

Messprinzipien und Messtechniken zur Charakterisierung von sehr feinen Partikeln

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 6. Dezember 2024

EU-Projekt NanoDefine

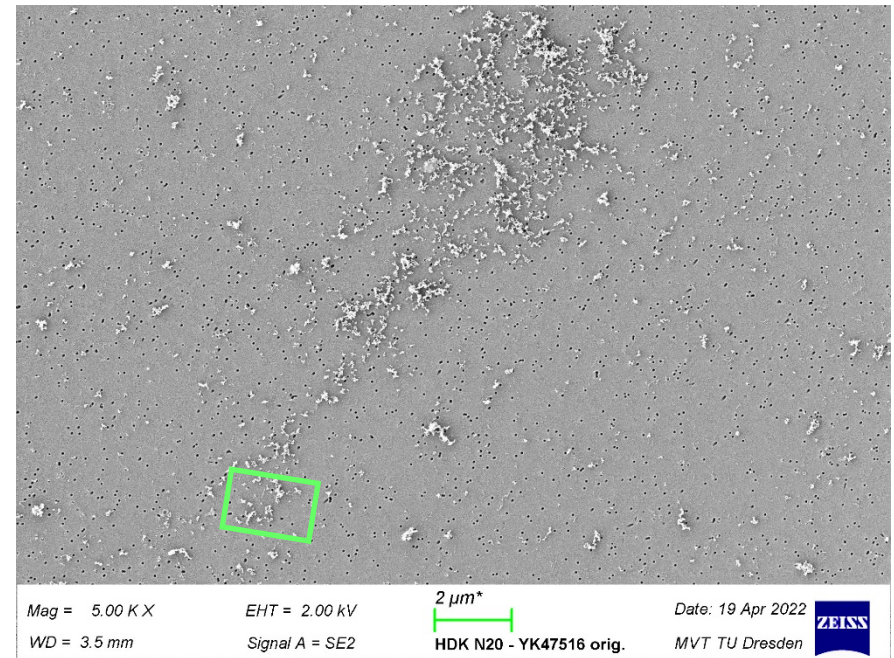
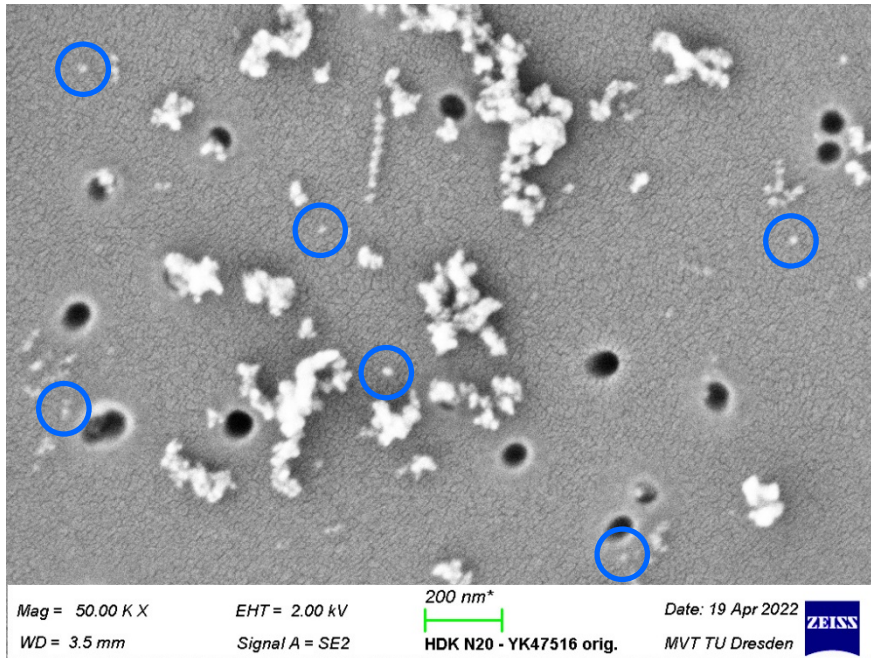


- Titel

“Development of an integrated approach based on validated and standardized methods to support the implementation of the EC recommendation for a definition of nanomaterial”
- Inhalt
 - Bewertung von Messmethoden um Substanzen und Produkte als “nano” oder “nicht-nano” zu klassifizieren
 - “nano” = beträchtliche Partikelmenge < 100 nm
 - aktuell: *beträchtliche Partikelmenge* = $Q_0(100\text{nm}) > 50\%$
- Was noch?
 - 29 Partner aus 11 EU-Ländern
 - www.NanoDefine.eu



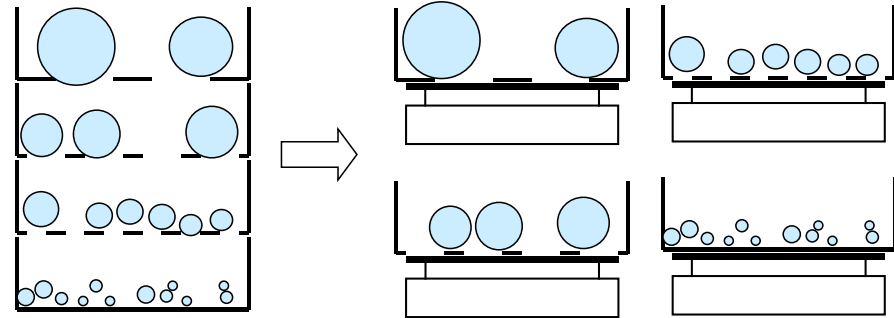
Zur Einstimmung



- pyrogene Kieselsäure, aus Suspension abgeschieden auf 100nm Kernspurmembran
 - einzelne Agglomerate > 10 μm
 - viele Aggregate im Bereich 0.1 μm – 1 μm
 - viele Aggregate / Einzelpartikel im Bereich 20 nm – 100 nm

2. Bekannte/Konventionelle Messmethoden

Siebanalyse



Optische Mikroskopie

klassische Lichtmikroskope



ZEISS

statische Bildanalyse

Kamerasysteme



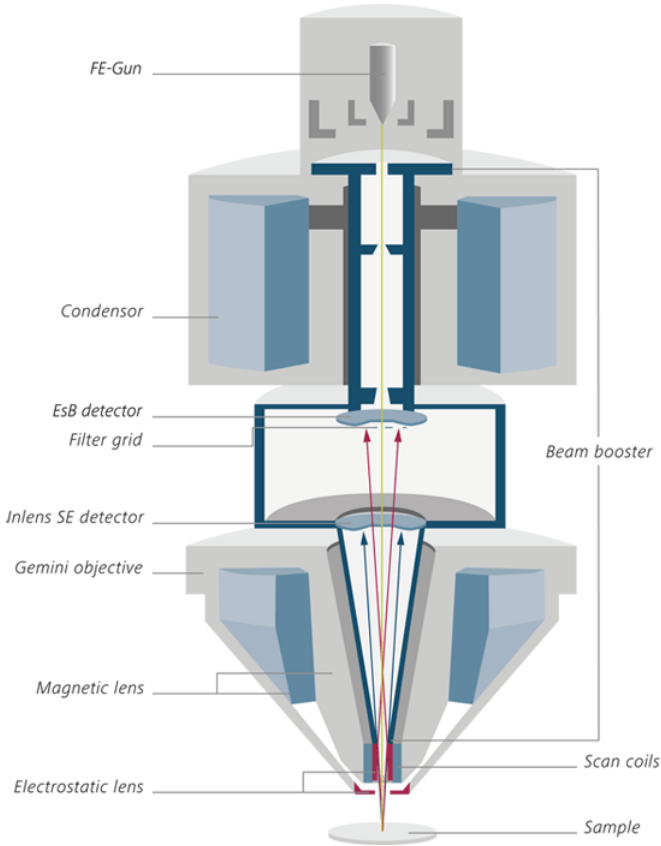
Camsizer (Retsch)

dynamische Bildanalyse

Elektronenmikroskopie



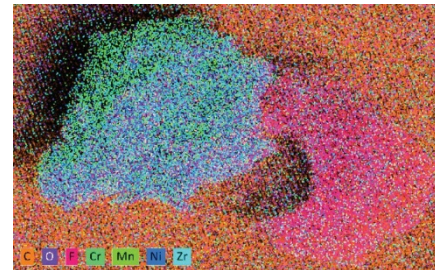
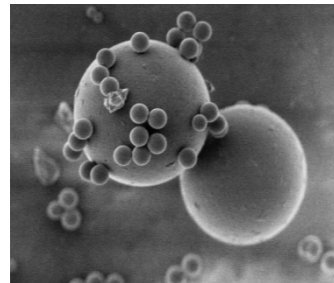
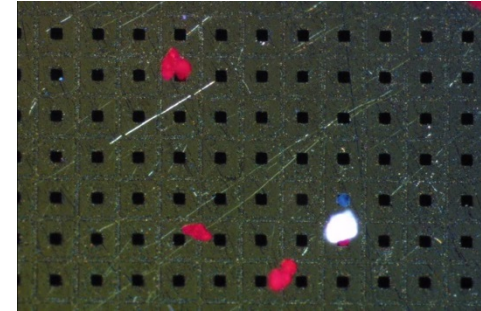
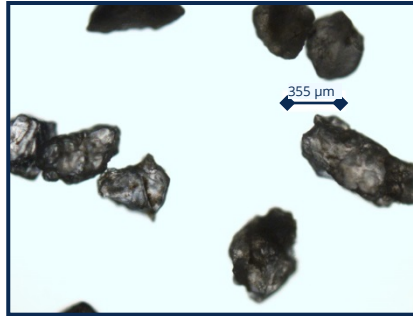
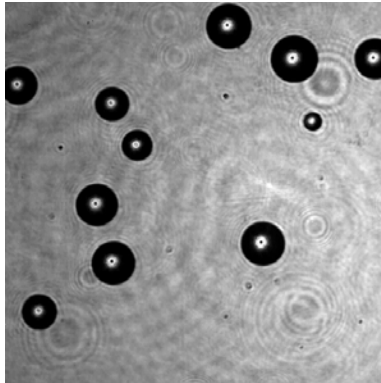
ZEISS Gemini SEM 300



schematischer Aufbau eines SEM
www.zeiss.demikroskopieprodukterasterelektronenmikroskopegeministem.html

