

HEINZ FISSAN



*Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.*

Umgang mit möglichen CNT - Expositionen



Inno.CNT Jahreskongress 2010
Marl, 20. Januar 2010

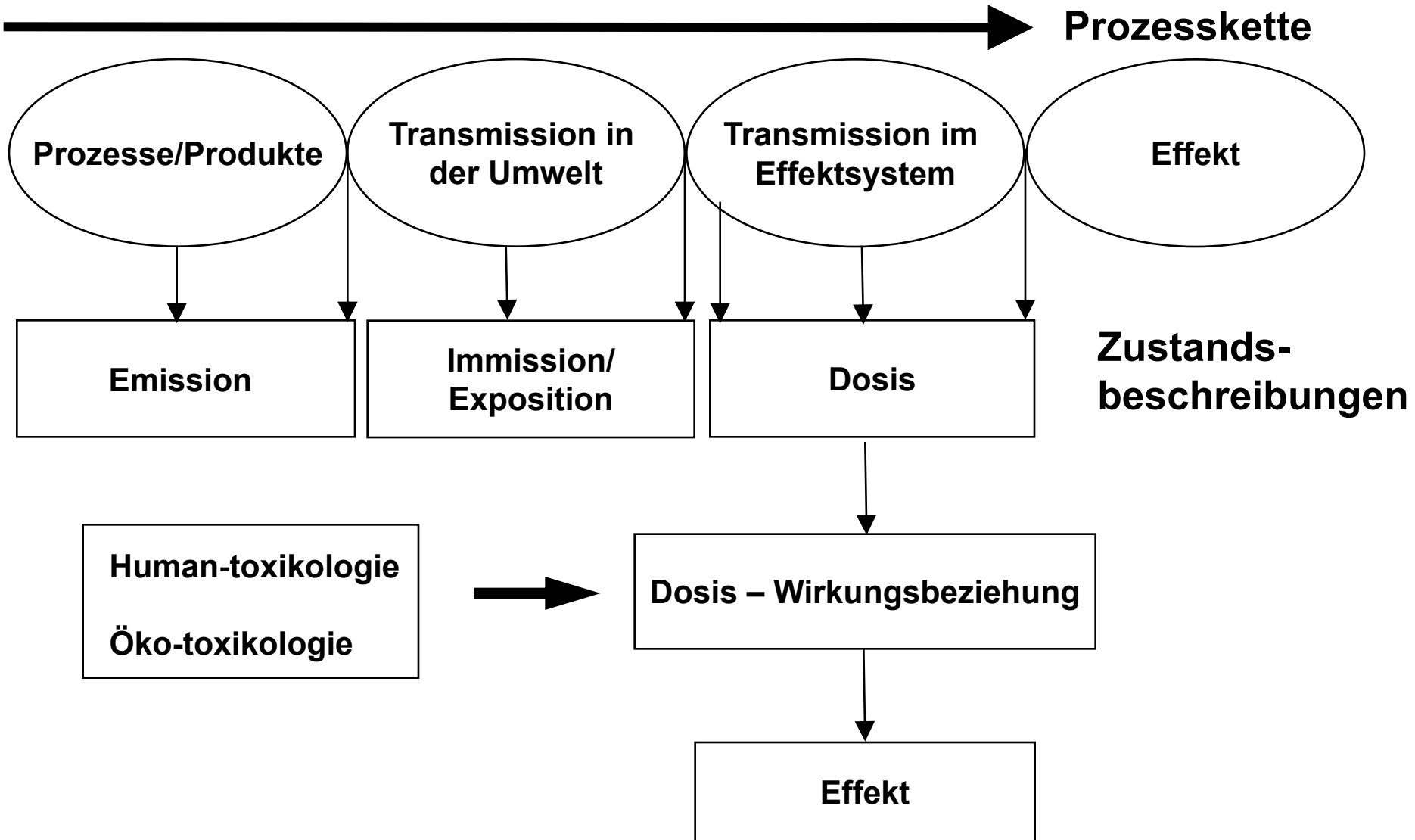


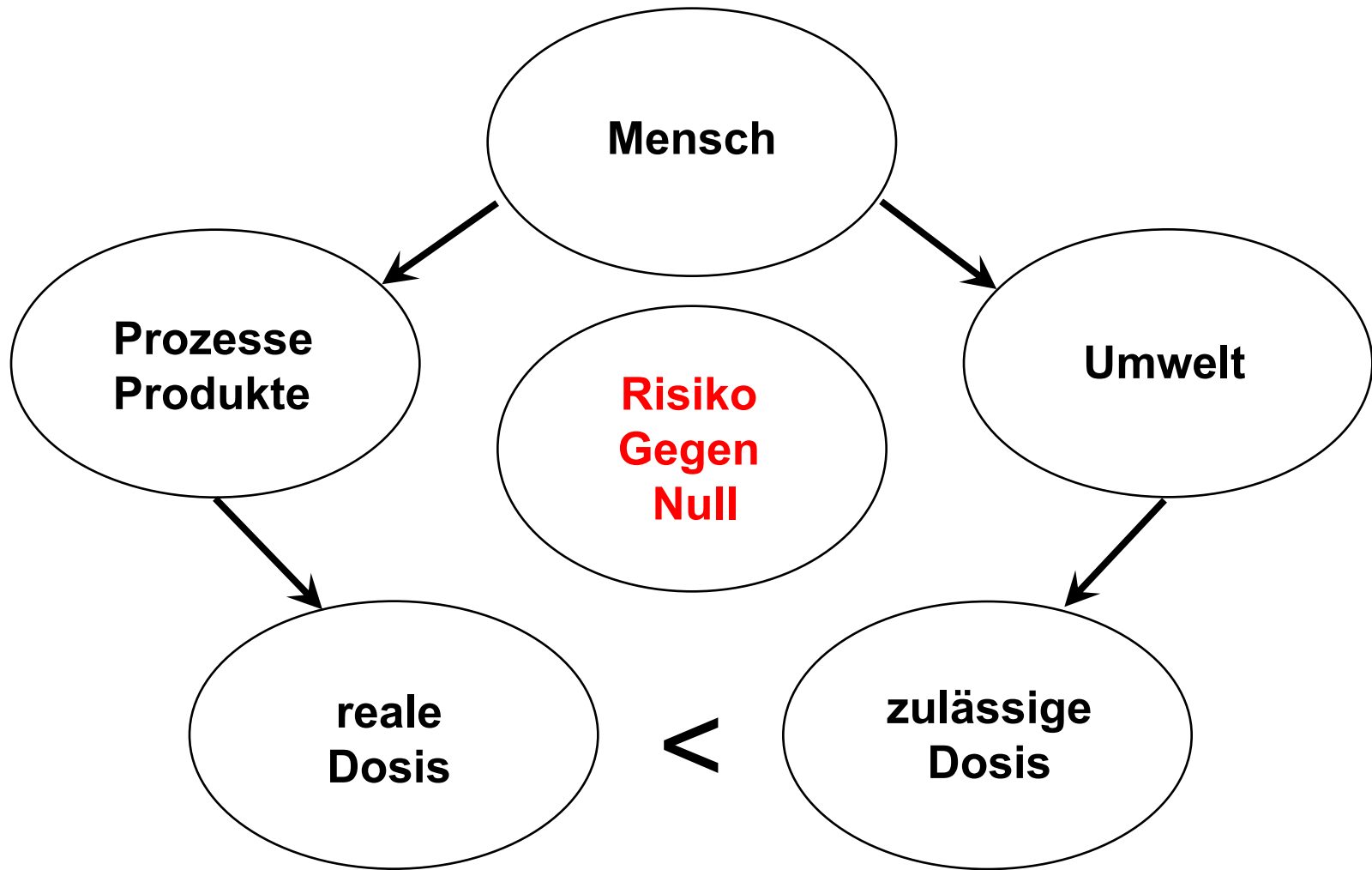
- **Problemdefinition**
- **Mögliche CNT – Expositionen**
- **Stand der Messtechnik zur Erfassung von CNT-Expositionen**
- **Untersuchungen von möglichen CNT – Emissionen und Expositionen**
- **Schlußfolgerungen**

