

Abschlussbericht UMSICHT Projekt

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: **03X0091L**

Vorhabensbezeichnung:

„Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien - vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt - UMSICHT“

Laufzeit des Vorhabens: **01. Mai 2010 bis 30. April 2013**

Abschlussbericht

Vorhaben: „Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien – vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt – UMSICHT“

Zuwendungsempfänger: rent a scientist GmbH

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03X0091L gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger:
RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: *03X0091L*

Inhalt

1	Kurze Darstellung.....	3
1.1.	Aufgabenstellung.....	3
1.2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	3
1.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4.	Wissenschaftlicher und Technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	4
1.4.1	Stand der Technik	4
1.5.	Verwendete Fachliteratur	6
1.5.1	Literaturverzeichnis	6
1.5.2	Informations- und Dokumentationsdienste.....	7
1.6.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2	Darstellung des Projektverlaufs	7
2.1.	Erzieltes Ergebnis.....	7
2.1.1	Herstellung von Nanosilber	7
2.1.2	Entwicklung von Analyseverfahren	8
2.1.3	Herstellung der Vorprodukte.....	14
2.1.4	Musterproduktion.....	17
2.1.5	Unterstützung beim LCA Nanosilber	23
2.2.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses	23
2.3.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	24
2.4.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	26
3	Erfolgskontrollbericht.....	27

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: *03X0091L*

1 Kurze Darstellung

1.1. Aufgabenstellung

Das Risiko von Nanomaterialien wird momentan auf europäischer Ebene und durch Bundesoberbehörden evaluiert. Planungssicherheit und Zulassungen auf Basis von nanospezifischen Daten ist die Grundlage einer Vermarktung von Nanomaterialien. Für den Industriepartner rent a scientist GmbH ist UMSICHT ein Projekt, zur Entwicklung dieser Grundlage.

Die Firma rent a scientist GmbH nimmt als Industriepartner unter folgendem Arbeitspaket am Projekt UMSICHT teil:

- Teilziel 2: Untersuchung des Verbleibs, der Exposition und Wirkung von Silber in Verbrauchsprodukten (produktspezifische Silbernanomaterialien)“

An realen Textilprodukten sowie spezifisch hergestellten Textilmustern werden die antibakterielle Wirkung, die Stabilität der Silbernanopartikel (Ag-NP) im Produkt während der Nutzung inklusive der Reinigung, der daraus resultierende Eintrag in die Umwelt sowie die Wirkung der Eintragsprodukte und der verwendeten Ag-NP in allen relevanten Umweltkompartimenten untersucht.

- Teilaufgabe 2.1: Simulation nutzungsrelevanter Szenarien
- 2.1.1: Essentielle Vorarbeit und Produktentwicklung

Ziel dieses Gesamtprojekt-Arbeitspaketes ist es, durch die Charakterisierung bestehender Ag-NP-haltiger Produkte essentielle Unterschiede der Produkte zu ermitteln und die Einflüsse der Herkunft der Ag-NP, der verwendeten Textilhilfsmittel, des textilen Grundmaterials sowie gebrauchsspezifische Einflüsse zu bestimmen. Es werden aktuelle Weiterentwicklungen und Forschungsaktivitäten, die zu neuen Ag-NP-haltigen Produkten führen sollen, miteinbezogen.

Die Aufgaben von rent a scientist GmbH lassen sich in 5 Arbeitspakete zusammenfassen:

1. Herstellung Nanosilber
2. Entwicklung eines neuen Analyseverfahrens
3. Herstellung der Vorprodukte
4. Musterproduktion
5. Silber-Analytik

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Ziel dieses Vorhabens ist es, Verhalten, Verbleib und Wirkung von Silbernanopartikeln in der Umwelt besser zu verstehen sowie Verfahren zu deren Herstellung und Nachweis zu entwickeln bzw. zu optimieren. Hierzu werden verschiedene selbst hergestellte Partikel gründlich untersucht, wobei Größe, Form oder Oberflächenbeschichtung variiert werden. Diese Eigenschaften beeinflussen entscheidend Verhalten und Wirkung von Nanopartikeln in der Umwelt. Letzteres wird mit verschiedenen ökotoxikologischen Tests ermittelt. Des Weiteren werden aus realen Textilprodukten Abrieb erzeugt und dessen Verhalten unter möglichst realitätsnahen Bedingungen in verschiedenen Szenarien untersucht. Im Vorhaben arbeitet ein größeres Konsortium aus Universitäten, Forschungsinstitutionen und Industrievertretern entlang der gesamten textilen Kette zusammen. Ziel ist es, klare Empfehlungen für die Entwicklungen nanosilberhaltiger Textilien abzugeben. Diese Empfehlungen sollen dazu führen, dass die Produkte zum einen den gewünschten Zweck dauerhaft erfüllen, zum anderen dazu, dass eine Beeinträchtigung von Mikroorganismen und der nachgeschalteten Nahrungskette in der Umwelt mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Das Vorhaben erweitert einerseits den Kenntnisstand in grundlegenden Fragen zu Synthese, Nachweis, Verhalten und Wirkung von silberhaltigen Nanopartikeln, andererseits führt es zu Fortschritten bei der Entwicklung von umweltverträglichen Produkten mit diesen Materialien. Hierdurch wird auf diesem wichtigen Sektor die Wettbewerbsfähigkeit sowohl in Forschung als auch in der Industrie gestärkt. Die Forschungsarbeiten sind zudem so angelegt, dass die Ergebnisse zumindest teilweise dafür genutzt werden können, auch das Umweltverhalten anderer Nanomaterialien besser verstehen zu können.

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

Umsicht zielt auf die Generierung grundlegender Daten zum Verhalten, Verbleib und Wirkung von Silbernanopartikeln (Ag-NP), um mögliche Umweltrisiken zu erfassen. In einem interdisziplinären Verbund aus Forschungsinstitutionen, Herstellern und Regulierungsinstitutionen werden exemplarisch Ag-NP in Textilien untersucht, um so zu einer Minimierung von Umweltrisiken in Verbrauchsprodukten beizutragen.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Den Arbeiten bei rent a scientist GmbH liegt folgender Zeitplan zugrunde:

Ifd. Nr.		Zeitraum	Start	Ende
Gesamt		36,00	01.05.10	30.04.13
AP 0	Begleitung des Projektes	36,00	01.05.10	30.04.13
		36,00	01.05.10	30.04.13
		36,00	01.05.10	30.04.13
AP 1	Herstellung Nanosilber	3,00	01.05.10	31.07.10
AP 2	Entwicklung Analyseverfahren	10,00	31.07.10	31.05.11
AP 3	Herstellung der Vorprodukte	8,00	31.05.11	29.01.12
AP 4	Musterproduktion	10,00	29.01.12	28.11.12
AP 5	Analytik zu Abriebtests, Waschversuche etc.	5,00	28.11.12	30.04.13

Tabelle 1: Zeitplan

Details zu den Ergebnissen finden sich im Kapitel: 2.1 Erzieltes Ergebnis.

Der Arbeitsplan wurde weitestgehend eingehalten. Während der gesamten Projektlaufzeit wurde in Treffen der Projektpartner der Projektfortschritt mit der Planung abgeglichen und das weitere Vorgehen abgestimmt.

1.4. Wissenschaftlicher und Technischer Stand, an den angeknüpft wurde

1.4.1 Stand der Technik

Nachweis von Silber mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)

Durch den Vorteil der erhöhten antimikrobiellen Wirksamkeit der Silbernanopartikel werden viel geringere Mengen, als beim Einsatz von Mikro - bzw. Makro-Silber, benötigt. Entsprechend muss die Analytik zum Nachweis von Silbermengen bis in den Spurenbereich angepasst sein. Grundsätzlich eignen sich für diese Aufgaben viele Methoden der instrumentellen Analytik. Durch die hohe Nachweisempfindlichkeit, Schnelligkeit und Genauigkeit der Methoden, eignen sich im Besonderen spektrometrische Verfahren.

Neben der Silberdetektion mittels ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission) gelingt die Bestimmung von Silber sehr gut mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie. Ein Vorteil dieser Messmethode liegt in der Matrixunabhängigkeit, d. h. Störungen durch Bestandteile des Silber enthaltenden Mediums sind so gut wie nicht vorhanden. Da in den folgenden Versuchen die Messung von Silberkonzentrationen bis in den unteren ppb-Bereich (part per billion, 10^{-9} Anteile) nötig waren,

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

reicht die mit der Flammen-AAS erreichbare Empfindlichkeit aber nicht aus. Hierzu eignet sich besonders die empfindlichere Atomabsorptionsspektrometrie mit der Graphitrohrtechnik¹.

Allen atomabsorptionsspektrometrischen Verfahren liegt das gleiche Prinzip zu Grunde: Die Resonanzabsorption in Gasen. Diese ergibt sich, wenn ein Lichtstrahl durch ein atomares Gas geschickt wird und Strahlung bestimmter Wellenlänge absorbiert wird.

Als Strahlungsquelle dient eine Hohlkathodenlampe, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Element, z.B. Silber, besteht. Ein ionisierendes Gas schlägt Silberatome aus der Kathode heraus und regt diese an. Dieses elementspezifische Emissionsspektrum wird durch die Atomisierungseinheit gestrahlt und trifft hier auf die zu analysierende Probe im Gaszustand. Dabei absorbieren die Atome der Probe im Bereich der Resonanzlinie. Die Folge daraus ist eine Schwächung der Intensität des eingestrahnten Silberlinienspektrums. Von Interesse ist hierbei nur der Bereich der Resonanzlinie (Wellenlänge bei Silber: 328,1 nm), diese wird durch einen Monochromator gefiltert. Der Detektor zeichnet die geschwächte Resonanzlinie auf. Der Grad der Absorption ist nach Lambert-Beer direkt proportional zur Konzentration des Silbers im Atomisator. Die Schwächung des Lichts wird nun mit der ausgesendeten Lichtintensität verglichen. Dieses Gesetz ist bei der AAS-Messung für niedere Konzentrationen gültig. Da die Atomabsorptionsspektrometrie ein relatives Messverfahren ist, muss die Probe mit unbekannter Silberkonzentration gegen Kalibrierstandards mit bekannten Silberkonzentrationen gemessen werden^{1,2}.

