

# Messprinzipien und Messtechniken zur Charakterisierung von sehr feinen Partikeln

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 12. Mai 2023

# EU-Projekt NanoDefine

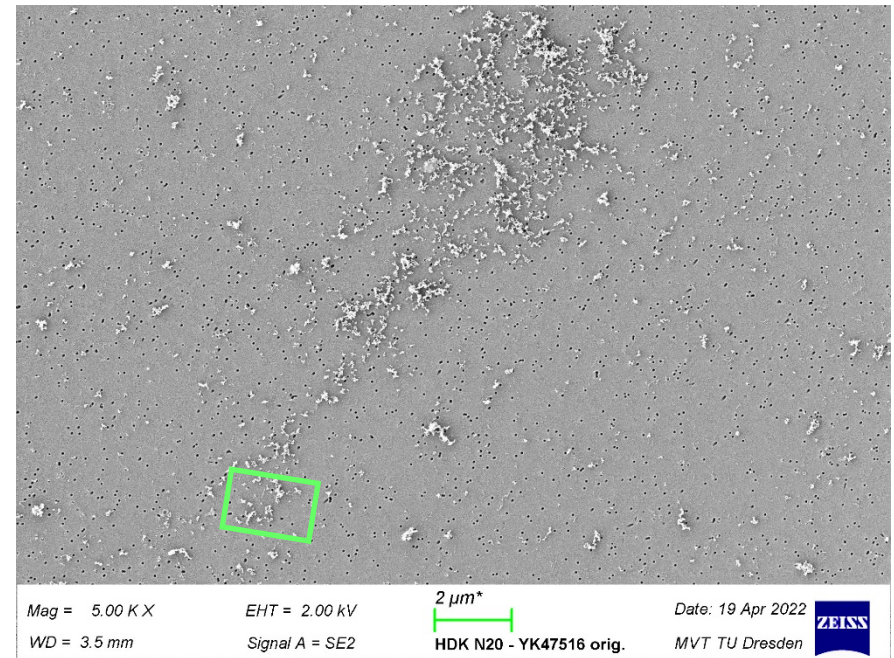
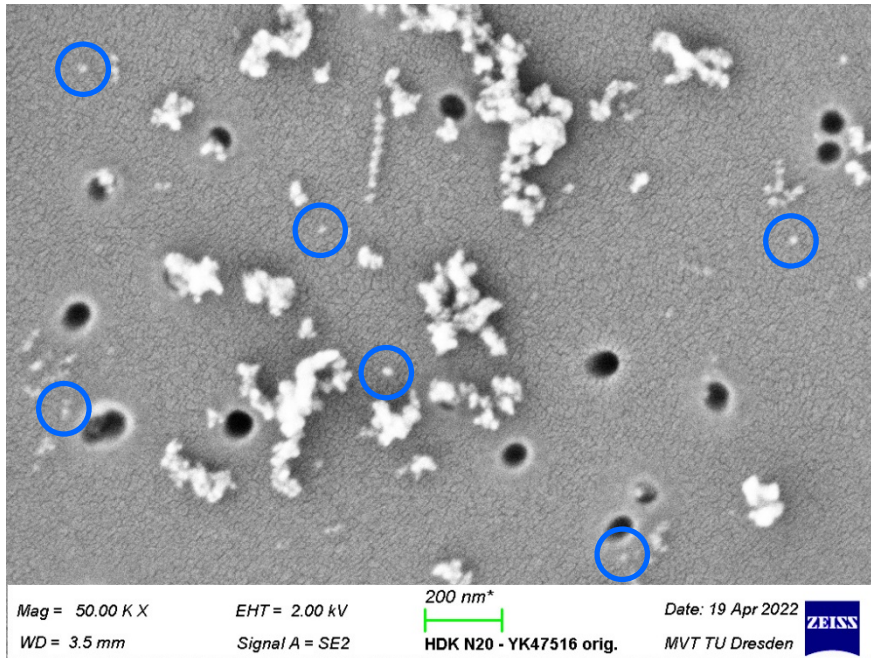


- Titel

*“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](http://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

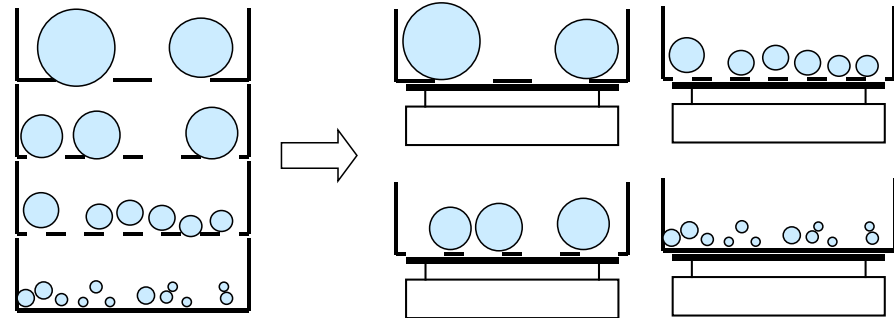
# 1. Was soll gemessen werden?

# Interessierende Partikelmerkmale

- Größe
- Form
- Struktur
- Zetapotenzial
- Wechselwirkung zu Oberflächen und anderen Partikeln

## 2. Bekannte/Konventionelle Messmethoden

# Siebanalyse



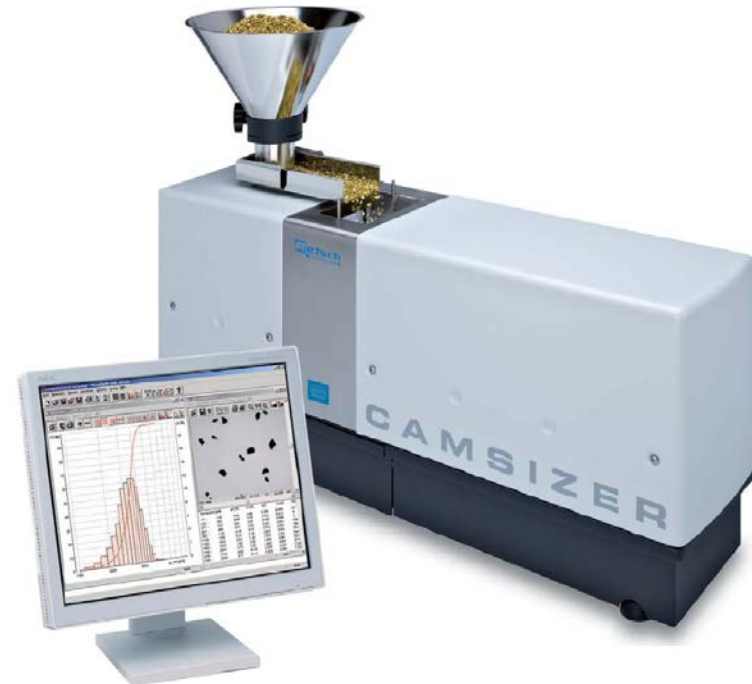
# Optische Mikroskopie

klassische Lichtmikroskope



statische Bildanalyse

Kamerasysteme



dynamische Bildanalyse

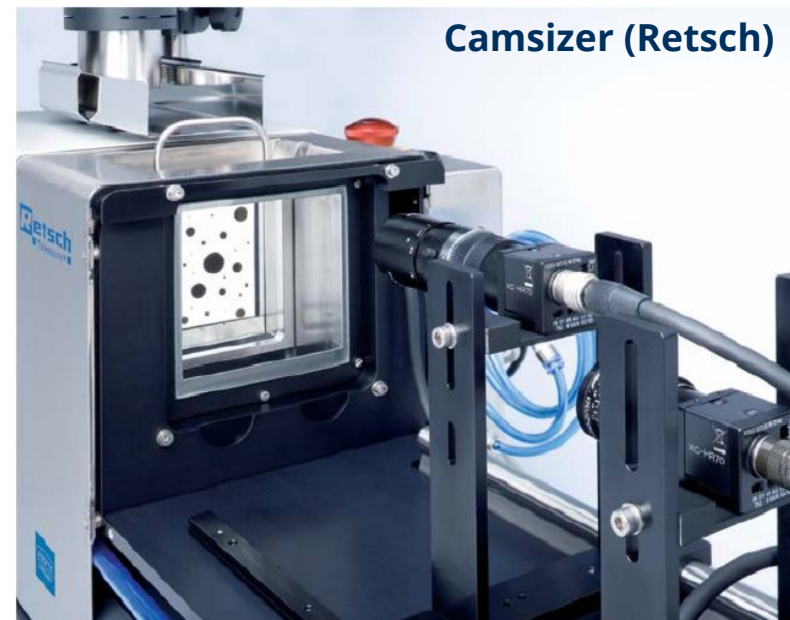
# Optische Mikroskopie

klassische Lichtmikroskope



statische Bildanalyse

Kamerasysteme

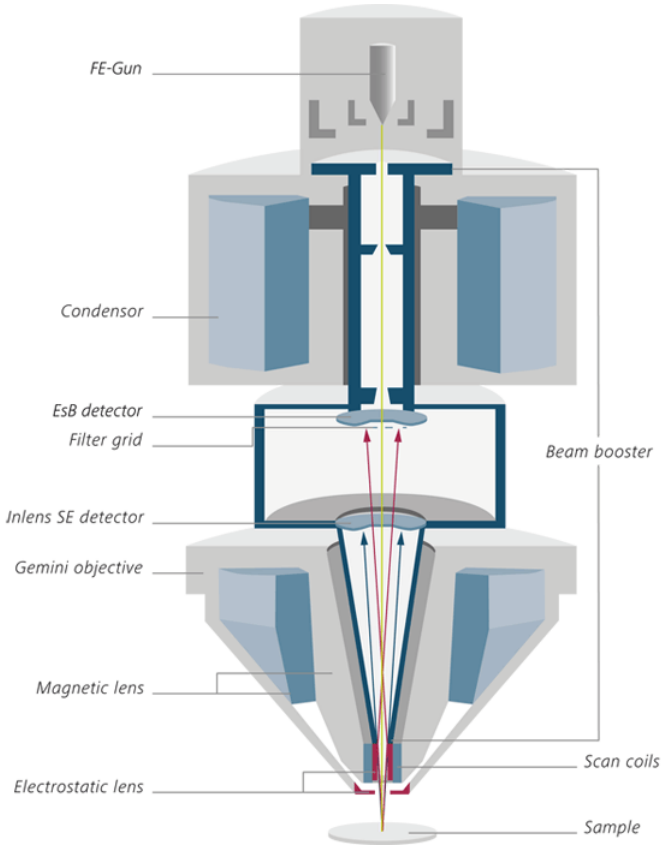


dynamische Bildanalyse

# Elektronenmikroskopie



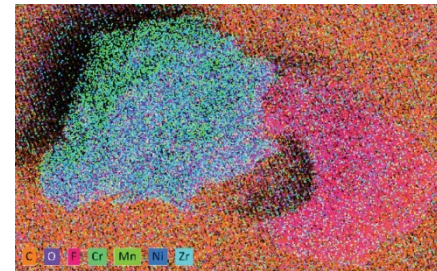
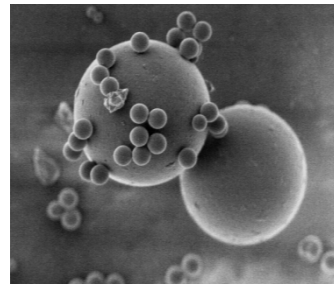
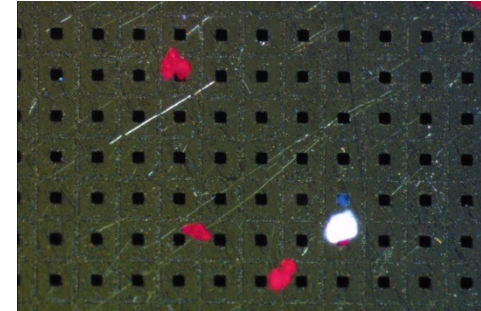
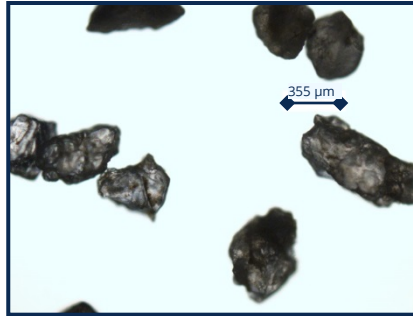
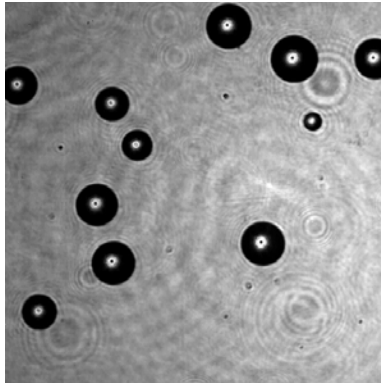
ZEISS Gemini SEM 300



schematischer Aufbau eines SEM  
[www.zeiss.demikroskopieprodukterasterelektronenmikroskopegeminiSEM.html](http://www.zeiss.demikroskopieprodukterasterelektronenmikroskopegeminiSEM.html)

