März 2022
94. Jahrgang

CITAH 94 (3)
197-444 (2022)
ISSN 0009-286 X

www.CIT-journal.com

Chemie Ingenieur Technik

Verfahrenstechnik · Technische Chemie · Apparatewesen · Biotechnologie

3 | 2022

Themenheft:
Herrn Professor Thomas Hirth zum 60. Geburtstag gewidmet

Schwerpunkte:
Kraftstoffe, Partikel, Rheologie

Herausgeber:
DECHEMA
GDCh
VDI·GVC

WILEY-VCH

Nanomaterialidentifikation entsprechend EU-Definition (2011/696/EU)

1 Nanomaterialien – Chancen und Schwierigkeiten

Nanomaterialien unterscheiden sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften häufig von den makroskopischen Eigenschaften größerer Teilchen desselben Stoffes. Deshalb ist die Nanotechnologie die Basis für die Entwicklung zahlreicher neuer und innovativer Produkte in unterschiedlichen Branchen (z. B. Medizin/Pharma, Kosmetik, Lebensmittel, Farbstoffe, Elektronik etc.) und erfährt in jüngster Zeit ein rasches Wachstum [1]. Allerdings stellt sich schon länger die Frage, ob Nanomaterialien negative Effekte auf die Umwelt haben und somit möglicherweise eine Gefahr für die Gesundheit von Mensch und Tier darstellen. Hersteller aus verschiedenen Branchen sind sich der Gefahr bewusst. Die Identifikation, Charakterisierung und Risikoabschätzung von Nanomaterialien ist in zahlreichen Verordnungen geregelt und stellt die Produzenten solcher Systeme vor große Herausforderungen.

Die Grundlage dafür, ob ein Material tatsächlich als ein Nanomaterial anzusehen ist, liefert die von der EU-Kommission 2011/696/EU am 18.10.2011 publizierte Empfehlung [2] (EU NM Definition):

„Nanomaterial ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben."

Bislang existiert kein allgemein gültiges Messverfahren zur Einteilung eines Materials als Nanomaterial oder Nicht-Nanomaterial. Häufig ist die Kombination unterschiedlicher Messmethoden erforderlich [3]. Die Schwierigkeit dieser Definition liegt in folgenden Anforderungen:

1.1 Anforderung Dispergierung

Viele analytische Messverfahren, darunter die Partikelgrößenmessung aus statischer oder dynamischer Lichtstreuung, erfordern die Überführung trockener Pulver in stabilisierte Dispersionen, ohne die Grundstruktur des Materials (Einzelpartikel, Aggregat oder Agglomerat) zu verändern. Dies benötigt eine Etablierung materialspezifischer Dispergiervorschriften.

1.2 Anforderung Anzahlverteilung

Es gibt kein Messverfahren, welches die Anzahlverteilung von Partikelkollektiven über einen breiten Messbereich mit notwendiger Statistik in angemessenen Zeiten für die Klassifizierung des Stoffes nach dieser Definition ausreichend genau messen könnte.

Makroskopische Fitverfahren, d. h. Methoden wie statische Lichtstreuung, dynamische Lichtstreuung, akustische Spektrometrie etc., die eine bestimmte physikalische Größe einer Dispersion messen und dieses Ergebnis zum Zweck der Bestimmung einer Größenverteilung anfitten, liefern in erster Linie Volumenverteilungen. Die Umrechnung in eine Anzahlverteilung gestaltet sich aufgrund mangelnder Genauigkeit für Einzelpartikel in den Randbereichen der Größenverteilung schwierig.

Zählverfahren wie die Bildanalyse bieten entweder nicht den erforderlichen Messbereich bei kleinen Partikelgrößen oder sind statistisch nicht sehr aussagekräftig.

1.3 Anforderung Statistik

Pulver mit einer breiten Größenverteilung stellen verschiedene Methoden vor das Problem einer guten, statistischen Erfassung. Die meisten Messverfahren sind optimiert für idealisierte Proben oder sind begrenzt auf einen definierten Größenbereich. So lassen sich z. B. durch dynamische Lichtstreuung kleine Partikel (< 100 nm) kaum neben großen (> 500 nm) darstellen, da deren Signal von jenem der großen Partikel überlagert wird. Der Nachweis polydisperser Proben gestaltet sich somit schwierig.

