

*Lehrveranstaltung*  
**Partikelmesstechnik**

*Folien zur Vorlesung*

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2024

# 7. Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

# Lernziele zu Kapitel 7

- Wissen:
  - Wie lassen sich die Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse klassifizieren?
  - Eigenheiten der jeweiligen Gruppen von Messtechniken
  - Welche Kriterien können zur Auswahl einer Messtechnik herangezogen werden?
- Fähigkeiten:
  - Auswahl einer Messtechnik anhand ihrer Leistungsparameter für eine definierte Analysenaufgabe

# 7.1 Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

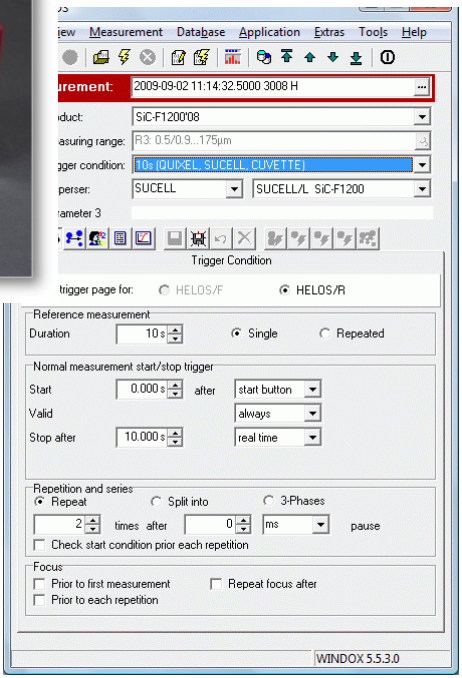
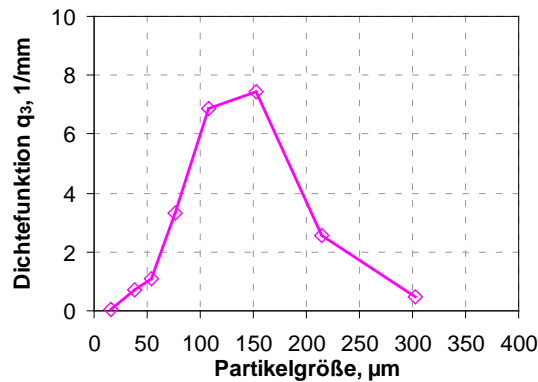
*– Abgrenzung zu anderen Messtechniken –*

# Besonderheiten der Partikelmesstechnik

## Temperaturmessung



## Partikelgrößenanalyse



# Besonderheiten der Partikel-Messtechnik

- Vergleich mit Temperaturmessung:

Temperaturmessung	Partikelcharakterisierung
eindeutige, thermodyn. definierte Messgröße	Messgröße nie eindeutig definiert
skalare Messgröße	verteilte Messgröße (PGV)
einfache, kleine Sensoren	Messkammer, größere Sonden etc.
inline kein Problem	inline ... bei Sonne & mit Handstand
Fouling kein großes Problem	Fouling changes everything
Niedrige Preise (< 1000 €)	hohe Preise (> 10000 €)

- Mehrdeutige Zielgrößen: Was ist Größe? Was ist Form?
- verteilte Größen: Darstellung und Vergleich und Ergebnissen – Wie?

# 7.2 Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

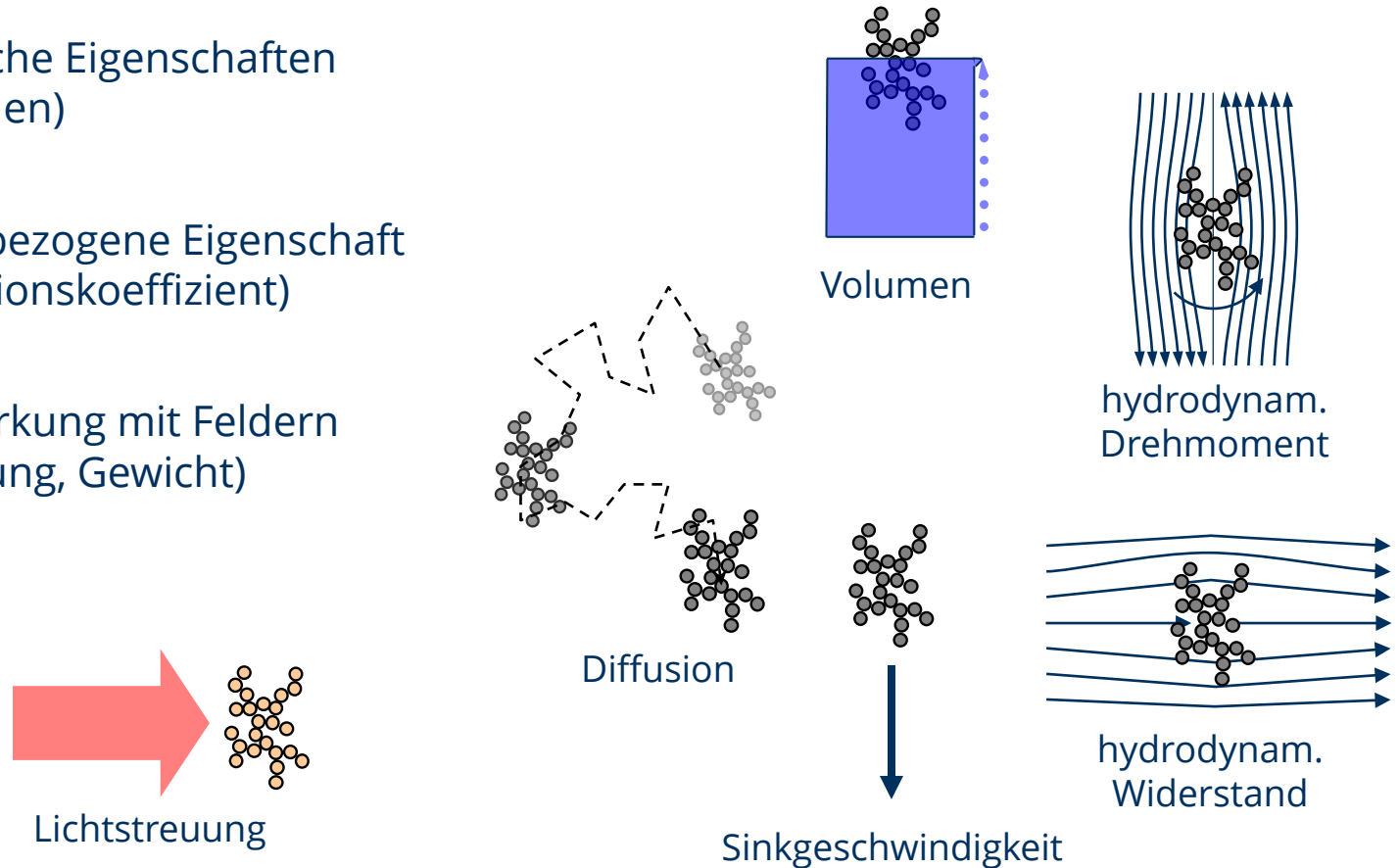
## – Einteilungskriterien –

# Klassifizierung nach Typ des dispersen Systems

- Pulver:
  - Segregation und Kohäsion
  - Probenahme, Probenzufuhr, Dispergierung
  - trocken oder nass
- flüssige Dispersionen:
  - Probenahme und Verdünnung
  - Dispergierung und Stabilisierung
  - Konzentrationseffekte
- Aerosol
  - Probenahme und Verdünnung (Vermeidung von Kondensation und Verdampfung!)
  - Dispergierung
  - Agglomeration und Ablagerung an Apparatewänden

# Unterscheidung nach Feinheitsmerkmal

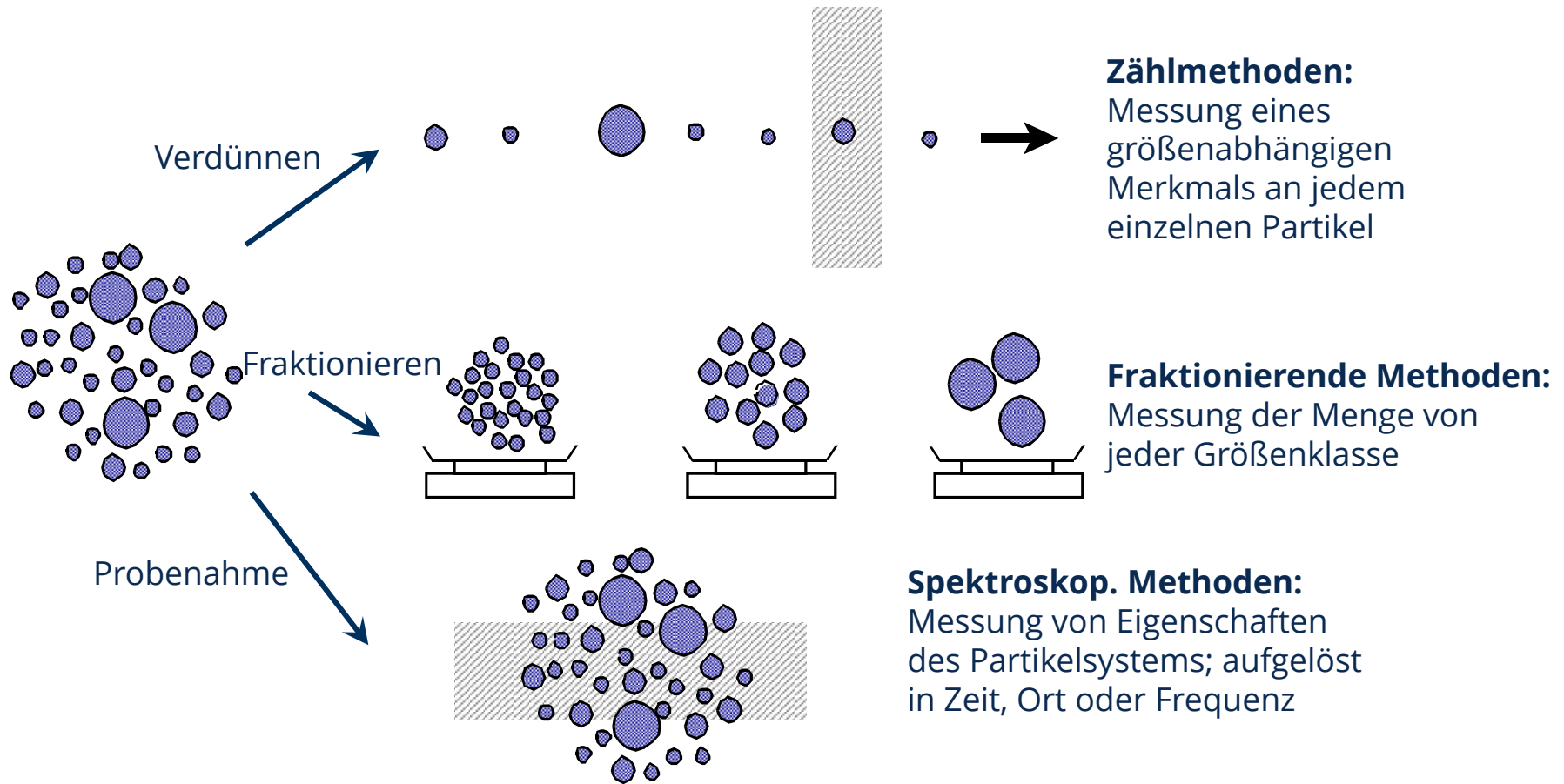
- geometrische Eigenschaften (z.B. Volumen)
- mobilitätsbezogene Eigenschaft (z.B. Diffusionskoeffizient)
- Wechselwirkung mit Feldern (z.B. Streuung, Gewicht)



