

Luftgetragene nanoskalige Silberpartikel

Charakterisierung und Ansätze zur Erfassung bei der offenen Anwendung eines kommerziell erhältlichen Produktes

M. Wasmuth*, M. Köhler*, N. Weis*, M. Bäumer#

*Bremer Umweltinstitut GmbH, Bremen, Deutschland • #Universität Bremen, Institut für Angewandte und Physikalische Chemie

Einleitung:

Der Forschung zur Expositionsabschätzung von Nanomaterialien wird hohe Priorität im Rahmen der Forschungsstrategie der Bundesregierung beigemessen.

Voraussetzung für die Expositionsabschätzung mit anthropogen hergestellten nanoskaligen Partikeln ist deren analytische Erfassung.

Für die Messung von Nanopartikeln in der Luft, d.h. in der realen Expositionssituation, liegt noch keine etablierte Methode vor. Dies liegt vor allem an der Schwierigkeit, die Nanopartikel vor dem „natürlichen“ Hintergrund zu erfassen. Da bei Anzahlbestimmungen nanoskalige Partikel und bei Massenbestimmungen (Fein-)Stäube dominieren, ist eine gröbenselektive Quantifizierung und Abscheidung für die Charakterisierung des Hintergrunds sowie für die selektive Erfassung von Nanopartikeln erforderlich. Die Eignung von derzeit nutzbaren Mess- und Sammelverfahren soll untersucht werden.

Die Untersuchungen wurden an Nanosilberpartikeln in einem kommerziellen Produkt (Pflanzenstärkungsspray, Produkt 1) und einem industriellen Vorprodukt (Produkt 2) durchgeführt, da Silber über Elementanalytik qualitativ und quantitativ gut nachweisbar ist. Bei beiden Produkten handelt es sich um Suspensionen von Silber-Nanopartikeln.

Charakterisierung der Nanopartikel im Produkt:

Um Nanopartikel in einer Expositionssituation einem Produkt zuzuordnen zu können, wurden die Partikel in den Produkten selbst charakterisiert.