1.4 Anforderung Dimension:

Plättchen oder Stäbchen/Fasern mit einem Außenmaß bzw. zwei Außenmaßen im Bereich 1 nm bis 100 nm werden durch gängige Analysemethoden nicht korrekt erfasst. Viele Messmethoden liefern als Ergebnis Äquivalentdurchmesser. Dies führt bei Plättchen und Stäbchen/Fasern zu Überkalkulation des minimalen externen Durchmessers und somit zu Fehlinterpretationen.

2 LabSPA – Identifikation von Nanomaterialien

In Abhängigkeit von der zu analysierenden Probe (Pulver oder Dispersion) bietet das Labor von 3P Instruments „LabSPA" (Laboratory for Scientific Particle Analysis) zwei unterschiedliche Methoden zur Einteilung eines Materials als Nanomaterial oder Nicht-Nanomaterial an:

- LabSPA-Nanotest: speziell von 3P Instruments entwickeltes Verfahren für Partikel in Dispersion, auch für breit verteilte Proben
- VSSA-Nano-Screening für Pulverproben

Eine Übersicht zeigt Abb. 1. Beide Methoden sind im Folgenden näher beschrieben.

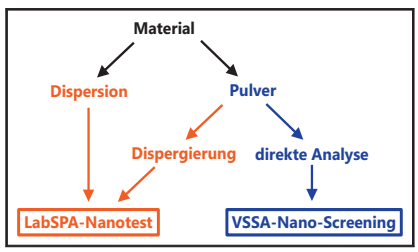


Abbildung 1. LabSPA-Nanomaterialidentifikation.

3 Der LabSPA-Nanotest

Der LabSPA-Nanotest dient der Bestimmung der Anzahlverteilung und folgt der Anforderung der EU NM Definition. Eine Zusammenfassung zeigt Abb. 2.

3.1 Voraussetzung: Partikel in Dispersion

Der LabSPA-Nanotest ist beschränkt auf Partikel in flüssiger Dispersion. Für Pulverproben sind deshalb optimale, materialspezifische Dispergierbedingungen erforderlich. Auch hierfür ist das LabSPA der ideale Ansprechpartner. Bei der Erstellung einer Dispergiervorschrift stehen folgende Parameter im Fokus:

© 2022 Wiley-VCH GmbH

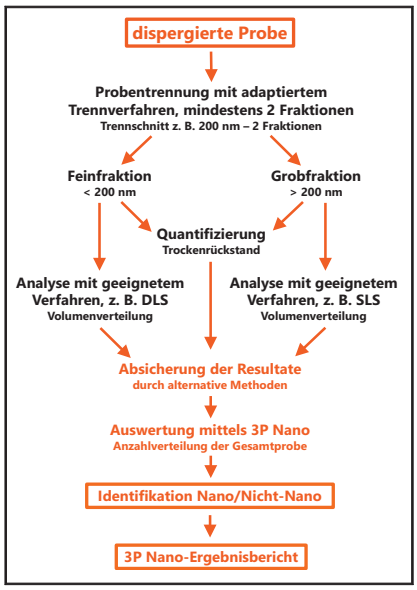


Abbildung 2. Der LabSPA-Nanotest.

- Wahl eines geeigneten Dispergiermediums (+ eventuell stabilisierendes Additiv)
- optimaler Feststoffgehalt
- Deagglomeration durch Energieeintrag (z. B. durch Ultraschall und/oder high speed Dissolver)
- Stabilität der Dispersion

Die Dispergierung sollte möglichst ohne die Verwendung längerkettiger Additive erfolgen, da diese den Partikeldurchmesser unter Umständen ändern können. Eine elektrostatische Stabilisierung ist deshalb zu bevorzugen.

3.2 Probentrennung in verschiedene Größenfraktionen

Partikel im Submikronbereich, insbesondere im Bereich < 200 nm werden durch gängige Analysemethoden häufig nicht korrekt neben großen Partikeln erfasst. Im LabSPA-Nanotest erfolgt deshalb eine quantitative Trennung der dispergierten Probe in mindestens zwei Größenfraktionen (z. B. Grob- und Feinanteil) durch ein geeignetes Trennverfahren (z. B. Zentrifugation). Die Fraktionen werden dann separat bzgl. ihrer Partikelgrößenverteilung analysiert (s. u.). So kann jeweils eine Signalüberlagerung durch große Partikel (insbesondere bei breit verteilten Proben) und damit das Problem der statistischen Erfassung kleiner Teilchen vermieden werden. Ein Trennschnitt wird dabei nahe, aber oberhalb 100 nm (z. B. 200 nm) gesetzt. Bei Verwendung einer Zentrifuge als Trennverfahren erfolgt deren Einstellung (Drehgeschwindigkeit, Drehdauer) auf Basis einer modifizierten Stokes'schen Gleichung. Die Separation des Feinanteils (z. B. < 200 nm) vom Grobanteil (z. B. > 200 nm) erfolgt durch Abtrennung des Überstandes vom Sediment.

