

# Nanomaterialien: Charakterisierung und Messung





# Nanomaterialien: Charakterisierung und Messung



<b>HERAUSGEBER</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg 76231 Karlsruhe, Postfach 100163 <a href="http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de">www.lubw.baden-wuerttemberg.de</a>
<b>BEARBEITUNG</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Ulrich Wurster Gerhard Ott
<b>REDAKTION</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Arbeitsgemeinschaft Nanomaterialien (ARGE Nano), Leitung Ulrich Wurster
<b>BEZUG</b>	Download unter <a href="http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de">www.lubw.baden-wuerttemberg.de</a>
<b>STAND</b>	Februar 2014
<b>BILDNACHWEIS TITELBILD</b>	Nano-Zinkoxid (Quelle: BASF)

<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>		<b>7</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>DIE DEFINITION VON NANOMATERIALIEN</b>	<b>11</b>
2.1	Nano-Definition der Europäischen Union (EU)	12
2.2	Weitere Nano-Definitionen	13
<b>3</b>	<b>VORKOMMEN VON NANOMATERIALIEN IN UNTERSCHIEDLICHEN MATRICES</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>GRUNDLEGENDE ANFORDERUNGEN AN DIE CHARAKTERISIERUNG UND MESSUNG</b>	<b>17</b>
<b>5</b>	<b>VERFAHREN ZUR CHARAKTERISIERUNG UND MESSUNG</b>	<b>19</b>
5.1	Zählende Verfahren (Aerosole)	20
5.2	Bildgebende Verfahren	23
5.3	Analytische Verfahren	24
<b>6</b>	<b>FAZIT UND AUSBLICK</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR UND QUELLEN</b>	<b>30</b>
<b>BILDNACHWEIS</b>		<b>32</b>

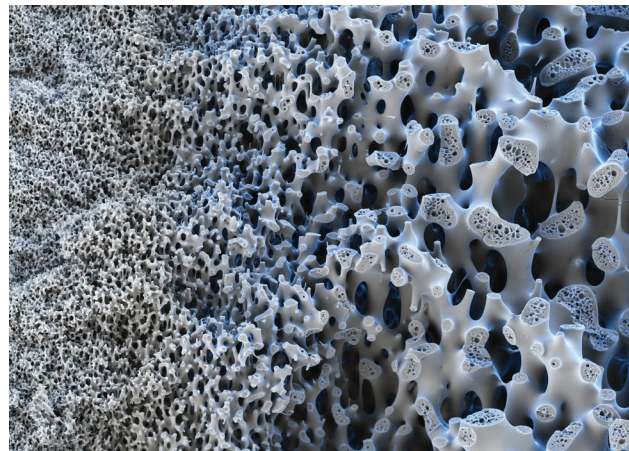


# Zusammenfassung

Obwohl die Entwicklung von nanotechnologischen Anwendungen und der Einsatz von Nanomaterialien rasant zunehmen, ist weiterhin recht wenig über die Belastung des Menschen und der Umwelt durch Nanomaterialien bekannt. Bisher sind Messtechniken in der „Nanodimension“ sehr aufwändig und für Messungen in Innenräumen, Außenbereichen sowie in Produkten bzw. Umweltmedien nur unzureichend entwickelt.

Die Definition von Nanomaterialien und die ordnungsgemäße Umsetzung in Rechtsvorschriften machen die Etablierung von praktikablen Methoden für den Nachweis, die Messung und die Überwachung von Nanomaterialien in unterschiedlichen Medien erforderlich. Hierbei stellt die Entwicklung validierter und reproduzierbarer Untersuchungsverfahren eine große Herausforderung dar. Wissenschaftliche Methoden und Instrumente für den Nachweis, die Beschreibung und die Analyse von Nanomaterialien stehen zwar teilweise zur Verfügung, sind jedoch für den praktischen Routineeinsatz zu aufwändig bzw. nicht anwendbar. Der Einfluss von Matrixeffekten auf Aggregation bzw. Agglomeration von Nanopartikeln bei Isolierung und Charakterisierung in unterschiedlichen Medien ist weitgehend unklar. Eine verlässliche Bewertung der Exposition unserer belebten und unbelebten Umwelt durch absichtlich hergestellte Nanomaterialien wird dadurch schwierig. Da derzeit keine validierten Methoden zur Messung und Charakterisierung von Nanomaterialien (insbesondere in unterschiedlichen Medien/Matrices) verfügbar bzw. allgemein anerkannt sind, kann eine seriöse Überwachung bzw. Risikoabschätzung von nanomaterialhaltigen Produkten (z. B. Kosmetika) und Umweltmedien nur unzureichend erfolgen.

Messverfahren und Messstrategien zur Charakterisierung und quantitativen Messung von Nanomaterialien bedürfen noch dringend einer Weiterentwicklung. Deshalb sollte bis auf weiteres verstärkt auf präventive Maßnahmen der Expositionsvermeidung gesetzt werden. Erst wenn standardi-



sierte und reproduzierbare Messverfahren und Konventionen für nanospezifische Effekte festgelegt sind, können verbindliche Vorgaben für ihre Messung und Bewertung sinnvoll angestrebt werden. Bis dahin ist noch ein weiter Weg zurückzulegen. Dies gilt ganz besonders für Nanomaterialien in unterschiedlichen Matrices. Es besteht die Hoffnung und Erwartung, dass durch gezielte Forschung und fachübergreifende Kommunikation in absehbarer Zukunft auch praktische Routineuntersuchungen für Nanomaterialien etabliert werden können.

Die Anwendungsmöglichkeit sowie das jeweils zugrundeliegende Messprinzip der in diesem Bericht genannten Charakterisierungs- bzw. Messverfahren für Nanomaterialien sollen in kurzer und übersichtlicher Form dargestellt werden. Diese Verfahren reichen von zählenden über bildgebende (optisch oder elektronenmikroskopisch) bis hin zu analytischen Untersuchungsverfahren. Sie sind in der Regel sehr aufwändig und deshalb für Routineuntersuchungen nur bedingt geeignet. Die Zusammenstellung soll dazu beitragen, die messtechnischen Möglichkeiten und Grenzen zur Charakterisierung und Messung von kleinsten Materialien darzustellen. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und strebt keine Priorisierung der dargestellten Untersuchungsverfahren an.

# 1 Einleitung

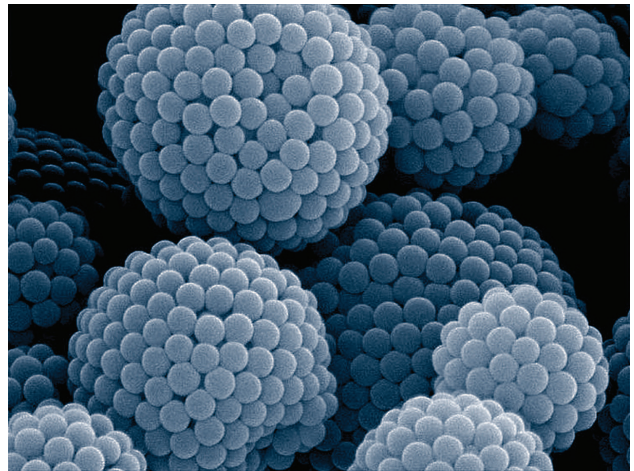
Die Nanotechnologie entwickelt sich rasch und wird in vielen Bereichen eingesetzt, wie z. B. im Gesundheitswesen und in Kosmetika, in der Elektronik und Energietechnologie, in Lebensmitteln, in der Landwirtschaft und im Umweltschutz. Die Nanotechnologie befasst sich mit Strukturen, die sich in mindestens einer Dimension von ca. 1 bis 100 nm erstrecken. In diesem Bereich kommen spezielle physikalisch-chemische Eigenschaften zum Tragen, die sich vom makroskopischen Verhalten des entsprechenden Stoffes unterscheiden.

Nanomaterialien bieten zweifellos einzigartige technische und somit auch wirtschaftliche Chancen. Das schnelle Wachstum dieser technologischen Anwendungen wirft jedoch Fragen im Hinblick auf ihre Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt auf. Es ist notwendig, die potenziellen Risiken dieser neuen Art von Materialien angemessen zu bewerten und zu beherrschen. Selbst wenn Hersteller, Importeure und nachgeschaltete Anwender im Rahmen ihrer Produktverantwortung sowie der Registrierung bzw. Zulassung von Chemikalien – unabhängig von ihrer Form – für den sicheren Einsatz eines jeden Stoffes sorgen müssen, ergeben sich neue Herausforderungen für die Regulierungsbehörden sowie für alle anderen Beteiligten.

Nachdem die LUBW bisher folgende Broschüren herausgegeben hat:

- Nanomaterialien: Arbeitsschutzaspekte (2009) [1]
- Nanomaterialien: Toxikologie/Ökotoxikologie (2010) [2]
- Nanomaterialien: Anwendungen im Umweltbereich (2011) [3]
- Nanomaterialien: Regulierungen (2012) [4]

wird mit der vorliegenden Broschüre „Nanomaterialien: Charakterisierung und Messung“ ein Überblick über die Vielzahl an komplexen Charakterisierungs- bzw. Messmethoden für kleinste Teilchen gegeben. Dieser Bericht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und gibt keine abschließende Bewertung im Hinblick auf praxistaugliche und reproduzierbare Charakterisierungs- bzw. Messmethoden.



Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ähneln Nanomaterialien „gewöhnlichen“ Chemikalien bzw. Stoffen insofern, als sich unter ihnen mehr oder weniger toxische als auch unbedenkliche Stoffe befinden. Mögliche Gefahren sind auf spezifische Materialien und Verwendungsarten zurückzuführen. Daher erfordern Nanomaterialien eine Risikobewertung auf der Grundlage belastbarer Informationen. Diese müssen durch angepasste Charakterisierungsverfahren gewonnen werden. Bereits vorhandene Untersuchungsmethoden können angewandt werden, auch wenn bestimmte Aspekte noch einer Weiterentwicklung bedürfen. Hierzu zählt vor allem die Festlegung von Methoden zur Charakterisierung und Messung von Nanomaterialien.

Um das Risikopotenzial beim Umgang mit Nanopartikeln zu charakterisieren, muss neben der möglichen Toxizität dieser Materialien auch die Wahrscheinlichkeit ihrer Freisetzung geprüft werden. Freigesetzte Nanopartikel müssen gemessen bzw. charakterisiert werden können. Da hierzu derzeit keine standardisierten Messverfahren festgelegt sind, arbeiten verschiedene Forschungsprojekte an der Weiterentwicklung geeigneter Messverfahren und Messstrategien. Daneben sind auch die Erforschung von Sicherheitsparametern (Brennbarkeit, Explosionsfähigkeit), die Emission in die Umgebung, Toxizitätsuntersuchungen sowie Lebenszyklus-Betrachtungen erforderlich.



Problematisch bleibt darüber hinaus die Bewertung von Messergebnissen sowie deren Interpretation im Hinblick auf die Höhe der stark von den lokalen Umweltbedingungen abhängigen Hintergrundbelastung durch ultrafeine Partikel (UFP). Die Bedeutung von Oberfläche, Anzahl, Volumen, Struktur und Zusammensetzung der Nanopartikel ist bei einer Bewertung ebenfalls zu berücksichtigen bzw. zu standardisieren. Die alleinige Bestimmung von Gesamtstaub (einateembare Staubfraktion) bzw. Feinstaub (alveolare Staubfraktion) mit derzeit standardisierten Verfahren ist für eine Bewertung von UFP nicht ausreichend – es fehlt eine adäquate Messmethodik für nanospezifische Eigenschaften.

Ob und wie Nanomaterialien die Gesundheit beeinträchtigen, hängt nicht nur von deren Größe, sondern auch von der Gestaltung ihrer Oberfläche ab. Dies ist eine wichtige Erkenntnis des Verbundprojektes „nanoGEM“ (Nanostrukturierte Materialien – Gesundheit, Exposition und Materialeigenschaften). Ein weiterer zentraler Punkt der Forschungen zur Sicherheit von Nanomaterialien ist, ob die in Nanokomposit-Materialien enthaltenden Nanopartikel überhaupt freigesetzt werden – denn nur freigesetzte Partikel können vom Menschen aufgenommen werden.

Beispielsweise konnte nachgewiesen werden, dass die in Komposit-Materialien eingebrachten Nanopartikel fast ausschließlich in Kunststoff eingebunden freigesetzt werden, so dass sich bei toxikologischen Untersuchungen keine spezifische Toxizität nachweisen ließ [5].

Außerdem wurden Messstrategien entwickelt, um Nanopartikel in der Atemluft bestimmen zu können. Sie sollen vor allem bei der Überwachung an Arbeitsplätzen helfen, den Umgang mit Nanomaterialien sicher zu gestalten. Der entwickelte Ansatz basiert auf folgenden drei Stufen:

- Informationserhebung
- Orientierende Messungen (Screening)
- Erweiterter Schritt zur genauen Expositionsbeurteilung (Detail-Messung)

Durch dieses dreistufige Verfahren entstehen in den ersten beiden Stufen zunächst vergleichsweise niedrige Kosten, so dass derartige Nano-Sicherheitsuntersuchungen zukünftig auch in praktikabler Weise durchführbar wären [5].