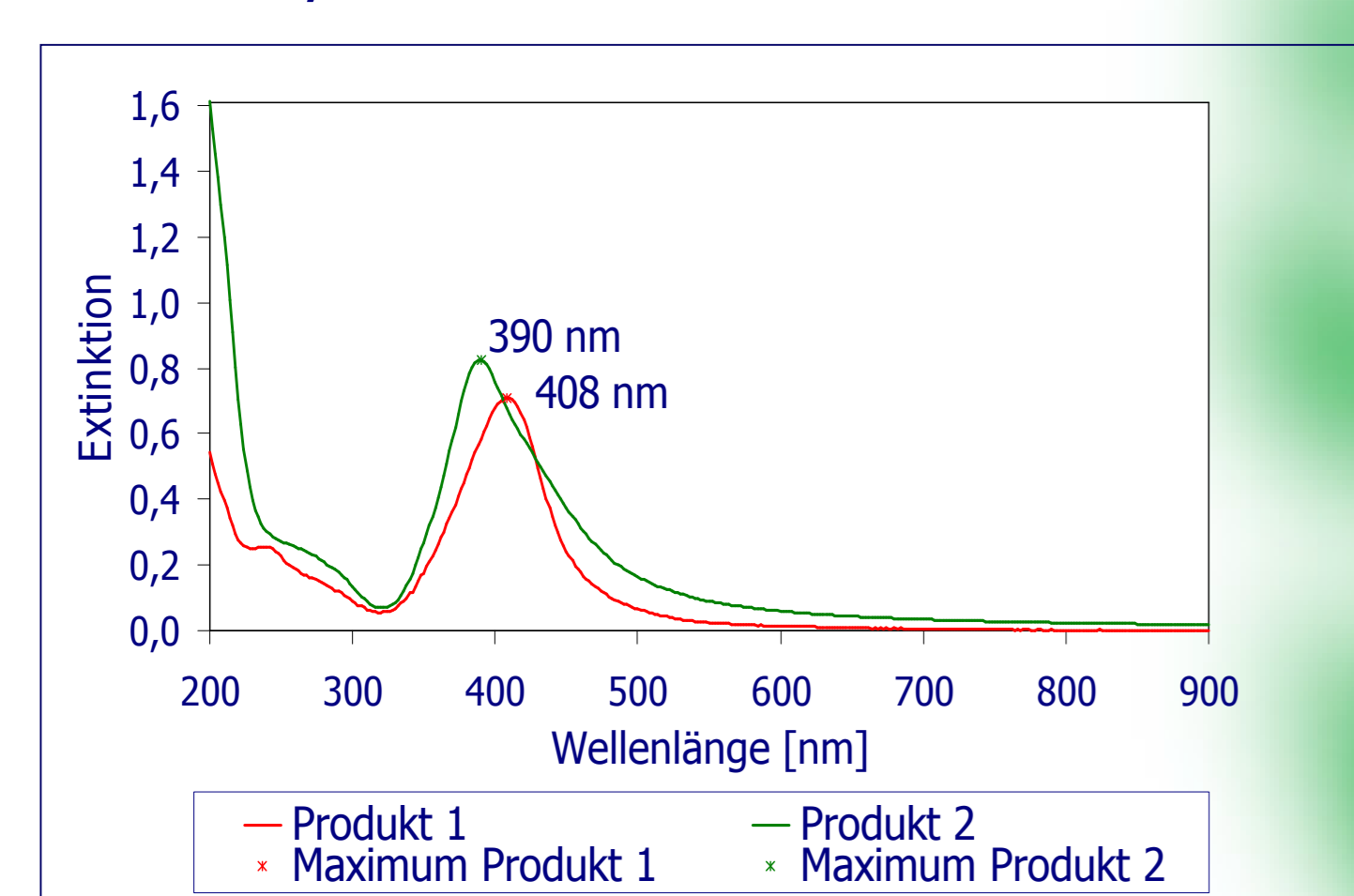


Abb. 1: UV-VIS-Spektren¹ der Produkte

Die Produkte zeigen ein für Silber-Nanopartikel-Suspensionen charakteristisches Maximum im UV-VIS-Spektrum im Bereich von 400 nm (Abb. 1), welches auf die Oberflächenplasmonresonanz zurück zu führen ist. Die exakte Lage des Maximums ist abhängig von Größe, Form und Oberfläche der Partikel sowie von dem umgebenden Medium, lässt aber keine

Rückschlüsse auf diese Parameter zu.

Die Ag-Konzentration wurde mittels AAS bestimmt (Tab. 1). Die Ergebnisse stimmen für Produkt 1 gut

Tab. 1: Silberkonzentrationen der Produkte in mg/L

Ag-Nanopartikel-Suspension	Ag-Konzentration (Hersteller)	Ag-Konzentration (mit AAS bestimmt)
Produkt 1	10	7
Produkt 2	100	240

mit der Herstellerangabe überein. Die Abbildung 2 zeigt Agglomerate von Nanopartikeln und teilweise einzelne Nanopartikel des Produkts 1. Die Partikelgrößen lagen überwiegend zwischen 10 und 30 nm (\varnothing 10 nm,

