

# Verfahrenstechnische Probleme im Kontext der Partikelmesstechnik

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 21. April 2023

# Verfahrenstechnik und Partikelmesstechnik

- PVT-Seminar am 14.04.23: **Technologie-orientierte PMT**
  - Partikelmesstechnik für Prozesssteuerung und -überwachung bzw. zur Vorhersage der jeweiligen Applikationsverhalten disperser Systeme
  - Messung muss sich den Prozessbedingungen anpassen
  - Änderung prozesstechnisch oder anwendungstechnisch relevanter Eigenschaften muss sich in Messsignalen widerspiegeln
- PVT-Seminar am 21.04.23: **Verfahrenstechnische Probleme in der PMT**
  - Partikelmess*methoden*:
    - mehr als nur Aufnahme von Messsignalen
    - i.d.R. Probenvorbereitung und -konditionierung in Abh. von der Aufgabenstellung
  - mögliche Aufgaben
    - Beschränkung auf bestimmte Größenfraktionen
    - Gewährleistung von ausreichend hoher Stabilität & Homogenität der Proben
    - Nachstellung von Prozessbedingungen und Anwendungsszenarien

# Verfahrenstechnische Probleme im Kontext der Partikelmesstechnik

## Beispiel 1: Freisetzung von Nanopartikeln in die Atmosphäre

Dipl.-Ing. Daniel Göhler, PD Dr.-Ing. habil Frank Babick

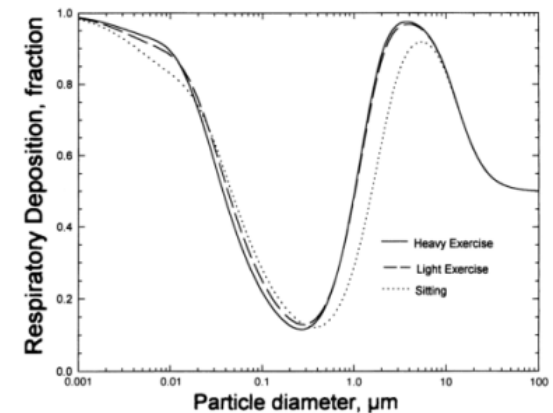
PVT-Seminar, 21. April 2023

# Freisetzung von Nanopartikeln

## *– Hintergrund und Aufgabe –*

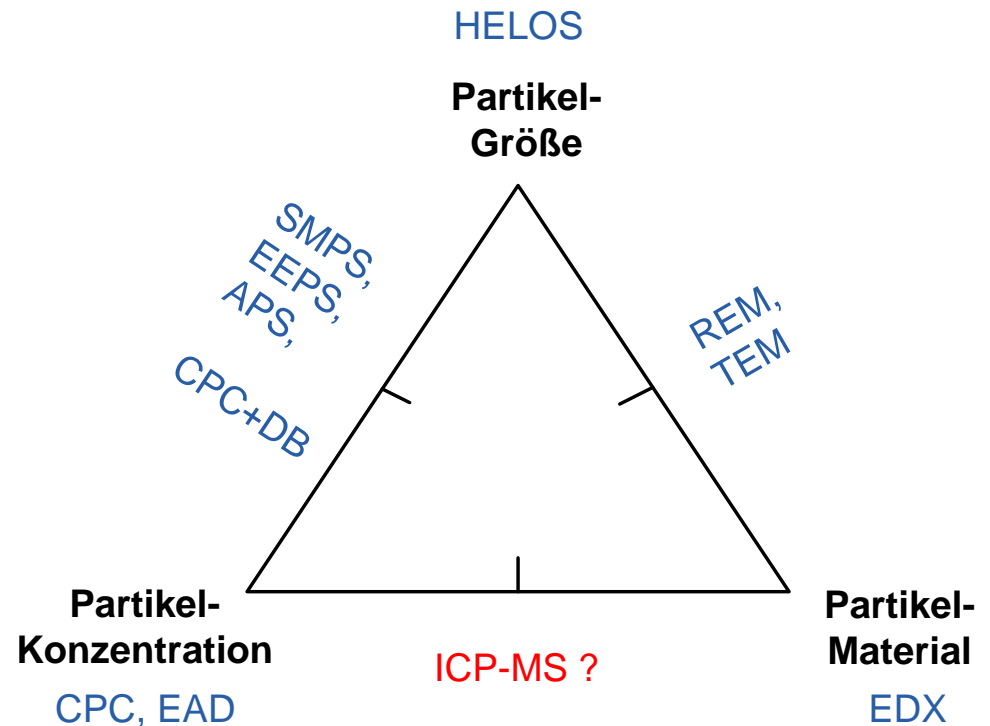
# Warum interessieren uns freie Nanopartikel?

- ¿Besteht durch Nanomaterialien oder gar freie Nanopartikel ein Risiko für Mensch und Umwelt?
  - *Anlass*: Nanoobjekte können natürliche Schutzmechanismen überwinden
  - *Folgen*: Entzündung/Vergiftung von Zellbestandteilen, Erbgutschädigung
  - *mögliche Aufnahme*: über die Haut (dermal), Atemtrakt (respiratorisch), den Magen-Darm-Trakt (gastrointestinal)
  - *Wissensstand*: noch viele Lücken, insbesondere zur Gefährdung
- Risikobewertung
  - Risiko = f(Toxizität, Exposition)
  - Exposition = f(Emission, Transformation)
  - Emission = f(Prozess, Material)
- Expositions-Charakterisierung
  - Arbeitsplatzmessungen (eher Expositionscharakterisierung)
  - Freisetzungsanalysen (eher Emissionscharakterisierung)



# Exposition/Emission als Aerosol - Messgrößen

- Messgrößen
  - Partikel-Größe
  - Partikel-Konzentration
  - Partikel-Material
- Mengenart ?
  - Anzahl
  - Länge
  - Oberfläche
  - Volumen/Masse
- Einschränkungen !?!
  - 1-2 Messgrößen
  - Äquivalentdurchmesser
  - Messbereich
  - zeitliche Auflösung
  - Probennahme/-zufuhr



# Exposition/Emission als Aerosol - Messtechnik

	CPC	SMPS	EEPS	APS	ESP
Modell	3775, TSI Inc.	3938, TSI Inc.	3091, TSI Inc.	3321, TSI Inc.	Prototyp von 3089, (TSI Inc.)
Mess-Prinzip	heterogene Kondensation	elektrische Mobilität	elektrische Mobilität	Flugzeit	elektrostatische Abscheidung
Mess-Größe	$PK_0$	$PGV_0$ $PK_0$	$PGV_0$ $PK_0$	$PGV_0$ $PK_0$	REM/TEM-Präparate
Mess-Bereich	4 nm – 10 $\mu\text{m}$ , < 50000 $\text{cm}^{-3}$	4 nm – 1 $\mu\text{m}$ , $PK_0 = f(\text{CPC})$	5.6 nm – 560 nm, $PK_0 = f(x)$	0.5 $\mu\text{m}$ – 20 $\mu\text{m}$ , < 1000 $\text{cm}^{-3}$	> 30 nm
Mess-Zeit	1 s	$\approx 60$ s	0.1 s	60 s	> 300 s



# Exposition/Emission als Aerosol - Methodik

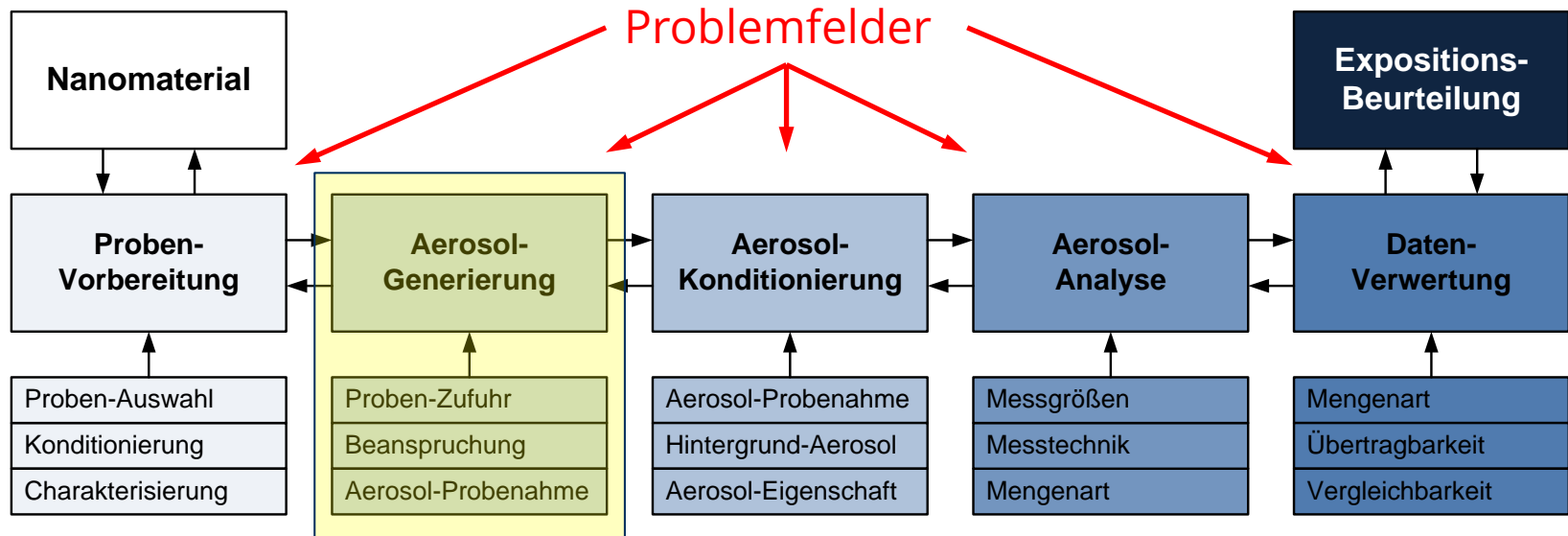
- Arbeitsplatzmessungen (etabliert)
  - reale Freisetzungs-Bedingungen
  - **aber:**
    - punktweise Messung der Exposition
    - hohes Maß an Störeinflüssen, unklare Reproduzierbarkeit, begrenzte Bilanzierfähigkeit
    - organisatorisch aufwändig (z.B. Genehmigungen, Arbeitssicherheit, ...)
  - Durchführung als mehrstufiger Ansatz (VCI, 2011)
- Freisetzungsanalysen
  - Messung aller Partikel bei Nachstellung der Freisetzungsprozesse
  - **plus:**
    - definierte Hintergrundaerosol, bilanzfähig, qualitative & quantitative Aussagen
    - systematische Analysen, Grad der Reproduzierbarkeit bestimmbar
  - **aber:**
    - experimentell aufwändig, Ermittlung der relevanten Prozessparameter
    - aktuell: Standardisierung am Anfang, Vergleichbarkeit bisheriger Studien eingeschränkt

# Freisetzung von Nanopartikeln

## – Freisetzungsanalysen –

# Freisetzungsanalysen – Baustellen

📄 Göhler et al. (2013)