# Klassifizierung nach gemessenem Merkmal

- Geometrische Eigenschaften
  - Sehnenlänge → Rasternde Laserreflektion (FBRM)
  - Projektionsfläche → Bildanalyse
  - Volumen → 3D-Tomographie
- Mobilität in einem externen Feld
  - Sinkgeschwindigkeit → analytische Zentrifugation
  - aerodynamischer Durchmesser → Kaskadenimpaktor
  - Elektrische Mobilität → Mobilitätsanalysator (SMPS)
  - dynamische elektrophoretische Mobilität → Elektroakustik
  - Diffusionskoeffizient → Dynam. Lichtstreuung (DLS), Trajektorienanal. (PTA)
- Störung eines externen Feldes
  - Streuung von Licht / Schall → Laserbeugungsanalyse, Streupartikelzähler
  - Extinktion von Licht / Schall → optische und Ultraschallspektroskopie
  - reduz. Gewicht/Trägheit → Schwingrohrkapillar-Zähler, Aerosolzentrifuge
  - elektrische Kapazität → Coulter Counter

# Klassifizierung nach Mengenartbestimmung



# Klassifizierung nach Mengenartbestimmung

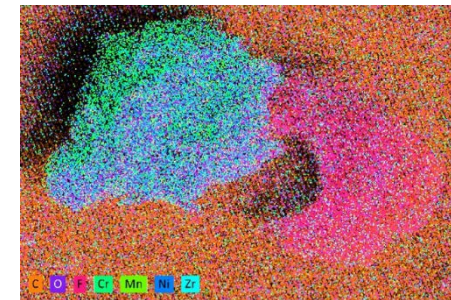
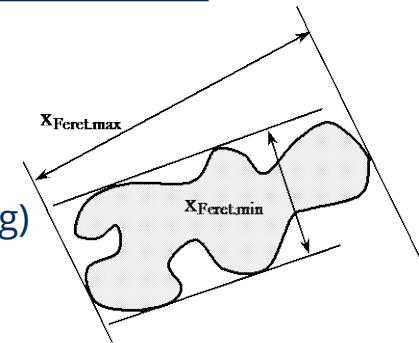
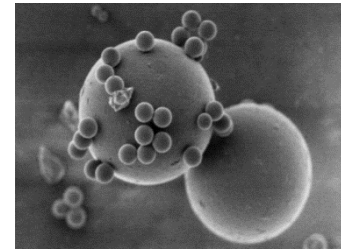
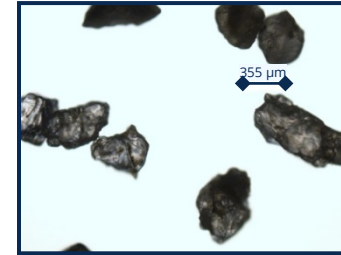
- Zählmethoden (einzelpartikelbewertend)
  - Einzelpartikelidentifikation in Bildern (Bildanalyse) → TEM & SEM
  - Zählung von Einzelpartikelimpulsen in hoch verdünnten Proben  
→ Coulter Counter, Trajektorienanalyse, FBRM, ...
- Fraktionierende Methoden (fraktionierend kollektivbewertend)
  - klassisch: Zählung, Wägung, Trübungsmessung etc. der einzelnen Fraktionen oder an der klassierten Probe  
→ Siebanalyse, Sedimentation, FFF, Kaskadenimpaktor, ...
  - Kombinationsmethoden: Größen- und Mengenbestimmung an einzelnen Fraktionen → SEC-DLS, FFF-MALS, ...
- spektroskopische Methoden (nicht-fraktionierend kollektivbewertend)
  - frequenz-, zeit- oder orts aufgelöste Messung  
→ Laserbeugung, DLS, US-Spektroskopie, SAXS, ...
- *außerdem*: integrale Methoden
  - liefern Mittelwerte der PGV → BET, XRD, Trübungsphotometrie

## 7.3 Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse – Überblick zu den Verteilungsmessmethoden –

# Zählmethoden (einzelpartikelbewertende Methoden)

## I Analyse von Projektionsbildern

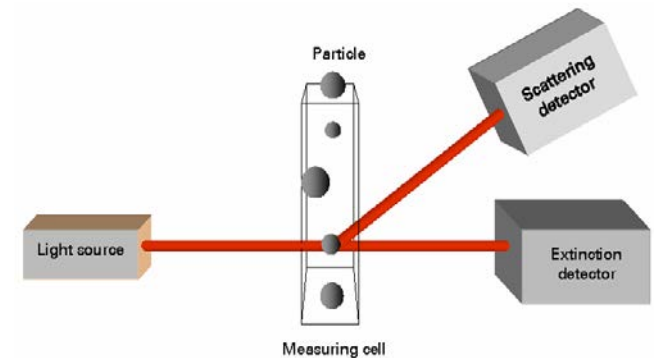
- Techniken
  - Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie (TEM & SEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM)
  - Kamerasysteme
- Aussagen zu Partikelgröße und -form (stabile Lage bei Mikroskoppräparaten, sonst zufällige Orientierung)
- Besonderheiten
  - hochaufgelöste Verteilungsfunktionen
  - z.T. gekoppelt mit Materialanalyse (z.B. Elementanalyse mit EDX, OF-Chemie mit AFM)
- kritisch
  - Mikroskopie: Erzeugung repräsentativer Präparate
  - Kamerasysteme: begrenzte Bildschärfe



# Zählmethoden (einzelpartikelbewertende Methoden)

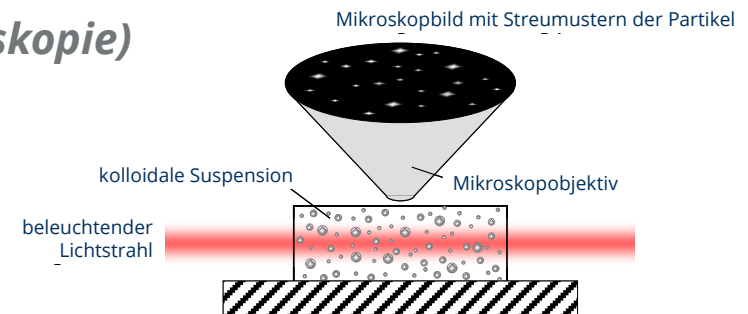
## II Zählung von Einzelpartikelimpulsen in hoch verdünnten Proben

- optische Impulse (z.B. Streulichtzähler, FBRM), elektrische Impulse (z.B. Coulter Counter, TRPS), akustische Impulse (US-Rückstreuung), mechanische Eigenschaften (z.B. Relaxationszeit)
- Ermittlung von Äquivalentdurchmessern (ggf. Einfluss der Partikelorientierung)
- sehr hohe Probenverdünnung, Koinzidenzfehler
- schmale Messbereiche



## III Analyse von Streulichtbildern (Dunkelfeldmikroskopie)

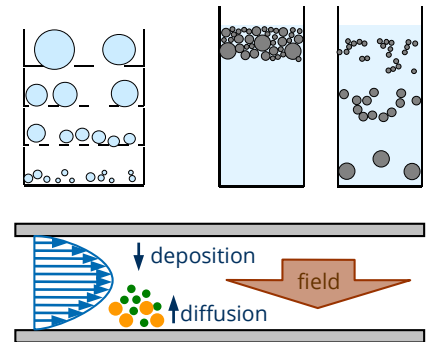
- Partikeltrajektorienanalyse (PTA)
- Ermittlung von Äquivalentdurchmessern und Grenzflächeneigenschaften (Zetapotenzial)
- schmale Messbereiche



# Fraktionierende Methoden

## (fraktionierend kollektivbewertend)

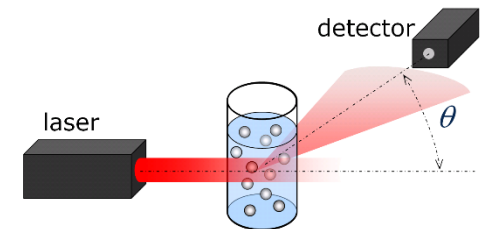
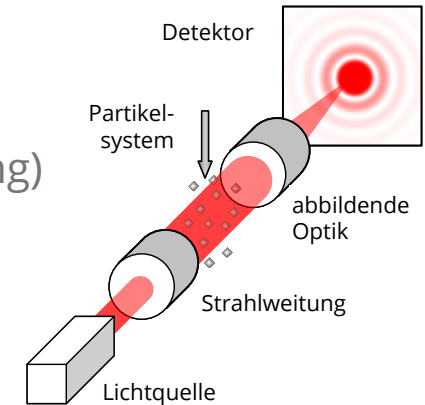
- klassische Methoden (je eine Art an Fraktionierung und Quantifizierung)
  - verschiedene Merkmale (Sinkgeschw., Diffusionskoeff., ...)
  - verschiedene Mengenarten (Anzahl, Masse, Trübung, ...) von einzelnen Fraktionen oder an der klassierten Probe
  - z.B. Siebanalyse mit Wägung, Sedimentation mit Trübungsmessung, Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) mit Streulichtdetektor
- Kombinationsmethoden:
  - Größen- und Mengenbestimmung an einzelnen Fraktionen
  - z.B. Zentrifugal-FFF (CFFF) mit Mehrwinkellichtstreuung → CFFF-MALS  
*size-exclusion-chromatography* (SEC) + dynamische Lichtstreuung → SEC-DLS
- kennzeichnend
  - hohe Auflösung der Partikelgrößenverteilung
  - Äquivalentdurchmesser für mittlere Orientierung
  - Zerstörung der Probe



# Spektroskopische Methoden

## (nicht-fraktionierend kollektivbewertend)

- Messtechniken
  - unterschiedliche Signaltypen (Lichtstreuung, Schalldämpfung) und spektrale Parameter (Frequenz, Zeit, Ort)
  - z.B. Laserbeugung (Streulicht im Raum), Dynamische Lichtstreuung (Streulicht vs. Zeit), optische Spektroskopie (Streulicht vs. Wellenlänge), Ultraschallextinktion (Schalldämpfung vs. Frequenz), SAXS (Röntgenstreuung vs. Winkel)
- Charakteristika
  - repräsentative Probe = (verdünnte) Originalprobe → interessant für Prozessüberwachung
  - numerische Inversion → oft reduzierte Auflösung
  - intrinsische Mengenart abhängig von Signalerfassung und oft nur für vollständiges Spektrum eindeutig definiert
  - Partikelform beeinflusst Form des gemessenen Spektrums → Grenzen des Äquivalentdurchmesser-Konzeptes