Einsatz von chemischen Modifiern

Nach Welzet al. ergibt sich bei weniger als 1 g/L Natriumchlorid kein Einfluss auf das Absorptionssignal des Silbers. Dagegen wird bei einer Konzentration von 10 g/L Natriumchlorid in der Messlösung eine Signaldepression von 10 % beobachtet. Diese wäre durch Einsatz einer Zeeman-Korrekturereinheit mit optimierten Temperaturschritten bis zu einer Konzentration von 30 g/L Natriumchlorid zu umgehen. Da der Untergrund bei diesen Versuchen aber mit einem Kontinuumstrahler korrigiert wird, kann nach Welz et al. ab einer Konzentration von 5 g/L Natriumchlorid der Untergrund nicht mehr kompensiert werden¹. Um das Untergrundsignal niedrig zu halten, muss das Natriumchlorid aus der Probenmatrix entfernt werden. Nach Bermejo-Barrera et al. kann Natriumchlorid ab einer Temperatur > 700 °C von den Graphitrohrwänden entfernt werden. Wobei andere Studien zeigten, dass Zersetzungstemperaturen von 950 °C und mehr notwendig sind³.

Silber ist ein sehr leichtflüchtiges Element. Ab Temperaturen > 400 °C konnten bei der Messung mit GF-AAS schon Verluste des zu messenden Silbers beobachtet werden⁴. Der Analyt sollte aber ausschließlich während des Atomisierungsschrittes, und nicht schon während des Pyrolyseschrittes verflüchtigt werden. Um nun aber störende Matrixbestandteile wie das Natriumchlorid zu entfernen, ist es notwendig, im Pyrolyseschritt Temperaturen über 950 °C zu erreichen.

Bei der Messung von Silber in biologischen Proben mit GF-AAS ist die Problematik mit nicht reproduzierbaren Absorptionssignalen nicht unbekannt. Um die Silberanalyse mit GF-AAS in Blut, Plasma oder ähnlichen Flüssigkeiten durchführen zu können, wurden bei verschiedenen Studien so genannte Matrixmodifier genutzt^{5,6}. Durch den Zusatz von chemischen Modifiern kann eine Stabilisation des Silbers bei höheren Veraschungstemperaturen erreicht werden, während gleichzeitig die Zersetzungstemperatur der störenden Matrixbestandteile sinkt.

Blut und seine Bestandteile enthalten im Gegensatz zu simulated body fluid (SBFm) viele weitere Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Proteine. Die verwendete körpernahe Flüssigkeit ähnelt in der Salzkonzentration und Viskosität aber eher dem Meerwasser. Studien von Bermejo-Barrera et al. befassten sich ausführlich mit der Thematik der Silberanalyse von Meerwasser mit GF-AAS unter der Verwendung verschiedener chemischer Modifier^{3,4}. Die innerhalb des Projekts durchgeführten Versuche wurden an diese Literaturstellen angelehnt.

Wirkungsweise der chemischen Modifier. Bereits seit den 70er Jahren werden verschiedenste chemische Zusätze zur Stabilisierung des Analyten und schnelleren Verflüchtigung von anderen Matrixbestandteilen herangezogen. Die Wirkungsweise eines Modifiers zur Entfernung von Natriumchlorid soll am Beispiel Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) aufgezeigt werden:

Wird der Probe vor Beginn des Aufheizvorganges NH_4NO_3 zugesetzt, bildet sich während der Veraschungsphase aus dem schwerflüchtigen Natriumchlorid, Natriumnitrat (Zersetzung bei 380 °C)

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: *03X0091L*

und Ammoniumchlorid, das bei 335 °C sublimiert. Sollte noch überschüssiges Ammoniumnitrat vorhanden sein, wird dieses bei 210 °C zersetzt ¹.

Ein sehr weit verbreiteter und breitbandig wirksamer Modifizierer ist das Palladium oder Verbindungen des Palladiums. Die Wirkungsweise ist noch nicht vollständig geklärt. Es gibt Erklärungen, die die Bildung „intermetallischer“ Spezies durch das Palladium beschreiben. Es wirkt dabei wie eine „feste Flüssigkeit“, die den Analyten durch Bildung der intermetallischen Spezies daran hindert, sich frühzeitig zu verflüchtigen. Besonders effektiv wirkt Palladium bei einem hohen Gehalt von Natriumchlorid. Dabei muss das Metall in seiner reduzierten Form vorliegen. Um reduzierende Verhältnisse zu schaffen, wird oftmals zusätzlich ein Reduktionsmittel mit eingebracht ⁷.

Einbringung des Modifiers. Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten den chemischen Zusatz in das Graphitröhrchen einzubringen. Die einfachste Methode ist die Einbringung des Modifiers mit der Probe in das kalte Röhrchen. Dabei wird vor oder nach Einbringen der zu analysierenden Lösung eine bestimmte Menge des Modifiers in das Graphitrohr gespritzt. Um frühzeitig das Palladium zu reduzieren, ist es möglich, zuerst den Modifizierer mit seinem Reduktionsmittel in den Ofen zu bringen, aufzuheizen, bis reduzierende Verhältnisse im Rohr vorherrschen und dann die Probe zuzugeben. Die Einbringungsart muss wie das Temperaturprogramm an die jeweilige Matrix angepasst werden.

Herstellung Nanosilber

Die Rezeptur der Nanosilberdispersion basiert auf dem rent a scientist GmbH Patent von Nusko und Maier ⁸.

1.5. Verwendete Fachliteratur

1.5.1 Literaturverzeichnis

¹ Welz, B., Sperling, M.: Atomabsorptionsspektrometrie. 4. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.

² Schwedt, G.: Taschenatlas der Analytik. 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996

³ Bermejo-Barrera P., et al.: Usefulness of the chemical modification and the multi-injection technique approaches in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of silver, arsenic, cadmium, chromium, mercury, nickel and lead in sea-water. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1998 (13)

⁴ Bermejo-Barrera P., et al.: Study of chemical modifiers for direct determination of silver in sea water by ETA-AAS with deuterium background correction. Talanta. 1996 (43).

⁵ Armitage, SA., et al.: The determination of silver in whole blood and its application to biological monitoring of occupationally exposed groups. The Annals of Occupational Hygiene. 1996 (Vol. 40; 3).

⁶ Thunus, L., Dauphin, JF.: Direct determination of gold and silver in rat plasma by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman effect background correction and its application to the pharmacological properties of a mixture of copper, gold and silver salts. Analytica Chimica Acta. 1990 (235).

⁷ Voth-Beach, LM., Shrader, DE.: Investigations of a Reduced Palladium Chemical Modifier for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1987 (2).

⁸ Nusko, R., & Maier, G. (2011). Formulierung mit Metallnanopartikel. DE Patent 102,009,059,276. Retrieved from <http://www.freepatentsonline.com/DE102009059276.html>

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

1.5.2 Informations- und Dokumentationsdienste

Informationen aus Literatur und Patenten wurden über folgende Dienste recherchiert und beschafft:

InternetSuchmaschine Google: www.google.de

LiteraturSuchmaschine Pubmed: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez/>

Patentdatenbank Deutschland: <http://depatisnet.dpma.de/>

Zur Verwaltung der Literatur wurde Dropbox und Mendeley verwendet.

1.6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde in enger Abstimmung mit den übrigen Projektpartnern durchgeführt. Turnusmäßige Industriepartner- und Gesamtverbundtreffen wurden abgehalten. Die Zusammenarbeit war von einem konstruktiven Miteinander geprägt.

Das Umweltbundesamt wird über das Projekt hinaus mit Daten für die Risikobetrachtung unterstützt.

2 Darstellung des Projektverlaufs

2.1. Erzieltes Ergebnis

2.1.1 Herstellung von Nanosilber

Herstellung von hochdosierten Dispersionen, die nanopartikuläres Silber enthalten:

Die Industriepartner, die eine große Menge an Nanopartikeln zur Ausrüstung der Textilfasern- und Materialien benötigen, erhalten das benötigte Material direkt von der rent a scientist GmbH. Die hergestellten Dispersionen dienen als Basismaterial für die Herstellung der im Projekt benötigten Endprodukte der rent a scientist GmbH und auch der Versuchsprodukte der jeweiligen Projektpartner. Die rent a scientist GmbH produziert zudem ein Kontrollmaterial, das die Komponenten des AgPURE W ohne Silber enthält.

Der Produktionsprozess zur Herstellung einer bestimmten Qualität der Nanosilberdispersion wurde optimiert: Bei der Produktion des Basismaterials werden 10 % Nanosilbergehalt erzielt. In AP 2 (0) werden nanosilberhaltige Vorprodukte hergestellt. Die Nanosilberdispersion wird hierbei einem Rohgranulat zugesetzt. Um diesen Prozess erfolgreich durchführen zu können, ist es nötig, eine Nanosilberdispersion (25 % Silbergehalt; AgPURE W25) mit geringerem Wassergehalt zu verwenden. Um dies zu erreichen, muss dem Basismaterial Wasser entzogen werden.

Bei der Produktion von AgPURE W25 wurde der Eindampfprozess verbessert. Dabei fand eine Optimierung der Eindampftemperatur, -dauer und des Rührvorganges während der Produktion statt. Mit dieser Vorgehensweise wurde eine Produkt-Ausbeute von 100 % erreicht.

