

Lehrveranstaltung
Partikelmesstechnik

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

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

5. Etappen einer Partikelgrößenanalyse

Lernziele zu Kapitel 5

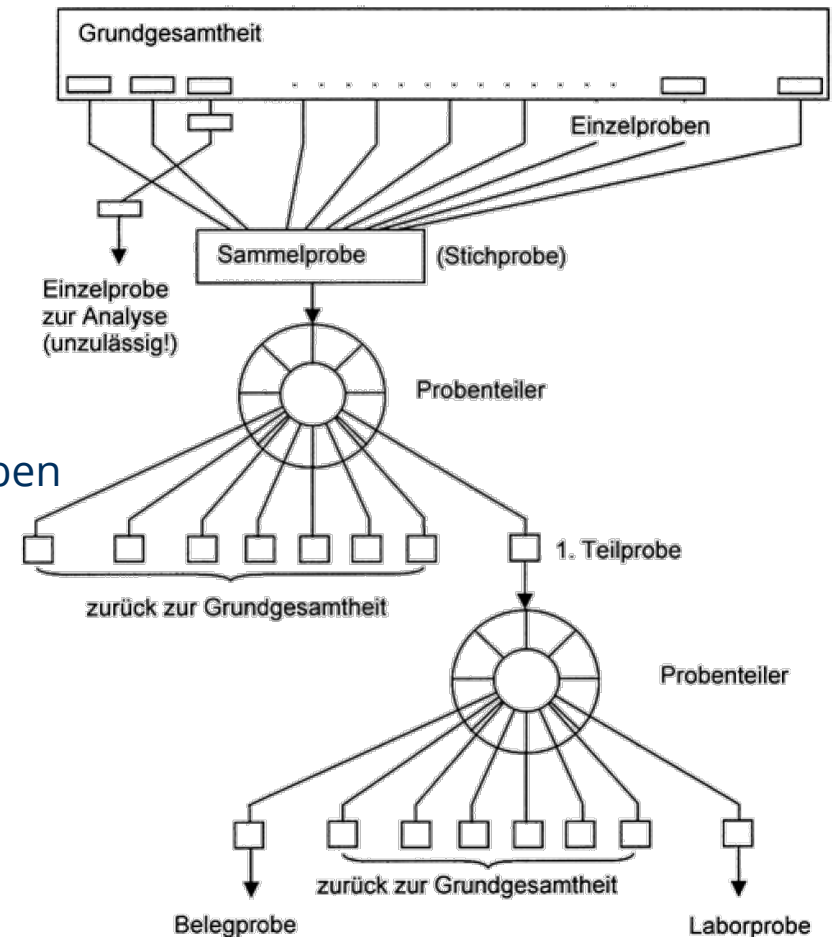
- Wissen:
 - Probenarten
 - Techniken der Probenahme und Probenteilung
 - Ziele und Gegenstand der Probenpräparation
 - Techniken zum Dispergieren
- Verständnis:
 - Ursachen für die Entmischung von dispersen Systemen / in dispersen Phasen
 - welcher Dispersitätszustand soll bei der Messung vorliegen
 - Beeinflussung des Dispersitätszustandes während der Probenpräparation
 - warum dokumentieren wir Durchführung und Ergebnisse von Analysen

5.1 Etappen einer Analyse

- Einführung -

Probenarten und Probenahmekette

- **Grundgesamtheit**
= gesamte disperse Phase
- **Einzelprobe**: wird nach spezifizierten Regeln der Grundgesamtheit entnommen
- **Sammelprobe**: wird aus allen Einzelproben gebildet
- (mehrfache) Teilung der Sammelprobe
- **Laborprobe**: wird Labor zur Analyse übergeben
- **Rückstellprobe**: wird für bestimmte Zeit aufbewahrt
- **Analysenprobe**: wird aus Laborprobe gewonnen und gemäß der analytischen Fragestellung präpariert
- **Messprobe**: Teil der Analysenprobe, an dem die Messung erfolgt



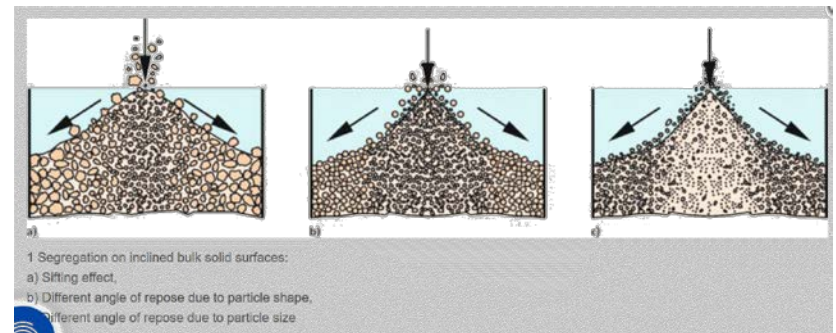
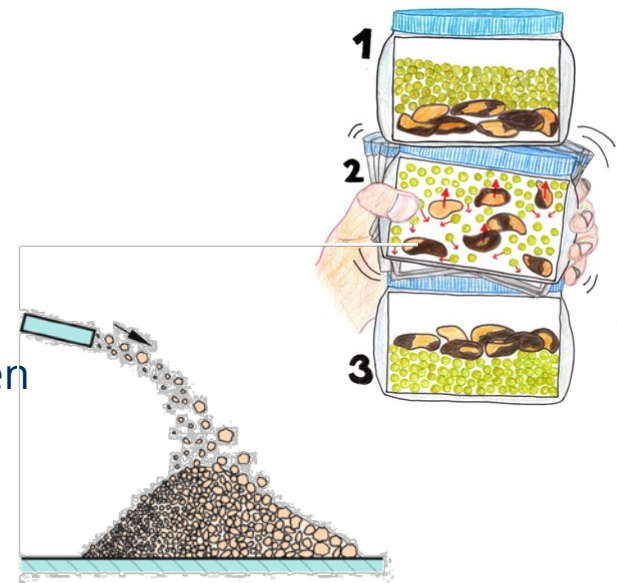
Ziel aller probenbezogenen Aktivitäten

(Probenahme, Probenteilung, Probenpräparation, Probenzufuhr)

- **Ziel:** Repräsentanz und Relevanz der Messprobe
 - Messprobe ist repräsentativ für die Grundgesamtheit
 - ihr Zustand ist relevant bzgl. Technologie, Qualität oder Anwendung
 - Relevanz: Herstellungsprozess, Transport, Lagerung, Weiterverarbeitung, Anwendung, finaler Gebrauchs oder Wechselwirkung mit Organismen
- **Herausforderungen:**
Entmischung und ungewollte Veränderung des Dispersitätszustandes
 - Entmischung beim Lagern oder Transport von grobdispersen Pulvern
 - Entmischung von Suspensionen und Emulsionen
 - Agglomeration in Pulvern, Suspensionen, Emulsionen oder Aerosolen
 - ungewollte Zerkleinerung beim Dispergieren von Pulvern oder Suspensions- und Emulsionsproben
 - Konservierung von Prozesszuständen
(z. B. zur Überwachung von Synthese- oder Agglomerationsprozessen)
 - ungewollte Veränderungen der dispersen Phase
(z. B. Verdunstung von Tröpfchen, Kondensation von Luftfeuchte)