# 7.4 Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

## – *Integrale Messmethoden* –

# Integrale Partikelgrößenmessung

- Messung einer integralen Eigenschaft des dispersen Systems  $\bar{Z}$  bzw. einer mittleren Partikelgröße
  - $Z = \text{Partikelmerkmal mit } Z = k_Z \cdot x^s \rightarrow \bar{Z} = k_Z \cdot \int x^s dQ_r = k_Z \cdot M_{s,r}$
- Nutzung einer integralen Messtechnik
  - Gasadsorption (BET)  $\rightarrow$  spezifische Oberfläche  $S_m$  (bzw. von  $x_{ST}$ )
  - Durchströmung (Blaine)  $\rightarrow$  spezifische Oberfläche  $S_V$  (bzw. von  $x_{ST}$ )
  - Trübungsphotometrie  $\rightarrow$  spezifische Oberfläche  $S_V$  (bzw. von  $x_{ST}$ )
- Nutzung einer spektroskopischen Verteilungsmesstechnik, aber mit vereinfachter Auswertung ohne Rückgriff auf die PGV
  - Dynam. Lichtstreuung (DLS)  $\rightarrow$  effektiver hydrodynamischen Durchmessers
  - Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)  $\rightarrow$  mittlerer Gyrationradius kolloidaler Teilchen und/oder der spezifischen Oberfläche  $S_V$
  - Röntgendiffraktometrie (XRD)  $\rightarrow$  mittlere Kristallitgröße

# Ergebnisse integraler Messmethoden

- Durchströmungswiderstand:  $r_{\text{Sch}} = \frac{dp}{dz} / \left( \eta \frac{dV}{Adt} \right)$   $r_{\text{Sch}} = K' \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot S_V^2$
- Trübungskoeffizient:  $\tau = -\ln(T)/L$  , mit  $\tau = c_N \cdot \bar{C}_{\text{ext}} \underset{x \gg \lambda}{\sim} c_N \cdot \bar{S} = c_V \cdot S_V$
- Monoschichtkapazität adsorb. Gasmoleküle:  
mit  $n_m^\infty$  aus grafischer Regression  $n_m^\infty = \frac{S_m}{a_m^\infty N_A}$
- DLS mittlere Relaxationszeit:  $\bar{\Gamma} = \int s^2 D_P dQ_{\text{int}}$  , mit  $\ln g^{(1)}(\tau) \approx \ln g^{(1)}(0) - \bar{\Gamma} \cdot \tau + \dots$
- SAXS: mittl. Gyrationradius:  $\bar{R}_G^2 = \int R_G^2 dQ_6$  mit  $\ln(I_{\text{sca}}(s)/I_{\text{sca}}(0)) \approx -\frac{1}{3} s^2 \bar{R}_G^2$
- SAXS: vol.-spezif. Oberfläche aus  $S_V = \pi \cdot \frac{\lim I(s) s^4}{\int I(s) s^2 ds}$
- XRD: mittl. Kristallitgröße aus Scherrer-Gl.:  $\bar{x}_{\text{Kr}} = \frac{\lambda}{b \cos \theta}$   
(Art der Mittelung abhängig von Breitenparameter  $b$ )

# 7.5 Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

*– Auswahl einer geeigneten Messtechnik –*

# Kriterien zur Auswahl einer Messtechnik

- Qualitätskontrolle oder Prozessüberwachung oder ...
  - Dauer einer Messung im Vergleich zur Prozesskinetik
  - Messung in bewegten Medien
  - Arbeitsbereiche bezüglich Konzentration, Temperatur, Druck, pH, ...
  - erforderliche Expertise
- relevantes Materialverhalten
  - Eigenschaften der Primärpartikel oder von Agglomeraten
  - detektiertes Partikelmerkmal
  - intrinsische Mengenart
  - Auflösung und Verteilungsparameter (Medianwert, NP-Anteil, Grobkornmenge)
- Messbereich bezüglich Partikelgröße
- „Extras“ (Formanalyse, Materialanalyse, Partikelkonzentration, *beyond sizing*)
- ökonomische Kriterien
  - Anschaffung und Betrieb
  - präparativer Aufwand und Expertise des Personals

# Vergleich von ausgewählten Messtechniken

## *Überblick mit intrinsischen Messergebnissen*

- Elektronenmikroskopie (EM)  
→ Q0 von charakteristischen Längen und von Formparametern
- Partikeltrajektorienanalyse (PTA)  
→ Q0 des Partikeldiffusionskoeffizienten
- Optische (Einzel-)Partikelzählung (OPC)  
→ Q0 der Projektionsflächen, Extinktionsquerschnitte oder Streuquerschnitte
- Sedimentationsanalyse im Zentrifugal- und Schwerfeld (Sed.)  
→ Verteilung der Sinkgeschwindigkeit, Mengenart ist abhängig von Technik
- Dynamische Lichtstreuung (DLS)  
→ Qint des Partikeldiffusionskoeffizienten
- Laserbeugungsspektroskopie (LB) = winkelaufgelöste Lichtstreuung (ALS)  
→ im  $\mu\text{m}$ -Bereich: Q2 der Partikelprojektionsfläche
- Spektrale Lichtextinktion (SE) = uv/vis/nir-Transmissionsspektroskopie  
→ Verteilung des Extinktionsquerschnitt, Mengenart ist abh. vom Stoffsystem
- Ultraschalldämpfungsspektroskopie (USSp) = Ultraschallextinktion  
→ abh. von Signalerfassung und Materialkombination, Q3 oder Q2

# Vergleich von ausgewählten Messtechniken

Kriterium	EM	PTA	OPC	Sed.	AF4	DLS	LB	SE	USSp
< 100 nm	😊	😐	😞	😊	😊	😊	😞	😊	😊
100 nm ... 10 µm	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
> 10 µm	😊	😞	😊	😐	😞	😞	😊	😐	😊
Auflösung	😊	😐	😊	😊	😊	😞	😐	😞	😞
Eignung für $Q_0$	😊	😊	😊	😐/😞	😐	😞	😐	😐	😐
Agglomeratinneres	😊	😞	😞	😞	😞	😞	😐	😐	😞
Formanalyse	😊	😞	😞	😞	😞	😞	😐	😐	😞
Hohe Konz.	😞	😞	😞	😐	😞	😐	😞	😐	😊
strömende Medien	😞	😞	😞	😞	😞	😐	😊	😊	😊
„Echt“-Zeit	😞	😞	😞	😞	😞	😐	😐	😊	😐
Anschaffung	😞	😐	😊	😐	😞	😐	😐	😊	😐
präparat. Aufwand	😞	😐	😐	😐	😞	😐	😐	😊	😊
Expertise	😞	😐	😐	😐	😞	😐	😐	😐	😐

# 7.6 Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

*– Übung und Literaturverweise –*

# Übung zu Kapitel 7

- Welche Anforderungen sollte eine zu beschaffende Messtechnik in den folgenden Fällen erfüllen?
  - a) ein Standardanalysengerät zur Charakterisierung von nano-PCC (gefälltes Calciumkarbonat im Submikrometerbereich)
  - b) Qualitätskontrolle von Schleifpulvern im Bereich 5...200 $\mu\text{m}$ ?
  - c) Monitoring für die Kristallisation pharmazeutische Wirkstoffe (Partikelgrößenbereich 1...100 $\mu\text{m}$ )
  - d) Qualitätskontrolle von gebrauchsfertigen Farbpigmentpasten

# Literatur zum Weiterlesen

## Bücher und Buchkapitel:

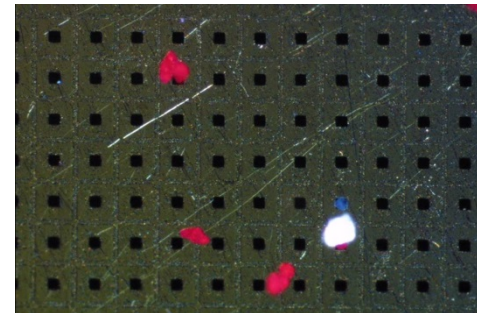
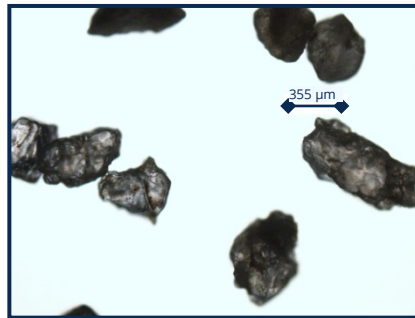
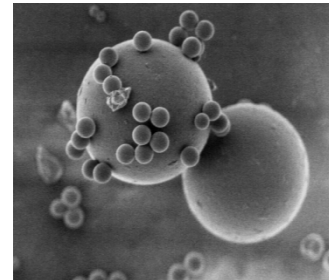
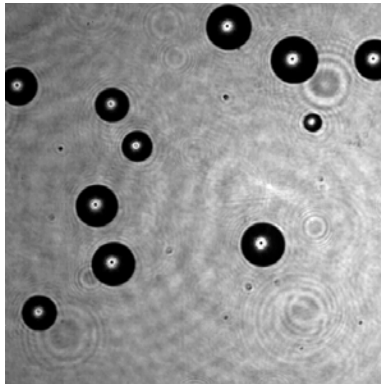
- H. G. Merkus, *Particle size measurements. Fundamentals, practice, quality*. In: *Particle technology series*, vol. 17. Springer, **2009**; [doi:10.1007/978-1-4020-9016-5](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9016-5)
- R. Xu: *Particle Characterization: Light scattering methods*. In B. Scarlett (ed.): *Particle Technology Series*. Kluwer Academic Publishers, New York, **2002**; ISBN: 0-792-36300-0
- F. Babick: *Suspensions of colloidal particles and aggregates*; chpt. 2. In series: *Particle Technology Series*, vol. 20. Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-319-30663-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30663-6)
- V.-D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, A. G. Shard (eds.), *Characterization of nanoparticles*, Elsevier, **2020**; [doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00001-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00001-8)

# 7.A Messtechniken zur Partikelgrößenanalyse

## *– Anhang: Ausgewählte Messtechniken –*

# Bildanalyse

mit Licht- und Elektronenmikroskopie (LM & EM)