Die Kosten des Basismaterials und der Medium-Kontrolle werden über das Materialbudget von der rent a scientist GmbH gedeckt.

Alle anderen Partner erhalten das benötigte Material, über die Gemeinsame Forschungsstelle der EU (Joint Research Centre - JRC) (Herr Dr. Christoph Klein).

Für die Industriepartner, welche Textilfasern und Materialien für das Projekt UMSICHT herstellen, ist es nicht möglich, Kleinstmengen für Textilversuche zu verwenden. Diese Partner werden weiterhin direkt von der rent a scientist GmbH mit Nanosilbersuspension beliefert. Zudem erhielt das TITK für weitere Versuche Nanosilberlösungen verschiedener neu entwickelten Qualitäten. Es wurde eine 25%-ige und 50%-ige Nanosilbersuspension zur Verfügung gestellt.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: **03X0091L**

Charakterisierung

Das Nanosilbermaterial wird nach Konzentration, Gehalt der Silberspezies (elementares und gelöstes Silber) und Restmenge an Hydrazin (nötiges Edukt in der Herstellung) charakterisiert. Dazu wurden Methoden der Veraschung, UV-Spektroskopie und Färbereaktion zur Bestimmung des Hydrazingehalts verwendet.

Folgende materialspezifischen Ergebnisse konnten ermittelt werden:

- Nanosilbergehalt der für das Projekt verwendeten Chargen: 10 % \pm 0,5 %, diese Bestimmung erfolgt mittels UV/VIS-Photometrie.
- Stabilität des Nanosilbers: Mittels UV/VIS-Photometrie wurde zudem die Stabilität des Nanosilbers geprüft. Dabei wurden die UV/VIS-Spektren (zwischen 700 nm und 350 nm) einer AgPURE-Probe nach einer Lagerzeit von 0 Monaten und 12 Monaten miteinander verglichen. Die Spektren der Probe zeigen keine signifikante Abweichung der Wellenlänge der maximalen Absorption, der Halbwertbreite des Peaks. Peakhöhe und -weite entsprechend der ermittelten Nanopartikelgröße.
- Bestimmung erfolgt durch eine auf das Produkt spezifisch optimierte Veraschungsmethode mittels Glührückstand.
- Hydrazingehalt: < 2 ppm Zur Herstellung des Nanosilbermaterials wird als Edukt u. a. Hydrazin verwendet. Der Restgehalt des Hydrazins im fertigen Nanosilberprodukt darf die Grenze von 2 ppm nicht überschreiten. Zur Bestimmung wird eine semi-quantitative Methode verwendet, da es nur ausschlaggebend ist, dass die Hydrazinkonzentration < 2 ppm beträgt. Hydrazin bildet in saurer Lösung mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd eine gelborange gefärbte Verbindung. Die Reaktionsgrundlage ist analog zu DIN 38413-P1.

2.1.2 Entwicklung von Analyseverfahren

Aufschluss

Zur einfachen Gehaltsanalyse wurde ein Aufschlussverfahren für die jeweilige Matrix (PP, PET, PMMA, LDPE, ABS, PA als Masterbatch-Vorprodukt und Fasern) entwickelt. Die Proben werden nachfolgend mit Graphitrohr-AAS auf ihren Silbergehalt analysiert.

Dabei wurde eine Methode aus saurem Aufschluss mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid entwickelt, die für alle genannten Materialien gültig ist. Es wurden bei diesen Versuchen Produkte mit bekanntem Silbergehalt analysiert, diese Silbermenge konnte mit GF-AAS wiedergefunden werden. Weil das GF-AAS ein sehr empfindliches Messinstrument ist, musste eine für die Matrix spezifische Messmethode entwickelt, optimiert und validiert werden. Es wurde eine passende Kalibration erstellt und der Silbergehalt mit Dreifachbestimmung verifiziert.

Folgende Arbeiten wurden durchgeführt:

Nanosilber liegt meist in gebundener Form im Kunststoff vor. Dieses Material bildet die Grundlage u.a. für die Textilindustrie, die daraus z.B. Fasern herstellt. Um das Silber für die Gehaltsbestimmung zugänglich zu machen ist eine optimale Probenzerkleinerung notwendig.

Zuwendungsempfänger:
RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

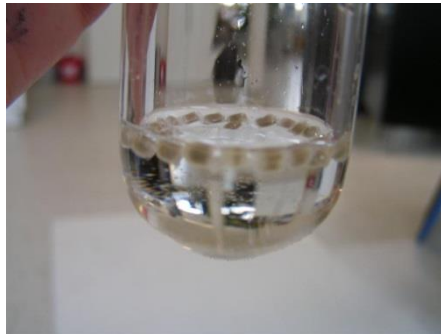


Abbildung 1: PET-Masterbatch, in Aufschlusslösung (Gemisch aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid). Gut erkennbar ist der braune Kern der Kunststoffteilchen, der auf einen unvollständigen Aufschluss des Silbers schließen lässt. Dieser zeigt sich durch eine vollständige Entfärbung des Masterbatch. Bei einem unvollständigen Aufschluss muss die Probenvorbereitung optimiert werden.

Die Probenvorbereitung soll für alle nanosilberhaltigen Matrices gleich anwendbar sein. Folgende Vorbereitungsschritte wurden durchgeführt:

Das Material wurde auf einer Heizplatte zu einer homogenen Masse geschmolzen und als ca. 5 mm große Kunststoffteilchen abgeschabt. Danach wurden diese Kunststoffteilchen mit flüssigem Stickstoff gemörsert.

Unter AP 3.1 wurden Nanosilber-Masterbatches aus verschiedenen Kunststoffen hergestellt (Beschreibung siehe 2.1.3), welche für die Polymerfaserherstellung verwendet werden. Folgende nanosilberhaltige Kunststoffe wurden bei den Zerkleinerungsversuchen verwendet:

1. PET
2. PA
3. LDPE
4. PMMA
5. ABS
6. PP
7. Vlies-Folien-Laminat
8. Mikrofasertuch

PET-Masterbatch (6500 µg Nanosilber / g Material)



Abbildung 2: Polyethylenterephthalat (PET)-Masterbatch (aus AP 3.1) - links- vor der Probenvorbereitung -rechts- nach der Probenvorbereitung.

Der Kunststoff konnte durch Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssigem Stickstoff gut zerkleinert werden. Die Größe der erhaltenen Kunststoffteilchen beträgt ca. 0,5 - 2mm.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: *03X0091L*

PA-Masterbatch (6500 µg Nanosilber / g Material)



Abbildung 3: Polyamid (PA)-Masterbatch (aus AP 3.1) -links- vor der Probenvorbereitung -rechts- nach der Probenvorbereitung.

Der Kunststoff konnte durch Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssigem Stickstoff gut zerkleinert werden. Die Größe des zerkleinerten Masterbatches entspricht ca. der des PET-Masterbatches.

LDPE-Masterbatch (10000 µg Nanosilber / g Material)



Abbildung 4: LDPE-Masterbatch (aus AP 3.1) -links- vor der Probenvorbereitung -rechts- nach der Probenvorbereitung: Der Kunststoff konnte durch Schmelzen zerkleinert werden. Die Größe der erhaltenen Kunststoffteilchen beträgt ca. 0,5 - 2mm.

Das Material wurde auf einer Heizplatte zu einer homogenen Masse geschmolzen und als ca. 0,5 - 2 mm große Kunststoffteilchen abgeschabt. Bei der Probenvorbereitung erscheint das LDPE als schwierige Matrix. Nach dem Schmelzen bildet sich eine zähe, elastische Masse. Diese Masse kühlt rasch ab und kann schwer abgeschabt werden. Das Mörsern in flüssigen Stickstoff ist hierbei nicht zielführend.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

PMMA-Masterbatch (5000 µg Nanosilber / g Material)



Abbildung 5: Polymethylmethacrylat (PMMA) -links- vor der Probenvorbereitung -rechts- nach der Probenvorbereitung: Der Kunststoff konnte durch Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssigem Stickstoff gut zerkleinert werden. Die Probe erschien nach diesem Vorbereitungsschritt fast staubartig.

Das Material wurde auf einer Heizplatte zu einer homogenen Masse geschmolzen und als ca. 5 mm große Kunststoffteilchen abgeschabt. Diese wurden in flüssigem Stickstoff gemörsert, bis eine staubartige, sehr feine Konsistenz erreicht wurde.

Die in AP 3 hergestellten Vorprodukte PET, PA, LDPE und PMMA wie auch die in AP 4 hergestellten Mustertextilien enthalten Nanosilber, das in die Kunststoffmatrix eingebettet ist. Die Probenvorbehandlung wurde deshalb für diese Produkte optimiert. In AP 3 wurden weitere Vorprodukte aus ABS und PP hergestellt, welche für die Polymerfaserherstellung verwendet werden. Für diese Masterbatches sowie einem nanosilberhaltiges Einwegprodukt aus Vlies-Folien-Laminat wurde der Zerkleinerungsvorgang optimiert.

ABS-Masterbatch (5000 µg Nanosilber / g Material)



Abbildung 6: ABS-Masterbatch (aus AP 3) -links- vor der Probenvorbereitung -rechts- nach der Probenvorbereitung: Der Kunststoff konnte durch langes Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssiger Stickstoffatmosphäre zerkleinert werden. Die Größe der erhaltenen Kunststoffteilchen beträgt < 0,5 mm.