Entmischung in grobdispersen Pulvern *und* Schüttgütern

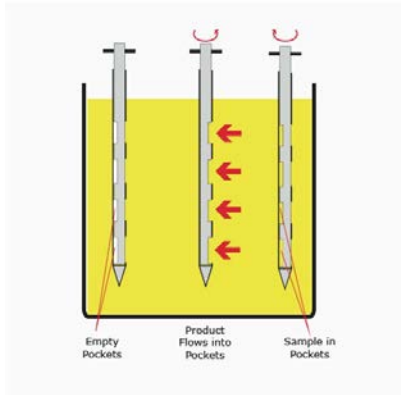
- Segregation in bewegten Pulvern bzw. Schüttgütern
 - *Paranuseffekt* (engl.: *Brazil nut effect*)
 - Lückenfüllung durch kleine Partikel
- Entmischung bei Transport, Befüllen oder Aufschütten
 - schwerkraft- und trägheitsbestimmte Effekte (z.B. Wurfparabeln, Strähnenbildung und Ablagerungen beim pneumatischen Transport)
 - formbestimmte Effekte (kugelförmiger Partikel „rollen“ weiter als kantige Partikel)
 - kohäsionsbestimmte Effekte (feine Partikel sind kohäsiver als grobe Partikel → größerer Schüttwinkel)



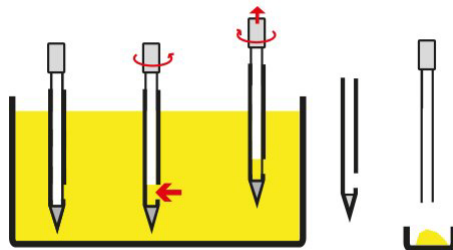
5.2 Etappen einer Analyse – *Probenahme* –

Probenahme aus gelagerten Pulvern und Schüttgütern

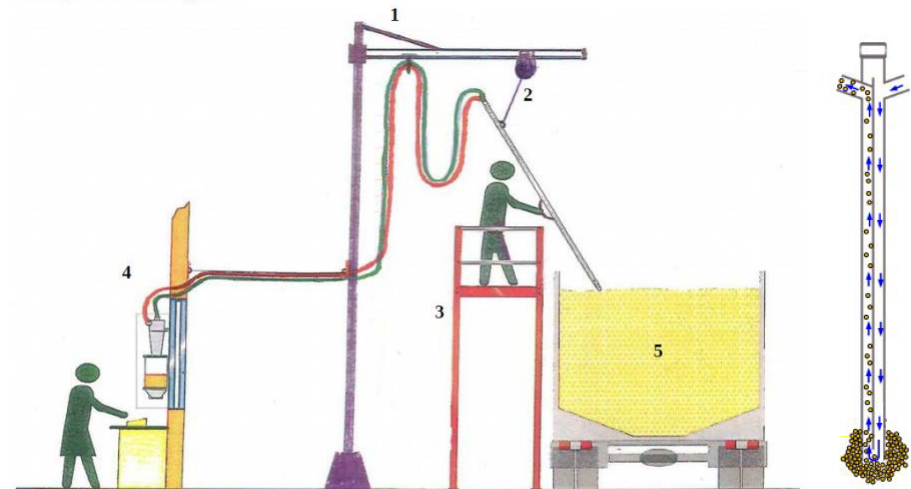
Beispiele



Mehrzonenprobenstecher



Stichheber

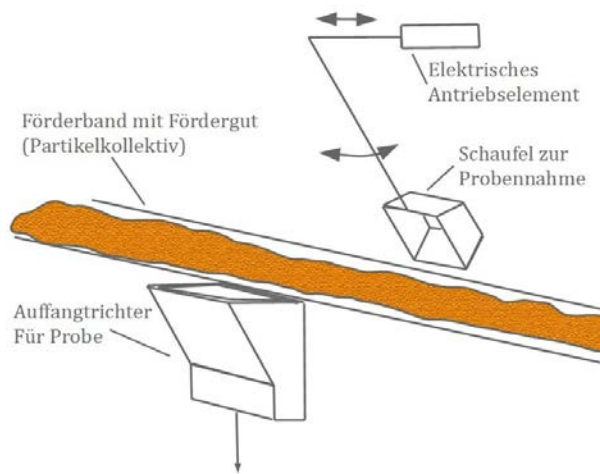


- 1 Wandschwenkausleger
- 2 Balancer
- 3 Steigtechnik (Leiter)
- 4 Schrank mit Gebläse, Zyklon und Sammelbehälter
- 5 Schüttgut-LKW

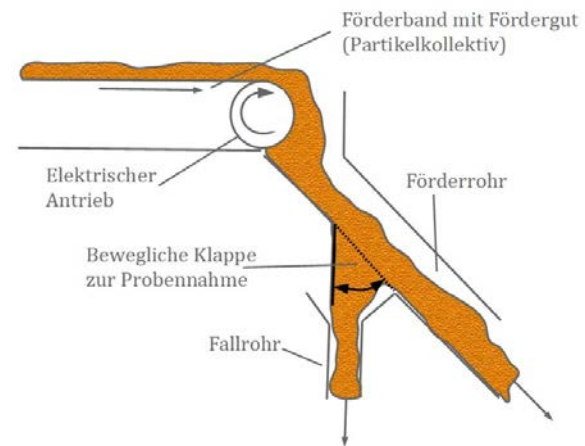
pneumatischer Probennehmer
für Tanks und Big Bags