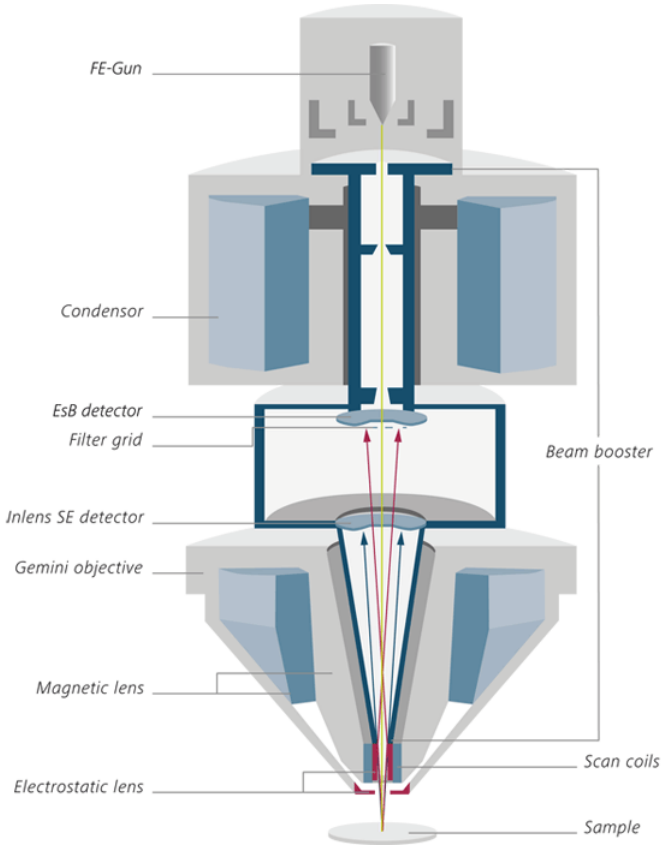


- ermöglicht Größen, Form- und Strukturanalyse sowie Identifizierung von Materialien

# Elektronenmikroskopie



ZEISS Gemini SEM 300

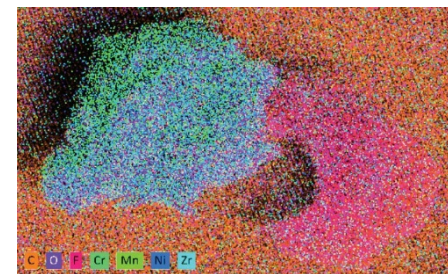
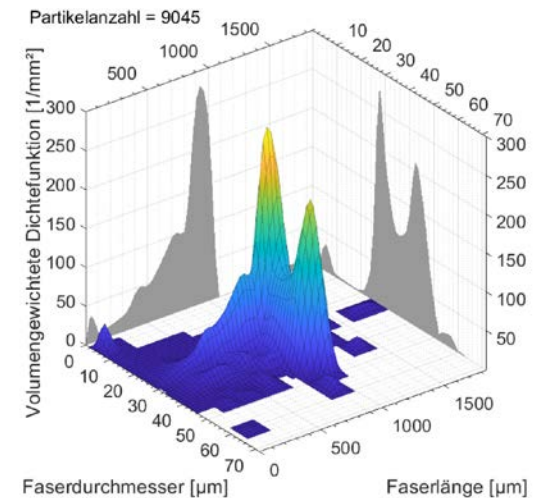
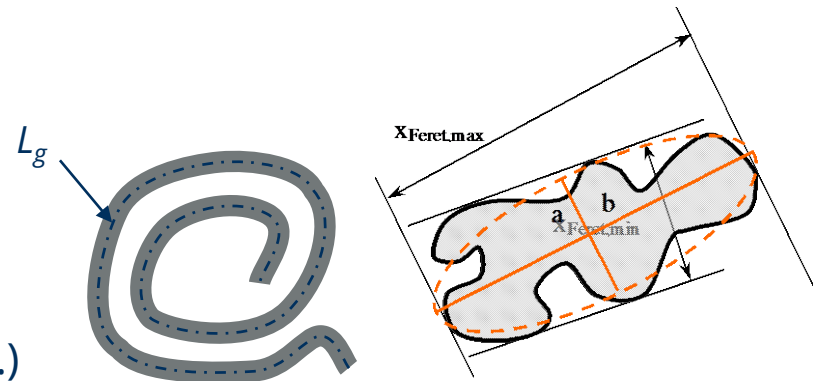


schematischer Aufbau eines SEM

[www.zeiss.demikroskopieprodukterasterelektronenmikroskopegeministem.html](http://www.zeiss.demikroskopieprodukterasterelektronenmikroskopegeministem.html)

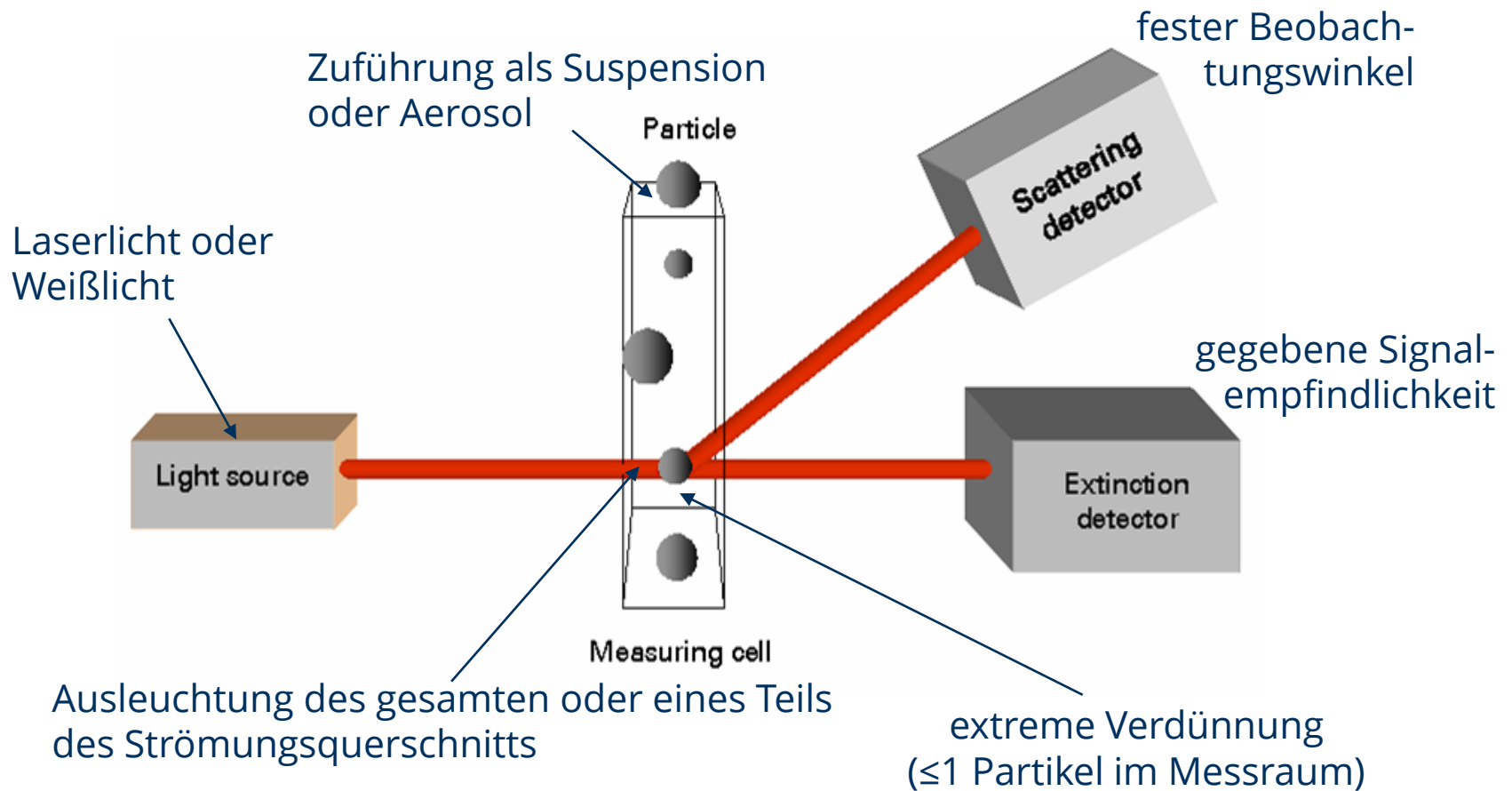
# Bildanalyse - Ergebnisse

- anzahlgewichtete Verteilung von ...
  - Größe (Feret-Durchmesser, Umfang, Geodätische Länge  $L_G$ , Projektionsfläche ...)
  - Form (Zirkularität =  $(x_p/x_U)^2$ , Gewelltheit  $L_g/x_{Feret}$ , Seitenverhältnis der Legendre-Ellipse)
- Auflösung, Grenzen:
  - höchste Auflösung der PGV
  - aber: repräsentative Probe!  
Vereinzelung, Kontrast
  - untere Grenze bestimmt durch Wellenlänge
- Besonderes:
  - 2-dimensionale Analyse
  - Dynamische Bildanalyse
  - TEM/SEM: Kombination mit EDX



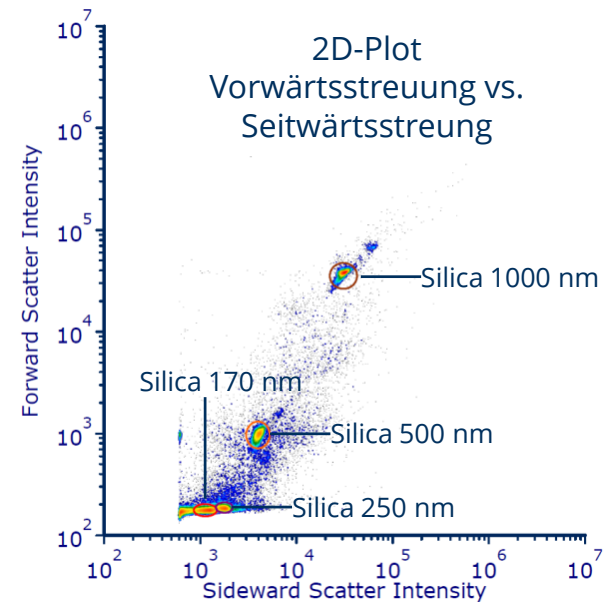
# Optische Partikelzählung

(optical particle counting – OPC)