Das Material wurde auf einer Heizplatte zu einer homogenen Masse geschmolzen und als < 0,5 mm große Kunststoffteilchen abgeschabt. Bei der Probenvorbereitung erscheint das ABS als einfache Matrix. Wird es geschmolzen und anschließend in flüssigem Stickstoff gemörsert, kann die Struktur erfolgreich zerrüttet werden.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

PP-Masterbatch (6500 µg Nanosilber / g Material)



Abbildung 7: PP-Masterbatch -links- vor der Probenvorbereitung - rechts- nach der Probenvorbereitung: Der Kunststoff konnte durch Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssigem Stickstoff mäßig gut zerkleinert werden. Das Ergebnis beinhaltet flächig schuppige und pulverartige, kleine Komponenten, die nicht mehr weiter zerkleinert werden konnten.

Das Material wurde auf einer Heizplatte zu einer homogenen Masse geschmolzen und als ca. 5 mm große, flächige und ca. 1 mm große sphärische Kunststoffteilchen abgeschabt. Diese wurden in flüssigem Stickstoff gemörsern. Dabei konnten die flächigen Teilchen nicht weiter zerkleinert werden. Die sphärische Fraktion lag nach dem Mörsern als pulverartige Komponente vor.

Einwegprodukt aus Vlies-Folien-Laminat und einer Beschichtung aus nanosilberhaltigem Fluorcarbon



Abbildung 8: Einwegprodukt mit nanosilberhaltigen Fluorcarbon-Beschichtung auf Vlies-Folien-Laminat -links- vor der Probenvorbereitung -zentral- nach Grobzerkleinerung -rechts- nach der Probenvorbereitung.

Das Produkt wurde grob vorzerkleinert, bis das Material ca. 5 mm lang und 1 mm breit vorlag. Anschließend konnte der Kunststoff durch Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssigem Stickstoff als ca. 1mm große Schuppen und einer Pulverfraktion zerkleinert werden.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

Mikrofaserwischtuch



Abbildung 9: PET/PA-Textil -links- vor der Probenvorbereitung -zentral- nach Grobzerkleinerung -rechts- nach der Probenvorbereitung: Das Textil wurde grob vorzerkleinert, bis das Material faserig erschien. Anschließend konnte der Kunststoff durch Schmelzen und anschließendem Mörsern in flüssigem Stickstoff gut zerkleinert werden. Die Probe erschien nach dem Vorbereitungsschritt fast staubartig.

In AP4 (Abschnitt 2.1.4 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) wurden im Rahmen eines Ringversuches der Industriepartner der Silbergehalt von nanosilberbeschichteten Textilproben untersucht. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, war es notwendig, die Methoden zur Probenvorbereitung und Aufschluss der nanosilberhaltigen Textilien grundlegend zu entwickeln. Der Ringversuch wurde mit zwei nanosilberbeschichteten Mustertextilien durchgeführt. Durch den Partner Hohenstein Institute wurden mittels Foulard-Prozess Nanosilber auf Organic Cotton- und schadstoffgeprüften PES-Materialien aufgebracht. Organic Cotton wurde mit einer Binderkonzentration von 5 g/L iSys MTX (Hersteller CHT) und PES mit 30 g/L iSys SYN beaufschlagt. Zudem wurde bei beiden Materialien in die Applikationsflotte das Netzmittel Kollasol (1 g/L) gegeben. Als Vergleichsmaterialien für die Analytik wurden „blindbeschichtete“ Mustertextilien bereitgestellt.

Bei diesen Textilproben wurde der Zerkleinerungsvorgang optimiert. Die Textilien wurden erst grob vorzerkleinert und anschließend fein zerkleinert und zur Klassierung einer Größe gesiebt. Versuche mit anschließendem Schmelzvorgang oder Mörsern in flüssiger Stickstoffatmosphäre führten bei der anschließenden Silberanalytik nicht zu verbesserten Ergebnissen.

Der Aufschluss wurde ohne Druck in salpetersaurem Medium bei 100 Grad Celsius durchgeführt. Der Aufschluss wurde hinsichtlich der Parameter Temperatur, Aufschlussmedium und -dauer optimiert. Die Analytik des Silbergehalts dieser Mustertextilien ist unter 2.1.4. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschrieben.

Veraschung als einfache Alternative zum Aufschluss

Weil die Vorprodukte Nanosilber in konzentrierter Form (5000 - 12500 µg Nanosilber / g Material) enthalten, benötigt man bei der Produktion eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung des Silbergehaltes.

Zur Qualitätssicherung ist eine Methodik ausreichend, die den Silbergehalt im hohen ppm-Bereich qualifiziert. Hierfür wurde die Veraschung des Kunststoffmaterials und anschließenden Bestimmung des Glührückstandes als adäquate Analysenmethode erarbeitet. Bei Einsatz dieser Methodik ist es im Kunststoffbereich wichtig, ein nanosilberfreies Masterbatch der gleichen Kunststoffsorte mitzuführen. Da verschiedene Hilfsstoffe (z.B. Titandioxid) die gravimetrische Auswertung des Glührückstandes beeinflussen können. Bei der Veraschung der Kunststoffe ist es notwendig, einzelne Temperaturstufen zu durchlaufen. Die Haltezeit bei den einzelnen Temperaturen und der Temperaturanstieg sind dabei an jede Kunststoffmatrix anzupassen. Dies wurde erfolgreich durchgeführt und eine reproduzierbare Methode erstellt, um den Silbergehalt im hohen ppm-Bereich (> 5000 µg Nanosilber/ g Probenmaterial) zu bestimmen.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: **03X0091L**

Speziestrennung

Nach einer ausführlichen Literaturrecherche wurden die Grundlagen einer Methode zur Detektion und Unterscheidung von abgelösten Silbernanopartikeln und Silberionen entwickelt. Zudem wurde eine Methode zur Detektion und Unterscheidung von abgelösten Silbernanopartikeln und Silberionen erarbeitet. Diese Methode besteht aus einer Kopplung zwischen einer einfachen Prozedur zur Speziestrennung von Nanosilber und ionischem Silbere sowie einem Nachweisverfahren mit GF-AAS. Die Nachweisempfindlichkeit sollte hierbei im ng/ g- und maximal im µg/ g-Bereich liegen.

Zur Bestimmung der Freisetzungskinetik und des Elutionsverhaltens der Silberspezies wurden Versuchen mit Kationentauschern und Ultrazentrifugationseinheiten durchgeführt. Als Methode der Wahl erwies sich die Gelfiltration zur Trennung der Silberspezies. Die Gelfiltration wird direkt vor das GF-AAS geschaltet, um die getrennten Silberspezies sofort im Anschluss messen zu können. Es wurde gezeigt, dass eine grundsätzliche Trennung der Silberspezies mittels Gelfiltration möglich ist.

Im BMBF geförderten Projekt NANOSILBERPARTIKEL (Förderkennzeichen, 03X0103A) soll diese Methode auf biologische Systeme adaptiert werden. Um Synergien innerhalb der beinahe zeitgleichen Förderprojekte nutzen zu können, wird aufgrund der besseren finanziellen und personellen Ausstattung des Projektes NANOSILBERPARTIKEL die Weiterentwicklung der Methode dort durchgeführt.

2.1.3 Herstellung der Vorprodukte

Die signifikante antimikrobielle Aktivität in Nanosilber Endprodukten aus Polymermatrices liegt im Konzentrationsbereich von 100- 400ppm.

Somit sind mindestens zwei Verdünnungsschritte nötig, um funktionalisierte Endprodukte zu erhalten.

Kunststoffverarbeitende Anlagen verwenden Konzentrate in der Regel nur in Form von Polymer-Masterbatches. Hierdurch ergibt sich die Notwendigkeit, ein Vorprodukt zu definieren, das einen entsprechend sinnvollen Verdünnungsschritt realisiert, optimal weiterverarbeitet werden kann und vor allem den Wirkstoff in definierter Form enthält.

Aus der Nanosilber-Standardrezeptur (AgPURE W10) wird ein Konzentrat durch Verdampfen des Wassers hergestellt. Dieses Konzentrat wird mit dem Polymergranulat vermischt, wobei gleichzeitig das restliche Wasser durch Trocknen abgezogen wird. Auf diese Art und Weise wurden alle anderen Masterbatches (außer LDPE) hergestellt.

Das LDPE-Nanosilber-Masterbatch wird wie folgt produziert: Aus dem vorliegenden Nanosilber-Konzentrat wird durch eine spezielle Verfahrenstechnik eine nahezu wasserfreie Paste hergestellt. Diese wird zum Polymergranulat zugegeben, so dass das Nanosilber ohne weiteren Trocknungsschritt die Oberfläche des Polymers umhüllt. Das Nanosilber auf dem Polymer wird anschließend mit Hilfe eines Zweischnuckenextruders (externes Partnerinstitut) in den Kunststoff eingeschmolzen. Hierbei wird die gleichmäßige Verteilung der Nanosilberpartikel im Polymer erreicht. Dieses Nanosilber-Masterbatch kann ohne Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften dem Rohpolymer bei der Faserproduktion beigemischt werden. Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht die Schritte von der Nanosilbersuspension bis zum fertigen LDPE-Masterbatch.