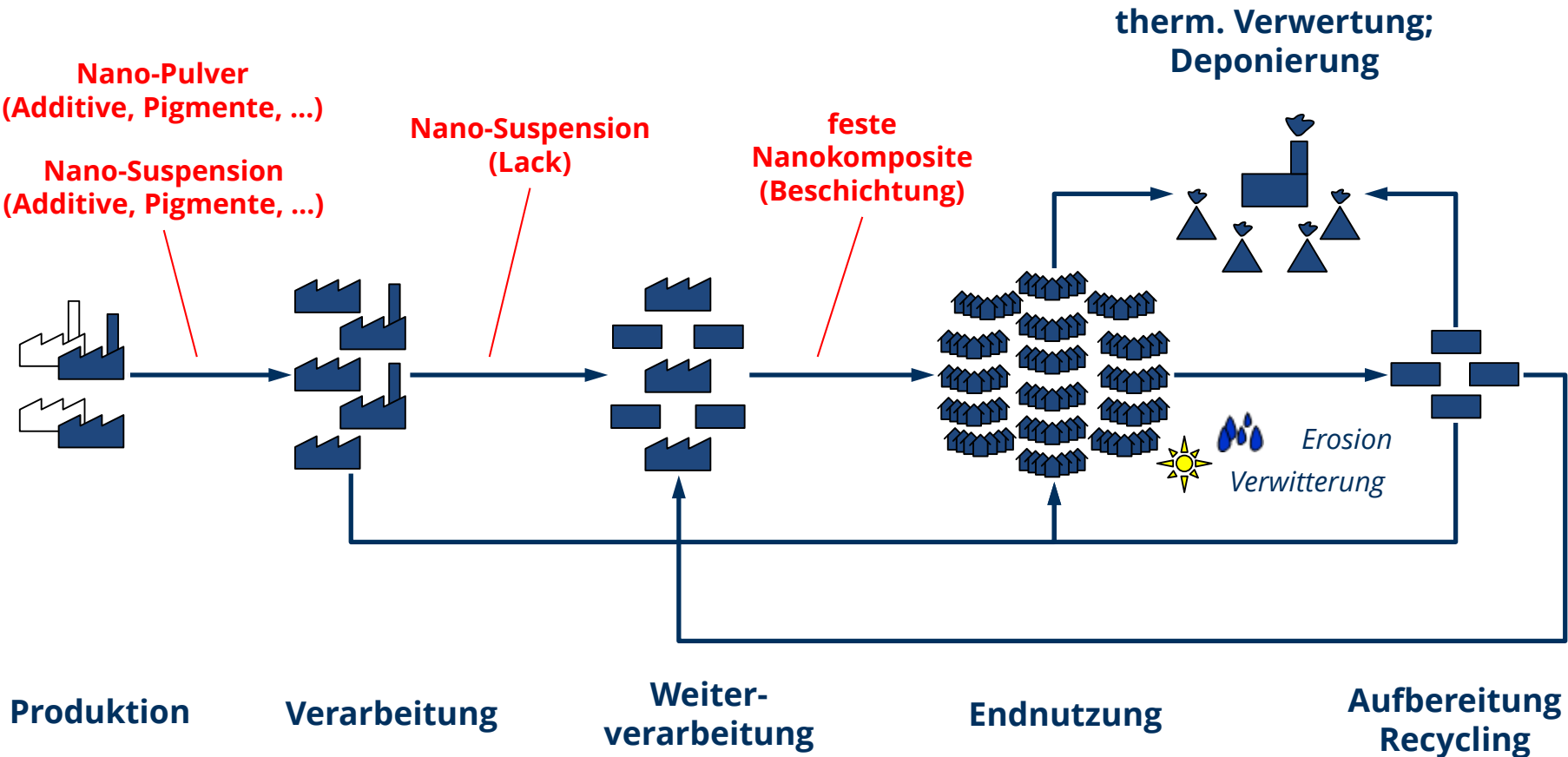


Messprinzip: physikalische Grundlage einer Messung (DIN 1319-1:1995)

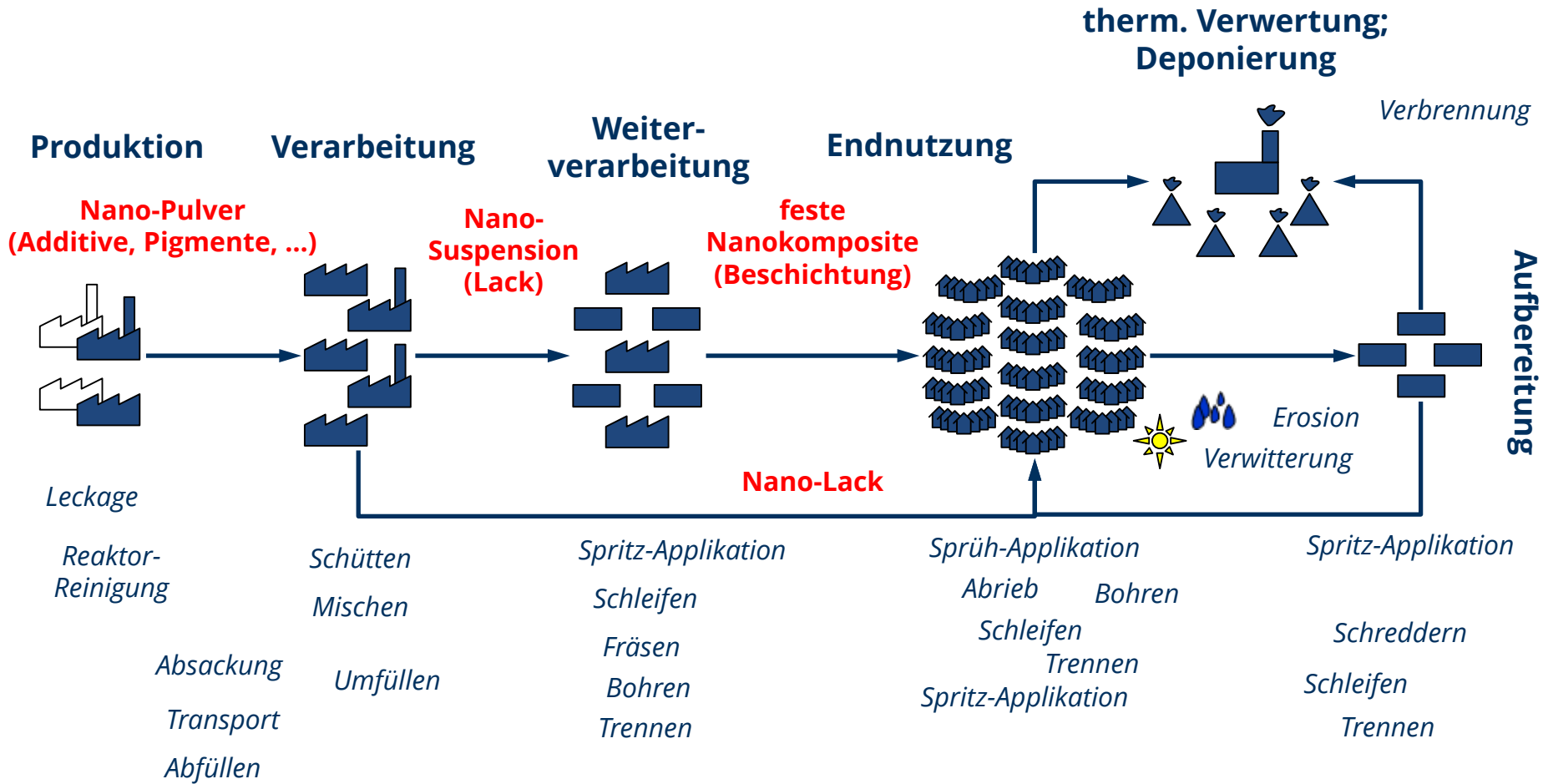
Messmethode : spezielle, vom Messprinzip unabhängige Art des Vorgehens bei einer Messung (DIN 1319-1:1995)

Messverfahren: praktische Anwendung von Messprinzip und Messmethode (DIN 1319-1:1995)

# Lebenszyklus von Nanomaterialien



# Lebenszyklus von Nanomaterialien

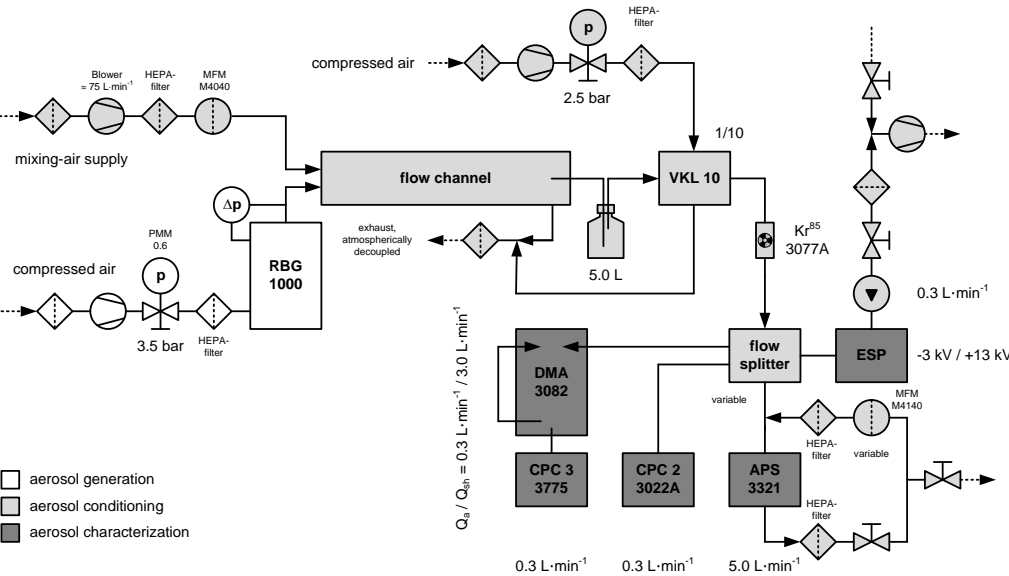
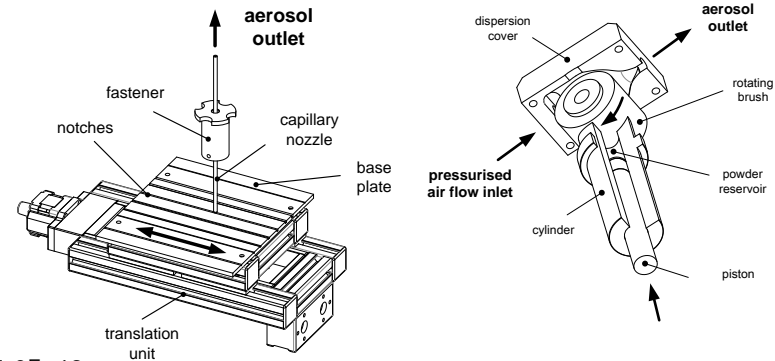