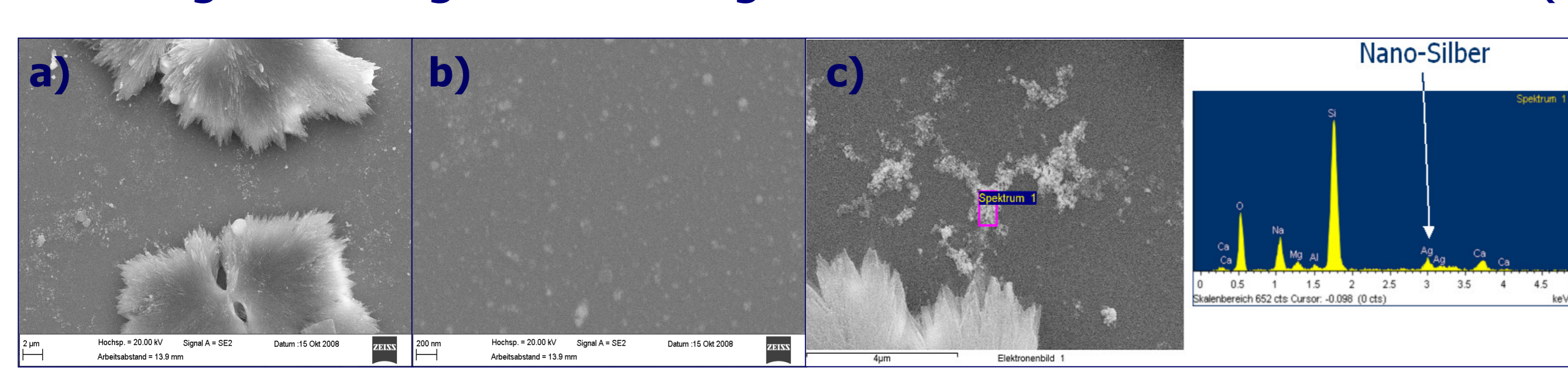


Abb. 2: REM-Aufnahmen² (C-beschichtet) von Produkt 1 auf Objektträgern; a) bei 7.500facher Vergrößerung; b) bei 77.000facher Vergrößerung; c) bei 30.000facher Vergrößerung mit zugehörigem EDX-Spektrum²; die nicht gekennzeichneten Signale stammen vom Objektträger

Herstellerangabe). Silber-Signale können nur an den Stellen nachgewiesen werden, an denen sich Silber-Agglomerate gebildet haben. Die Nachweisgrenzen im REM-EDX reichen nicht aus, um einzelne Silber-Partikel zu identifizieren. Abbildung 3 zeigt Agglomerate aus Produkt 2. Die Größe der einzelnen Partikel stimmt gut mit der Herstellerangabe überein (10 nm).

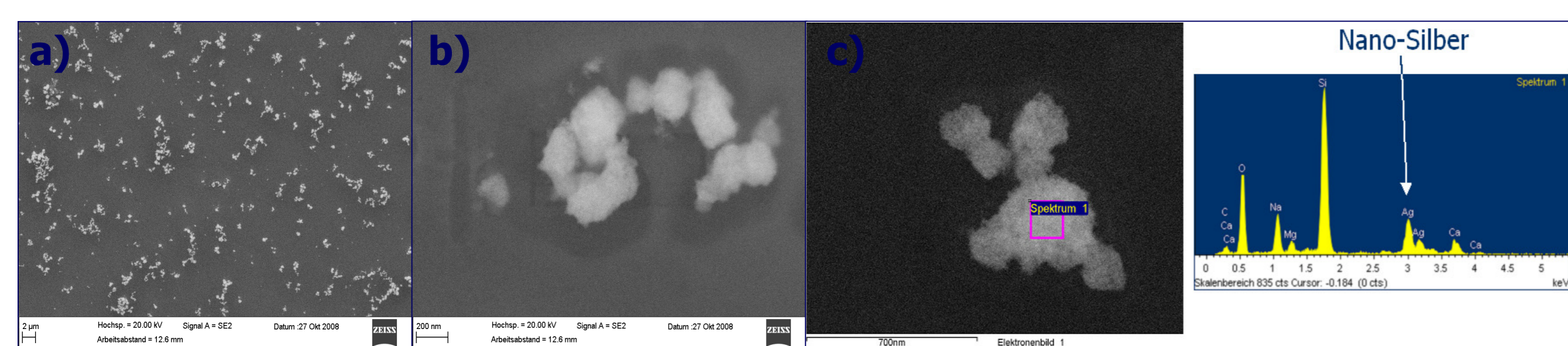


Abb. 3: REM-Aufnahmen² (C-beschichtet) von Produkt 2 auf Objektträgern; a) bei 5.000facher Vergrößerung; b) bei 120.000facher Vergrößerung; c) bei 200.000facher Vergrößerung mit zugehörigem EDX-Spektrum²; die nicht gekennzeichneten Signale stammen vom Objektträger

Auch hier konnten mittels EDX nur die Silber-Agglomerate nachgewiesen werden.

Abbildung 4 zeigt ein EDX-Spektrum eines Partikels von Produkt 1. Der Vergleich von TEM-Bild 4a) mit 4b) zeigt deutlich, in welchem Bereich das Spektrum aufgenommen wurde. Der Nanopartikel liegt eindeutig innerhalb des Bereiches des EDX-Strahls. Trotz des noch relativ breiten Strahls konnte der Partikel durch einen Vergleich mit dem Hintergrundspektrum als Silber identifiziert werden. Mit TEM-EDX ist eine Identifizierung einzelner Partikel möglich.