alle Bilder: <https://gmp-sampling.com>

Probenahme von Förderbändern

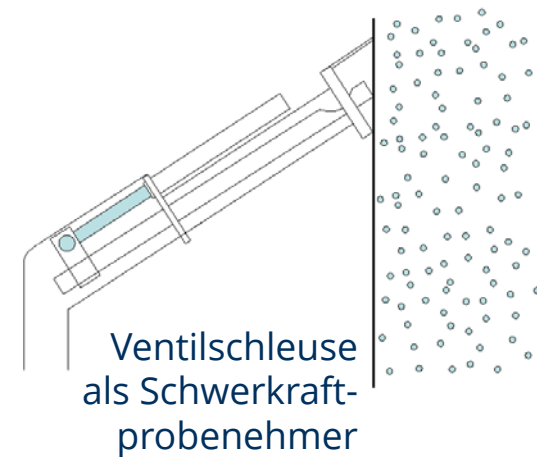
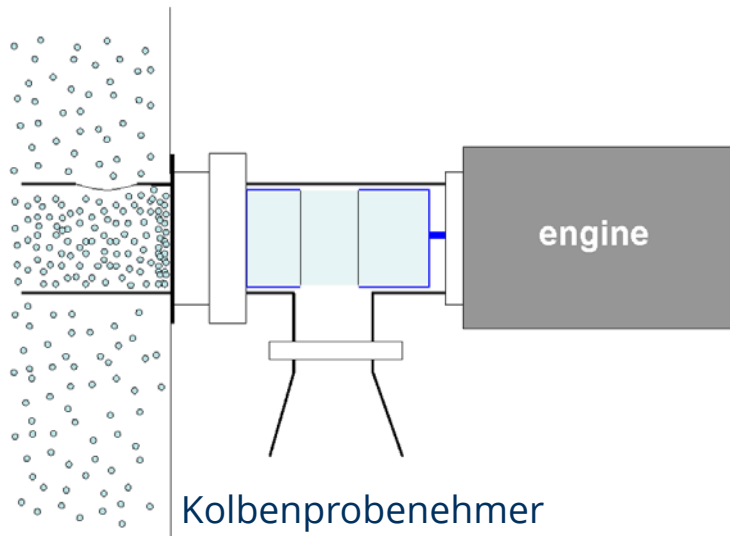
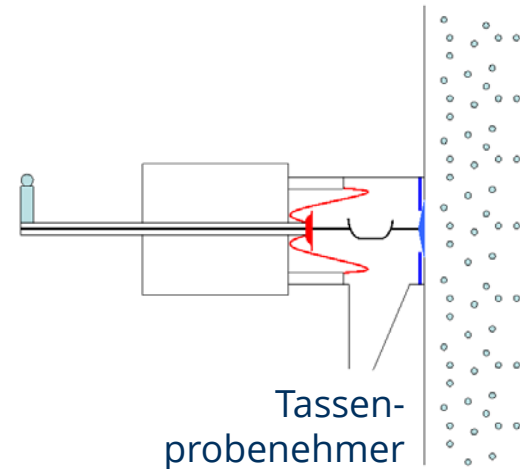
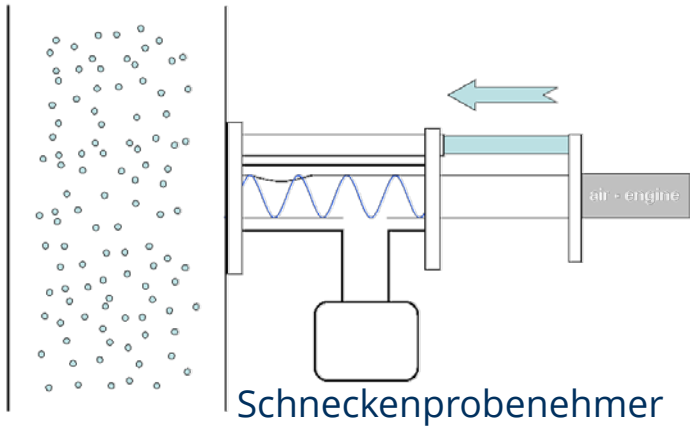


periodisch bewegte Schaufel
auf dem Förderband



periodisch geöffnete Klappe
nach dem Förderband

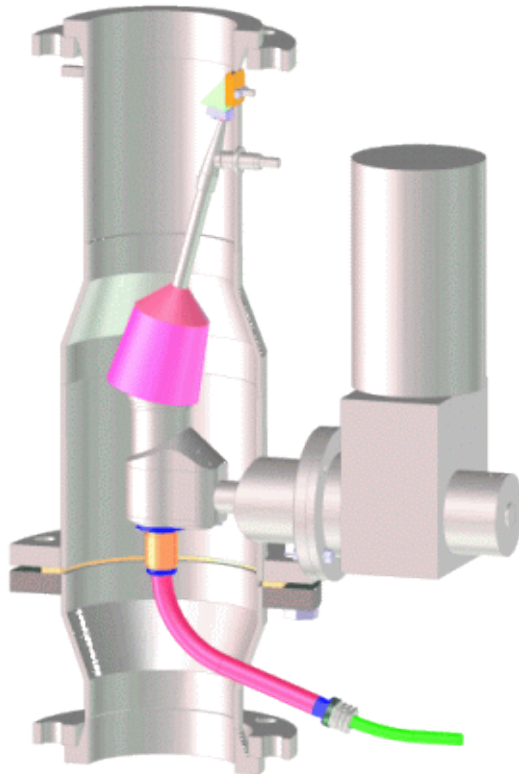
Probenahme aus pneumatischen geförderten Pulvern und Schüttgütern



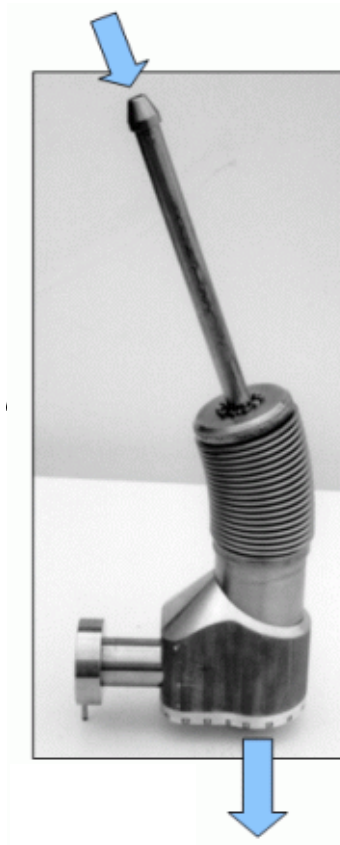
alle Bilder: <https://gmp-sampling.com>

Probenahme für inhomogene Durchströmung

dynamisches Probenahmesystem TWISTER (Sympatec)