# Bildanalyse

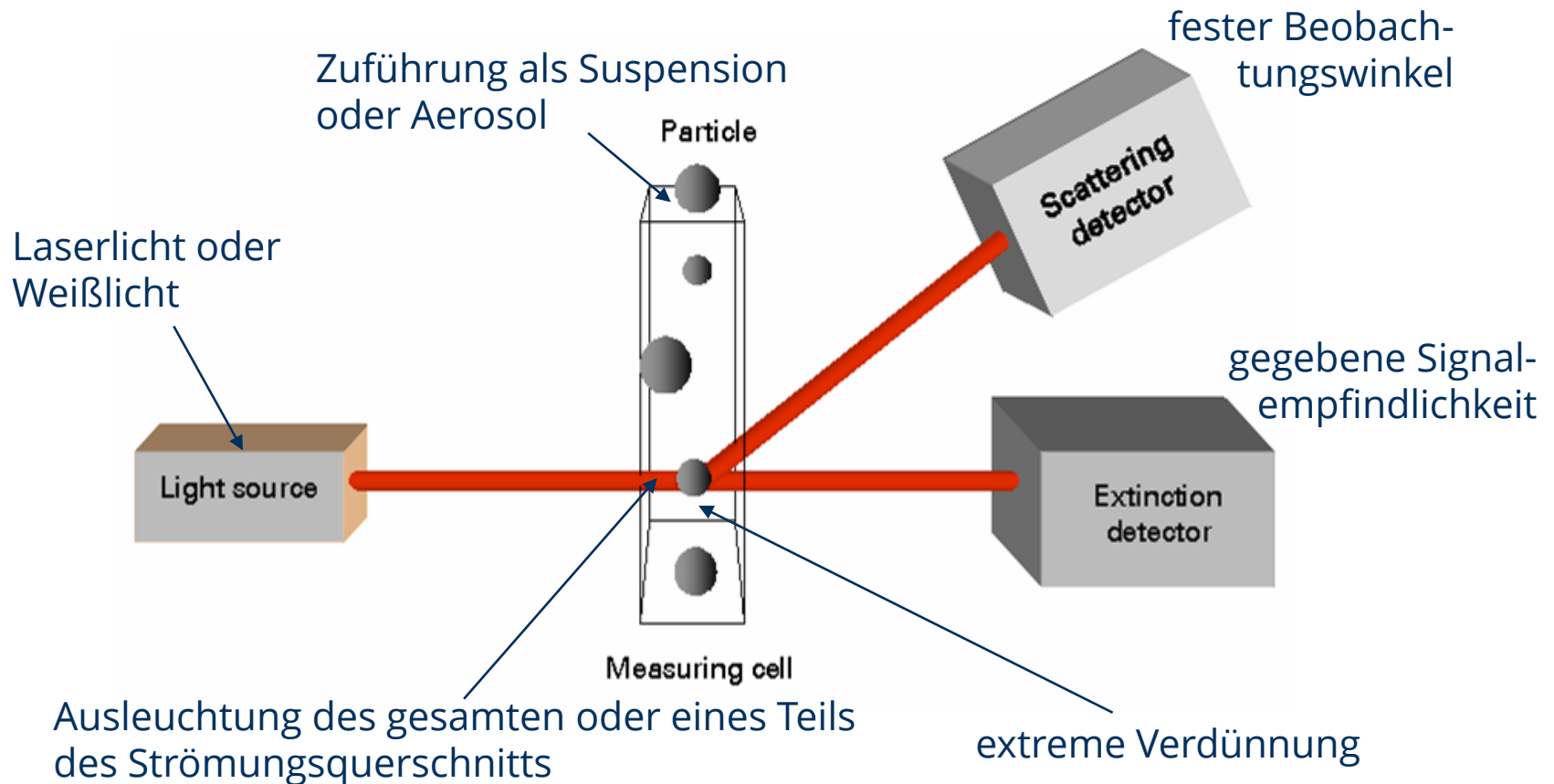
mit Licht- und Elektronenmikroskopie (LM & EM)



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

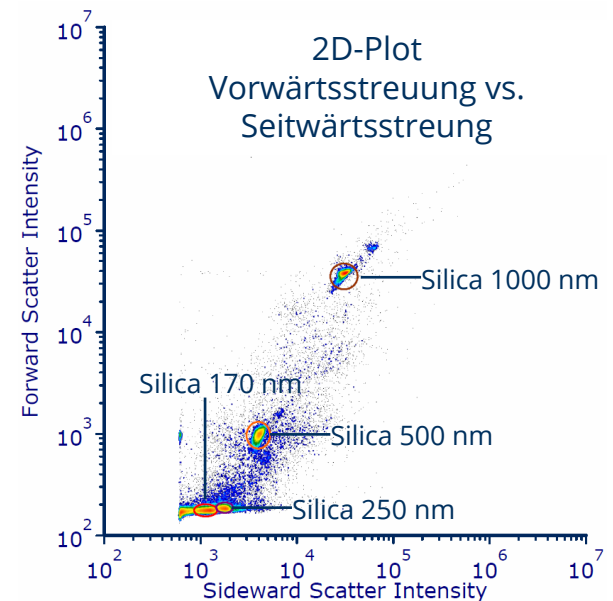
# Optische (Einzel-)Partikelzählung

(*optical particle counting – OPC*)

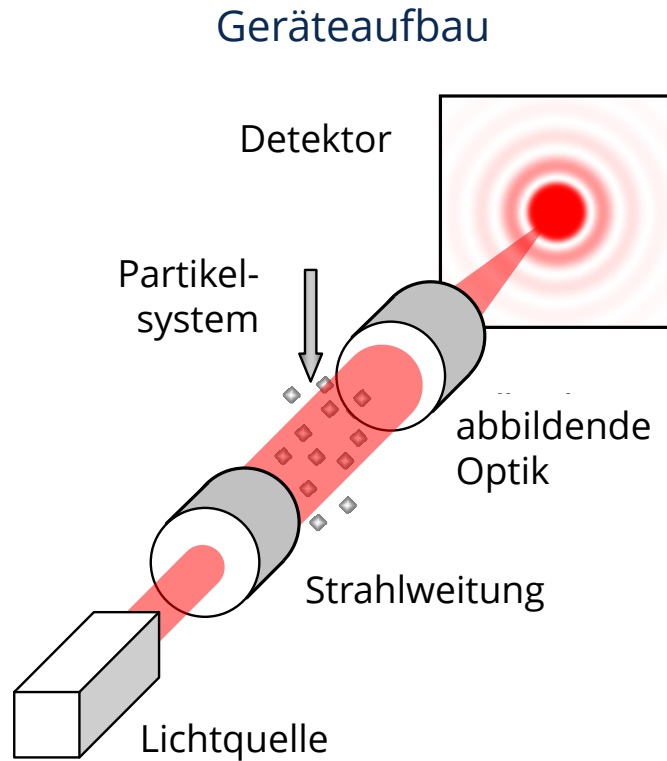


# OPC – Messergebnis

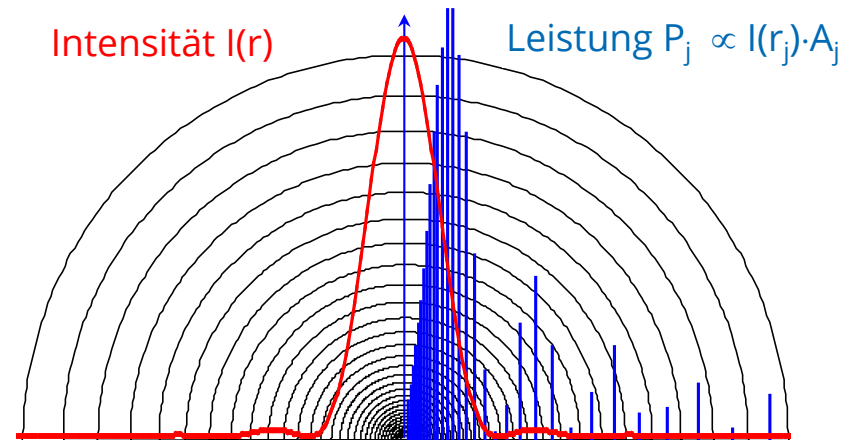
- Ergebnis
  - anzahlgewichtete Verteilung  $Q_0$
  - Projektionsfläche, Extinktions- oder partieller Streuquerschnitt
  - Partikelkonzentration
- Auflösung
  - $x_{n+1}/x_n \approx 1.05 \dots 1.10$
  - $x_{\min} \approx 2 \text{ m}$  (Extinktion) oder  $x_{\min} \approx 0.05 \text{ m}$  (Streuung)
-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



# Laserbeugungsspektroskopie (LB)



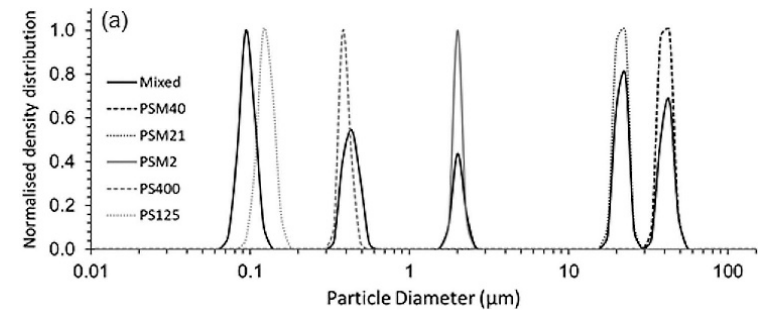
## gemessenes Spektrum



- 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

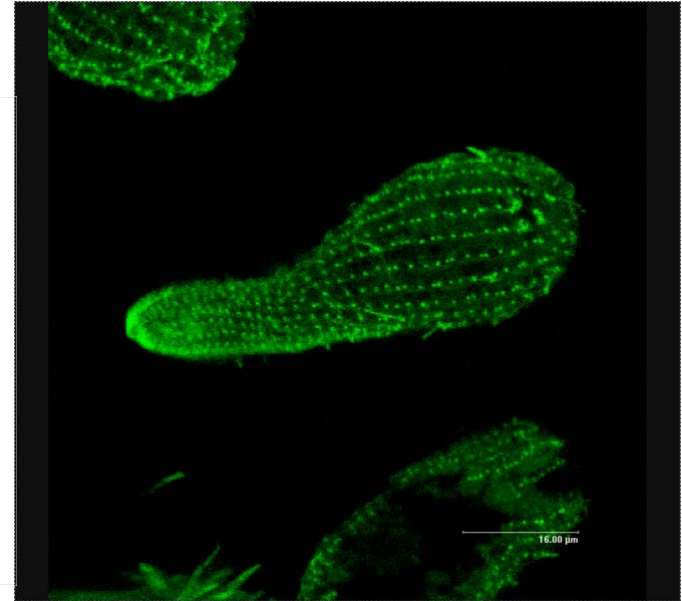
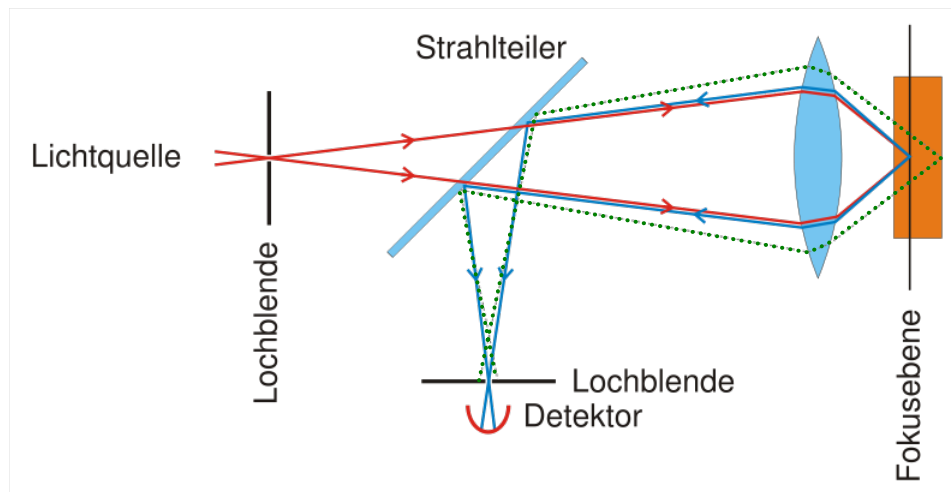
z.B. Abbesche Auflösung für gelbes Licht (589 nm – Na-Linie) in Wasser: 220 nm

# 3. Abbildende Messmethoden

# 3. Abbildende Messmethoden

## - *Moderne Lichtmikroskopie* -

# Konfokale Mikroskopie

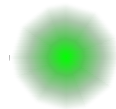


- Auflösung: 200 nm lateral, 500 nm axial  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Tetrachimena\\_Beta\\_Tubulin.png](http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Tetrachimena_Beta_Tubulin.png)

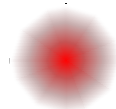
# STED-Mikroskopie

## Stimulierte Fluoreszenz

$t_1 = 0$   
(Anregung  
mit  $\lambda_S$ )



$t_2 > t_1$   
(Abregung  
mit  $\lambda_F$ )



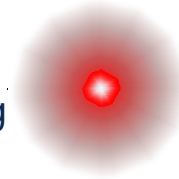
$t > t_2$   
(keine Fluoreszenz)

## STED – Signal

$t_1 = 0$   
(Anregung  
mit  $\lambda_S$ )



$t_2 > t_1$   
(Abregung  
mit  $\lambda_F$ )

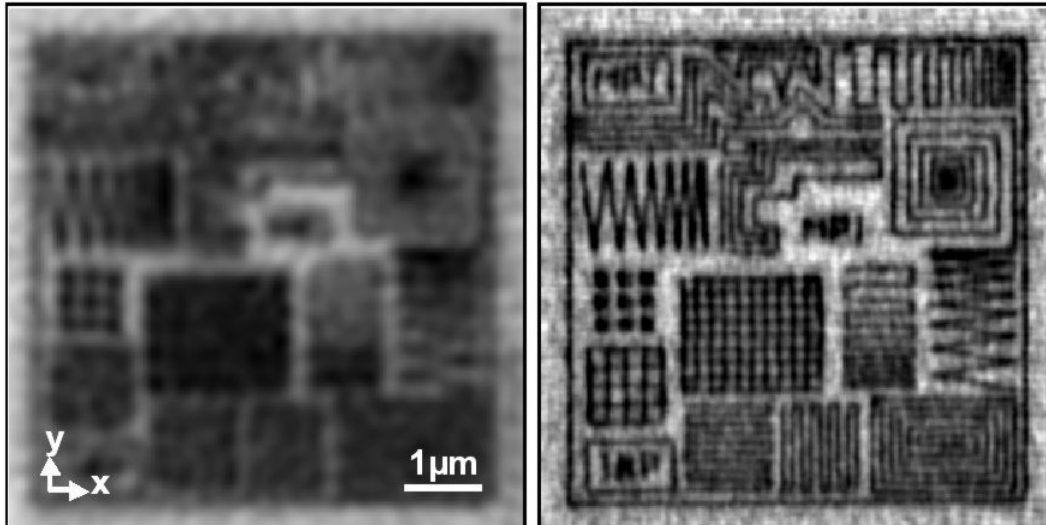


$t > t_2$   
(fokussierte  
Fluoreszenz)



