

Messung von Partikelgrößenverteilungen

Statische Laserstreuung – perfekt zur Partikelgrößenmessung im Bereich von 0,01 - 2000 μm

Partikelgrößenmessung mit modernster Lasertechnologie: einfache Bedienung, kurze Analysezeiten, sicher reproduzierbare und verlässlich untereinander vergleichbare Ergebnisse, durchdachte Dispergiereinheiten, vollautomatische Auswertung. Und das in einem einzigen Gerät von 10 nm bis in den Millimeter-Bereich – in der Produktions- und Qualitätskontrolle genauso wie in Forschung und Entwicklung. Schnell, einfach, flexibel.

Das Prinzip

„Statische Lichtstreuung“, „Laser-Streuung“, „Laser-Beugung“, ja sogar noch immer „Laser-Granulometrie“ sind oft und gern verwendete Begriffe für immer die gleiche Technik der Partikelgrößenbestimmung: Das zu untersuchende Probenmaterial wird mit einem Lichtstrahl beleuchtet und die Intensität des gestreuten Lichtes wird in möglichst viele Richtungen gemessen. Aus dieser richtungsabhängigen Intensitätsverteilung lässt sich dann unter Verwendung einer geeigneten Streutheorie die Partikelgröße berechnen.

Die Grenzen der Technik

Da große Partikel zu kleinen Beugungswinkeln führen, ist durch die sinnvolle obere Messgrenze die Möglichkeit gegeben, auch kleinste Beugungswinkel zuverlässig zu vermessen. Bei einer Partikelgröße von beispielsweise 5 mm muss man die Intensitätsverteilung des gebeugten Lichtes in Winkelbereichen von kleiner $0,01^\circ$ detektieren. Allein das gebeugte Licht bei diesen kleinen Winkeln von dem ungebeugten Laserstrahl zu trennen, stellt hohe Anforderungen an den optischen Aufbau, seine Stabilität und seine Justierbarkeit. Als sinnvollen Kompromiss, der die Mehrzahl der Anwendungen abdeckt und doch mit vernünftigem Aufwand zu realisieren ist, hat sich eine Partikelgröße von rund 2 mm als obere Messgrenze zahlreicher Geräte etabliert.

Die untere erreichbare Messgrenze der statischen Lichtstreuung – und hier eignet sich dieser Begriff als gezielte Abgrenzung gegen die auf einem völlig anderen Prinzip beruhenden „Dynamischen Lichtstreuung“ – wird durch die zugrunde liegenden Streuprozesse festgelegt. Werden nämlich die streuenden Teilchen immer kleiner, so erreicht man einen Punkt, bei dem die Intensität des gestreuten Lichtes in alle Richtungen gleich ist. Man kann also aus der Winkelabhängigkeit keine Information mehr erhalten, da sie schlicht nicht mehr vorhanden ist. Man redet dann von einem Übergang von der (winkelabhängigen) Mie-Streuung zur (isotropen) Rayleigh-Streuung. Wo genau dieser Übergang stattfindet hängt im Wesentlichen von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes und den optischen Eigenschaften des Probenmaterials ab. Allgemein liegt er im Bereich von rund 10 – 30 nm.

Während bei nicht allzu kleinen Partikeln ausschließlich die Intensitätsverteilung in Vorwärtsrichtung (d.h. für Streuwinkel kleiner 90°) für eine Größenbestimmung ausreichend ist, muss man bei Durchmessern kleiner ca. 100 nm auch das in den rückwärtigen Raum gestreute Licht analysieren.

Der Apparative Aufbau

Als Lichtquelle wird in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle ein Laser verwendet, doch werden von einigen Herstellern auch LED oder konventionelle Lichtquellen herangezogen. Der große Vorteil von Lasern liegt in der hohen Lichtintensität und der hervorragenden Strahlqualität, die zur genauen Vermessung des Streulichtes von großer Bedeutung ist.

Beim optischen Aufbau unterscheidet man zwei Ansätze, das sogenannte „konventionelle Design“ und das auch bei den FRITSCH Laser-Partikelmessgeräten ANALYSETTE 22 verwendete „inverse Fourier-Design“.

Konventioneller Aufbau

Bei dem konventionellen Design wird die Messzelle in einen ausgedehnten, parallelen Laserstrahl gebracht und das gestreute Licht direkt hinter der Messzelle mit einer Linse auf einem winkelauflösenden Halbleiterdetektor abgebildet. Die Stärke dieses Aufbaus liegt in der Möglichkeit, auch dicke Messschichten verwenden zu können, was speziell bei Aerosolen von Vorteil sein kann. Schwächen hat das Design bei der Messung großer Streuwinkel und also sehr kleiner Partikel. Auch die Abdeckung eines breiten Messbereichs ist hier mit einigem apparativen Aufwand verbunden.