Bildanalyse

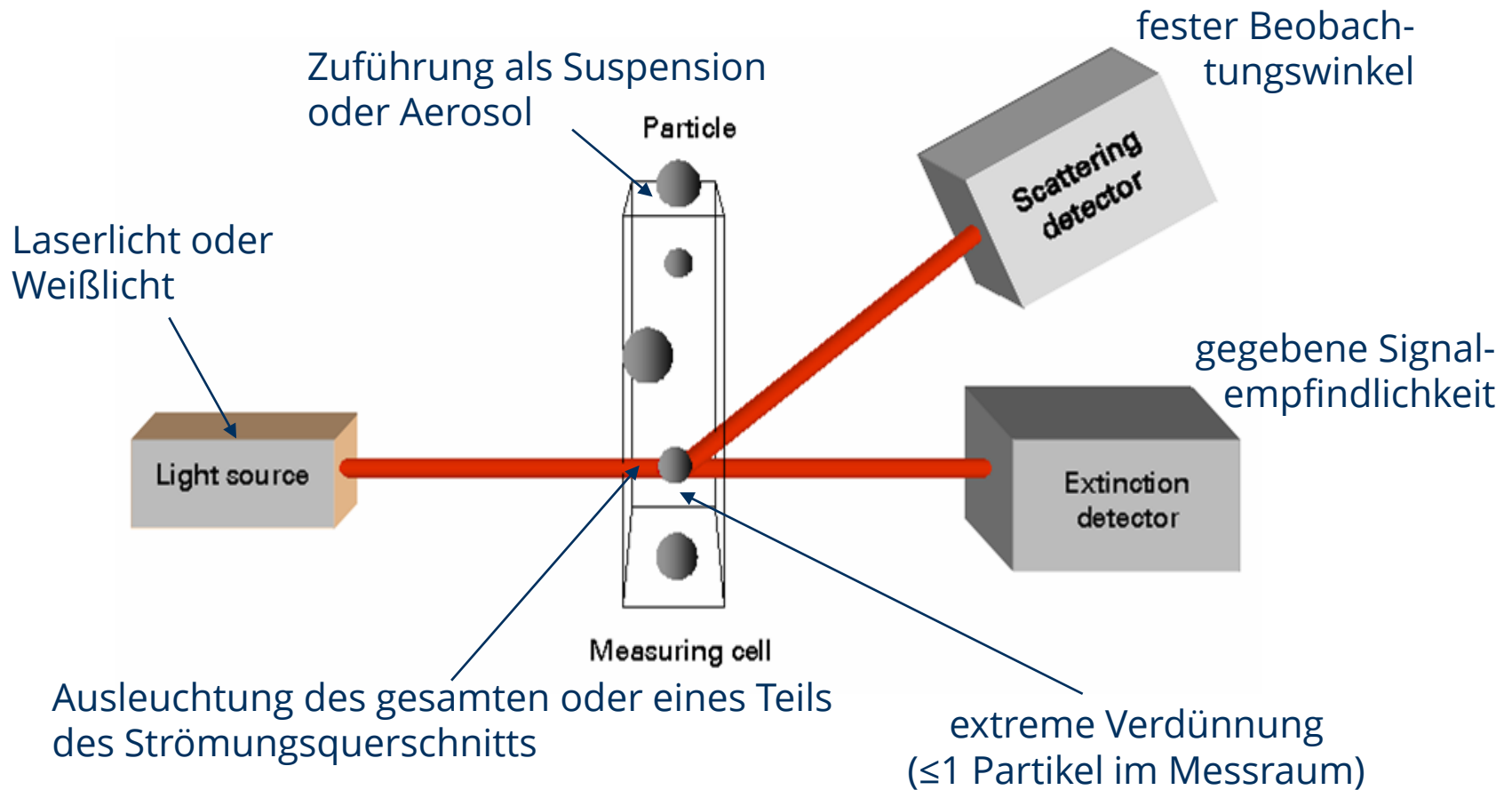
mit Licht- und Elektronenmikroskopie (LM & EM)



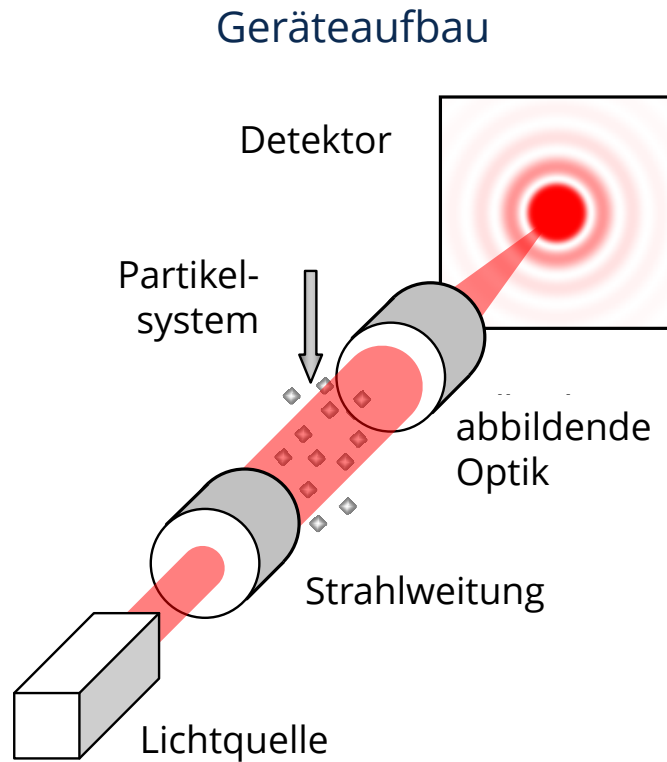
- Größen-, Form- und Strukturanalyse sowie Identifizierung von Materialien
- Einzelpartikelbewertung → hohe Auflösung der Merkmalsverteilungen
- zweidimensionale Verteilungsfunktionen

Optische (Einzel-)Partikelzählung

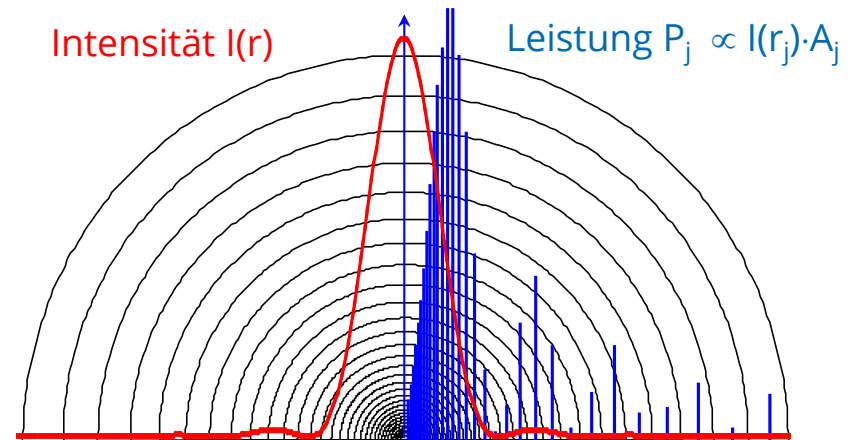
(*optical particle counting – OPC*)



Laserbeugungsspektroskopie (LB)



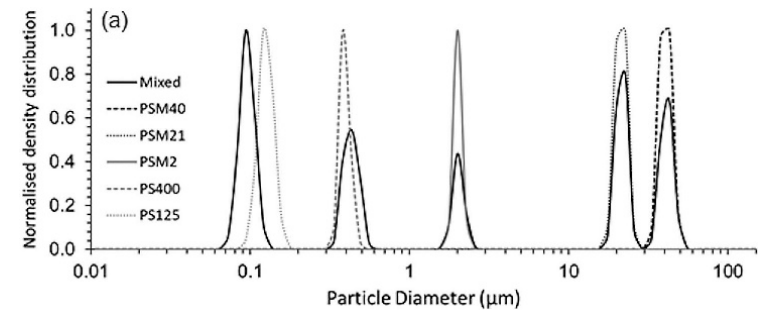
gemessenes Spektrum



- 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 $> 1 \mu\text{m}$
 - Online-Einsatz für Pulver und Sprays
- Besonderes
 - Erweiterungen für Submikrometerbereich durch Detektoren für Rück- und Seitstreuung, Wechsel der Wellenlänge oder Auswertung der Polarisation



Pei et al., *ACS Omega*, 6, 2021;
doi: 10.1021/acsomega.1c00411

Grenzen der konventionellen PMT

- Siebanalyse: Kohäsion und Adhäsion
- Lichtmikroskopie: Abbesches Auflösungsgrenze $d_{\min} = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$
- Laserbeugung: Beugungsmaximum $d_{\min} = \frac{\lambda}{n \sin \alpha_{\max}}$
- opt. Partikelzählung: Signalstärke
- ...

wobei sichtbares Licht mit Wellenlängen von ca. 400 nm ... 780 nm

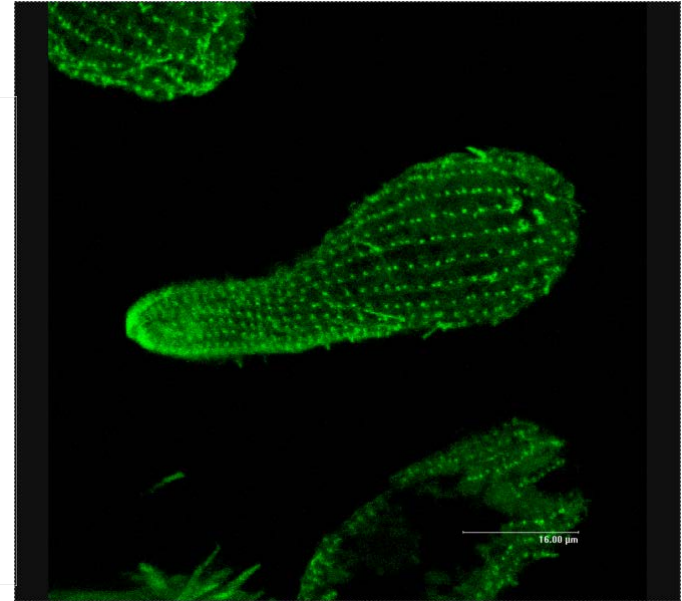
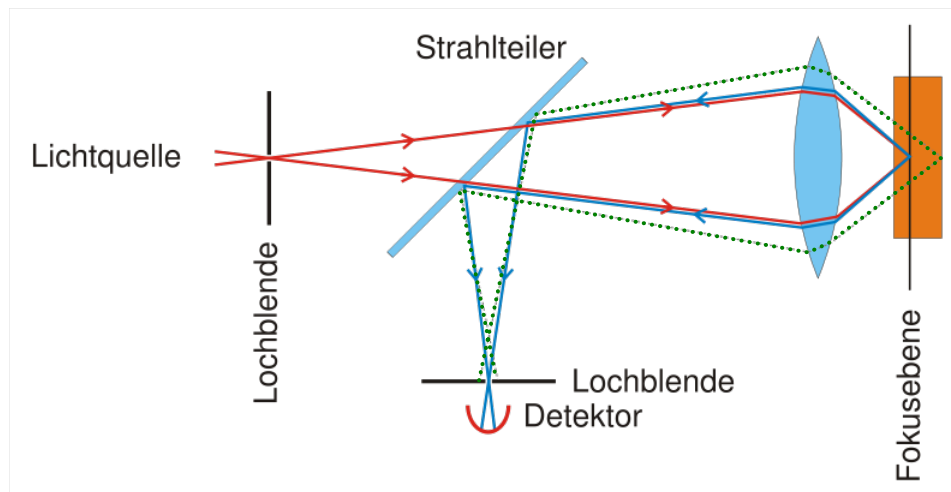
z.B. Abbesche Auflösung für gelbes Licht (589 nm – Na-Linie) in Wasser: 220 nm

3. Abbildende Messmethoden

3. Abbildende Messmethoden

- *Moderne Lichtmikroskopie* -

Konfokale Mikroskopie

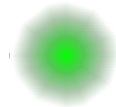


- Auflösung: 200 nm lateral, 500 nm axial
http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Tetrachimena_Beta_Tubulin.png

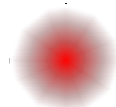
STED-Mikroskopie

Stimulierte Fluoreszenz

$t_1 = 0$
(Anregung
mit λ_S)



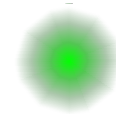
$t_2 > t_1$
(Abregung
mit λ_F)



$t > t_2$
(keine Fluoreszenz)

STED – Signal

$t_1 = 0$
(Anregung
mit λ_S)



$t_2 > t_1$
(Abregung
mit λ_F)

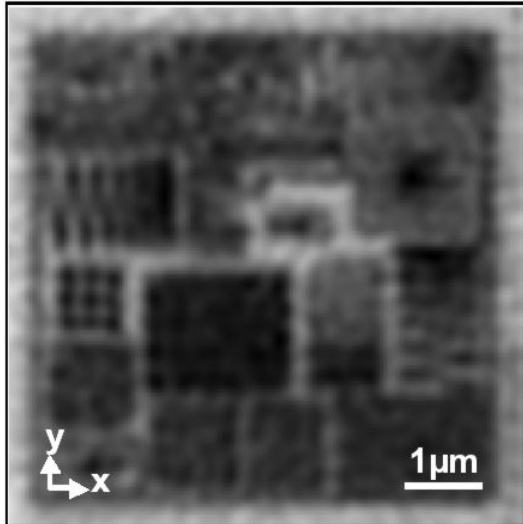


$t > t_2$
(fokussierte
Fluoreszenz)