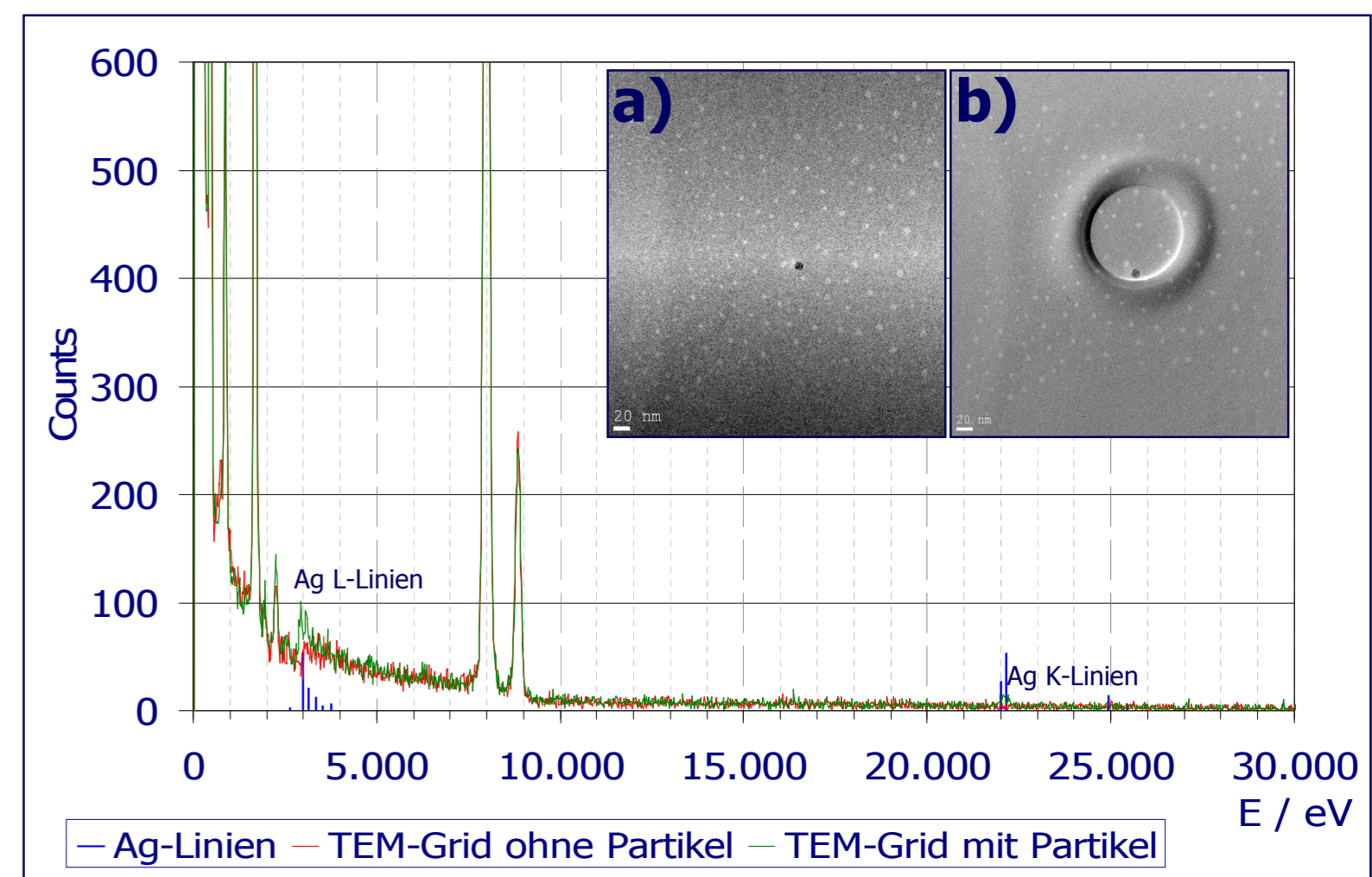


Abb. 4: EDX-Spektrum³ des Produkts; a) TEM-Aufnahme des gemessenen Partikels vor und b) nach der EDX-Messung³

Erfassung von Nanopartikeln in Innenräumen:

Um die Eignung verschiedener Messtechniken zu testen, wurden in einem geschlossenen Raum Silber-Nanopartikel ausgebracht, indem das zuvor charakterisierte Produkt 1 als Aerosol versprüht wurde. Bei der Verwendung von Produkt 1 werden bei 40 Sprühstößen 35 mL Suspension ausgebracht. Daraus ergibt sich im Durchschnitt etwa 0,9 mL pro Sprühstoß bzw. rund 6 μ g Silber.