3.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen (Volumenverteilungen) der Einzelfraktionen

Die durch Probentrennung erhaltenen Fraktionen werden im LabSPA-Nanotest getrennt voneinander bzgl. ihrer Partikelgrößenverteilung analysiert: Dabei werden jeweils für den vorliegenden Probentyp passende Messverfahren verwendet. Hierzu zählen vorzugsweise dynamische Lichtstreuung (DLS) und akustische Dämpfungsspektroskopie für submikrone und nanoskaline Partikel sowie die statische Lichtstreuung (SLS) für mikroskaline Teilchen.

3.4 Quantitative Bestimmung der Einzelfraktionen (Trockenrückstand)

Für die Auswertung der erhaltenen Partikelgrößenverteilungen im LabSPA-Nanotest ist die Bestimmung der quantitativen Anteile der verschiedenen Fraktionen zwingend notwendig. Dies erfolgt durch Eindampfen und anschließender Massebestimmung.

3.5 Teilchenzahlbestimmung mittels Spezialsoftware „3P Nano" und Bericht

Nach EU NM Definition ist ein Material im LabSPA-Nanotest dann ein Nanomaterial, wenn die Teilchenzahl $d_{<100\,\mathrm{nm}}$ > Teilchenzahl $d_{>100\,\mathrm{nm}}$ ist, entsprechend folgendem Verhältnis:

$$d_{<100\,\mathrm{nm}} > d_{>100\,\mathrm{nm}}(\text{Überstand}) + d_{>100\,\mathrm{nm}}(\text{Sediment}) \quad (1)$$

Um dieser anzahlbasierten Anforderung zur Identifikation von Nanomaterial gerecht zu werden, wurde von 3P Instruments eine Spezialsoftware (3P Nano) entwickelt, die eine Umrechnung volumenbasierter Verteilungen in Anzahlverteilungen, auch aus unterschiedlichen Analyseverfahren, ermöglicht. Unter Einbeziehung der ermittelten Gewichtsanteile der verschiedenen Fraktionen liefert 3P Nano durch Kombination der Verteilungskurven als Ergebnis die Anzahlverteilung der Gesamtprobe und infolge dessen eine eindeutige Identifikation, ob es sich bei dem im LabSPA-Nanotest untersuchten Material um ein Nanomaterial entsprechend EU NM Definition handelt oder nicht. Im 3P Nano-Ergebnisbericht werden die Ergebnisse des LabSPA-Nanotests zusammengefasst.

3.6 LabSPA-Nanotest am Beispiel einer breit verteilten Pulverprobe

Eine breit verteilte Pulverprobe wurde nach Etablierung einer geeigneten Dispergiervorschrift in Dispergiermedium dispergiert und im LabSPA-Nanotest analysiert. Die Probentrennung in Fein- und Grobanteil erfolgte bei einem Trennschnitt von 200 nm durch Zentrifugation. Beide Fraktionen wurden bzgl. Partikelgrößenverteilung getrennt voneinander analysiert (Abbn. 3 und 4) und quantifiziert. Die Ergebnisse wurden mittels der 3P Nano-Software ausgewertet. Damit werden unter Einbeziehung der entsprechenden Massenanteile beide Volumenverteilungen kombiniert und in eine Anzahlverteilung transferiert.

4 VSSA-Nano-Screening

Der LabSPA-Nanotest ist beschränkt auf Dispersionen. Häufig existiert jedoch kein geeignetes Dispersionsverfahren für ein Pulver oder die direkte Analyse eines Pulvers ist zwingend erforderlich. Hier bietet das VSSA (Volume Specific Surface Area)-Nano-Screening durch Bestimmung der BET-Oberfläche und der Dichte einen Lösungsansatz. Eine Übersicht zum VSSA-Nano-Screening zeigt Abb. 5.