Auf europäischer Ebene wird derzeit diskutiert, wie die Chemikalienverordnung REACH [6] die geeigneten rechtlichen Rahmenbedingungen für den sicheren Umgang mit

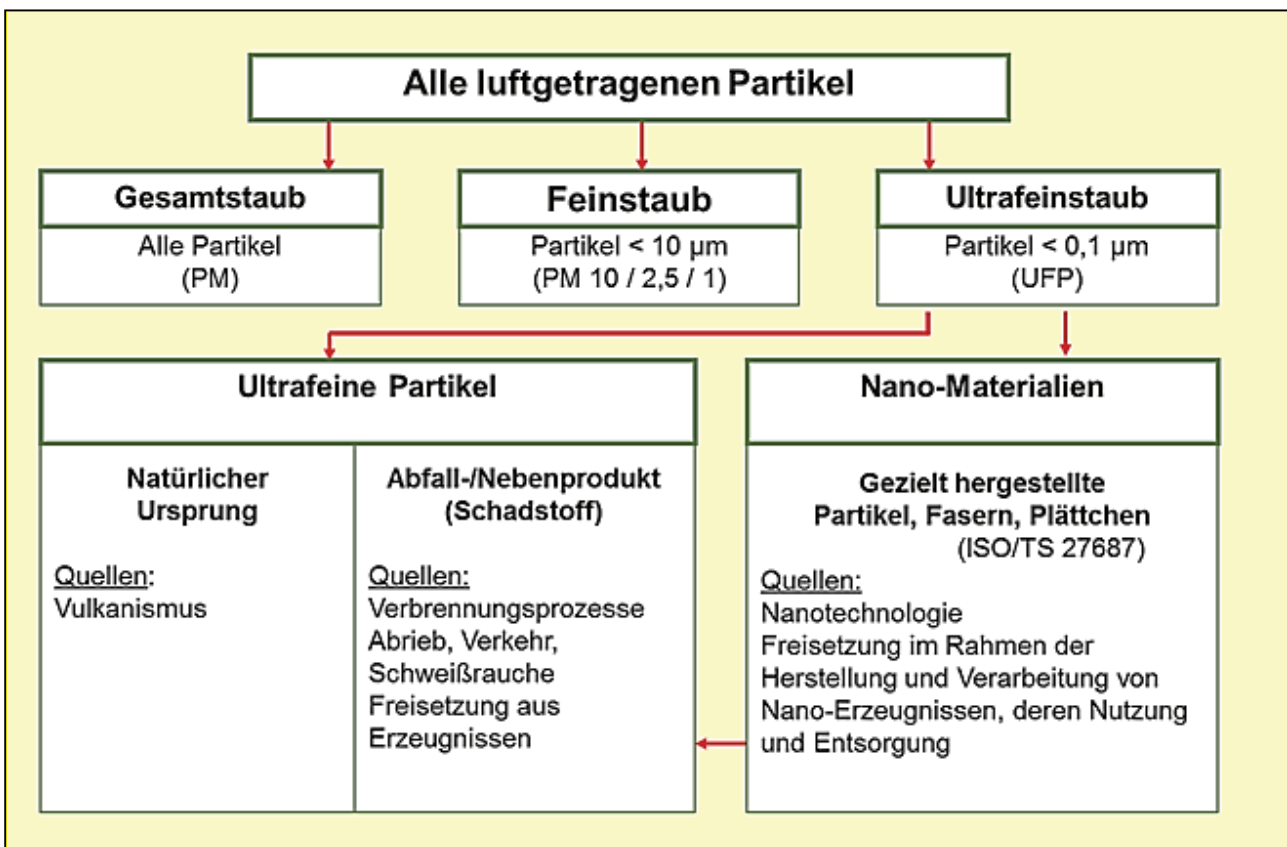


Abb. 1: Übersicht zur Einteilung von Staubpartikeln [1]

Nanomaterialien schaffen kann. Der Europäischen Kommission wird aktuell zur Regulierung von nanoskaligen Stoffen im Rahmen von REACH durch das selbst initiierte „Nanoforce-Projekt“ folgendes aufeinander abgestimmte Vorgehen vorgeschlagen [7]:

- a) Einheitliche Definition
- b) Einzelfallbetrachtung („case by case“) für Nanomaterialien
- c) Standardisierung von Methoden und Referenzmaterial (in relevanten Untersuchungsmedien)

d) Lebenszyklus-Betrachtung unter Berücksichtigung des Vorsorgeprinzips

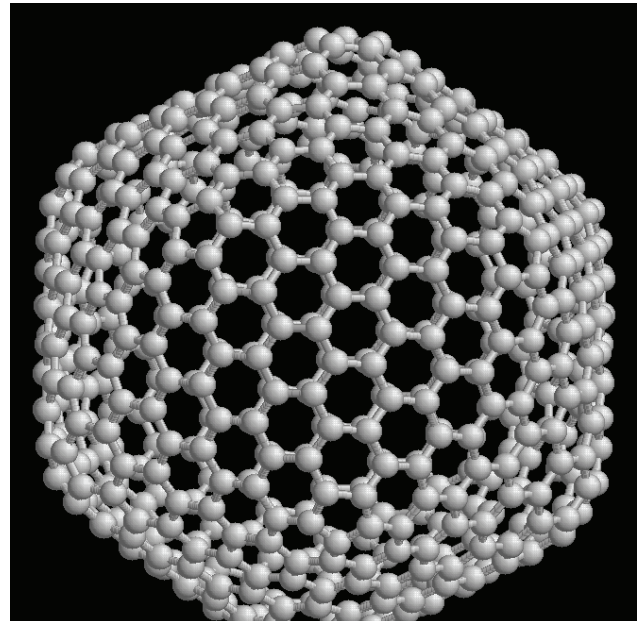
Da REACH die Regulierung chemischer Stoffe zum Gegenstand hat, wird eine Erweiterung von REACH auf „nanoskalige Stoffe“ (nicht von Nanomaterialien!) diskutiert. Im Fall einer solchen Erweiterung wäre insbesondere eine exakte Definition dieses Begriffs ebenso unabdingbar wie die standardisierte messtechnische Bestimmung von Nanomaterialien.

## 2 Die Definition von Nanomaterialien

Da der Begriff „Nanomaterial“ zunächst lediglich einen Größenbegriff darstellt, sind zusätzliche Merkmale anzugeben, um diese Materialklasse in ihrer Vielfalt darzustellen. Nanomaterialien können von ganz unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung sein. Sie umfassen im Prinzip nicht allein partikuläre Materialien, sondern auch nanostrukturierte Volumina oder Oberflächen. Bei Nanomaterialien handelt es sich in der Regel um unlösliches bzw. biologisch beständiges Material. Die nachfolgend genannte Darstellung „Nano - Keine Erfindung der Neuzeit“ bezieht sich lediglich auf den Begriff „Nano“ (winzig) und kann eine Definition für Nanomaterialien nicht ersetzen.

Verlässliche Begriffsdefinitionen und Klassifizierungen von Nanomaterialien sind besonders für die Gesetzgebung, beispielsweise im Haftungs- und Chemikalienrecht, von großer Bedeutung. Bei zwei Merkmalen, mit denen sich Nanomaterialien von herkömmlichen Materialien unterscheiden lassen, herrscht bereits ein hohes Maß an Konsens:

- Nanomaterialien sind demnach in mindestens einer der drei Raumdimensionen „nanoskalig“, d. h. sie haben Abmessungen zwischen 1 und 100 nm



- Nanomaterialien weisen aufgrund ihrer geringen Größe neue Eigenschaften auf

Unter Nanomaterialien werden „Nanoobjekte“ und „nanostrukturierte Materialien“ verstanden. Nanoobjekte sind Materialien, die in einer, zwei oder drei äußeren Dimensi-

### Nano – Keine Erfindung der Neuzeit (Originalzitat Deutsche Lebensmittelrundschau 2010 [8])

Die Nanotechnologie ist alles andere als neu. Viele biologische Prozesse, z. B. das Atmen, basieren auf Vorgängen, bei denen Moleküle aufgenommen werden, die naturgegeben weniger als 1 nm messen. In dieser Form werden auch Substanzen zellulär aufgenommen: Was im Dünndarm nicht molekular, also nicht nanoskalig, vorliegt, kann die Dünndarm-Blutsschranke nicht passieren und wird daher auch nicht aufgenommen und somit unverdaut ausgeschieden.

Während wasserlösliche Nährstoffe wie Zucker, Salz und Ascorbinsäure molekular, bzw. nanoskalig, die Dünndarm-Blutsschranke passieren, liegen die Moleküle fettlöslicher Nährstoffe, wie die Vitamine A, D, E und K – aufgrund ihrer molekularen

Struktur, die das Verklumpen bzw. Ineinanderfließen dieser Substanzen bedingt – im Dünndarm zunächst nicht einzeln bzw. noch nicht absorbierbar, vor. Die Nanoskalierung bzw. die Aufnahmefähigkeit dieser Substanzen wird mithilfe der physiologischen Mizellenbildung mittels Gallensäure, Gallensalzen und Enzymen erreicht.

Die Größe der so gebildeten Mizelle, als unverzichtbare Voraussetzung für die Absorption fettlöslicher Nährstoffe, liegt ebenfalls im nanoskaligen Bereich von unter 100 nm.

Während erwachsene Menschen durch die eigene Mizellenbildung im Dünndarm ihren Bedarf an fettlöslichen Nährstoffen decken, sind Neugeborene, die noch nicht über eine ausgebildete Gallenfunktion verfü-

gen, zur Deckung ihres Bedarfs an fettlöslichen Nährstoffen auf externe Hilfe angewiesen. Auch hier hilft die Natur mit dem in der Muttermilch gebildeten Transport bzw. Trägersystem „Mizelle“, welches die fettlöslichen Nährstoffe vorgefertigt und direkt absorbierbar in sich trägt.

Fazit: Das nanoskalige Nährstoffangebot gilt als Voraussetzung für die Entstehung und Erhaltung jeglicher Organismen.

Ebenso entstehen bei der Zubereitung von Lebensmitteln in Haushalten oder in der Lebensmittelindustrie seit jeher, beispielsweise in emulgierten Soßen, Suppen oder Getränken, technisch gänzlich unausweichlich, teilweise Produkt-Mizellen in der Größe von unter 10 nm.

onen nanoskalig sind und somit stäbchen-, plättchen- oder partikelförmig auftreten können. Sobald diese sich zu Agglomeraten (schwach miteinander verbundene Partikel) bzw. Aggregaten (stark miteinander verbundene Partikel) ansammeln, handelt es sich um "nanostrukturiertes Material". Aufgrund der Wechselwirkungsenergie der Partikel untereinander kann eine eindeutige Unterscheidung in der Praxis schwierig werden. So können Agglomerate (z. B. flexible Carbon-Nanoröhrchen) so hohe Verschlingungsgrade aufweisen, dass sie – obwohl sie nur schwach aneinander verbunden sind – nur mit hohem Energieaufwand separiert werden. In der Literatur werden deshalb beide Begriffe uneinheitlich verwendet.

Im Rahmen des vorliegenden Berichtes werden Verfahren zur Analyse von nanostrukturierten Materialien sowie zur Analyse von Oberflächen und Beschichtungen nicht behandelt.

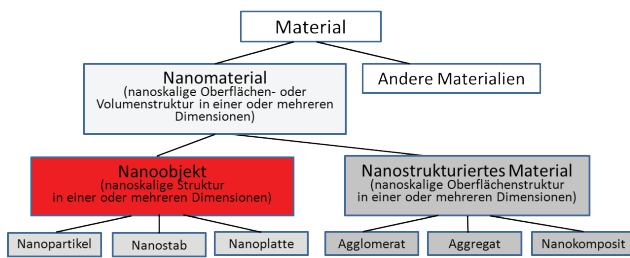


Abb. 2: OECD-Vorschlag zur Klassifizierung von Nanomaterialien [9]

## 2.1 Nano-Definition der Europäischen Union (EU)

Eine einheitliche rechtsverbindliche Definition des Begriffes Nanomaterialien existiert derzeit noch nicht. Die Empfehlung der EU-Kommission vom 18. Oktober 2011 zur **allgemeinen Definition von Nanomaterialien** lautet wie folgt [10]:

- „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.
- In besonderen Fällen kann der Schwellenwert von 50 % für die Anzahlgrößenverteilung durch einen Schwellenwert zwischen 1 % und 50 % ersetzt werden, wenn Umwelt-, Gesundheits-, Sicherheits- oder Wettbewerbsbewertungen dies rechtfertigen.

- Fullerene, Graphenflocken und einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einem oder mehreren Außenmaßen unter 1 nm sind als Nanomaterialien zu betrachten.

Diese Definition soll von den Mitgliedstaaten, Agenturen der Europäischen Union und Unternehmen verwendet werden. Die Kommission wird sie in EU-Rechtsvorschriften und Umsetzungsvorschriften verwenden, wo dies zweckmäßig ist. Werden in den EU-Rechtsvorschriften andere Definitionen angewendet, werden die entsprechenden Vorschriften angepasst, um für einen einheitlichen Ansatz zu sorgen, obgleich möglicherweise auch in Zukunft sektorspezifische Lösungen erforderlich sein könnten. Die Kommission wird diese Definition bis Dezember 2014 im Licht der gewonnenen Erfahrungen überprüfen.

