

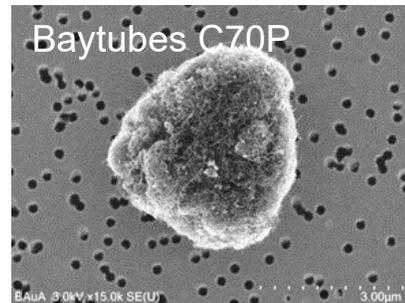
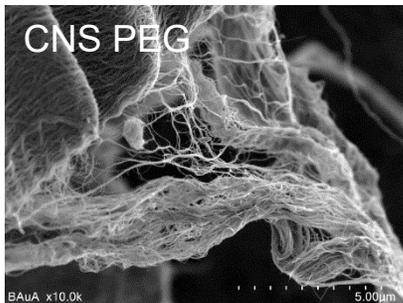
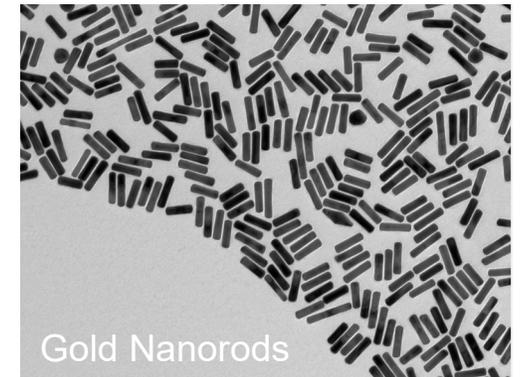
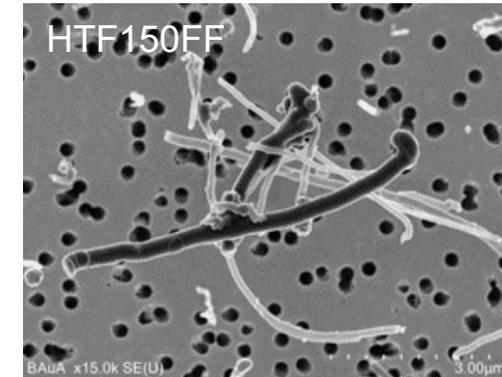
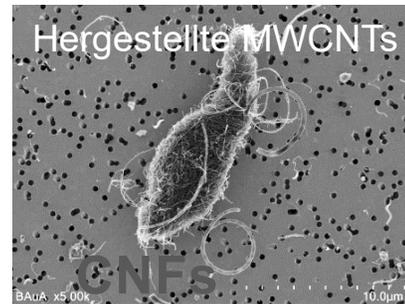
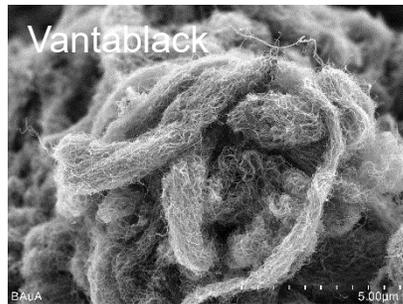
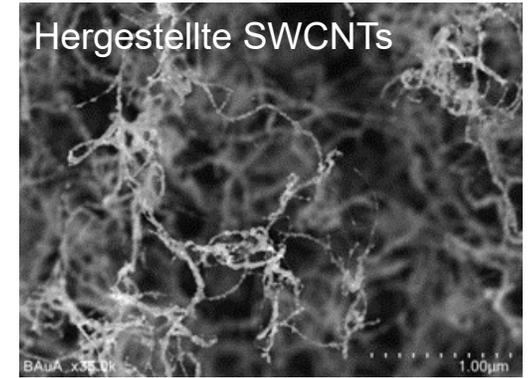
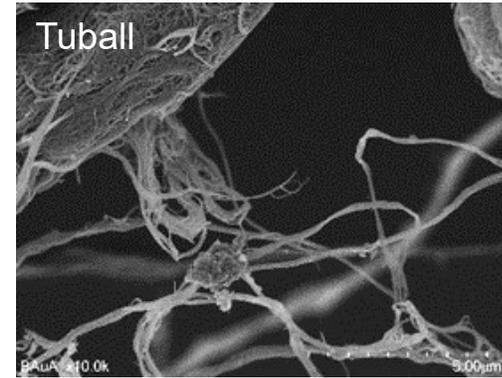
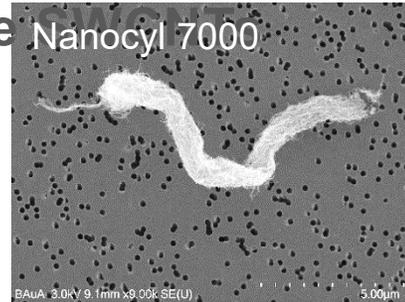
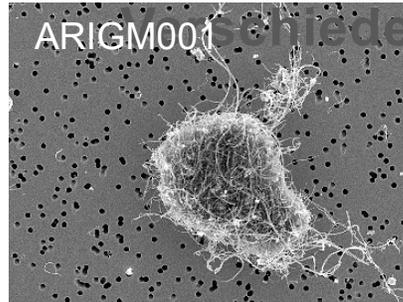


Bundesanstalt für Arbeitsschutz
und Arbeitsmedizin

Automatisiertes Zählverfahren für nano- und mikroskalige Fasern am Arbeitsplatz

Sabine Plitzko und John Schumann

Verschiedene MWCNTs



TRGS 527 „Hergestellte Nanomaterialien“

Bei Tätigkeiten mit **biobeständigen faserförmigen Nanomaterialien, die den WHO-Faserkriterien entsprechen**, sowie bei Tätigkeiten mit biobeständigen Nanofasern, für die bisher **keine morphologischen Prüfungen vorliegen**, wäre es erforderlich die Faserkonzentrationen zu ermitteln. Eine Faserkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz unter **10.000 F/m³** ist anzustreben.

