

Unterschiede der physischen Partikelgröße und des aerodynamischen Durchmessers eines Partikels – zwei Größen, zwei unterschiedliche Welten

Am 18. Februar 2020 wurde die Einstufung von Titandioxid-Pulvern in der CLP-Verordnung als Krebsverdachtstoff (Karzinogen, Kategorie 2) veröffentlicht.¹ Das Besondere an diesem Eintrag in den CLP-Anhang VI ist nicht nur die Begründung auf unspezifischen Partikeleffekten, sondern auch die komplexe Umsetzung mit verschiedenen Bedingungen und Anmerkungen. Die Hersteller titandioxid-haltiger Pulver stehen daher vor der Herausforderung zu identifizieren, ob ihre Produkte diese Einstufungskriterien erfüllen. Entscheidend dabei ist der aerodynamische Durchmesser der Partikel – eine Größe, die bisher nicht zur Charakterisierung eines Pulverprodukts verwendet wurde.

Erste Messergebnisse der Hersteller legen nahe, dass viele Titandioxid-Pulver nicht den Einstufungskriterien entsprechen. Dies führt zu vermehrten Fragen, da die Pigmente typischerweise mit Partikelgrößen von unter 1 µm hergestellt werden und dies auch so in Form von bspw. der Angabe eines entsprechenden in Dispersionen gemessenen d50-Werts kommuniziert wird. Im Rahmen der VdMi Projektgruppe Analytik/Staubmesstechnik wurde daher detailliert diskutiert, warum ein d50-Wert von unter 1 µm und eine Nicht-Einstufung des Titandioxid-Pulver sich keineswegs widersprechen müssen, und die Ergebnisse in Form dieses Informationspapiers festgehalten.

Welche Titandioxid-Pulver müssen eingestuft werden?

Unter die Einstufung fallen Titandioxid-Pulver sowie titandioxid-haltige Pulver, welche einen TiO₂-Anteil in Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser ≤ 10 µm von ≥ 1 %_m besitzen. Flüssige Gemische sind nicht von der Einstufung betroffen. Es muss jedoch, wenn solche feinen Partikel enthalten sind, vor der Bildung gefährlicher Tröpfchen gewarnt werden (EUH211). Feste Gemische müssen ab einem Titandioxid-Gehalt von 1 %_m den Zusatzhinweis EUH212 tragen.²

Aufgrund der komplexen Natur der Klassifizierung kann allein aufgrund des Titandioxid-Gehalts eines Pulvers somit keine Entscheidung bezüglich der Einstufung getroffen werden. Dafür ist eine umfangreiche Analytik zur Bestimmung des aerodynamischen Durchmessers nötig, welcher im Gegensatz zur Partikelgröße normalerweise nicht zur Charakterisierung von Pulvern herangezogen wird.

Was beschreiben der physische und der aerodynamische Partikeldurchmesser?

Für den physischen Partikeldurchmesser gibt es keine feste Definition. Er beschreibt die physikalischen Grenzen – also die Ausmaße/die Größe – des meist als kugelförmig angenommenen Partikels. Er wird bestimmt durch die Abgrenzung des Partikels zum umgebenden Medium. Als Annäherung wird der typischerweise am dispergierten Pulver gemessene Durchmesser als Partikelgröße bezeichnet und in der Regel in Form von d50-Werten in technischen Merkblättern angegeben. Da die Partikelgröße aufgrund der physikalischen Effekte bei der Lichtstreuung erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften von Pigmentpulvern in der Applikation hat, wird dieser Parameter von den Herstellern bei der Produktion sehr genau überwacht und kontrolliert.

¹ Delegierte Verordnung (EU) 2020/217, veröffentlicht im Amtsblatt der Europäischen Union L44 und L51.

² Siehe auch VdMi FAQs *Folgen der Einstufung von Titandioxid-Pulvern* ([Download](#)).

Der aerodynamische Durchmesser hingegen beschreibt das Sinkverhalten eines Partikels als Staubpartikel (Aerosol) in unbewegter Luft. Dabei wird auf die Form einer perfekten Kugel sowie einer Dichte von 1 g/cm^3 normiert. Es besteht somit kein direkter Bezug zum physischen Erscheinungsbild des Partikels, der aerodynamische Durchmesser stellt lediglich unter bestimmten Annahmen das Sinkverhalten eines Partikels dar.