Zuwendungsempfänger:
RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

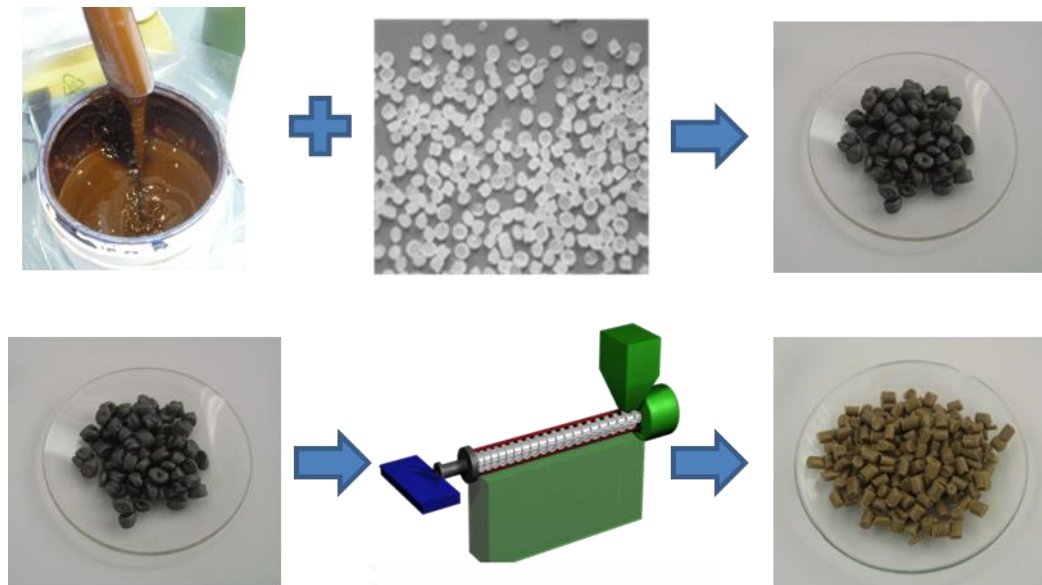


Abbildung 10: Herstellungsprozess eines nanosilberhaltigen LDPE-Masterbatch: Eine wasserfreie, hochviskose Nanosilbersuspension wird mit LDPE-Rohgranulat vermischt. Die Grenzflächen-aktive Nanosilberdispersion zieht auf das Polymer auf. Dieses nanosilberhaltige Vorprodukt wird geschmolzen und durch einen Extruder zu fertigem, nanosilberhaltigem Masterbatch verarbeitet. Dieses Produkt enthält fest eingebundenes Nanosilber.

Silberanalytik von Vorprodukten mittels GF-AAS:

Das hergestellte LDPE-Masterbatch wurde mit der aus AP2 (0) entwickelten Probenvorbereitung und Aufschlussmethode auf den Silbergehalt untersucht: Bei der Herstellung wurden $10000 \mu\text{g/g}$ Nanosilber eingesetzt und es konnten durch die GF-AAS Analyse $9996 \mu\text{g/g}$ Silber wiedergefunden werden.

Zudem wurde ein PMMA-Vorprodukt (vor Optimierung der Probenvorbereitung) aufgeschlossen. Dabei konnte nicht das gesamte eingesetzte Nanosilber wiedergefunden werden, was die Optimierung der Probenvorbereitung rechtfertigt.

Aufschluss des PMMA-Vorproduktes vor Probenvorbereitungsoptimierung:

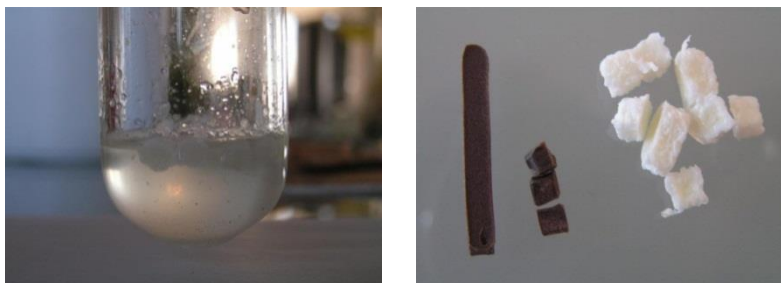


Abbildung 11: Aufschluss eines nanosilberhaltigen PMMA-Vorproduktes, links: PMMA-Teilchen im sauren Aufschluss, rechts: PMMA vor und nach dem Aufschluss

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

Simulation der Alterung hochnanosilberhaltiger Masterbatches

In diesem Arbeitspaket wurden Versuche durchgeführt, um eine Alterung der nanosilberhaltigen Kunststoffe durch Temperatur und gleichzeitigem Umspülen von Elutionsmedium zu simulieren. Hierbei wird eine erhöhte Silberfreisetzung erwartet. Diese Silberfreisetzung kann als „worst-case“-Annahme beim Einsatz realer, nanosilberhaltiger Produkte herangezogen werden.

Garnmasterbatch mit Nanosilbergehalten von 5000-12500 ppm als Vorprodukte von Textilien (z.B. Microfasertuch) können als vereinfachtes Simulationsmodell herangezogen werden, um Erkenntnisse über das Elutionsverhalten des Silbers in Realprodukten zu erhalten.

Die Freisetzung von Silber aus nanosilberhaltigen Textilprodukten (ca. 200- 300 ppm Nanosilber in Matrix eingebunden) wurde in verschiedenen hauseigenen Versuchsreihen im ppb-Bereich (ng Silber/ g Probenmaterial) nachgewiesen.

PP-Masterbatch mit 6500 ppm Nanosilber ($\mu\text{g Ag/ g Probenmaterial}$) wurde in 10 mL entionisiertem Wasser bei 100 °C, 2 Stunden gekocht. Das Elutionsmittel wurde anschließend zentrifugiert und mittels GF-AAS und UV/VIS-Photometrie untersucht. Die Versuche wurden mit zwei unabhängigen Proben durchgeführt und jeweils zwei Blindwerte mitgeführt. Folgende Ergebnisse konnten generiert werden (Tabelle 2):

	PP 6500_1	PP 6500_2
Silbermenge in Probe in $\mu\text{g Ag}$	6522,8 μg	6603,4 μg
Eluierte Menge in $\mu\text{g Ag}$	2,93 μg	3,36 μg
Eluierte Menge in %	0,045%	0,051%
Mittelwert	0,05%	

Tabelle 2: Silbergehalt PP-Masterbatch

Aus dem Garnmasterbatch konnte durch beschleunigte Alterung 0,05 % des enthaltenen Silbers eluiert werden.

Das Elutionsmedium erschien nach dem Alterungsversuch klar und transparent. Das Elutionsmedium wurde mittels UV/VIS-Photometrie auf Nanosilber (Peak bei Wellenlänge 410 nm) untersucht. Hierbei konnte kein Nanosilber nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze liegt bei dieser Methode bei 1 $\mu\text{g Nanosilber/ g Lösung}$. Die Färbung einer nanosilberhaltigen Lösung (entionisiertes Wasser) ist durch den Plasmoneneffekt der Nanosilberpartikel in wässrigen Medien bis ca. 100 ng Nanosilber/ g Lösung mit bloßem Auge erkennbar.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: *03X0091L*

2.1.4 Musterproduktion

Die in AP 3 (2.1.3) hergestellten, chemisch und physikalisch charakterisierten Vorprodukte fließen in den jeweiligen Produktionsprozess zur Herstellung von Musterprodukten ein.

Um einen reibungslosen Ablauf des Projektes (Lieferung von Versuchsmaterial für die Projektpartner) zu gewährleisten, wurde AP 4 teilweise vorgezogen. Aus den in AP 3.1 hergestellten PET- und PA-Vorprodukten wurde durch einen externen Partner folgende Musterprodukte hergestellt, die im Projekt UMSICHT verwendet werden:

1. PET/PA Microfilament Faservlies
2. **PET/PA Mikrofasertuch**

PET/PA Microfilament Faservlies:

Verteilung PET/PA in % ca 70/30 bis 80/20, Flächengewicht 120 g/m², Silber ist in der Faser eingebracht (PET, Nanosilber AgPURE)

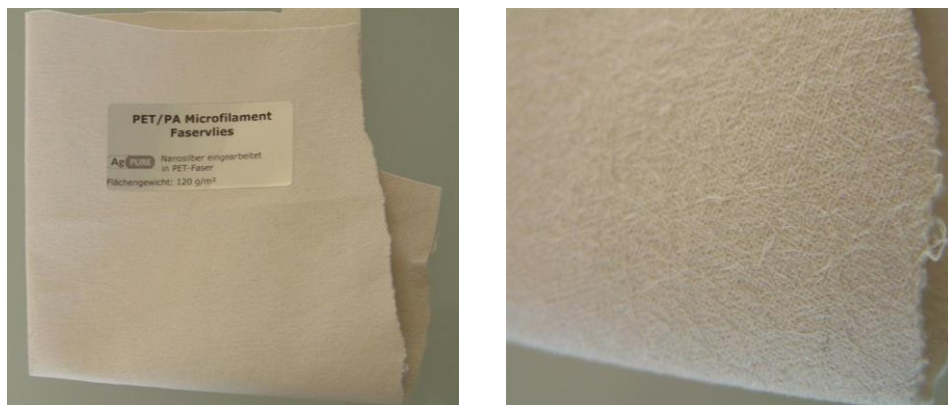


Abbildung 12: zeigt ein nanosilberhaltiges PET/PA Microfilament Faservlies

PET/PA Mikrofasertuch:

(ca. 250 - 270 µg Silber/g Material, ebenfalls PET/PA Filament-Mikrofaser, allerdings diese dann zum Gewebe verwoben)

Dieser Fasertyp eignet sich am besten für die Silberanwendung, da hier schon beim Spinnen ein sehr kleiner Durchmesser erreicht wird und durch das Aufsplitten der Faser dieser noch deutlich kleiner wird, d.h. das Verhältnis Oberfläche/Volumen der Faser wird extrem günstig.