Aktuell befindet sich eine **veröffentlichte Methode** zur Bestimmung der Anzahlkonzentration luftgetragener faserförmiger Nanomaterialien in der Validierungsphase. Auskunft über den Sachstand geben BAuA und IFA

Messung nano- und mikroskaliger faserförmiger Materialien an Arbeitsplätzen (Teil 1)

S. Pitzko, A. Meyer-Plath, N. Dziurowitz, B. Simonow, P. Steinle, M. Mattenklott

Messung nano- und mikroskaliger faserförmiger Materialien an Arbeitsplätzen – Teil 2

S. Pitzko, A. Meyer-Plath, N. Dziurowitz, B. Simonow, P. Steinle, M. Mattenklott

Überprüfung eines neuen Mess- und Analyseverfahrens für nano- und mikroskalige Fasern am Arbeitsplatz

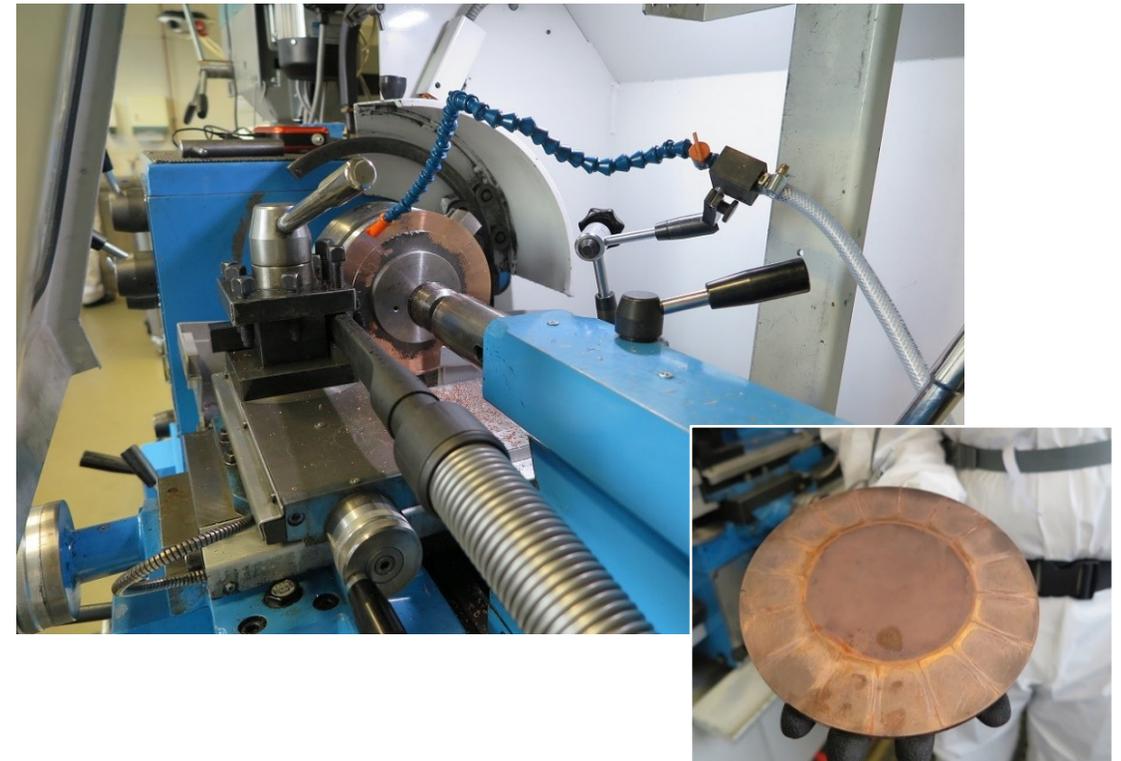
Tätigkeiten bei denen die Expositionsmessungen durchgeführt wurden:

- Herstellung von CNT-Materialien (MWCNT und SWCNT)
 - Festbett-gestützte CVD
 - Aerosol-gestützte CVD
- Handling von trockenen CNT-Pulvern
 - Wiegen von Pulvern
 - Mischen von Pulvern
- Herstellung von wässrigen Dispersionen mit MWCNT
 - Dispergieren am Dreiwalzwerk
 - Dispergieren mit Ultraschall
- Extrudieren von CNT-haltigen Pulvern
- Herstellung von CNT-haltigen Halbzeugen
 - Ausstreichen einer CNT-haltigen Suspension auf Spezialpapier
 - Sprühprozess von CNT-haltiger Suspension
 - Mechanische Bearbeitung von CNT-haltigen Kompositen
- Charakterisierung von CNT-Materialien/-Halbzeugen (u.a. Qualitätskontrolle)