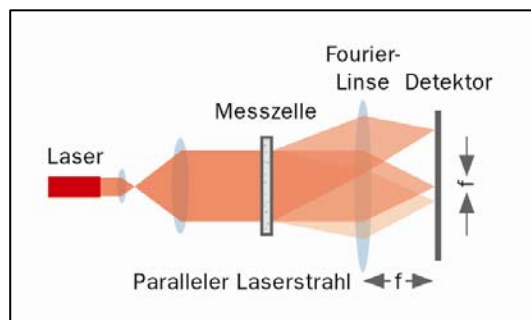


Abb. 1: Konventioneller Aufbau

Inverser Fourier-Aufbau

Im Unterschied hierzu wird bei dem inversen Fourier-Aufbau der Laserstrahl zunächst durch eine fokussierende Linse geschickt (die nebenbei bemerkt „Fourier-Linse“ genannt wird) und der nun konvergent Laserstrahl durchläuft dann die Messzelle. Bei der ANALYSETTE 22 kann nun der Abstand der Messzelle von dem Detektor variiert werden, wodurch sich der von dem Detektor erfasste Winkelbereich an die jeweiligen Erfordernisse anpassen lässt.

Die Verschiebbarkeit der Messzelle hat gerade auch für die Detektion des rückwärts gestreuten Lichtes – und damit für die Vermessung sehr kleiner Partikel – große Vorteile. Positioniert man die Messzelle knapp vor den Detektor so kann durch eine zentrale Mikrobohrung im Detektor ein zusätzlicher Laserstrahl die Probe aus entgegen gesetzter Richtung durchstrahlen. Das rückwärts gestreute Licht wird dann sehr effizient von dem auch bei der normalen Vorwärtsstreuung verwendeten Detektor aufgenommen. Wegen des geringen Abstands Messzelle – Detektor erhält man eine sehr hohe Empfindlichkeit.

Für die Qualität der Messung ist der Detektor einer der entscheidenden Faktoren. Üblicherweise werden entweder halbkreisförmige Detektoren verwendet, die in feine Ringe mit nach außen zunehmender Breite unterteilt sind, oder die Geometrie weist keilförmige Sektoren auf, die fest definierte Kreisausschnitte abdecken. Werden diese Sektoren in geeigneter Weise angeordnet, so kann bei Verwendung von polarisiertem Laserlicht zusätzliche Information gewonnen werden, die die Genauigkeit der Messung weiter erhöht.

Doch als wesentliches Qualitätsmerkmal eines zur Partikelgrößenbestimmung verwendeten Sensors muss die Zahl der Detektorelemente angesehen werden. Um eine möglichst genaue Größenbestimmung und auch gute Trennung verschiedener Partikelgrößen, also eine möglichst hohe Auflösung zu ermöglichen,

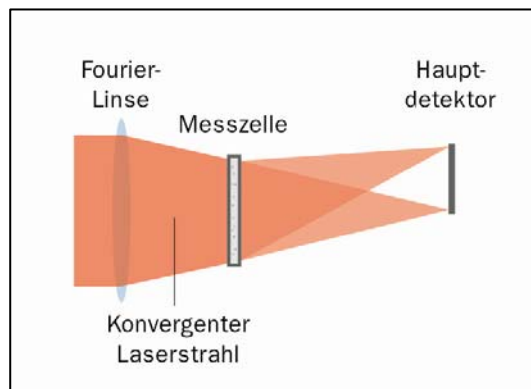


Abb. 2: FRITSCH-Technologie: Inverser Fourier-Aufbau

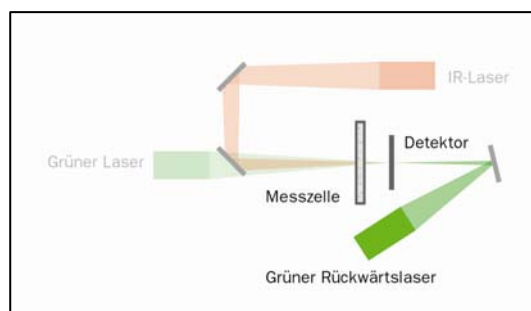


Abb. 3: Messanordnung für den Nano-Partikelgrößenbereich

muss grundlegend zunächst die Messung der Streuintensität mit einer hohen Winkelauflösung erfolgen. Und dies erfordert eine möglichst hohe Zahl von Detektorelementen. Maßgeblich ist also nicht die von der jeweiligen Software ausgegebene Anzahl von Partikelgrößen-Klassen (denn diese ist durch die Auswerteroutine und nicht durch die Genauigkeit der zugrundeliegenden Streudaten gegeben), sondern wichtiger ist zunächst die effektive Anzahl der Detektorelemente, d.h. wie genau kann die Intensitätsverteilung ausgemessen werden.

