm-Fasern einschließenden – Nanometerbereich hinein ausgedehnt. Bei der anstehenden Überarbeitung der BekGS 527 wird geklärt werden, wie mit faserförmigen Partikeln zu verfahren ist, deren Durchmesser in der bisher existierenden regulatorischen Lücke zwischen 100 und 200 Nanometern liegt.

#### Danksagung

Die vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des BMBF-Projekts NanoGRAVUR (Förderkennzeichen 03XP0002E) gefördert.

#### Literatur

- [1] *Plitzko, S.; Meyer-Plath, A.; Dziurawitz, N.; Simonow, B.; Steinle, P.; Mattenklott, M.*: Messung nano- und mikroskaliger faserförmiger Materialien an Arbeitsplätzen – Teil 1. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 78 (2018) Nr. 5, S. 187-192.
- [2] Bekanntmachung 527 zu Gefahrstoffen: Hergestellte Nanomaterialien (BekGS 527). GMBL (2016) Nr. 38, S. 754-767.
- [3] *Pauluhn, J.*: Subchronic 13-week inhalation exposure of rats to multiwalled carbon nanotubes: toxic effects are determined by density of agglomerate structures, not fibrillar structures. Toxicol. Sci. 113 (2010) Nr. 1, S. 226-242.
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). 5. Aufl. Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), USA 2017.
- [5] Verfahren zur getrennten Bestimmung der Konzentrationen von lungengängigen anorganischen Fasern in Arbeitsbereichen – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren (DGUV Information 213-546, bisher BGI 505-46). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2014.