Herstellung von CNT-haltigen Halbzeugen

Mechanische Bearbeitung von CNT/CNF-haltigen Kompositen



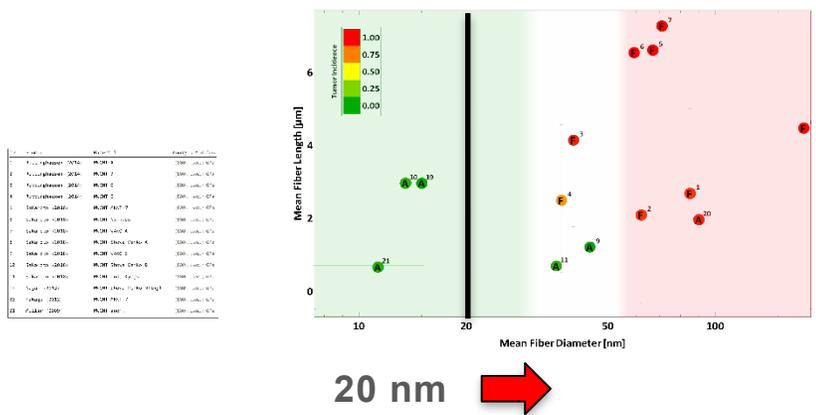
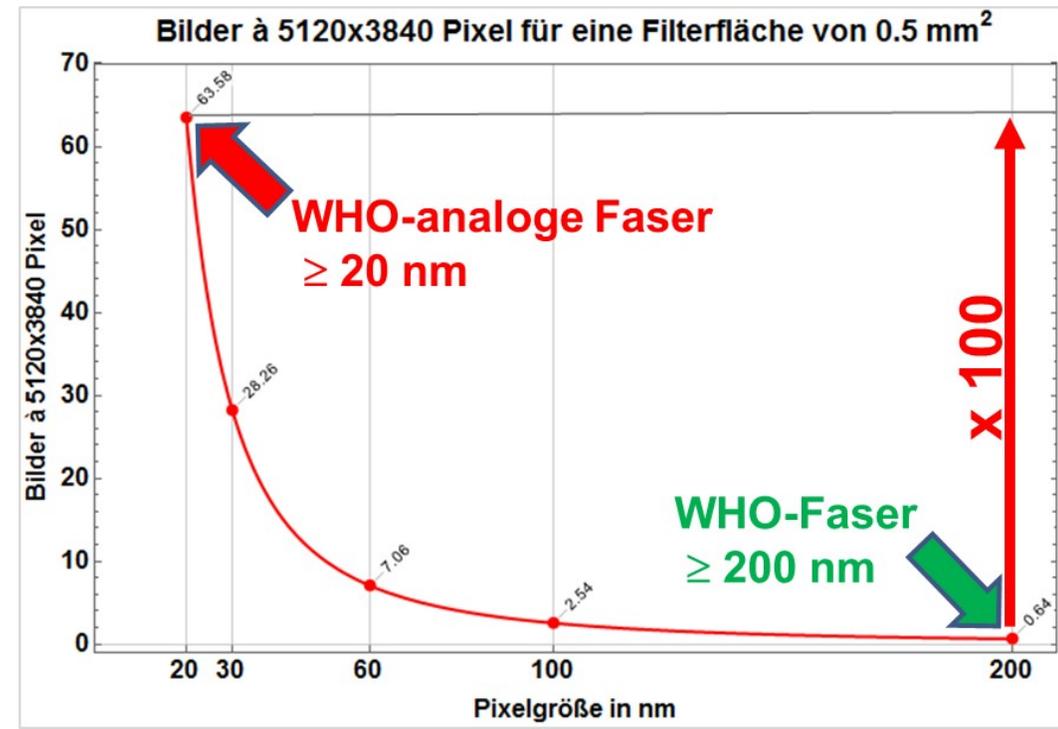
Anwendung als thermale Schnittstelle für modulare Satelliten (Labormaßstab)

- Berücksichtigt werden Fasern mit **20 nm** < D < 3 µm.
- Das **spezifische Luftvolumen** muss unter Beachtung der am Arbeitsplatz vor-herrschenden Staubkonzentrationen und des resultierenden Auswerteaufwands so gewählt werden, dass die analytische **Nachweisgrenze 10.000 WHO-Fasern/m³** erreicht werden kann.
- An Stelle der Angabe zur Vergrößerung werden Fragen der Erkennbarkeit von Strukturen mit dem Begriff **REM Pixelgröße** angegeben.
- **Visuelle Auswertungen erfolgen nicht direkt am REM sondern aufgrund der hohen Anzahl auszuwertender Bilder, offline (digitalisierte Bilder).**
 - + Kurze Prozessdauer oder bei zu erwartender hoher Filterbelegung → weit über 700 auszuwertende Bilder
- Aufgrund der offline Auswertung ist ein nochmaliges Einschleusen der Probe für eine EDX Analyse im REM oder im Raman Mikroskop und damit eine Wiederfindung einzelner Fasern notwendig und damit Voraussetzung für das neue Mess-und Analyseverfahren.