- **Problemdefinition**



Wirkungsweg von stofflichen Emissionen



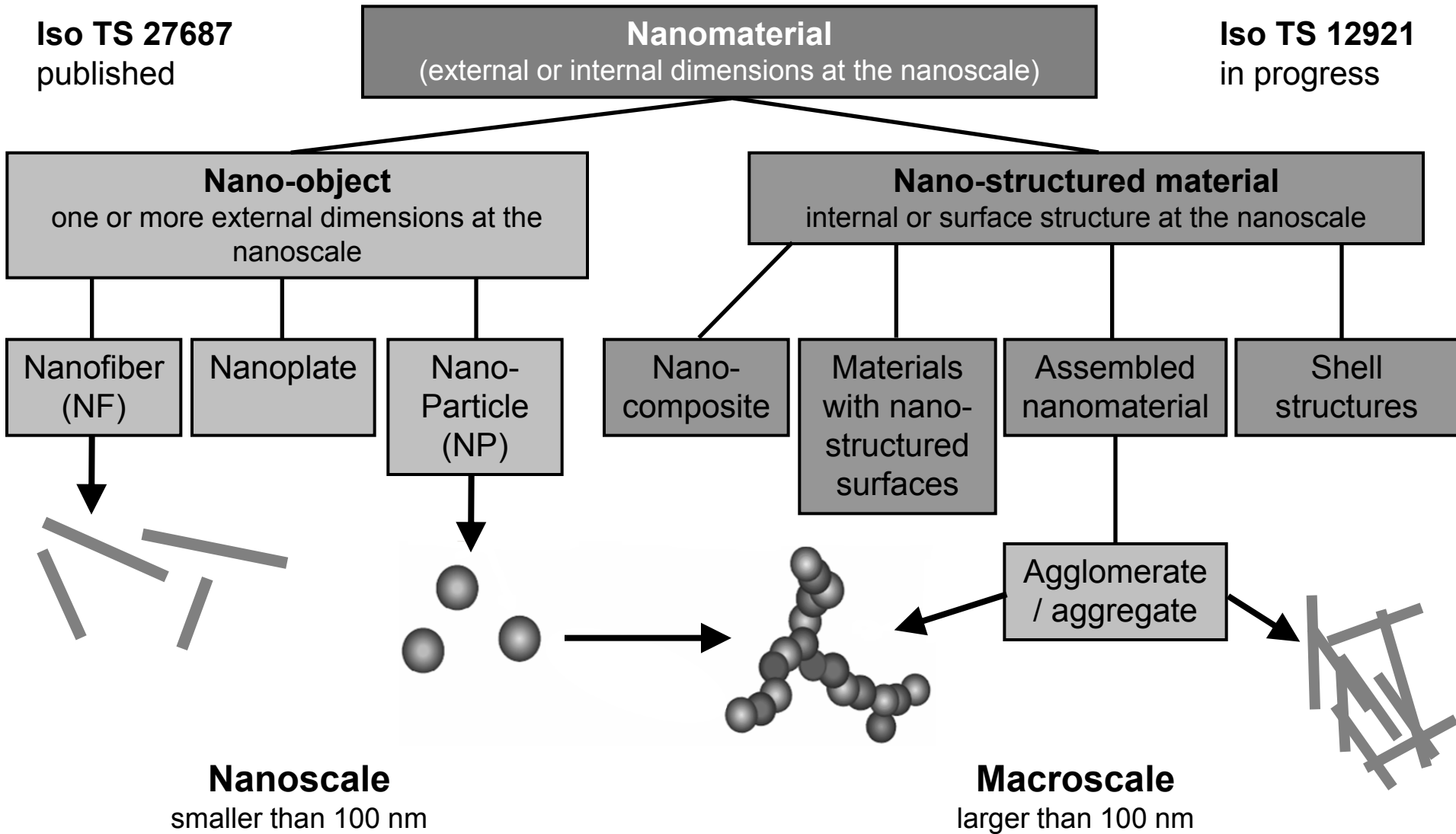


- **Problemdefinition**
- **Mögliche CNT – Expositionen**

Definitionen von Nanomaterialien

Iso TS 27687
published

Iso TS 12921
in progress



mögliche CNT- Emissionen bei

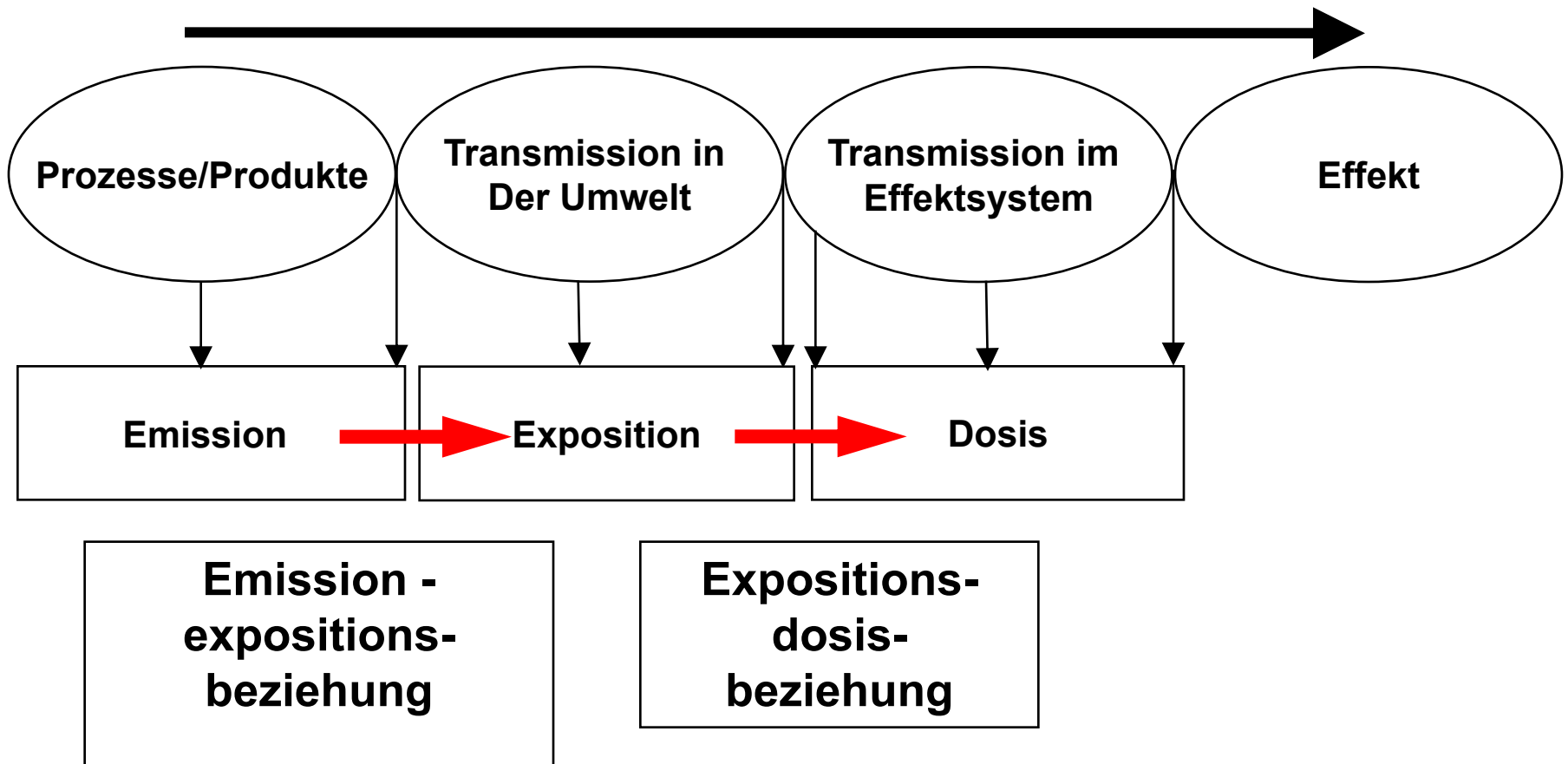
- **Produktion**
- **Gebrauch**
- **Anwendung oder Weiterverarbeitung von Kompositen oder Endprodukten mit Nanofüllstoffen**
- **Deponierung und Recycling**