Zuwendungsempfänger:
RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: **03X0091L**



Abbildung 13: zeigt das nanosilberhaltige PET/PA-Mikrofasertuch, das den Projektpartnern zur Verfügung steht

Ringversuch

Es wurde zwischen den Industriepartnern ein Ringversuch zum Thema Silbergehaltsanalytik durchgeführt. Dabei wurde von den Hohenstein Instituten Mustertextilien aus Organic Cotton und PES mit Nanosilber beschichtet und den Partner zur Analytik zur Verfügung gestellt. Im AP 2 wurde die Probenvorbereitung und Aufschlussmethode an die Textilmatrix angepasst. Diese optimierte Aufschlusslösung wurde mittels GF-AAS auf den Silbergehalt untersucht. Als Blindwerte wurden reine Aufschlusslösungen und blindbeschichtete (nanosilberfreie) Organic-Cotton- und PES-Textilien aufgeschlossen und analysiert. Die Silberanalytik erfolgte hierbei in Dreifachbestimmung. Folgende Ergebnisse konnten dabei generiert werden (Tabelle 3):

Materialien	Organic Cotton	PES
Silbergehalt Mittelwert	96,5 ppm	153,5 ppm
Mittelwert interner Fehler der Einzelmessungen	0,7 %	0,9 %
Abweichung vom Mittelwert	± 5,0 ppm	± 3,2 ppm

Tabelle 3: Ergebnisse Ringversuch

Methodenentwicklung zur Silberanalytik von künstlichem Salzwasser mittels GF-AAS

Damit künstliches Salzwasser als Elutionsflüssigkeit verwendet werden kann, um die Silberfreisetzung und die dazugehörige Kinetik zu quantifizieren, ist eine Methodenentwicklung notwendig.

Die Messung des Silbergehalts mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS) lässt eine Nachweisgrenze bis in den Ultraspurenbereich von 1 ppb Silber (ng Silber/ g Probenmasse) zu. Diese niedrige Nachweisgrenze geht einher mit einer extremen Matrixempfindlichkeit der Messmethode. Um reproduzierbare Silbergehaltsmessungen mittels GF-AAS durchführen zu können, muss deshalb für jede verwendete Flüssigkeitsmatrix eine eigene Messmethode erstellt werden. Dabei wird neben den Messparametern das interne Temperaturprogramm zur Entfernung der Matrixbestandteile angepasst. Die Salzwassermatrix stellt mit ihren hohen Salzgehalten eine große Herausforderung zur reproduzierbaren Messung des Silbergehalts dar. Die verwendete künstliche Wassermatrix wird mit diesen Salzgehalten als Simulation von Körperflüssigkeiten verwendet. Diese Matrix kann als Anhaltswert/punkt für Freisetzung von Nanosilberpartikeln in salzhaltigen Wässern verwendet werden.

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

Bereits seit den 70er Jahren werden verschiedenste chemische Zusätze zur Stabilisierung des Analyten und schnelleren Verflüchtigung von anderen Matrixbestandteilen herangezogen. Um einen Vergleich zu erhalten, welcher Modifier zur Silberbestimmung in künstlichem Salzwasser am besten geeignet ist, wurden verschiedene Modifier hergestellt und mit einer Probe von 30 ng/ g Silber/Nanosilber in künstlichem Salzwasser mittels GF-AAS vermessen.

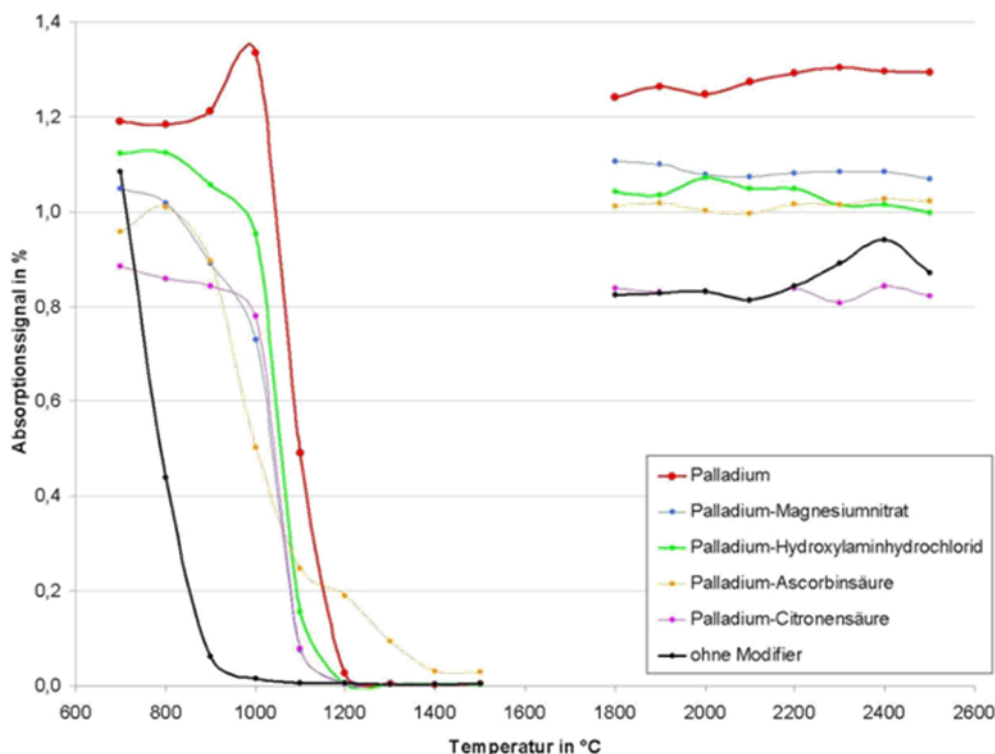


Diagramm 1: Temperatur-Absorptionssignaldiagramm einer 30 ng/g Silberprobe in künstlichem Salzwasser mit verschiedenen Modifiern.

Diagramm 1 zeigt ein Temperatur-Absorptionssignaldiagramm einer Probe mit einem Silbergehalt von 30 ng/ g in künstlichem Salzwasser mit verschiedenen Modifiern. Die x-Achse bildet die Temperatur in °C. Die y-Achse zeigt das Absorptionssignal in %.

Ergebnisse:

Die Versuche ergaben, dass eine Messung von Silber/Nanosilber im ng/ g-Bereich in der künstlichen Salzwassermatrix ohne Zusatz chemischer Modifier nicht möglich ist. Es sind hohe Pyrolysetemperaturen (> 900 °C) zur Beseitigung des störenden Natriumchloridgehalts notwendig. Dagegen spricht aber, dass sich Silber durch seine hohe Volatilität schon ab 400 °C während des Veraschungsschrittes verflüchtigt. Durch Auswertung der ersten Versuchsreihe wurden die Möglichkeiten der chemischen Zusätze auf das Palladium und das Palladium-Hydroxylaminhydrochlorid beschränkt. Hierbei konnte auch eine ideale Pyrolysetemperatur von 1000 °C ermittelt werden. Bei dieser Veraschungstemperatur ist das störende Natriumchlorid vollständig aus der Matrix entfernt; die Absorptionspeaks sind eng und gleichmäßig geformt; der interne Fehler zwischen den einzelnen Messungen liegt auf einem geringen Wert (1 bis 2 %). Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die Atomisierungstemperatur im Bereich von 1200 bis 1800 °C weiter optimiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass das Absorptionssignal des Palladiums um ca. 0,2 Einheiten höher lag als das des Palladium-Hydroxylaminhydrochlorids. Das Absorptionsmaximum von 1,03 Einheiten lag bei Verwendung des Palladiummodifiers bei einer Atomisierungstemperatur von 1500 °C. Der interne Fehler betrug hierbei 2,7 % zwischen den drei Einzelmessungen. Es wurde aber eine

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

Atomisierungstemperatur von 1600 °C gewählt, da bei dieser Temperatur eine Signalhöhe von 0,994 Einheiten und ein interner Fehler unter 2 % erreicht werden konnte.

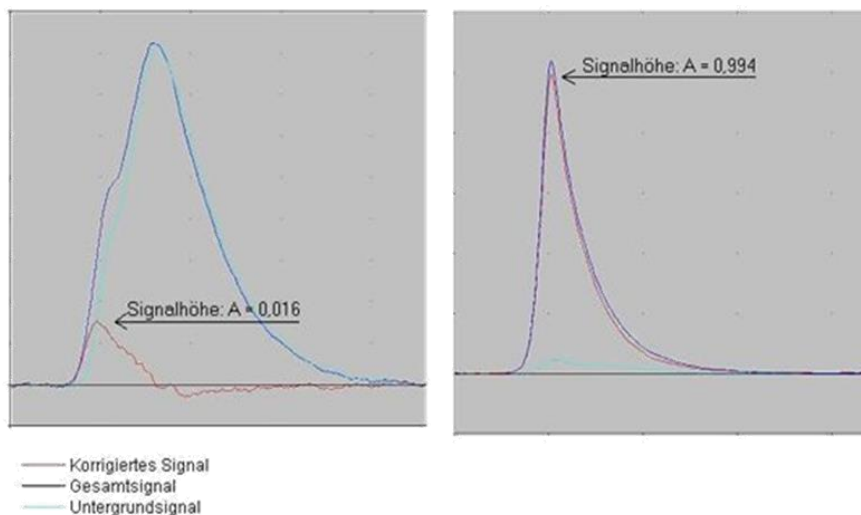


Abbildung 14: Vergleich einer 30 ng/g Silberprobe in künstlichem Salzwasser mit und ohne Modifier. Linkes Bild: Absorptionssignal ohne Modifier. Rechtes Bild: Mit Palladiummodifier.

Abbildung 14 zeigt den Vergleich zweier Absorptionssignale einer Probe von 30 ng/ g Silber in künstlichem Salzwasser. Beide Messungen wurden mit gleicher Veraschungs- und Atomisierungstemperatur (1000 °C / 1600 °C) durchgeführt. Die linke Abbildung zeigt den Absorptionsspektr der Probe ohne Zusatz des Modifiers. Hierbei ist zu erkennen, dass das Signal des Untergrunds fast vollständig die Silberabsorption verdeckt und so ein untergrundkorrigiertes Signal von nur 0,016 Einheiten gemessen wird. Rechts wurde der Probe Palladiummodifier zugesetzt. Damit wurde der Analyt stabilisiert und die Zersetzungstemperatur des Natriumchlorids soweit gesenkt, dass bei dieser Temperatur der Untergrund fast vollständig kompensiert wurde. Die Signalhöhe der Silberabsorption lag bei 0,994 Einheiten.