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

# STED-Mikroskopie

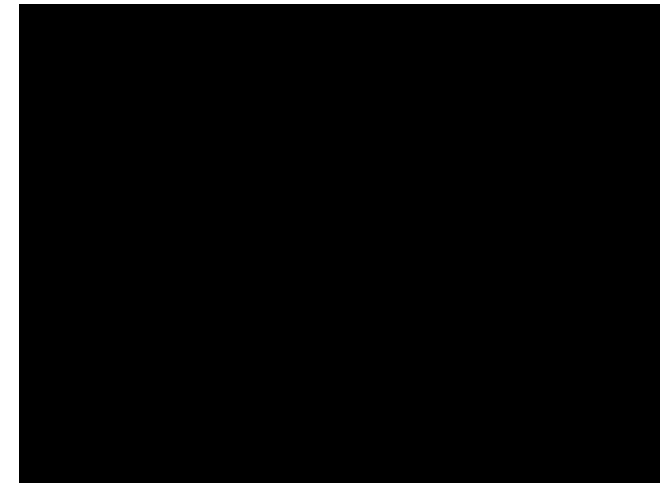


Konfokale Mikroskopie

STED-Mikroskopie

Lithographische Struktur

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



200nm Kugeln

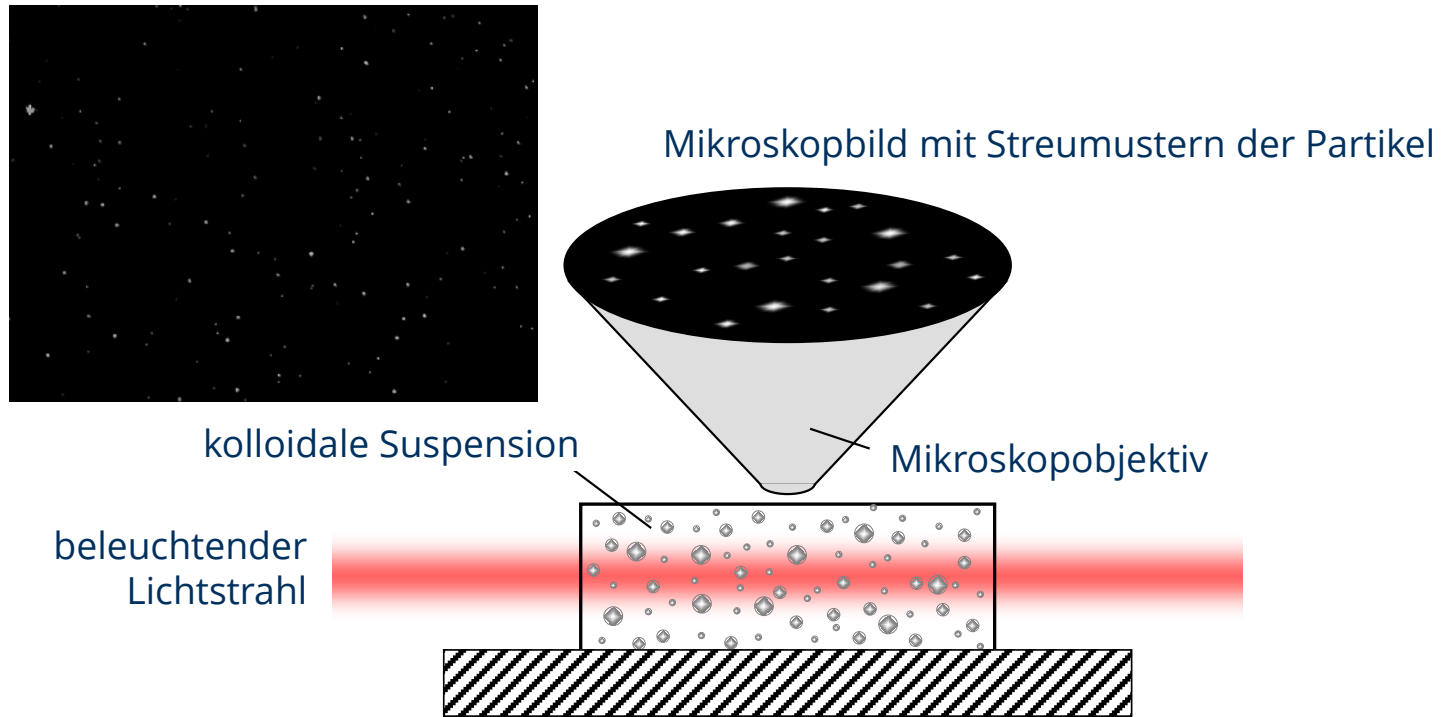
Harke, *Opt. Express*, 16(6):1454-1462, 2008

# 3. Abbildende Messmethoden

## *- Partikeltracking mit Ultramikroskopie -*

# Trajektorienanalyse am Ultramikroskop

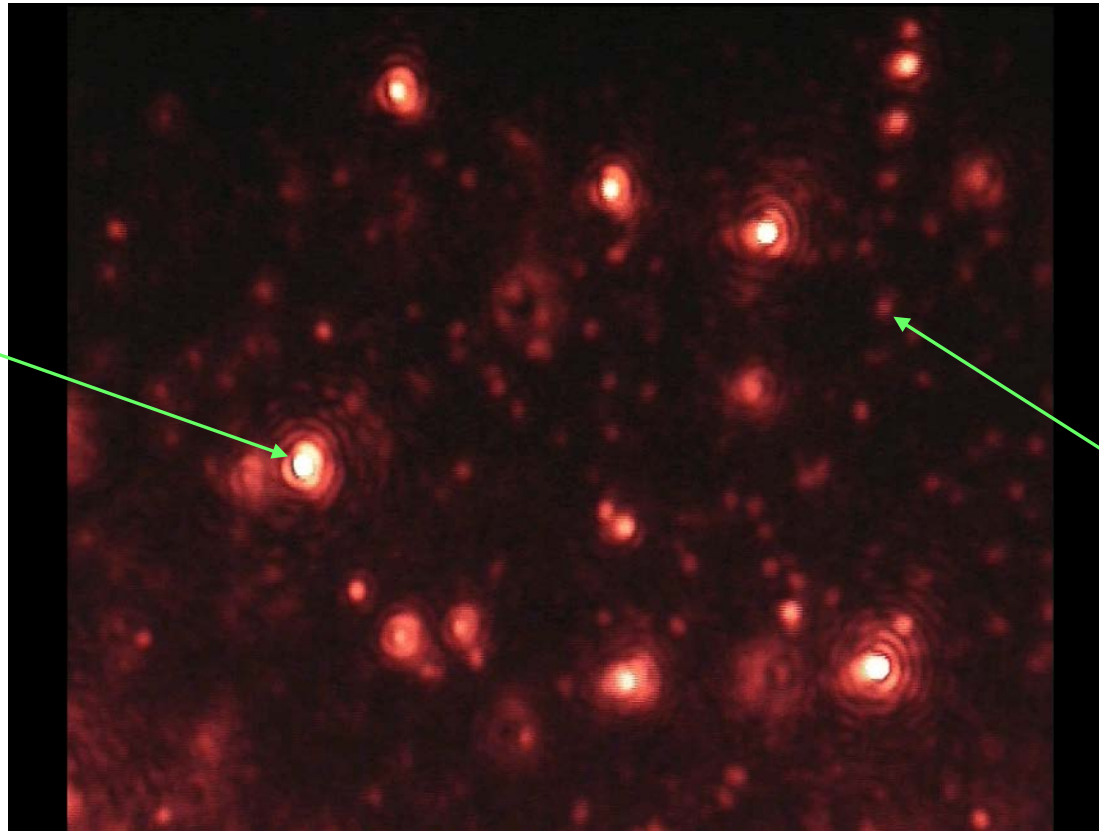
(particle tracking analysis – PTA)



- 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

# PTA – Messergebnis

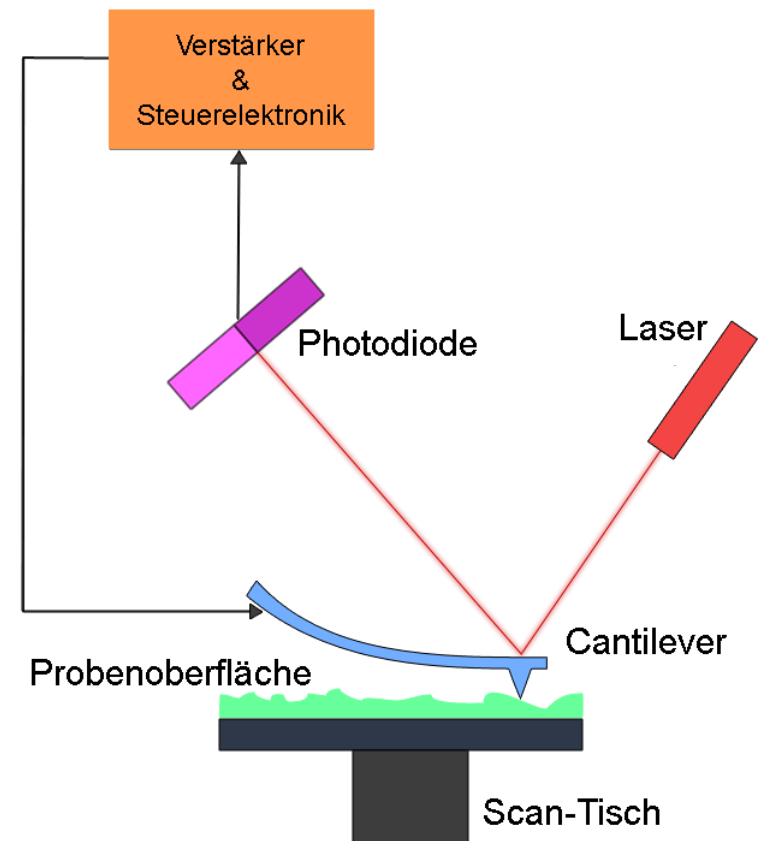
- Ergebnis
  - anzahlgewichtete Verteilung  $Q_0$
  - Diffusionskoeffizient bzw. hydrodynamischer Durchmesser
  - Abschätzung der Partikelanzahlkonzentration
- Auflösung und Grenzen
  - hohe Auflösung
  - Sensitivität abh. von Größe und Material
  - $x_{\min}$  stark materialabh., z.B. 20nm für Metalle,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

# 3. Abbildende Messmethoden

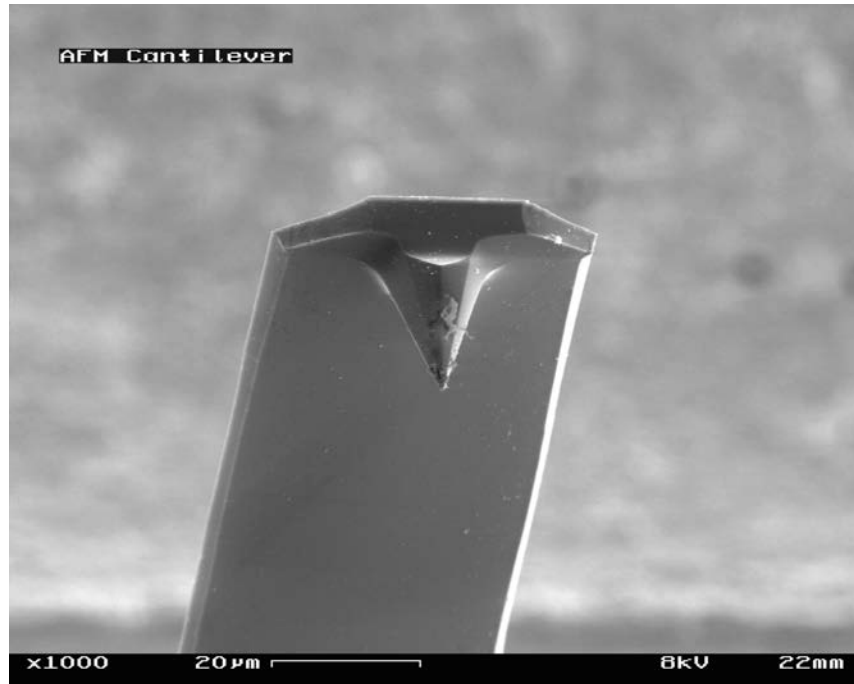
## - *Atomkraftmikroskopie* -

# Atomkraftmikroskopie

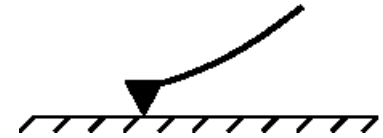
- Funktionsprinzip:
  - Abrastern der Probenoberfläche mit einer feinen Sonde
  - Kraft zwischen Oberfläche und Sonde ist abh. von Abstand und chem. Natur
- Messgrößen:
  - Struktur von Oberflächen
  - Größe adsorbierter Partikel
  - Wechselwirkungen zwischen Partikeln bzw. Partikeln und Oberflächen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



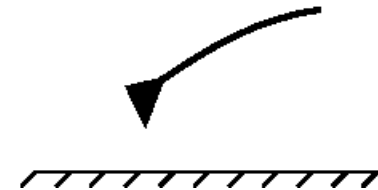
# AFM - Cantilever



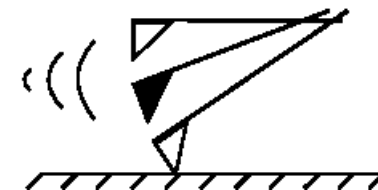
Kontaktmodus:



Nicht-Kontakt-Modus:

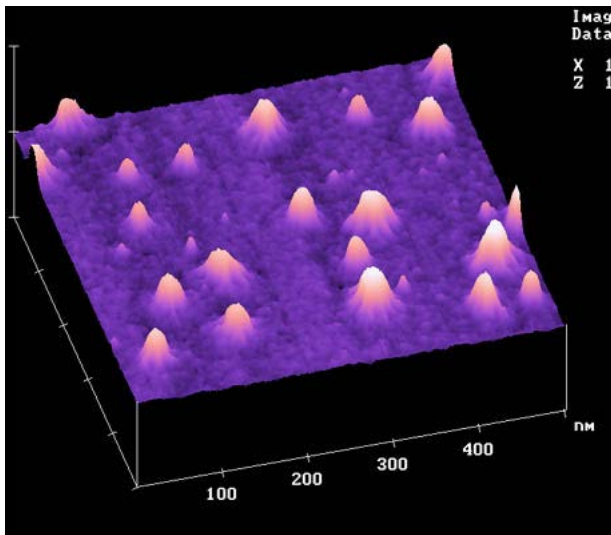


intermittierend:

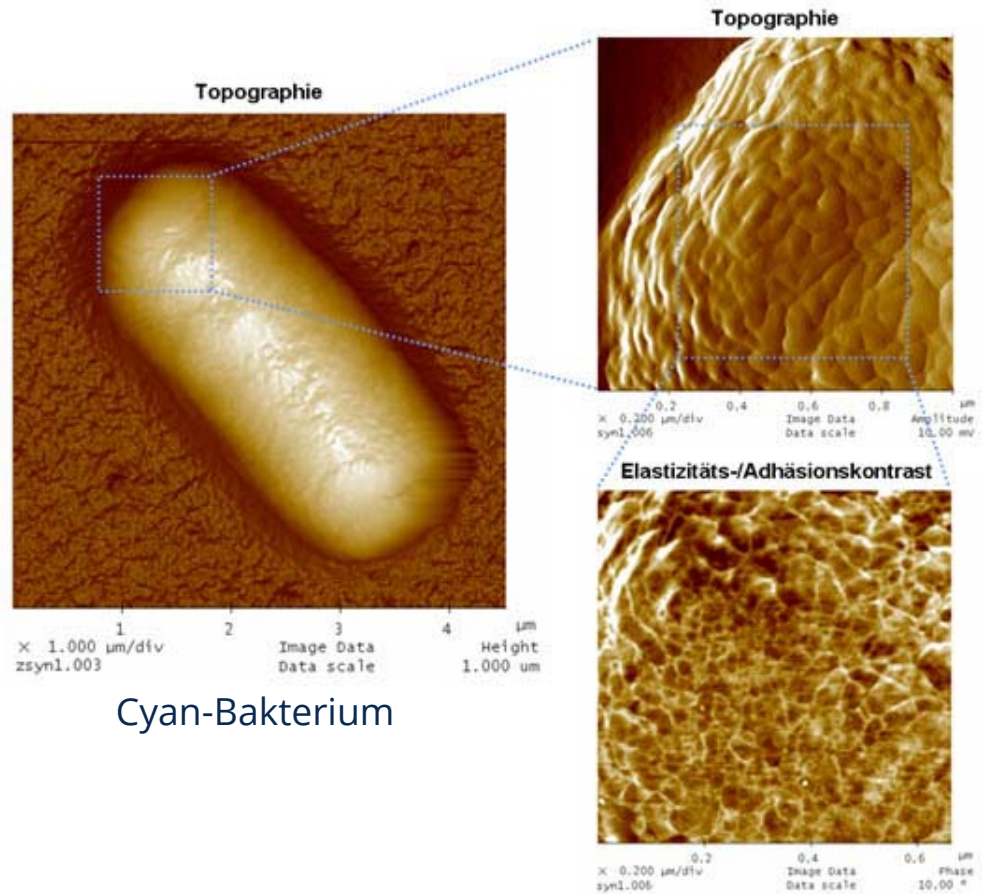


[http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:AFM\\_\(used\)\\_cantilever\\_in\\_Scanning\\_Electron\\_Microscope,\\_magnification\\_1000x.GIF](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:AFM_(used)_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope,_magnification_1000x.GIF)