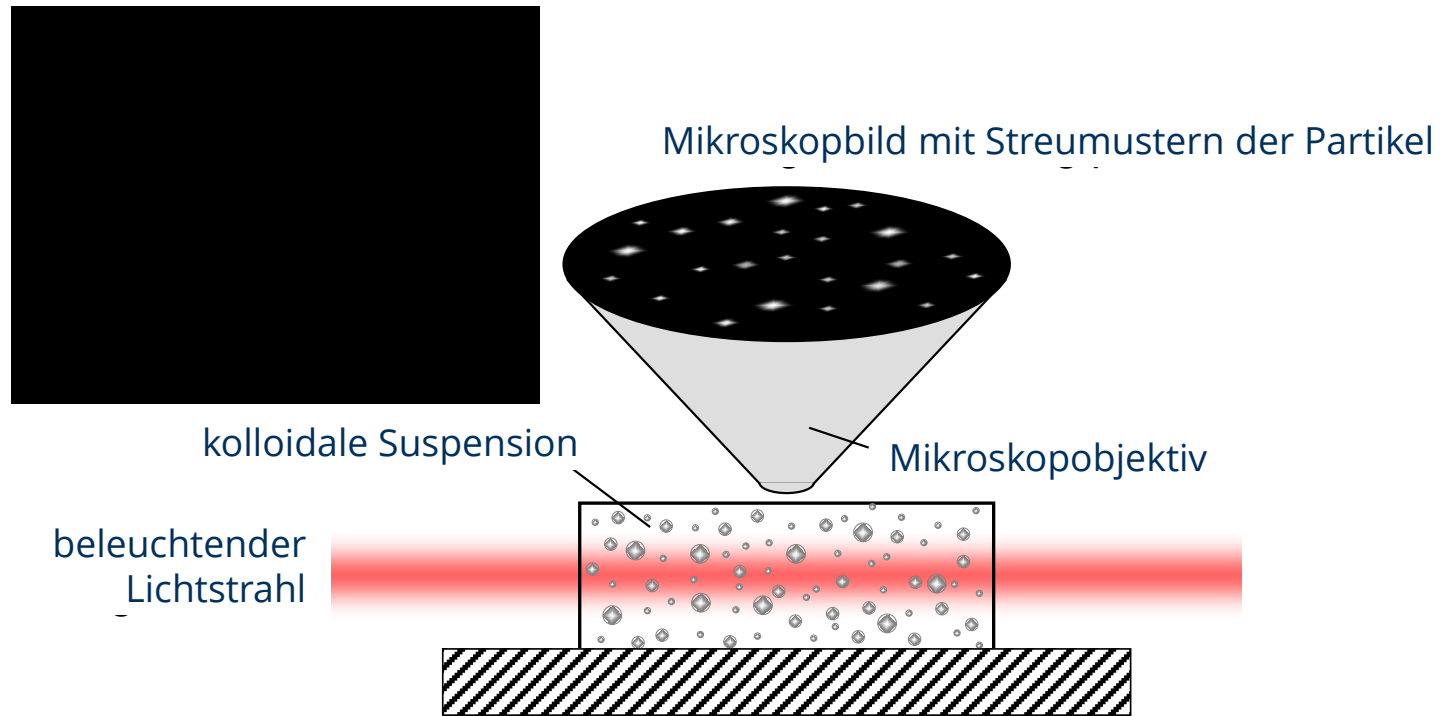
# OPC – Messergebnis

- Ergebnis
  - anzahlgewichtete Verteilung  $Q_0$
  - Projektionsfläche, Extinktions- oder partieller Streuquerschnitt
  - Partikelkonzentration
- Auflösung
  - $x_{n+1}/x_n \approx 1.05 \dots 1.10$
  - $x_{\min} \approx 2 \mu\text{m}$  (Extinktion) oder  $x_{\min} \approx 0.05 \mu\text{m}$  (Streuung)
- Anwendung
  - Reinheitskontrolle von Abwässern oder kolloidalen Suspensionen
  - Qualitätskontrolle gut dispergierbarer Pulver
- Besonderes:
  - mehrdimensionale Analyse  
z.B. Durchflusszytometrie



# Trajektorienanalyse am Ultramikroskop

(particle tracking analysis – PTA)

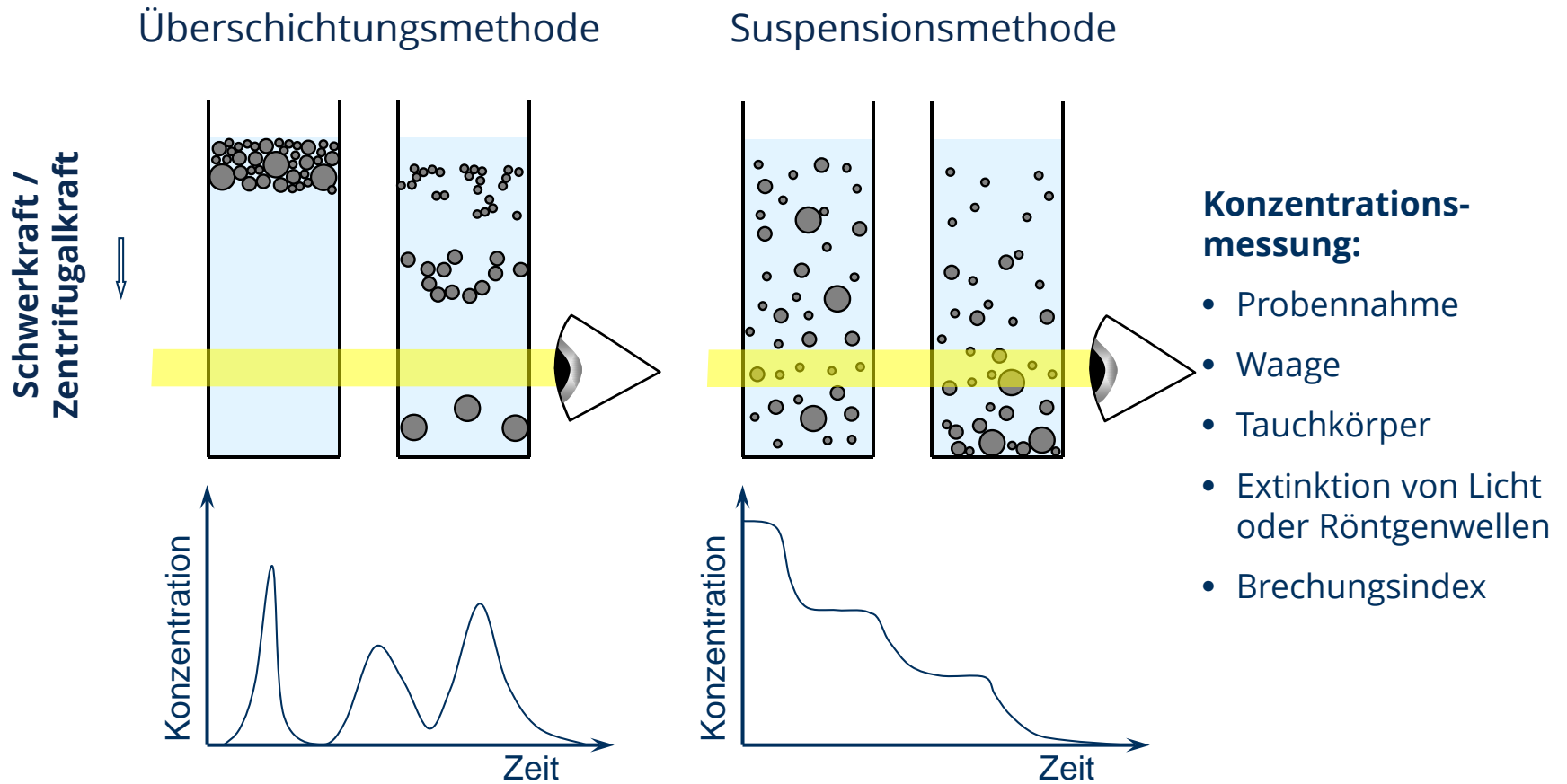


- Partikelbahnen erlauben Rückschluss auf Diffusionskoeffizienten
- vereinzelte Streumustern ermöglichen Zählung
- Größenabhängigkeit des Streulichtes beeinflusst Sensitivität

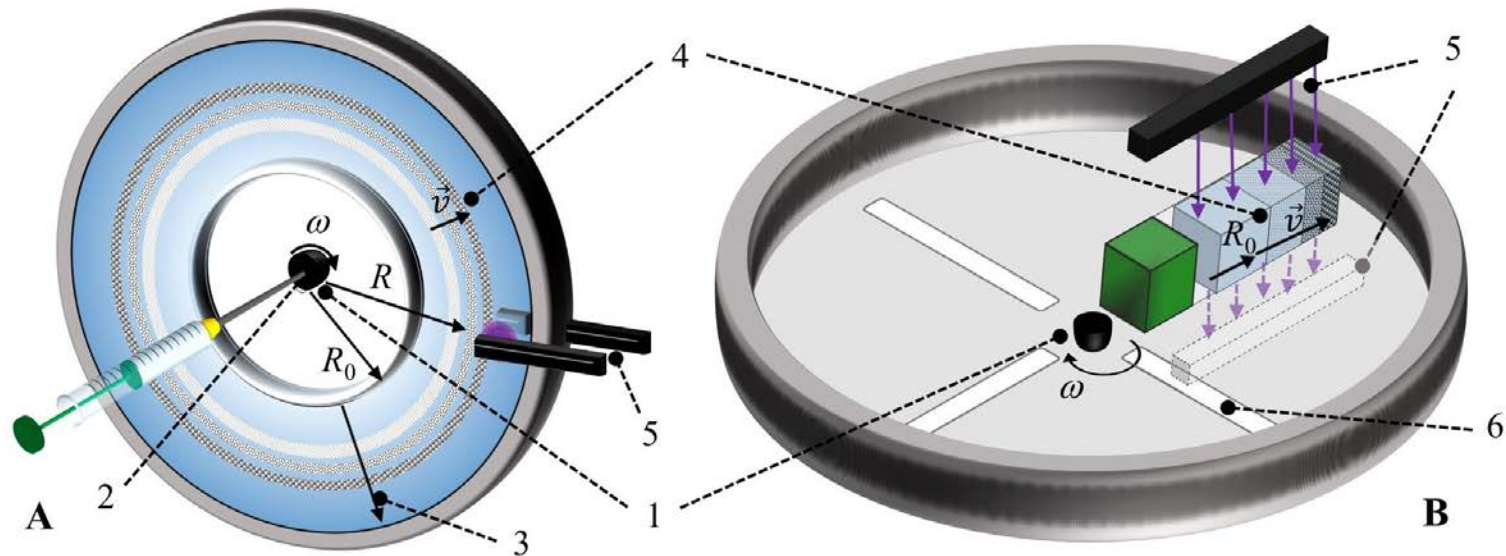
# PTA – Messergebnis

- Ergebnis
  - anzahlgewichtete Verteilung  $Q_0$
  - Diffusionskoeffizient bzw. hydrodynamischer Durchmesser
  - Abschätzung der Partikelanzahlkonzentration
- Auflösung und Grenzen
  - hohe Auflösung
  - Sensitivität abh. von Größe und Material
  - $x_{\min}$  stark materialabh., z.B. 20nm für Metalle, 70nm für  $\text{SiO}_2$
- Anwendung/Besonderes
  - kolloidale Suspensionen
  - Kombination mit Fluoreszenzmarkern

# Sedimentationsanalyse



# Scheiben- und Küvettenzentrifuge



- simplified schematics of a disc (A; front view) and rotor with cuvette (B; top view) used in commercial CLS instruments. 1: motor shaft; 2: sample injection port and syringe; 3: density gradient; 4: bands of size-separated sample particles; 5: photosensor (black) with light source (violet); 6: slit to allow passage of transmitted light