5 Alternative EU NM-Identifikation für Pulverproben

Das VSSA Nano-Screening ist beschränkt auf trockene Pulver und stellt entsprechend EU NM Definition eine zur Bestimmung der Anzahlverteilung alternative Methode zur Einteilung eines Materials als Nanomaterial dar [2]:

„Sofern technisch machbar und in spezifischen Rechtsvorschriften vorgeschrieben, kann die Übereinstimmung mit der Definition ... anhand der spezifischen Oberfläche/Volumen bestimmt werden. Ein Material mit einer spezifischen Oberfläche/Volumen von über 60 m^2cm^{-3}

© 2022 Wiley-VCH GmbH

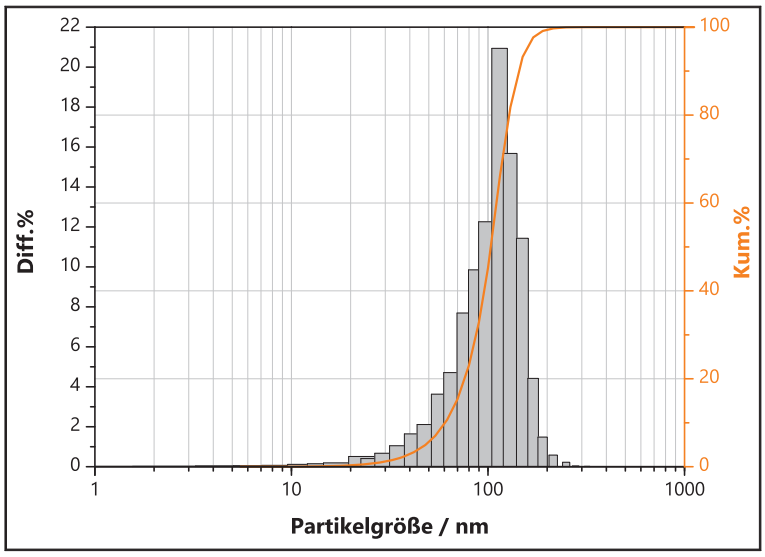


Abbildung 3. LabSPA-Nanotest mit Trennung in zwei Fraktionen – Volumenverteilung der Feinfraktion < 200 nm einer breit verteilten Probe (dynamische Lichtstreuung, Bettersize BeNano 180 Zeta Pro).

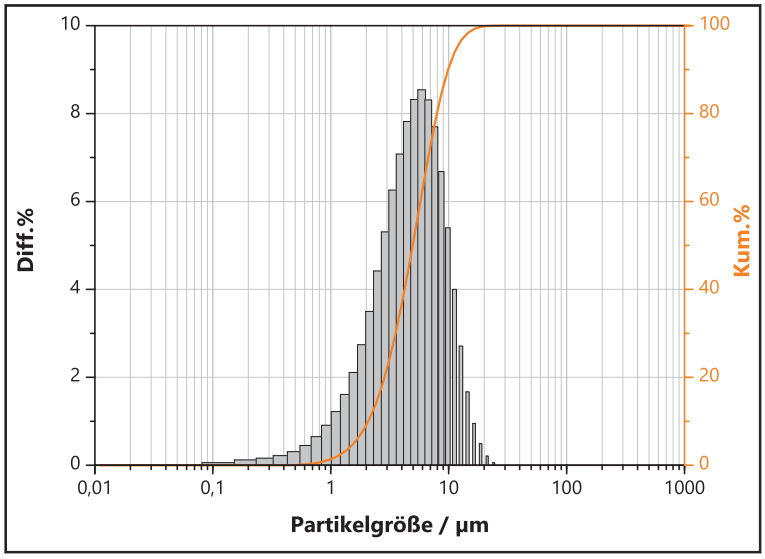


Abbildung 4. LabSPA-Nanotest mit Trennung in zwei Fraktionen – Volumenverteilung der Grobfraktion > 200 nm einer breit verteilten Probe (statische Lichtstreuung, Bettersizer S3 Plus).

ist als der Definition … entsprechend anzusehen. Allerdings ist ein Material, das aufgrund seiner Anzahlgrößenverteilung ein Nanomaterial ist, auch dann als der Definition … entsprechend anzusehen, wenn seine spezifische Oberfläche kleiner als 60 m^2cm^{-3} ist."