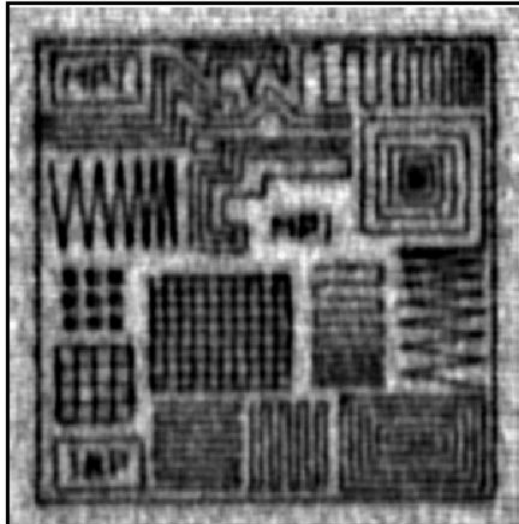


- *STED = Stimulated Emission Depletion*
- Spotgröße bis $\lambda/50$ und weniger (d.h. 10 nm statt 200 nm)

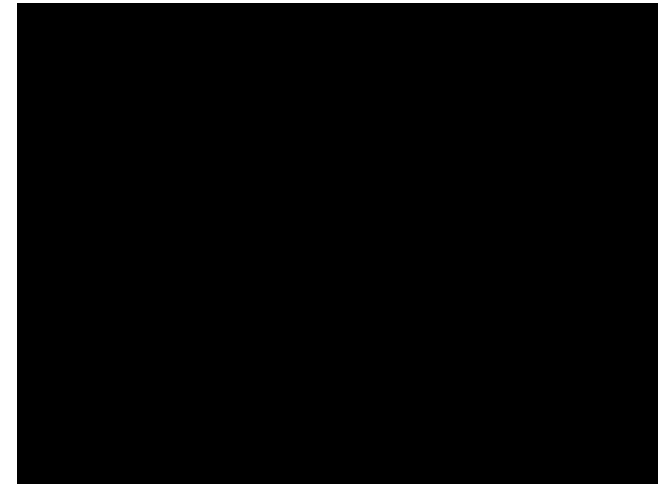
STED-Mikroskopie



Konfokale Mikroskopie



STED-Mikroskopie



200nm Kugeln

Harke, *Opt. Express*, 16(6):1454-1462, 2008

Lithographische Struktur

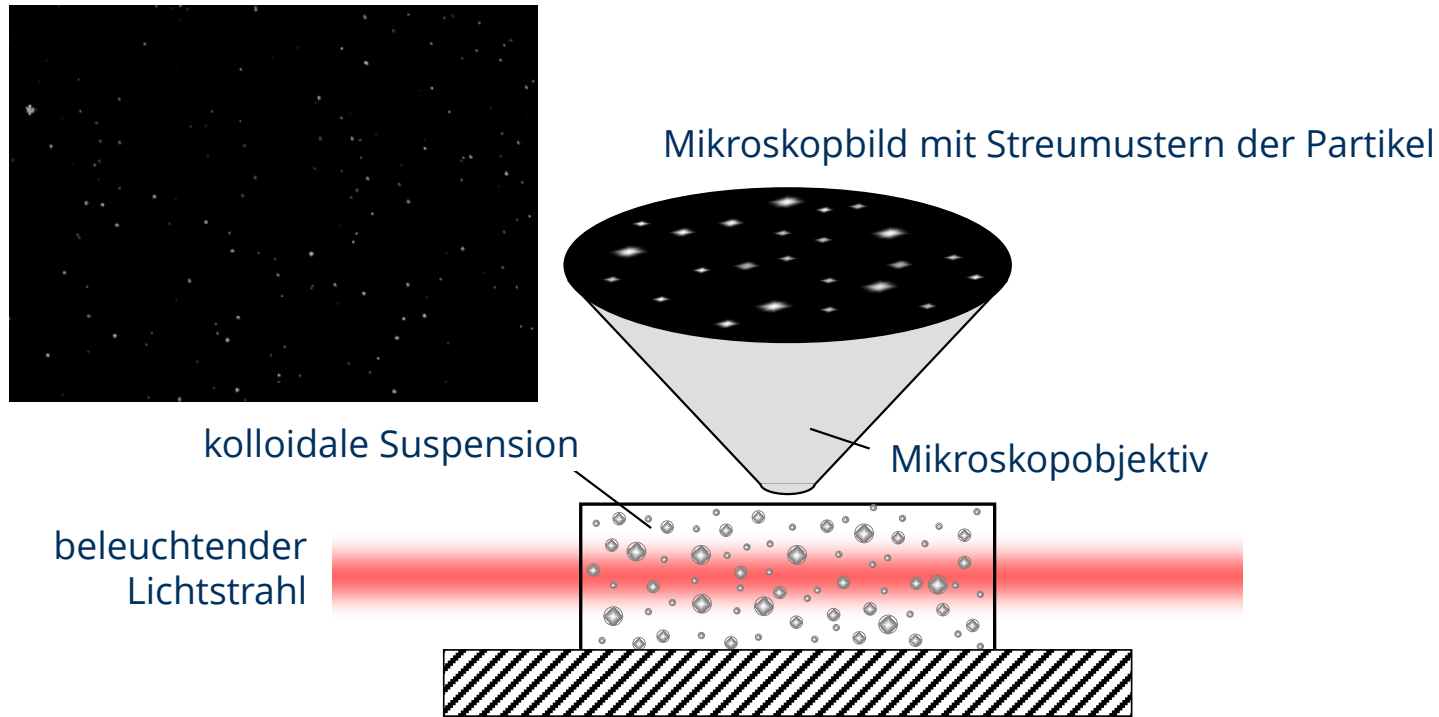
<http://www.mpibpc.mpg.de/groups/hell/>

3. Abbildende Messmethoden

- Partikeltracking mit Ultramikroskopie -

Trajektorienanalyse am Ultramikroskop

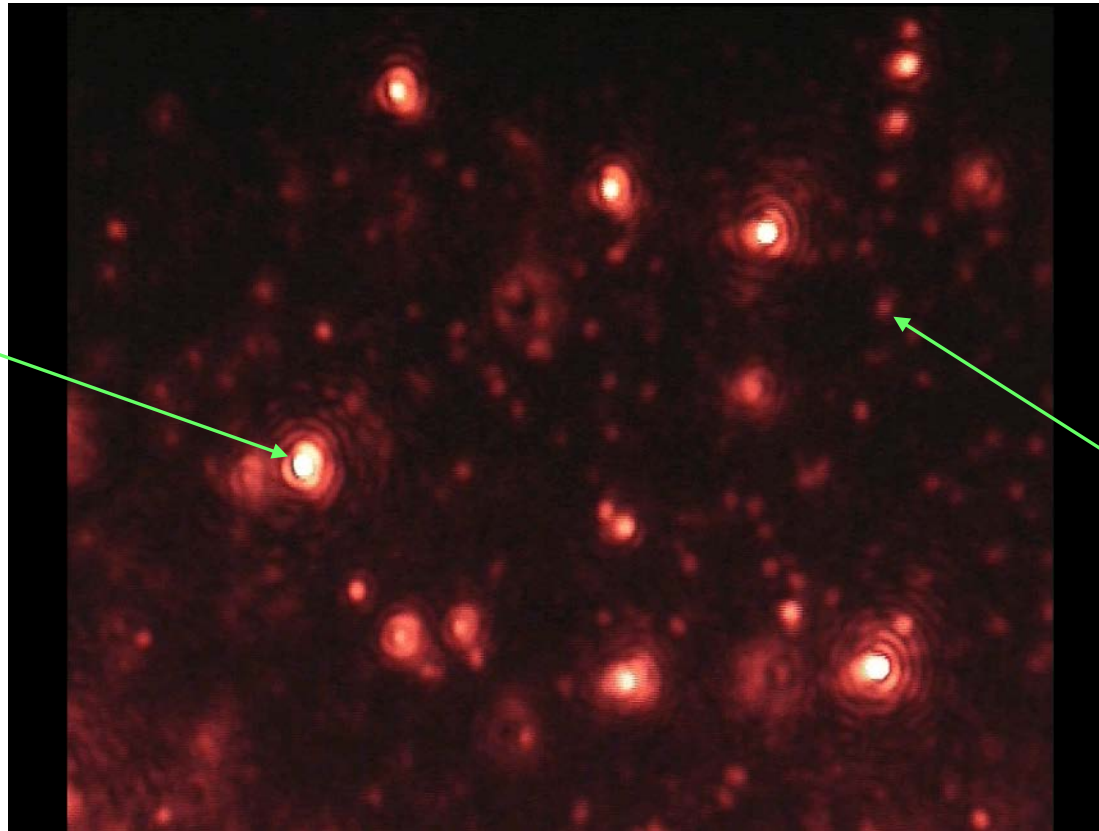
(particle tracking analysis – PTA)



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

Beobachtung diffundierende Partikel am Ultramikroskop

Latex
384 nm



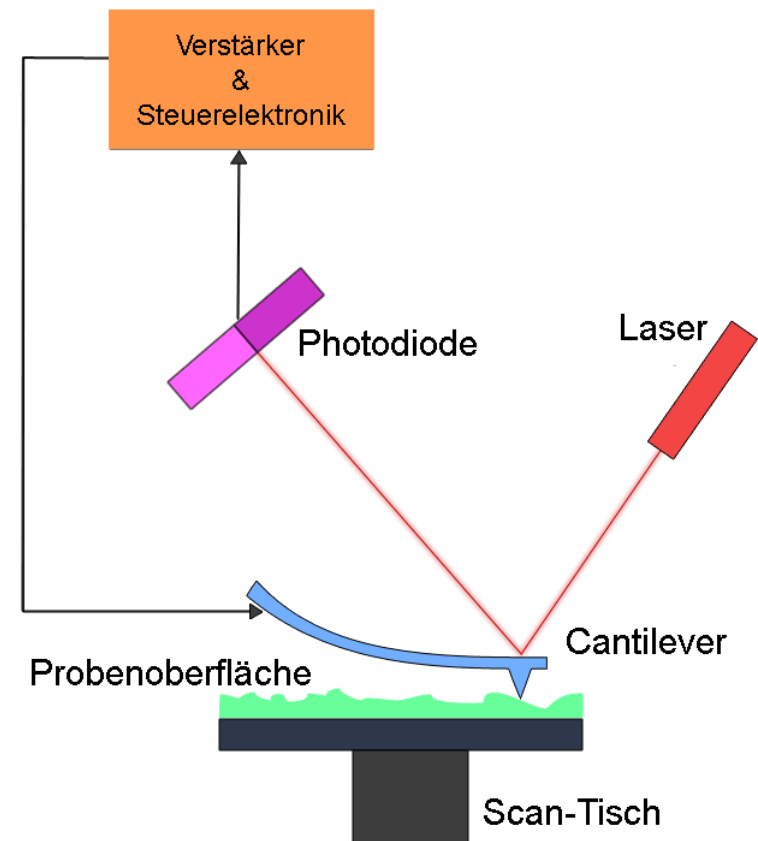
Latex
96 nm

3. Abbildende Messmethoden

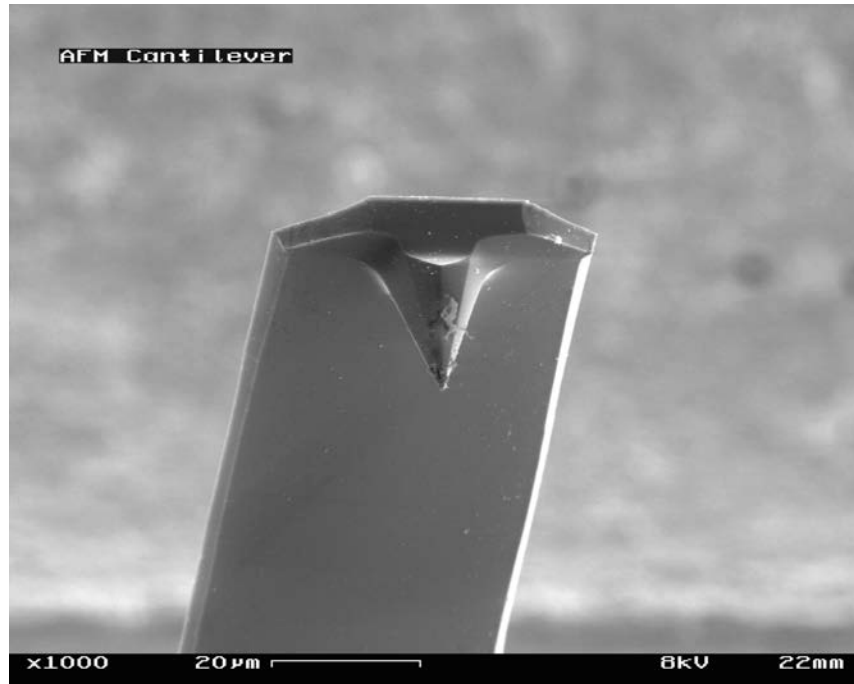
- *Atomkraftmikroskopie* -

Atomkraftmikroskopie

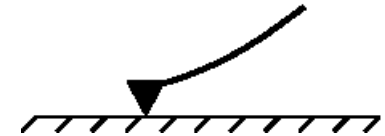
- Funktionsprinzip:
 - Abrastern der Probenoberfläche mit einer feinen Sonde
 - Kraft zwischen Oberfläche und Sonde ist abh. von Abstand und chem. Natur
- Messgrößen:
 - Struktur von Oberflächen
 - Größe adsorbierter Partikel
 - Wechselwirkungen zwischen Partikeln bzw. Partikeln und Oberflächen
 - Reibungskräfte
 - chemische Struktur
- Auflösung
 - lateral: 0.1 nm ... 10 nm
 - axial: 10 nm ... 20 nm