Auch in Richtlinien bzw. Verordnungen der EU finden sich spezielle Nano-Definitionen. So enthält ein Vorschlag zur Änderung der Verordnung Nr. 258/97/EG über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten („Novel Foods Regulation“) [11] eine Definition des Begriffes **„technisch hergestellte Nanomaterialien“** (engineered nanomaterial):

- „Technisch hergestellte Nanomaterialien“ sind alle absichtlich hergestellten Materialien, die in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger aufweisen oder deren innere Struktur oder Oberfläche aus funktionellen Kompartimenten besteht, von denen viele in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger haben, einschließlich Strukturen, Agglomerate und Aggregate, die zwar größer als 100 nm sein können, deren durch die Nanoskaligkeit bedingte Eigenschaften jedoch erhalten bleiben.

Die aktuelle Empfehlung der EU-Kommission vom 12. Dezember 2013 zur Definition von **„technisch hergestelltem Nanomaterial“** (engineered nanomaterial) zur Verbraucherinformation von Lebensmitteln [12] ist wie folgt:

- „Technisch hergestelltes Nanomaterial“ ist ein absichtlich 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.

Die novellierte **EU-Kosmetik-Verordnung** [13] enthält unter den für diese Verordnung geltenden Begriffsbestimmungen folgende Definition:

- „Nanomaterial“ ist ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußeren Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern.

In der **EU-Biozid-Verordnung** [14] findet sich die Definition:

- Für die Zwecke dieser Verordnung bezeichnet der Ausdruck „Nanomaterial“ einen natürlichen oder hergestellten Wirkstoff oder nicht wirksamen Stoff, der 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. Fullerene, Graphenflocken und einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einem oder mehreren Außenmaßen unter 1 nm sind als Nanomaterialien zu betrachten. Diese Definition entspricht somit dem Vorschlag der EU-Kommission zur allgemeinen Definition von Nanomaterialien.

Durch die beschriebenen unterschiedlichen Definitionen wird die Komplexität zur Etablierung eines allgemein anerkannten Mess- oder Nachweisverfahrens für Nanomaterialien deutlich. Ein derartiges Verfahren müsste zugleich auf mehrere Kriterien eingehen und eine Bestimmung der Größe, der Größenverteilung sowie weitere Eigenschaften oder Herstellungsarten berücksichtigen. Es wäre deshalb sehr hilfreich, wenn der Ordnungsgeber zur entsprechenden „Nano-Definition“ gleichzeitig eine praktikable und reproduzierbare Charakterisierungs- bzw. Messmethode festlegen könnte.

## 2.2 Weitere Nano-Definitionen

Der **Verband der Chemischen Industrie** (VCI) bzw. der **Ausschuss für Gefahrstoffe** (AGS) erarbeitete mit Hilfe von Experten und Mitgliedsunternehmen die folgende wissenschaftlich basierte Definition von Nanomaterialien [15, 16]:

- Nanomaterialien sind definiert als absichtlich hergestellte, feste, aus Partikeln bestehende Substanzen, ent-

weder in Pulverform oder als Dispersion oder als Aerosol, die aus Nano-Objekten und deren Aggregaten und Agglomeraten bestehen,

- die, wenn mit standardisierten und anerkannten Methoden gemessen, mindestens 10 Gew. - % an Nano-Objekten enthalten,
- oder, wenn mit geeigneten Methoden gemessen, eine volumenspezifische Oberfläche besitzen, die größer als  $6 \times 1/100$  nm ist.
- Nano-Objekte sind diskrete Partikel mit ein, zwei oder drei äußeren Dimensionen näherungsweise zwischen 1 und 100 nm.

Auch außerhalb der EU wurde an der Festlegung einer gemeinsam getragenen Definition von Nanomaterialien gearbeitet. Nachfolgend sind beispielhaft einige internationale Ansätze aufgelistet.

In einer Stellungnahme des kanadischen Gesundheitsministeriums findet sich nachfolgende Arbeitsdefinition zu Nanomaterialien. **Health Canada** [17] zählt alle künstlich hergestellten Produkte, Materialien, Substanzen, Systeme und auch Strukturen zu den Nanomaterialien, wenn

- diese in mindestens einer räumlichen Dimension innerhalb des nanoskaligen Bereiches liegen oder interne oder Oberflächenstrukturen im nanoskaligen Bereich besitzen
- oder wenn sie außerhalb dieses Größenbereiches liegen, jedoch nanoskalige Eigenschaften und Phänomene aufweisen. Für diese Definition gilt:

- der Begriff „nanoskalig“ umfasst 1 bis 100 nm
- der Begriff „nanoskalige Eigenschaften/Phänomene“ bezieht sich auf Eigenschaften, die auf ihre geringe Größe und daraus resultierende Effekte zurückzuführen sind; in diesen Eigenschaften unterscheiden sich diese Materialien von den chemischen oder physikalischen Eigenschaften einzelner Atome, Moleküle oder Bulk-Materialien (Materialien mit großen Dimensionen)

Von der **Environmental Protection Agency** (EPA) der USA gibt es bisher keine formale Definition. Jedoch hat die Agentur in verschiedenen Dokumenten Schlüsselkriterien festgelegt [17]. Diese beinhalten:

- die Partikelgröße liegt zwischen 1 und 100 nm in mindestens einer Dimension

- das Material zeigt spezifische Eigenschaften im Vergleich zu größeren Partikeln
- das Material wurde gezielt nanoskalig hergestellt, Aggregate und Agglomerate werden miteinbezogen
- ein Anteil von mindestens 10 Gew. - % von Partikeln kleiner 100 nm

Das australische **National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS)** [17] fasst in seiner „Chemical Gazette“ (Februar 2009) zusammen, dass es gegenwärtig keine einheitliche nationale oder internationale Definition für Nanomaterialien gibt. Man nutzt als vorläufige Festlegung folgende Arbeitsdefinition für Nanomaterialien:

- „...industriell hergestellte nanoskalige Materialien, die gezielt hergestellt oder verarbeitet werden, um einzigartige Eigenschaften oder eine spezifische Zusammensetzung zu erhalten
- in einem Größenbereich typischerweise zwischen 1 und 100 nm
- diese sind entweder ein Nano-Objekt (in ein, zwei oder drei Dimensionen nanoskalig) oder nanostrukturiert (nanoskalige interne Struktur oder Oberflächenstruktur).“

Auch im Bereich der internationalen Normung gibt es vielfältige Aktivitäten zu den Themengebieten „Nanowissenschaft und Nanotechnologie“. Die **Internationale Organisation für Normung (ISO)** beschäftigt sich in ihrem ISO Komitee TC229 bereits seit 2006 intensiv mit Normungsspekten. Begriffsbestimmungen für Nanomaterialien wurden als ISO/TS 27687:2008 veröffentlicht, deren deutsche Version als DIN CEN ISO/TS 27687 im Jahr 2008 erschienen ist [9]:

- Nanomaßstab: Größenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm
- Nanomaterial: Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab oder mit einer inneren Struktur oder Oberflächenstruktur im Nanomaßstab
- Nanoobjekt: Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab
- Nanopartikel: Nanoobjekt dessen drei äußere Abmessungen nanoskalig sind

ISO harmonisiert Standards auf internationaler Ebene innerhalb ihrer mehr als 150 Mitgliedsländer; das Technische Komitee TC229 bearbeitet mit 28 Mitgliedsländern Fragen von Nanowissenschaften und Nanotechnologien.

Tabelle 1: Überblick über wichtige ausgewählte (Arbeits-) Definitionen von Nanomaterialien; alle Maße beziehen sich auf mindestens eine Dimension [17]

Organisation/Land	Nanomaßstab
ISO-CEN	Ungefähr 1 nm bis 100 nm
OECD	Typischerweise zwischen 1 nm und 100 nm
EU SCENIHR	In der Größe von 100 nm oder weniger
EU SCCP	In der Größe von 100 nm oder weniger
EU (Kosmetikprodukte)	1 nm bis 100 nm
EU (Novel Food)	In der Größe von 100 nm oder weniger
US – ACC (American Chemistry Council)	Typischerweise zwischen 1 nm und 100 nm
AUSTRALIA (NICNAS)	Typischerweise zwischen 1 nm und 100 nm
CANADA	1 nm bis 100 nm
DENMARK	Im Bereich von 1 nm – 100 nm
UK	Weniger als 100 nm
US – EPA	Im Allgemeinen, aber nicht ausschließlich, unter 100 nm und über 1 nm

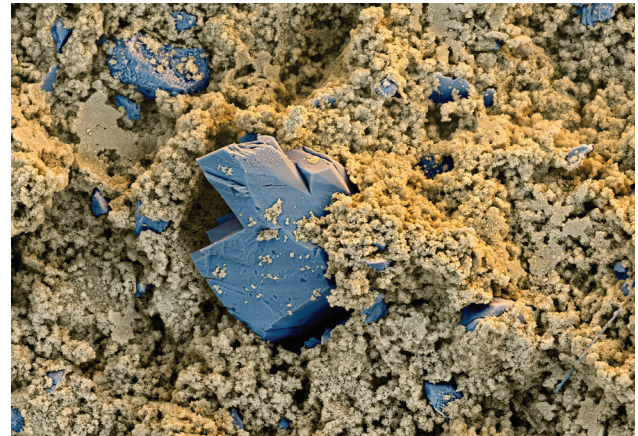
### 3 Vorkommen von Nanomaterialien in unterschiedlichen Matrices

Nanotechnologie ist ein Sammelbegriff für eine breite Palette von Technologien, die sich mit Strukturen und Prozessen auf der Nanometerskala befassen. Sie gilt als Schlüsseltechnologie, von der auch zukünftig Anstöße zu innovativen Entwicklungen in den verschiedensten Bereichen und Anwendungsfeldern erwartet werden. So sind Nanomaterialien immer häufiger in Produkten und technischen Anwendungen anzutreffen.

In der Bundesrepublik Deutschland geht man von derzeit ca. 2200 Einrichtungen (Unternehmen, Forschungseinrichtungen) aus, die nach eigenen Angaben an verschiedenen Stellen ihrer Wertschöpfungskette Nanotechnologien einsetzen [18]. Eine detaillierte Auflistung ist allerdings schon allein aufgrund unterschiedlicher Auffassungen über den Begriff „Nanomaterialien“ nicht möglich.

Der rasante weltweite Anstieg von Produkten, die möglicherweise Nanomaterialien enthalten, machen die beim „Woodrow Wilson International Center“ [19] verfügbaren Daten deutlich (Abb. 3).

Die Entwicklung neuartiger Nanomaterialien eröffnet eine Reihe von innovativen Nutzungsmöglichkeiten und Produktverbesserungen. Es finden sich vielfältige Anwen-



dungen in Bereichen wie Automobilbau, Elektronik, Medizin/Pharmazie, Optik oder der Chemie (Übersicht siehe Tabelle 2). Zum Teil werden nanotechnologische Verfahren und Materialien schon seit Jahrzehnten eingesetzt, in anderen Bereichen steht deren Entwicklung hingegen erst am Anfang. Die Wahrnehmung und Akzeptanz nanotechnologischer Entwicklungen in der Öffentlichkeit wird zukünftig entscheidend von konkreten nutzbringenden Anwendungen beeinflusst werden.

Mit zunehmender Produktion steigt auch das Risiko einer Freisetzung. Derzeit werden bereits mehr als 50 Stoffe bzw. Materialien kommerziell eingesetzt oder in größeren Mengen zu Forschungs- und Entwicklungszwecken hergestellt. Nach einer Schätzung der Europäischen Union wurden im Jahr 2012 weltweit ca. 11 Millionen Tonnen Nanomaterialien hergestellt und vermarktet [17].

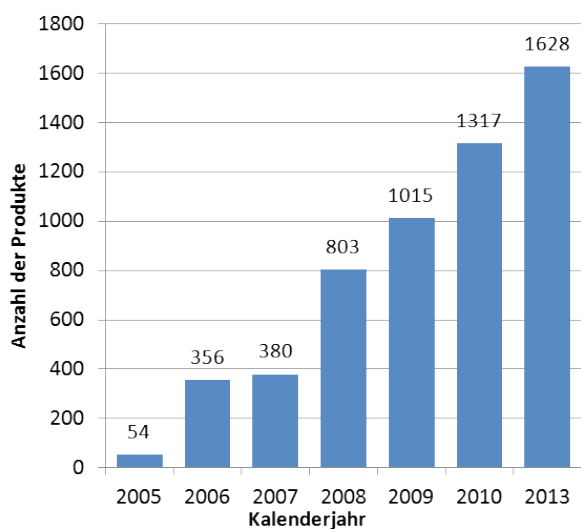


Abb. 3: Gesamtzahl der gelisteten Nanoprodukte im jeweiligen Kalenderjahr [19]

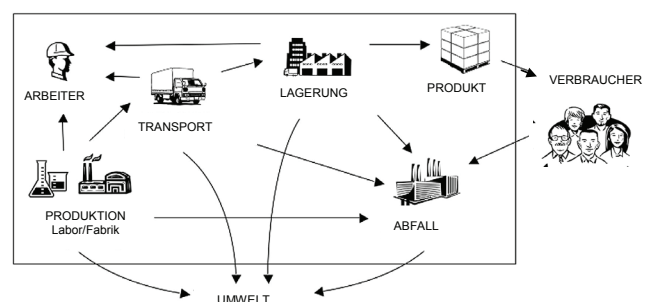


Abb. 4: Mögliche Expositionspfade von Nanopartikeln [20]

Diese künstlich hergestellten Materialien können auf verschiedenen Wegen in die Umwelt freigesetzt werden:

- bei Herstellung, Lagerung und Transport
- aus nanotechnologisch verbesserten Produkten (Gebrauch)
- aus Produktionsabfällen
- bei Entsorgung / Recycling von nanomaterialhaltigen Produkten

Von den Folgen dieser Freisetzung sind alle Organismen in der Umwelt betroffen. Die Exposition gegenüber Nanomaterialien kann über die Umweltmedien Luft (Außenluft, Innenraumluft, Luft am Arbeitsplatz), Wasser (Trinkwasser, Oberflächengewässer, Grundwasser, Abwasser), Boden und Abfall, aber auch über verbrauchernahe Produkte oder Lebensmittel erfolgen.