→ Ohne Emission – keine Exposition – kein Risiko

Reduzierung und Vermeidung der Exposition durch:

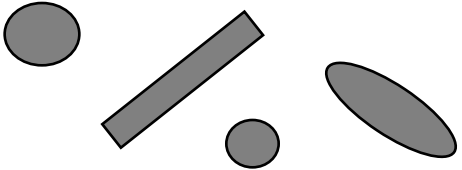
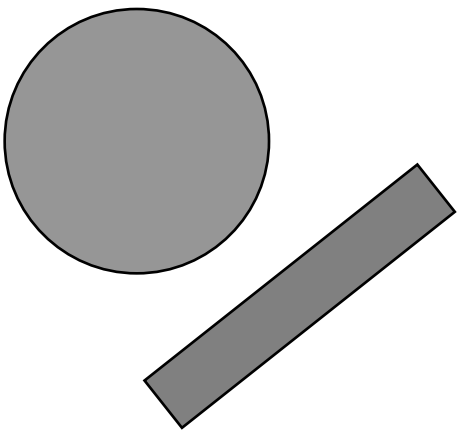
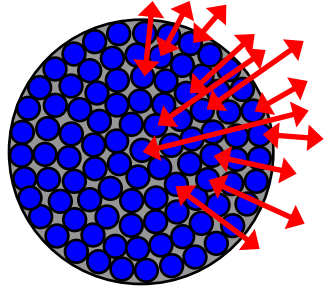
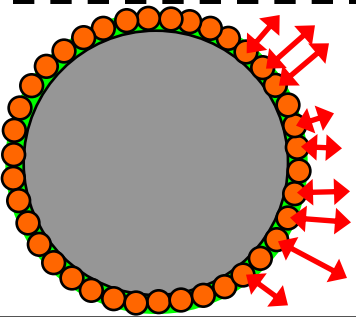

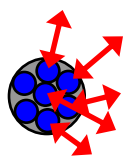
- **Prozess- and Produkt-Design**
 - Geschlossene Prozesse**
 - Bildung von Agglomeraten und Aggregaten**
 - Nanoobjekte in flüssiger oder fester Matrix**
- **Entdeckung und Vermeidung von Emissionen**
- **Einsatz von Filter Technologie für Emission und Exposition**
- **Entwicklung von Standard-Arbeitsanweisungen**
- **Strategien gegen Unfälle**
- **Emissionskontrolle (Modellierung/Messung)**

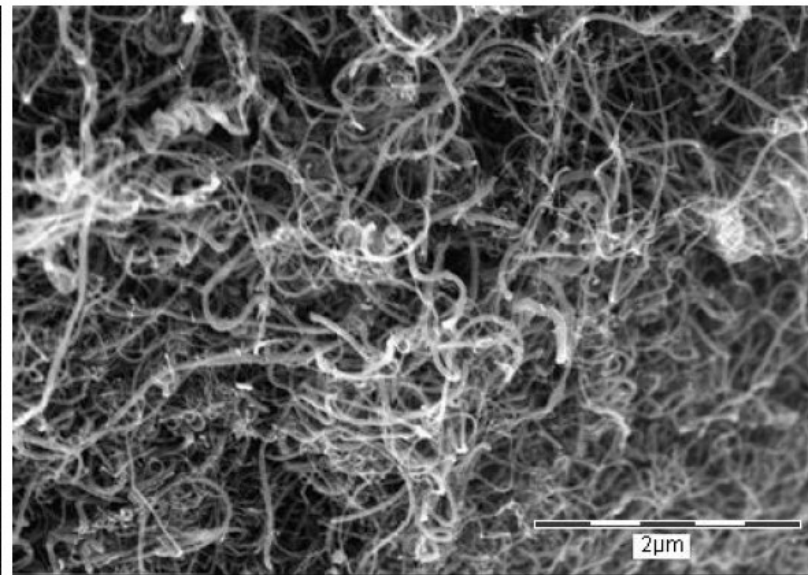
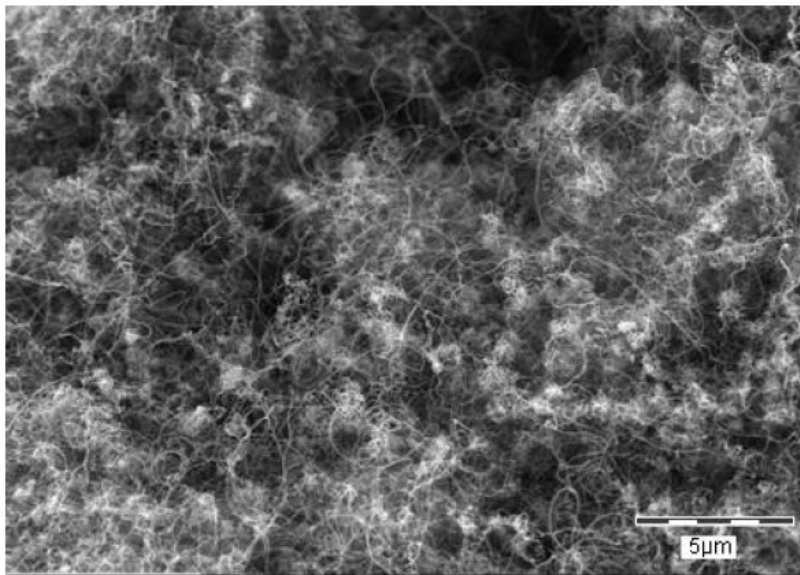
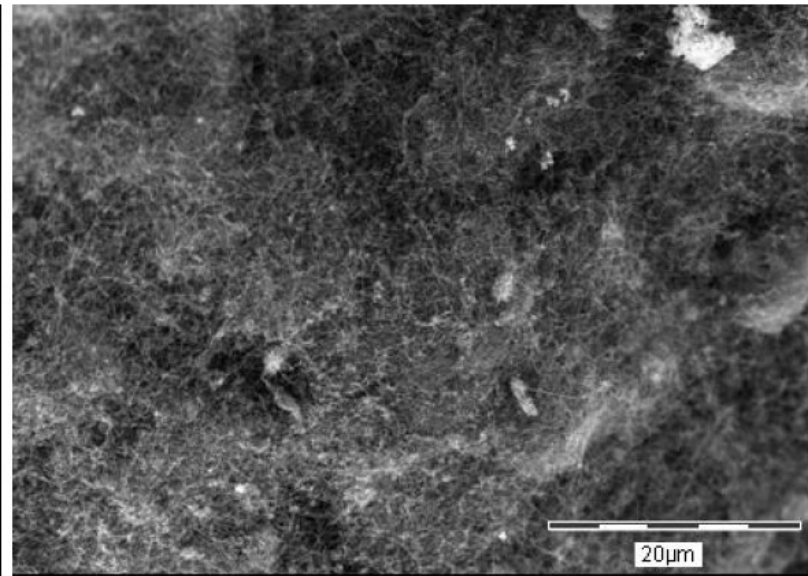
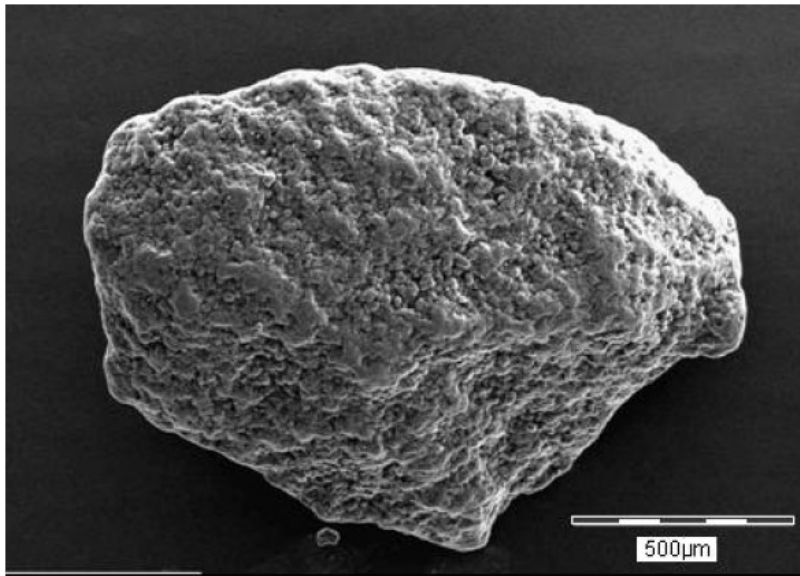
Wirkungsweg von stofflichen Emissionen