# Freisetzung von Nanopartikeln

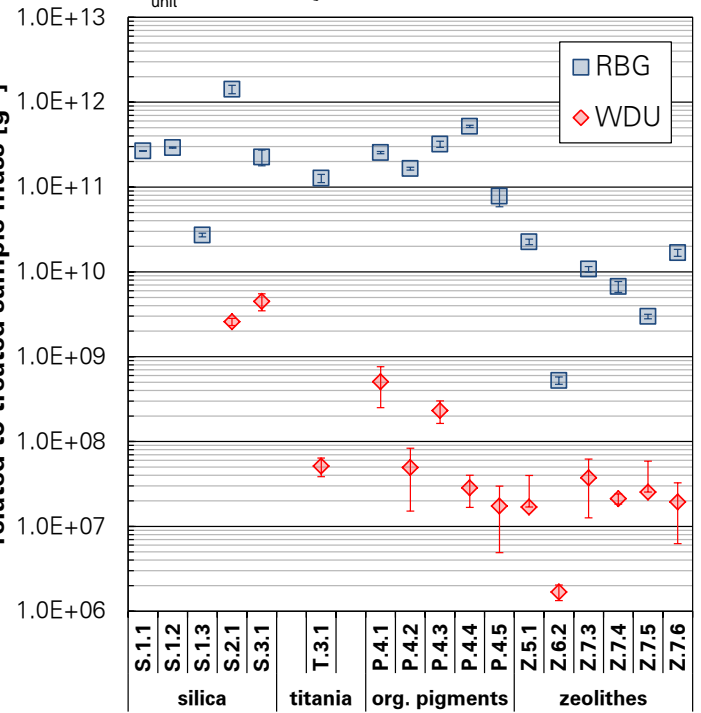
*– nachgestellte Freisetzungsszenarien –*

# Pulverbeanspruchung

Göhler & Stintz (2015)

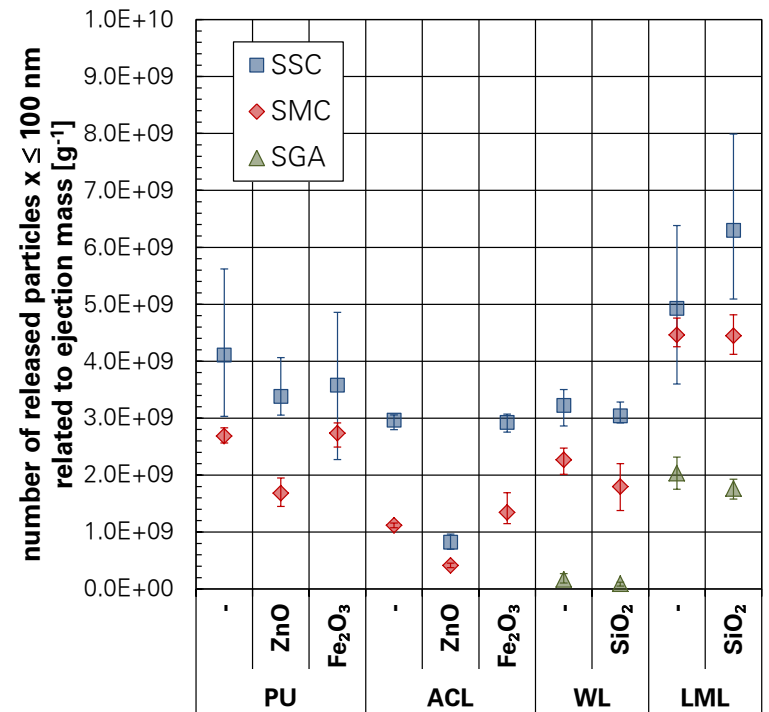
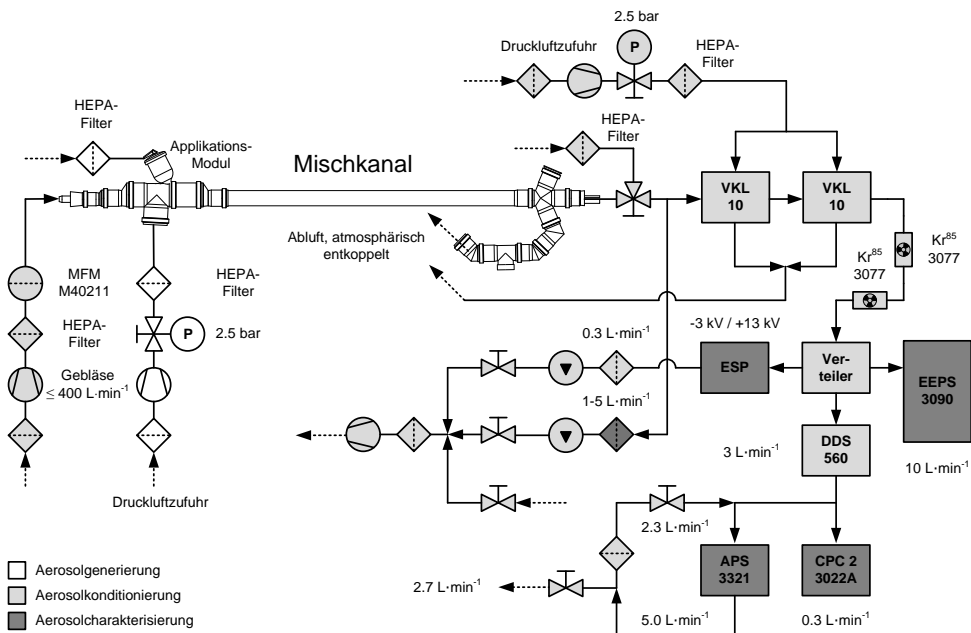


number of released particles  $x \leq 100 \text{ nm}$   
related to treated sample mass  $[\text{g}^{-1}]$



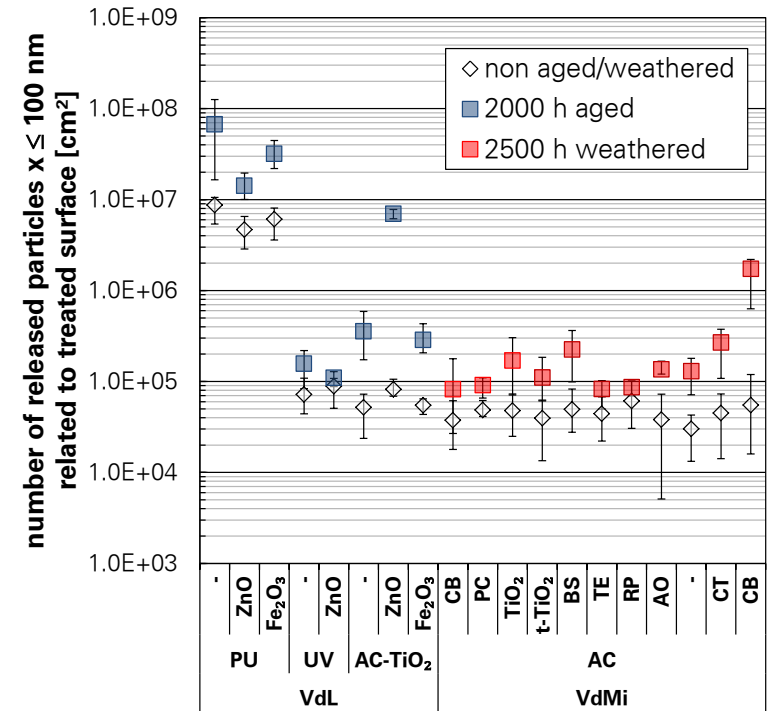
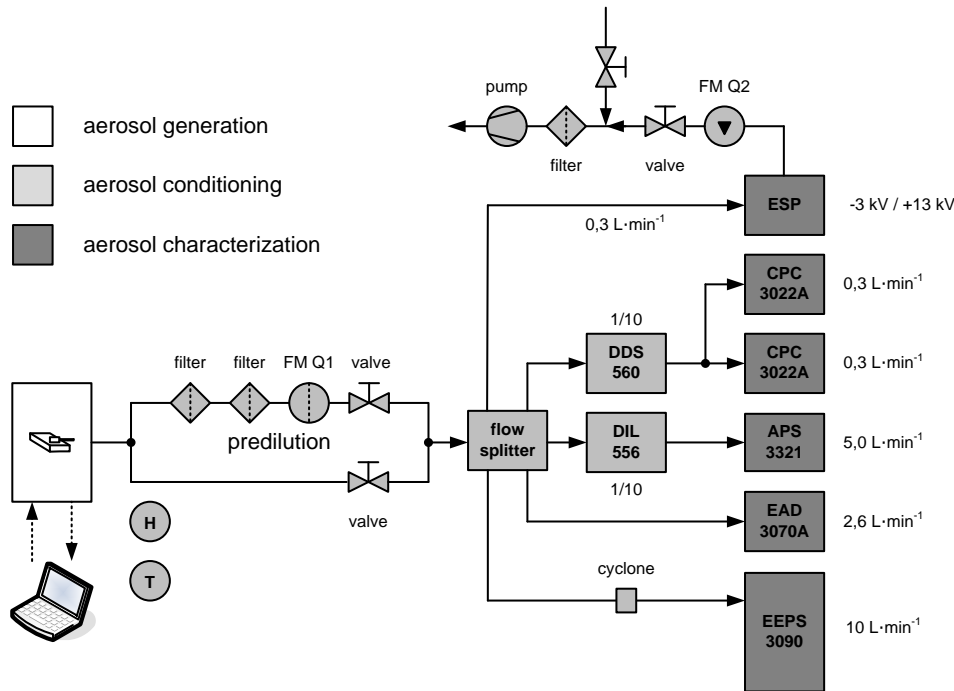
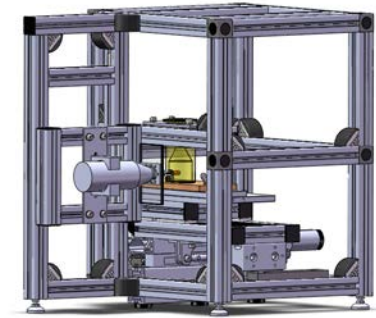
# Sprüh- und Spritzapplikationen

Göhler & Stintz (2014)



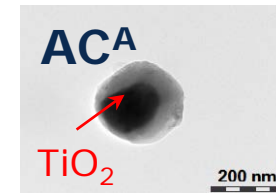
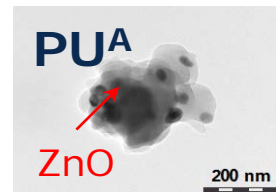
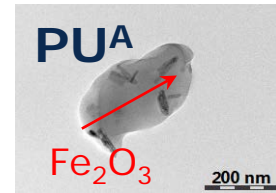
# Schleifbeanspruchung

Göhler et al. (2010, 2013, 2014)



# Erkenntnisstand (TUD)

- Methodologie liefert robuste Daten
  - Übertragbarkeit über spezifischen Freisetzungszahlen
  - systematische Freisetzungsanalysen
- (Nano)-Partikel-Freisetzung wird beeinflusst durch:
  - Proben-Material (z.B.: Lack)
  - Proben-Zusammensetzung (z.B.: Pigmentierung)
  - Probenzustand (z.B.: Alter)
  - **Art und Höhe der Beanspruchung**
- bisher keine isolierten Nanopartikel beobachtet
  - Randbedingungen hemmen Trockendispergier-Fortschritt
  - hohe Qualität mitteleuropäischer Lack- bzw. Kunststoff-Produkte
  - *aber*: statistische Sicherheit der REM bzw. TEM-Analysen nicht sehr hoch
- Freisetzung aus Lacken/Kunststoffen denkbar wenn:
  - mangelnde Produktqualität (Benetzung, Oberflächenmodifikation, „Nester“)
  - thermischer und/oder chemischer Matrixabbau (Verbrennung, Verwitterung, ...)