# Atomkraftmikroskopie



Mizellen auf einer PEI-Oberfläche



Cyan-Bakterium

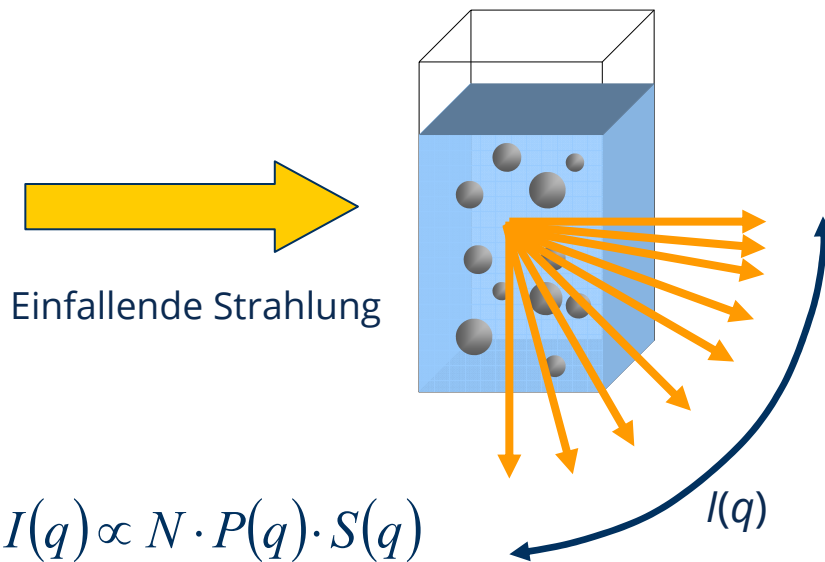
<http://www.nanocraft.de/kompetenz/cfm/animationcfm/animationcfm.html>

## 4. (Licht-)streuungsmethoden

# 4. (Licht-)streuungsmethoden

## - *Statische Lichtstreuung* -

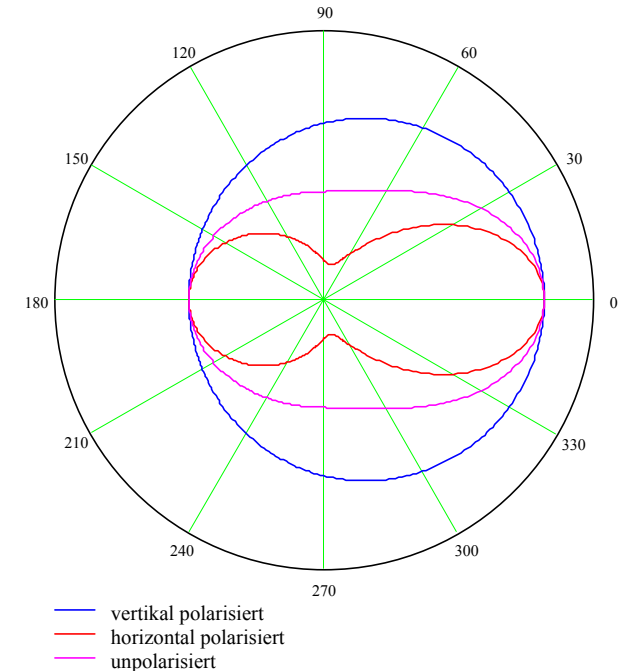
# Statische Lichtstreuung



$$I(q) \propto N \cdot P(q) \cdot S(q)$$

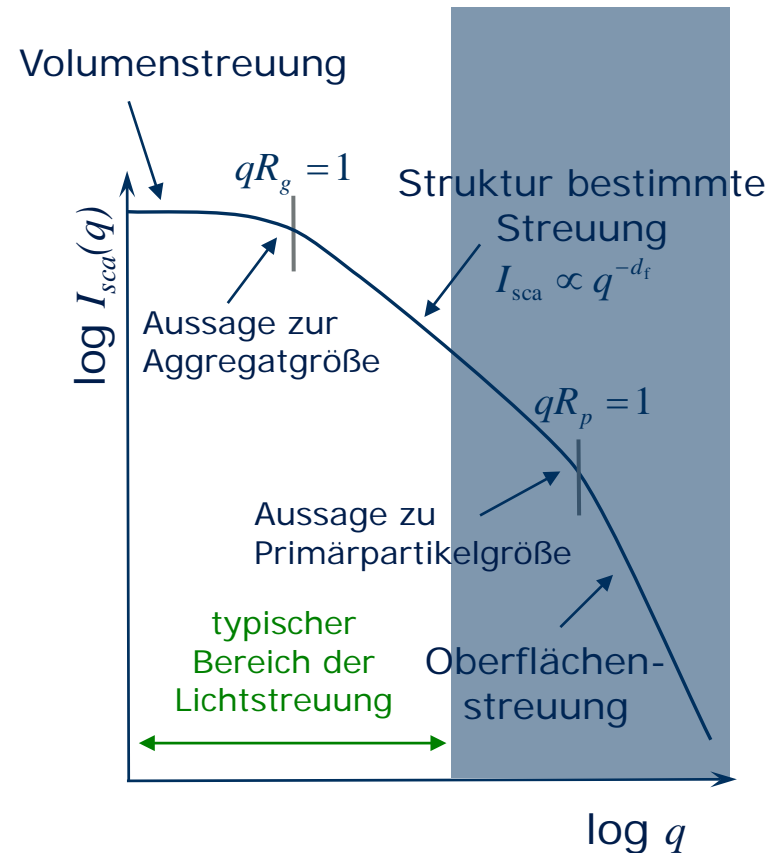
- Verteilung der Intensität ermöglicht Aussagen zu
  - Größe der Partikel
  - Form der Partikel

kolloidales Ag, 200 nm



# Beispiel: Charakterisierung von Aggregaten

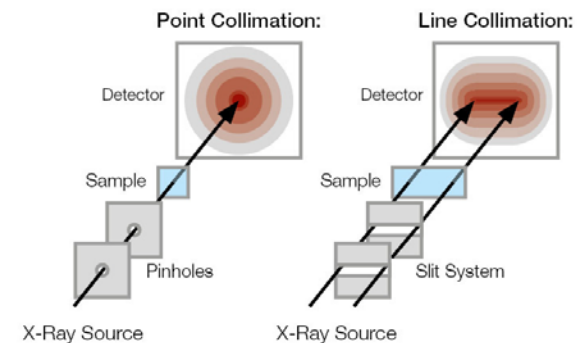
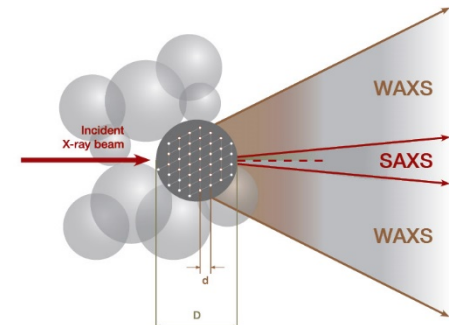
- Aggregatparameter:
  - Gyrationradius
  - Primärteilchengröße
  - fraktale Dimension der Masse
  - fraktale Dimension der Oberfläche
  - ...
- weitere Streumethoden:
- Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)
- Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS)



# 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  $\lambda$ , 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



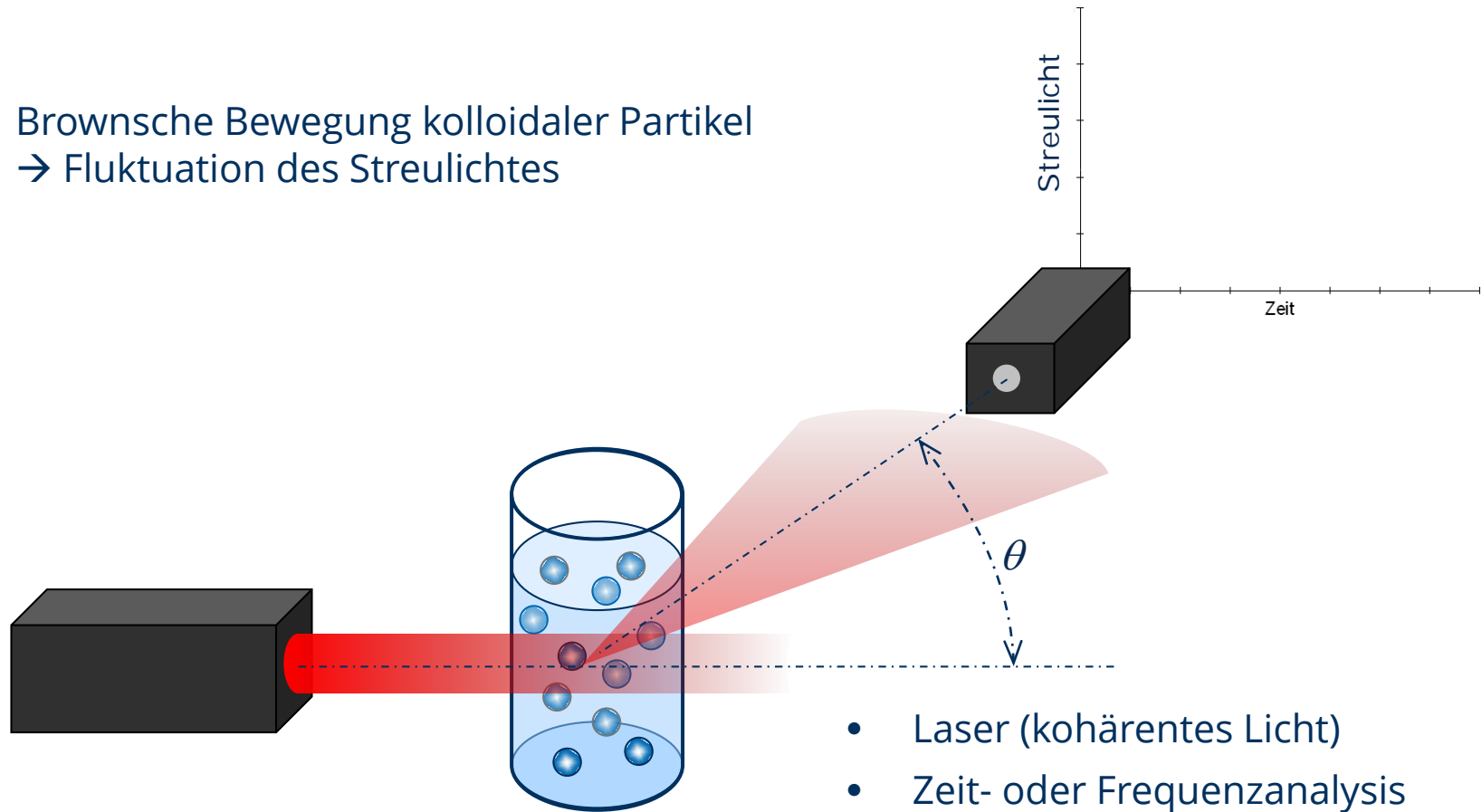
<https://wiki.anton-paar.com/de-de/saxs-nanostruktur-analyse/>

# 4. (Licht-)streuungsmethoden

## - *Dynamische Lichtstreuung* -

# Dynamische Lichtstreuung

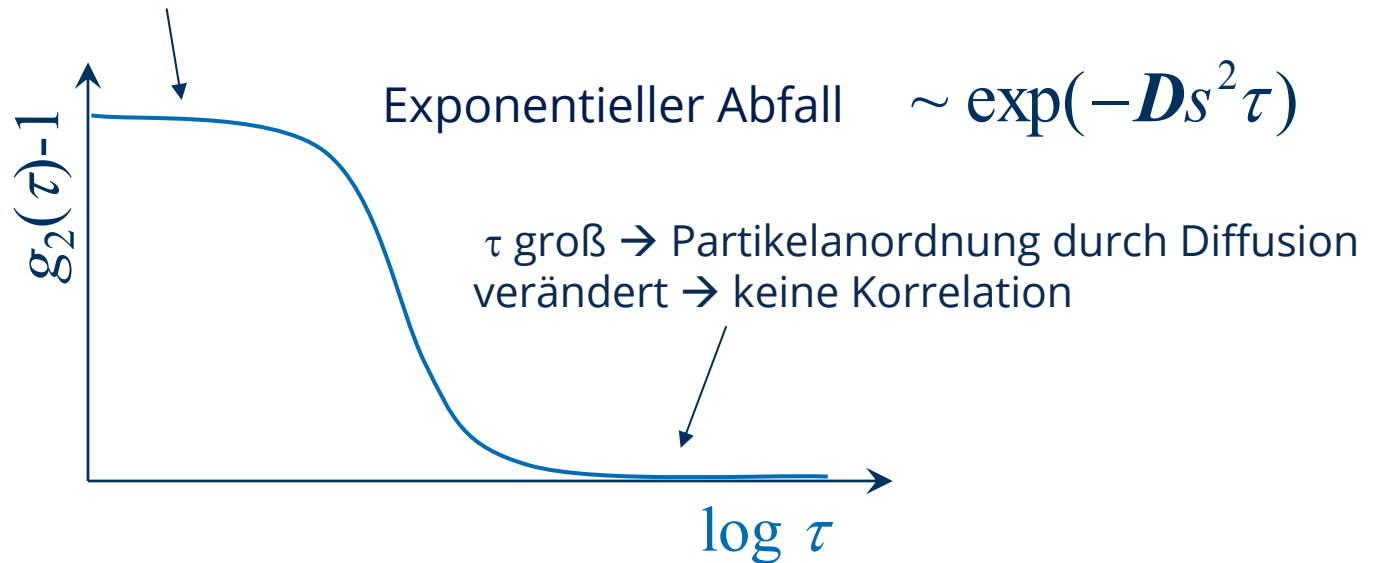
- Brownsche Bewegung kolloidaler Partikel  
→ Fluktuation des Streulichtes