→ **Messtechnische Erfassung physikalischer und Chemischer Eigenschaften** → **Konzentrationsmaße**

- **Problemdefinition**
- **Mögliche CNT – Expositionen**
- **Stand der Messtechnik zur Erfassung von CNT-Expositionen**

Messobjekte	Effekte	Konzentrationsmaße
	<p style="text-align: center;">Größe, Form</p>	<p style="text-align: center;">Anzahl-Konzentration</p>
<p>Große Partikel</p> 	 <p style="text-align: center;">Reaktionen mit allen Molekülen</p>	<p style="text-align: center;">Massen-Konzentration</p>
	 <p style="text-align: center;">Interface-Umwelt Reaktionen</p>	<p style="text-align: center;">Oberflächen-Konzentration</p>
<p>Nanopartikel</p> 	 <p style="text-align: center;">Reaktionen mit allen Molekülen</p>	<p style="text-align: center;">Oberflächen-Konzentration</p>



- **In erster Näherung Kugel mit effektiver Dichte**
- **Probenahme- und Messtechniken für on-line und off-line Analyse physikalischer und chemischer Eigenschaften für Pulver, Dispersionen in Luft und Wasser vorhanden**
- **Großer aerodynamischer Durchmesser**
 - weniger einatembar, bessere Reinigung
- **Bildung von kleineren Agglomeraten und Einzelfasern bei Beanspruchung?**

→ Massenkonzentration

- **Baytubes in Wasser**
- **Ultraschallbehandlung**
- **Versprühen mit Zerstäuber und nachfolgende Trocknung**
- **Deposition in ESP**
- **REM - Aufnahmen**



- **Kürzer als 15-20 μm**
- **Können in erster Näherung wie NP betrachtet werden**
- **Größere Oberfläche als eine Kugel mit gleichem Durchmesser**
- **Entzündungspotential ähnlich anderen graphitischen NP**
- **Zusätzliche Effekte durch Katalysatoren Co, Fe, Ni, Mo**

→ Massen-, Oberflächen- (Länge, Durchmesser)- Konzentrationen

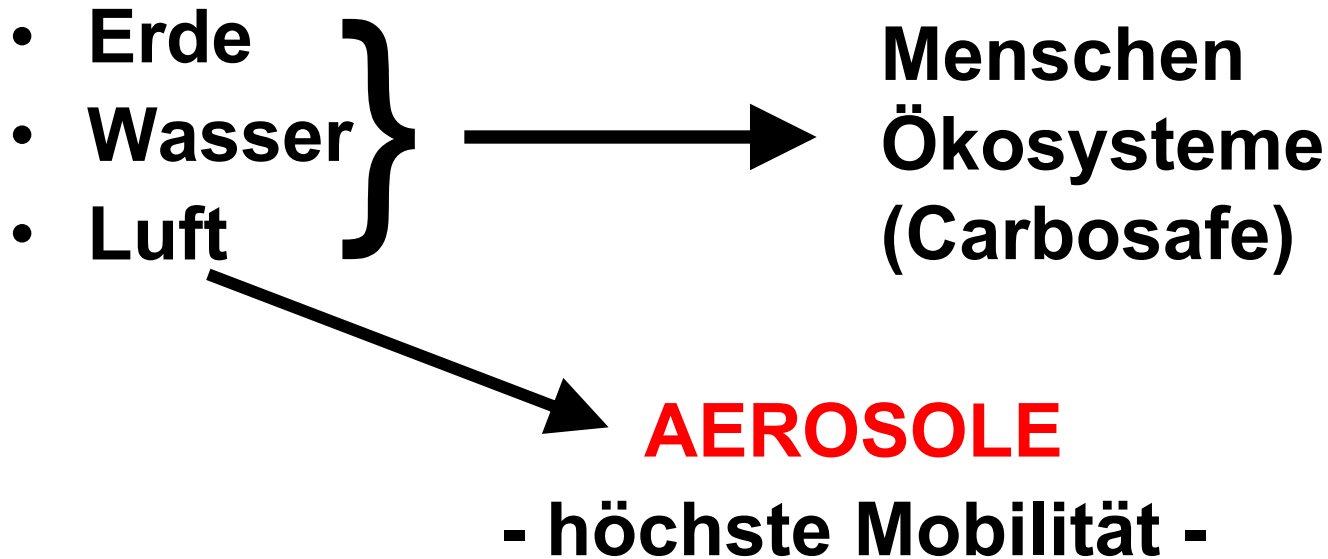
Erfüllen unter Umständen die Paradigmen für Asbestfasern:

- **Durchmesser:** Faser muss dünn genug sein, um tief in die Lunge eindringen zu können
- **Länge:** Entscheidend für den Beginn einer Phagocytose und andere Entzündungswege
- **Biopersistenz:** bedeutend für die Festlegung eines Expositionsgrenzwertes für Fasern in einem Zeitraum