Definition des aerodynamischen Durchmessers gemäß EN 481:
„The diameter of a sphere 1 g cm^{-3} with the same terminal velocity due to gravitational force in calm air, as the particle, under the prevailing conditions of temperature, pressure and relative humidity.“

Warum unterscheiden sich die beiden Größen?

Pigmente und Füllstoffe weisen zumeist irreguläre Partikelformen auf. Durch den größeren Luftwiderstand fallen sie dadurch tendenziell langsamer als wenn sie eine perfekte Kugelform besitzen würden. Im Extremfall, also dem Vorliegen von Blättchen, treten zudem noch weitere, den Fall verlangsamende Effekte auf. Der sogenannte Stokes Durchmesser, also dem äquivalenten Durchmesser einer perfekten Kugel mit der gleichen Sinkgeschwindigkeit, ist daher kleiner als die physischen Ausmaße des Partikels.

Zusätzlich besitzen Pigmente und Füllstoffe meistens Dichten, die deutlich höher liegen als 1 g/cm^3 . Die vorliegenden Agglomerate und Aggregate wiederum können jedoch durch ihre Porosität auch Dichten von unter 1 g/cm^3 aufweisen. Normiert man den Stokes Durchmesser somit auf diese Dichte, wird der dann als aerodynamische Durchmesser bezeichnete Wert entsprechend größer oder kleiner.

Durch den hohen Einfluss der Partikelform auf die Sinkgeschwindigkeit und die Bildung von Agglomeraten und Aggregaten, lässt sich der aerodynamische Durchmesser nicht aus den Werten zur Partikelgröße einfach berechnen. Umgekehrt können aus dem aerodynamischen Durchmesser eines Partikels auch keine pauschalen Rückschlüsse zur Partikelgröße getroffen werden. Daher wird der aerodynamische Durchmesser eines Pulvers durch entsprechende Messungen bestimmt.

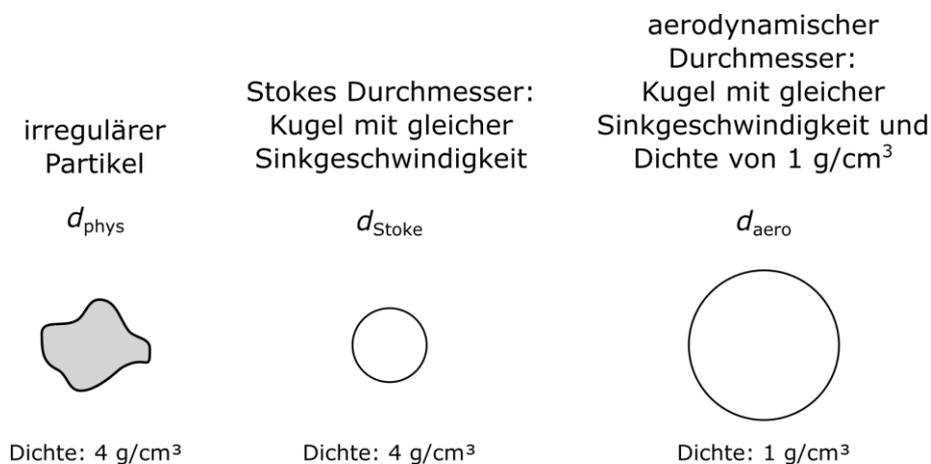


Abbildung 1: Vereinfachter Zusammenhang der unterschiedlichen Durchmesser zur Beschreibung von Partikeln am Beispiel eines Primärpartikels.

Wie wird der aerodynamische Durchmesser eines Pulvers gemessen?

Um den aerodynamischen Durchmesser eines Pulvers zu bestimmen, müssen die darin enthaltenen Partikel zuerst in ein Aerosol überführt werden. Dabei können verschiedene Methoden zur Stauberzeugung genutzt werden, welche in entsprechenden Messnormen festgehalten sind.³ Bei der Bestimmung des aerodynamischen Durchmessers ist somit die im Aerosol vorliegende Form des Pulvers ausschlaggebend. Dies können somit sowohl Primärpartikel, als auch Aggregate und Agglomerate sein. Die gewählte Methode der Aerosolerzeugung sowie äußere Faktoren wie beispielsweise die Luftfeuchtigkeit, welche die Bildung von Agglomeraten stark beeinflussen kann, können daher das Messergebnis beeinflussen.