# Literaturquellen

- Göhler, D.; Stintz, M.; Hillemann, L. & Vorbau, M.: Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. *Ann. Occup. Hyg.*, 54:615-624, **2010**.
- Göhler, D.; Nogowski, A.; Fiala, P. & Stintz, M.: Nanoparticle release from nanocomposites due to mechanical treatment at two stages of the life-cycle. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 429:012045, **2013**.
- Göhler, D. & Stintz, M.: Granulometric characterization of airborne particulate release during spray application of nanoparticle-doped coatings. *J. Nanopart. Res.*, 16:1-15, **2014**.
- Göhler, D. & Stintz, M.: Nanoparticle release quantification during weak and intense dry dispersion of nanostructured powders. *J. Phys.: Conf. Ser.* , **in review**, **2015**.
- Kuhlbusch, T. A.; Asbach, C.; Fissan, H.; Göhler, D. & Stintz, M.: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Part. Fibre Toxicol.*, 8:22, **2011**.
- Nowack, B.; David, R. M.; Fissan, H.; Morris, H.; Shatkin, J. A.; Stintz, M.; Zepp, R. & Brouwer, D.: Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environ. Int.*, 59:1-11, **2013**.
- Vorbau, M.; Hillemann, L. & Stintz, M.: Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *J. Aerosol Sci.*, 40, 209-217, **2009**.

# Verfahrenstechnische Probleme im Kontext der Partikelmesstechnik

## Beispiel 2: Freisetzung von Fasern beim Bearbeiten von Carbonbeton

Dr.-Ing. Lars Hillemann, PD Dr.-Ing. habil Frank Babick

PVT-Seminar, 21. April 2023

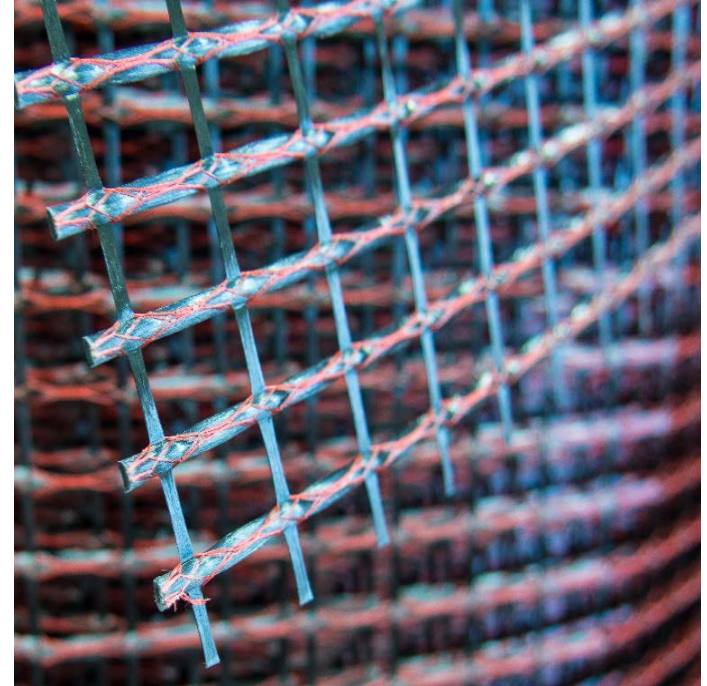
# Der Baustoff Carbonbeton

# Baustoff Carbonbeton

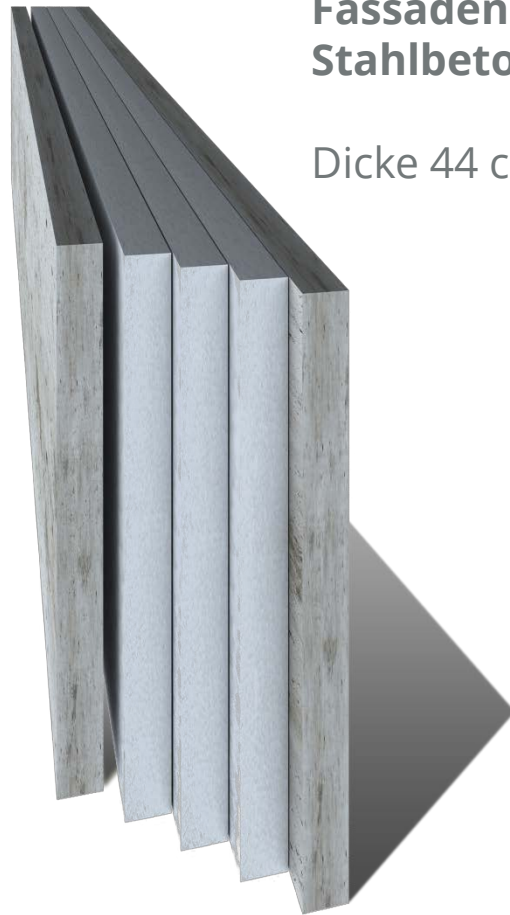
Baustahl



Carbongelege

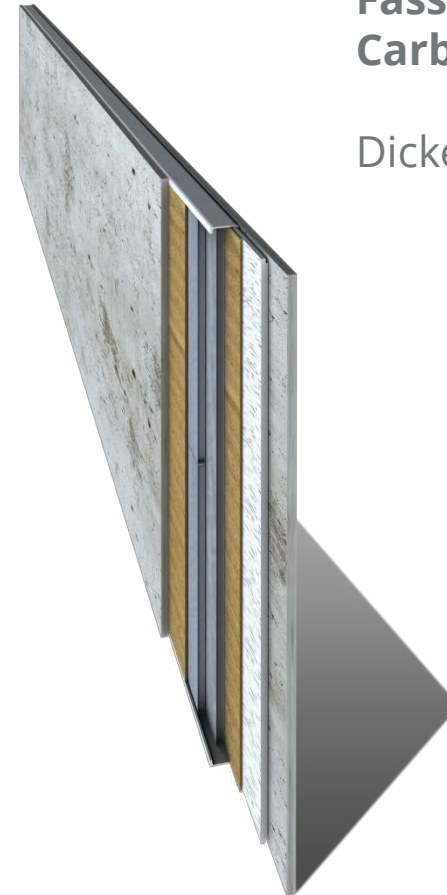


# Baustoff Carbonbeton



Fassadenelement  
Stahlbeton

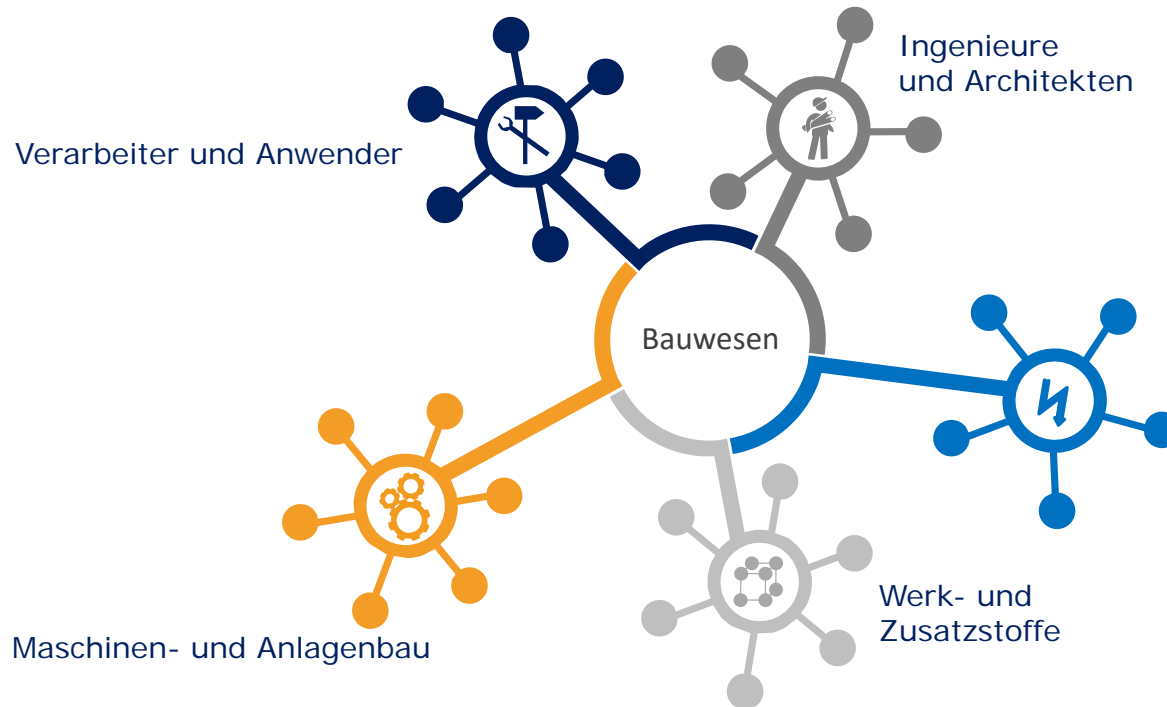
Dicke 44 cm



Fassadenelement  
Carbonbeton

Dicke 11 cm

# Projekt: *Carbon Concrete Composite* – C<sup>3</sup>



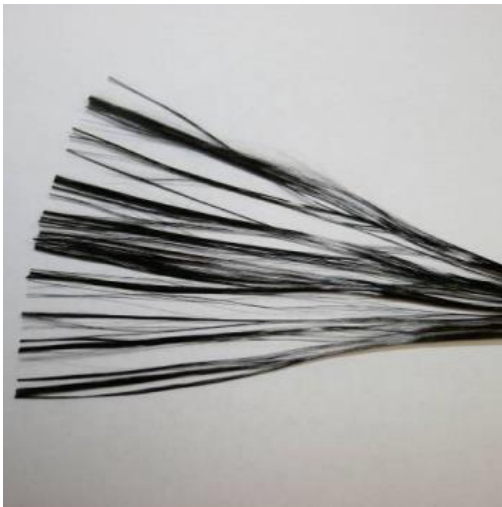
[www.bauen-neu-denken.de](http://www.bauen-neu-denken.de)