Häufig gebogen und nicht steif

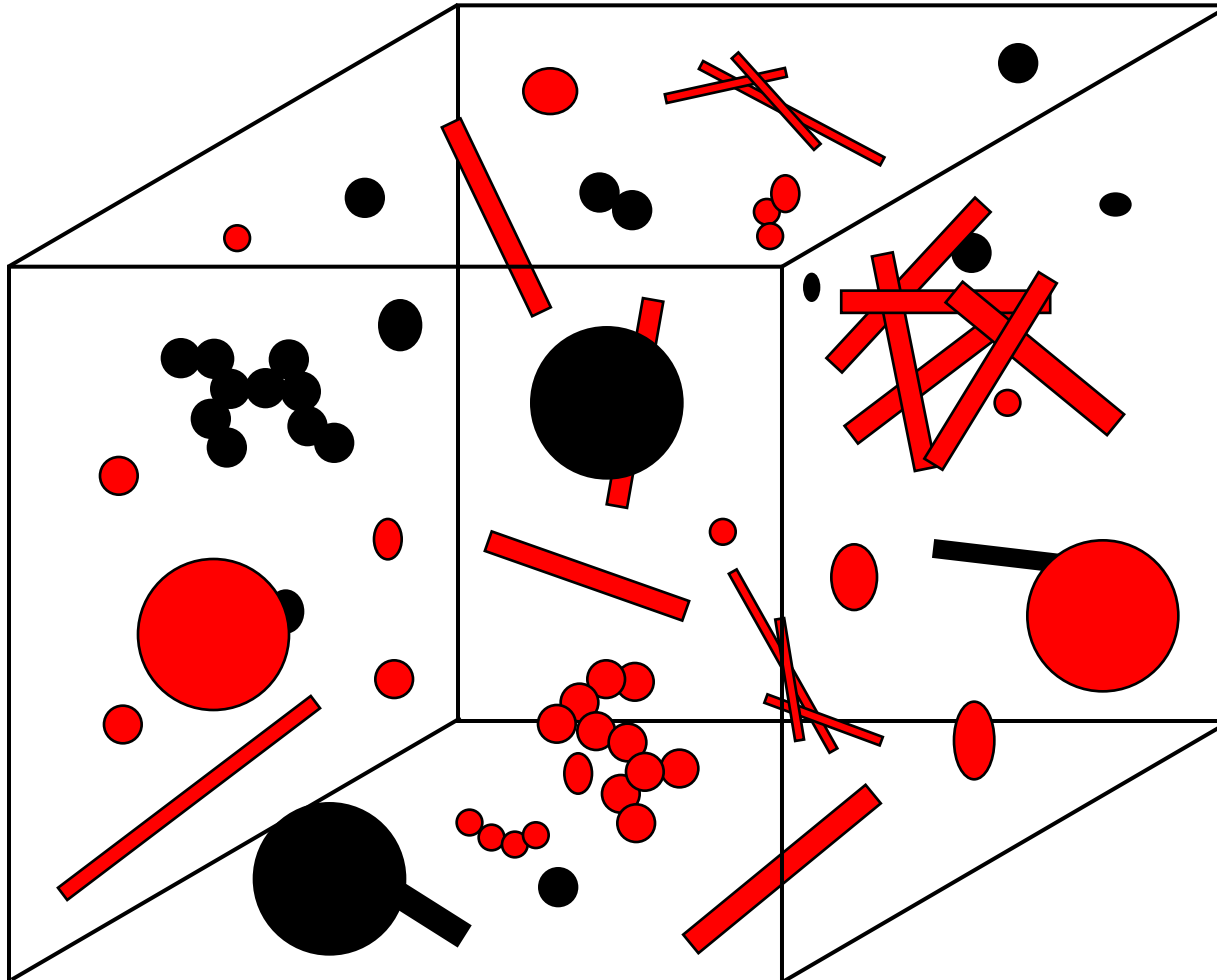
→ **Messgrößen:**

- **Längen- und Durchmesserverteilungen**
- **Anzahlkonzentration**



**→ CNTs und in Kompositen gebundene CNTs
mit anderen ultrafeinen Partikeln und
Feinstaub**

Abscheidung auf Substrat



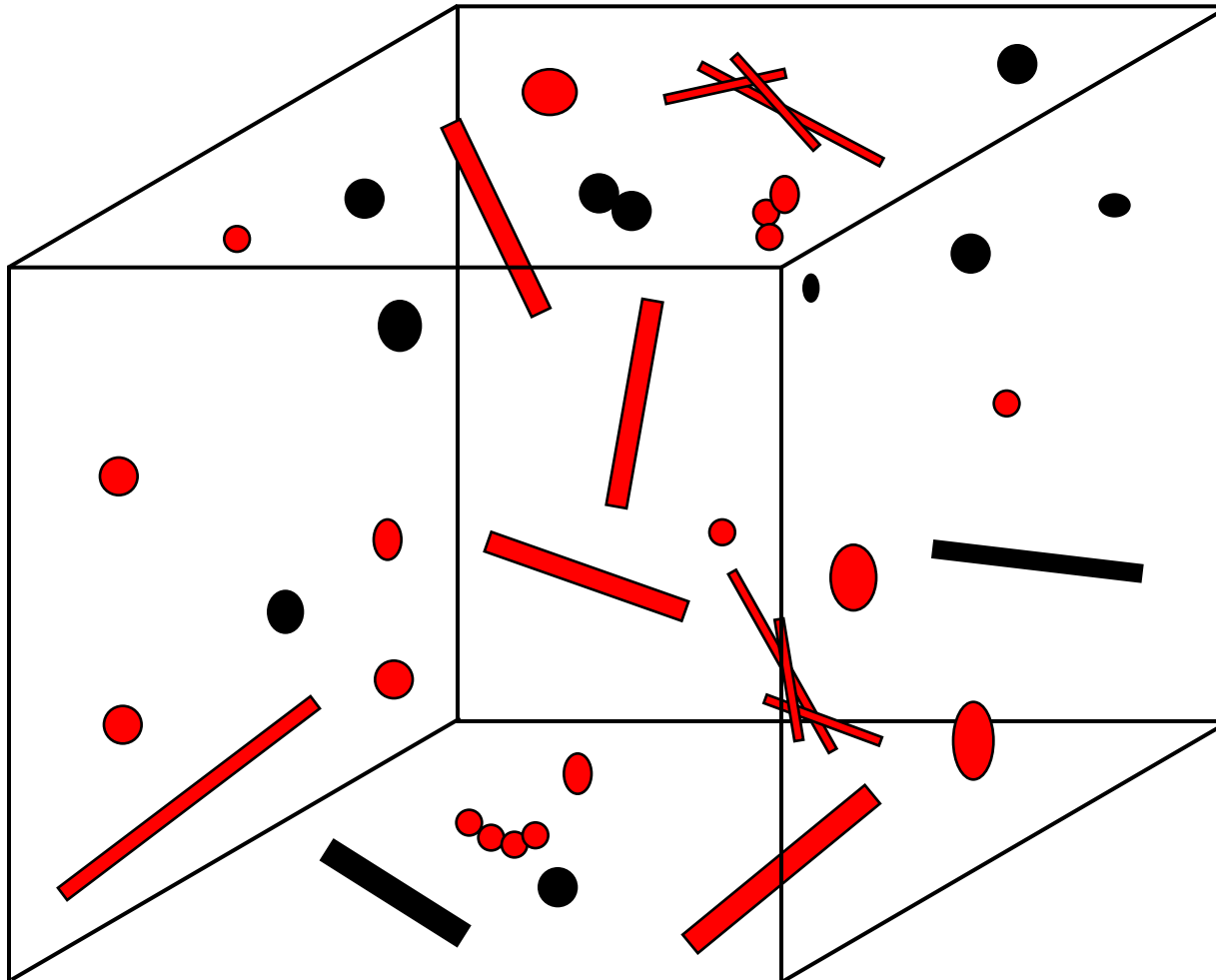
Hintergrund-
Partikel

Produktpartikel

- **Asbestfasern (WHO-Methode):**
 - **Abscheidung auf Filter**
 - **Lichtmikroskopie / (+ REM/EDX?)**
 - **Messgrößen:**
 - Anzahl / Anzahlkonzentration**
 - Durchmesser / Längen-Verteilungen**
 - Oberflächen / Massen-Verteilungen**
 - Chemische Zusammensetzung**