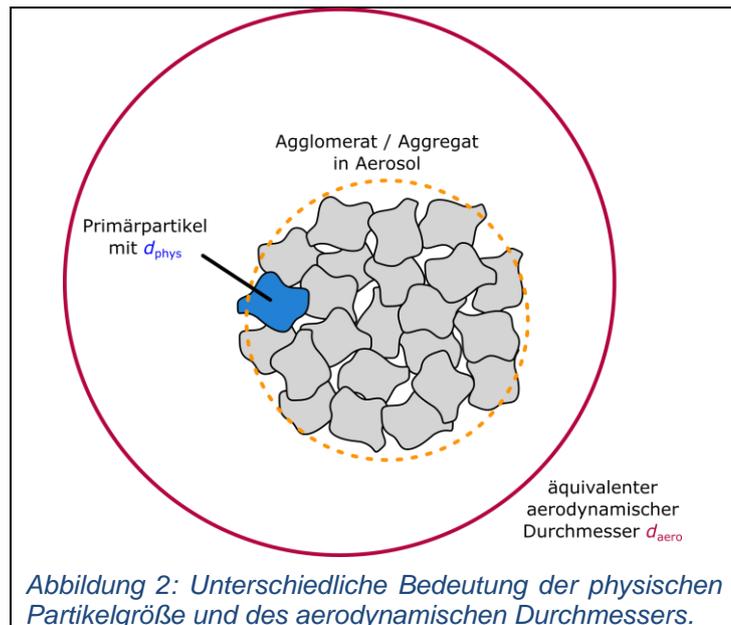
Dies ist ein weiterer Punkt, warum Angaben zur Partikelgröße und zum aerodynamische Durchmesser eines Pulvers sehr unterschiedlich sein können und nicht direkt miteinander korrelieren. Messungen haben gezeigt, dass Pigmente und Füllstoffe unter normalen Umständen stark zur Bildung von Agglomeraten und Aggregaten neigen. Die tatsächlich im Aerosol vorliegenden Partikel sind somit deutlich größer als die (Primär-)Partikel, für welche Partikelgrößen bestimmt und in Form von d_{50} -Werten angegeben werden.

Für die Bestimmung der im Aerosol vorliegenden aerodynamischen Partikeldurchmesser werden in den entsprechenden Normen unterschiedliche Filtersysteme oder Analysemethoden definiert.³

Zusammenfassung – Fazit

Aufgrund der komplexen Gestaltung des Einstufungseintrags für Titandioxid ist keine einfache Aussage zu solchen Pulverprodukten möglich. Die benötigten Messdaten zum aerodynamischen Durchmesser müssen eigens erhoben werden, da diese nicht mit dem typischerweise als d_{50} -Wert angegebenen, mittleren Partikelgröße übereinstimmen.

Messungen haben gezeigt, dass Pigmente und Füllstoffe zur Ausbildung von Agglomeraten und Aggregaten neigen, wodurch die bei der Staubung erzeugten Partikel deutlich größer als die einzelnen Partikel sind. Entsprechend liegt auch der gemessene aerodynamische Durchmesser in anderen Größenordnungen.



Die Angabe eines dispersionsbasierten d_{50} -Werts unter der für die Einstufung relevante Grenze von $10 \mu\text{m}$ steht somit nicht im Widerspruch zu einer korrekt ausgeführten, negativen Klassifizierungsentscheidung und einer entsprechenden Nicht-Kennzeichnung des Pulvers.

Ansprechpartner:

Verband der Mineralfarbenindustrie e. V.
Dr. Heike Liewald

liewald@vdmi.vci.de

Der Verband der Mineralfarbenindustrie e. V. vertritt die deutschen Hersteller von anorganischen (wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide), organischen und metallischen Pigmenten, Füllstoffen (wie z. B. Kieselsäure), Carbon Black, keramische Farben, Lebensmittelfarben, Künstler- und Schulfarben, Masterbatches sowie von Produkten für die angewandte Photokatalyse.

³ Beispielsweise EN 15051, DIN 55992 oder EN 17199.