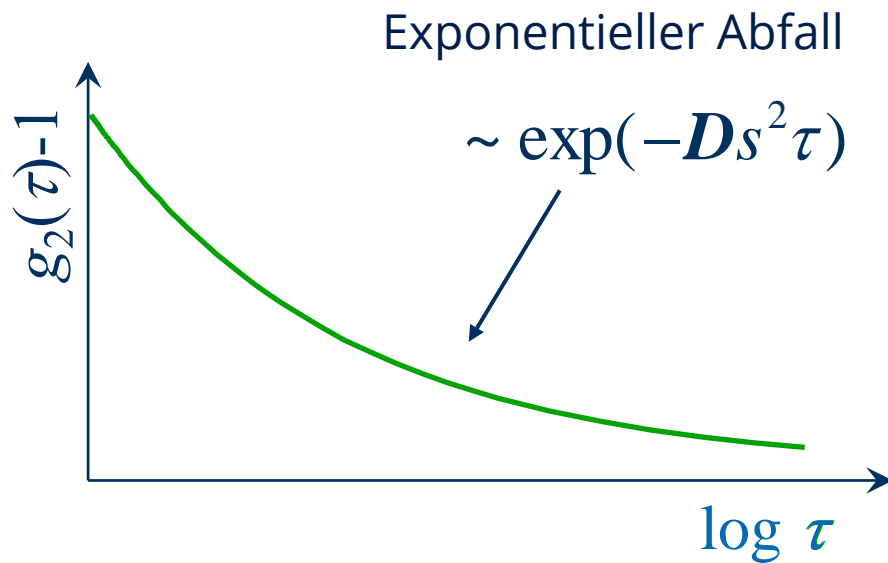
- Laser (kohärentes Licht)
- Zeit- oder Frequenzanalyse
- Größenbereich: 1 nm .. 3  $\mu$ m
- Partikelkonzentrat<sup>n</sup> < 0,1 Vol.%

# Auswertung der Autokorrelation

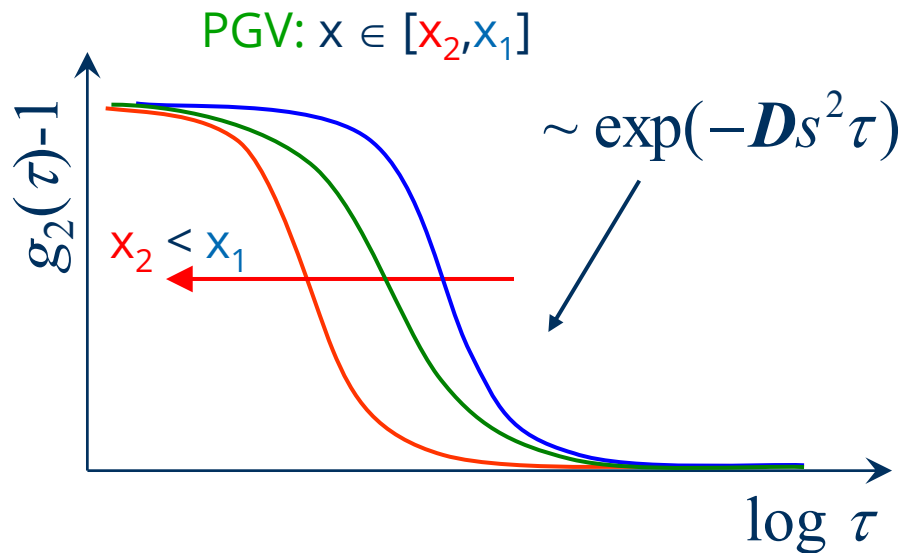
$\tau$  klein  $\rightarrow$  Partikelanordnung im Messraum  
nahezu unverändert  $\rightarrow$  hohe Korrelation



# Auswertung der Autokorrelation



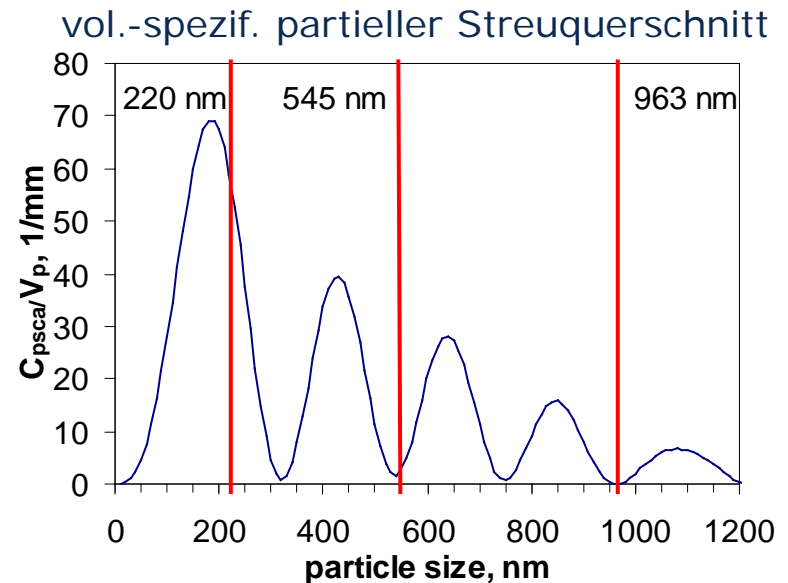
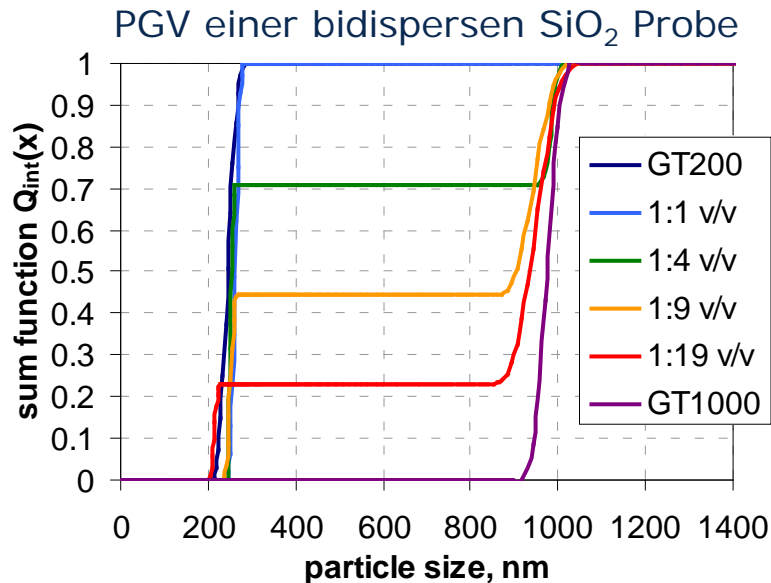
# Zusammenhang mit der Partikelgröße



Stokes-Einstein-Beziehung für Kugeln:

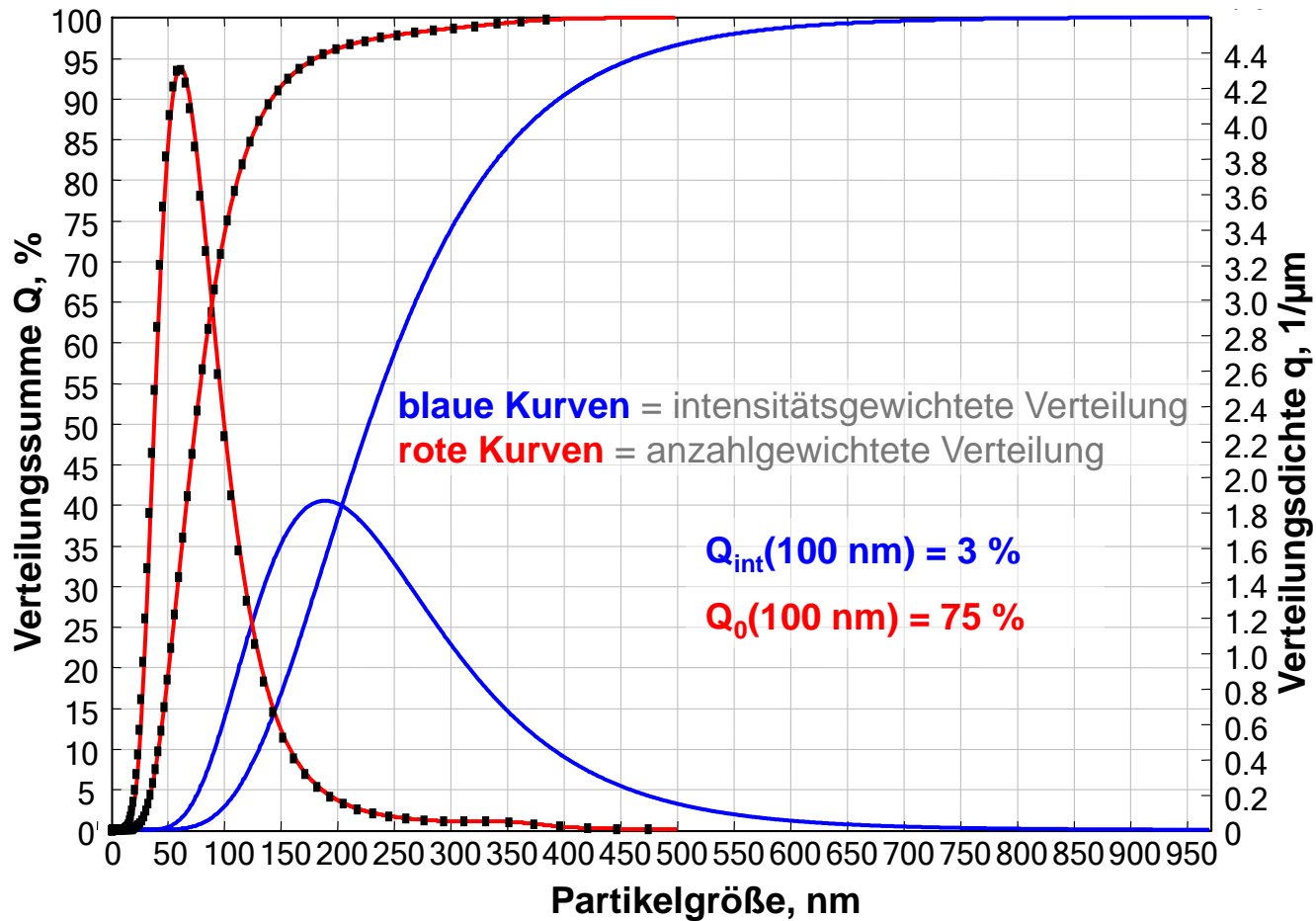
$$D = \frac{k_B T}{3 \pi \eta x}$$

# 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



# Dynamische Lichtstreuung – Messergebnis

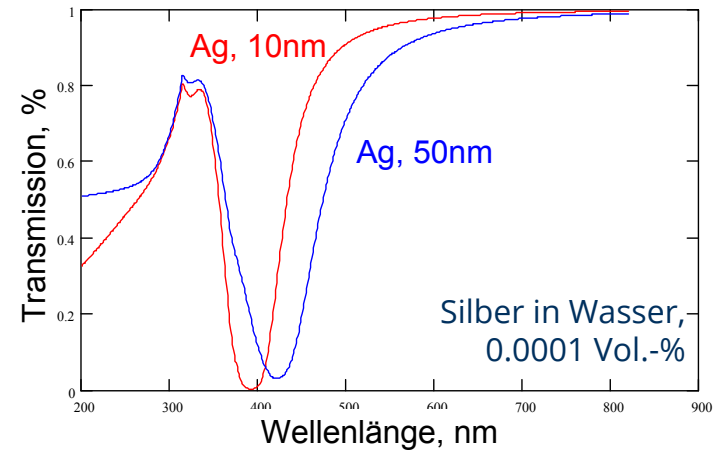
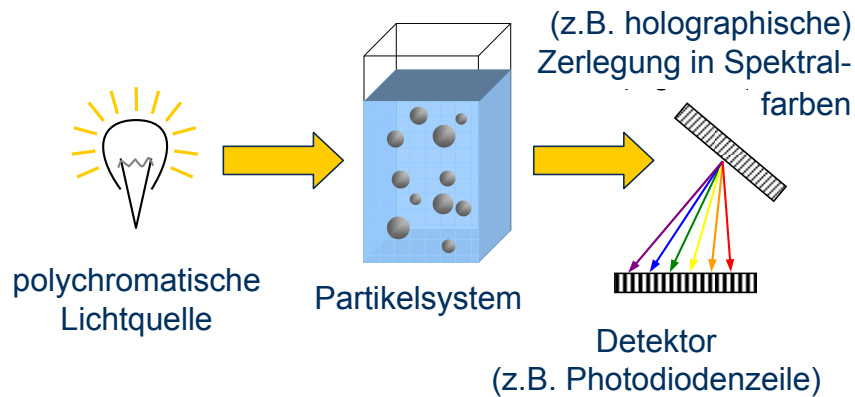
- Partikelgröße
  - Diffusionskoeffizient bzw. hydrodynamischer Durchmesser
- Intensitätsgewichtete Verteilung!
  - abhängig von Größe, Streuwinkel, Brechungsindex
  - $x < 100\text{nm}$  (Rayleigh-Streuung)  $\rightarrow I \sim x^6$
  - für  $x > 100\text{nm}$  keine monotone Abhängigkeit
- Auflösung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