Die Dispergierung

Laser, optischer Aufbau, Detektor. Dies sind Dinge, die zwar die Qualität des Gerätes stark mit beeinflussen, doch der Anwender wird sich im Normalfall nicht oder nur wenig damit beschäftigen müssen. Die große Herausforderung für den Anwender stellt die Probenbehandlung dar. Um eine verlässliche Messung zu garantieren, muss das Probenmaterial meist in seine einzelnen Primärkörner zerlegt werden – d.h. eventuell vorhandene Agglomerate gilt es zu zerlegen – und diese dann in ausreichender, doch nicht zu hoher Konzentration durch den Laserstrahl hindurch transportiert werden. Diese Aufgabe übernehmen sogenannte Dispergiereinheiten. Man unterscheidet hierbei grundlegend zwischen Nass- und Trocken-Dispergiereinheiten.

Nass-Dispergierung

Bei der Nass-Dispergiereinheit handelt es sich um ein geschlossenes Kreislaufsystem, in dem in einer geeigneten Flüssigkeit – meist Wasser – das Probenmaterial kontinuierlich umgepumpt und dispergiert wird. Zur Unterstützung des Dispergiervorgangs kann ein integrierter Ultraschallgeber verwendet werden, dessen Intensität über die Bediensoftware regelbar ist. Problemlose Proben, die ohne größeren Aufwand direkt in die Wasseroberfläche eintauchen und keinen hohen Feinstanteil besitzen, werden mit einem Spatel direkt in die Dispergiereinheit eingegeben. Das System gibt hierbei kontinuierlich Rückmeldung über die bereits eingegebene Probenmenge und meldet, wenn ausreichend Material für eine zuverlässige Messung vorhanden ist. Dann kann bereits nach kurzer Dispergierung eine erste Messung starten, meist gefolgt von einer zweiten, um eventuelle Änderungen des Dispergierzustandes zu erfassen.

Der Vorteil bei der Nass-Dispergierung liegt in ihrer Flexibilität und ihrer einfachen Handhabung. Durch den regelbaren Einsatz von Ultraschall, variable Dispergierdauer und gegebenenfalls Zugabe von Dispergierhilfen lassen sich auch schwierige Proben zuverlässig und reproduzierbar messen. Nach erfolgter Messung lässt sich das gesamte Reservoir dann automatisch entleeren, spülen und mit neuer Flüssigkeit füllen.

Trocken-Dispergierung

Im Unterschied zur Nass-Dispergierung handelt es sich bei der Trocken-Dispergierung nicht um ein geschlossenes Kreislaufsystem. Hier wird jeder Probenteil nur einmal mit Druckluft durch ein sogenanntes Venturi-Düsensystem hindurch beschleunigt und dabei weitgehend in seine Primärkörner zerlegt. Die Dispergierwirkung beruht auf mehrfach hintereinander auftretende starke Druckschwankungen, was zu höchst turbulenten Strömungsverhältnissen führt. Hierdurch kommt es zu starken Scherkräften, die die Agglomerate zerlegen. Verglichen mit der Nass-Dispergierung wird jedoch weniger Energie in das Probenmaterial eingebracht, so dass die Dispergiereffizienz nicht das Niveau der Nass-Messung erreicht.



Abb. 4: Laser-Partikelmessgerät ANALYSETTE 22 NanoTec plus – praktische Modul-System: Messeinheit mit Nass-Dispergiereinheit

Hierdurch ist der Anwendungsbereich auf nicht zu kleine Partikelgrößen beschränkt, da die relativen Haftkräfte mit sinkender Partikelgröße deutlich ansteigen. Abhängig natürlich von dem jeweiligen Probenmaterial wird eine vollständige Dispergierung bereits ab wenigen Mikrometern Partikelgröße problematisch. Zwar ließe sich die Effizienz des Dispergierprozesses bei der Trocken-Dispergierung dadurch erhöhen, dass das Probenmaterial auf eine kurz vor der Messzelle angeordnete Prallplatte beschleunigt wird, doch besteht hier bei nicht ausreichend festen Materialien die Gefahr, dass durch den Aufprall nicht nur Agglomerate zerlegt werden, sondern bereits ein Mahlprozess der Primärkörner einsetzt.