Höherer Analyseaufwand aufgrund höherer Auflösung

	Pixelgröße	Notwendige Bildanzahl für 0,5 mm ² Filterfläche	
		,2 MPixel	20 MPixel
flexible Fasern	1 nm	420 000	25 400
	3 nm	46 700	2 825
	6 nm	11 700	707
	12 nm	2 920	177
rigide Fasern	25 nm	670	41
	50 nm	168	10
	100 nm	42	3

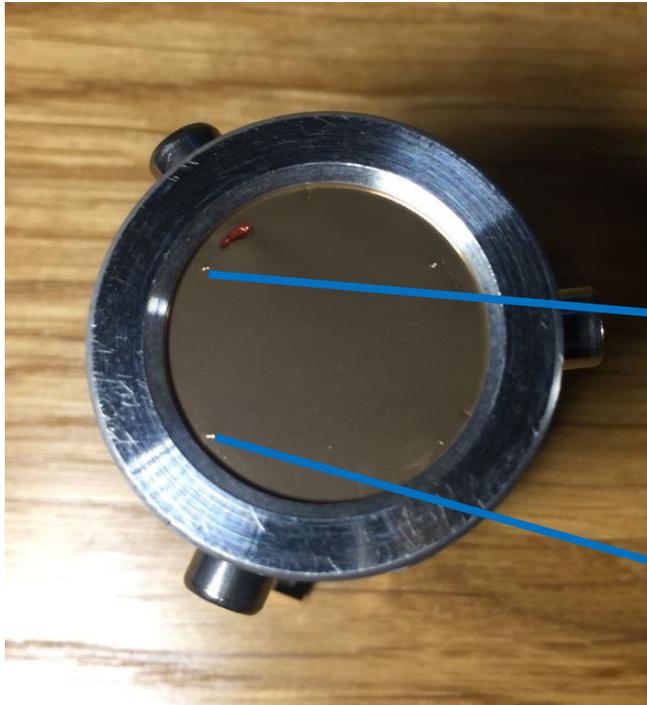
Für eine 10x höhere Auflösung müssen **100x mehr Bildpunkte** im REM aufgenommen werden!



Software für die Offline-Analyse von REM-Bildern ist zwingend erforderlich !!

Automatisierte Bildaufnahme am REM

Eigenentwicklung
Software
TiNa



The screenshot displays the TiNa 2.3.7 software interface. It features a main window with a SEM image of a sample, overlaid with a grid of measurement points. The interface includes several panels:

- Punktinformationen:** Displays project details such as 'Projektname: Tenax-E HTS40', 'Bilddatei: CFB_2022_04_20_001_01_Probenc', and 'Kommentar: CFB_2022_04_20_001_01'.
- Übersicht:** Shows a top-down view of the sample with a grid of points and a selection box.
- Steuerung:** Controls for the Hitachi SEM SU8200, including 'Verbinden' and 'Trennen' buttons.
- Probenorientierung:** Controls for setting the reference point and orientation, with 'Anzeigen' and 'Anfahren' buttons.
- Punktmessung:** Controls for measuring individual points, including 'An', 'Aus', 'Gemessen', and 'Pos' fields.
- Punktstellung:** Controls for setting the grid, including 'Raster' and 'Zufall' options, and 'Anzahl Breite', 'Anzahl Höhe', and 'Anzahl gesamt' fields.
- Tischkoordinaten [µm], Protokoll:** Fields for X, Y, and Z coordinates, and a log window showing the current time and project path.

Orientierung der Probe
Zufällige Positionen
Ein Bild für jede Position

Softwaregestützte Auswertung der REM-Aufnahmen

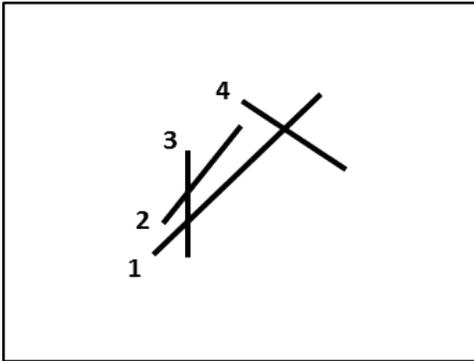
Software "FibreDetect"

- Manuelle und/oder automatisch **Erkennung von Objekten**
- **Objektklassifizierung** und **Größenvermessung**
- Export von **Objekten und Objektpositionen** zur erneuten Messung

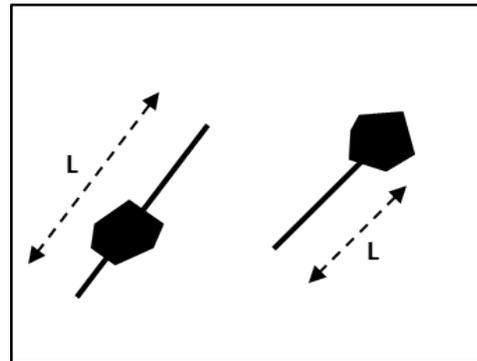
The screenshot displays the FibreDetect 1.4.29 software interface. The main window is titled "FibreDetect 1.4.29 (Apr 25 2022) - AP_2018_10_09_002.fib - Bearbeiter: Schumann". The interface is divided into several panels:

