Streulichtanalyse zur Prüfung auf Nanopartikel-Fraktionen

Erstes System zur kostengünstigen Vor-Ort-Überwachung

Das Fraunhofer ICT-IMM entwickelte im Auftrag und in Kooperation mit dem Industriekonsortium SASforREACH einen Aufbau zur Streulichtanalyse, der es Auftragslaboratorien ermöglicht, mit geringem personellem und finanziellem Aufwand kleinste nanopartikuläre Fraktionen in wässrigen Lösungen aufzuspüren. Interessant ist dies z. B. für Löslichkeitsuntersuchungen an synthetisch amorphen Silica-Produkten, einem Anwendungsbeispiel für die Klasse der nanostrukturierten Materialien. Gleichzeitig öffnet es die Tür für eine kostengünstige Vor-Ort-Überwachung der Nanopartikel-Belastung im Wasser.

Nanostrukturierte Materialien

Als »nanoskalig« wird der Größenbereich zwischen 1 und 100 Nanometern (nm) angesehen [1]. Nanomaterialien (NM, siehe ISO/TS 80004-1:2015) werden unterteilt in »Nanoobjekte« (ISO/TS 80004-2, z. B. »Nanopartikel«) und »nanostrukturierte Materialien« (ISO/TS 80004-4). Bei den nanostrukturierten Materialien (NSM) können die nanoskaligen Strukturgrößen, z. B. durch kovalente Anbindung von Nanopartikeln, erreicht werden. Ebenfalls möglich ist die kovalente Aggregation von Nanopartikeln zu größeren Partikeln (ISO/TS 80004-4:2011). Ein wichtiges Qualitätsmerkmal beider NSM-Typen ist die Erfüllung der Anforderung, dass unter mechanischen oder Umwelteinflüssen keine Nanopartikel aus den Aggregaten segregiert werden.

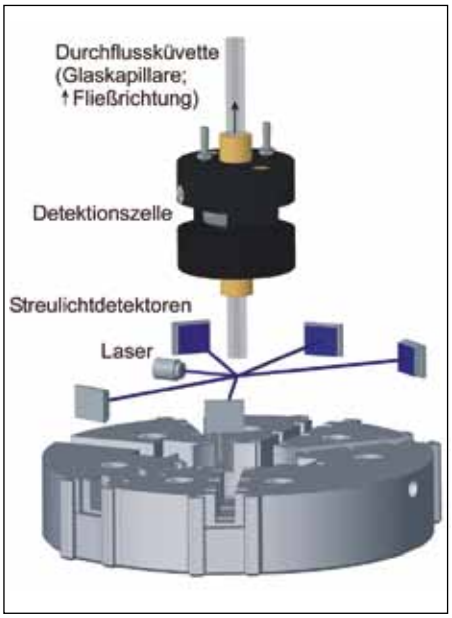
Seit mehr als einer Dekade laufen Untersuchungen über die Auswirkungen einer Langzeitexposition gegenüber Nanopartikeln (NP) auf Umwelt und den menschlichen Organismus, aufgrund der Materialvielfalt kann für viele Materialien aber auch heute noch keine abschließende Bewertung getroffen werden (z. B. [2]).

Anwendungsbeispiel: Synthetisch amorphe Silica-Produkte

Ein typischer Vertreter für nanostrukturierte Materialien sind synthetisch amorphe Kieselsäuren (»Silica«). Diese Materialien werden seit Jahrzehnten mittels irreversibler Aggregation von Primärpartikeln hergestellt und sind unter anderem in Farben und Beschichtungen, in Kosmetika, in Tonern, als Additiv in Lebens- oder Futtermitteln und als Füllstoff in Polymeren zu finden.

Der Herstellungsprozess basiert auf der hydrolytischen Verbrennung von volatilen Chlorsilanen oder auf der Reaktion von Wasserglas (Natriumsilikat) mit mineralischen Säuren. Im ersten Schritt des Herstellungsprozesses werden nanoskalige Primärpartikel gebildet, die sich rasch unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu Aggregaten zusammenlagern. Deren Größe liegt in jedem Fall oberhalb von 100 nm, je nach Systematik der Herstellung kann sie bis zu mehreren Mikrometern betragen. Die Aggregate wiederum bilden durch mehrheitlich physikalische Haftkräfte noch größere Partikel, die sogenannten Agglomerate.