TWISTER 180

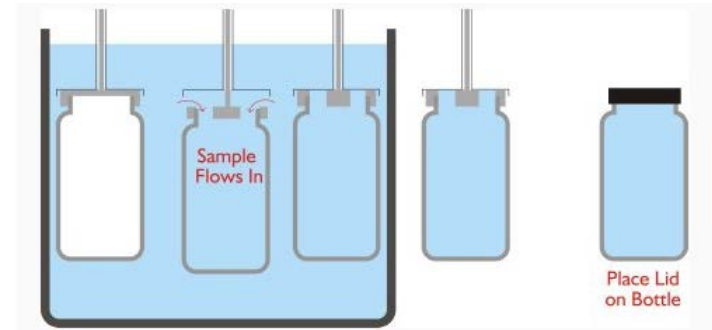


MYTOS 2

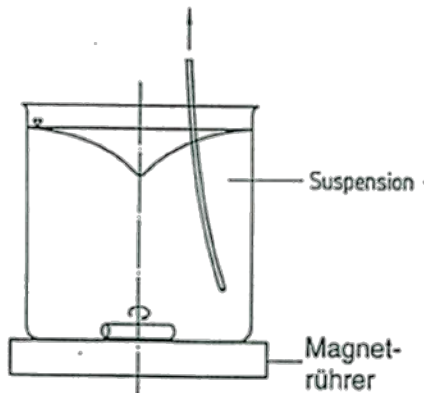
Probenahme für Flüssigkeiten



Schöpfkelle



Tauchflasche



Saugrüssel
im Rührgefäß

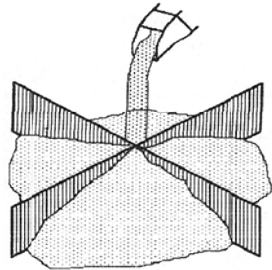
gerührter
Auslaufbecher



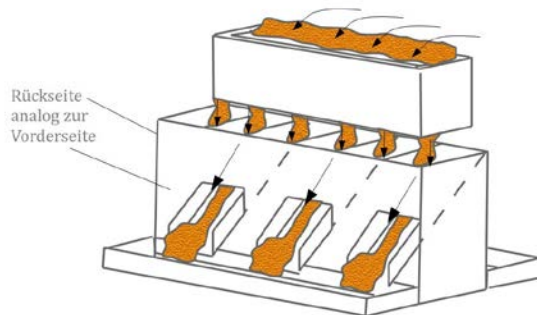
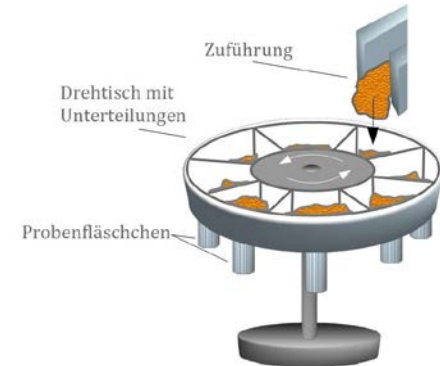
Eiskremstecher