- **Nano-Fasern:**
 - **Abscheidung im **ESP?** - REM/EDX?**
 - **Auswertemethode? Standardisierung?**

Vorabscheider entfernt größere Partikel

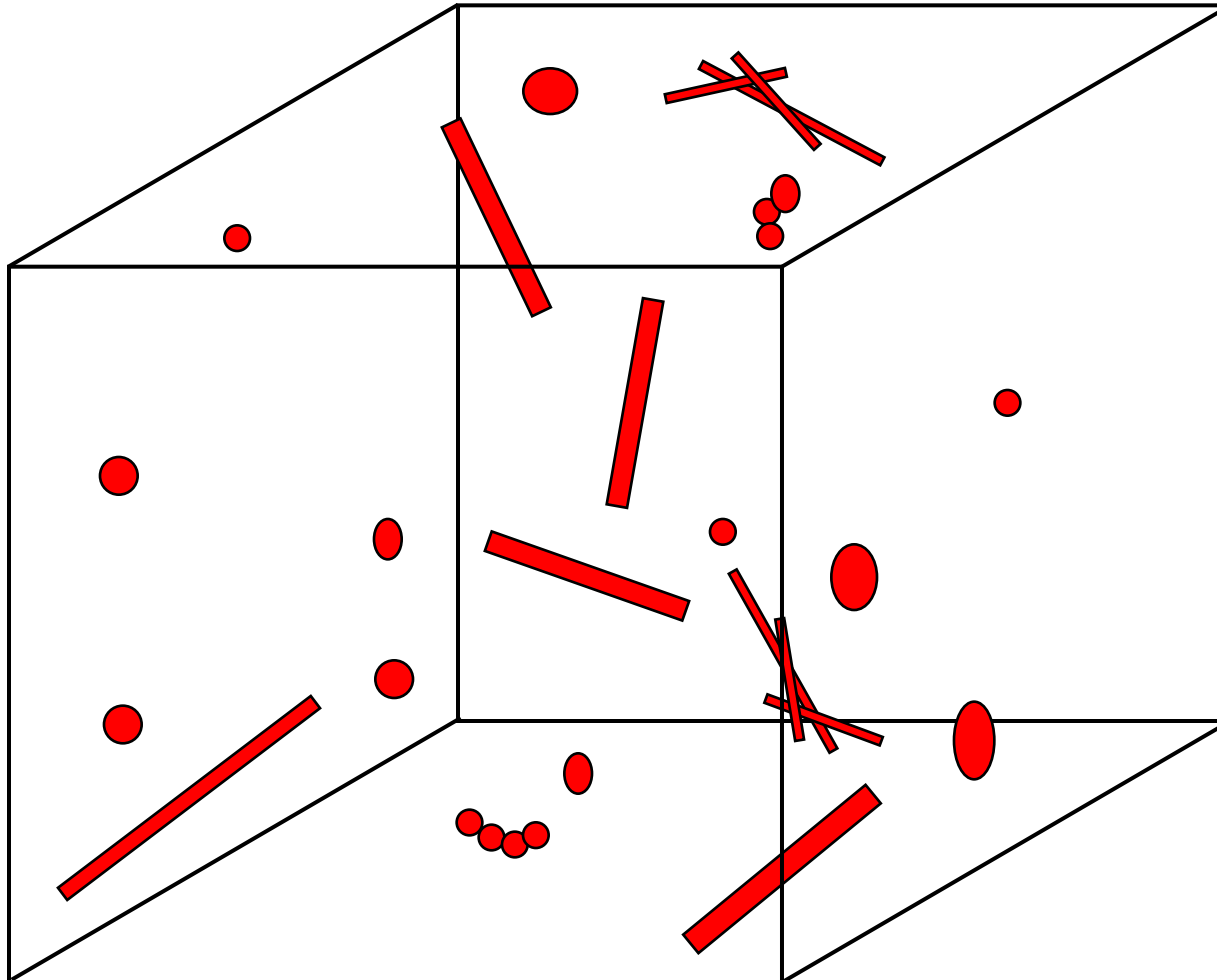


Hintergrund-
Partikel

Produktpartikel

**Problem:
definierte
Faserab-
scheidung**

Berücksichtigung des Hintergrunds



**Hintergrund-
Partikel**

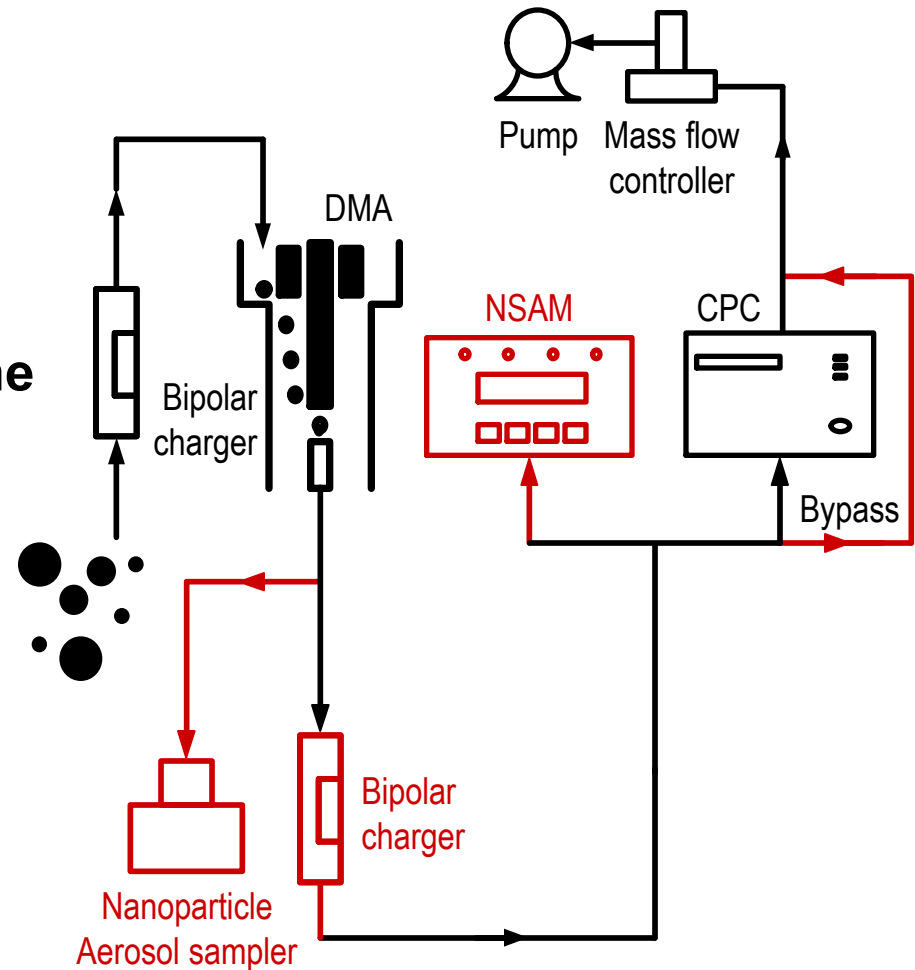
Produktpartikel

**Problem:
Qualität der
Hintergrunds-
messung**

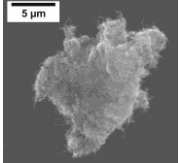

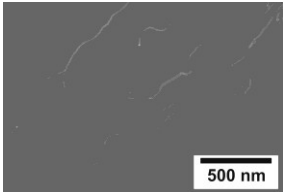

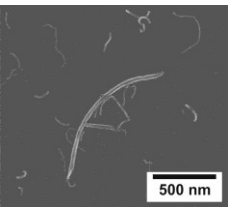

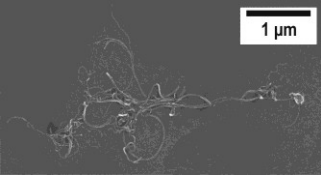

- ❑ **Modifizierte SMPS- Messtechnik für Anzahlgrößenverteilung**
- ❑ **NSAM Messtechnik für Partikelmorphologie / Oberfläche**

SMPS + NSAM + Neues Modell erlauben Charakterisierung von CNT (Länge, Durchmesser, Oberfläche, Volumen)

Offline-Sammler für REM/TEM Analyse



Wang et al., „Measurement of nanoparticle agglomerates ...“ (2009, im Druck AS&T)

Nano-objects /nanostructured material	Represented by	Measurement technique	Primary result	Derived results
	Compact Agglomerates of fibres 	APS	$C_N = f(D_{ae})$ $= f(D)$	$C_{SA}, C_V = f(D_m)$ $= f(D)$