Die Herstellungsprozesse sind so ausgelegt, dass während der Partikelentstehung immer Aggregate gebildet



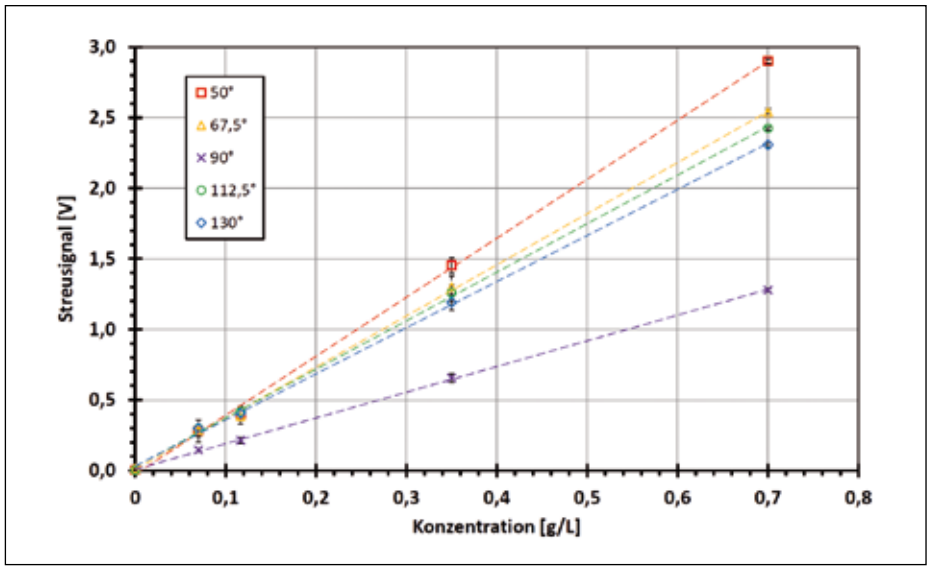
▲ **Abb. 1: Links: Außenansicht des Messsystems. Rechts: Explosionsdarstellung des Detektionsmoduls.**

werden, wodurch das Auftreten freier Primärteilchen im Produkt verhindert wird. Dies schließt jedoch nicht die Möglichkeit aus, dass in einer wässrigen Umgebung Primärpartikel oder Fragmente mit Größen unter 100 nm aus den Aggregaten abgespalten werden könnten. Daher wurde es notwendig, eine technische Überprüfungsmethode bereitzustellen, die den Nachweis führen kann, dass beim Kontakt mit wässrigen Phasen keine nanoskaligen Suspensionen, sondern partikelfreie Lösungen entstehen.

Charakterisierung von Nanopartikeln in verdünnten wässrigen Kolloiden

Die OECD-Testrichtlinie 105 [3] beschreibt die für schwerlösliche Feststoffe anzuwendende Methode zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit, ein wesentlicher Faktor bei der toxikologischen Bewertung.

Bei der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit, speziell von synthetisch amorphem Silica (SAS), wurde die Frage aufgeworfen, ob es sich um eine wirkliche Löslichkeit oder einen Zerfall der Aggregate in Primärpartikel handelt. Wird die OECD-Testrichtlinie 105 auf Silica-Materialien angewandt, so muss daher der gelöste Siliziumanteil emissionsspektrometrisch (ICP-OES), der gelöste Anteil an Orthokieselsäure photometrisch (UV-VIS) und evtl. vorhandene ungelöste partikuläre Reste basierend auf dem Tyndall-Effekt bestimmt werden. Für die letzte Teiluntersuchung stand bislang jedoch kein Analysegerät zur Verfügung, das die Untersuchung von Proben mit den zu erwartenden, extrem geringen Partikelkonzentrationen in einem analytischen Auftragslabor erlaubte. Daher beschloss das Industriekonsortium SASforREACH, diese Lücke in Kooperation mit dem Fraunhofer ICT-IMM in Mainz zu schließen. Das Ergebnis ist das hier beschriebene Proof-of-Principle-Analytiksystem, welches vom Fraunhofer ICT-IMM entwickelt wurde.