Abb. 5: Laser-Partikelmessgerät ANALYSETTE 22 NanoTec plus mit Trocken-Dispergiereinheit

Die Auswertung und Software

Die bei der ANALYSETTE 22 verwendete Steuer- und Auswertesoftware speichert sämtliche Messungen in einer SQL-Datenbank, womit auch die Anforderungen von 21 CFR part 11 erfüllt werden können. Um eine optimale Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten erfolgt die Steuerung der Messabläufe durch sogenannte SOPs (Standard Operating Procedures), die höchst flexibel programmiert werden können, so dass sie an die jeweiligen Erfordernisse der Probe anpassbar sind.

Bei der Auswertung der Messdaten ist selbstverständlich sowohl die Wahl der Fraunhofer-Theorie als auch der bei Partikelgrößen im unteren Mikrometerbereich und kleiner erforderliche Mie-Theorie möglich.

Beispiele aus der Praxis

Zum Abschluss noch zwei Anwendungsbeispiele, die mit dem **Laser-Partikelmessgerät ANALYSETTE 22** gemessen wurden. Im ersten Beispiel handelt es sich um es sich um Al_2O_3 , das in der **Planeten-Mikromühle PULVERISETTE 7 premium line** vier Stunden lang gemahlen wurde - schwarze Kurven im linken Teil der Verteilung. Die blauen Kurven rechts zeigen die Verteilung des Ausgangsmaterials. Deutlich erkennt man eine Partikelgrößenverteilung die bei etwa 30 – 40 nm beginnt und bis rund 200 nm einen kontinuierlichen Verlauf aufweist. Darüber findet man im Bereich zwischen rund 200 und 500 nm einen zweiten Peak, der durch den Abrieb des bei der Mahlung verwendeten ZrO_2 verursacht wird.

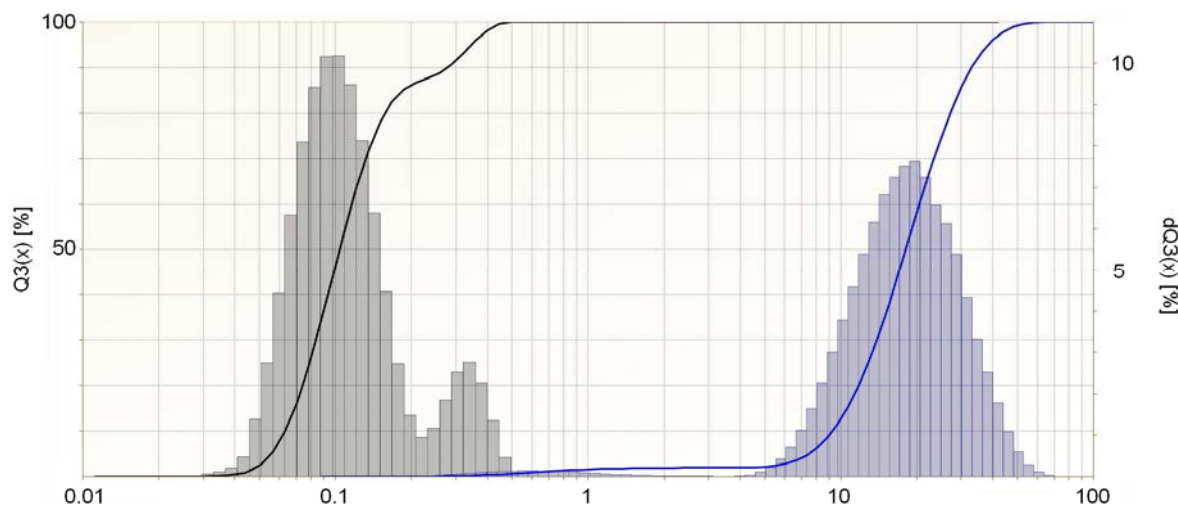


Abb. 6: Al_2O_3 zerkleinert mit der Planeten-Mikromühle PULVERISETTE 7 premium line – gemessen mit der ANALYSETTE 22 NanoTec plus

Der Vorteil der statischen Lichtstreuung gegenüber der dynamischen Lichtstreuung (wie sie beispielsweise bei dem FRITSCH **Nanopartikel-Messgerät ANALYSETTE 12** zur Anwendung kommt) wird hier direkt deutlich: mit nur einem Verfahren lassen sich kontinuierlich von sehr großen Partikeln bis hinab deutlich unter 100 nm Verteilungen aufnehmen, es lassen sich also beispielsweise Mahlungen beginnend mit dem Ausgangsprodukt bis hin zur Endfeinheit lückenlos untersuchen.