# Freisetzung von Fasern aus Carbonbeton

## *- Hintergrund -*

# Baustoff Carbonbeton

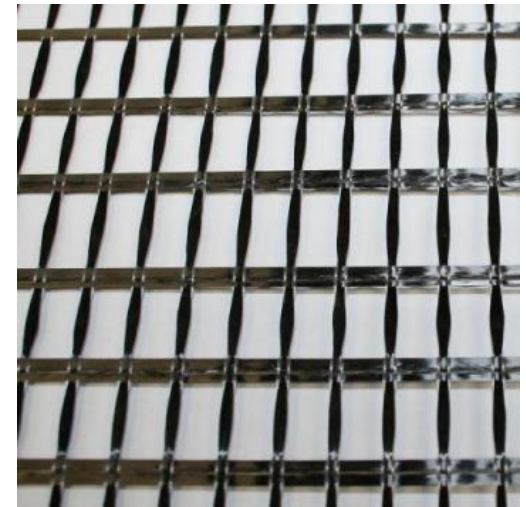
Carbonfasern



Multifilament

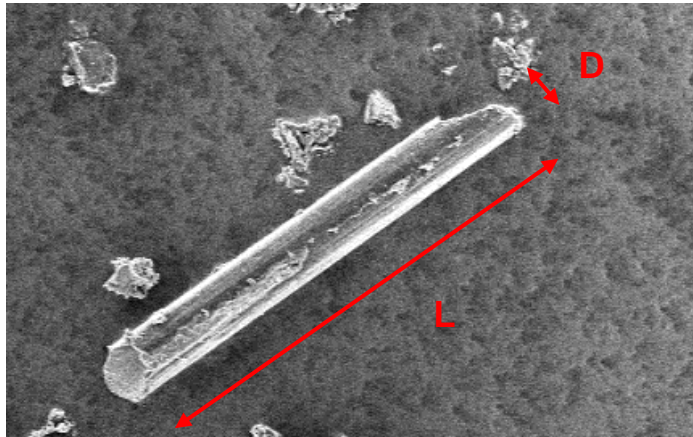


Gelege



- Carbongelege besteht aus Carbonfasern
- eingeatmete Fasern verbleiben in den Lungenbläschen

# WHO-Fasern



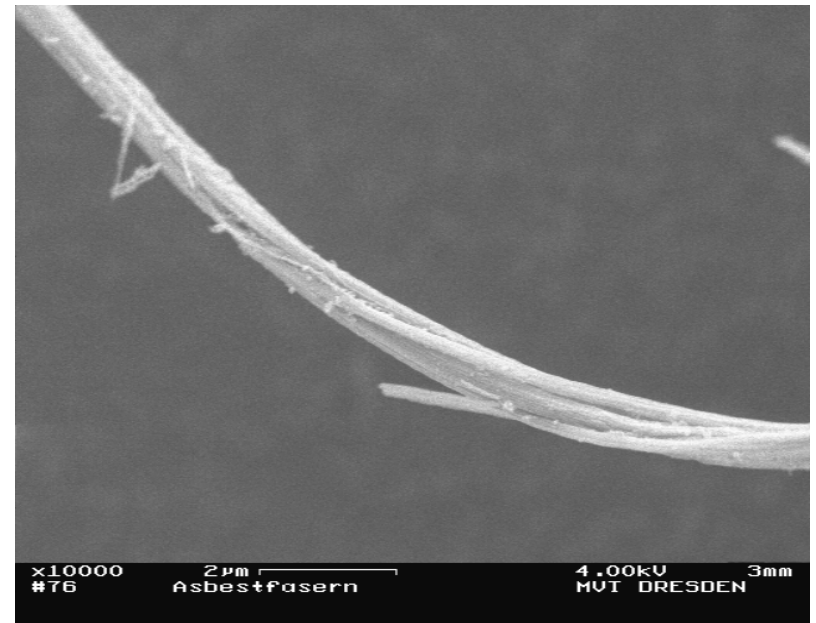
Lungengängige Fasern:

- $D < 3 \mu\text{m}$
- $L > 5 \mu\text{m}$
- $L/D > 3$

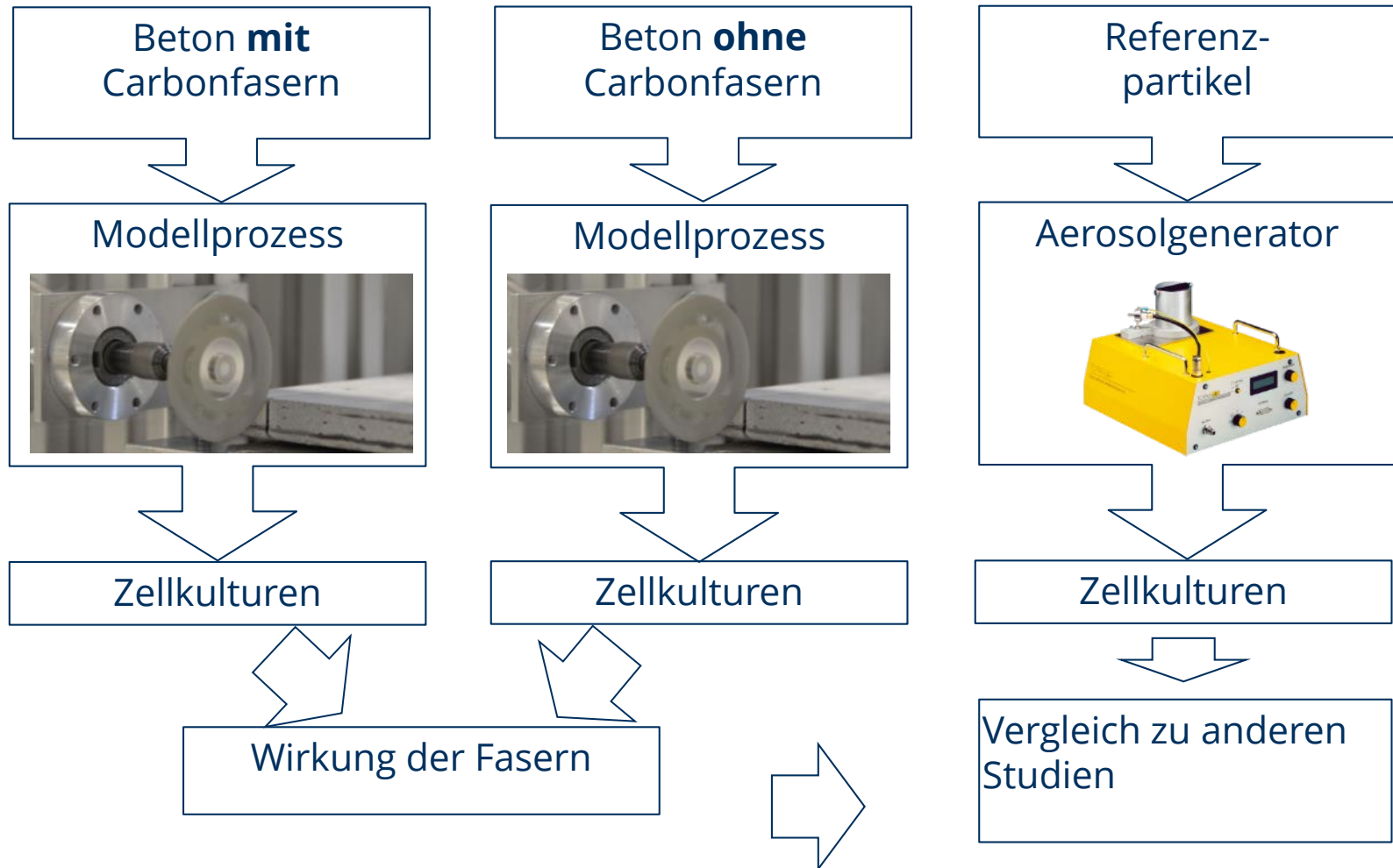
Akzeptanzkonzentration:  $10.000 \text{ m}^{-3}$

Determination of Airborne Fibre Number Concentrations - A Recommended Method, by Phase Contrast Optical Microscopy (Membrane Filter Method). Geneva : World Health Organization, **1997**.

# Asbestfasern



# Freisetzungsanalyse - Konzept

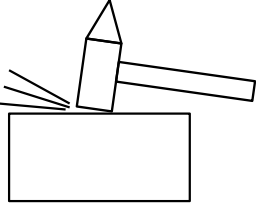
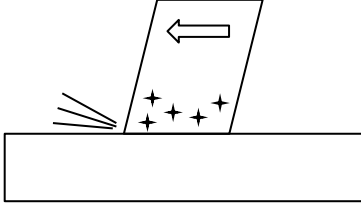


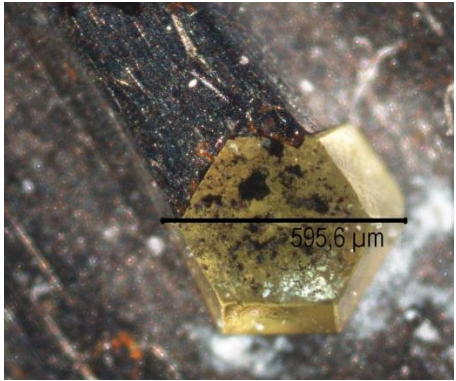
# Verändern Carbonfasern die Wirkung von Betonstaub auf die menschliche Gesundheit?

- Hintergrund
  - Staubbefreiung bei Betonbearbeitung oft unvermeidlich
  - Betonstaub (Quarz) ist selbst gesundheitsschädlich
- Was ändert sich beim Carbonbeton?
  - Carbonfasern
  - Beschichtung
  - Garn zur Gelegefixierung
- Emissionen:
  - kompakte Quarzpartikel
  - Fasern
  - Gase / Dämpfe

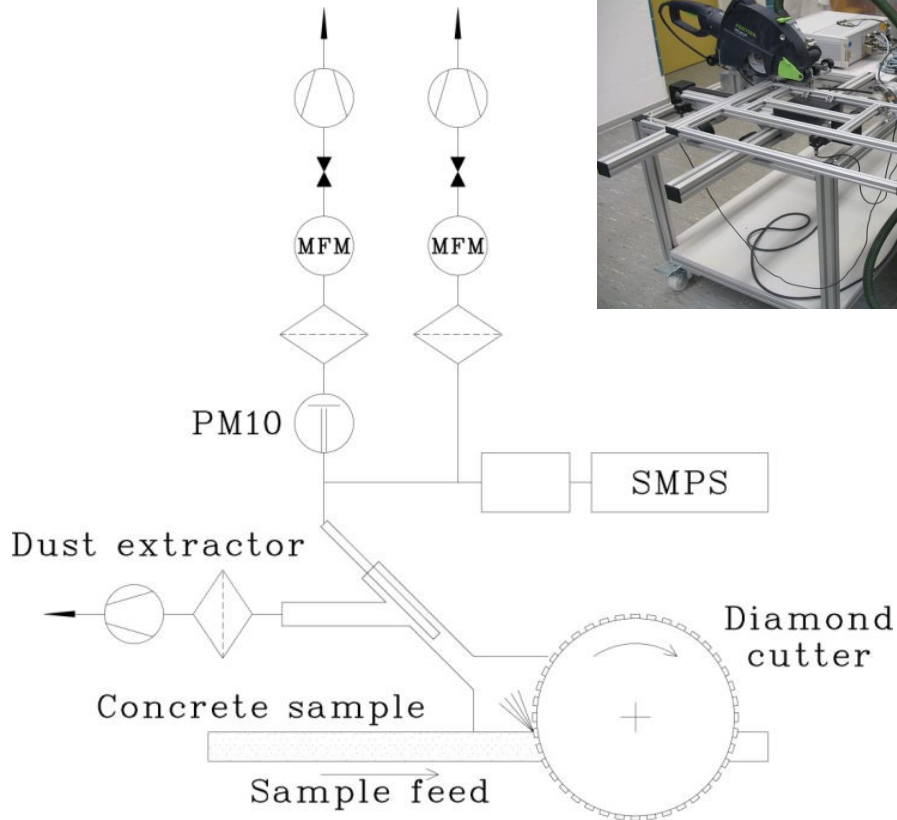


# Relevante Bearbeitungsverfahren

Prozess	Brechen	Trennen
		
<b>Beanspruchung</b>	Senkrecht zur Werkstoffoberfläche	Parallel zur Werkstoffoberfläche
<b>Relativgeschwindigkeit</b>	Gering	Hoch
<b>Energieeintrag</b>	Mittel	Hoch
<b>Staubfreisetzung</b>	Mittel	Hoch
<b>Verfahren</b>	Vollbohren, Stemmen	Kernbohren, Sägen, Schleifen