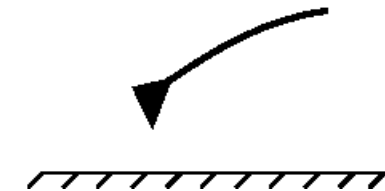
AFM - Cantilever



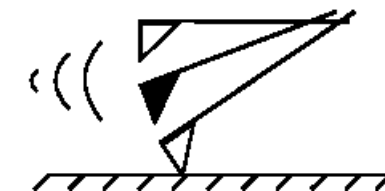
Kontaktmodus:



Nicht-Kontakt-Modus:

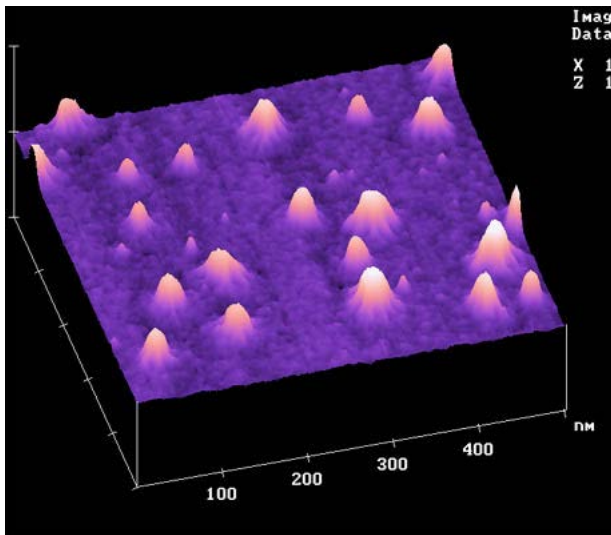


intermittierend:

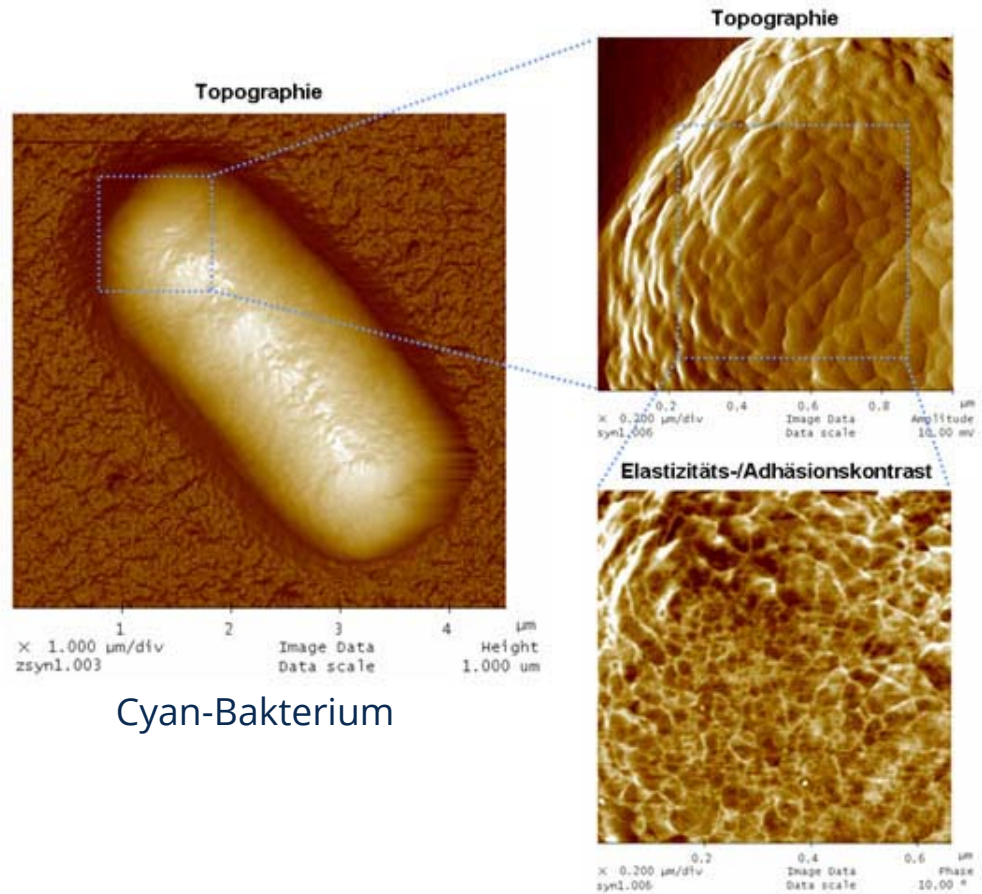


[http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:AFM_\(used\)_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope,_magnification_1000x.GIF](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:AFM_(used)_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope,_magnification_1000x.GIF)

Atomkraftmikroskopie



Mizellen auf einer PEI-Oberfläche



Cyan-Bakterium

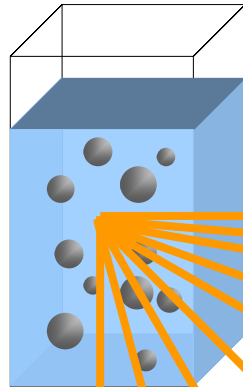
<http://www.nanocraft.de/kompetenz/cfm/animationcfm/animationcfm.html>

4. (Licht-)streuungsmethoden

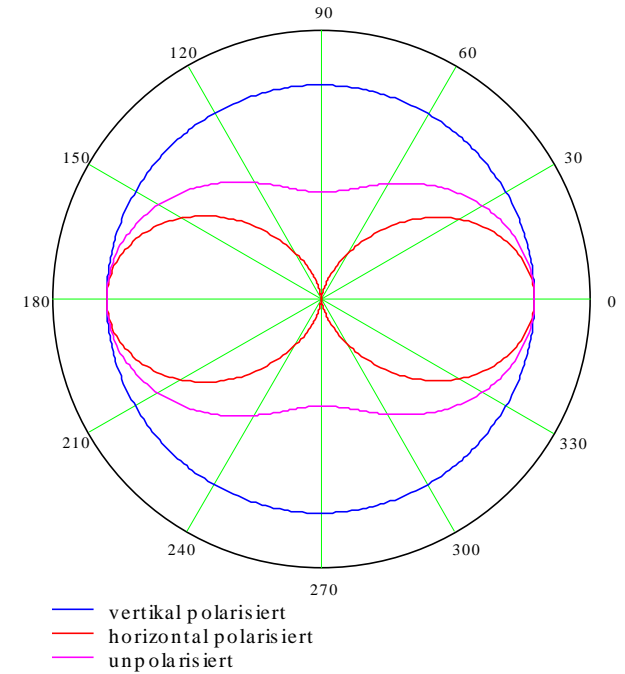
4. (Licht-)streuungsmethoden

- *Statische Lichtstreuung* -

Statische Lichtstreuung

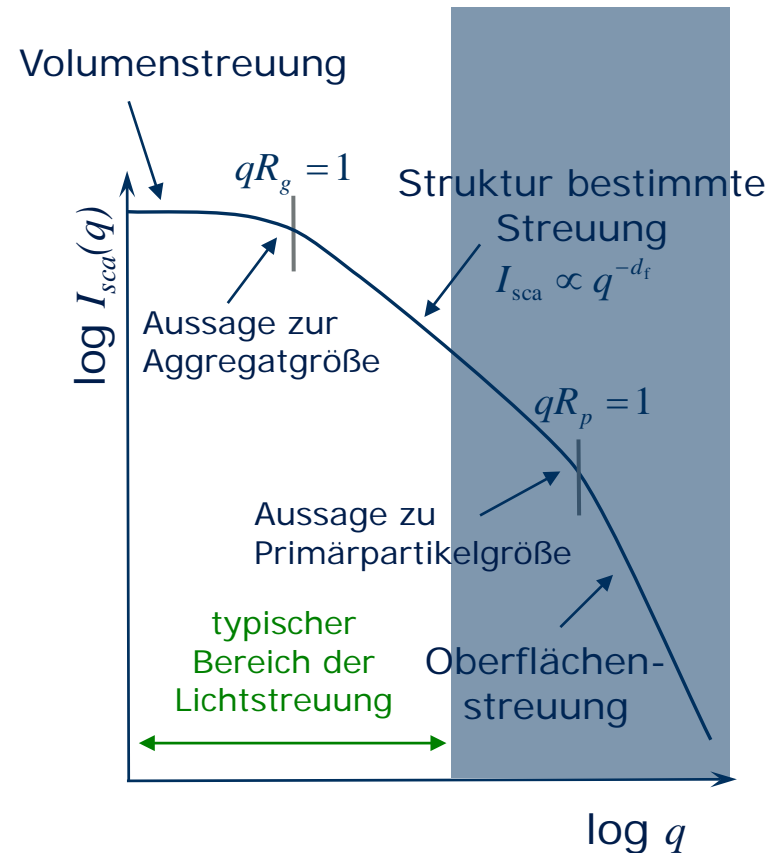


kolloidales Ag, 20 nm



Beispiel: Charakterisierung von Aggregaten

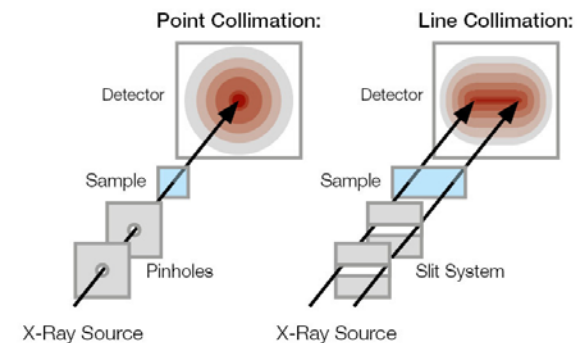
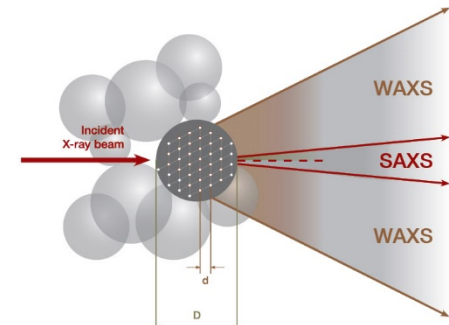
- Aggregatparameter:
 - Gyrationradius
 - Primärteilchengröße
 - fraktale Dimension der Masse
 - fraktale Dimension der Oberfläche
 - ...
- weitere Streumethoden:
- Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)
- Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS)



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 λ , 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