	Equal known diameter 	SMPS	$C_N = f(L_f)$	$C_{SA}, C_V = f(L_f)$
	Unknown diameter 	UNPA new software ?	$C_N = f(L_f, D)$	$C_{SA}, C_V = f(L_f, D)$
	Loose agglomerates with equally sized fibres 	?	?	?

- **Problemdefinition**
- **Mögliche CNT – Expositionen**
- **Stand der Messtechnik zur Erfassung von CNT-Expositionen**
- **Untersuchungen von möglichen CNT – Emissionen und Expositionen**

Partikelart	Aktivität	Messtechnik	Analyse- methode	Emissions- wahrschein- lichkeit	Autoren
SW-CNT	Reinigung Reaktor	OPC , CPC, Filter	REM	Niedrig	Maynard et al., 2004
Carbon-Nano- Fasern (CNF)	Transfer, Mischung, Komposit- Zerkleinerung	ELPI , CPC, DC , Filter	TEM	Niedrig	Methner et al., 2007
MW-CNT	Kompoun- dierung, Wie- derverwertung	SMPS , APS , PAS	Aethalo- meter, STEM	Niedrig nach Maß- nahmen	Han et al., 2008
CNT	Entfernen von CNT	FMPS , CPC, ESP	TEM	Niedrig	Bello et al., 2008
CNT- Komposite	Bearbeitung von Kompositen	FMPS , APS , CPC, Aerosol photometer , EPS	TEM	Niedrig	Bello et al., 2009

14 Untersuchungen an unterschiedlichen

- Arbeitsplätzen
- Kompositen
- Pulver- und Fasermaterialien mit CNT

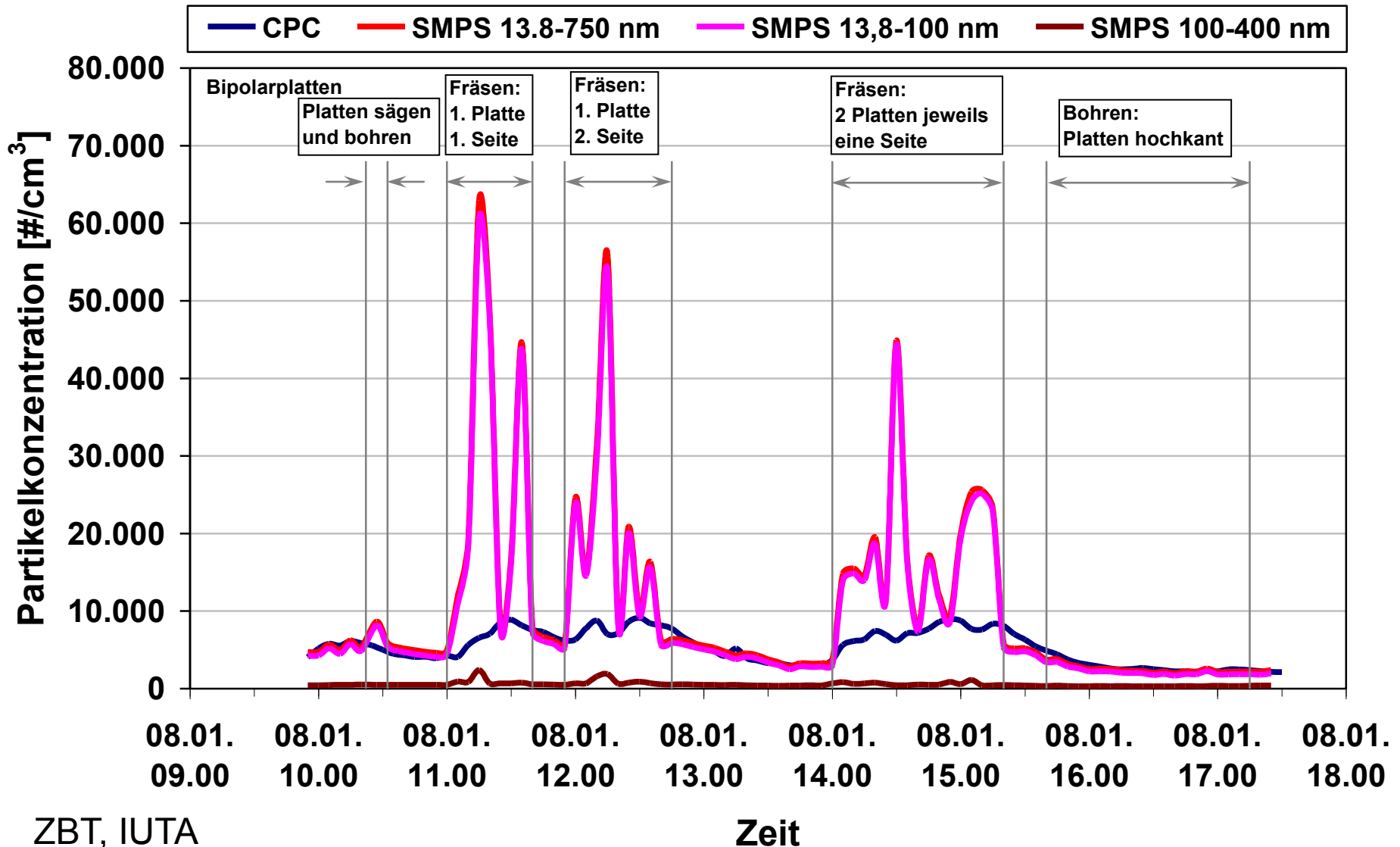
**→ Keine bzw. vereinzelte
CNT Agglomerate nachweisbar**