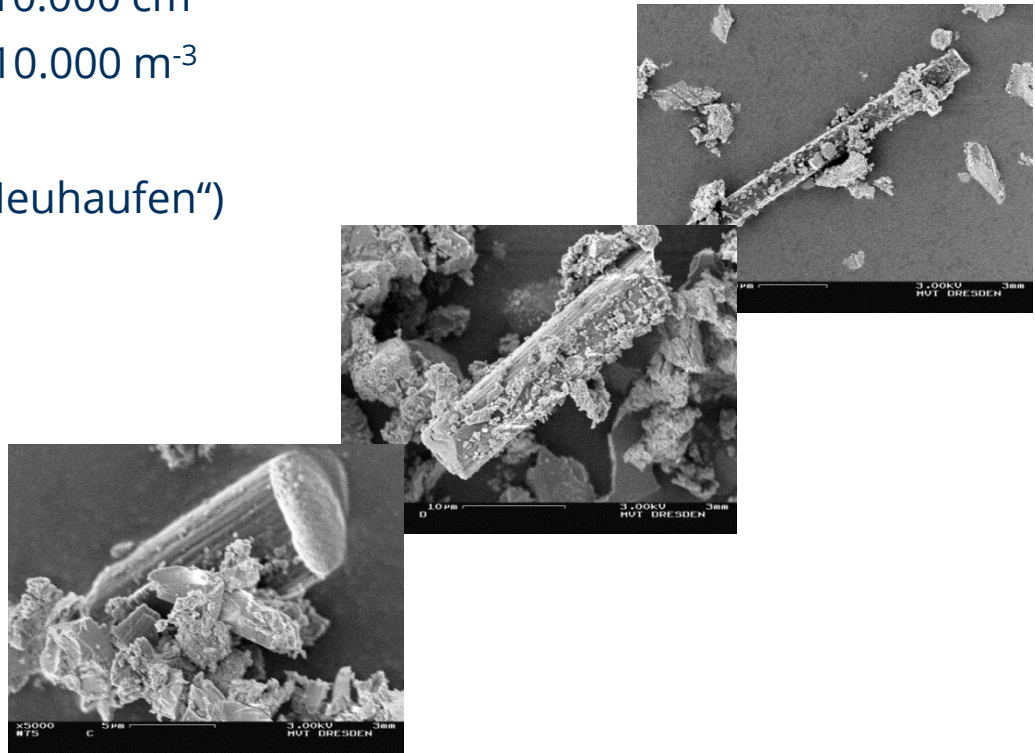


# Trennstaubgenerator



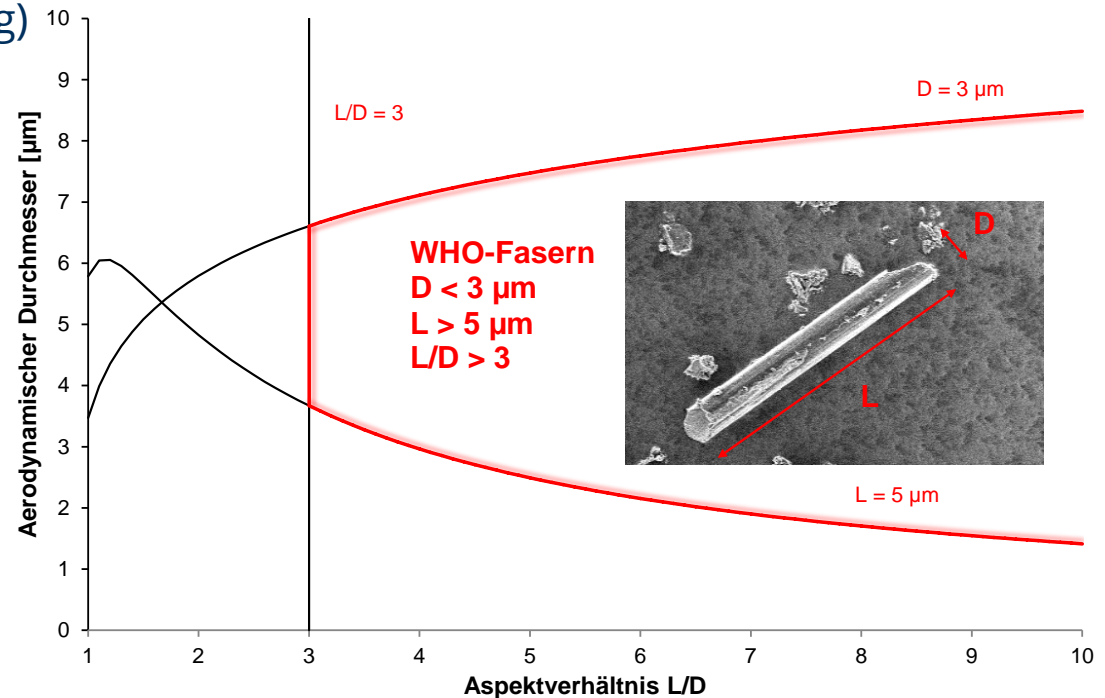
# Faserdetektion: Anforderung an die Sensitivität

- Partikelkonzentration gesamt:  $10.000 \text{ cm}^{-3}$
- Richtwert Faserkonzentration:  $10.000 \text{ m}^{-3}$
- Faseranteil:  $1 \cdot 10^{-6}$  („Nadel im Heuhaufen“)



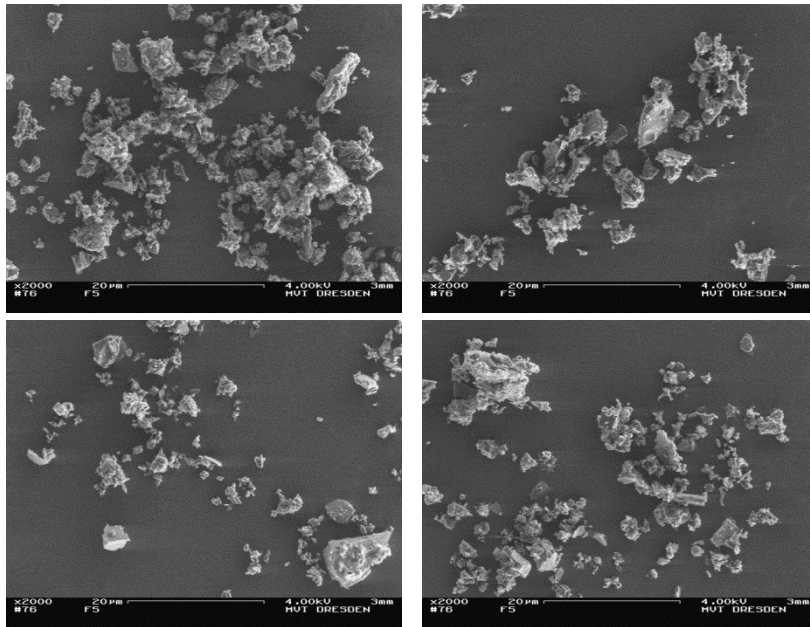
# Faserdetektion: hohe Sensitivität durch Klassierung

- Prinzip
  - Vorabscheidung aller groben Partikel
  - WHO-Fasern (schmal & lang) verbleiben im Feingut
  - danach Untersuchung am Feingut
- Aerodynamische Klassierung
  - Abtrennung aller Partikel  $> 10 \mu\text{m}$  auf Basis ihrer Trägheitseigenschaften
  - anschließend Probenahme mittels Membranfilter