5.3 Etappen einer Analyse – *Probenteilung* –

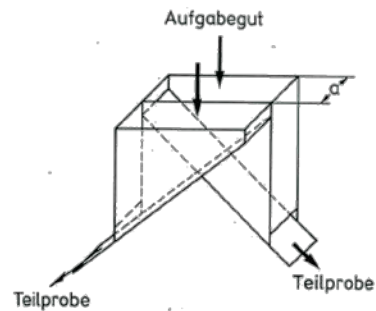
Techniken der Probenteilung



Kegeln und Vierteln



Riffelteiler



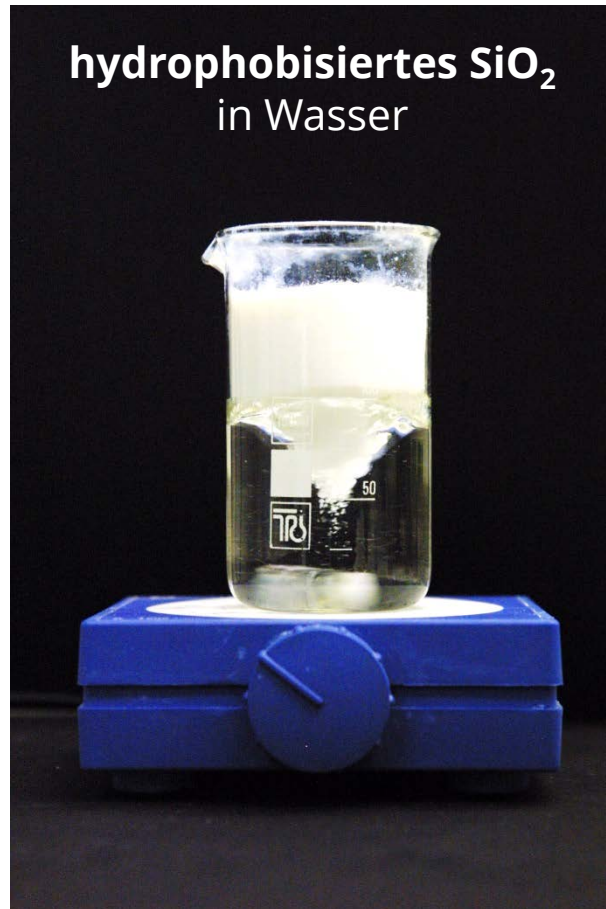
Drehprobenteiler

5.4 Etappen einer Analyse – *Probenvorbereitung* –

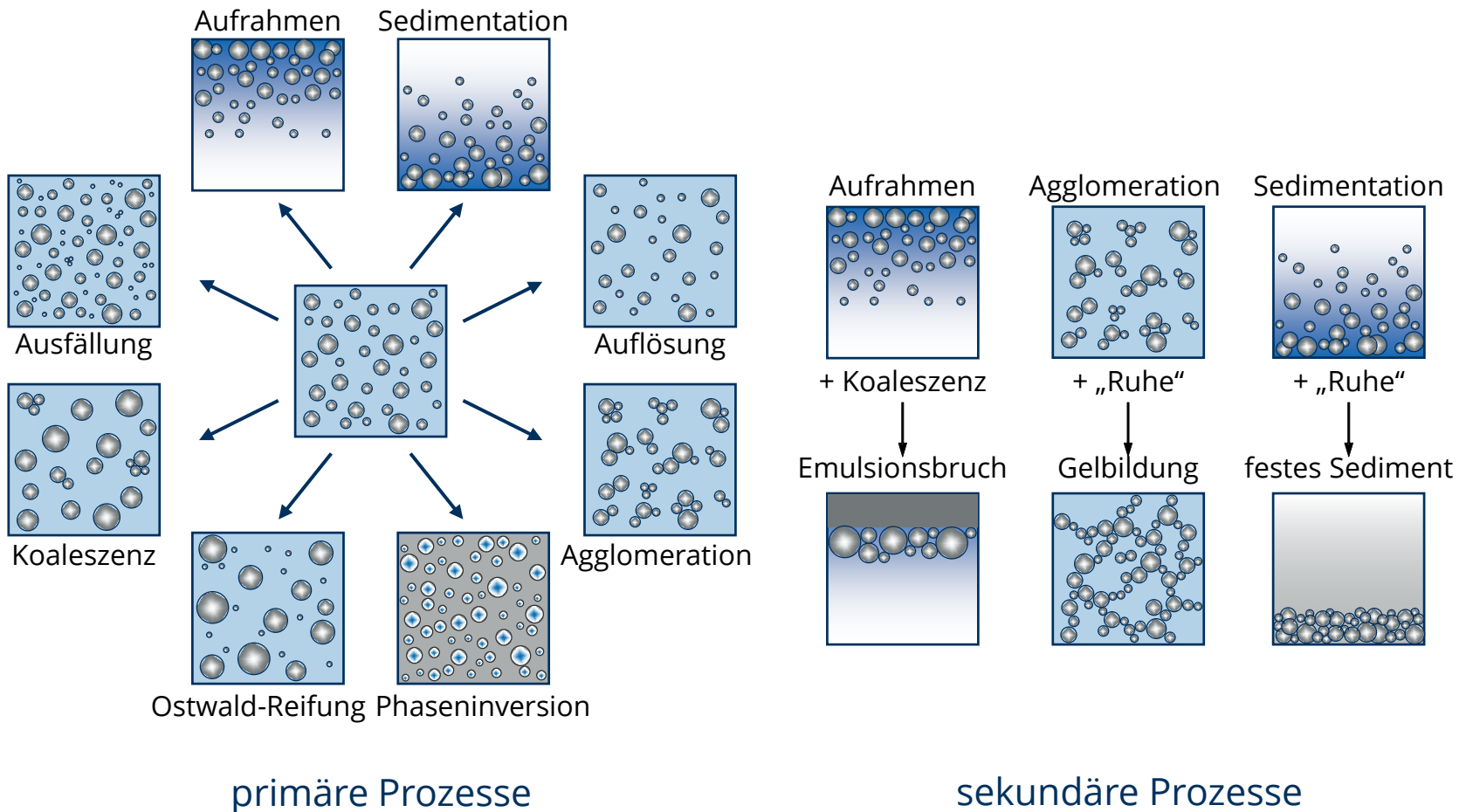
Probenpräparation

- **Primäre Probenpräparation** (Dispergieren):
 - Einbringen oder Überführen der Partikel in das bei der Messung genutzte Dispersionsmedium
 - definiertes Vereinzeln der Partikel bzw. Herstellen eines definierten Agglomerationszustandes
 - gleichmäßiges Verteilen der Partikel im Dispersionsmedium
 - *kurz*: definiertes **Beeinflussung des Dispersitätszustandes** gemäß der übergeordneten Analysenaufgabe → **Analysenprobe**
- **Sekundäre Probenpräparation** (Konditionierung):
 - Anpassung der Probe an die Messtechnik und Zufuhr in die Messzone
 - bei mikroskopischen Techniken Abscheidung auf einem Objektträger
 - keine Veränderung in Hinblick auf den Agglomerationszustand
 - *kurz*: Konditionierung der Probe für die Messung unter **Beibehaltung des Dispersitätszustandes** → **Messprobe**
- **Probenzufuhr**:
 - eventuell mit Dispergierung verbunden, insb. bei pulverförmige Messproben

Benetzbarkeit von Pulvern



Arten der Destabilisierung kolloidaler Systeme

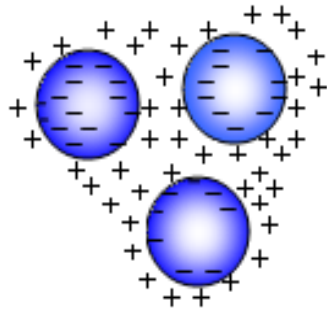


Destabilisierung von Proben für die Partikelmesstechnik

- allgemeines
 - Änderungen im Dispersitätszustand (z.B. infolge von Auflösen oder Koaleszenz) sind während der Messung nicht erwünscht
 - andererseits kann es die Analysenaufgabe erfordern, den Dispersitätszustand vor der Messung gezielt zu beeinflussen (z.B. durch Agglomeration)
 - Änderungen im Mischungszustand können Gegenstand der Messung sein (Sedimentation bzw. Aufrahmen)
 - oft wird jedoch eine homogen durchmischte Messprobe benötigt
- besondere Relevanz für Partikelmesstechnik
 - **Sedimentation/Aufrahmen**: im Schwerfeld stets präsent, für Partikel $\gg 100\text{nm}$ signifikant \rightarrow Homogenisieren durch Turbulenz
 - **Agglomeration**: Tendenz in allen Partikelsystemen
 - \rightarrow in Aerosolmesstechnik: Partikelanzahlkonzentration gering halten
 - \rightarrow in Flüssigkeiten: Abstoßung zw. Partikeln via Dispergierhilfsmittel
 - **Auflösen/Ausfällung**: beide Effekte sind abh. vom Lösemittel und Triebkraft
 - \rightarrow Aerosole: vermeide sowohl Evaporation als auch Kondensation von Tropfen
 - \rightarrow Flüssigkeiten: achte auf Komplexbildner, Lösen/Ausfällen bei pH-Änderung