Tabelle 2: Beispiele für den Einsatz von Nanomaterialien und Anwendungsbereiche [2]

Nanomaterial	Eigenschaften	Anwendungsbereiche
<b>Metalle</b>	Silber (Ag) antibakterielle Wirkung	Kosmetik, pharmazeutische Produkte, Kleidung, Stoffbeschichtungen
	Gold (Au) metallisch leitend, katalytisch	
	Eisen (Fe) Reduktionsmittel, Aggregatbildung	Wasseraufbereitung
<b>Metalloxide</b>	Siliziumoxid (SiO <sub>2</sub> ), Titandioxid (TiO <sub>2</sub> ), Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), Eisenoxide (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), Zirkoniumdioxid (ZrO <sub>2</sub> ), Zinkdioxid (ZnO <sub>2</sub> )	Additive in Polymerkompositen, UV-A-Schutz, Solarzellen, Datenspeicher, Pharmazie, Medizin  Additive zu kratzresistenten Oberflächen
	Quantenpunkte (quantum dots): 5nm hohe und 100 nm große pyramidenförmige Halbleiter-Nanokristalle aus einigen tausend Atomen.  Quantenpunkte bestehen typischerweise aus einem metalloiden Kern (z.B. CdSe, CdTe, InP, InAs, GaAs, GaN oder ZnS). Eine Hülle aus Peptiden oder anderen funktionellen Gruppen verleiht ihnen physiologisch kompatible Eigenschaften.	Miniaturisierte Lichtquellen zur Markierung und Visualisierung von Vorgängen auf zellulärer und subzellulärer Ebene; Erkennung und Behandlung von Tumoren in der Medizin. Grundlage für neue Lasersysteme. Lichtemittierende Dioden (LED) für Flachbildschirme und ultradichte Datenspeicher. Quantenpunkte können für viele Zwecke „maßgeschneidert“ werden. Weitere Anwendungsgebiete: elektronische Feldemission, Batterien, Brennstoffzellen.
<b>Kohlenstoff-Modifikationen</b>	Industrieruß (carbon black, black smoke) chemisch inert	In Autoreifen, Druckern, Kopierern, mechanischen und tribologischen Anwendungen, Trägermaterial für Katalysatoren
	Fullerene (z.B. C <sub>60</sub> - oder C <sub>84</sub> -Buckminsterfulleren); Wirkung als Antioxidantien, Radikalfänger	Kosmetika, Datenspeicherung, Photonik, Pharmazie
	Kohlenstoffnanoröhrchen [single-walled (SW), multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)], mechanische Festigkeit, Leitfähigkeit	CNT können sowohl Halbleiter als auch Leiter sein, gehören zu den Materialien mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit überhaupt und sind fester als Stahl.
	Kohlenstoffnanodrähte (verschiedene Konformationen) hohe Leitfähigkeit	Verstärkendes Element in kompositen Fasern



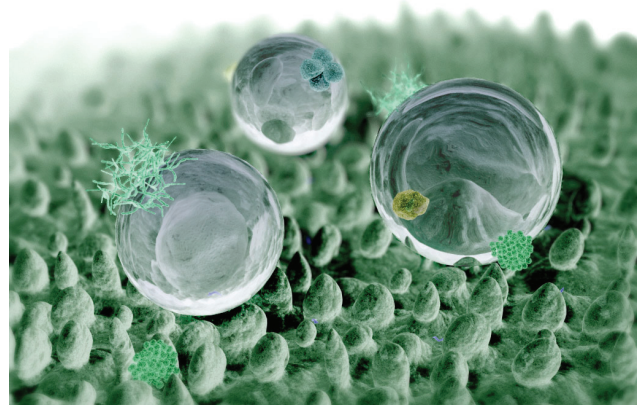
# 4 Grundlegende Anforderungen an die Charakterisierung und Messung

Bestimmte Nanomaterialien haben das Potenzial, die Umwelt zu schädigen und die Gesundheit zu beeinträchtigen. Dabei können jedoch keine allgemeingültigen Aussagen über diese Stoffgruppe getroffen werden – in der Regel ist eine Einzelfallbetrachtung erforderlich. Verschiedene Materialien weisen unterschiedliche Eigenschaften auf, abhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Größe, der Form oder der Oberflächenbeschichtung. Sind diese Eigenschaften identifiziert und klassifiziert, vereinfacht das die notwendigen Risikobeurteilungen deutlich. Zur Charakterisierung von Partikeln ist deshalb - abhängig vom jeweiligen Anwendungsbereich - eine Vielzahl von Informationen notwendig.

Nachfolgend sind verschiedene Eigenschaften aufgelistet, die zur Identifizierung und Klassifizierung nanoskaliger Stoffe von Bedeutung sein können:

- Größe, Anzahl, Größenverteilung, mittlerer Durchmesser
- Form
- Aggregation/Agglomeration
- Chemische Zusammensetzung (Elementzusammensetzung)
- Löslichkeit, Dispergierbarkeit
- Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck
- Spezifische Oberfläche, Oberflächenaktivität, -ladung
- Porosität, Kristallstruktur
- Staubigkeit, Schüttdichte
- Optische und elektrische Eigenschaften
- Explosionsgefahr bzw. Explosionsverhalten

Die Mehrzahl der derzeit vorhandenen Messverfahren für den Nachweis und die Charakterisierung von Nanomaterialien ist nicht so spezifisch, dass eine einzige Methode zwischen Partikeln natürlichen Ursprungs und künstliche hergestellten Nanomaterialien (engineered nanomaterials) unterscheiden kann. Diese Unterscheidung ist insbesondere bei neuartigen Nanomaterialien (Carbon-Nanotubes, Fullerene) von besonderem Interesse. Zur vollständigen



Charakterisierung eines Partikels sind deshalb oft unterschiedliche Messverfahren anzuwenden.

Neben geeigneten toxikologischen Testmethoden sind hierfür analytische Verfahren gefragt, die in der Lage sind, nanopartikuläre Materialien in der Umwelt oder in biologischen Proben zu erfassen, zu identifizieren und zu charakterisieren. Die Bestimmung von Partikelanzahl, -größenverteilung und chemischer Zusammensetzung in unterschiedlichen Medien stellt hierbei eine enorme Herausforderung dar. Besondere Aufmerksamkeit erfordern u. a. Probenahme und Probenpräparation, da sich u. U. Artefakte (Aggregate, Agglomerate) bilden können und repräsentative Messungen erschweren bzw. unmöglich machen.

Die international anerkannten Institutionen „National Institute of Standards and Technology“ (NIST), „Organisation of Economic Cooperation and Development“ (OECD), „Environmental Protection Agency“ (EPA) und „International Organisation of Standardisation“ (ISO) haben wesentliche Kriterien zur Charakterisierung von Nanomaterialien vorgeschlagen. Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der vorgeschlagenen Prüfverfahren und zeigt Vielfalt und Aufwand möglicher Verfahren zur Identifizierung und vollständigen Charakterisierung von Nanomaterialien [21].

Tabelle 3: Zusammenstellung der von NIST, OECD, EPA und ISO vorgeschlagenen Prüfverfahren [nach 21]

Größe bzw. Partikelgrößenverteilung	NIST	OECD	EPA	ISO
Differentielle Mobilitätsanalyse (DMA)	+			+
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	+		+	
Dynamische Lichtstreuung (DLS)	+		+	+
Feldflußfraktionierung (FFF)	+		+	+
Rasterkraftmikroskopie (AFM)	+		+	+
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	+		+	+
Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS)	+			+
Massenspektrometrie (MS)			+	
Gelpermeations-Chromatographie (GPC)			+	+
Raman-Spektroskopie (SWCNT-Durchmesser)				+
Trenntechniken wie z. B. Sedimentations-FFF (SDFFF)				+
Aerosol-basierte Verfahren (SMPS, Annahme einer sphärische Partikelform)				+
OECD TG 110 (Partikelgrößenverteilung/Faserlängen- und Durchmesser-Verteilungen)		+		
Aggregation, Agglomeration, Dispergierbarkeit	NIST	OECD	EPA	ISO
Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)		+		+
Feldflußfraktionierung (FFF)				+
Analyse von REM- oder TEM-Aufnahmen				+
Statische Lichtstreuung (SLS)				+
Optische Pinzetten (OT, Einzelpartikel-Techniken)				+
Röntgenbeugung (XRD)				+
Oberflächenladung und Zetapotenzial	NIST	OECD	EPA	ISO
Dynamische Lichtstreuung (DLS)	+			
Statische Lichtstreuung (SLS)		+		
Elektroosmose				+
Isoelektrischer Punkt (IEP)				+
Kolloidaler Oszillationsstrom				+
Elektrophoretische Mobilität (EPM)		+		+
Elektrophoretische Lichtstreuung				+
Elektrische Schallamplitude				+
Norm: ISO 20998-1:2006; Messung und Charakterisierung von Partikeln durch akustische Methoden – Teil 1: Verfahren der Ultraschallspektroskopie				+
Löslichkeit und Dispergierbarkeit	NIST	OECD	EPA	ISO
Wasserlöslichkeit: OECD TG 105		+		
Fettlöslichkeit: OECD TG 116		+		
Löslichkeit: Es gibt keine spezifische ISO-Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Nanoobjekten				+
Dispergierbarkeit: Als Vorläufer einer relevanten Norm gilt ein Entwurf des ISO TC 24/SC 4 „Particle characterization: Neuer Arbeitsbegriff der Dispersions-Richtlinie TR 13097 für die Charakterisierung der Dispersionsstabilität“				+
Spezifische Oberfläche	NIST	OECD	EPA	ISO
Flüssigkeitsporosimetrie				+
B922-02 Standard-Testmethode für Metallpulver – spezifische Oberfläche durch physikalische Adsorption; CEN EN ISO 18757:2003		+		
Bildanalyse und geometrische Abschätzung				+
Auf Gasadsorptionsisothermen basierende Methoden (BET)				+
Äußere Form, Formfaktoren bzw. repräsentative EM-Bilder	NIST	OECD	EPA	ISO
Elektronenmikroskopie: (TEM und REM)		+	+	+
Rasterkraftmikroskopie (AFM)				+
UV-VIS-Abbildungsmikroskopie				+
Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)				+

# 5 Verfahren zur Charakterisierung und Messung

Die Erfassung von Nanopartikeln in den Umweltmedien Luft, Wasser und Boden ist grundsätzlich möglich. Zur Messung der Größe und Anzahl von Nanopartikeln stehen eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur Verfügung, die allerdings nicht standardisiert und überwiegend aufwändig sind. Zur vollständigen Charakterisierung einzelner Partikel ist in der Regel der Einsatz mehrerer unterschiedlicher Verfahren erforderlich.



Im Folgenden werden beispielhaft einige Prüfverfahren aufgeführt, die zur Charakterisierung von Nanomaterialien herangezogen werden können (Übersicht siehe Tabelle 4). Letztendlich muss bei unterschiedlichen Nanomaterialien immer eine einzelfallbezogene Entscheidung („case by

case“) getroffen werden, bei der die vorliegenden Umstände berücksichtigt werden müssen [22].

Tabelle 4: Relevante Prüfverfahren zur Charakterisierung von Nanomaterialien [22]

Charakterisierung / Bestimmung	Methode (Beispielhaft)
Äußere Gestalt (Form, Verhältnis Länge: Breite)	Rasterkraftmikroskopie (AFM) Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) /Rasterelektronenmikroskopie (REM) Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) UV-VIS Spektrum Raman-Spektroskopie
Aggregations- und Agglomerationsverhalten	Dynamic Light Scattering (DLS) Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)
Größenverteilung	Dynamische Lichtstreuung (DLS) Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) Feldflussfraktionierung (FFF) Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) Nanopartikelspuranalyse (NTA) Ultrazentrifugation
Spezifische Oberfläche	Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) NMR Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) Ultrazentrifugation
Oberflächenaktivität	Auger-Elektronen-Spektroskopie Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) FT-IR Chemisorption
Oberflächenladung (Zeta-Potential)	Isoelektrischer Punkt (IEP) Particle charge sizer (PCS) Dynamic Light Scattering (DLS) Elektrophoretische Mobilität (EPM)
UV/VIS Spektrum	
Kristallstruktur bzw. -modifikation	Röntgenstreuung (XRD) TEM+FT

Die Methoden zur Erfassung der Teilchengrößenverteilung von Nanomaterialien mit Angabe des Erfassungsbereiches sind in Tabelle 5 aufgeführt [23].