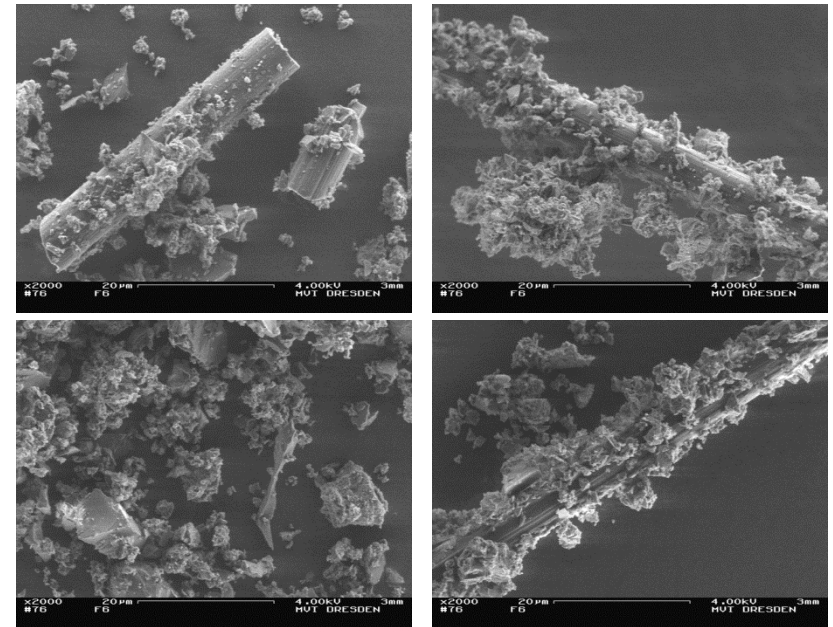


# Größen+Formanalyse mit Elektronenmikroskopie

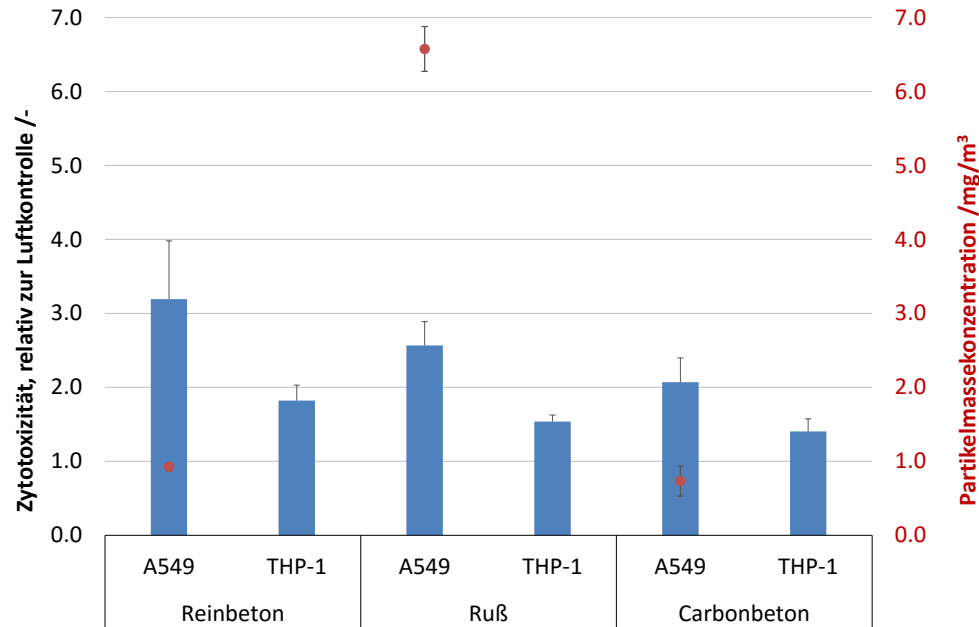
## Carbonbeton PM10



## Carbonbeton Gesamtstaub



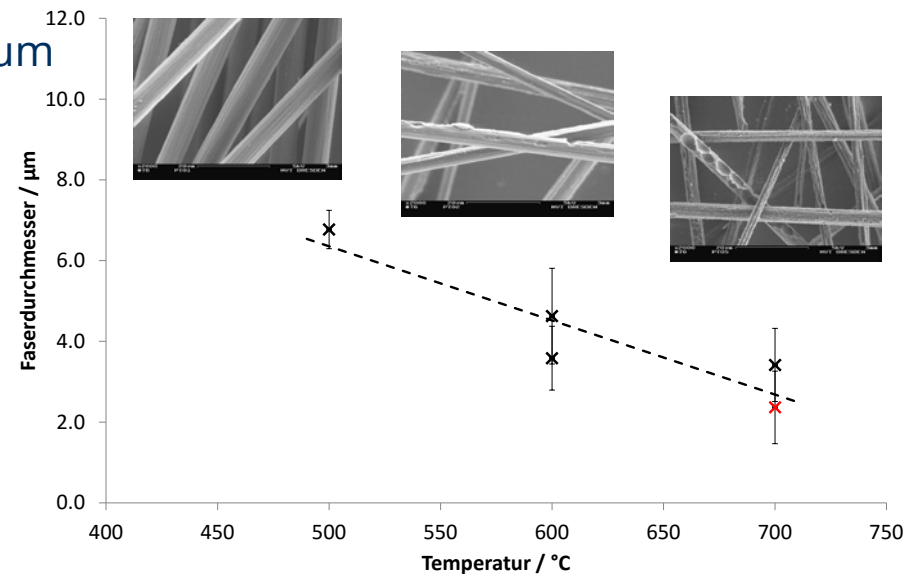
# Toxikologische Bewertung an lebenden Zellen (Zytotoxizität)



- *Zellviabilität*: Anteil lebender Zellen in einer Zellpopulation
- Vergleich von Reinbeton mit Carbonbeton
- keine signifikanten Unterschiede

# Erkenntnisse aus dem Projekt

- Ergebnisse
  - keine gesundheitsgefährdenden Fasern
  - keine signifikanten Unterschiede zwischen Carbonbetonstaub und Betonstaub
  - aber Aussagen in Bezug auf Material und Prozess (Trennen) beschränkt
- **aber** keine vollständige Entwarnung
  - pechbasierte Carbonfasern neigen zum Spleißen → WHO-Fasern formbar (Warnung der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin) → nicht als Baustoff geeignet
  - Hitzeeinwirkung verringert den Faserdurchmesser



# Verfahrenstechnische Probleme im Kontext der Partikelmesstechnik

## Beispiel 3: Inhalationsaerosole für akuttoxikologische Tests

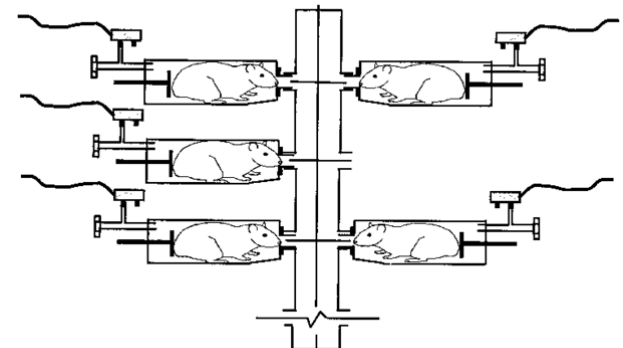
Dr.-Ing. Benno Wessely

PVT-Seminar, 21. April 2023

# Prüfung toxikologischer Eigenschaften im Tierversuch

## Inhalationsversuche von Stäuben

- Inhalationsversuche mit sedierten Nagetieren
  - Aerosolzufuhr bei akuter / chronischer Belastung
- mögliche Gefährdungen
  - reizend / entzündend / giftig
  - mutagen, kanzerogen, reprotoxisch
  - Störung des Hormonhaushaltes
  - bio-akkumulierend
- Anforderungen an den Versuch
  - stabile Aerosolzufuhr (bzgl. Konzentration & Größe)
  - Aerosolpartikel müssen repräsentativ für Anwendung sein
  - grobe Aerosolpartikel müssen entfernt werden
  - Konstanz des Aerosols muss überwacht werden



Inhalationsstation für Nagetiere  
Asgharian et al., *Toxikol. Sci.*, 71:104-111, 2003.

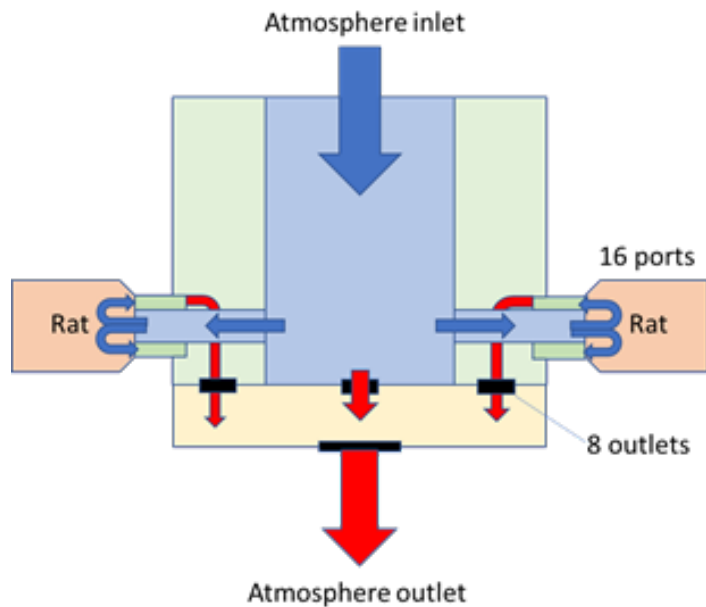
## OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS

### Acute Inhalation Toxicity - Acute Toxic Class Method

- toxikologische Einstufung von Pulvern basiert auf akute Inhalationsstudien nach der OECD Test Guideline 436, d.h. obligatorische Tierversuche
- Spezifikationen der Studien
  - **Dauer des Versuches: 4 h**
  - Aerosolparameter:
    - **Mass Medium Aerodynamic Diameter (MMAD): 1 ... 4  $\mu\text{m}$**
    - **Geometrische Standardabweichung des Aerosolpartikel:  $\sigma_g = 1,5 \dots 3$**
    - **Konzentrationen: 50, 500, 1000 und 5000  $\text{mg}/\text{m}^3$**
  - Angabe der Partikelgrößen als *aerodynamische Durchmesser* (Dichte 1000  $\text{kg}/\text{m}^3$ )
  - Aerosolgenerierung über die Dauer des Versuches in der o.g. Spezifikation, die für „point of delivery“ (Ort der Inhalation) gilt

# Inhalationsapparatur und *point of delivery*

Fraunhofer ITEM



## Inhalation chamber

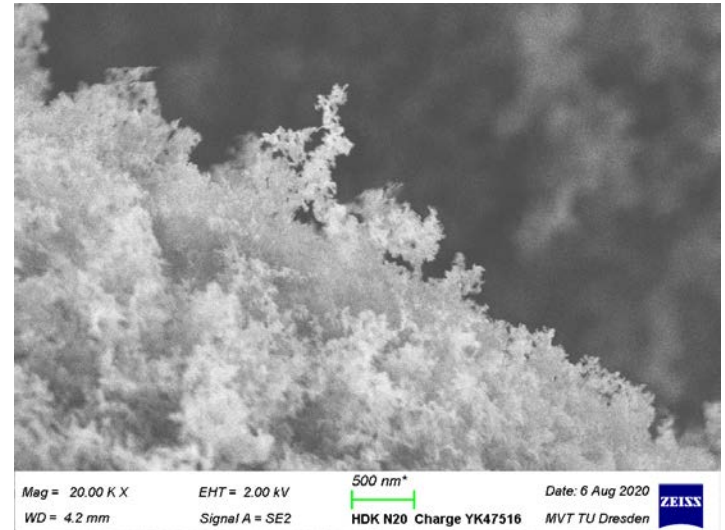
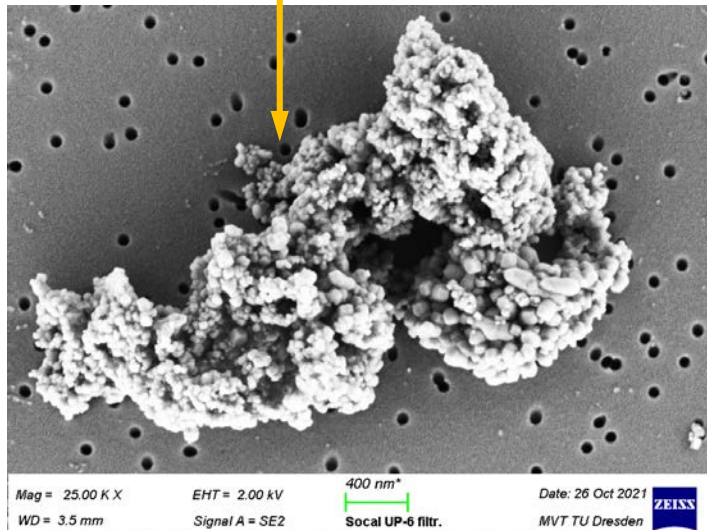
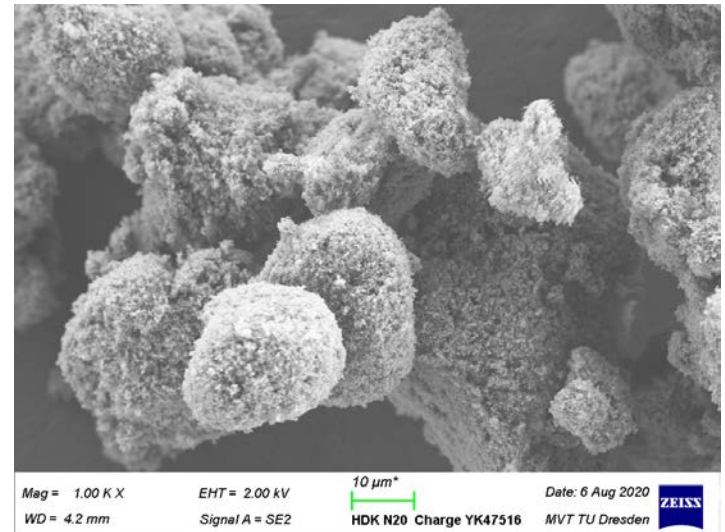
Height/diameter of chamber segment	110 mm, 160 mm
Height / diameter of inner cylinder	60 mm, 125 mm
Chamber inlet diameter	33 mm
Exposure port nozzle diameter	6 mm
Exposure port outlet diameter	26 mm
Main exhaust diameter	22 mm
Number of exposure ports	16 (closed bypass)
Air flow rate per port	1 L/min
Exhaust flow rate	42 L/min