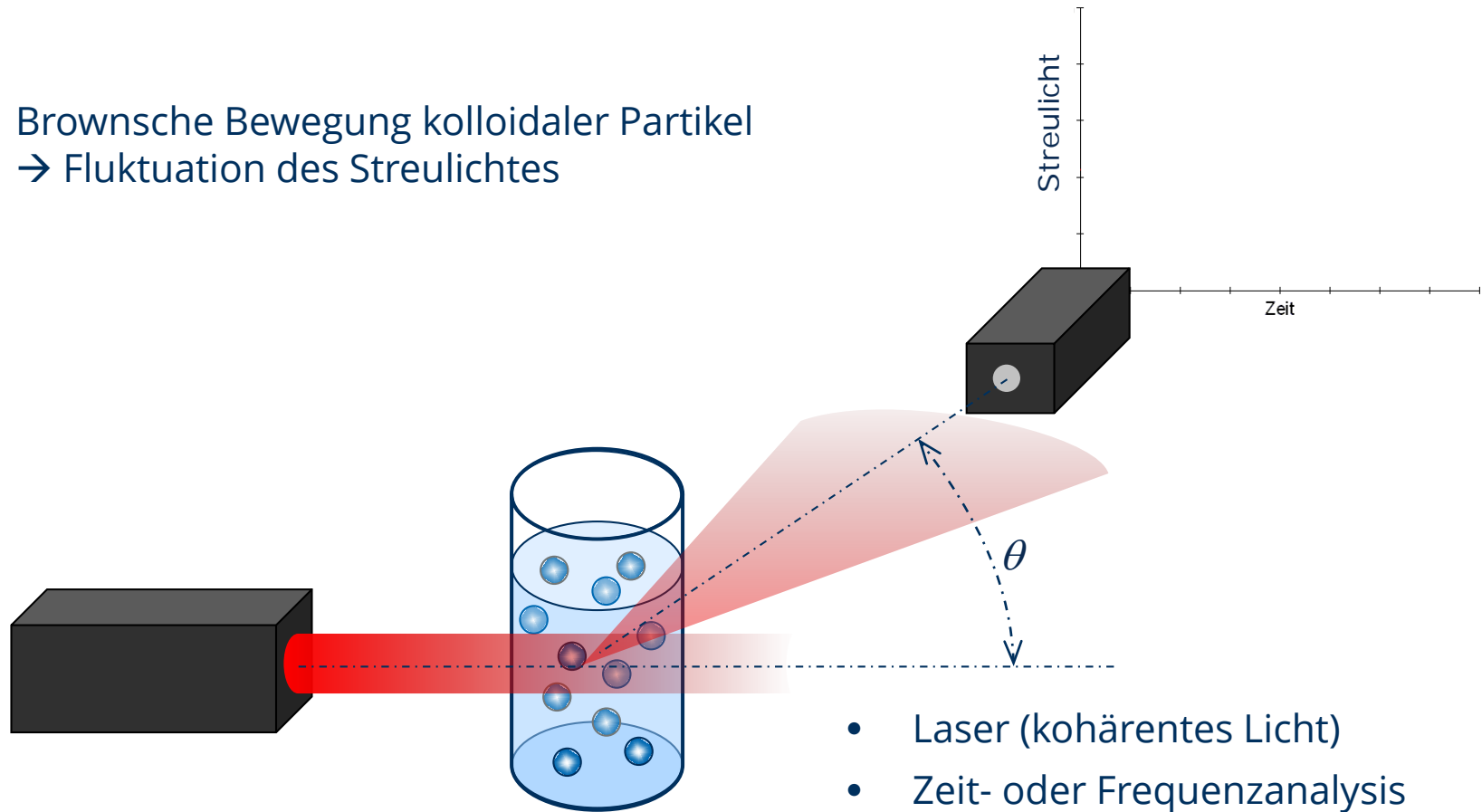
<https://wiki.anton-paar.com/de-de/saxs-nanostruktur-analyse/>

4. (Licht-)streuungsmethoden

- *Dynamische Lichtstreuung* -

Dynamische Lichtstreuung

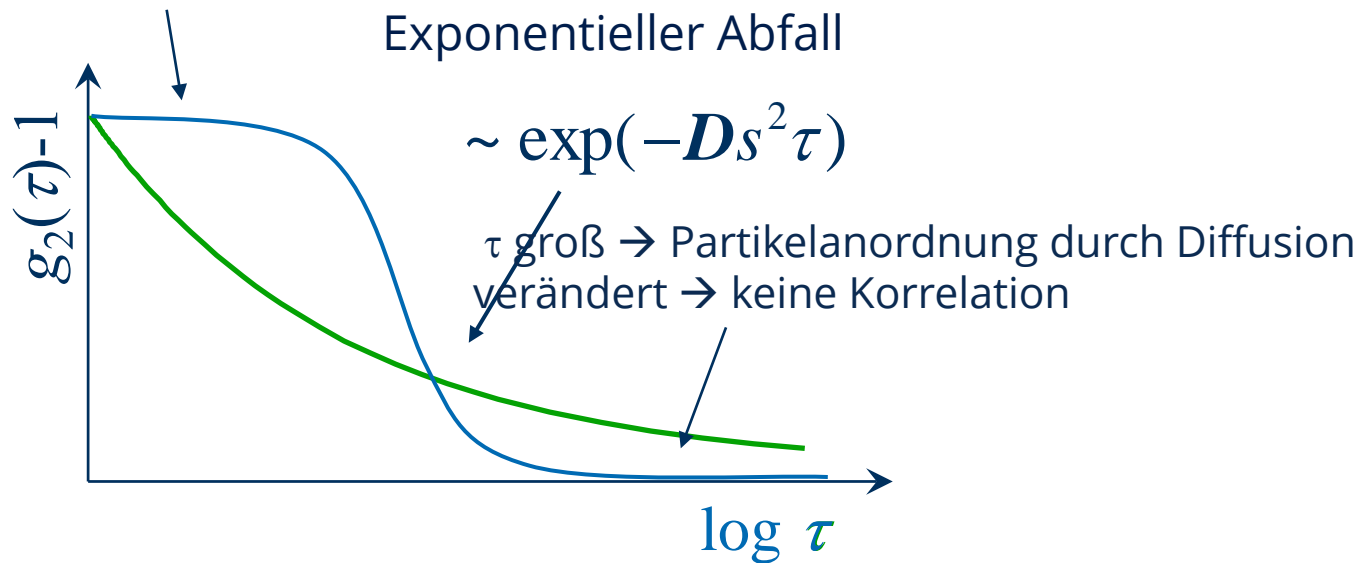
- Brownsche Bewegung kolloidaler Partikel
→ Fluktuation des Streulichtes



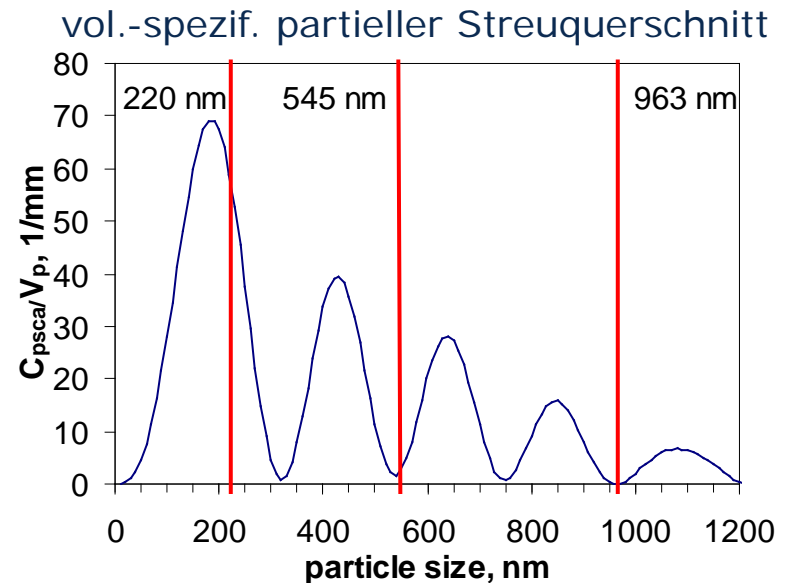
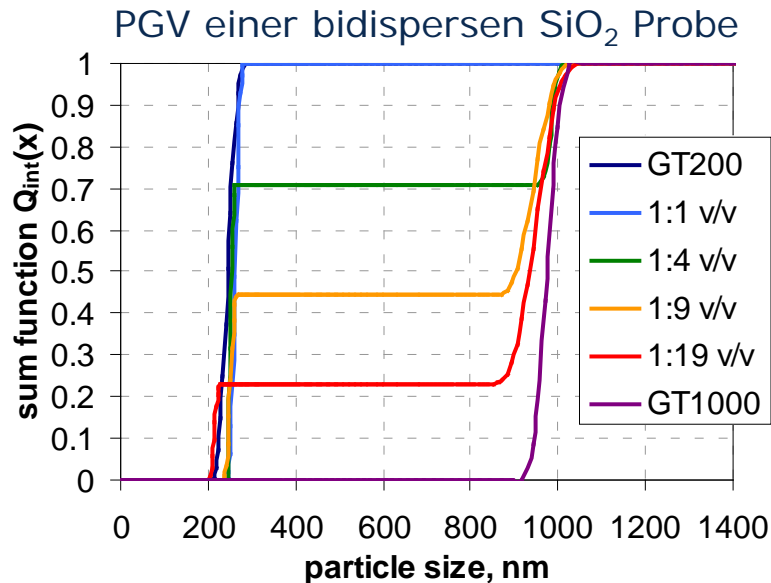
- Laser (kohärentes Licht)
- Zeit- oder Frequenzanalyse
- Größenbereich: 1 nm .. 3 μ m
- Partikelkonzentratⁿ < 0,1 Vol.%

Auswertung der Autokorrelation

τ klein \rightarrow Partikelanordnung im Messraum
nahezu unverändert \rightarrow hohe Korrelation