- Bilderliste:** A list of image files with columns for "S" (status), "Bildnr." (image number), and "Ursprung" (source). Image 0105 is highlighted in green.
- Bildansicht:** A large image view showing a scanning electron micrograph (SEM) of a material surface. A red box indicates the selected image (0105). A scale bar at the bottom right shows 21.2 µm. Below the image, the pixel size is set to 4.961 nm, and there is an "Autokontrast" checkbox.
- Objektklassifizierung:** A table listing detected objects with columns for "Kl." (classification), "Typ", "Status", "Lä..." (length), "Breite" (width), and "Se" (segment). The table contains several entries, with "HARFO (F)" and "HARPA (E)" highlighted in yellow.
- Segment:** A detailed view of a selected object (Segment: 0011 aus Bild: 0105:1 von Schumann). It shows a magnified SEM image of a fiber-like structure with a yellow outline. A scale bar at the bottom right shows 1.8 µm. Below the image, the object's dimensions are displayed: Länge 3361, Breite 1 110 [nm], Verhältnis 30.6. Other parameters include Anzahl 13, ausgewählt: 1, Splines 1, and Breitenmaxima 1.

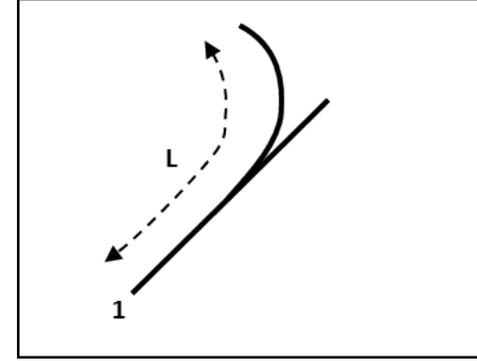
Zählregeln für die Bestimmung von Faseranzahlkonzentrationen



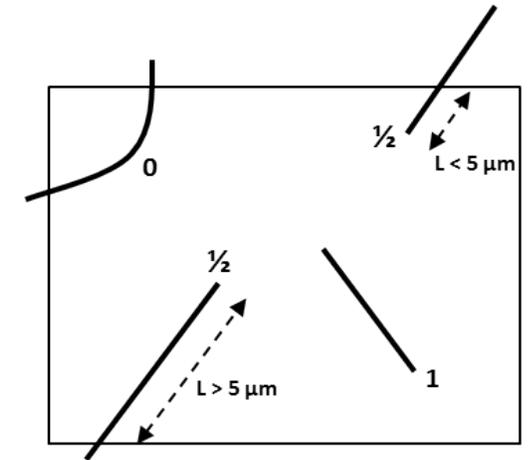
Sich überschneidende Fasern werden einzeln gezählt



Für die Bestimmung der Faserlänge werden anhängende Partikel (z.B. Katalysatoren oder Verunreinigungen) ignoriert.



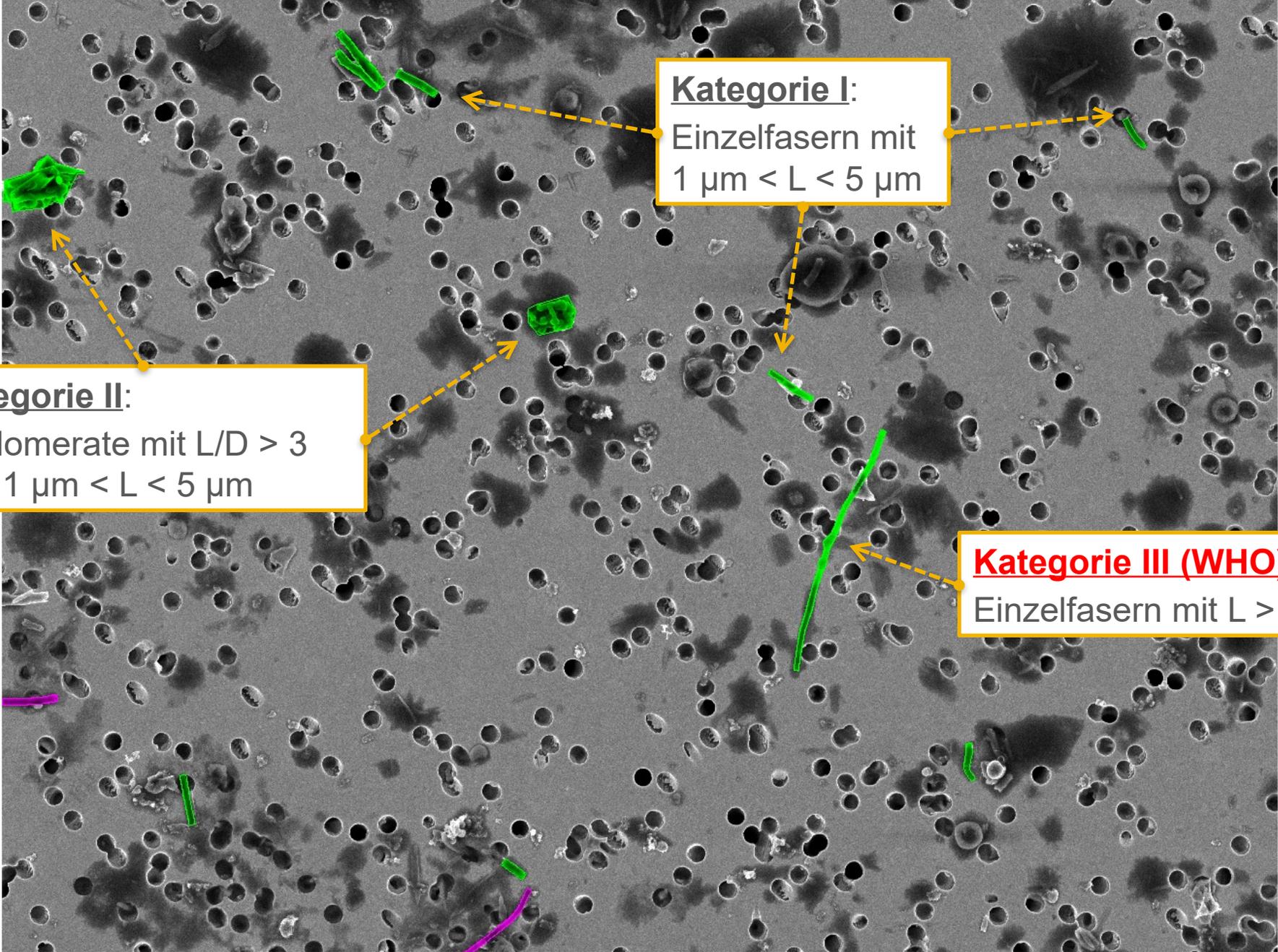
Sich aufspießende Fasern werden als eine Faser gezählt