# Motivation für vorbereitende Studie

- Probleme:
  - Pulvern mit Schüttdichte  $<100 \text{ kg/m}^3$  (*low density powders*): schlechte Reproduzierbarkeit von Akutstudien
  - Aerosole aus *low density powders* neigen verstärkt zu Reagglomeration
- Fragen:
  - ¿Mit welcher Messtechnik kann die Reagglomeration am point of delivery sicher erkannt werden?
  - ¿Welche Aerosol- und Pulvereigenschaften sind in Vorversuchen zu bestimmen, um eine stabile Aerosolatmosphäre zu gewährleisten?
  - ¿Unter welchen Bedingungen (z.B. max. Konzentration) sind Akutstudien durchführbar?
- Hoffnungen:
  - besseres Verständnis über Generierung und Transport von Aerosolen
  - Sensibilisierung der Anwender (z.B. Toxikologen, Veterinäre, Behörden)
  - weniger Tierversuche

# Low-density Powders

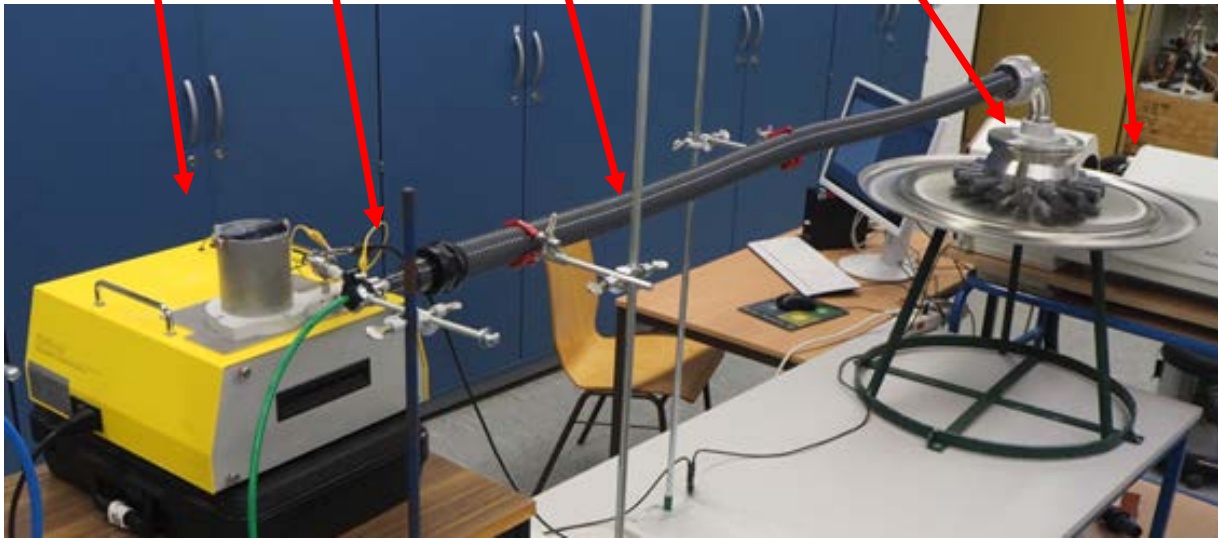
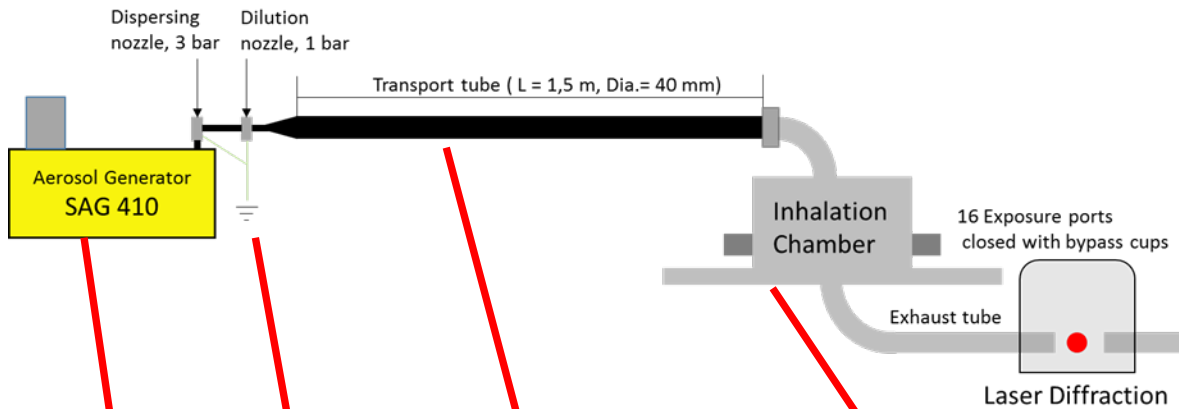
- Pulver mit Schüttdichten unter  $100 \text{ kg/m}^3$  (zum Vergleich: Sand etwa  $1500 \text{ kg/m}^3$ )
- oft hohe spezif. Oberfläche:  $50 \dots 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Beispiele:
  - pyrogene Pulver
  - Silicagele
  - Fällungsprodukte



# Vorüberlegungen zur Studie

1. Aerosole von *low density powders*:
  - keine kompakten Feststoffpartikel, sondern scherempfindliche Flocken aus ultrafeinen Primärpartikeln
2. konzentrierte Aerosole:
  - teilweise Agglomeration während des Transportes  
→ Zunahme grober, scherempfindlicher Partikel
3. viele typische Messverfahren (wie Impaktoren, Aerodynamische Partikelsizer – APS, Verdünnungsstufen nach dem Injektorprinzip, Einzelpartikelzähler mit aerodynamischer Fokussierung) mit hohen Partikelgeschwindigkeiten, d.h. hoher Partikelbeanspruchung → teilweise **Zerstörung der scherempfindlichen Flocken**
4. Ergebnis:
  - systematische **Unterschätzung der Partikelgröße**
5. Ziel:
  - quasi **beanspruchungslose Messung** der Partikelgrößenverteilung
6. Idee:
  - Partikelgrößenanalyse mit Laserbeugungsspektroskopie **im Freistrah** (in-situ)

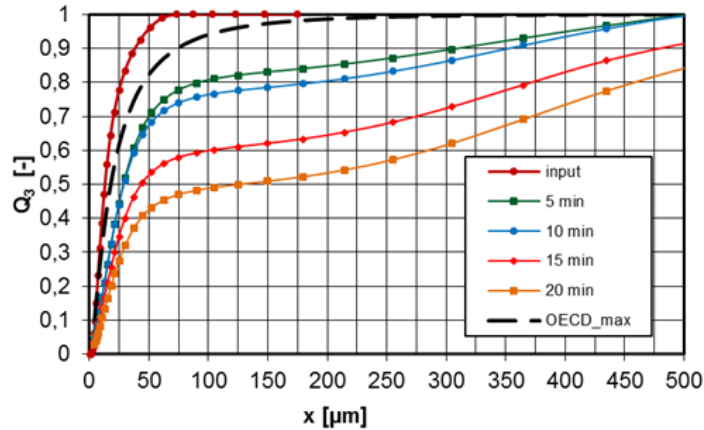
# Setup für Vorversuche (TU Dresden)



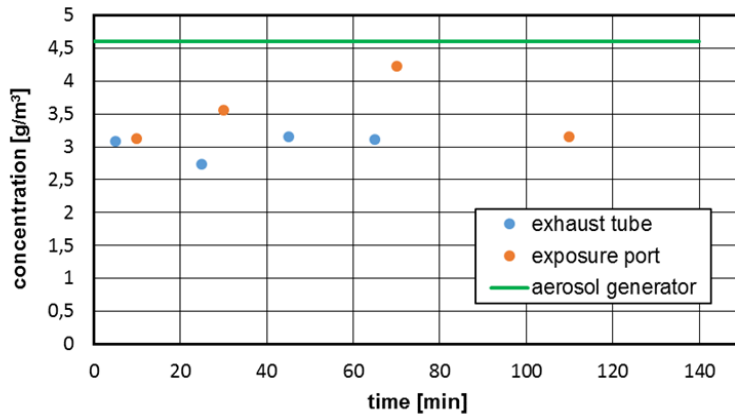
<b>SAG 410</b>	
Dispersing pressure and feed rates	3 bar feed rate 0 - 100%
Diluting nozzle pressure	1 bar
Total air flow rate	42 L/min
Pressured air parameters	20 °C, 8% rel. hum.

# Vorversuche

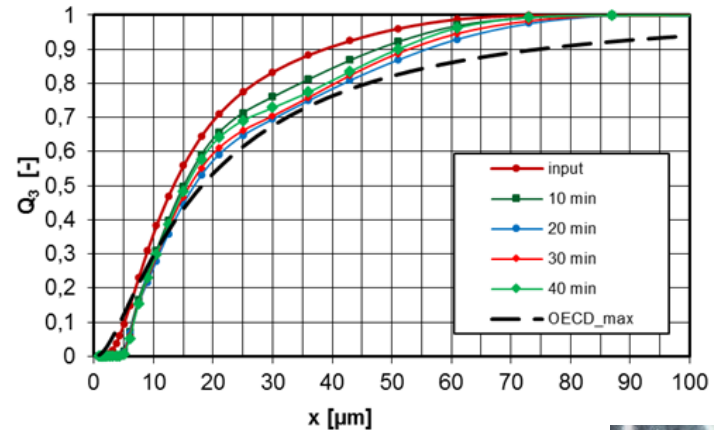
pyrogene Kieselsäure HDK® N 20



$c_m = 4700 \text{ mg/m}^3$



$c_m = 4700 \text{ mg/m}^3$



$c_m = 500 \text{ mg/m}^3$



120 min,  $c_m = 4700 \text{ mg/m}^3$

# Erkenntnisse aus dem Projekt

- **Zusammenfassung**

- bei Aerosolen aus *low-density*-Pulvern ist das Reagglomerationsverhalten in Vorversuchen zu testen
- fragile Partikelstrukturen sind nicht ohne weiteres mit aerodynamischen Messmethoden charakterisierbar
- Laserbeugungsmessung im Freistrahlf liefert ein unverfälschtes Bild der Aerosole unter geringsten Scherbelastungen (Ruhezustand)
- Notwendigkeit für Massenbilanzierung (Abschätzung der inhalierten Stoffmenge)

- **Ausblick**

- Entwicklung von vereinfachten Methoden zur Beurteilung des Transportverhaltens nach der Dispergierung
- Untersuchung für Partikelkonzentrationen von 10 ... 50 mg/m<sup>3</sup> (90-Tage Tests)
- Vorhersage der tatsächlich inhalierten Stoffmenge
- umfassende Charakterisierung hilft zukünftig Tierversuche einzusparen