Bei den Angaben zum Messbereich der Verfahren handelt es sich lediglich um Orientierungswerte – je nach Ausstattung und Modell können diese variieren. Nachfolgend werden die Untersuchungsverfahren, nach Methode (zählend, bildgebend, analytisch) unterteilt im Einzelnen dargestellt.

### 5.1 Zählende Verfahren (Aerosole)

Für die Erfassung von Nanopartikeln reicht die Empfindlichkeit gravimetrischer Standardverfahren nicht aus. Aufgrund der geringen Partikelmasse sind die Ergebnisse entweder zu ungenau oder nur mit hohem Zeitaufwand erzielbar. Zudem ist es mit diesem Verfahren nicht möglich, Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Belastung oder die Größenverteilung der Partikel zu machen, wie es nach dem derzeitigen Wissensstand als notwendig erachtet wird. Allgemein werden die Parameter Teilchenanzahl bzw. Teilchenkonzentration sowie Teilchengröße von Na-

nopartikeln in der Luft gegenüber der Massenkonzentration als wesentlich aussagekräftiger angesehen.

Bei den Partikelzählverfahren wird zwischen direkten und indirekten Verfahren unterschieden:

- Direkte Verfahren ermitteln die Anzahlkonzentration in einem definierten Probenvolumen durch tatsächliches Zählen von Ereignissen in einem vorgegebenen Zeitintervall
- Indirekte Verfahren ermitteln eine analoge Messgröße wie z. B. ein elektrisches Signal, die im Wesentlichen von der Anzahlkonzentration abhängt. Der Zusammenhang zwischen Ausgangssignal und Anzahlkonzentration muss im Allgemeinen über eine Kalibrierung hergestellt werden. Mittels kommerziell erhältlicher Partikelzähler kann die Konzentration von Partikeln und Aerosolen in der Luft bis hinunter zu einer Größe von wenigen Nanometern bestimmt werden.

Um Aussagen über die Höhe der Exposition gegenüber Nanopartikeln oder Ultrafeinstäuben und die gegebenenfalls

Tabelle 5: Hauptcharakteristika von Bestimmungsmethoden zur Teilchengrößenverteilung [23]

Methode (Abkürzung)	Messbereich und Medium (Limitierende Faktoren)	Art der der Größenverteilung der Rohdaten
Elektronenmikroskopie (EM)	1 nm und höher; trocken (Dynamikbereich)	Anzahl-basiert
Dynamische Lichtstreuung (DLS)	5 nm bis 500 nm; Suspension (Sedimentation, Streulichtintensität)	Keine Verteilung , oder Streulichtintensität-basiert
Centrifugal Liquid Sedimentation (CLS)	20 nm und höher; Suspension (Dichte der Partikel)	Extinktion-Intensität-basiert
Röntgenkleinwinkelstreuung Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS)	5 nm und höher; Suspension (Dynamikbereich)	Streulichtintensität-basiert
Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF)	1 nm bis 200 nm; Suspension (Dynamikbereich)	Abhängig vom Detektor
Particle Tracking Analysis (PTA)	25 nm und höher; Suspension (Streulichtintensität)	Anzahl-basiert
Rasterkraftmikroskopie Atomic Force Mikroskopie (AFM)	1 nm und höher; trocken (Dynamikbereich)	Anzahl-basiert
Röntgenstreuung X-Ray Diffraction (XRD)	1 nm und höher; trocken (nur für kristalline Materialien)	Keine Messung der Verteilung

daraus resultierenden gesundheitlichen Wirkungen machen zu können, sind spezielle Messverfahren erforderlich.

Da ein rechtsverbindliches standardisiertes Messverfahren für ultrafeine Partikel noch nicht existiert, wurde von mehreren deutschen und europäischen Arbeitsschutzorganisationen eine Konvention erarbeitet, in der Rahmenbedingungen für Messungen vorgegeben sind. Diese im Arbeitsschutz weitgehend akzeptierte Konvention enthält weitergehende messtechnische Empfehlungen. Anzahl, Größe, Oberfläche und chemische Zusammensetzung der ultrafeinen Partikel bilden dabei die Bewertungsmaßstäbe. Daher sind Messverfahren erforderlich, die es erlauben, diese Größen zu bestimmen oder abzuschätzen.

Messungen der inhalativen Exposition gegenüber Nanomaterialien an Arbeitsplätzen erfordern nicht nur Erfahrung im Umgang mit den anspruchsvollen Messgeräten, sondern auch investigatives Vorgehen beim Aufspüren möglicher Hintergrundbelastungen. Zur Vereinheitlichung wurde eine erste Konvention für die Erfassung ultrafeiner Aerosole bzw. Nanomaterialien sowie ein gestufter Messansatz zur Expositionsabschätzung aufgegriffen. Dadurch erscheinen harmonisierte Expositionsmessungen in naher Zukunft möglich. Die besonderen Anforderungen zur Expositionsbestimmung gegenüber faserförmigen Nanomaterialien machen eine morphologische und somit wirkungsbezogene Charakterisierung verschiedenster Carbon Nanotubes (CNT) und Carbon-Nanofibers (CNF) zwingend erforderlich [5, 24].

Angesichts der hohen Hintergrundkonzentration von natürlichen und durch menschliche Aktivität erzeugten Na-

nopartikeln stellt die Unterscheidung zwischen natürlichen und absichtlich hergestellten (synthetischen) Nanopartikeln eine wichtige Aufgabe dar. Während die Konzentration der Partikelanzahl vor Ort in wenigen Minuten durchgeführt werden kann, ist die Analyse der in der Luft enthaltenen Nanopartikel sowie die Bestimmung ihrer Form und Zusammensetzung nur mit aufwändigen elektronenmikroskopischen Verfahren im Labor möglich. Die alleinige Partikelzählung ermöglicht es nicht, zwischen natürlichen und synthetischen Nanopartikeln zu unterscheiden. Dies wiegt umso schwerer, als die Hintergrundbelastung durch natürliche und zivilisatorisch erzeugte Nanopartikel, wie z. B. durch Verbrennungsprozesse, sehr hoch ist. Vor dieser Hintergrundkonzentration sind geringe Konzentrationen von synthetischen Nanopartikeln kaum nachweisbar. Bei der Detail-Analyse von Einzelpartikeln ist eine elektrostatische Abscheidung mit nachfolgender Bildanalyse mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und Elementaranalyse durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) das Mittel der Wahl. Zwar sind mit der Elektronenmikroskopie auch Instrumente zur detaillierten Analyse von Nanomaterialien verfügbar, für den praktischen Einsatz im Rahmen einer flächendeckenden Kontrolle sind diese aber nur sehr bedingt geeignet [26].

In der Bekanntmachung zu Gefahrstoffen 527 (BekGS 527 „Hergestellte Nanomaterialien“) werden zur Orientierung erstmals Grenzwertempfehlungen für hergestellte Nanomaterialien an Arbeitsplätzen genannt. Die BekGS 527 hat den Charakter eines konzeptionellen Leitfadens und gibt den Stand der Technik, Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene sowie sonstige gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen wieder [27]. Derzeit liegen

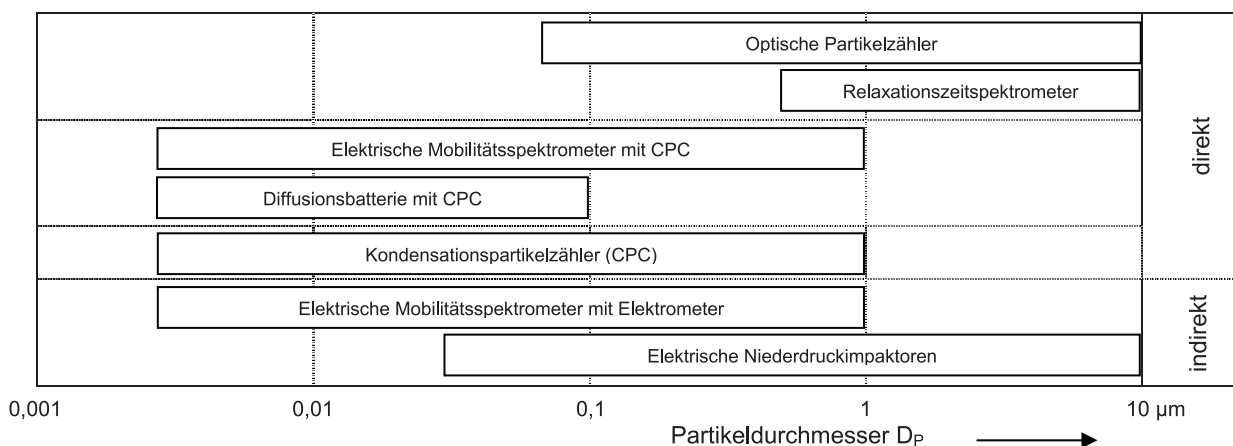


Abb. 5: Messbereiche verschiedener Partikelzählverfahren [25]

keine rechtsverbindlichen gesundheitsbasierten Arbeitsplatzgrenzwerte für hergestellte Nanomaterialien vor. Die Empfehlungen verschiedener Organisationen bzw. Hersteller in Tabelle 6 (Herausgabe: 20.03.2013) dienen zur Orientierung und können nach fachkundiger Bewertung als Beurteilungsmaßstab herangezogen werden. Zur Ermittlung der genannten Grenzwert-Empfehlungen sind jedoch immer anerkannte und reproduzierbare Messverfahren einzusetzen.

### Gebräuchlichste Partikelzählverfahren:

Beim **optischen Laser-Partikelzähler** wird das von Partikeln im Aerosol gestreute Licht detektiert. Die Intensität des Streulichts ist das Maß für die Größe eines Partikels. Aus der Anzahl der gezählten Impulse wird in Verbindung mit dem Volumenstrom und der Messdauer die Partikelanzahlkonzentration berechnet. Da die Lichtstreuung von der Partikelgröße, deren Zusammensetzung sowie ihrer Form und Morphologie abhängt, während die Kalibrierung in der Regel mit kugelförmigen Partikeln erfolgt, relativiert sich die Aussagekraft des Messergebnisses. Wie die Abb. 5 zeigt, deckt der Messbereich dieses Verfahrens ohnehin nur einen kleinen Teil des interessierenden Größenintervalls ab. Für die Messung von Nanopartikeln ist es daher nur bedingt geeignet.

Mit einem **Kondensationspartikelzähler** (Condensation Particle Counter, CPC) können Partikel mit Größen von wenigen Nanometern bis zu Mikrometern direkt in Luft als Aerosole erfasst werden. Die Messung beruht auch hier auf der Streulichterfassung, und zwar mit Hilfe eines laseroptischen Verfahrens. Um den Messbereich auf Nanopartikel auszudehnen, werden die für die optische Erfassung zu kleinen Partikel durch Kondensation mit z. B. n-Butanol oder Wasser auf ihrer Oberfläche vergrößert und sind damit mittels Lichtstreuung wieder detektierbar. Der CPC misst die Anzahlkonzentration, ohne eine Größeninformation zu ermitteln. Der Messbereich wird durch einen Vorabscheider für große Partikel nach oben begrenzt. Die untere Erfassungsgrenze liegt zwischen 5 und 10 nm.

Eine Kombination von CPC in Verbindung mit einem **Differentiellen Mobilitätsanalysator** (DMA, Differential Mobility Analyzer), welcher in Abhängigkeit von der angelegten veränderlichen elektrischen Spannung wie ein grö ßenselektierender Elektrofilter wirkt, ergibt einen Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS – Abb. 6). Eine solche Gerätekombination kann auch die Größenverteilung von Partikeln erfassen. Auf Basis einer angenommenen Dichte kann rechnerisch auch die Massenkonzentration abgeschätzt werden.

Tabelle 6: Veröffentlichte Grenzwert-Empfehlungen für Beurteilungsmaßstäbe [27]

Herausgeber	Nanomaterial	Grenzwertempfehlung
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung	biobeständige granuläre Nanomaterialien Dichte > 6.000 kg/m <sup>3</sup>	20.000 Partikel/cm <sup>3</sup> im Messbereich von 1 bis 100 nm
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung	biobeständige granuläre Nanomaterialien Dichte < 6.000 kg/m <sup>3</sup>	40.000 Partikel/cm <sup>3</sup> im Messbereich von 1 bis 100 nm
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung	Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) bei denen WHO-Fasereigenschaften nicht ausgeschlossen werden können	10.000 Fasern/m <sup>3</sup>
National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)	Titandioxid (< 100 nm)	0,3 mg/m <sup>3</sup> , 10 h/Tag und 40 h/Woche
National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)	Carbon nanotubes and -fibers	0,007 mg/m <sup>3</sup> (gemessen als elementarer Kohlenstoff)
Hersteller	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWNTs)	0,05 mg/m <sup>3</sup>

Als Referenzverfahren zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung in der Luft am Arbeitsplatz hat sich die Teilchengrößenanalyse mittels Mobilitätsanalysator (DMA) und nachfolgender Anzahlbestimmung mittels Kondensationspartikelzähler (CPC) durchgesetzt [28].

Um trotz fehlender Standardisierung eine Vergleichbarkeit der Teilchengrößenbestimmung mit unterschiedlichen Verfahren zu gewährleisten, sind folgende Grundvoraussetzungen zu erfüllen:

- Die Randbedingungen sind sorgfältig zu erfassen und zu beschreiben.
- Die vorhandene Hintergrundbelastung ist stets zu berücksichtigen.
- Die eingesetzten Verfahren sind regelmäßig zu kalibrieren oder durch Vergleich mit einem anderen Gerät zu prüfen; regelmäßige Wartungsintervalle sind einzuhalten.