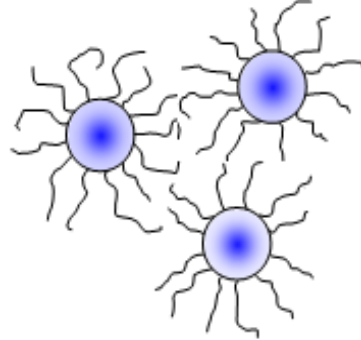
Stabilisierungsmechanismen

elektrostatisch

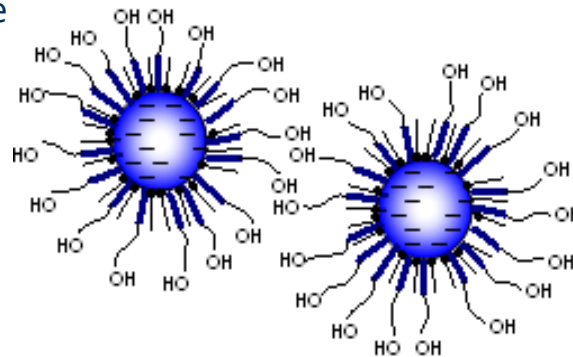


Aufladung der Grenzfläche
Abstoßung der diffusen
Ionenschichten

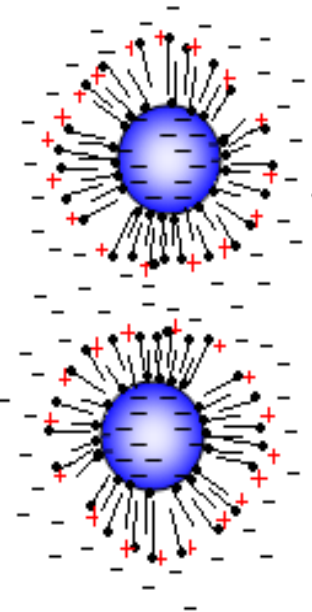
sterisch



Adsorption von Makromolekülen
→ Mindestabstand
→ keine van-der-Waals-Anziehung

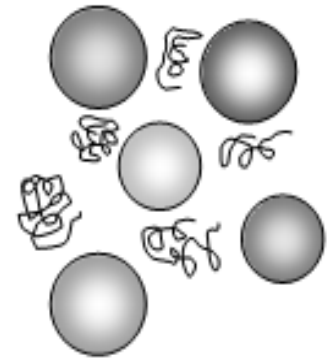


elektrosterisch



sterische und
elektrostatische
Abstoßung

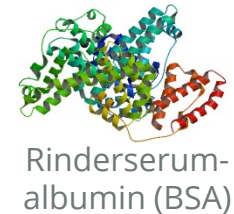
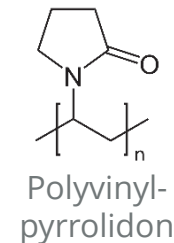
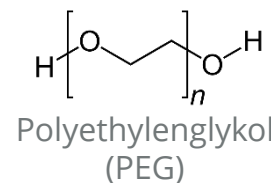
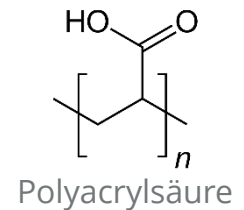
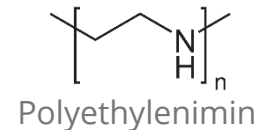
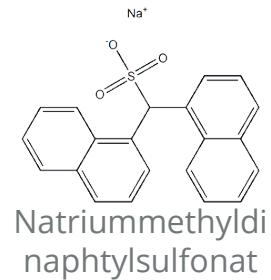
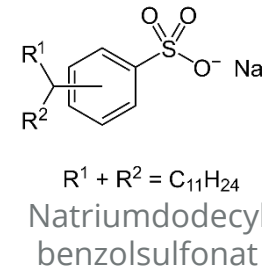
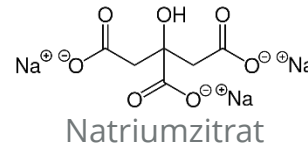
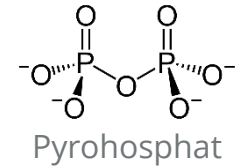
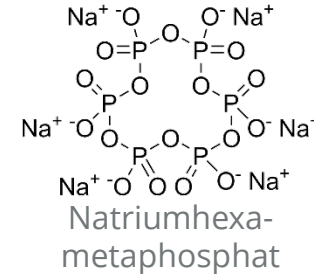
Verarmung
(*depletion*)



hohe Konzentration
nicht adsorbierender
Moleküle

Dispergierhilfsmittel

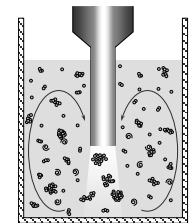
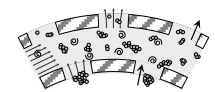
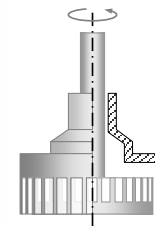
- Peptisatoren
 - Ionen kleiner oder mittlerer Molmasse
 - anorganisch: Diphosphate, Polyphosphate
 - organisch: Zitate, Tartrate, Sulfonate
- Polyelektrolyte
 - Polymere mit permanenten oder pH-abhängiger Ionisation
 - *anionisch*: Polyacrylsäure, Pektine, Huminsäuren
 - *kationisch*: Polyethylenimin, Polyvinylpyridin
- nichtionische Polymere
 - Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon
 - Proteine



Dispergiertechniken zur Probenpräparation

Nassdispergierung

- Rütteltische, Rotationsschüttler etc.
 - verteilende Wirkung
 - kein desagglomerierender Effekt
- Rührer (Kopfrührer, Magnetrührer):
 - desagglomerierender Effekt bleibt schwache bis moderate
 - Wirkung i.d.R. via Turbulenz
- Rotor-Stator-Systeme (Zahnkranzdispergierer)
 - Auftrennung von μm -Agglomeraten
 - gerätespezifische Wirkung, abh. von Dissipationsrate und Energiedichte
- Ultraschalldispergierer
 - Zerteilung bis in den Submikrometerbereich
 - entscheidend ist Energiedichte



Geräte zum Ultraschalldispergieren (USD)

indirektes USD



US-Wannen

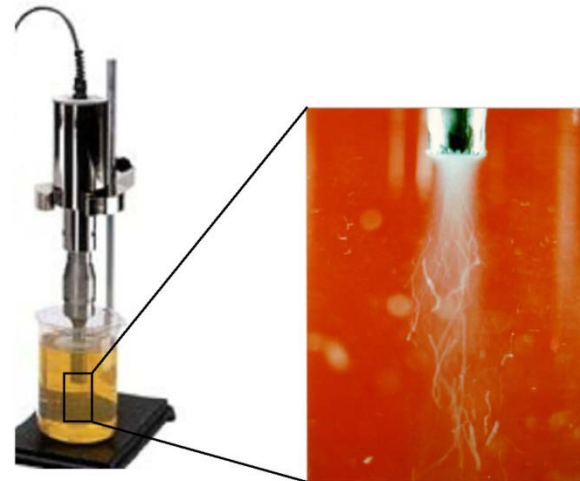


vial-tweeters®



*cup-horn
sonicators*

direktes USD

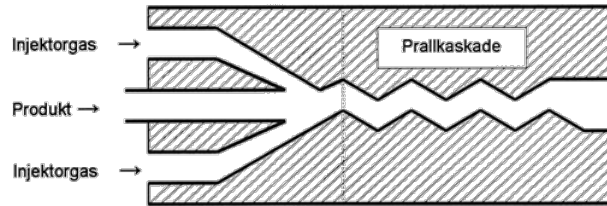


Sonotroden,
Ultraschallrüssel

Dispergiertechniken zur Probenpräparation

Trockendispergierung

Vibrations-
sieb

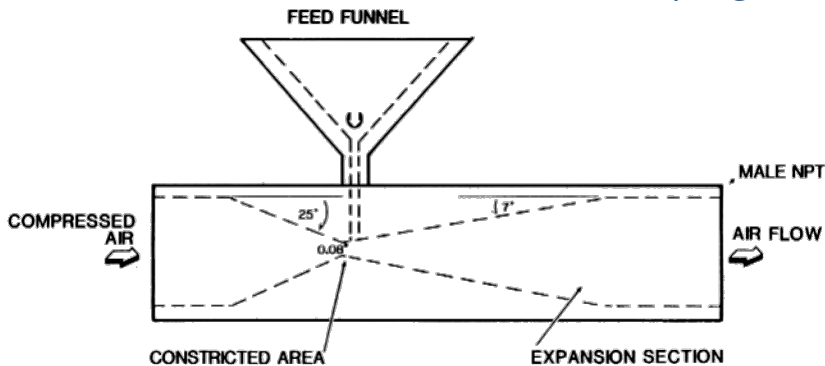


Prallkaskade (Strömungs-
und Pralldispersierung)