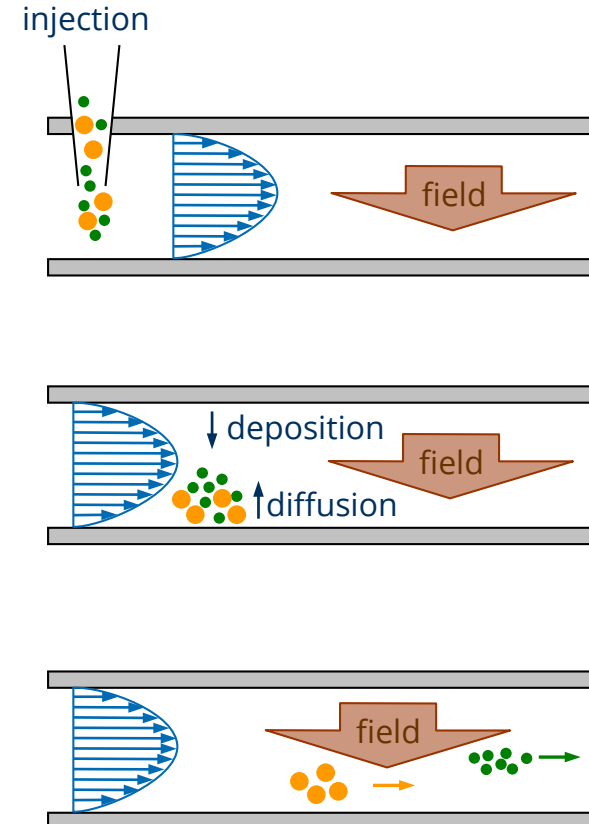
© Vikram Kestens (JRC Geel), 2021

# Sedimentationsanalyse – Messergebnis

- Ergebnis
  - massengewichtete Verteilung  $Q_3$  (Röntgenzentrifuge, Dallendörfer)
  - oder extinktionsgewichtete Verteilung  $Q_{\text{ext}}$  (optische Zentrifuge)
  - Stokes-Durchmesser
- Auflösung
  - $x_{n+1}/x_n \approx 1.01 \dots 1.03$
  - $x_{\text{max}} / x_{\text{min}}$  oft nicht sehr hoch
- Besonderes
  - Gravitation  $\rightarrow$  oft  $x = 0.5 \mu\text{m} \dots 20 \mu\text{m}$
  - Zentrifugation  $\rightarrow$  Detektion von Nanopartikel & Makromolekülen
  - Stabilitätsanalysen von Dispersionen

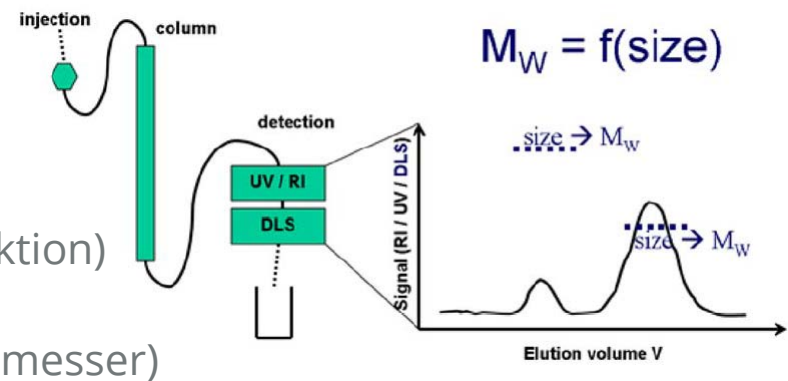
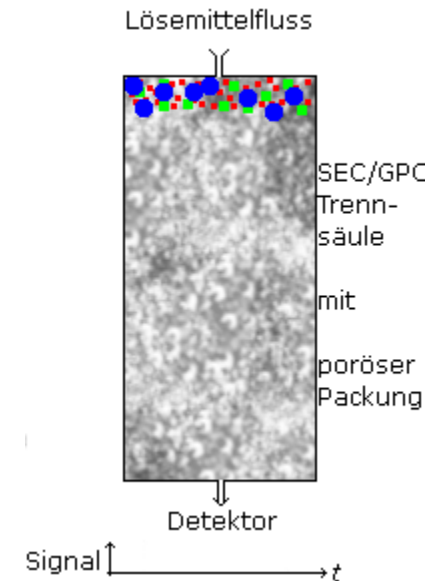
# Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF)

- Fraktionierender Mechanismus:
  - Verweilzeit der Partikel in einem Strömungskanal wird beeinflusst von einem senkrecht angelegtem Feld
  - größenabhängiger Effekt
- Feld:
  - Temperaturgradient (Thermophorese)
  - Gravitation (Sedimentation)
  - hydrodynamisch (Querstrom)
- Detektion:
  - IR- oder UV-Sensoren
  - Statische Lichtstreuung



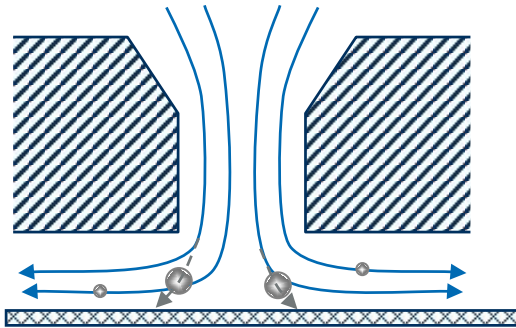
# Größenausschluss-Chromatographie

- Trennung von Molekülen und (Nano-)Partikeln nach ihrer Größe
- Fraktionierender Mechanismus:
  - Verweilzeit  $t_{VW}$  in der stationären Phase resultiert aus Flussrate und zugänglichem Volumen
  - kleine Moleküle / Partikel können in feine Poren eindringen, große nicht  $\rightarrow t_{VW, \text{klein}} > t_{VW, \text{groß}}$
- Detektion:
  - IR-, UV- oder RI-Sensoren (Konzentration der Fraktion, erfordert Kalibrierung)
  - Statische Lichtstreuung (Konzentration & Molmasse jeder Fraktion)
  - Dynamische Lichtstreuung (Konzentration & hydrodynam. Durchmesser)

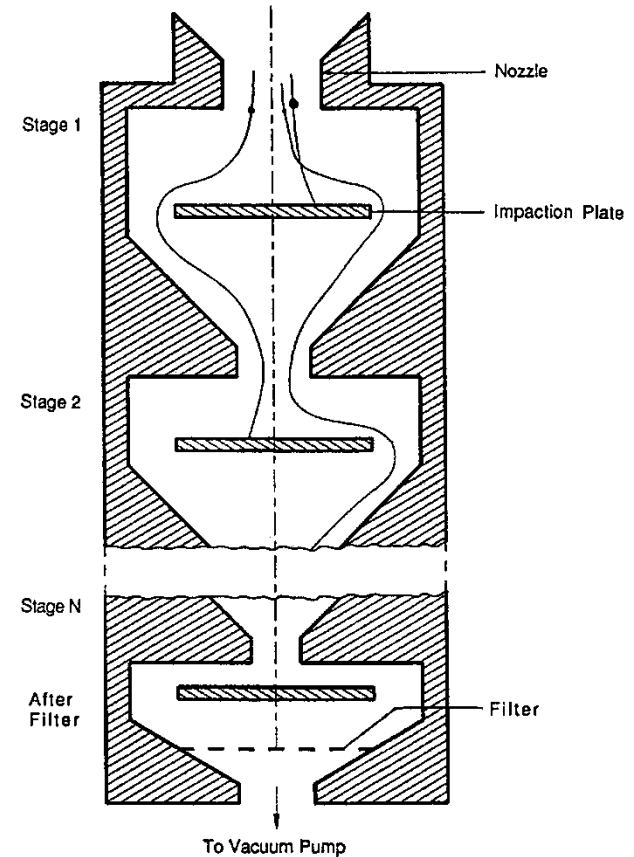


# Kaskadenimpaktor

Trägheitsabscheidung:



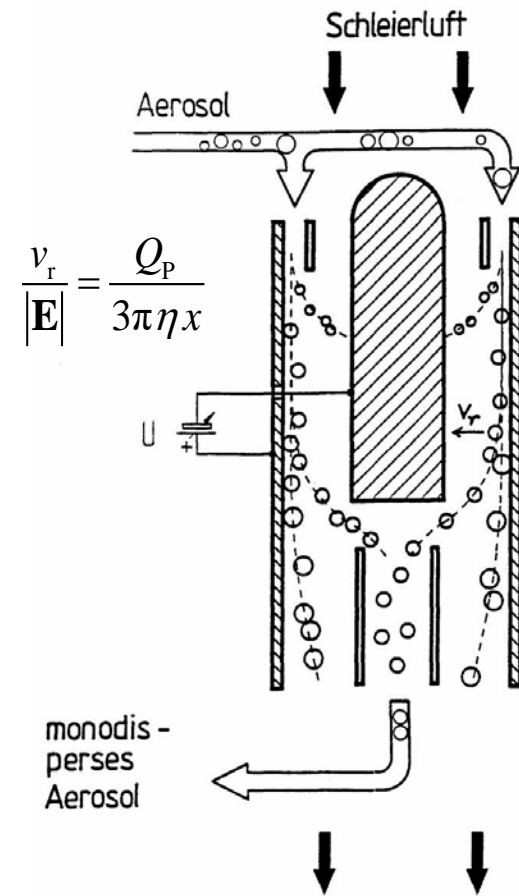
- aerodynamische Fraktionierung
- massengewichtete Größenverteilung
- Größenbereich  $> 1 \mu\text{m}$
- Probengröße: 0,1 mg/ Platte
- Volumenstrom: 10 - 20 l/min