Alternativ kann am Ausgang eines DMA an Stelle eines CPC ein **(Aerosol)-Elektrometer** eingesetzt werden. Geladene Partikel werden durch das Elektrometer detektiert; die von den Partikeln transportierte Ladung wird in elektrische Spannung umgewandelt und gemessen. Erfasst werden luftgetragene Partikel in einem Größenbereich zwischen 10 und 1000 nm.

Ebenfalls auf dem Markt befinden sich inzwischen Messgeräte, die nach dem Prinzip der **Diffusionsbatterie** (Diffusion Charger) arbeiten. Das elektrisch geladene Aerosol wird

über mehrere Diffusionsstufen geleitet. In allen Stufen erzeugen die Partikel jeweils Ströme, die verstärkt, gemessen und in digitale Signale umgewandelt werden. Daraus wird die entsprechende Partikelanzahl und Größenverteilung errechnet. Die sehr kleinen und einfach zu bedienenden Geräte, die auch eine personengetragene Messung erlauben, besitzen herstellerabhängig einen Messbereich zwischen 10 und 400 nm.

**Elektrische Niederdruckimpaktoren** kombinieren einen mehrstufigen Impaktor als Klassierverfahren mit Aerosolelektrometern als indirektes Konzentrationsmessverfahren. Die Aufladung der Aerosolpartikel erfolgt als unipolare Diffusionsaufladung in einem Corona-Auflader [19]. Durch Anwendung des Niederdruckprinzips können Partikel bis 30 nm nach ihrer Trägheit klassiert und gemessen werden. Voraussetzung für die Ermittlung der Anzahlgrößenverteilung ist die Kenntnis der mittleren Ladungsanzahl der auf jeder Stufe abgeschiedenen Partikel. Impaktoren können auch zur Sammlung von Partikeln für eine nachfolgende Detail-Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) genutzt werden.

Ein umfassender Überblick über Geräte unterschiedlicher Hersteller zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln bzw. ultrafeinen Partikeln in der Luft ist unter [29] zu finden.

## 5.2 Bildgebende Verfahren

Für die Charakterisierung von Partikeln mittels bildgebender optischer oder elektronenmikroskopischer Verfahren müssen diese vorher mittels geeigneter Sammler auf einem Träger abgeschieden bzw. aufgetragen werden.

Mit **klassischer Lichtmikroskopie**, wie sie im Wesentlichen im 19. Jahrhundert entwickelt wurde, können bestenfalls Objekte differenziert werden, deren Abmessung etwa  $0,3 \mu\text{m}$  oder mehr beträgt. Für die Darstellung nanoskaliger Größen sind Lichtmikroskope gänzlich ungeeignet.

Unter dem Begriff **Elektronenmikroskopie** werden neben der klassischen Rasterelektronenmikroskopie (REM, englischsprachig SEM) einige weitere hochauflösende abbildende mikroskopische Verfahren zusammengefasst. Dazu

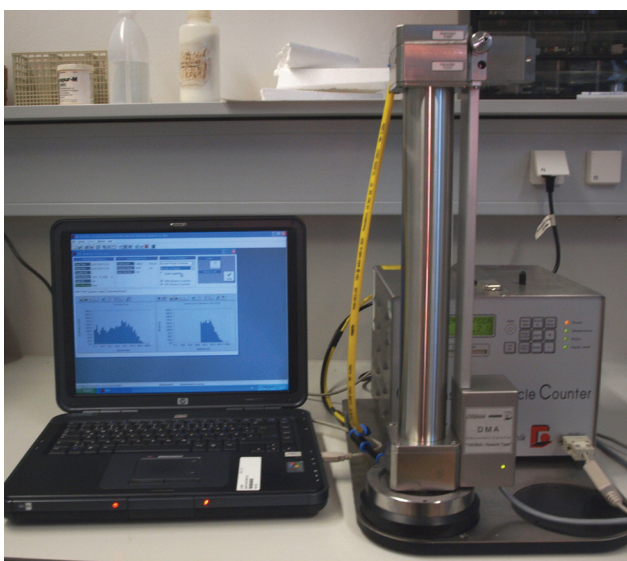


Abb. 6: Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

zählen ESEM (Environmental-SEM), TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie), HRTEM (Hochauflösendes TEM) sowie RTEM (Raster-TEM). Bei diesen Verfahren wird eine Auflösung von bis zu 2 nm erreicht, so dass diese bildgebenden Verfahren für die Detektion nanoskaliger Größenordnungen grundsätzlich geeignet sind.

Das **Rasterelektronenmikroskop** basiert auf der Abtastung der Objektoberfläche mit einem fein gebündelten Elektronenstrahl. Um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden, findet der Vorgang im Hochvakuum statt. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt auf dem Objekt fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, finden verschiedene Wechselwirkungen statt. Die damit verbundenen Effekte werden erfasst und liefern Informationen über die Beschaffenheit des Objekts. Die Intensität des Signals wird in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron mit der Abtastung auf dem Bildschirm dargestellt. Der Elektronenstrahl wandert zeilenweise über die Probe - die permanente Wiederholung dieses Vorgangs erzeugt ein stehendes Bild. Die Vergrößerung ist das Verhältnis zwischen abgerasterter Probenfläche und der Monitorgröße (Abb. 7).

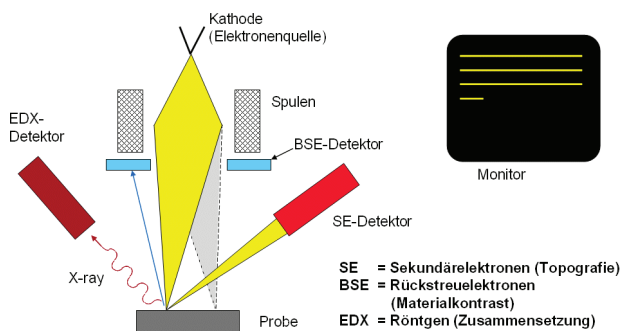


Abb. 7: Funktionsprinzip eines REM/EDX [30]

Weitere elektronenmikroskopische Verfahren werden unter dem Oberbegriff Rastersondentechnik zusammengefasst: Das Rastertunnelmikroskop (STM) ist heute eines der Standardgeräte der Nanowissenschaften. Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy, AFM) ging historisch aus der Rastertunnelmikroskopie hervor. Es liefert zwar eine etwas geringere Auflösung als das STM, macht aber auch die Untersuchung nichtleitender Proben im Nanometerbereich möglich. Den genannten Verfahren ist ge-

meinsam, dass sich Informationen über die Morphologie, die Oberflächentopographie, die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung ermitteln lassen. Auch die Darstellung der Partikelform, Partikelgröße sowie der Partikelgrößenverteilung ist möglich.

In jüngster Zeit wurden auch hochauflösende optische mikroskopische Verfahren entwickelt. Diese ermöglichen eine Auflösung weit unter 100 nm und erlauben eine zerstörungsfreie Analyse.

### 5.3 Analytische Verfahren

Eine Kombination aus **Rasterelektronenmikroskopie (REM) und gleichzeitig anwendbarer Energiedispersiver Röntgenspektroskopie** (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) ermöglicht neben der optischen Darstellung der Probe die Bestimmung der Elementzusammensetzung auf der abgerasterten Probenoberfläche. Die EDX ist eine zur Röntgenspektroskopie gehörende Messmethode der Materialanalytik. Durch Anregung von Atomen in der Probe durch einen Elektronenstrahl einheitlicher Energie wird Röntgenstrahlung einer für das jeweilige Element spe-

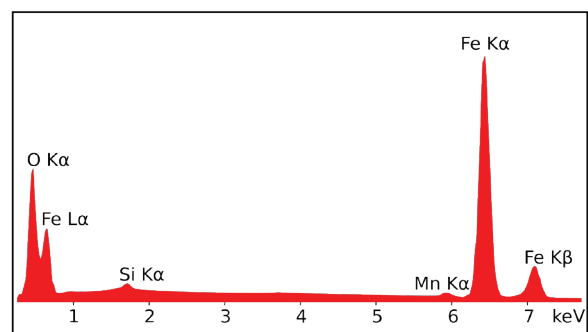
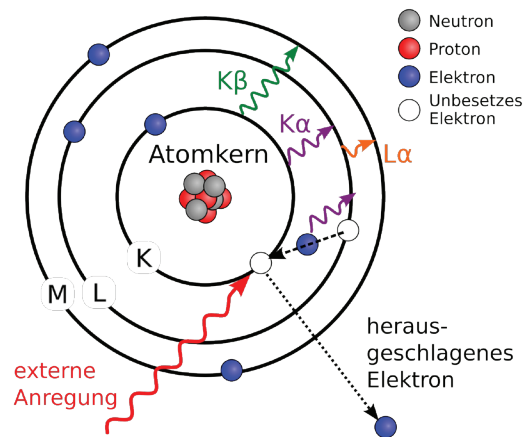


Abb. 8: Atommodell zur Erklärung der Entstehung der EDX-Röntgenemission sowie EDX-Spektrum von Eisenoxid [30]



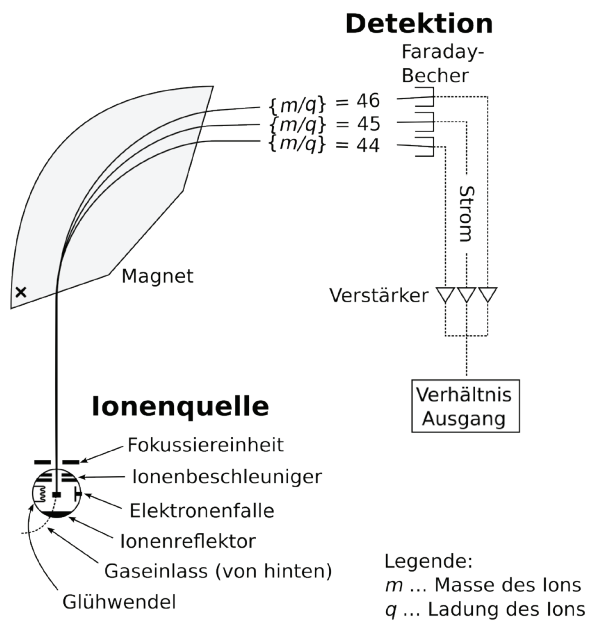


Abb. 9: Trennprinzip eines hochauflösenden Massenspektrometers [30]

zifischen Energie ausgesendet. Diese charakteristische Röntgenstrahlung gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe. Die Anregung zur Emission dieser Strahlung kann durch Beschuss mit Elektronen (z. B. im REM) oder durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (Röntgenfluoreszenz) erfolgen. Dabei wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen der Atomhülle herausgeschlagen. Die entstandene Lücke wird sofort durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Die dadurch entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Zustandsübergang und das Atom und somit für das zu bestimmende Element (Abb. 8).

Als **Massenspektrometrie** (MS) werden Verfahren zur Bestimmung der Masse von Atomen oder Molekülen bezeichnet. Die zu untersuchende Substanz wird in die Gasphase überführt und ionisiert. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und dem Analysator zugeführt, der sie nach dem Verhältnis zwischen ihrer Masse und ihrer Ladung unterscheidet. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Jedes dieser Bauteile existiert in verschiedenen Bauformen und Funktionsprinzipien, die prinzipiell frei kombinierbar sind (Abb. 9). Die Massenspektrometrie spielt bei der Identifizierung bzw. Charakterisierung von chemischen Substanzen im Spurenbereich eine bedeutende Rolle.