Entsprechend dieser Definition ist unter Berücksichtigung von Gleichung 2 ein Material dann ein Nanomaterial, wenn gilt: spezifische Oberfläche/Volumen (= VSSA) > 60 m^2cm^{-3}

$$VSSA = SSA \cdot \rho \qquad (2)$$

mit VSSA (Volume Specific Surface Area), dem Oberfläche/Volumen-Verhältnis [m^2cm^{-3}], SSA (Surface Specific Area), der BET-Oberfläche [m^2g^{-1}] und ρ, der Dichte [$g\,cm^{-3}$].

Die spezifische Oberfläche darf jedoch nicht zum Nachweis dafür verwendet werden, dass ein Material kein Nanomaterial ist. Insbesondere Fasern oder Plättchen, die nur zwei bzw. eine

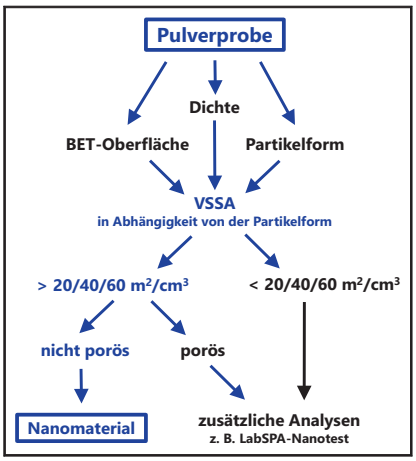


Abbildung 5. VSSA-Nano-Screening.

Dimension zwischen 1 und 100 nm aufweisen, liefern hierbei falsch negative Ergebnisse. Für VSSA < 60 m^2cm^{-3} sind zusätzliche Untersuchungen, z. B. Bildanalyse mittels Elektronenmikroskopie, notwendig [3].

6 VSSA in Abhängigkeit von der Partikelform

Bildanalyseverfahren liefern wichtige Informationen zur Partikelform. Eine Anpassung der VSSA-Methode an nichtsphärische Partikel ist zwingend erforderlich [4]. Dies wird auch von der EU-Kommission empfohlen [3]. Zur Einteilung eines Materials als Nano oder Nicht-Nano wird die Partikelform in Gl. 3 bei der Bestimmung des VSSA-Grenzwertes berücksichtigt:

$$VSSA_{cutoff} = 60 m^2cm^{-3} \frac{D}{3} \qquad (3)$$

mit: $VSSA_{cutoff}$, der Untergrenze für die Einteilung eines Materials als Nanomaterial, D, der Anzahl der Dimensionen 1–100 nm ($D = 3$ für sphärische Partikel, $D = 2$ für Fasern/Stäbchen, $D = 1$ für Plättchen).

Somit ist ein Material unter Einbeziehung der Partikelform dann ein Nanomaterial, wenn gilt:

– sphärische Partikel: VSSA > 60 m^2cm^{-3}
– Fasern/Stäbchen: VSSA > 40 m^2cm^{-3}
– Plättchen: VSSA > m^2cm^{-3}

Die oben genannten Grenzwerte sind nur für unporöse Materialien gültig. Für poröse Materialien ist die VSSA-Methode ungeeignet. Aufgrund der in porösen Materialien zusätzlichen Oberfläche der Poren liefert die VSSA-Methode falsche

 © 2022 Wiley-VCH GmbH

positive Ergebnisse. Die BET-Messmethode, die Grundlage zur Bestimmung der SSA ist, kann nicht zwischen Porenoberfläche und äußerer Oberfläche unterscheiden. Bei Überschreiten der Grenzwerte muss entweder die Porosität des untersuchten Materials ausgeschlossen oder durch geeignete Messverfahren die interne Oberfläche der Poren von der BET-Oberfläche abgezogen werden, um die VSSA-Methode zur Nanomaterialidentifikation anwenden zu können. Bei Unterschreiten der oben genannten Grenzwerte ist die Schlussfolgerung unzulässig, dass es sich bei dem untersuchten Material um kein Nanomaterial handelt [3].

Das VSSA-Screening wird zur Nanomaterialidentifikation kritisch bewertet [3]. Im Zweifelsfall ist der LabSPA-Nanotest zur anzahlbasierten NM-Identifikation zu bevorzugen.