Vibrations-
rinne

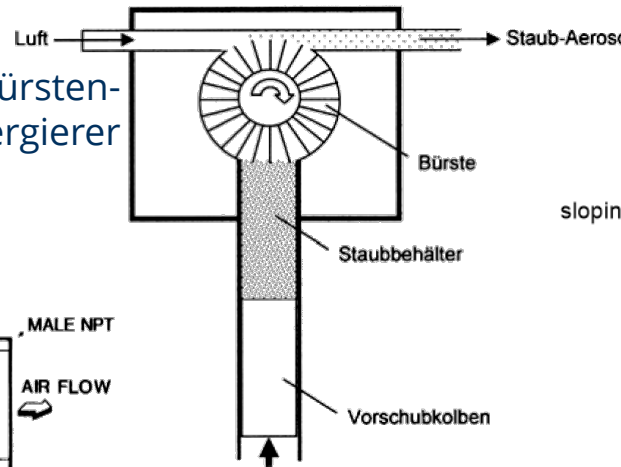


Fallschacht mit Einbauten



Strahldispersierung in Venturi-Düse

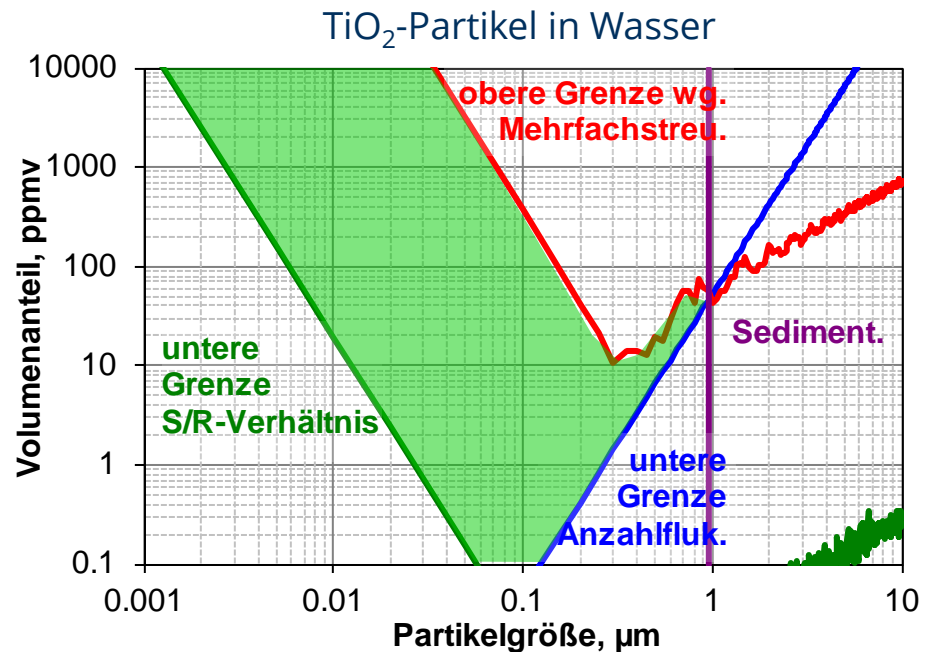
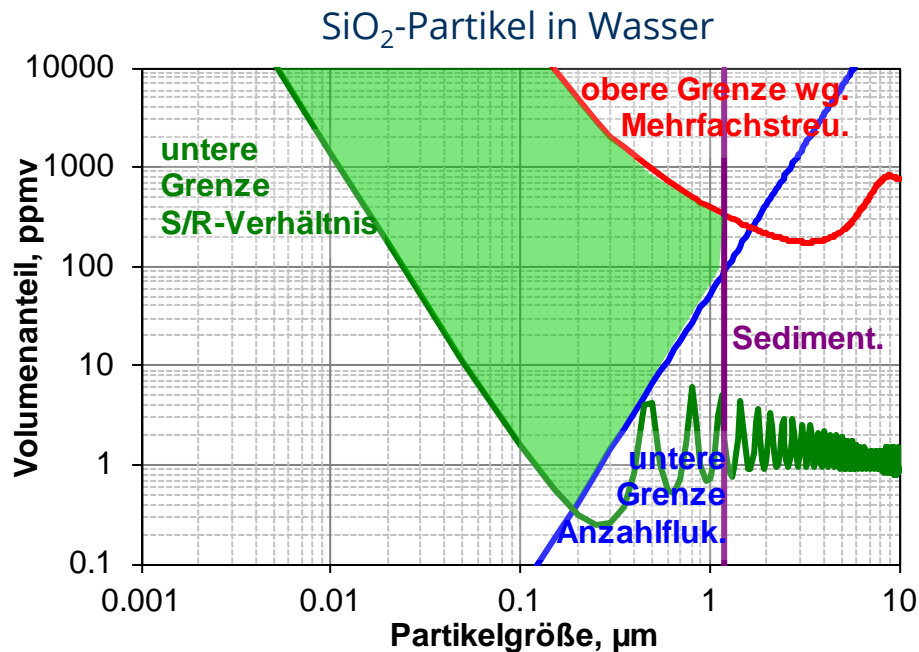
Bürsten-
dispersierer



slopin

Arbeitsbereich bezüglich Partikelgröße +konzentration

Beispiel: Dynamische Lichtstreuung



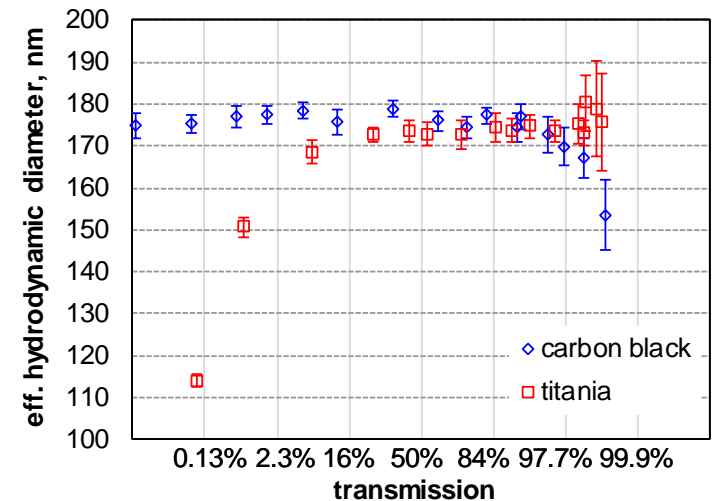
- Arbeitsbereich definiert durch Größen-Konzentrations-Korrelationen für
 - beginnende Mehrfachstreuung, akzeptables S/N-Verhältnis, signifikante Anzahlfluktuation, Sedimentation und Behinderung der Brownschen Bewegung
- Arbeitsbereiche sind i.d.R. materialabhängig

Bedarf zur Einstellung der Partikelkonzentration

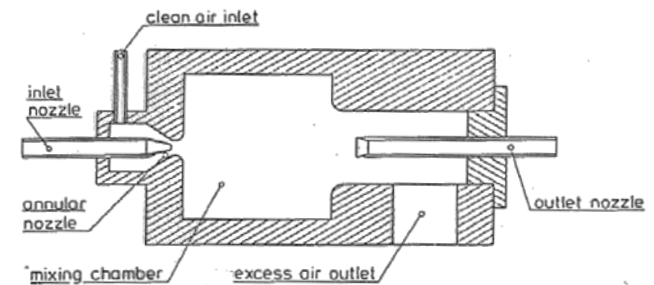
- alle Messgeräte besitzen einen größenabh. Arbeitsbereich für die Partikelkonzentration
- *Regelfall*: niedrige Konzentration (< 1 Vol.-%)
 - sonst hydrodyn. Wechselwirkungen
 - sonst optischen Wechselwirkungen oder Signalverlust
 - sonst Agglomeration von Aerosolpartikeln
 - Gewährleistung vereinzelter Partikel auf Mikroskopiepräparaten