Die **Feld-Fluss-Fraktionierung** (Field Flow Fractionation; FFF) ist eine Trenntechnik der analytischen Chemie. Sie beruht auf dem Prinzip der Flüssigchromatographie und bietet eine schnelle, schonende und hochauflösende Trennung partikulärer Substanzen in flüssigen Medien (Suspension) im Größenbereich von 1 nm bis 100  $\mu\text{m}$ . Dabei läuft die Trennung in allen Fällen ohne Säule in einem flachen und laminar durchströmten Trennkanal mit parabolischem Strömungsprofil ab, der keinerlei stationäre Phase mehr enthält. Die eigentliche Auftrennung der Analyten erfolgt durch ein Kraftfeld, das senkrecht zu diesem Fluss angelegt wird. Dieses Kraftfeld kann eine weitere Flüssigkeitsströmung, ein Temperaturgradient, ein Zentrifugalfeld oder eine andere physikalische Kraft sein. Die Feldflussfraktionierung wird bereits in vielen Bereichen eingesetzt. Anwendungen aus den Bereichen Pharma/Biotechnologie, Chemie/Polymere, Umweltwissenschaften, Food/Agro/Kosmetika und Nanotechnologie sind bekannt. Die Asymmetrische-Fluss-Feldfluss-Fraktionierung (asymmetric flow field-flow fractionation; AFFF) ist eine junge Trennmethode für die Fraktionierung und Analyse von Stoffen. Es handelt sich um eine Variante der Feld-Fluss-Fraktionierung

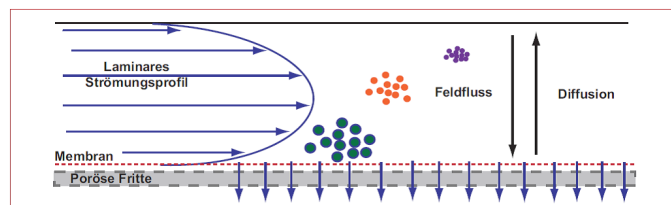


Abb. 10: Trennprinzip der asymmetrischen Fluss-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF) [31]

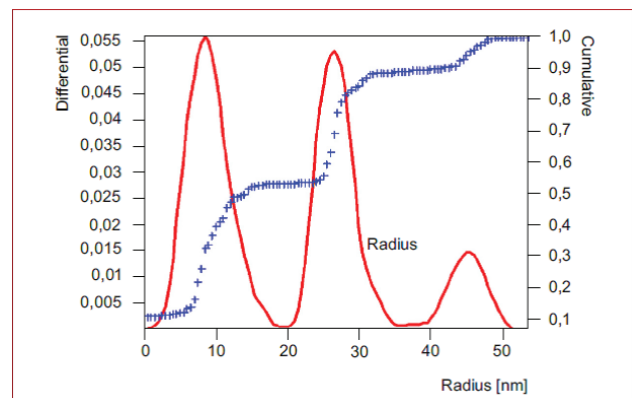


Abb. 11: Gemessene AFFF-Anzahlgrößenverteilung von Latexpartikeln mit nominalen Radien von 9,5 nm, 29 nm und 45 nm (rot: Verteilungsdichte, blau: Verteilungssumme) [31]

(FFF) mit welcher es möglich ist, neben geladenen und ungeladenen Polymeren, Aggregaten und Proteinen selbst Viren zu analysieren. Die Detektion der eluierten Analyten erfolgt mit Hilfe von UV-Spektrometern, Brechungsindexdetektoren und Lichtstreuendetektoren, welche nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung die Partikelgröße von Mikro- bzw. Nanoteilchen bestimmen können (Abb. 10, 11).

Bei der **laseroptischen Bewegungsanalyse** wird ausgenutzt, dass sich der dynamische Radius von Partikeln bei ihrer Brownschen Bewegung in Flüssigkeiten aus dem Diffusionskoeffizienten berechnen lässt. An einem Mikroskop werden die Bewegungen der durch Streuung von Laserlicht an Partikeln in einer Suspension beobachteten kreisförmigen Lichtreflexe mit einer Videokamera aufgezeichnet (Abb. 12, 13). Diese Technik erlaubt den Nachweis sowie die Messung der Reflexionseigenschaften und Größenverteilung

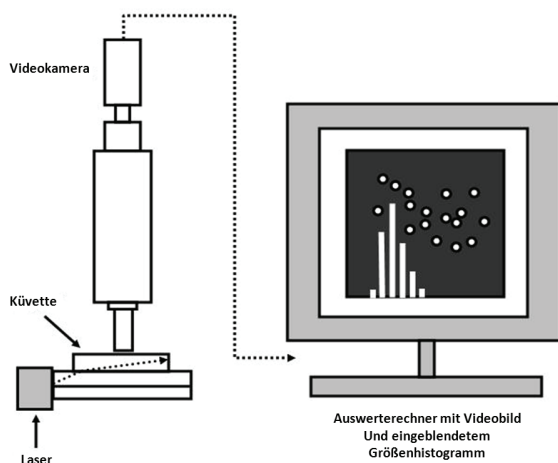


Abb. 12: Prinzipieller Aufbau der laseroptischen Bewegungsanalyse [8]

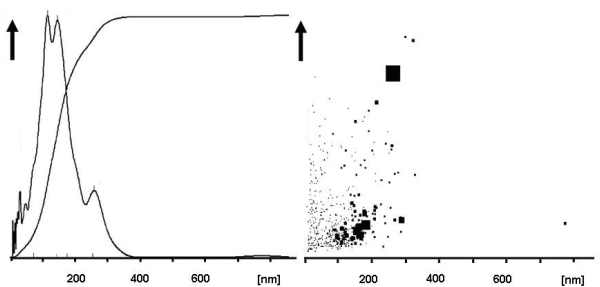


Abb. 13: Gemessene laseroptische Bewegungsanalyse von Sonnencreme in Alkohol (1:1500 verdünnt): Größenhistogramm und Intensitätsverteilung [8]

von nanoskaligen Objekten in Suspensionen und Emulsionen. Um stabile Partikel in Fettemulsionen zu erfassen, ist die Messung in Alkohol möglich. Je nach Reflexionsfähigkeit können Partikel bis ca. 5 nm detektiert werden [8].

Aufbauend auf dem Prinzip der laserinduzierten Plasmaspektroskopie können mit der **Laser-induzierten Breakdown-Detektion** (Laser-Induced Breakdown-Detection, LIBD) kleinste Partikel in aquatischen Systemen (Kolloide) nachgewiesen werden. Das durch einen gepulsten Laser erzeugte Plasma verursacht eine akustische Welle, welche mittels eines piezoelektrischen Detektors aufgezeichnet wird. Zusätzlich wird das emittierte Licht durch ein Spektrometer aufgefangen. Durch Vergleich der aufgefangenen Signale kann die Partikelgrößenverteilung von Kolloiden in wässrigen Systemen zwischen 5 und 1 000 nm (Massenkonzentrationen bis hinab zu  $10^{-9}$  g pro  $\text{dm}^3$ ) meist ohne Probenvorbereitung bestimmt werden (Abb. 14) [32].

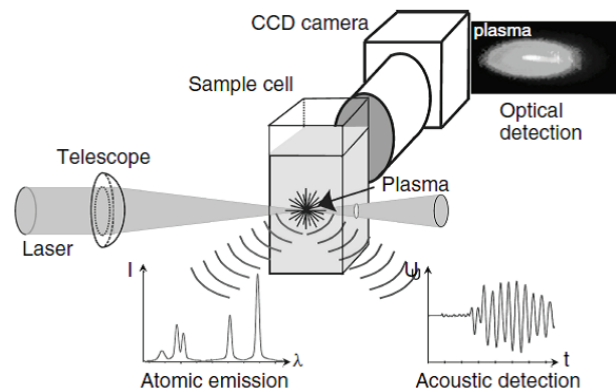


Abb. 14: Funktionsweise einer LIBD [32]

Ein Gemeinschaftsprojekt des KIT (Karlsruher Institut für Technologie) und der Fa. Cordouan hat inzwischen ein erstes kommerzielles Gerät („MAGELLAN“) zur Bestimmung von Kolloiden im unteren Nanometerbereich in sehr niedrigen Konzentrationen (ppt-Bereich) für die Untersuchung von Trinkwasser entwickelt [33].

Bei der **Dynamischen Lichtstreuung** (DLS) – auch Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PKS, PCS) genannt – handelt es sich um eine Methode, bei der das Streulicht eines Lasers an einer gelösten bzw. suspendierten Probe analysiert wird. Sie wird am häufigsten zur Bestimmung des

hydrodynamischen Radius von Molekülen genutzt, wie z. B. bei der Charakterisierung von Polymeren und Proteinen.

Wenn Licht auf kleine Partikel in Lösung oder Suspension trifft, wird es in alle Richtungen gestreut (Rayleigh-Streuung). Das Streulicht von verschiedenen Streuzentren interferiert miteinander. Bei Verwendung von kohärentem und monochromatischem Laser-Licht führt diese Interferenz zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität, da sich die Abstände der Streuzentren zueinander durch die Brownsche Molekularbewegung ständig ändern. Analysiert man diese Fluktuationen hinsichtlich der Zeitskala, auf der sich diese ereignen, so erhält man eine Information über die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen in Lösung bewegen. Daraus wiederum lässt sich ein Diffusionskoeffizient ermitteln, aus dem sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung beispielsweise der hydrodynamische Radius berechnen lässt. Traditionell wird für derartige Lichtstreuungsexperimente ein sog. „Goniometer“ eingesetzt (Messinstrument zur Bestimmung von Lichtwinkeln sowie der elektrischen Phasenlage). Dabei befindet sich auf einem feststehenden Arm die Lasereinheit und auf einem schwenkbaren Arm der Detektor (meist ein Sekundärelektronenvervielfacher). In der Mitte der Anordnung befindet sich die Messzelle. Um in jeder Winkelanordnung arbeiten zu können, wird eine zylindrische Quarzzelle verwendet (Abb. 15).

Die **Fluoreszenzspektroskopie** ist ein Spektroskopieverfahren, das Fluoreszenz-Phänomene zur qualitativen und quan-

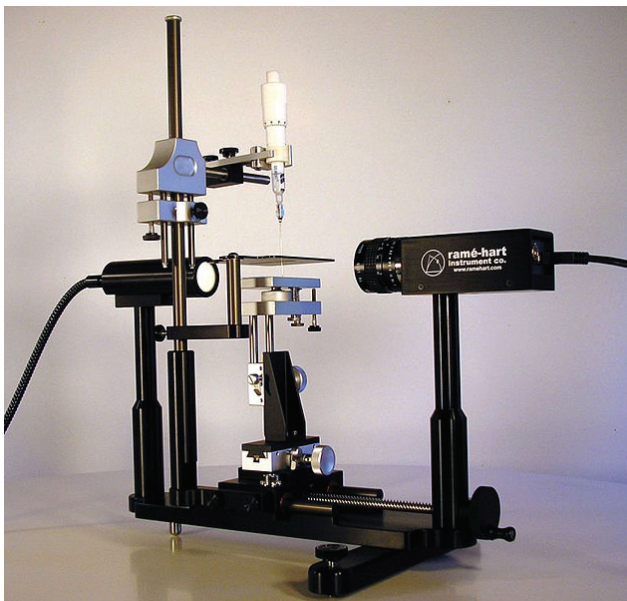


Abb. 15: Goniometer [35]

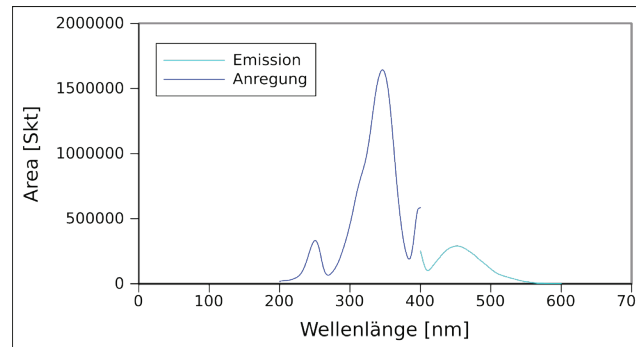


Abb. 16: Gemessenes Fluoreszenzspektrum von Chinin mit deutlich sichtbarem „Stokes-Shift“ [30]

titativen Analyse von Substanzen nutzt. Als Fluoreszenz bezeichnet man die Licht-Emission nach vorheriger Absorption eines Lichtquants, wenn die Abklingdauer der Strahlung sehr kurz ist (die Lebensdauer des angeregten Zustands liegt unter 100 Nanosekunden). Die Anregung braucht mehr Energie, daher sind die Fluoreszenzspektren zu längeren Wellenlängen verschoben („Stokes-Shift“) (Abb. 16). Der Aufbau eines Fluorimeters ist ähnlich dem eines Photometers, wobei jedoch die Fluoreszenz mit bestimmter Emissionswellenlänge stets im Winkel von 90° gemessen wird, um die Anregungsstrahlung nicht mit zu erfassen. Im Unterschied zur Photometrie wird hierbei die Strahlungsintensität der Emission senkrecht zur Richtung der Anregungsstrahlen gemessen. Dem Fluorimeter ist ein Emissionsmonochromator vorgeschaltet, um Reste des Anregungslichtes (Streulicht) zu entfernen. Als Lichtquelle verwendet man meist Hochdruck-Gasentladungslampen; seit den 1970er Jahren werden vermehrt auch Laserstrahlen verwendet.

Das **Zeta-Potential** ist das elektrische Potential (Coulomb-Potential) an der Abscher-Schicht eines bewegten Partikels in einer Suspension. Das elektrische Potential beschreibt die Fähigkeit eines von einer Ladung hervorgerufenen Feldes, Kraft auf andere Ladungen auszuüben. Befinden sich geladene Partikel in Suspension, wird deren Potential durch Anlagerung von Ionen im Suspensionsmedium kompensiert. Auf der Partikeloberfläche lagern sich fest gebundene Ionen in der sog. „Helmholtz-Doppelschicht“ an (elektrochemische Doppelschicht oder elektrolytische Doppelschicht – gebräuchliche Namen für Grenzschichten, an denen sich elektrisch getrennte geladene Schichten gegenüberstehen). Weitere Ionen lagern sich eher locker gebunden in einer diffusen (d. h. ungeordneten) Schicht

an. Damit erscheint das Partikel aus großer Entfernung elektrisch neutral, weil alle Partikelladungen durch Ionen des Suspensionsmediums kompensiert werden. Bewegt sich ein Partikel, wird durch Reibung ein Teil der locker gebundenen diffusen Schicht abgeschert und das Partikel erscheint nicht mehr elektrisch neutral, sondern besitzt wieder ein Potential. Dieses Potential an der Abscher-Grenze wird als „Zeta-Potential“ bezeichnet. Damit ist es bei gleichem Medium eine relative Messgröße für das Oberflächenpotential und somit für die Ladung des Partikels. Gemessen werden kann das Zeta-Potential, indem das geladene Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt und die resultierende Geschwindigkeit erfasst wird.