# 5. Sonstige Spektroskopie

# 5. Sonstige Spektroskopie

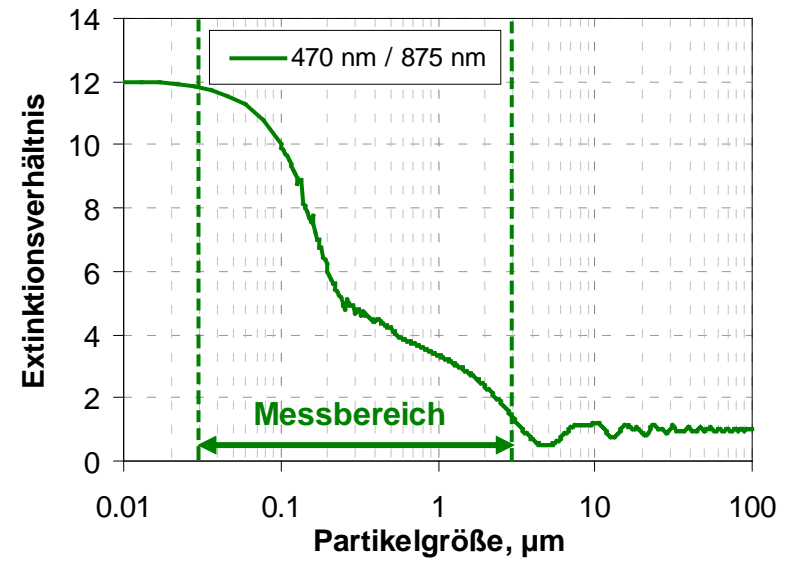
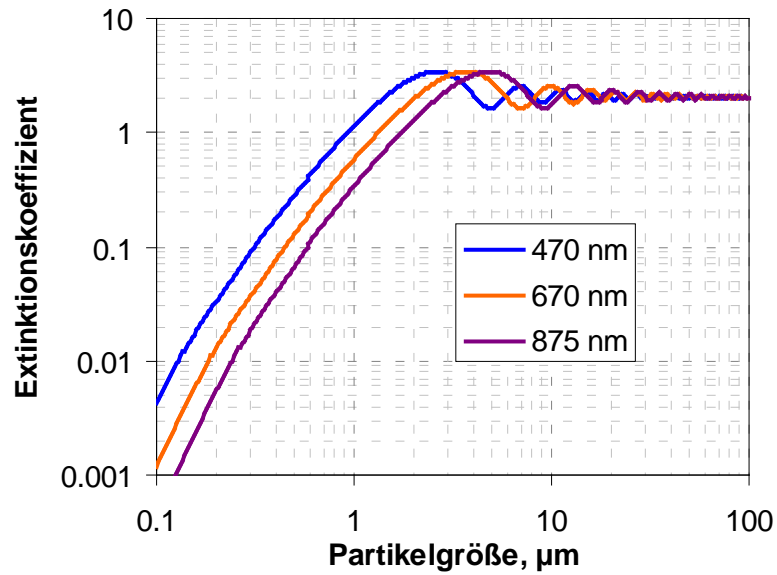
## - *Optische Spektroskopie* -

# Spektrale Extinktionsmessung (SE)



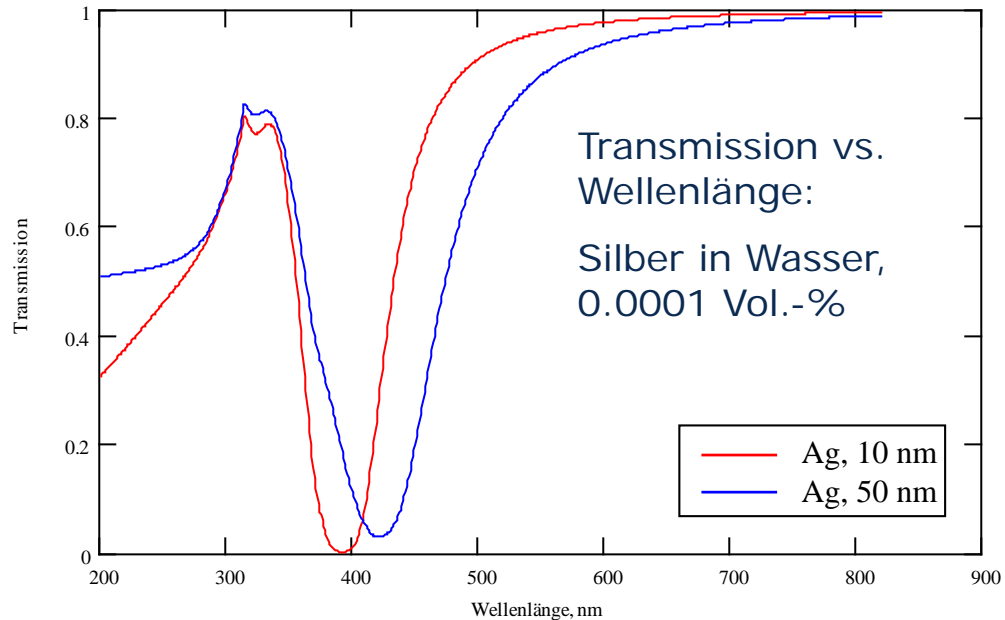
- Prinzip:
  - Wellenlängenabhängigkeit der Lichtextinktion
- Ergebnis:
  - Verteilung des Extinktionsquerschnitts (geringe Auflösung)
  - Größe(nverteilung) von Ag, Au, Cu-Kolloiden

# Spektrale Extinktionsmessung



Silica in Wasser

# Spektrale Extinktionsmessung

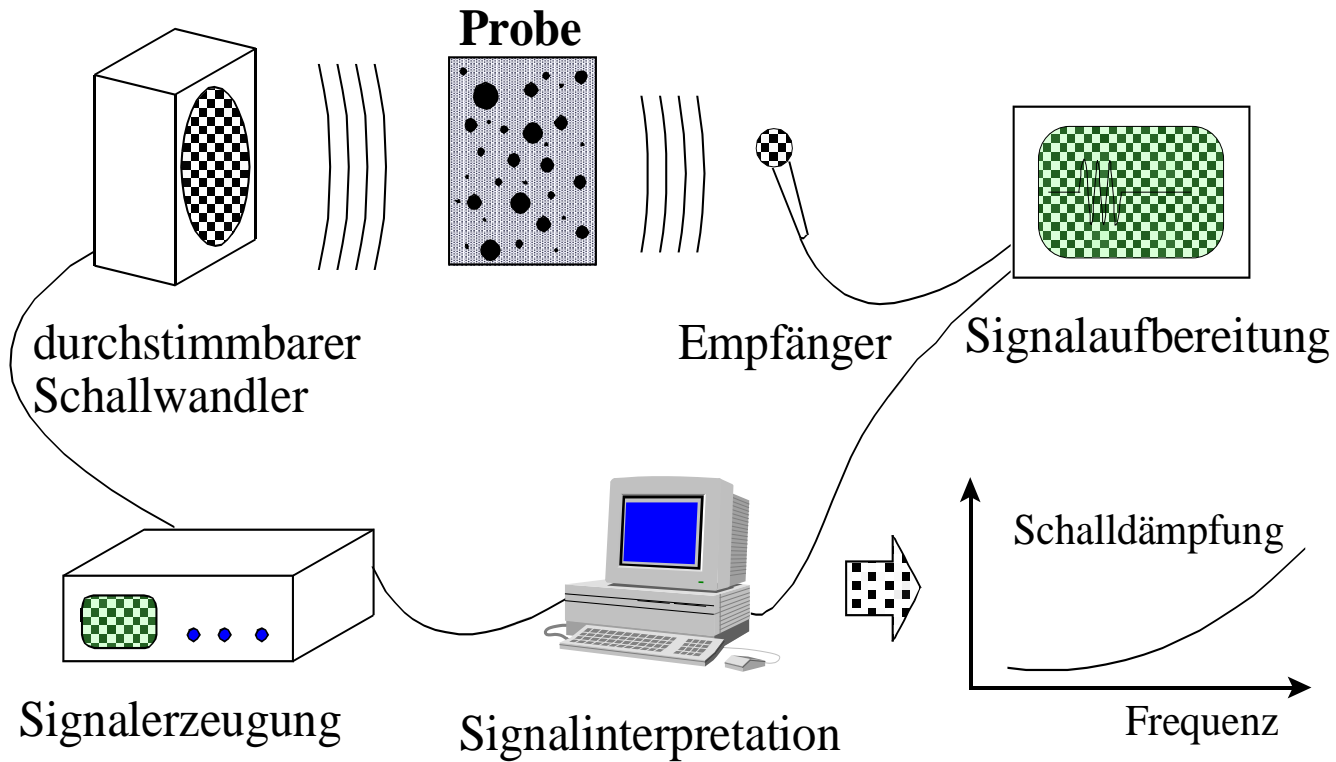


- optische Eigenschaften sind abhängig von der Wellenlänge
- Halbleiter und Metalle haben z.T. hohe Absorptionsanteile

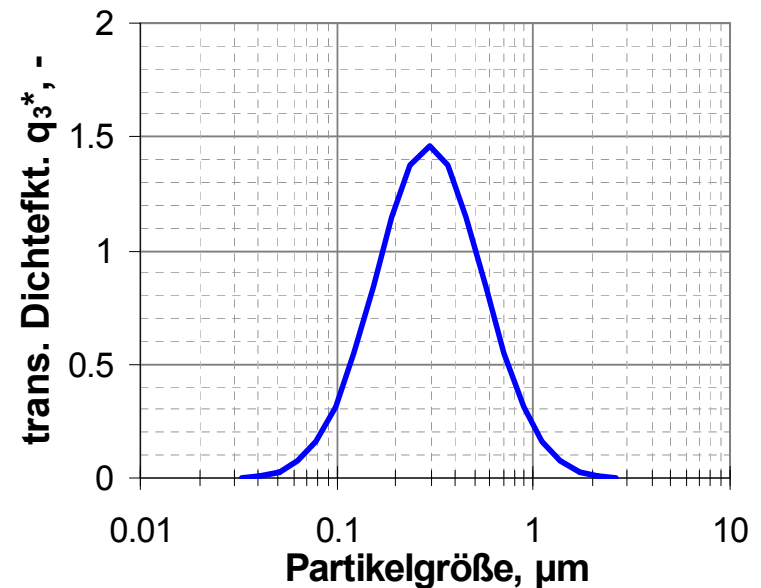
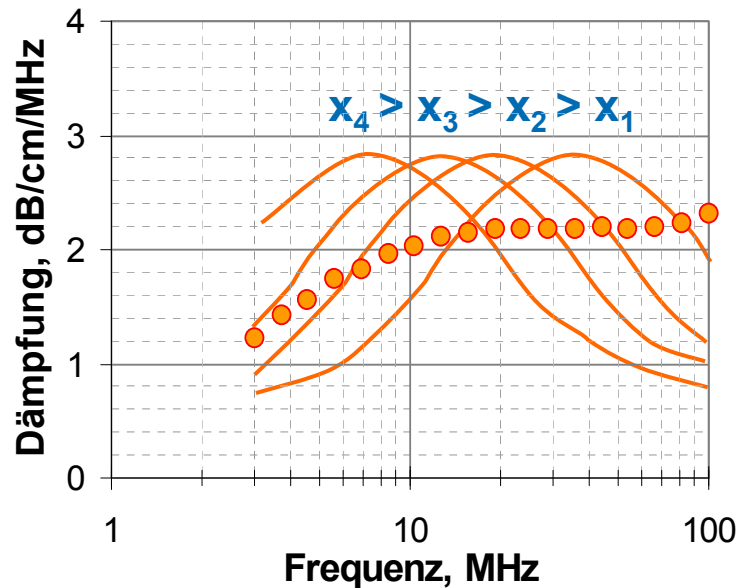
# 5. Sonstige Spektroskopie

## - *Ultraschallspektroskopie* -

# Schalldämpfungsspektroskopie



# Schallspektroskopische Größenbestimmung



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

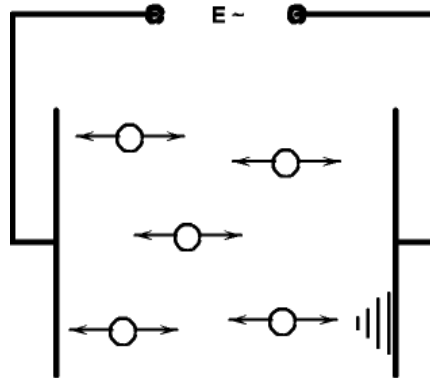
# Ergebnis

- Partikelmerkmal
  - akustophoretische Mobilität (abh. von Reibungsfläche & Trägheit)
- Mengenart
  - nicht unmittelbar aus dem Messprinzip ablesbar (spektrales Messsignal)
  - volumen-gewichtete Verteilung  $Q_3$
- Auflösung
  - gering im Submikrometerbereich
  - hoch im Mikrometerbereich
  - relative Auflösung unabh. von  $x \rightarrow$  logarithmisch geteilte Größenklassen

# 5. Sonstige Spektroskopie

## *- Elektroakustische Mobilitätsspektroskopie -*

# EMS – Messprinzip



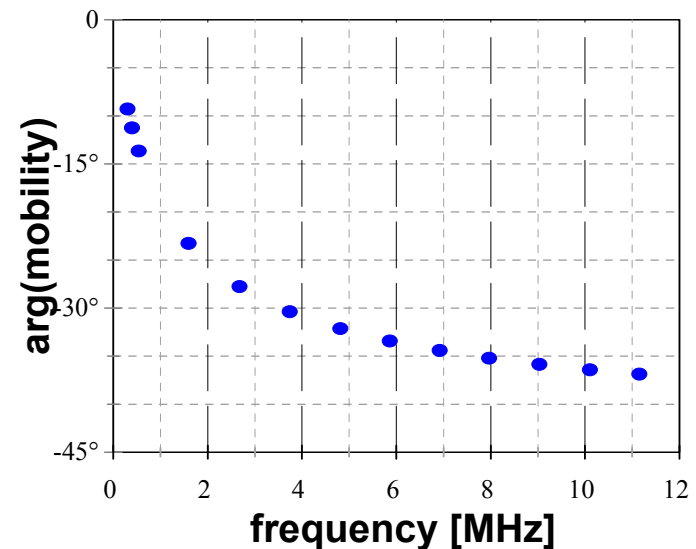
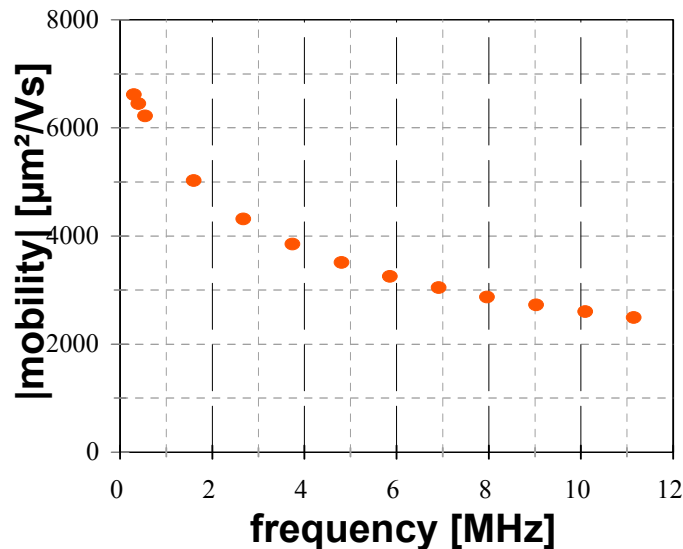
hochfrequentes elektrisches Feld → oszillierende Kraftstoß auf Zellenwand

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

# EMS - Messsignal = Dynamische Mobilität



- dynamische Mobilität ist eine komplexe Größe:
  - Magnitude (abhängig vom  $\zeta$ -Potenzial)
  - Phase (abhängig von der Partikelgröße)