Auch bei dem zweiten Beispiel spielt der weite Messbereich, der durch nur eine Messung abgedeckt werden kann, eine entscheidend Rolle. Es handelt sich hierbei um Motorenöl mit verschiedenen, gezielt zugegebenen Zuschlagstoffen. Bei der Behandlung dieser Probe wird zunächst ein reines Öl verwendet, um die sogenannte Hintergrundmessung durchzuführen. Diese wird vor jeder Messung durchgeführt, um beispielsweise eventuelle Verunreinigungen der Messzelle aus den eigentlichen Messdaten herausrechnen zu können. Danach wurde dann das mit Zusatzstoffen versetzte Öl in den Messkreislauf eingefüllt und die eigentliche Messung durchgeführt. Man erhält eine mehr-modalige Verteilung, bei der jeder Mode ein Stoff zugeordnet werden kann.

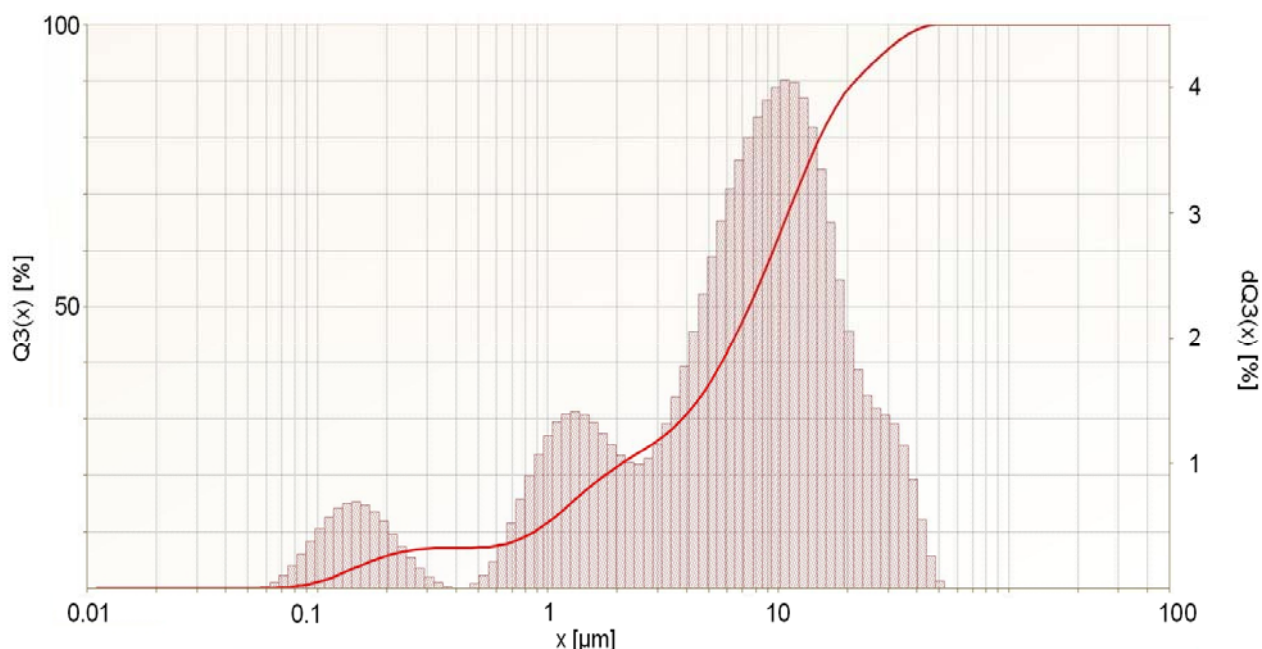


Abb. 7: Motorenöl mit verschiedenen, gezielt zugegebenen Zuschlagstoffen - gemessen mit der ANALYSETTE 22 NanoTec plus

Autor: Dr. Günther Croll, FRITSCH GMBH – Idar-Oberstein, E-Mail: croll@fritsch-laser.com