Für die direkte, zeitaufgelöste Partikelzählung wurden ein Laserpartikelzähler (AeroTrak, TSI 8220, Handgerät) sowie ein Kondensationspartikelzähler (P-Trak, TSI 8525, Handgerät) verwendet. Die Aerosolausbringung konnte mittels Laserpartikelzähler detektiert werden (Abb. 5a). Eine Zunahme an Nanopartikeln, die mit der Ausbringung zusammenhing, gab es dabei nicht (Abb. 5b). Für die Sammlung von Partikeln wurde ein Nanometer Aerosol Sampler (NAS, TSI 3089) mit einer Aufladeinheit mit Hochspannungsquelle verwendet.⁵ Durch das Aufladen konnten selektiv Partikel \leq 500 nm abgeschieden werden.

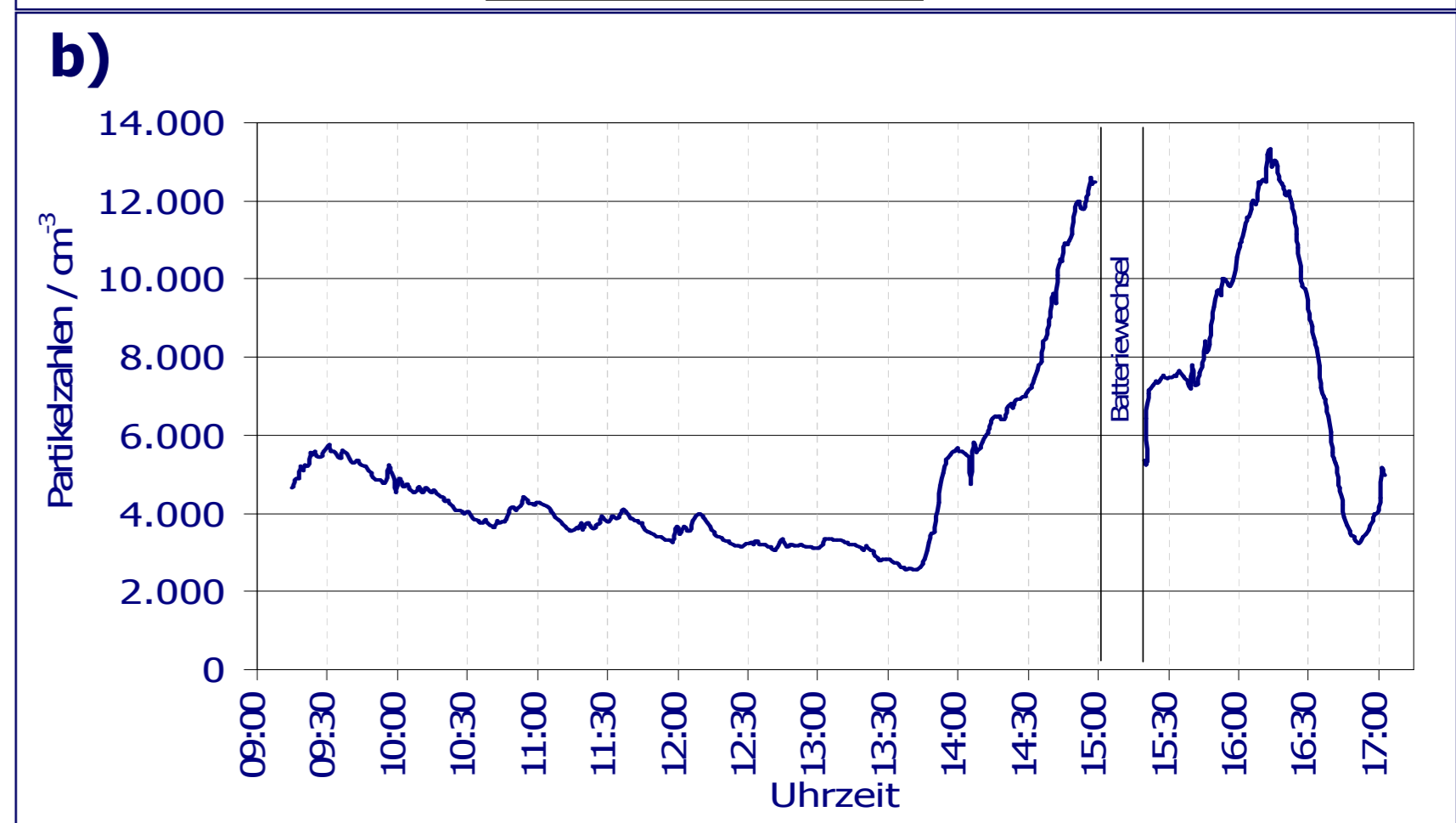
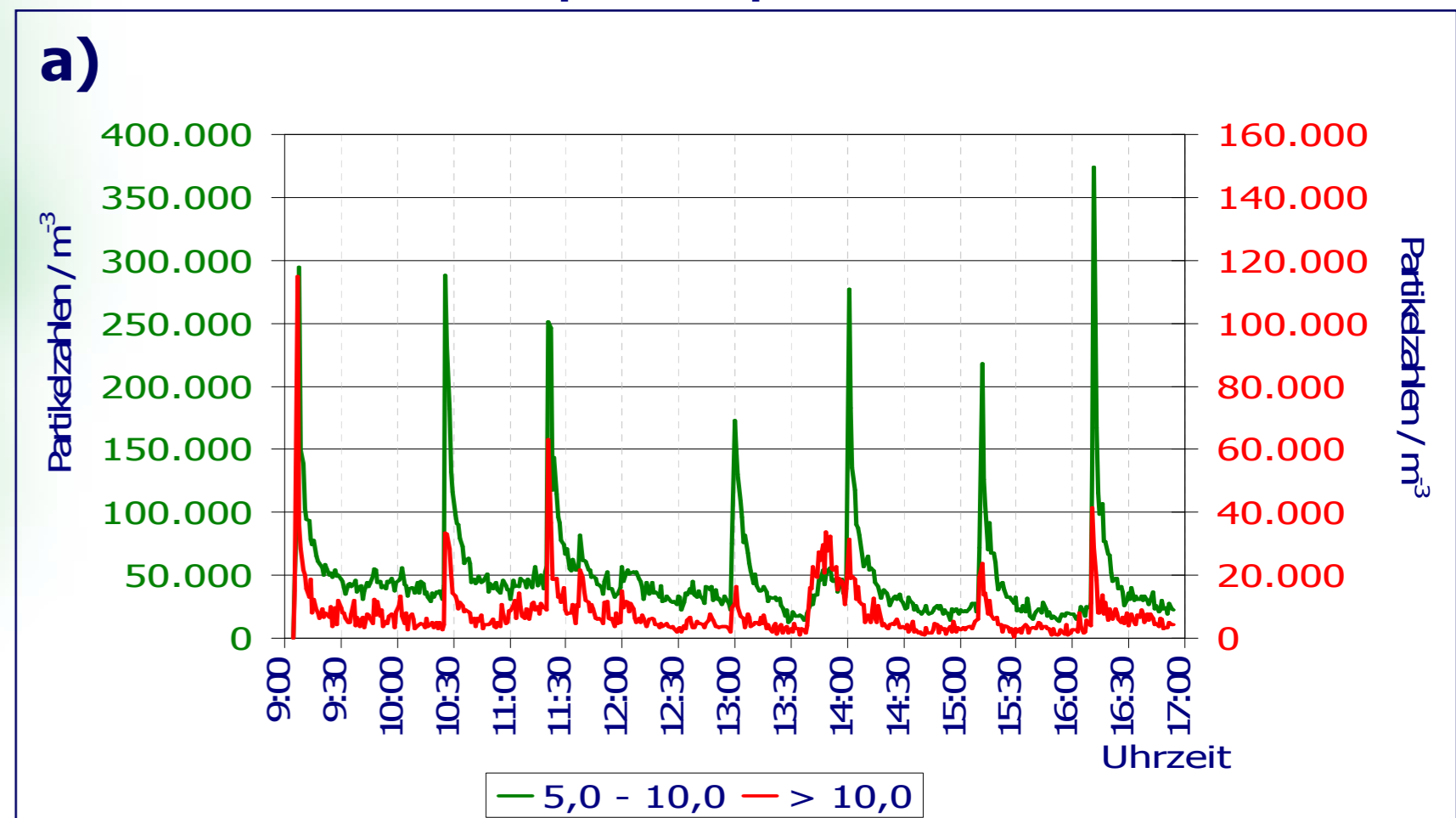


Abb. 5: a) Verlauf der Partikelzahlen der beiden größten Größenklassen (AeroTrak), b) Verlauf der Partikelzahlen im Größenbereich 20 nm - 1 μ m (P-Trak). Das Aerosol wurde um 9:05, 10:25, 11:20, 13:00, 14:00, 15:10 und 16:10 Uhr ausgebracht (je 40 Sprühstöße).