Tabelle 4 fasst die aus den Blindwerten ermittelten Grenzen zusammen. Neben den Absorptionswerten wurden zur Veranschaulichung die Silbergehalte in ng/ g dargestellt.

Arbeitsbereich:		bis 35 ng/ g
Nachweisgrenze:		
	Absorption A	Silbergehalt in ng/ g
A_{Blind}	0,205	1,36
Fehler A_{Blind}	0,003	0,09
$A_{\text{NWG}} = A_{\text{Blind}} + 3 s_B$	0,214	1,63
Bestimmungsgrenze:		
$A_{\text{BG}} = A_{\text{Blind}} + 6 s_B$	0,223	1,9
Erfassungsgrenze des AAS:		0,019 ng

Tabelle 4: Messgrenzen der GF-AAS

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

Herstellung des Musterproduktes LDPE-Folie

Wie in 2.1.3 beschrieben, wurde Nanosilber-Masterbatch aus LDPE hergestellt, welches für die Polymerfaserherstellung und Folienherstellung verwendet werden kann. Aus diesen Vorprodukten wurden im Berichtszeitraum LDPE-Folien verschiedener Nanosilbergehalte hergestellt. Diese Folien wurden durch Dosierung variierender Mengen des Rohgranulats LDPE und dem nanosilberhaltigen LDPE-Masterbatch (6500 ppm Silber) mittels Blasfolienextrusion produziert.

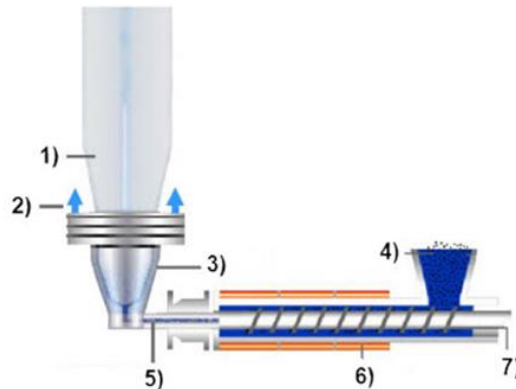


Abbildung 15: Schema einer Blasfolienextrusion - Quelle: gaerner AG:

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1) Folie | 5) Formmasse |
| 2) Kühlluft | 6) Heizung |
| 3) Werkzeuge | 7) Förderschnecke |
| 4) Granulat | |

Das Blasfolienextrusionsverfahren (Abbildung 15) ist ein kontinuierlich ablaufender Prozess. Die Schmelze wird vom Extruder zum Blaskopf befördert. Nach dem kreisförmigen Austritt aus der Düse wird die Schmelze aufgeblasen und mit Luft, die durch einen Kühlring laminar zum Lippenspalt austritt, von außen gekühlt. Um den Schlauch zusätzlich von innen zu kühlen, wird die Innenluft ständig mit frischer Außenluft ausgetauscht. Die Frischluft wird am Düsenaustritt zugeführt. Die Foliendicke wird durch ein, um den Schlauch fahrendes, Dickenmessgerät festgestellt.

Die Abbildung 16 zeigt die produzierten LDPE-Folien mit steigenden Nanosilbergehalten:

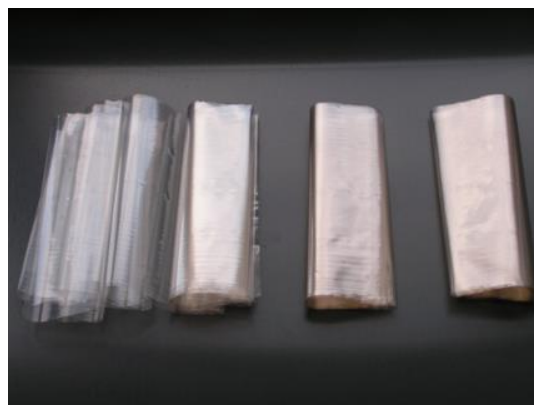


Abbildung 16: Von links nach rechts: LDPE-Folie ohne Nanosilber, Folie mit 50 ppm Nanosilbergehalt, Folie mit 150 ppm Nanosilbergehalt und LDPE-Folie mit 250 ppm Nanosilbergehalt.

Folie 1 mit 50 ppm und Folie 4 mit 250 ppm Nanosilberdosierung wurden auf ihren Silbergehalt und antimikrobielle Aktivität nach JIS Z 2801 untersucht. Die optimierte Aufschlusslösung wurde mittels GF-AAS auf den Silbergehalt untersucht. Als Blindwerte wurden reine Aufschlusslösungen und nanosilberfreie LDPE-Folien aufgeschlossen und analysiert. Die Silberanalytik erfolgte hierbei in Dreifachbestimmung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Abschlussbericht UMSICHT Projekt

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

	Folie 1: Soll 50 ppm Ag	Folie 2: Soll 250 ppm Ag
Silbergehalt Mittelwert	21,4 ppm	36,3 ppm
Mittelwert interner Fehler der Einzelmessungen	2,4 %	2,8 %
Abweichung vom Mittelwert	± 1,7 ppm	± 3,2 ppm
Antimikrobielle Aktivität	keine antimikrobielle Aktivität	keine antimikrobielle Aktivität

Tabelle 5: Ergebnisse der Analytik silberhaltiger Folien

Die fehlende antimikrobielle Aktivität der untersuchten Folie korreliert mit dem geringen, ermittelten Silbergehalt. Bei dieser inkorporierten Silbermenge ist keine antimikrobielle Aktivität zu erwarten. Der geringe Silbergehalt zeigt einen Optimierungsbedarf bei der Herstellung der Folien.

Weitere Musterprodukte

Es wurden zwei weitere nanosilberhaltige Produkte für das Projekt UMSICHT zur Verfügung gestellt und zur Verteilung an die Hohenstein Institute übergeben:

Nanosilberhaltige Stapelfaser für Bettfüllungen und nanosilberhaltiges Garn (Abbildung 17).



Abbildung 17: Links nanosilberhaltige PET-Stapelfaser, rechts nanosilberhaltiges PET-Garn, Nanosilber in Faser eingearbeitet

Das Microfasertuch und die Stapelfaser für Bettfüllungen wurden mittels Aufschluss und GF-AAS untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt/aufgeführt.

	Stapelfaser Bettfüllung	PET/PA Microfasertuch
Silbergehalt Mittelwert	328,8 ppm	200,7 ppm
Mittelwert interner Fehler der Einzelmessungen	1,6 %	1,2 %
Abweichung vom Mittelwert	± 13,8 ppm	± 6,5 ppm

Tabelle 6: Ergebnisse der Analytik silberhaltiger Textilien

Zuwendungsempfänger:

RAS - rent a scientist GmbH

Förderkennzeichen: 03X0091L

2.1.5 Unterstützung beim LCA Nanosilber

Anstelle der geplanten Unterstützung der Abriebversuche beteiligte sich die rent a scientist GmbH umfangreich an der Datensammlung, Datenevaluierung und Austausch von Daten für die Ökobilanz (Life-Cycle-Assessment) von Nanosilber. Vertrauliche Daten zur Produktionsmengen, Einsatzmengen, Abfallmengen, etc. wurden aufbereitet und den Partnern für verschiedene Szenarien zur Verfügung gestellt.

2.2. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses

Die Projektergebnisse wird die rent a scientist GmbH in 3 Zielrichtungen mit folgendem Zeithorizont verwerten:

Direkt nach, bzw. bis ca. 1 Jahr nach Ende des Projektes: Förderung der Akzeptanz bei Verbrauchern von Nanomaterialien durch Aufklärungsarbeit in Form von Veröffentlichungen, aber auch eine Verbesserung der technischen Informationen zu unseren Produkten und zum Verwendungszweck. Unter anderem wurde 2012 das vom Bundeswirtschaftsministerium (BMWi) geförderte ZIM NEMO Netzwerk „Nanosilber“ gegründet. Ziel des Netzwerkes NanoSilber ist neben der Weiterentwicklung von Nanosilber in Herstellung, Verarbeitung, Anwendung, Produktion und Entsorgung die Aufklärungsarbeit und Information über bereits erarbeitete Erkenntnisse und die Kommunikation und Auseinandersetzung in der Öffentlichkeit.

1 bis 2 Jahre nach Beendigung des Projektes: Eine Optimierung der Silberdosierung v. a. in den untersuchten Einsatzgebieten. Die Kenntnis der analytischen Kinetikdaten und des Releaseverhaltens von Silber aus den Anwendungsprodukten steigert die Akzeptanz der Silberfunktionalisierung durch eine Reduzierung der Herstellungskosten. Zudem können anhand der in UMSICHT erstellten Ökobilanz Produkte mit einem optimierten „Carbon Footprint“ entwickelt werden. In den Bereichen, in denen UMSICHT Risiken für die Umwelt identifiziert hat, können durch die Vermeidung von Produkten, die hohe Expositionen zeigen, diese Risiken minimiert werden. Die UMSICHT Ökotoxikologie-Daten fließen zudem in die Zulassungsvorhaben nach REACH, Biozid-Verordnung, Lebensmittelkontakt und Medizin ein. Die Zulassung von Nanosilber in den genannten Bereichen ist essentiell für eine weitere Vermarktung. Ohne die UMSICHT-Daten, die einen Teil des Nanosilber-Datendossiers darstellen, würden weitere Daten angefordert um die Verkehrsfähigkeit aufrecht zu erhalten. Diese Daten zu erarbeiten wäre mit hohen Kosten (mehrere 100.000 €) verbunden.