Fasern, die mit einem Ende außerhalb des Zählfeldes liegen, werden als $\frac{1}{2}$ Faser gezählt

Faserförmige Objekte:
Sphärische Objekte:

Bestimmung des **mittleren Durchmessers** und **Länge**
Bestimmung der **projizierten Fläche** (Feret-Durchmesser)

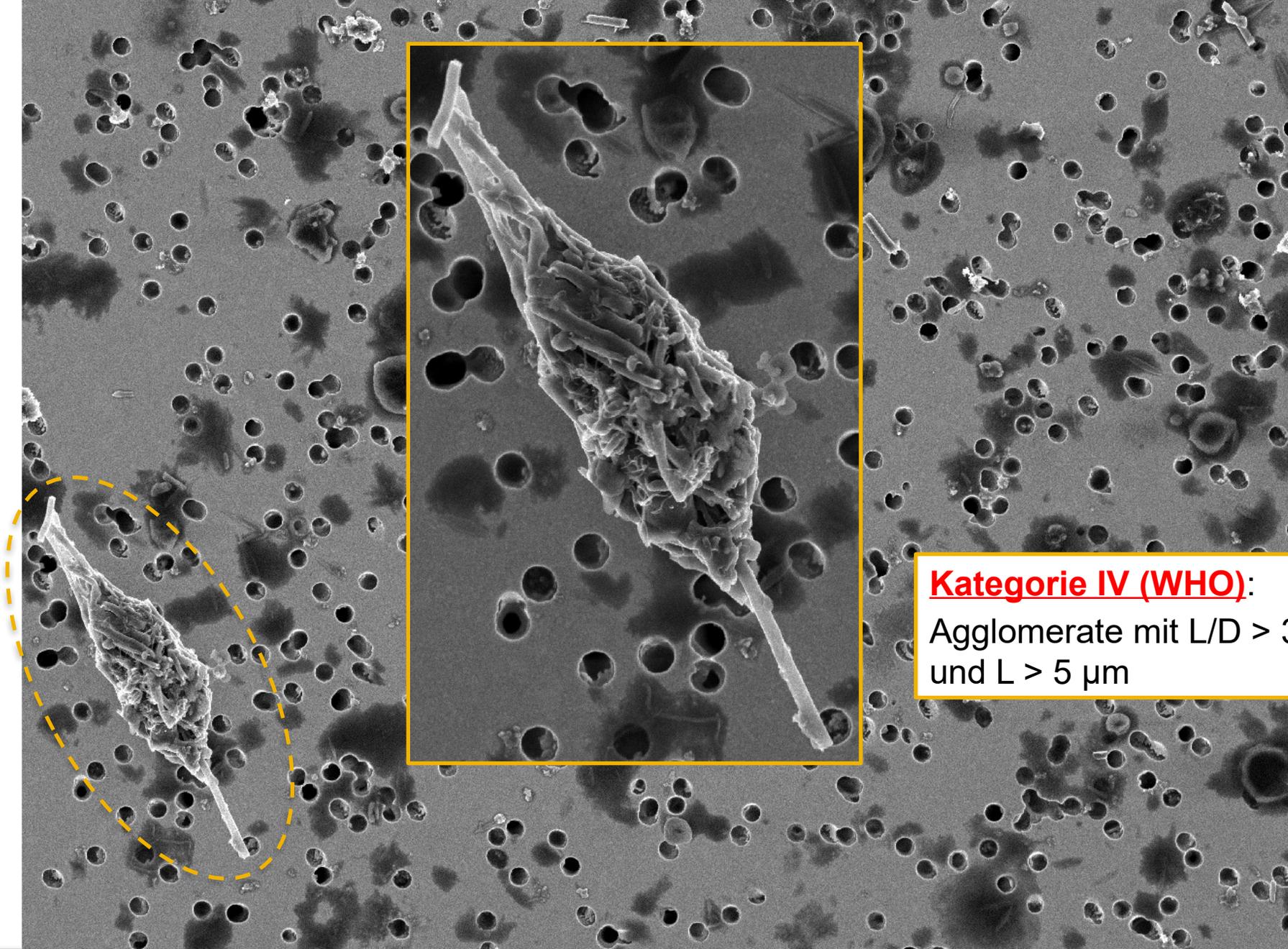


Kategorie II:
Agglomerate mit $L/D > 3$
und $1 \mu\text{m} < L < 5 \mu\text{m}$

The image shows a dense field of fibers. Three categories are highlighted with colored lines and arrows: Category I (green lines) points to short, thin fibers; Category II (orange arrows) points to irregular, clumpy agglomerates; and Category III (red lines) points to long, thin fibers. The background is filled with many small, circular fibers.