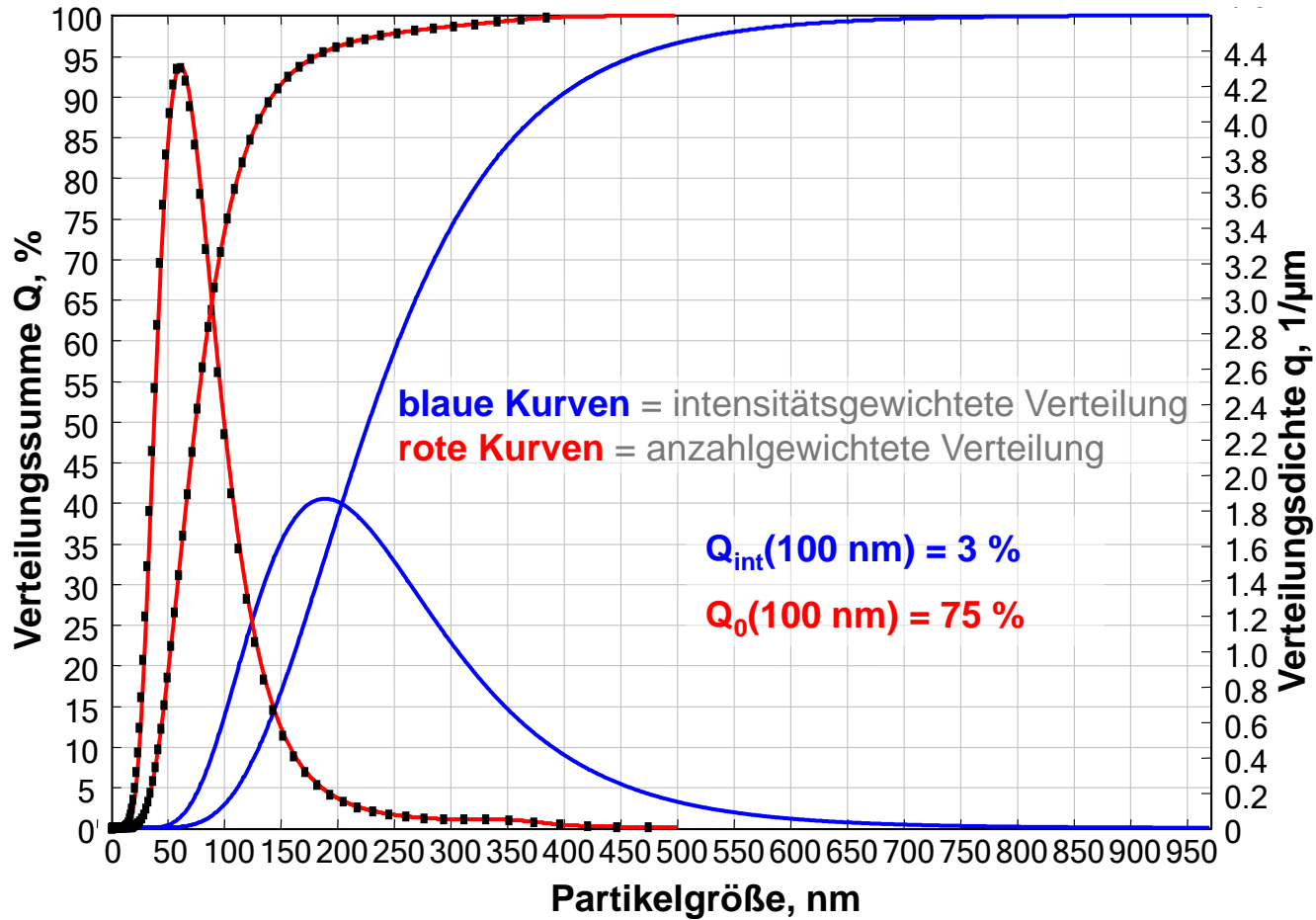


Sensitivität gegenüber den Größenfraktionen



- DLS basiert auf der „Sichtbarkeit“ aller Größenfraktionen
- jedoch: Sensitivität variiert mit der Partikelgröße
→ eventuell „Übersehen“ von bestimmter Größenfraktionen

Beispiel: DLS - ZnO in Wasser

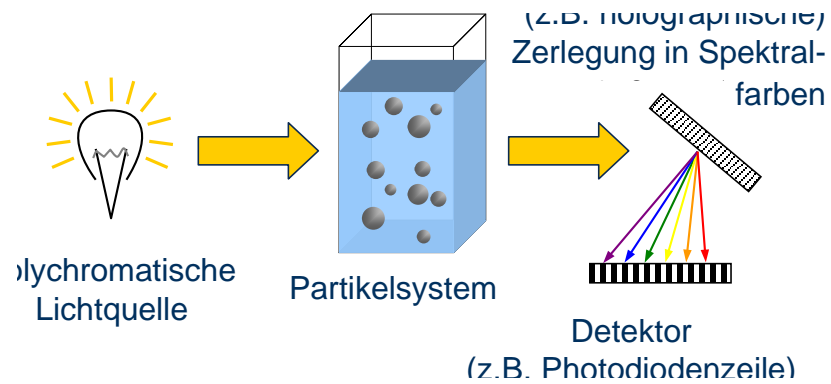


5. Sonstige Spektroskopie

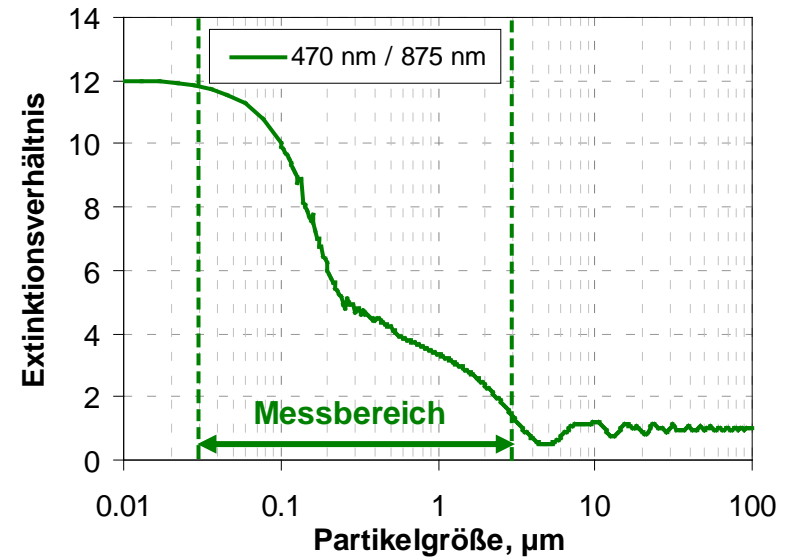
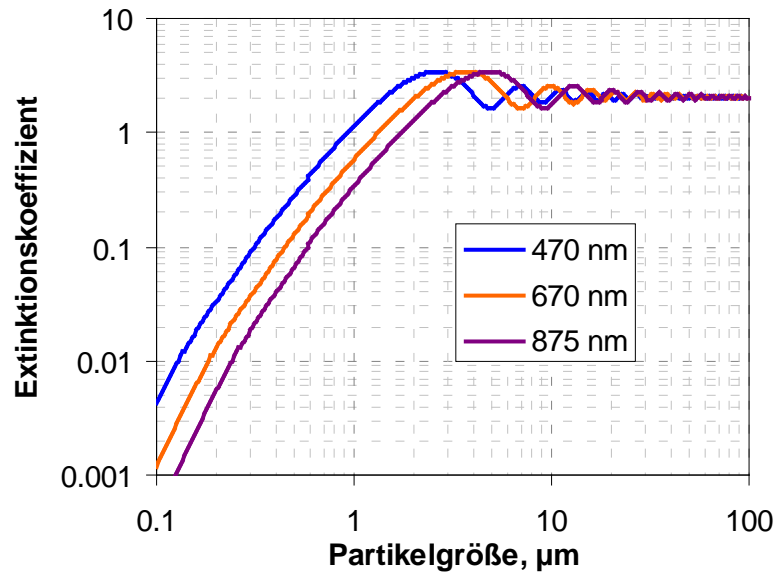
5. Sonstige Spektroskopie

- *Optische Spektroskopie* -

Spektrale Extinktionsmessung (SE)

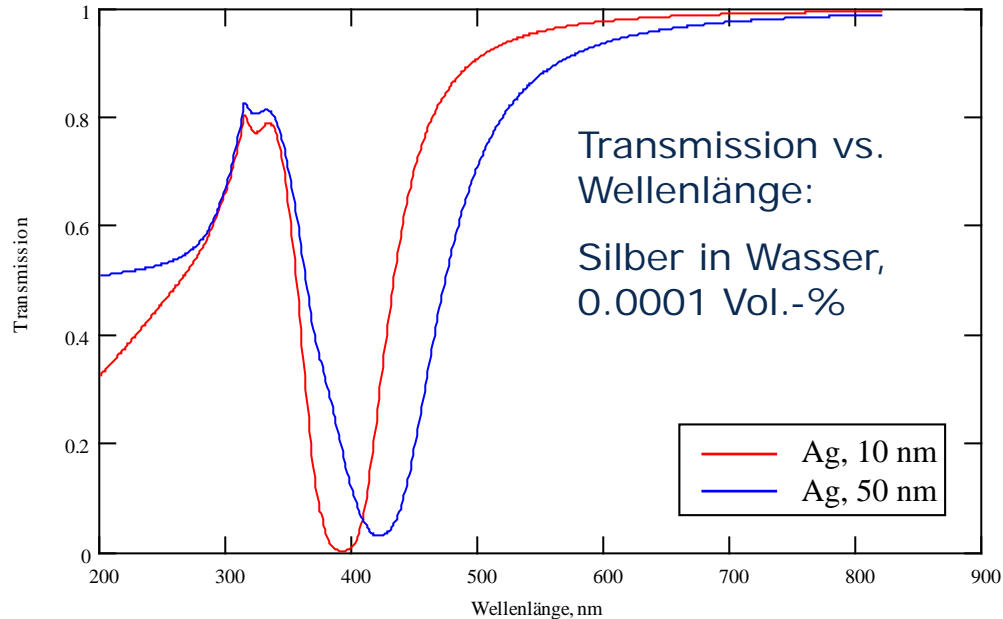


Spektrale Extinktionsmessung



Silica in Wasser

Spektrale Extinktionsmessung



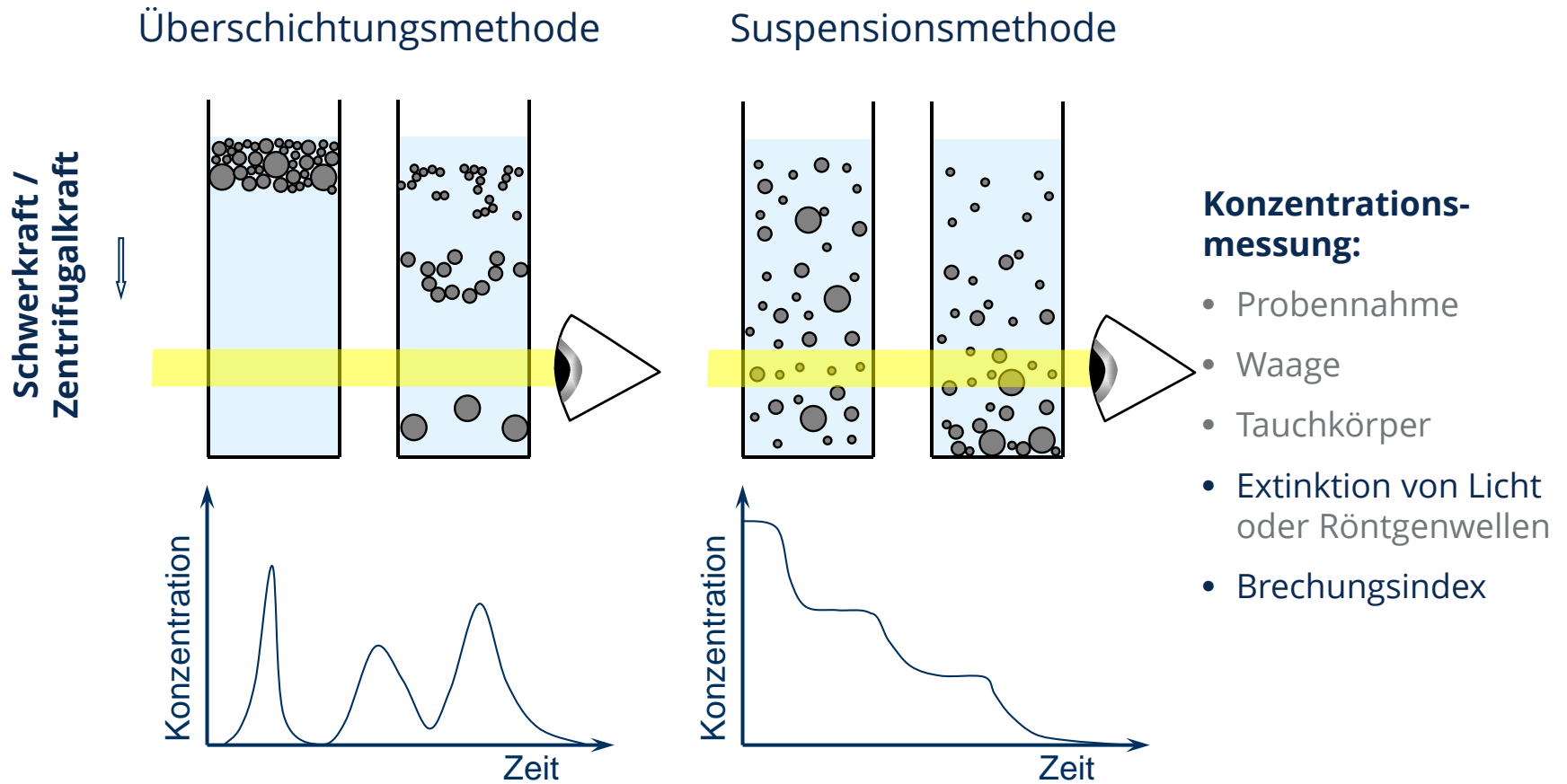
- optische Eigenschaften sind abhängig von der Wellenlänge
- Halbleiter und Metalle haben z.T. hohe Absorptionsanteile