GEFÖRDERT VOM



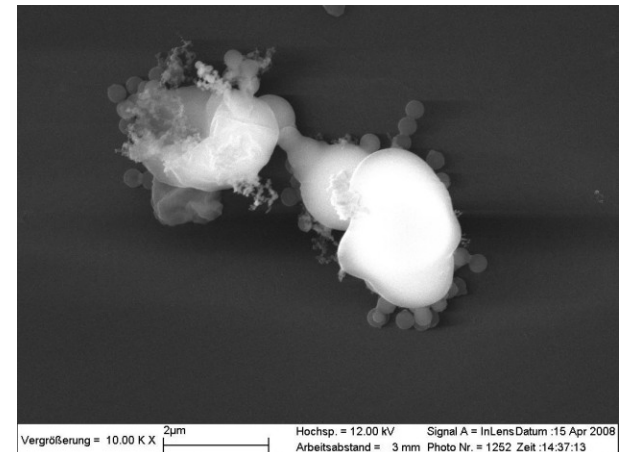
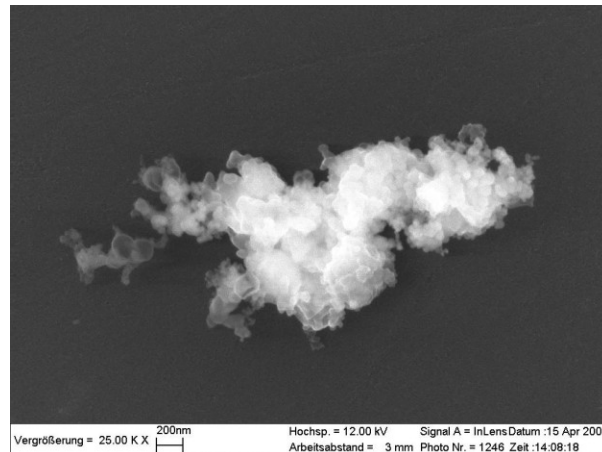
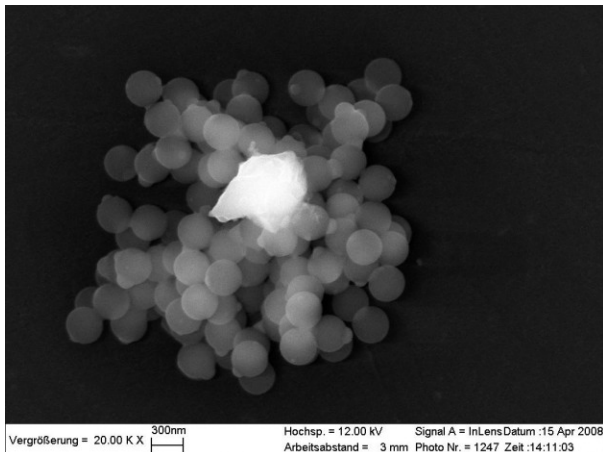
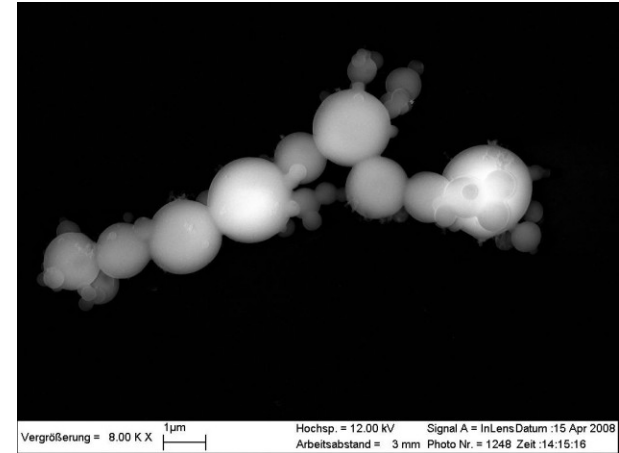
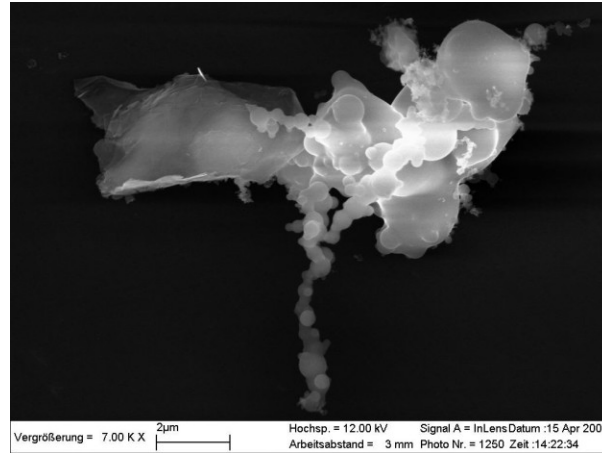
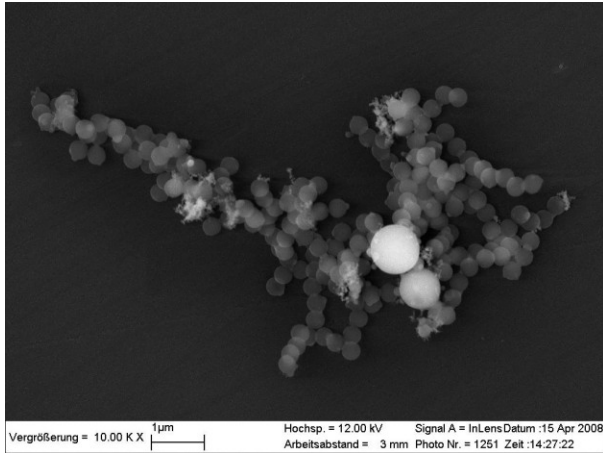
Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Partikelkonzentrationsverlauf während der Arbeitsschicht



ZBT, IUTA

Zeit



ZBT, IUTA

Materialart / Form	Prozessschritte	Emissions wahrschein lichkeit
CNT in der Gasphase	Synthese	hoch
	offen geschlossen	niedrig
CNT – Pulver	Offene Handhabung	hoch
CNT in Flüssigkeiten	Handhabung	niedrig
	Zerstäubung	hoch
CNT in Feststoffen	Bearbeiten	niedrig
	Recycling	niedrig
	mechanisch	niedrig
	thermisch	niedrig
	biologisch	niedrig / hoch

- **Problemdefinition**
- **Mögliche CNT – Expositionen**
- **Stand der Messtechnik zur Erfassung von CNT-Expositionen**
- **Untersuchungen von möglichen CNT – Emissionen und Expositionen**
- **Schlußfolgerungen**

- **CNT-Emissionen (Expositionen) im größeren Ausmaß sind bisher nicht nachgewiesen worden**
- **Expositionsmesstechnik ist für Fasern nicht ausreichend, keine quantitativen und belastbaren Aussagen möglich**
- **Einzelfalluntersuchungen für Emission von Fasern ist wenig zielführend, Entwicklung von validierten Standardprozessen notwendig**
- **Wenig bekannt über Emissions-expositiosbeziehung und Expositionsdosisbeziehung für Fasern**



1 μm

Dank an meine Kollegen

**T. Kuhlbusch, B. Stahlmecke,
C. Asbach, H. Kaminski
und Ihnen für Ihre
Aufmerksamkeit**