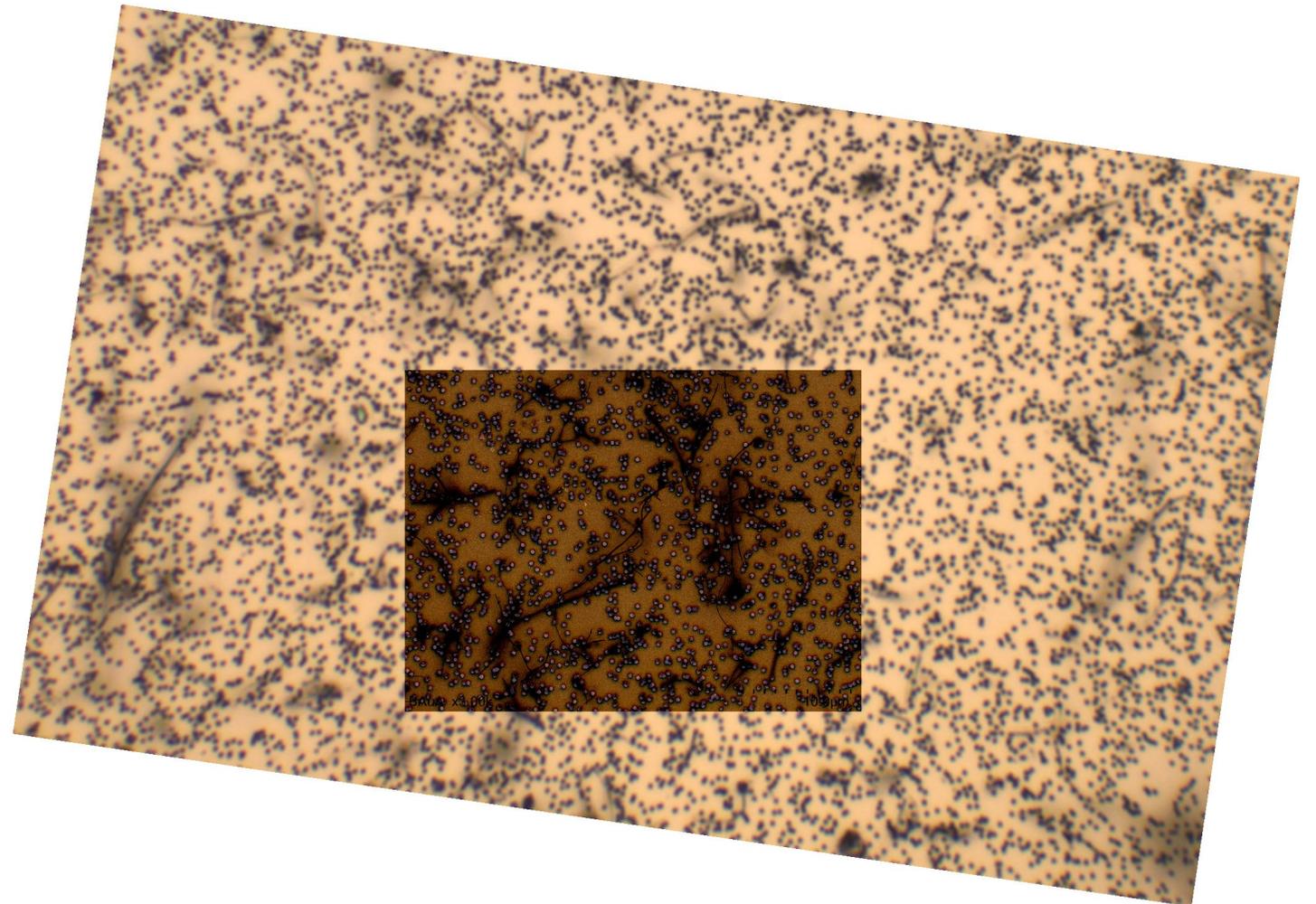
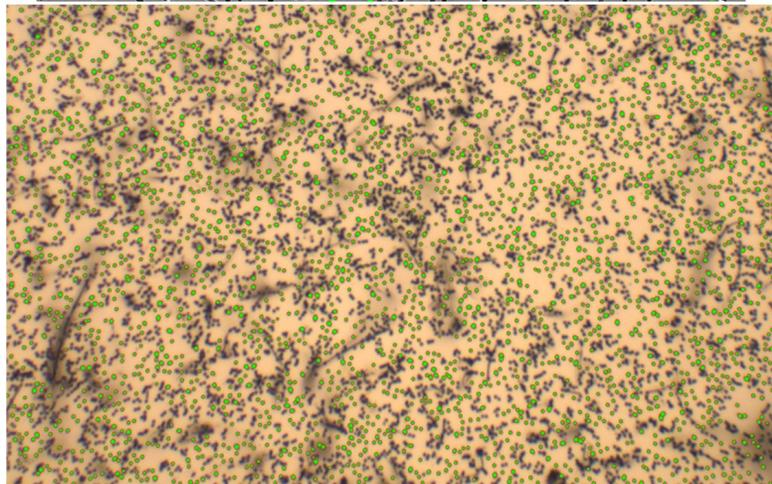
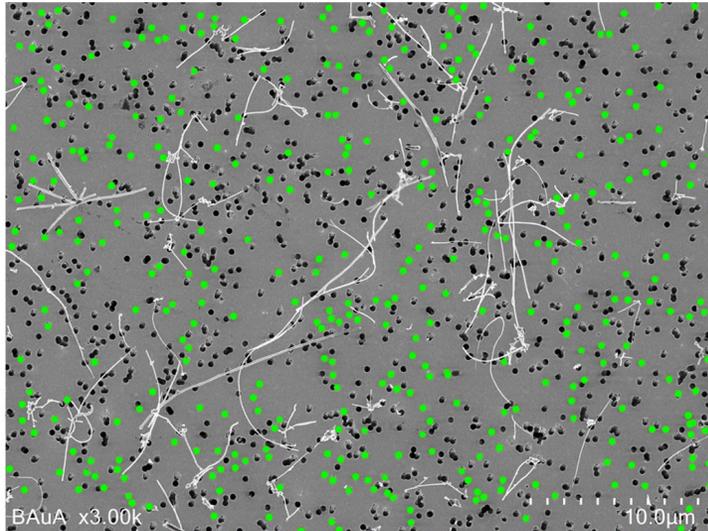
Kategorie I:
Einzelfasern mit
 $1 \mu\text{m} < L < 5 \mu\text{m}$