➔ Verdünnen der Analysenprobe
- *zum Teil*: hohe Konzentration oder Pulver
 - weil das Dispersionsmedium zum Messsignal beiträgt
 - weil die Messung am trocknen Pulver

➔ konzentrierte Analysenprobe



Einfluss der Probenkonzentration auf die mittlere Partikelgröße bei DLS



Verdünnungseinheit für Aerosole

5.5 Etappen einer Analyse

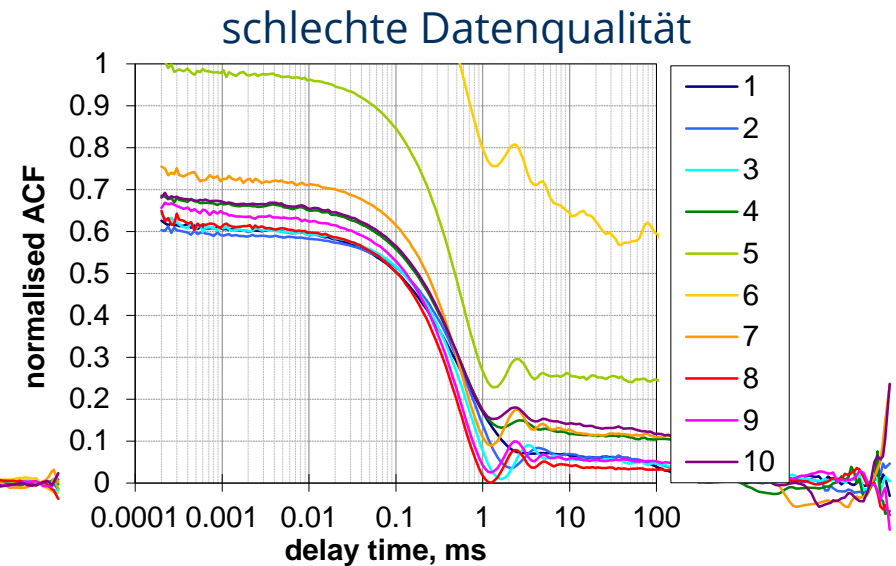
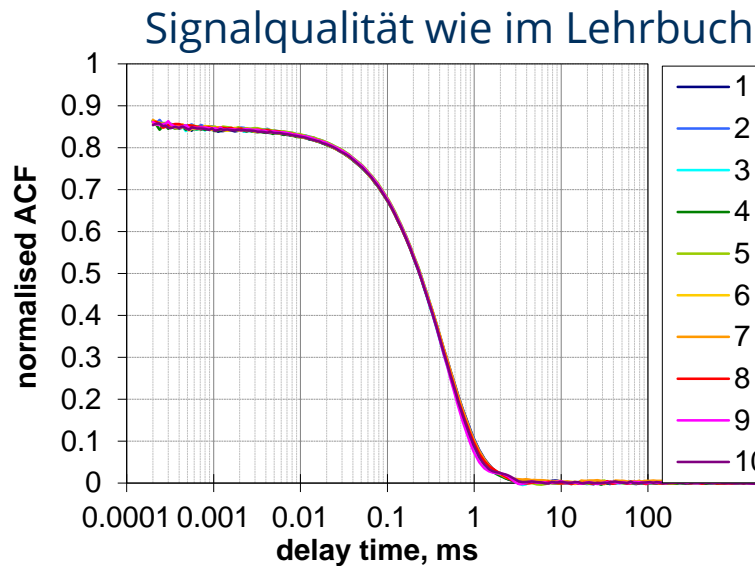
– Messung, Auswertung, Dokumentation –

Messung und Auswertung

- Vorbereitung des Messgerätes
 - regelmäßige Wartung und regelmäßige Qualifizierungsmessung
 - Sauberkeit der Messzelle prüfen
 - Dispergiersystem anbauen
 - Messbedingungen spezifizieren (Temperatur, Messbereich, Messdauer etc.)
 - Stoffsystem spezifizieren
 - ggf. Messzelle temperieren und sauberes Dispersionsmedium vorlegen
- Messung und Nachbereitung
 - Ungewöhnliches notieren
 - Signalhöhe- und qualität prüfen
 - stets mit Wiederholungsmessungen arbeiten
- Analyse der Messdaten
 - Stoffdaten prüfen
 - offensichtliche Fehlmessungen (s. Signalqualität) eliminieren
 - ggf. passendes Auswertemodell wählen, z. B. zur Partikelform oder zu den optischen Verhältnissen

Qualität der Messsignale

Beispiel: Dynamische Lichtstreuung



- Prüfen Sie stets die Signalqualität und Beobachten Sie ihre Messprobe!
- *schlechte Signalqualität* z.B. infolge von Fremdpartikel, Fensterverschmutzung, Messbereichsüberschreitung, Agglomerationsprozesse
- *sichtbare Probleme der Messprobe*: z.B. ungewollte Entmischung, Flockung, Auflösen, Luftbläschen in flüssigen Proben, Ablagerung an Zellwänden

Dokumentation der Analyse

- Ziele:
 - Nachstellen der Analyse zu einem späteren Zeitpunkt durch andere Personen, ggf. an anderen Messgeräten und in anderen Laboren
 - Identifizierung von signifikanten Unterschieden der Messergebnisse (z.B. infolge von anderer Probenpräparation oder anderen Messbedingungen)
 - Erfüllung von Dokumentationspflichten
- Inhalte:
 - Ablauf (Details der Präparation, Messung, Analyse)
 - Ergebnisse (Mittelwerte und Messunsicherheiten)
- Form:
 - Messberichte (Messprotokolle)
 - Laborbuch (händisch, digital)

5.6 Etappen einer Analyse – *Literaturverweise* –

Literatur zum Weiterlesen

Etappen der Partikelgrößenanalyse

Bücher und Buchkapitel:

- H.G. Merkus, *Particle Size Measurements. Fundamentals, Practice, Quality*; ch. 4 & 5, pp. 73-136; Springer, Dordrecht, **2009**; [doi:10.1007/978-1-4020-9016-5](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9016-5)
- M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*; Kap.5.9, S. 219-245; Springer, **2009**; [doi:10.1007/978/3-540-32552-9](https://doi.org/10.1007/978/3-540-32552-9)

Normen und Artikel:

- *ISO 14488:2007*, Particulate materials — Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties.
- *ISO 14887:2000*, Sample preparation — Dispersing procedures for powders in liquids.
- *ISO/TS 22107:2021*: Dispersibility of solid particles into a liquid.
- C. Bernhardt, Herstellung von Suspensionen für die Sedimentationsanalyse, *TIZ international*, 112(9):600-626, **1988**.