Abbildung 6 zeigt Beispiele von Partikeln, die mit diesem Verfahren auf einem Objektträger abgeschieden wurden. Silber-Nanopartikel oder deren Agglomerate konnten nicht gefunden werden. Auch dies kann eine oder mehrere Ursachen haben: 1.) Der Hintergrund an Ultrafeinstäuben ist im Vergleich zu der Anzahl ausgebrachter Nanopartikel zu groß, als dass die Nanopartikel detektiert werden könnten. 2.) Die Nanopartikel agglomerieren schnell zu größeren Partikeln und werden somit nicht mehr vom Messgerät erfasst. 3.) Die Aerosoltröpfchen oder Agglomerate sedimentieren schnell, sodass die Nanopartikel in ihnen nicht mehr in der Luft erfasst werden können.

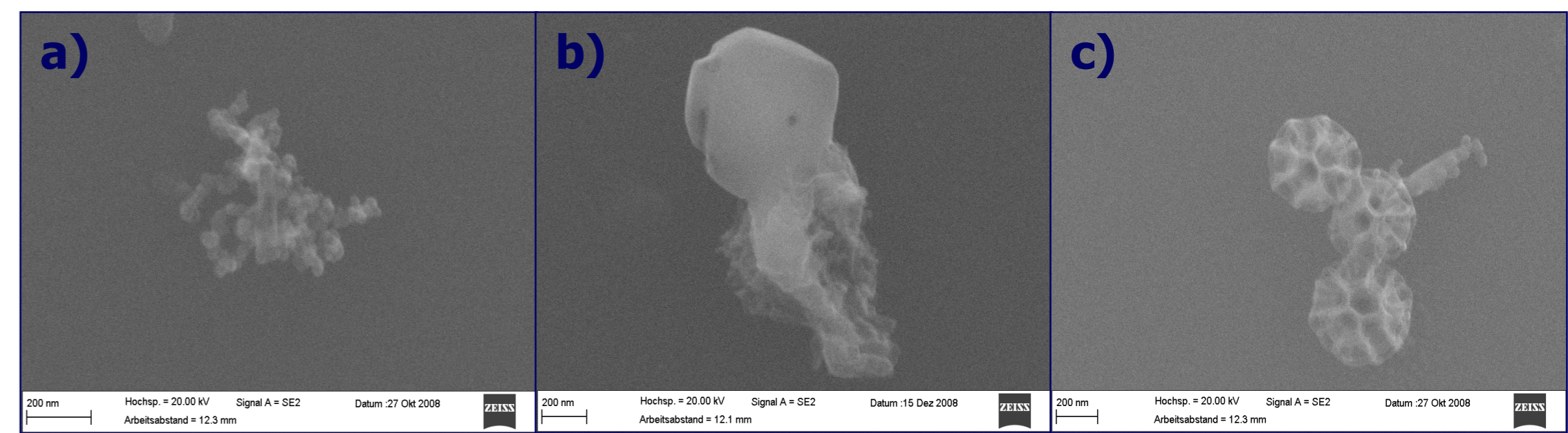


Abb. 6: verschiedene (nano-)partikuläre Strukturen, die auf einem der Objektträger gefunden wurden, auf die mittels NAS Partikel aus der Luft gesammelt worden sind; REM-Aufnahmen² (C-beschichtet) a) mit 189.000facher Vergrößerung, b) mit 131.000facher Vergrößerung, c) mit 120.000facher Vergrößerung

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass Nachweis und Charakterisierung von Nanopartikeln in Produkten gut gelingt, dass der Nachweis von speziellen Nanopartikeln in realen Expositionssituationen in der Luft an die Grenze des analytisch zur Zeit Machbaren stößt. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

¹ in Zusammenarbeit mit M. Weinhold, Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT), Universität Bremen • ² in Zusammenarbeit mit P. Witte, Universität Bremen, FB 05: Geowissenschaften

³ in Zusammenarbeit mit O. Oppermann, Universität Bremen, FB 01: Physik, Elektro- und Informationstechnik • ⁴ in Zusammenarbeit mit J. Arning, Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT), Universität Bremen

⁵ mit freundlicher Unterstützung von C. Asbach u. T. Kuhlbusch, Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V., Air Quality & Sustainable Nanotechnology, Duisburg