Literatur

[1] https://nanodata.echa.europa.eu/index.php?r=product%2Foverview (Zugriff am 07. Februar 2022)

[2] The European Commission, Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Off. J. Eur. Union L* **2011**, *275*, 38–40.

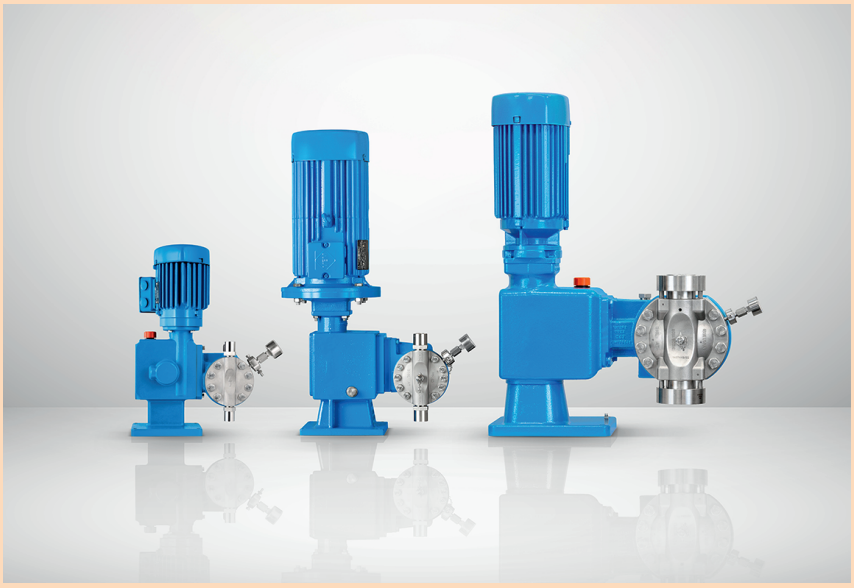
[3] H. Rauscher, A. Mech, N. Gibson, D. Gilliland, A. Held, V. Kestens, R. Koeber, T. P. J. Linsinger, E. A. Stefaniak, *Identification of nanomaterials through measurements*, JRC Science for Policy Report, EUR 29942 EN, Publications Office of the European Union, Luxemburg **2019**.

[4] W. Wohlleben, J. Mielke, A. Bianchin, A. Ghanem, H. Freiberger, H. Rauscher, M. Gemeinert, V. Hodoroaba, *J. Nanopart. Res.* **2017**, *19*, 61.

3P Instruments GmbH & Co KG
Dr. Marion Ferner
Rudolf-Diesel-Straße 12
85235 Odelzhausen
marion.ferner@3P-instruments.com
www.3P-instruments.com

Ecosmart mit neuer Pumpengröße

In vielen Einsatzbereichen der Öl- und Gas-Industrie, der chemischen Industrie oder auch der Lebensmittelindustrie werden Pumpen benötigt, die zuverlässig arbeiten, eine hohe Leistung erbringen, aber auch gleichzeitig durch niedrige Anschaffungskosten überzeugen. Mit der Ecosmart-Membrandosierpumpe bietet die deutsche LEWA GmbH seit vielen Jahren ein preiswertes und zudem sicheres Modell an, mit dem Förderströme bis 300 L h^{-1} bewältigt werden können. Für den Einsatz in Anwendungen mit höheren Fördermengen erweitert der Pumpenexperte aus Leonberg nun seine Produktpalette um zwei neue Größen: Die Ecosmart wird zukünftig neben der Ausführung LCA auch in den leistungsstärkeren Varianten LCC und LCD verfügbar sein. Während das Modell LCC bis 1000 L h^{-1} fördern kann, konzipierte LEWA die LCD für einen Förderstrom von bis zu 2000 L h^{-1}. Der maximal zulässige Betriebsdruck beträgt für beide Modelle



50 bar. Durch einen stringenten Einsatz ähnlicher Bauteile innerhalb der Ecosmart-Reihe werden dabei die Produktionskosten und damit auch der Endpreis niedrig gehalten. Gleichzeitig kann durch die Fokussierung auf alle wesentlichen Konstruktionsmerkmale wie das Druckbegrenzungsventil oder die bewährte Sandwichmembran mit Membranüberwachung ein hohes Sicherheitsniveau garantiert werden.

LEWA GmbH
Leonberg
lewa@lewa.de
www.lewa.de

 © 2022 Wiley-VCH GmbH