Kategorie III (WHO):
Einzelfasern mit $L > 5 \mu\text{m}$



Kategorie IV (WHO):
Agglomerate mit $L/D > 3$
und $L > 5 \mu\text{m}$

Korrelative Mikroskopie REM-SE – Raman OM

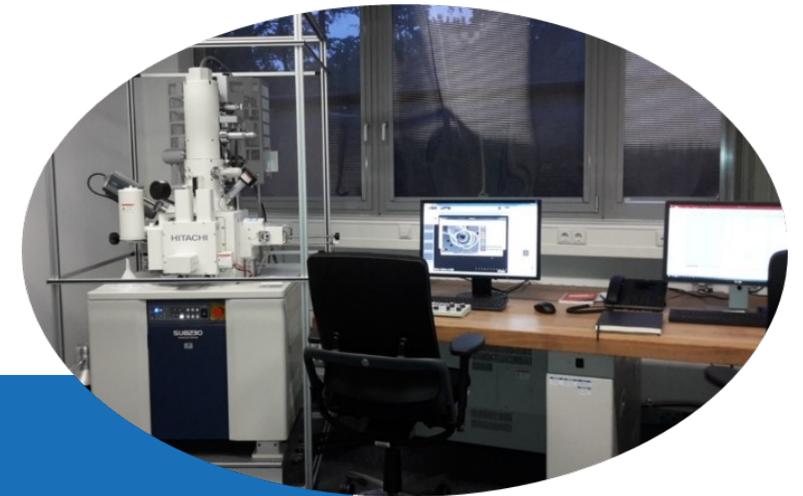


Ergebnisse der durchgeführten Arbeitsplatzmessungen

	Messungen	Messungen < 10.000 F/m ³	WHO Objekte F ; A	Faseranzahlkonzentration [F/m ³]	Obergrenze eines 95%-Vertr.bereichs [F/m ³]	Material	Tätigkeit
Messungen insgesamt	99	91	8 Messungen > 10.000 F/m³				
Personenbezogen	17	14	4 ; 1 1,5 ; 2,5 0 ; 1	16.620 13.351 3.315	38.786 34.185 18.468	HTF150FF VantaBlack CNS PEG	Sägen Verbundstangen Einwaage Wiegen/Mischen
Nahfeld (außerhalb von techn. Schutzmaßnahmen)	19	17	5 ; 0,5 0 ; 2	18.234 6.665	41.002 24.077	HTF150FF CNS PEG	Sägen Verbundstangen Wiegen/Mischen
Fernfeld (4-5 m entfernt)	15	14	2,5; 1,5	13.308	34.073	HTF150FF	Sägen Verbundstangen
Hintergrund (vor dem Prozess)	32	32	0	-	-		
Außenluftmessungen Freimessung	7 1	7 1	0 0	- -	- -		
Messungen in techn. Schutzmaßnahmen	8	6	9 ; 1 1 ; 3,5	33.408 15.010	61.439 36.557	HTF150FF Tuball	Mischen Glovebox Einwaage Abzug

Softwaregestützte Auswertung der REM-Aufnahmen - Fazit

- Automatische Erkennung und Auszählung faserförmiger Objekte → Faseranzahlkonzentration
 - Zeitersparnis durch TiNa
 - Qualitätssicherung (keine subjektive Fehleinschätzung)
- Testversion kann für Forschungszwecke zeitlich befristet zur Verfügung gestellt werden



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!