3 Jahre nach Ende des Projektes bzw. auf langfristige Sicht: Eröffnung neuer Anwendungen und Märkte. Die Forschungsarbeiten versetzen uns als Hersteller von Nanomaterialien in die Lage unseren Kunden gegenüber kompetenter aufzutreten, da die Auswirkung der Nanotechnologie auf den Menschen und die Umwelt nachweislich beherrschbar werden. Zudem bleibt Nanosilber verkehrsfähig, da die UMSICHT-Daten wie oben beschrieben die Zulassung in den marktrelevanten Verordnungen ermöglichen. Die rent a scientist GmbH wird die Projektergebnisse und die Zulassungen (hauptsächlich entsprechend der Biozidverordnung) zur Erschließung neuer Märkte in den Bereichen Body Care Products und Disposables verwenden.

Konkret lässt sich ein Projektergebnis herausstellen: Die Ergebnisse von der rent a scientist GmbH und aller übrigen Projektpartner haben gezeigt, dass eine Einarbeitung von Silbernanopartikeln direkt in die Textilfaser immer einer Beschichtung/Ausrüstung vorzuziehen ist. Die rent a scientist GmbH fokussiert sich seit Jahren auf die Technologie, Silbernanopartikel direkt über Kunststoffmasterbatches in die Polymerfaser einzuschmelzen. Diese Einarbeitung zeigt die beste Waschbeständigkeit und verhindert effektiv eine Freisetzung von Silbernanopartikeln aus der Faser. Die Bestätigung der Ergebnisse durch die anderen Partner ist von größtem Nutzen für die Verwertbarkeit.

Die Einarbeitung direkt in die Faser liefert sichere nanosilberhaltige Textilien.

Dies bestätigten auch die Ergebnisse des BMBF-Projektes NanoGEM - Nanostrukturierte Materialien - Gesundheit, Exposition und Materialeigenschaften (FKZ: 03X0105N).

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

Darüber hinaus werden die entwickelten Analysenmethoden in diversen Projekten und Aufträgen als Dienstleistung angeboten werden.

2.3. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über Forschungsvorhaben die sich mit der Risikobetrachtung von Nanosilber oder anderen Nanomaterialien beschäftigen:

Project Name	Focus, Endpoints or objectives
ENPRA	<p>RISK ASSESSMENT OF ENGINEERED NANOPARTICLES</p> <p>...(Similar endpoints will be analysed in relevant tissues and cell models, i.e. lung inflammation in vivo will be determined by the cytokine response in the bronchioalveolar lavage fluid, whereas different lung cell types will be tested for cytokine response in vitro. For genotoxicity, this will be measured in the liver as well as in vitro in different liver cell types.)...</p>
TECHNOTOX	<p>Development of nano-functionalized Textiles by avoiding toxicological risks</p> <p>Realistic exposure scenarios:</p> <ul style="list-style-type: none"> • lung model • textile abrasion • genotoxicity • Human 3D-skin model • mucosa penetration • blood resorption
NanoReTox	<p>The Reactivity and Toxicity of Engineered Nanoparticles: Risks to the Environment and Human Health.</p> <p>Endpoints addressed for nanosilver (alternate nanosilver is used, no OECD RNM were used at all)</p> <ul style="list-style-type: none"> • abiotic reactivity (transformations) of the synthesised nanoparticles in simulated environmental and biological media. • in vivo uptake of nanoparticles by aquatic species and study mechanisms and paths of internalisation. • in vitro uptake and reactivity of nanoparticles • in vivo freshwater, brackish water, sediment species • genotoxicity, mutagenicity, carcinogenicity

Abschlussbericht UMSICHT Projekt

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

NanoToes	<p>Nanosilver is the research focus in this project</p> <p>NILU: endpoints of cytotoxicity, genotoxicity, and carcinogenicity with nanosilver (NM 300 among others)</p> <p>Uploaded into project specific Nanohub</p> <p>More Publications are planned</p>
NanoTEST	<p>alternative testing strategies and high-throughput toxicity testing protocols using in vitro and in silico methods essential for the risk assessment of nanoparticles used in medical diagnostics.</p> <p>NILU: no silver was used</p>
MARINA	<p>A total of almost 50 industrial companies (including BASF) and scientific facilities are combined in the very large joint project MARINA, coordinated by the Institute of Occupational Medicine of the University of Edinburgh; other organizations that are involved in employee protection and occupational safety are also participating (FIOH/Finland, IST/Switzerland, RIVM/The Netherlands). An Austrian partner, the University of Salzburg, is also involved. The goal is to develop reference methods for dealing with the risks of synthetic nanomaterials. The project consortium strives to develop valid reference procedures based on the experience and results of the individual subprojects, funded by the EU, to enable risk assessments and to better deal with the risks. The participation of industrial partners and experts from China, Russia, Japan and the USA is designed to help coordinate the activities globally. Cooperation is also being sought with the ERAnet and other projects of the 7th RP, as are cooperations with national research projects and the OECD working group on nanomaterials (OECD-WPMN).</p>
INLIVETOX	<p>Toxicity of ingested Nanoparticles</p> <p>Intestinal, Liver and Endothelial Nanoparticle Toxicity Development and evaluation of a novel tool for high-throughput data generation</p> <p>The InLiveTox system is being validated using in vivo assays of biokinetics and toxic response using a rat model.</p> <p>Cytotoxicity (LDH), Viability (Alamar Blue), Function (TEER), Oxidative Stress (GSH), Inflammation (IL-8), Apoptosis (FasL),</p> <p>NM 300 was used</p>
NanoTrack	<p>Nanoparticle life cycle studies based on [45Ti]TiO₂ and [105Ag] Ag₀</p>
NanoFlow	<p>Mobility of synthetic nanoparticles in water-saturated and variably water-saturated subsoils</p>
NANOLYSE	<p>Nanoparticles in food</p> <p>Analytical methods for detection and characterisation</p> <p>Only phys-chem. properties</p>

Tabelle 7: Übersicht über Forschungsvorhaben die sich mit der Risikobetrachtung von Nanosilber oder anderen Nanomaterialien

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

2.4. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Poster beim Clustertreffen DaNa, 14.-15.01.2013, Frankfurt am Main

Vorträge bei denen über das Projekt UMSICHT berichtet wurde:

Vortrag zum Thema:

"AgPURE Nanosilber"

Veranstaltung: : RLFB-Veranstaltung „Naturwissenschaftliche Vorträge im Rahmen der Kooperation Gymnasium - Hochschule/Universität“

Ort: Gymnasium Oberviechtach, Datum: 25.01.2011

Vortrag zum Thema:

"Einsatz von AgPURE™ Nanosilber für infektionshemmende Kunststoffe"

Veranstaltung: Verbandstreffen KIM IV

Ort: SKZ Würzburg, Datum: 28.02.2011

Vortrag zum Thema:

"Antimikrobielle Kunststoffoberflächen mit AgPURE Nanosilber"

Veranstaltung: OTTI-Fachforum - Aktive Oberflächen und Schichtsysteme

Ort: Marriott Hotel Regensburg, Datum: 22.03.2011

Vortrag zum Thema:

"AgPURE™ Nanosilber für Medizinprodukte zur Vermeidung von Infektionen"

Veranstaltung: OTTI-Fachforum - Implantate

Ort: Arvena Hotel Bayreuth, Datum: 23. - 24.05.2011

Vortrag zum Thema:

"AgPURE Nanosilver: Safety and regulatory aspects of a nanostructured biocidal product"

Veranstaltung: NANOMATERIALS: RISKS, REGULATIONS & REWARDS

Ort: Hotel Fira Palace Barcelona, Datum: 07.-08.09.2011

Vortrag zum Thema:

"Erfahrungen mit Regelwerken wie Biozid-Richtlinie und REACH-VO aus der Sicht des Entwicklers und Herstellers eines innovativen Nanomaterials mit biozider Wirkung"

Veranstaltung: Workshop SOFIA

Ort: Hochschule Darmstadt, Datum: 02.12.2011

Vortrag zum Thema:

"AgPURE Nanosilber - ein antimikrobielles Additiv für die Textilindustrie"

Veranstaltung: Hohenstein Nano-Forum

Ort: Hohenstein Academy e.V. - Schloss Hohenstein, Datum: 14.12.2011

Abschlussbericht UMSICHT Projekt

Zuwendungsempfänger: RAS - rent a scientist GmbH	Förderkennzeichen: 03X0091L
--	------------------------------------

Vortrag zum Thema:

AgPURE Nanosilber zur antiinfektiven Ausrüstung - Vorstellung von Kooperationsprojekten zur Entwicklung von Medizinprodukten mit Nanosilber

Veranstaltung: Innovationsworkshop EU-Projekt InTraMed-C2C

Ort: Universitätsklinikums Regensburg, Datum: 19.01.2012

Vortrag zum Thema:

Regulatory aspects of a nanostructured biocidal product in the EU

Veranstaltung: Nano-regulation and -policy with specific focus on nanosilver

Ort: Papiertechnische Stiftung (PTS), München, Datum: 13.11.2012

Vortrag zum Thema:

Einsatz von Nanosilber für antimikrobielle und elektrisch leitfähige Applikationen

Veranstaltung: Fachtagung

Nano-Additive Aktuelle und zukünftige Anwendungen

Ort: BAM, Berlin, Datum: 20.11.2012

3 Erfolgskontrollbericht

Siehe gesondertes Dokument.

Ort	Datum	Rechtsverbindliche Unterschrift und Firmenstempel
-----	-------	---