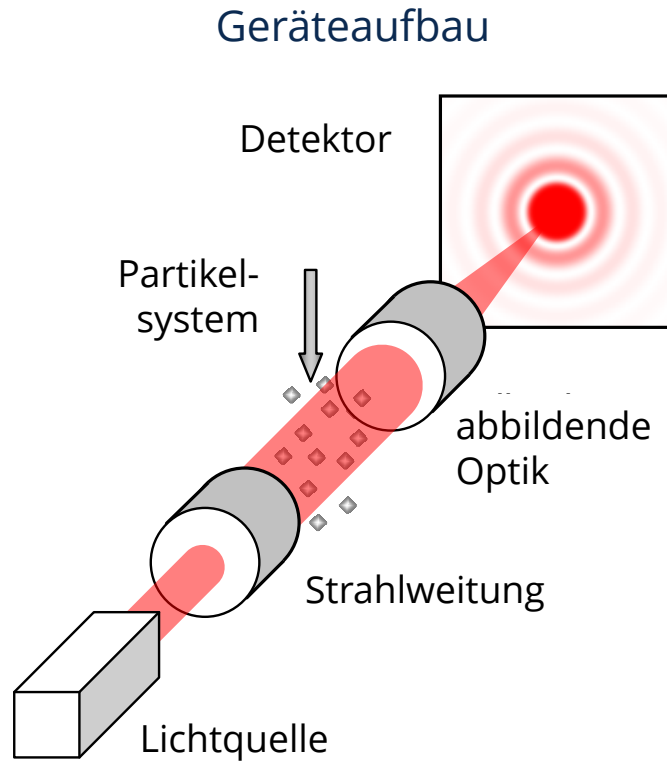
Kaskadenimpaktor

# Differentielle Elektrische Mobilitätsspektrometrie

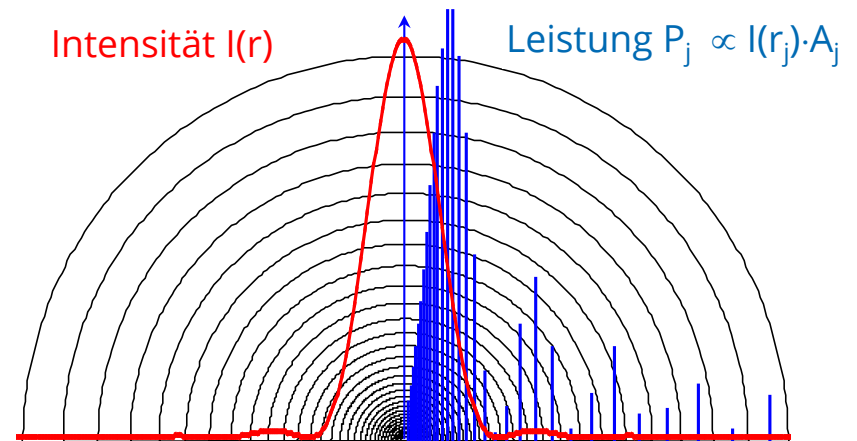
- Charakterisierung von feinen Aerosolen ( $< 1 \mu\text{m}$ )
- Bestandteile:
  - Aufladungseinheit
  - Elektrostatischer Klassierer
  - Detektionssystem
- Auflader:
  - Diffusionsaufladung durch Gasionisation mit radio-aktiven Quellen (bipolare Aufladung)
  - Felddaufladung durch Gasionisation mittels Koronaentladung (unipolare Aufladung)
- Detektionssystem:
  - Kondensationspartikelzähler
  - Elektrometer
- Betriebsmoden:
  - stetige oder gestufte Veränderung der Klassierspannung
  - parallele Detektion verschiedener Fraktionen



# Laserbeugungsspektroskopie (LB)



## gemessenes Spektrum



- Größenbereich:  $1 \mu\text{m} \dots 3 \text{mm}$
- Partikelkonzentration  $< 0,01 \text{ Vol.-%}$

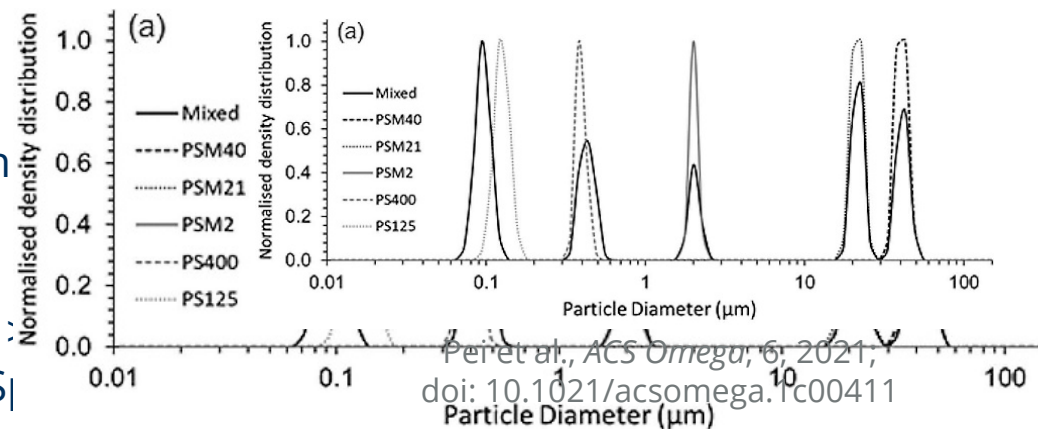
# Laserbeugungsanalyse – Messergebnis

- Ergebnis
  - mittleres Beugungsmuster reflektiert Abmaße des Projektionsbildes (z.B. Durchmesser und Länge von Fasern)
  - Mengenart ist nicht direkt zuordenbar (spektrale Messgröße)  
Ringdetektoren → Flächenwichtung ( $Q_2$ )  
ABER: Ausgabe als volumengewichtete Verteilung  $Q_3$

- Auflösung
  - $x_{\max}/x_{\min} \approx 200$ ,
  - sehr gut im Mikrometerbereich

- Anwendung
  - Standardlabormesstechnik für ...
  - Online-Einsatz für Pulver und S...

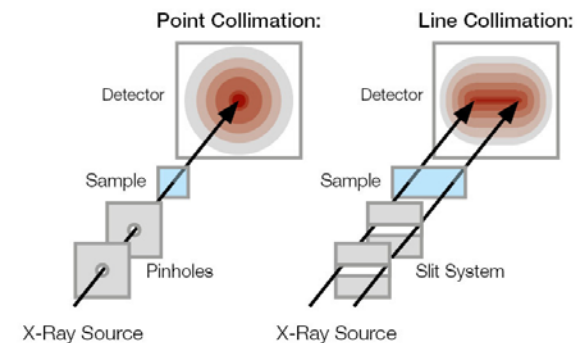
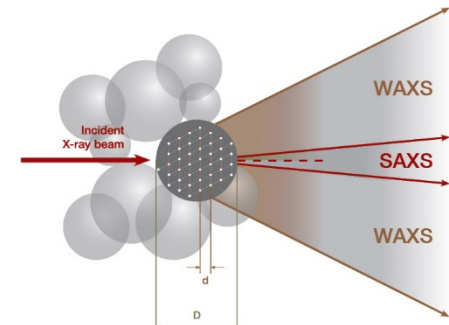
- Besonderes
  - Erweiterungen für Submikrometerbereich durch Detektoren für Rück- und Seitstreuung, Wechsel der Wellenlänge oder Auswertung der Polarisation



# Kleinwinkel-Röntgenstreuung

(Small Angle X-Ray Scattering – SAXS)

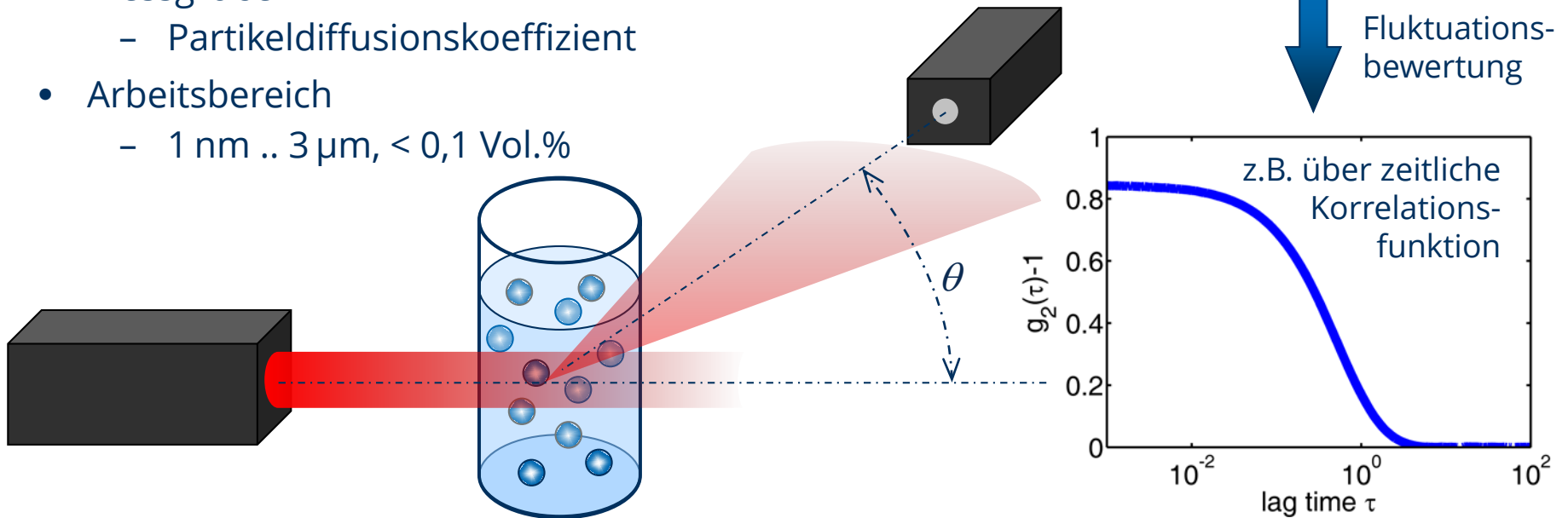
- Prinzip: winkel-aufgelöste Röntgenstreuung  $I_{\text{sca}}(\theta)$
- SAXS-Instrumente
  - Röntgenröhre: feste Wellenlänge, Signal schwach & verschmiert
  - Synchrotron: variables  $\lambda$ , hohe Signalauflösung
- Messparameter
  - Wellenlänge: z.B. 1.54 Å (Cu-Anode in Laborgeräten)
  - Streuwinkel:  $0.01^\circ \dots 5^\circ$
  - Größenbereich: 0,5 nm ... 50 nm ... 100 nm
- spezifische SAXS-Probleme
  - Signalverschmierung
  - Röntgenabsorption in Wasser



<https://wiki.anton-paar.com/de-de/saxs-nanostruktur-analyse/>

# Dynamische Lichtstreuung (DLS)

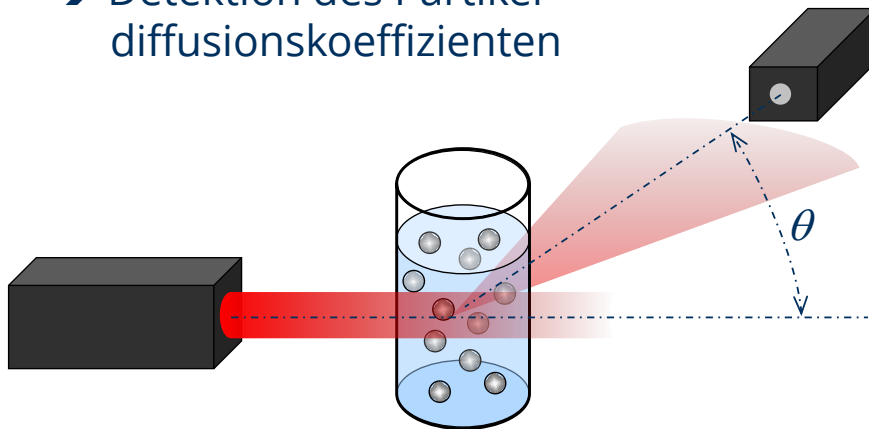
- Prinzip
  - Messung der Streulichtfluktuation an ruhenden, nicht sedimentierenden Partikelsysteme
  - Fluktuation resultiert aus Brownscher Bewegung (positionsabh. Interferenz der Partikelstreusignale)
- Messgröße
  - Partikeldiffusionskoeffizient
- Arbeitsbereich
  - 1 nm .. 3  $\mu\text{m}$ , < 0,1 Vol.%