▲ **Abb. 2: Typisches Kalibrierdiagramm**

Beschreibung des Messsystems

Das Messsystem (Abb. 1, links) basiert auf kommerziell erhältlichen oder günstig zu fertigenden Komponenten. Es arbeitet vollständig automatisiert und ermöglicht in der aktuellen Konfiguration die gleichzeitige Bestimmung der mittleren Partikelgröße und der Konzentration für Nanopartikel von 5-100 nm Größe. Im Messsystem arbeiten ein blauer Laser (λ = 405 nm), sechs großflächige Silizium-Detektoren (5× Streuung, 1× Transmission) sowie eine eigenentwickelte Elektronik zur Ansteuerung, Signalverstärkung und Datenausgabe (Abb. 1, rechts). Die Probe wird kontinuierlich durch eine Durchflussküvette mit einem Durchmesser von ca. 2,5 mm transportiert, dabei wird die Streuintensität nicht nur winkel-, sondern auch zeitaufgelöst erfasst. Die Messung im Durchfluss ermöglicht es, Bei-

ANZEIGE

träge von deutlich größeren Objekten aufzulösen und bei der Auswertung zu unterdrücken. Die Auswertung basiert auf der Dissymmetriemethode von Doty et al. [4].

Zur Kalibrierung des Geräts wird Ludox® TM-50 (Fa. GRACE), ein monodisperses Silica-Kolloid (Durchmesser: 26 nm) in verdünnter wässriger Lösung eingesetzt. Die Ergebnisse wurden mit komplementären Methoden, u. a. TEM und DLS, verifiziert. Betrieben in einem zertifizierten Auftragslabor erreichte der Aufbau für das Ludox-Kolloid eine Nachweisgrenze von 2-3 mg/L. Abb. 2 zeigt ein typisches Kalibrierdiagramm.

Kommerzieller Einsatz des Messsystems

Das Messsystem ist nicht nur für eine kosteneffiziente Charakterisierung von Nanomaterialien in wässrigen Kolloiden geeignet, sondern auch zur kontinuierlichen Überwachung von Produkten, die potentiell Nanopartikel enthalten. Es kann in einem Auftragslabor (auch unter GLP-Bedingungen) eingesetzt werden, aber auch zur Vor-Ort-Analyse oder an einer Produktionslinie.

Derzeit wird das Messsystem in einer GLP-zertifizierten Prüfeinrichtung zur Durchführung der oben beschriebenen Löslichkeitsstudien an industriellen SAS-Produkten eingesetzt.

Die Studien werden nach OECD-Testrichtlinie 105 mit einer nominellen Ausgangskonzentration von 50 g/L Testsubstanz in Wasser durchgeführt. Die Untersuchung der filtrierten Lösung mittels des beschriebenen Aufbaus ergänzt die Bestimmung des gelösten Anteils an Silizium mittels ICP-OES und UV/VIS-Spektroskopie. Bei allen bisher durchgeführten Messungen lag die Konzentration an ungelösten Partikeln unter der Nachweisgrenze von 3 mg/L.

Die Anwendbarkeit des Geräts ist nicht auf Silica-Kolloide beschränkt, die Übertragung auf andere Materialklassen bedarf lediglich einer Anpassung des Auswertealgorithmus.

Literatur

[1] Thomas, P.J. et al., Trends in Analytical Chemistry 30 (2011); 18-27
[2] Hassellöv et al., Ecotoxicology 17 (2008); 344–361
[3] http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/d
[4] Doty, Paul and Steiner, Robert F., The Journal of Chemical Physics, 18, 1211-1220 (1950), DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.1747913

▶ INFO

Kontakt:
Dr. Ines Frese
Nanoparticle Technology Group
E-Mail: ines.frese@imm.fraunhofer.de
Christoph Bantz
Nanotherapeutics Group
E-Mail: christoph.bantz@imm.fraunhofer.de
Fraunhofer ICT-IMM · Carl-Zeiss-Str. 18-20
55129 Mainz · www.imm.fraunhofer.de

Dr.-Ing. Jürgen Nolde
Director Product Stewardship CT & MT EMEA
E-Mail: juergen.nolde@grace.com
GRACE Europe Holding GmbH
In der Hollerhecke 1 · 67547 Worms
www.grace.com

Dr. Martin Reisinger
Director Quality Management Silica
E-Mail: martin.reisinger@evonik.com
Evonik Resource Efficiency GmbH
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau
www.evonik.com

Dr. Mario Heinemann
Head Product Stewardship HDK
E-Mail: mario.heinemann@wacker.com
Wacker Chemie AG · Johannes-Hess-Str. 24
84489 Burghausen · www.wacker.com

Dr. Olena Affolter
Head of Analytical Chemistry
E-Mail: olena.affolter@laus.de
Laus GmbH · Auf der Schafweide 20
67489 Kirrweiler · www.laus.de