# Ergebnis

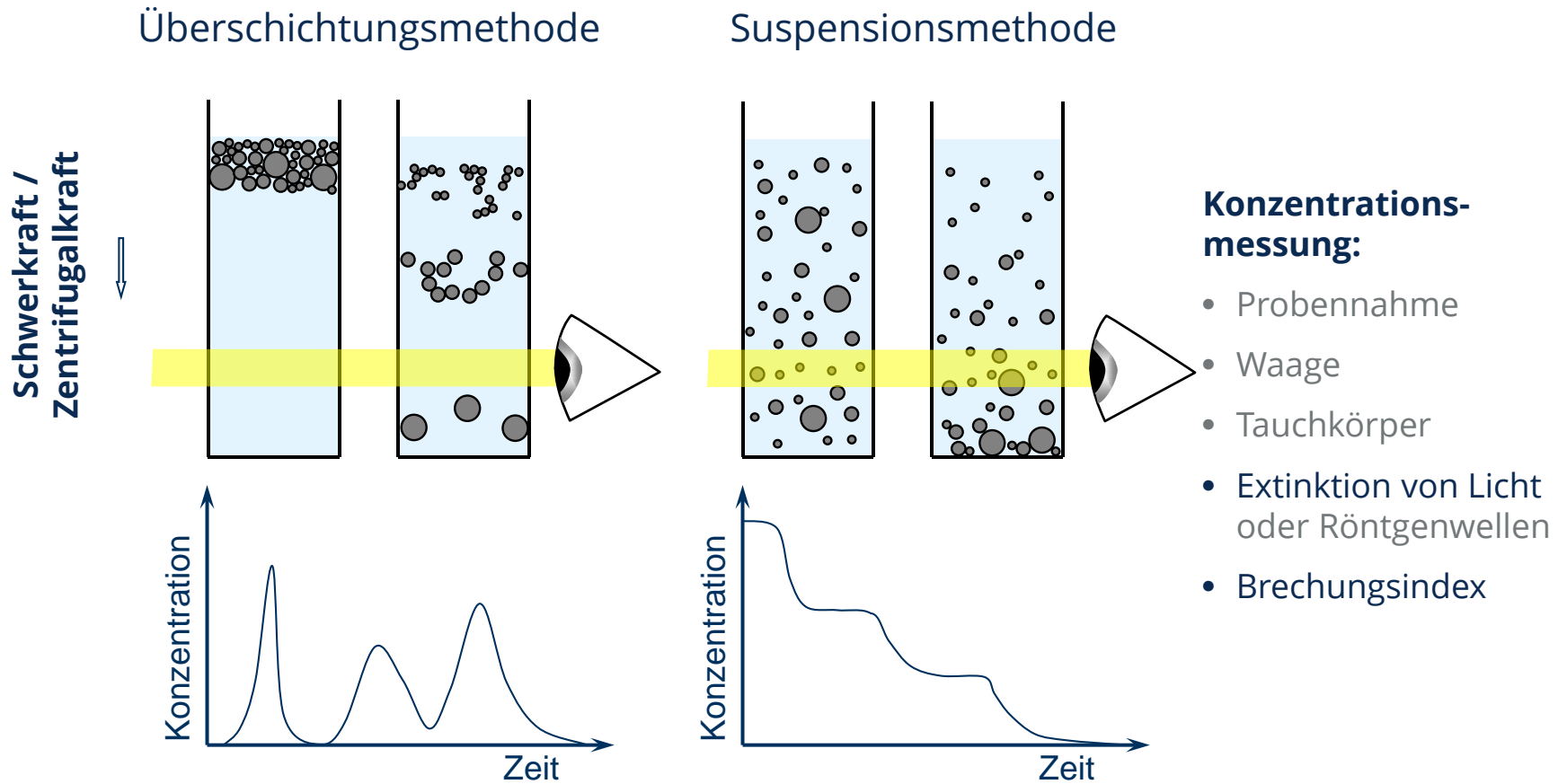
- Partikelmerkmal
  - elektroakustische Mobilität
- Mengenart
  - nicht unmittelbar aus dem Messprinzip ablesbar (spektrales Messsignal)
  - näherungsweise volumengewichtete Verteilung  $Q_3$
- Auflösung
  - schwach (vergleichbar zur Ultraschallspektroskopie)
  - relative Auflösung unabh. von  $x \rightarrow$  logarithmisch geteilte Größenklassen

# 6. Fraktionierende Methoden

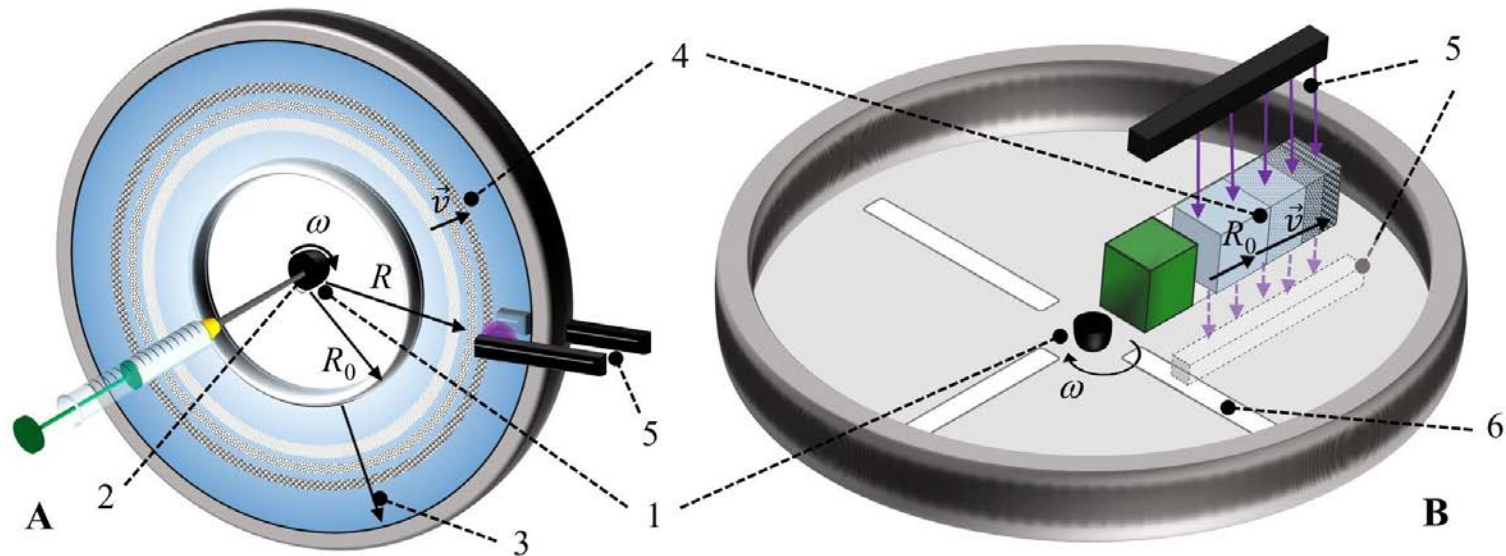
# 6. Fraktionierende Methoden

## *- 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

# Sedimentationsanalyse – Messergebnis

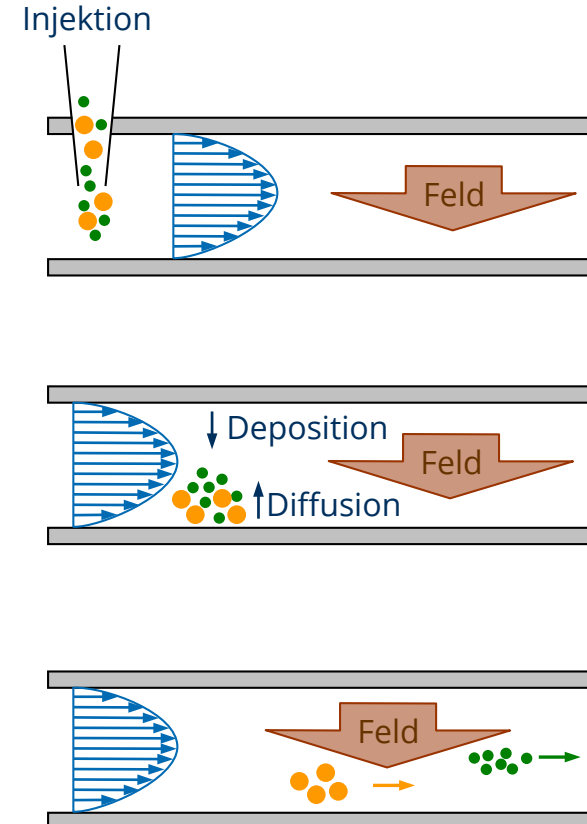
- Ergebnis
  - massengewichtete Verteilung  $Q_3$  (Röntgenzentrifuge, Dallendörfer)
  - oder extinktionsgewichtete Verteilung  $Q_{\text{ext}}$  (optische Zentrifuge)
  - Stokes-Durchmesser
- Auflösung
  - $x_{n+1}/x_n \approx 1.01 \dots 1.03$
  - $x_{\text{max}} / x_{\text{min}}$  oft nicht sehr hoch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

# 6. Fraktionierende Methoden

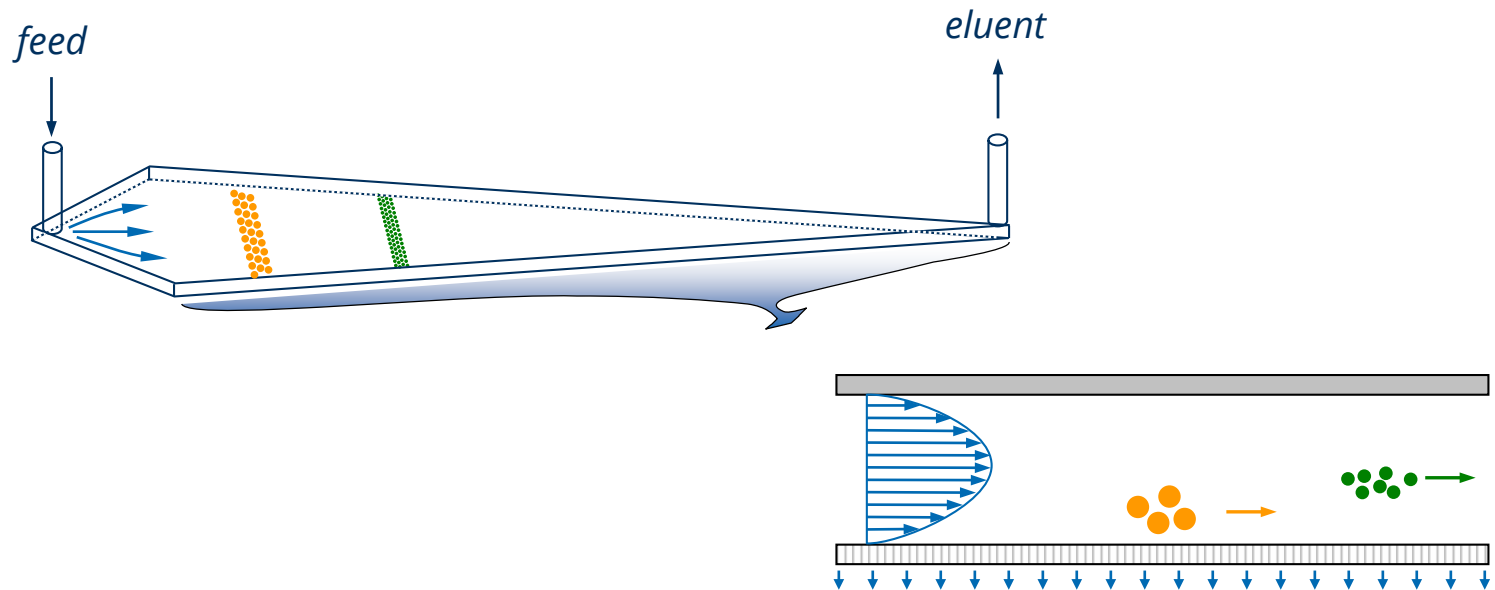
## - *Feld-Fluss-Fraktionierung* -

# 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  $\mu\text{m}$

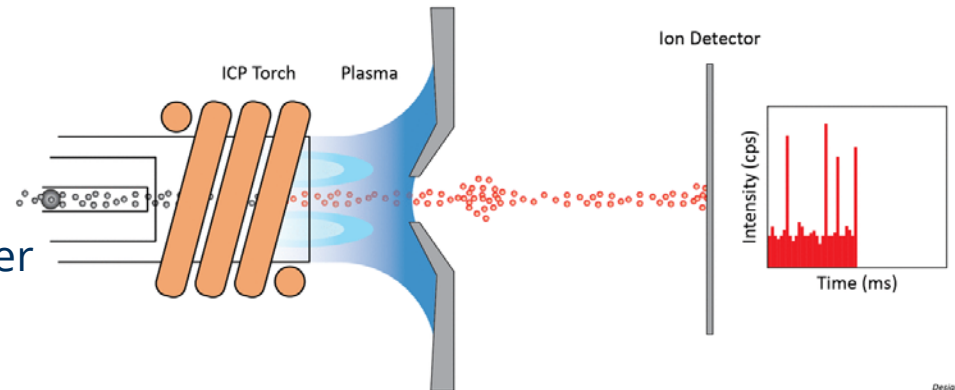
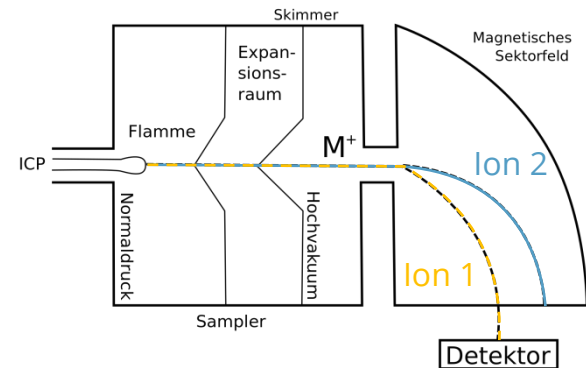
# AFFFF (AF4) – Messergebnis

- Ergebnis
  - volumengewichtete Verteilung  $Q_3$  (UV-Trübungsdetektor)
  - oder intensitätsgewichtete Verteilung  $Q_{int}$  (Streulichtdetektor)
  - hydrodynamischer Durchmesser
- Auflösung & Grenzen
  - hohe Auflösung,  $x_{min} \approx 1 \dots 10 \text{ nm}$ ,  $x_{max} \approx 1 \dots 10 \text{ }\mu\text{m}$
  - materialspezifische Wechselwirkungen zw. Partikeln, Membran, Solvent
  - hohe Expertise erforderlich
- Besonderes
  - Kombination mit MALS  $\rightarrow$  zusätzlich Gyrationradius
  - Kombination mit ICP-MS  $\rightarrow$  materialelektive Analyse