6. Fraktionierende Methoden

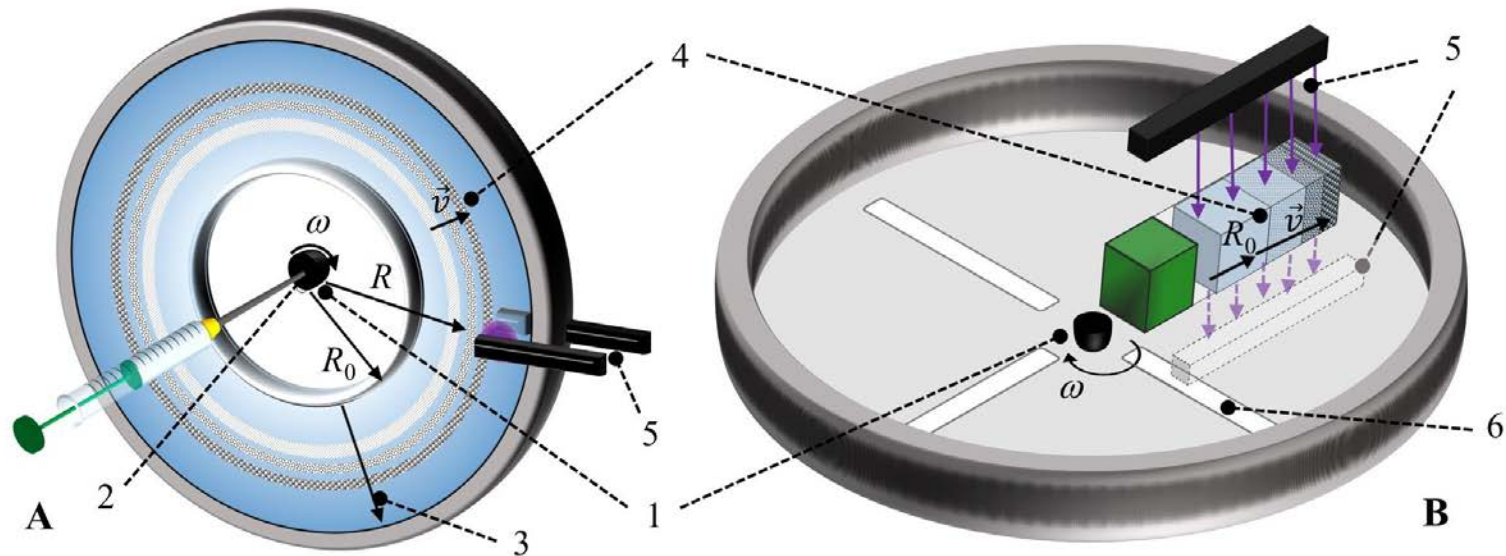
6. Fraktionierende Methoden

- *Sedimentationsanalyse* -

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

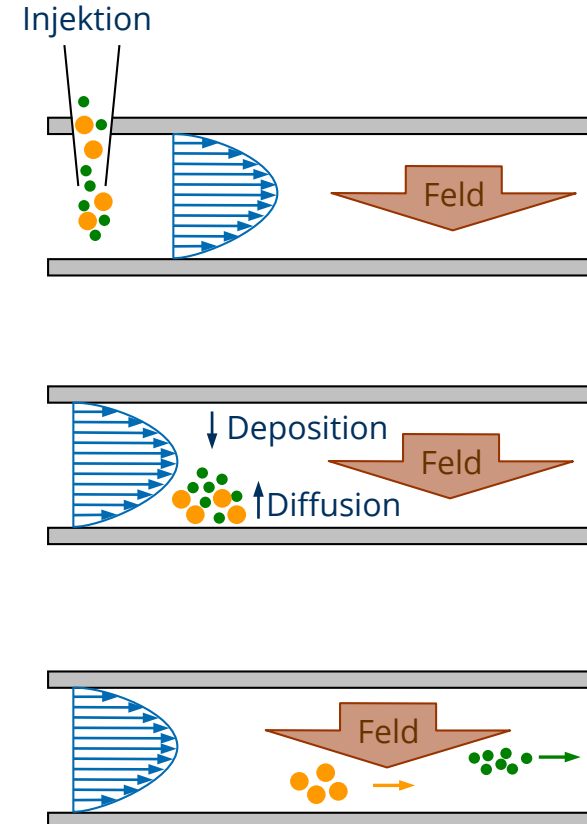
© Vikram Kestens (JRC Geel), 2021

6. Fraktionierende Methoden

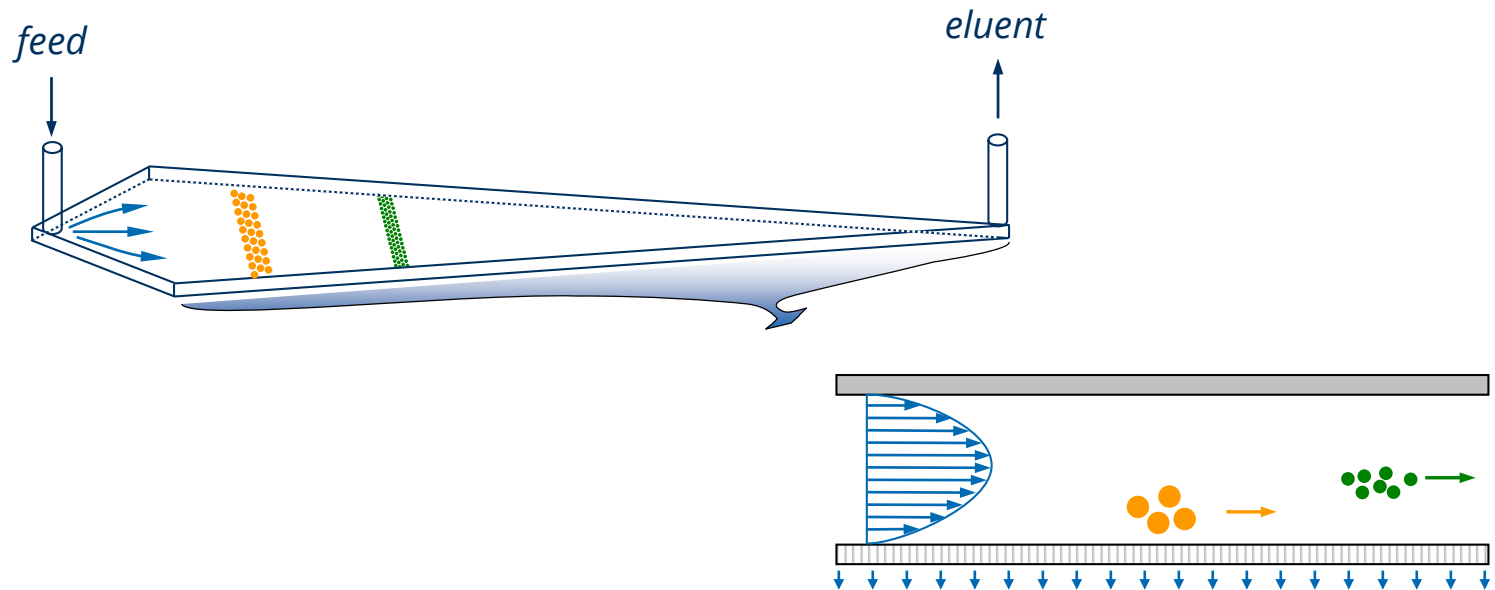
- *Feld-Fluss-Fraktionierung* -

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



Asymmetrischer Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung

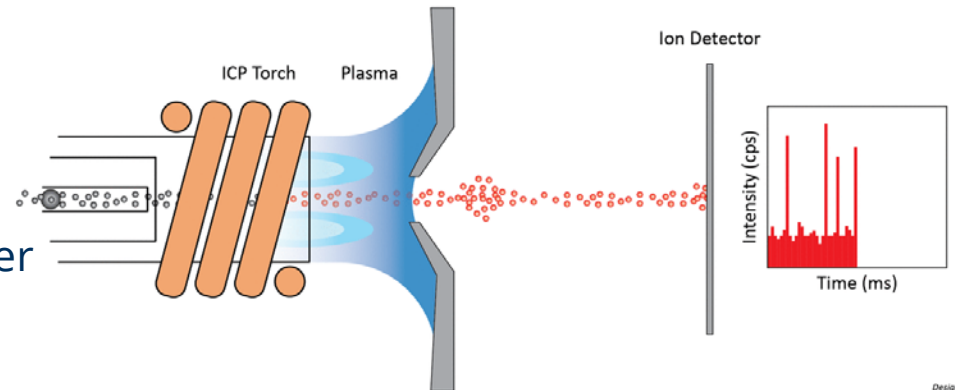
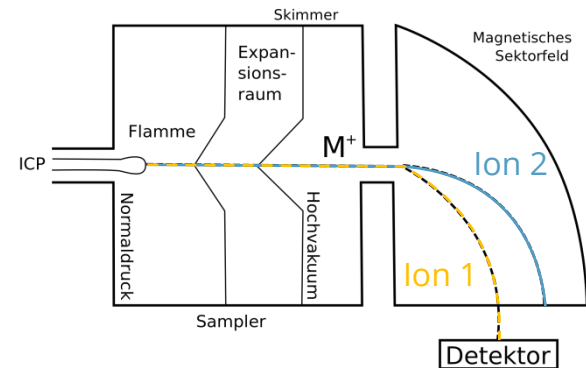


- Partikelmerkmal: hydrodynamische Mobilität
- Detektionssystem: Streulicht, Extinktion von Licht
- Größenbereich: 1 nm ... 10 μm

7. Zählende Methoden

Single particle ICP-MS (spICP-MS)

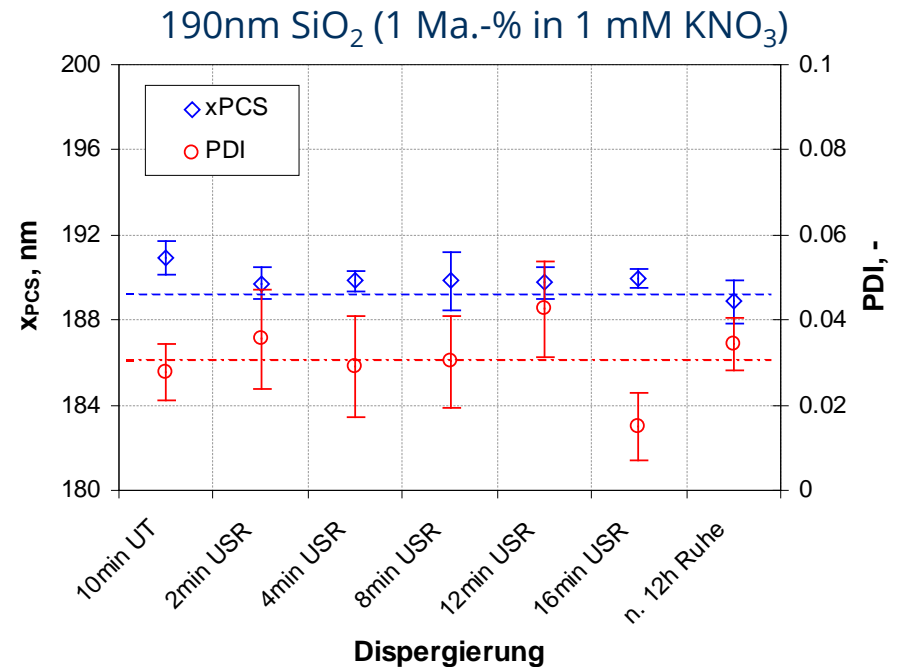
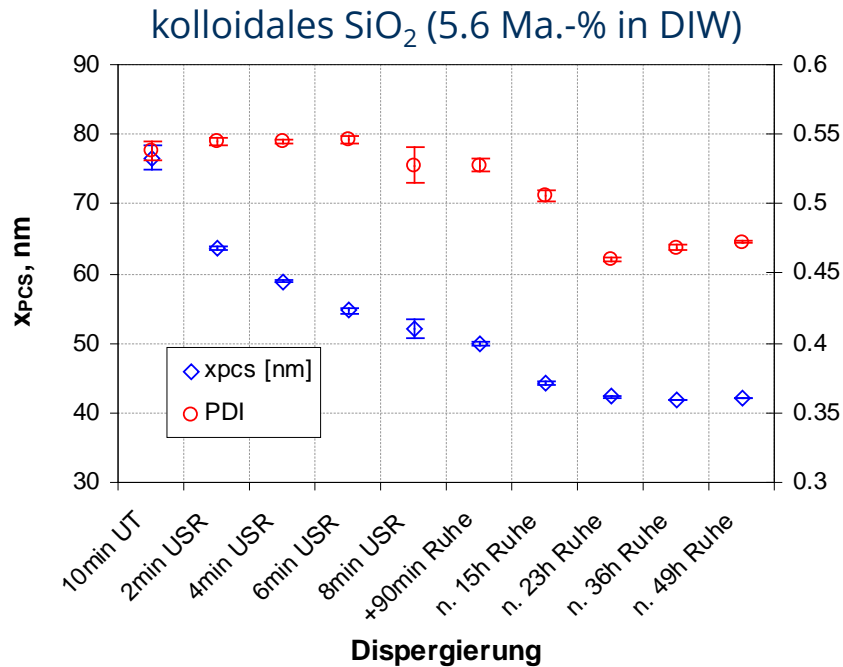
- ICP-MS = *inductively coupled plasma mass spectrometry*
 - Ionisierung einer Probe im Plasma
 - Ablenkung von Ionen im Magnetfeld entsprechend ihrer Ladung und Masse
 - Detektion ausgewählter Ionischer Spezies
- spICP-MS :
 - quasi-kontin. „Rauschen“ für gelöste Substanzen
 - diskrete Signale von Partikel
- Ergebnis:
 - anzahlgewichtete Verteilung
 - massenäquivalenter Durchmesser bei bekannter Stöchiometrie