# Dynamische Lichtstreuung (DLS)

## Prinzip:

- Fluktuation von Streulicht infolge von Brownscher Bewegung
- ➔ Detektion des Partikel-diffusionskoeffizienten

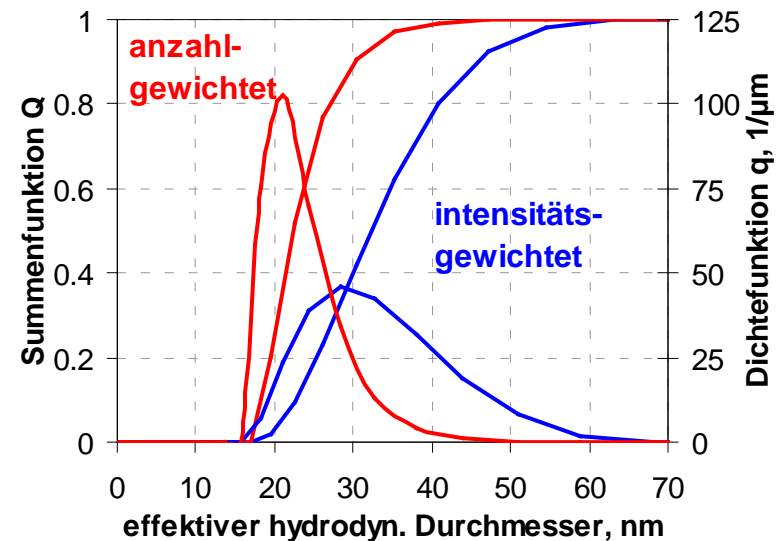


## Anwendung

- kolloidale Partikel ( $x < 1 \dots 3 \mu\text{m}$ )  
(grobe Partikel senken Signalqualität)
- schnell und kostengünstig

## Ergebnis = Größenverteilung

- „Größe“: hydrodyn. Durchmesser
- Wichtung: Streulichtintensität  
(bei breiten PGV<sup>en</sup> ggf. insensitiv zu schwach streuenden Partikelfraktionen)

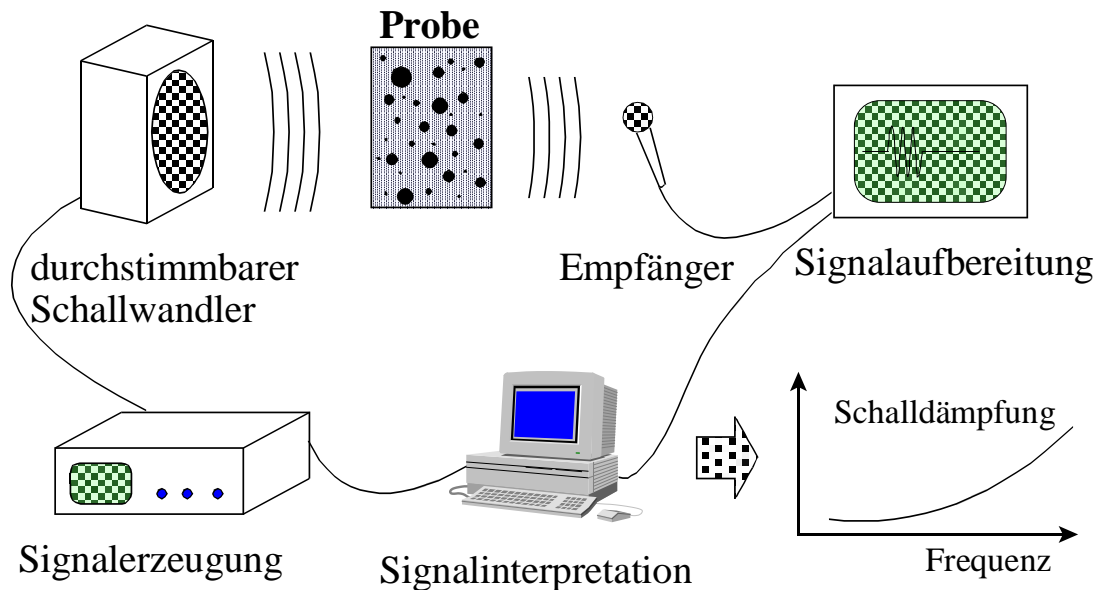


# Dynamische Lichtstreuung – Messergebnis

- Partikelgröße
  - Diffusionskoeffizient bzw. hydrodynamischer Durchmesser
- Intensitätsgewichtete Verteilung!
  - abhängig von Größe, Streuwinkel, Brechungsindex
  - $x < 100\text{nm}$  (Rayleigh-Streuung)  $\rightarrow I \sim x^6$
  - für  $x > 100\text{nm}$  keine monotone Abhängigkeit
- Auflösung
  - mäßig
  - $x_{\min} \approx 1 \dots 10 \text{ nm}$ ,  $x_{\max} \approx 1 \dots 10 \mu\text{m}$
- Anwendung
  - Standardlabormesstechnik für  $< 1 \mu\text{m}$

# Schalldämpfungsspektroskopie

(auch: *Ultraschallspektroskopie* – USSp)



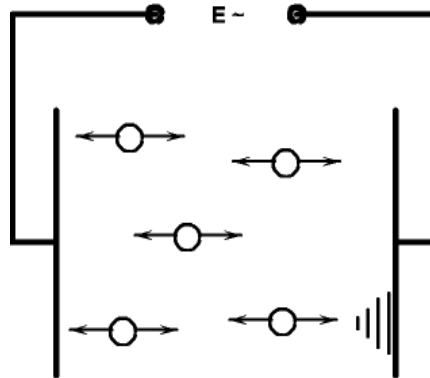
- genutzter Frequenzbereich: 0,5 – 200 MHz
- Partikelgrößenbereich: 10 nm – 3 mm
- Konzentrationsbereich: 1 Vol.-% .. 70 Vol.-%

# Schalldämpfungsspektroskopie – Ergebnis

- Ergebnis
  - akustophoretische Mobilität (abh. von Reibungsfläche & Trägheit)
  - Mengenart nicht unmittelbar aus dem Messprinzip ablesbar (spektrales Messsignal):  
volumengewichtete Verteilung  $Q_3$
- Auflösung
  - gering im Submikrometerbereich
  - hoch im Mikrometerbereich
  - relative Auflösung unabh. von  $x \rightarrow$  logarithmisch geteilte Größenklassen
- Anwendung
  - Laboranalysen und z.T. Prozessüberwachung

# Elektrische Mobilitätspektroskopie

## Messprinzip



hochfrequentes elektrisches Feld → oszillierende Kraftstoß auf Zellenwand

verantwortlicher Mechanismus: Elektrophorese

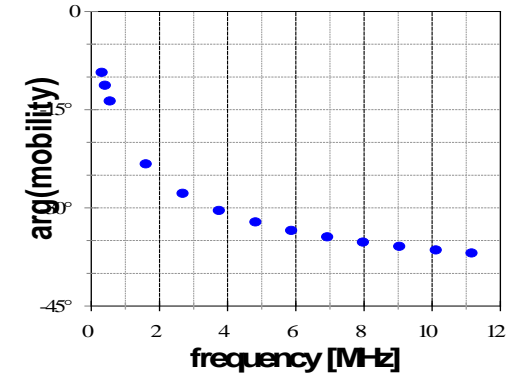
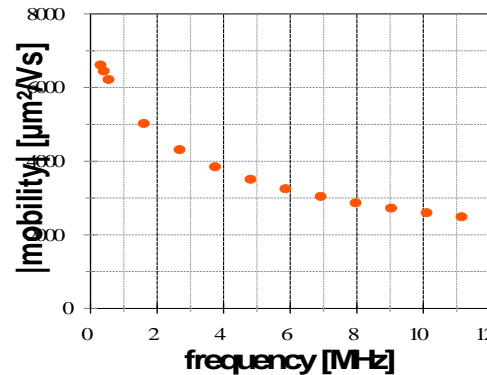
## Elektroakustische Mobilitätsspektroskopie

- Messergebnis:  $\zeta$ -potential and PSD
- Größenbereich: 50 nm .. 10  $\mu\text{m}$
- Konzentrationsbereich: 1 .. 60 Vol.-%
- Voraussetzung: Oberflächenladung, Dichtedifferenz zur flüssigen Phase

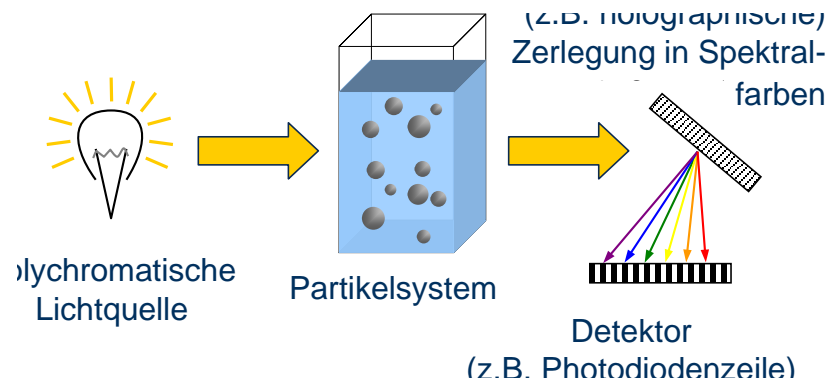
# Elektrische Mobilitätspektroskopie

## Ergebnis

- Partikelmerkmal
  - elektroakustische Mobilität = eine komplexe Größe:
  - Magnitude  $\leftarrow$   $\zeta$ -Potenzial
  - Phase  $\leftarrow$  Partikelgröße
- Mengenart
  - nicht unmittelbar aus dem Messprinzip ablesbar (spektrales Messsignal)
  - näherungsweise volumengewichtete Verteilung  $Q_3$
- Auflösung
  - schwach (vergleichbar zur Ultraschallspektroskopie)
  - relative Auflösung unabh. von  $x \rightarrow$  logarithmisch geteilte Größenklassen



# Spektrale Extinktionsmessung (SE)



# Gasadsorptionsmessung nach BET-Methode

(BET = Brunauer, Emmett und Teller)

- Gasadsorption auf Feststoffen (BET-Theorie)
  - Anlagerung an Oberflächenelement unabh. von Ads.-zustand der Umgebung
  - mehrlagige Adsorption möglich (Ads. an bestehende Moleküllage = Kondensation)
  - alle Position sind gleichrangig
  - im GG bleibt die Anzahl der Lagen gleich
- Messung des Adsorptionsgleichgewicht  
→ hypoth. Gasvolumen einer gefüllten Monolage