# 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

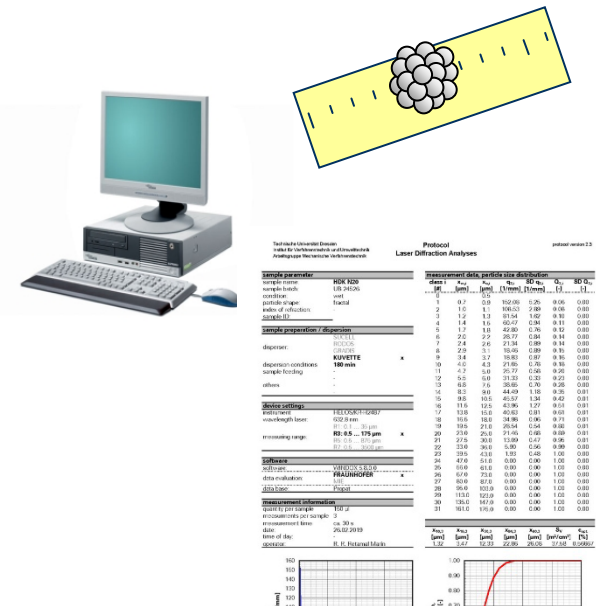
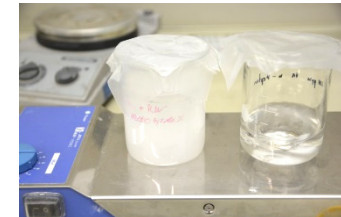


Design  
Fieroz

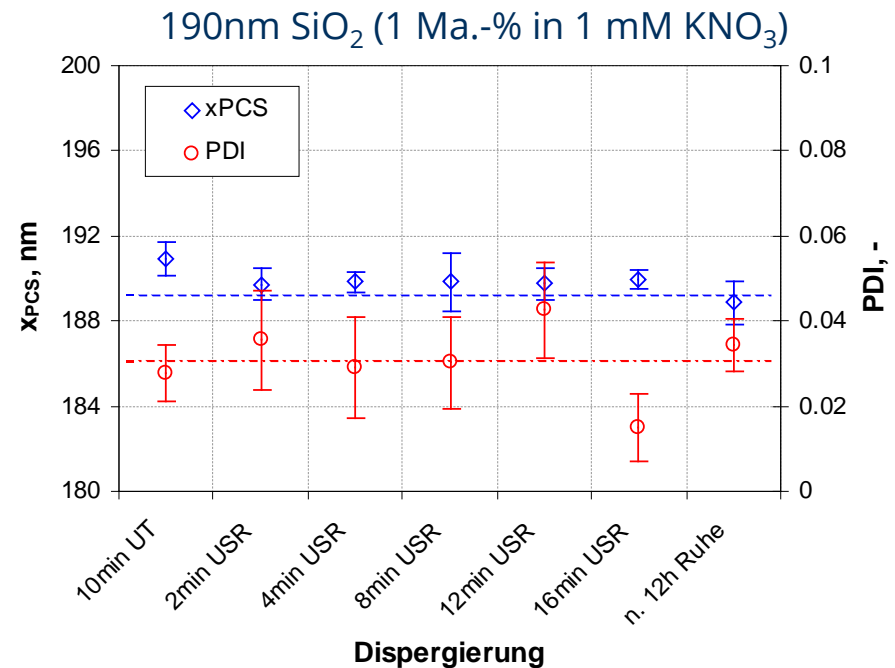
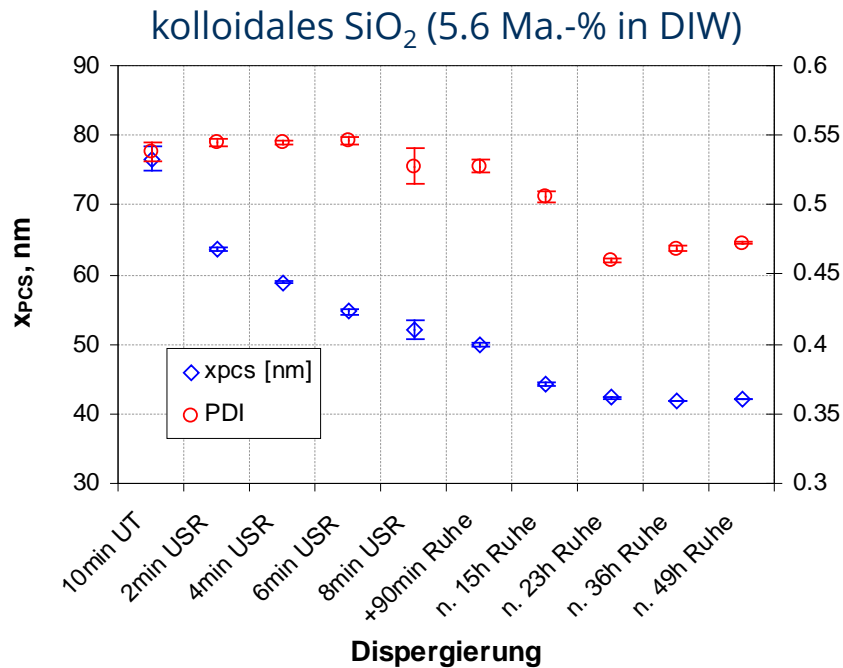
# 8. Einfluss der Probenpräparation

# Etappen einer erfolgreichen Analyse

- Probenahme
- primäre Probenpräparation
  - Stammsuspension mit definiertem Dispersitätszustand und definierten Grenzflächeneigenschaften
  - Einstellung der Messgrößen entsprechend des Analysenzwecks
  - z.B. **Dispergieren**, pH-Einstellung
- sekundäre Probenpräparation:
  - Entnahme von Teilproben und Probenkonditionierung
  - Zufuhr von (Teil-)Proben in die Messzone
  - Konservierung der Messgrößen
  - z.B. Probenverdünnung und Temperierung
- Messung
- Datenanalyse
- Dokumentation aller Schritte und Ergebnisse
- Reinigung und Probenentsorgung



# Einfluss der Dispergierung und des Probenalters



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

# Ultraschalldispergierung

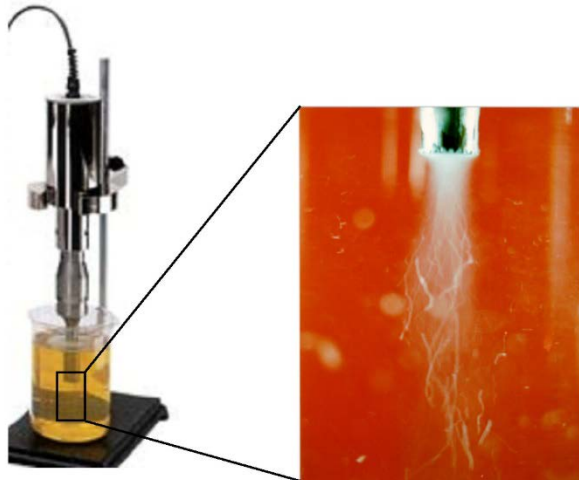
(Variation von Prozessparametern)



US-Wannen

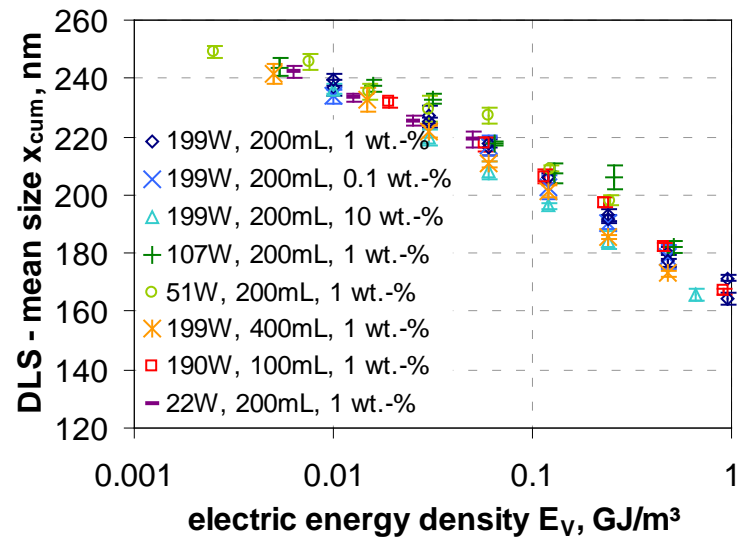


cup-horn  
sonicators



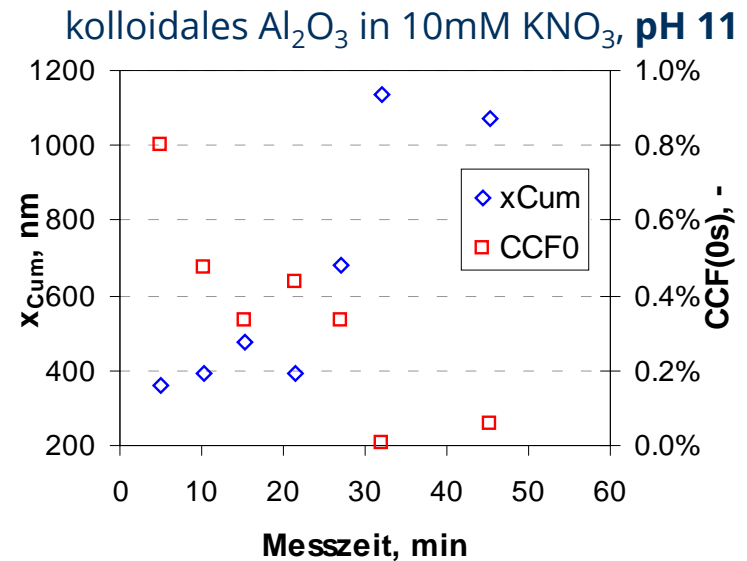
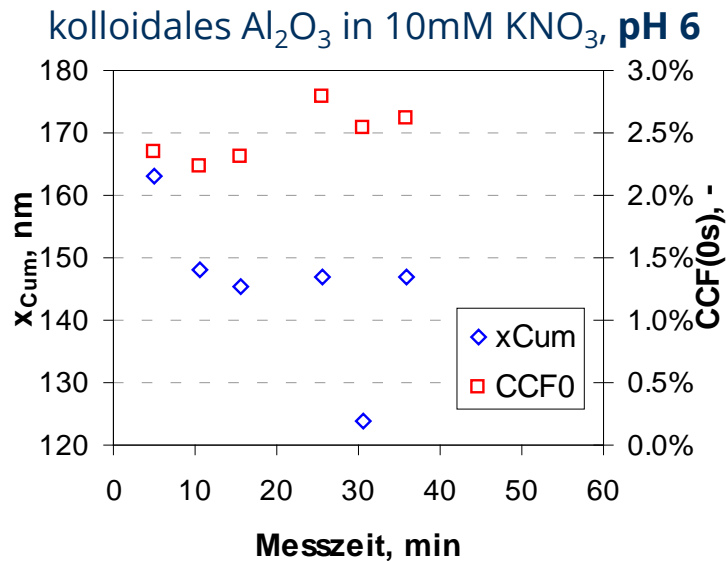
Sonotroden,  
Ultraschallrüssel

pyrogenes SiO<sub>2</sub>  
(Leistung, Volumen, Sonotrode, Partikelkonz.)



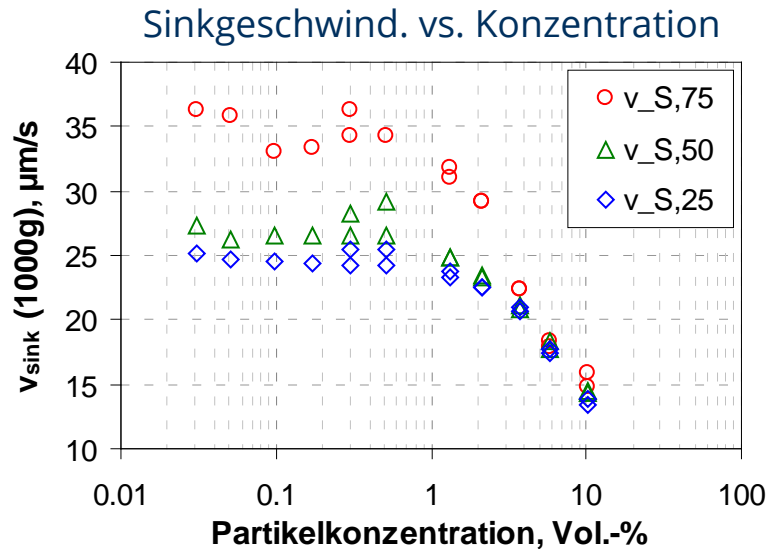
F. Babick, *Suspensions of colloidal particles and aggregates*. Springer, 2016.

# Partiell destabilisierte Partikelsysteme



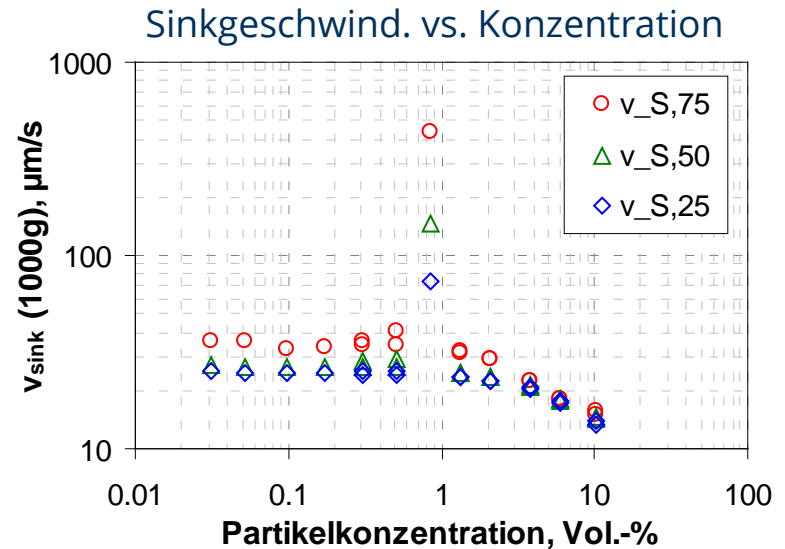
- mangelnde Stabilisierung → Veränderung der Probe im Verlauf der Messung
- nicht immer offensichtlich

# Probenverdünnung und OF-Chemie



## erwartungsgemäß:

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



## unerwartet:

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

- Verdünnung einer  $\text{SiO}_2$ -Suspension (0.1 M  $\text{KNO}_3$ , pH 7.4) mit ihrem eigenen Überstand
- Verdünnung kann zu Destabilisierung der Probe führen

# Probenstabilität

- Stabilität hängt ab von pH, Elektrolytgehalt, Temperatur, Konzentration, Vorgeschichte, ...
- Prüfe:
  - Welche Eigenschaften sind wichtig (Agglomeratgröße, PP-Größe, ...)?
  - In welchem Zustand soll Probe charakterisiert werden (gut stabilisiert und dispergiert, im Originalzustand, im Referenzzustand)?
  - Welche Informationen zum Stabilitätsverhalten sind bekannt (Zetapotenzialverläufe, kritische Elektrolyte/Salzkonzentrationen, Stabilisatorkonzentrationen, ...)?
  - Was passiert bei Verdünnung?
  - Bilden sich während der Messung Flocken (sichtbare Krümel sind  $>10 \mu\text{m}$ )?
  - ...

# 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  $\mu\text{m}$
- 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!***