Design
Fierzog

8. Einfluss der Probenpräparation

Einfluss der Dispergierung und des Probenalters



- Dispergierung: relevant bei Partikelaggregaten oder schlechter Stabilisierung
- nicht alle Partikelsysteme sind aggregiert/agglomeriert; **aber die meisten**

Ultraschalldispergierung

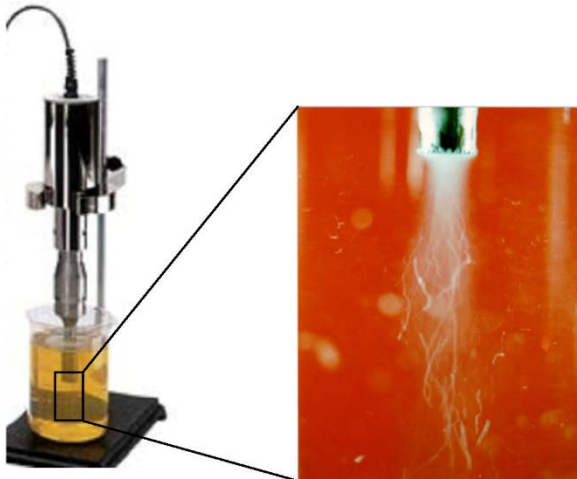
(Variation von Prozessparametern)



US-Wannen

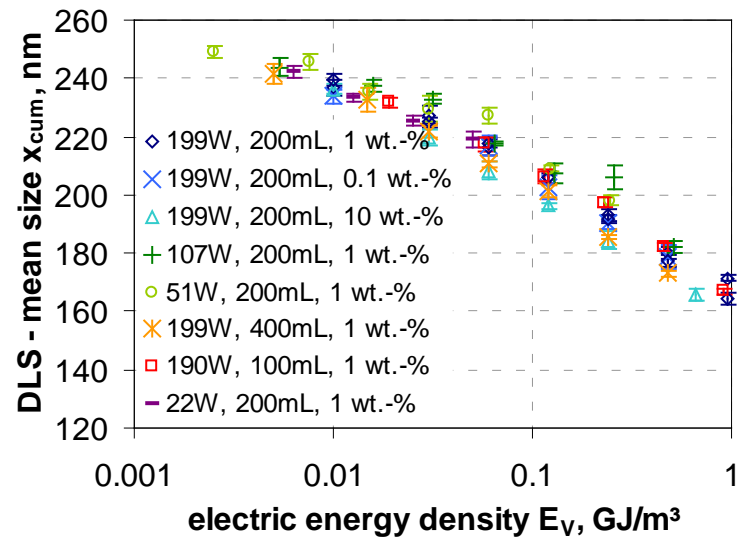


cup-horn
sonicators



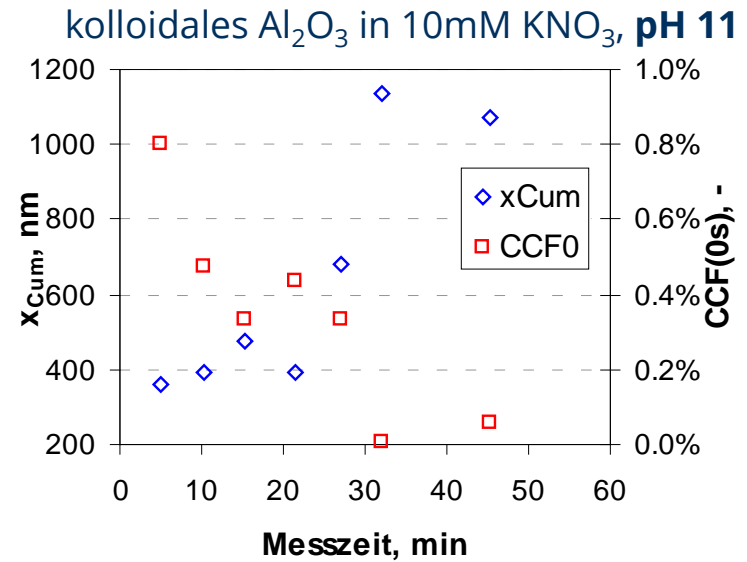
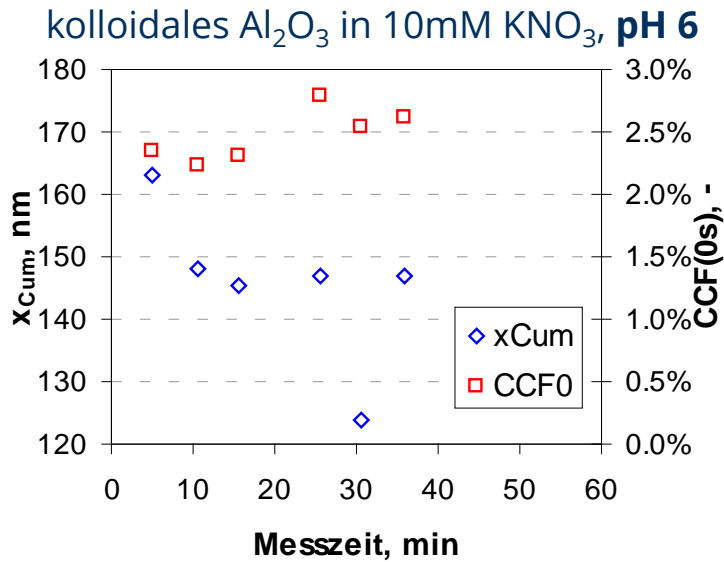
Sonotroden,
Ultraschallrüssel

pyrogenes SiO₂
(Leistung, Volumen, Sonotrode, Partikelkonz.)



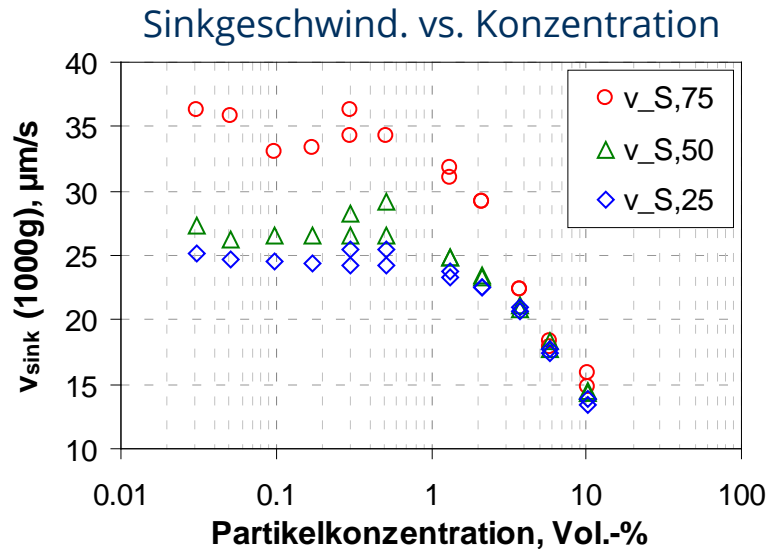
F. Babick, *Suspensions of colloidal particles and aggregates*. Springer, 2016.

Partiell destabilisierte Partikelsysteme



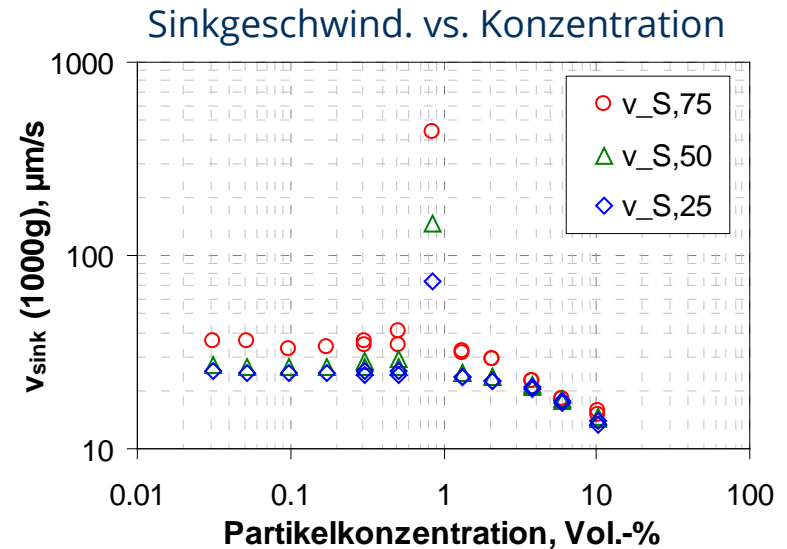
- mangelnde Stabilisierung → Veränderung der Probe im Verlauf der Messung
- nicht immer offensichtlich

Probenverdünnung und OF-Chemie



erwartungsgemäß:

stetige Erhöhung von v_{Sink} bei Verdünnung (stabile Proben)



unerwartet:

bei ca. 0.8 Vol.-% starke und reproduzierbare Flockung

- Verdünnung einer SiO_2 -Suspension (0.1 M KNO_3 , pH 7.4) mit ihrem eigenen Überstand
- Verdünnung kann zu Destabilisierung der Probe führen

Abschluss

Was soll hängen bleiben?

- Charakterisierung von Nanopartikel ist wichtig
 - interessant: Anzahl kleiner 100 nm
- Vielzahl von Methoden
 - jedoch nur wenige messen $Q_0(x)$
 - kaum eine erfasst den Bereich von 1 nm .. 100 nm .. 10 μm
- Probenpräparation genauso wichtig wie Messtechnik
- Messtechnik entwickelt sich

Nobelpreise für Partikelmesstechnik

- Ultramikroskop (Richard Zsigmondy 1925)
- Ultrazentrifuge (The Svedberg 1926)
- Elektronenmikroskop (Ernst Ruska 1986)
- Rastertunnelmikroskop (Gerd Binnig & Heinrich Rohrer 1986)
→ Atomkraftmikroskop
- STED-Mikroskop (Stefan Hell 2014)



Vielen Dank für Eure Aufmerksamkeit!