Ultrazentrifugen können Beschleunigungen bis zu  $10^6$  g erzeugen - sie rotieren sehr schnell (mit bis zu 500.000 Umdrehungen in der Minute). Der Rotor bewegt sich hierbei im Vakuum, so dass kein Luftwiderstand auftritt. Bei der **analytischen Ultrazentrifugation** (UZ) wird die Bewegung der Analyten im Schwerfeld spektroskopisch erfasst. Hierbei sind zwei prinzipielle Vorgänge zu unterscheiden: Zum einen der Sedimentationslauf, der den Sedimentationskoeffizienten liefert, und zum anderen der Gleichgewichtslauf, aus dem sich die molare Masse des Makromoleküls mit hoher Genauigkeit ermitteln lässt. Anwendung findet die Ultrazentrifugation bei der Isolierung von Lipoproteinen (Dichtegradienten-UZ), zum Aufkonzentrieren von Protei-

nen und sowie Mikrosomen (Differential-UZ) sowie als Reinigungsschritt für die Isolierung von Kleinstpartikeln.

Die **BET-Messung** ist ein Begriff für ein Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen, insbesondere von porösen Festkörpern, mittels Gasadsorption. Streng genommen handelt es sich nicht um eine Messung, sondern um eine Methode der Oberflächenchemie, mit welcher die massenbezogene spezifische Oberfläche aus experimentellen Daten errechnet wird. „BET“ steht dabei für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller, welche die Theorie im Jahr 1938 in ihren Grundzügen erstmals publizierten. Ein Gas (meist Stickstoff) wird über das zu untersuchende Material geleitet. Aufgrund von Kühlung, meist durch flüssigen Stickstoff ( $-196$  °C), kann man mit einem Normaldruckmessgerät unterhalb des Sättigungsdampfdruckes des Messgases die adsorbierte Menge bestimmen (Adsorption). Die anschließende Verringerung des Drucks innerhalb der Apparatur löst einen Teil der adsorbierten Gasmenge von der Oberfläche (Desorption). Dadurch kann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt werden. In bestimmten Druckbereichen ist die dabei gemessene Menge an adsorbiertem oder freiwerdendem Gas proportional zur Oberfläche. Die BET-Oberfläche wird üblicherweise in der Einheit Quadratmeter pro Gramm [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] angegeben.

## 6 Fazit und Ausblick

"Miss alles, was sich messen lässt, und mach alles messbar, was sich nicht messen lässt." Dieser bereits rund 400 Jahre alte Leitspruch von Galileo Galilei gilt auch heute noch – vielleicht sogar mehr denn je. Insbesondere der Größenbereich zwischen einem Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) und einem Nanometer (nm) ist dabei von Interesse, denn viele Effekte, die für chemische und physikalische Eigenschaften von Stoffen und Oberflächen in unserer Umgebung entscheidend sind, spielen sich auf atomarer Ebene ab [34].

Die Entwicklungen der vergangenen Jahrzehnte auf dem Gebiet der Analytik haben die Tür für den Blick in bislang unerschlossene Welten weit aufgestoßen. Dabei spielt die Nano-Analytik keineswegs nur eine bedeutende Rolle in der Grundlagenforschung; auch im industriellen Bereich liefert sie wichtige Erkenntnisse über Struktur und Oberflächen von Materialien, Mechanismen von Materialschädigungen oder bietet neue Möglichkeiten in der Materialauswahl und Qualitätskontrolle.

Die Vielfalt der Nanomaterialien ist eine große Herausforderung für die Bewertung möglicher Risiken für Mensch und Umwelt, denn Nanomaterialien identischer chemischer Zusammensetzung können sich nicht nur in Größe und Form unterscheiden, sondern auch durch die Art und Weise, wie die einzelnen Nanopartikel miteinander verbunden sind. Die Nanotechnologie kann im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung nur erfolgreich sein, wenn die Chancen von Nanomaterialien aufgezeigt, aber zugleich mögliche Risiken identifiziert und Strategien zu ihrer Minimierung entwickelt werden. Dazu ist eine Balance zwischen Innovations- und Sicherheitsforschung anzustreben. Forschungspolitisch spricht man neuerdings auch von „Responsible Innovation“.

Natürliche und prozessbedingte (unabsichtlich erzeugte) Nanopartikel sind in der Umwelt des Menschen allgegenwärtig. Ihr Auftreten und Verhalten sind teilweise bekannt und sind vor dem Hintergrund ihrer Allgegenwärtigkeit zu akzeptieren. Allerdings gibt es bisher nur wenige Informationen über absichtlich hergestellte Nanopartikel am Ar-



beitsplatz und in der Umwelt. Bei der Überwachung ihres Auftretens stellen sich große technische Herausforderungen, die mit ihrer geringen Größe und Konzentration sowie der Unterscheidung zwischen hergestellten sowie natürlichen Nanopartikeln zusammenhängen. Der Nachweis von Nanomaterialien in komplexen Matrices wie Kosmetika, Nahrungsmittel, Abfälle, Boden, Wasser oder Schlamm ist noch schwieriger.

Die Liste der Methoden und Verfahren der Analytik für Nanomaterialien ist inzwischen lang. Was aber weiterhin fehlt, sind rechtsverbindliche Definitionen und darauf aufbauende Standardisierungen von Verfahren zur Messung und Charakterisierung. Die mit verschiedenen Messmethoden erzielbaren Ergebnisse sind nicht immer vergleichbar [23].

Da die grundsätzlich geeigneten Messverfahren und Messstrategien zur Charakterisierung und Quantifizierung von Nanomaterialien noch dringend der Weiterentwicklung bedürfen, sollte bis auf Weiteres verstärkt auf präventive Maßnahmen der Expositionsvermeidung gesetzt werden. Erst wenn standardisierte und reproduzierbare Messverfahren zur Charakterisierung und zur quantitativen Messung von Nanomaterialien sowie Konventionen für nanospezifische Eigenschaften festgelegt sind, können nachvollziehbare, praktikable und von der Allgemeinheit akzeptierte Regulierungen angestrebt werden.

# 7 Literatur und Quellen

■ Hinweis: sämtliche Internet-Downloads waren mit Stand vom Januar 2014 verfügbar wie angegeben

- [1] LUBW 2009 - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, - „Nanomaterialien: Arbeitsschutzaspekte“  
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/208954>
- [2] LUBW 2010 - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, - „Nanomaterialien: Toxikologie/Ökotoxikologie“  
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/208956>
- [3] LUBW 2011 - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, - „Nanomaterialien: Anwendungen im Umweltbereich“  
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/208952>
- [4] LUBW 2012 - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, - „Nanomaterialien: Regulierungen (national – international)“  
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/220153>
- [5] Verbundprojekt „nanoGEM“ (Nanostrukturierte Materialien – Gesundheit, Exposition und Materialeigenschaften)  
<http://www.baua.de/de/Presse/Pressemitteilungen/2013/06/pm038-13.html>
- [6] REACH-VERORDNUNG „Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals“: Verordnung (EG) Nr.1907/2006 vom 18. 12 2006; (ABl. Nr. L 396 vom 30.12.2006)  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32006R1907:DE:NOT>
- [7] Book of recommendations for the European Commission – Excerpt (Nanoforce) vom Dezember 2013  
[http://www.nanoforceproject.eu/docs/area-download/nanoforce\\_book\\_of\\_recommendations\\_excerpt\\_final.pdf](http://www.nanoforceproject.eu/docs/area-download/nanoforce_book_of_recommendations_excerpt_final.pdf)
- [8] Wiezorek, C.: „Analytik von Nanopartikeln“, Deutsche Lebensmittel Rundschau, S. 298 ff (2010)
- [9] ISO/TS 27687: „Nanotechnologien – Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte – Nanopartikel, Nanofasern und Nanoplättchen“, Deutsche Fassung DIN CEN ISO/TS 27687 (2008)
- [10] Empfehlung der EU-Kommission Nr. 2011/696/EU vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien (ABl. Nr. L 275 vom 20.10.2011)  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:DE:PDF>
- [11] Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates Nr. 258/97/EG vom 27.01.1997 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten („Novel Foods“) (ABl Nr. L 043 vom 14.02.1997)  
[http://www.umwelt-online.de/regelwerk/eu/95\\_99/97\\_258gs.htm](http://www.umwelt-online.de/regelwerk/eu/95_99/97_258gs.htm)
- [12] Empfehlung der EU-Kommission Nr. 1363/2013/EU vom 12.12.2013 zur Verbraucherinformation von Lebensmitteln bei Verwendung von „technisch hergestellten Nanomaterialien“ (ABl Nr. L 343/26 vom 19.12.2013)  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:343:0026:0028:DE:PDF>
- [13] Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates Nr. 1223/2009/EU vom 30.11.2009 über kosmetische Mittel (ABl Nr. 342 vom 22.12.2009)  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:de:PDF>
- [14] Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates Nr. 528/2012/EU vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten (ABl Nr. L 167 vom 27.06.2012)  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:167:FULL:DE:PDF>
- [15] VCI position on the definition of the term nanomaterial for use in regulations laying down provisions on substances (2010)

- <http://www.nanonorma.org/ressources/rapports-et-avis-union-europeenne/VCI%20position%20on%20the%20definition%20of%20the%20term%20nanomaterial%20-%20final%20-3%20February%202010.pdf>
- [16] Bericht des AK Nanomaterialien des UA I Gefahrstoffmanagement an den AGS vom 13.01.2011  
[http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/AGS/pdf/AGS-Nanomaterialien.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/AGS/pdf/AGS-Nanomaterialien.pdf?__blob=publicationFile)
- [17] European Union (Joint Research Center): „Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes” - JRC58726 (2010)  
<http://ec.europa.eu/dgs/jrc/index.cfm>
- [18] BMBF „Kompetenzatlas Nanotechnologie in Deutschland”; [www.nano-map.de](http://www.nano-map.de)
- [19] Woodrow Wilson International Center: „The project of emerging nanotechnologies” (PEN)  
<http://www.nanotechproject.org/>
- [20] ROYAL SOCIETY and the Royal Academy of Engineering, London: „Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties” (2004)  
[www.nanotec.org.uk/finalReport.htm](http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm)
- [21] BAuA Forschung Projekt F 2261: „Charakterisierung von nanoskaligen Eigenschaften chemischer Stoffe als Grundlage für die Regulierung im Rahmen der REACH-VO (EG)Nr.1907/2006“ (2012)  
<http://www.baua.de/de/Publikationen/Fachbeitraege/F2261.html>
- [22] Nanomaterialien und REACH - Hintergrundpapier zur Position der deutschen Bundesbehörden (BAuA, BfR, UBA – 2013)  
<http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/Nanotechnologie.html>
- [23] European Union (Joint Research Center): „Requirements on measurements of the implementation of the EC definition of the term nanomaterial” – JRC73260 (2012)  
<http://ec.europa.eu/dgs/jrc/index.cfm>
- [24] Plitzko, C. et al: „Messung der inhalativen Exposition gegenüber Nanomaterialien – Möglichkeiten und Grenzen“, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, S. 295ff (2013)
- [25] VDI-RICHTLINIE 3867 Blatt 1: „Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung - Grundlagen“, Februar 2006, Beuth Verlag GmbH Berlin
- [26] Fiedeler, U., Fries, R.: „Messung und Charakterisierung von Nanopartikeln in der Luft“, NanoTrust Dossiers 025 (2011)  
<http://nanotrusted.ac.at/dossiers.html>
- [27] AGS-Bekanntmachung zu Gefahrstoffen 527 „Hergestellte Nanomaterialien“, GMBL S. 498ff (2013)  
<http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/Nanotechnologie.html>
- [28] VDI-RICHTLINIE 3867 Blatt 2: „Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung - Kondensationspartikelzähler“, Mai 2006, Beuth Verlag GmbH Berlin
- [29] Pelzer, J. et al: „Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln“, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, S. 469 ff (2010)
- [30] WIKIPEDIA: <http://de.wikipedia.org>
- [31] Kohlhuber, M. et al: „Lebensmittel und Nanotechnologie“, Deutsche Lebensmittel Rundschau, S. 308 ff (2010)
- [32] Kim, J, Walther, C.: „Laser-induced Breakdown Detection“, Environmental Colloids and Particles - IUPAC (2007)
- [33] CORDOUAN: <http://www.cordouan-tech.com>
- [34] Hessen-Nanotech „Nano-Analytik“  
<http://www.hessen-nanotech.de/dynasite.cfm?dsmid=13995>
- [35] WIKIPEDIA: <http://en.wikipedia.org/wiki/Goniometer>

# Bildnachweis

Titelbild

Quelle: BASF (Nano-Zinkoxid)

Seite 7

Quelle: BASF (Filter-Membran für sauberes Wasser)

Seite 8

Quelle: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

<http://www.fraunhofer.de/de/veranstaltungen-messen/messen/nanotech.html> (Nanopartikel)

Seite 11

Quelle: Wikipedia

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fullerene\\_c540.png?uselang=de](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fullerene_c540.png?uselang=de) (Fulleren C<sub>540</sub>)

Seite 15

Quelle: BASF (Beton, nanoskalige Kristallkeime)

Seite 17

Quelle: Wikipedia

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lotus3.jpg> (Lotus-effekt)

Seite 19

Quelle: BASF

Seite 29

Quelle: BASF (Nanocubes als Speichermedium für Wasserstoff)





