



Microtrac Retsch GmbH

Retsch-Allee 1-5
D - 42781 Haan

Telefon 02104/2333-300
E-Mail info@microtrac.com

www.microtrac.de

10 FEHLER BEI DER PARTIKELANALYSE – UND WIE MAN SIE VERMEIDET

Die Partikelanalyse ist integraler Bestandteil der Qualitätskontrolle von Schüttgütern und wird in zahlreichen Laboratorien routinemäßig durchgeführt. Die angewendeten Methoden sind dabei oft seit Jahren etabliert und werden kaum hinterfragt. Dennoch sollte das Vorgehen gelegentlich kritisch überprüft werden, denn eine ganze Reihe von Fehlerquellen können das Ergebnis einer Partikelanalyse negativ beeinflussen. Dieses White Paper soll Denkanstöße liefern, um die eigenen Methoden zur Partikelcharakterisierung sicherer und besser zu machen.

1. PROBENAHME

Bei der Beprobung inhomogener Schüttgüter ist zu beachten, dass die Eigenschaften der entnommenen Laborprobe denen der Gesamtmenge entsprechen. Man spricht in diesem Fall von einer repräsentativen Probenahme. Diese kann durch die Tatsache erschwert werden, dass die Materialien sich bei der Handhabung nach der Größe trennen (Segregation). Beim Transport beispielsweise bewegen sich kleine Partikel durch Vibration in den Zwischenräumen nach unten und sammeln sich am Boden des Gebindes. Bei Schüttkegeln beobachtet man üblicherweise eine Konzentration der kleinen Partikel im Inneren des Kegels. Eine Beprobung an einer einzelnen Stelle kann daher kaum repräsentativ sein. Oftmals werden Teilproben an mehreren Stellen entnommen und zu einer Mischprobe vereint, um dem Effekt der Segregation entgegen zu wirken. Geeignete Hilfsmittel wie Probenahme-Lanzen können die Situation weiter verbessern.

2. PROBENTEILUNG

Die Probenmenge, die für die Partikelanalyse zur Verfügung steht, ist üblicherweise zu groß für die verwendeten Messgeräte. In vielen Fällen muss die Menge im Labor weiter reduziert werden. Mangelhafte oder nicht durchgeführte Probenteilung ist eine der Hauptfehlerquellen bei der Partikelanalyse, besonders bei breit verteilten Schüttgütern. Wahllose Probenahme erzeugt Teilproben mit unterschiedlicher Partikelverteilung, was sich an der schlechten Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erkennen lässt (Abb. 1 links). Die Verwendung von Probenteilern kann hier Abhilfe schaffen. Schon ein einfacher Riffelteiler führt zu wesentlich verbesserter Reproduzierbarkeit, wenn mehrere Teilproben analysiert werden. Die besten Teilungsergebnisse erzielen automatische Rotationsprobenteiler wie der Retsch PT 100 (Abb. 1 rechts). Bei dem verwendeten Probenmaterial handelt es sich um einen Normensand mit einer Partikelgröße zwischen 63 µm und 4000 µm. Die blauen und schwarzen * zeigen die Referenzwerte an.

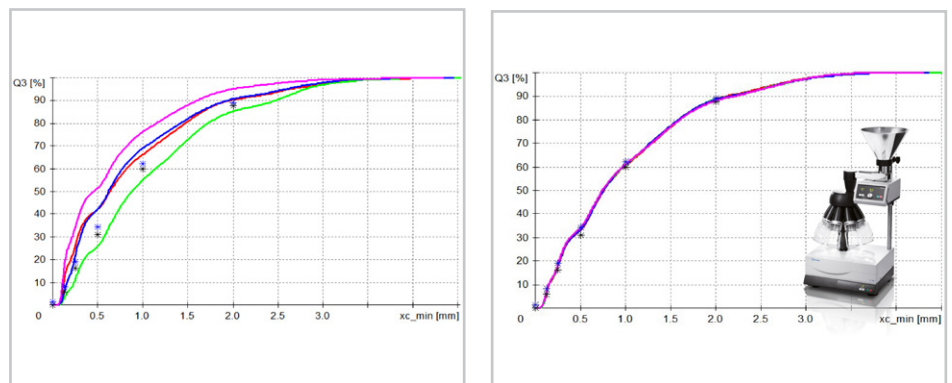


Abb. 1 (links): Wahllose Probenahme. Vier Messungen mit dem CAMSIZER P4 Bildanalysator (rot / blau / violett / grün) liefern vier unterschiedliche Ergebnisse. Keines liegt innerhalb des erwarteten Bereichs (schwarze und blaue *).

Abb. 1 (rechts): Probenteilung mit Rotationsprobenteiler liefert vier identische und korrekte Ergebnisse

3. DISPERGIERUNG

Unter Dispergierung versteht man die Vereinzelung von Partikeln, sodass sie der Messung zugänglich werden. Partikel, die aufgrund verschiedener anziehender Kräfte zusammenhängen, bezeichnet man als Agglomerate. Üblicherweise ist es erwünscht, diese Agglomerate vor der Messung aufzubrechen. Es kann aber auch von Interesse sein, Agglomerate gezielt zu erzeugen (Granulation). In diesem Fall sollte man mit der Dispergierung vorsichtig sein, um die zu messenden Strukturen nicht zu zerstören. Bei Trockenmessungen geschieht Dispergierung üblicherweise in einem Druckluftstrom. Abbildung 3 zeigt ein Messbeispiel für Trockenmessungen mit dem CAMSIZER X2 bei unterschiedlichen Dispergierdrücken. Bei dem ersten Beispiel (Abb. 3a) wird mit steigendem Druck das Ergebnis immer feiner, bis es sich bei 150kPa und darüber stabilisiert. 150kPa wäre daher der optimale Dispergierdruck für diese Probe. Generell gilt bei der Auswahl des Dispergierdrucks „so viel wie nötig und so wenig wie möglich“. Für die meisten pulverförmigen Materialien reichen bereits 20-30 kPa zur vollständigen Dispergierung aus. In dem zweiten Messbeispiel (Abb. 3b) wird die Verteilung ab einem Druck von 100 kPa immer feiner, was auf eine Vermahlung der Partikel schließen lässt. Rieselfähige Proben können sogar im Freifall analysiert werden.

Auch in Suspensionen können Agglomerate auftreten. Dies lässt sich oft schon durch die Auswahl eines geeigneten Dispergiermediums (Trägerfluids) unterbinden. Agglomerate, die noch in der Suspension vorhanden sind, lassen sich durch die Verwendung von Ultraschall aufbrechen. In den meisten modernen Partikelmessgeräten sind starke Ultraschallsonden eingebaut, sodass die Probenvorbereitung komplett im Gerät erfolgen kann.

Generell gilt, dass je größer die Partikel sind, desto höher ist die Fehlerwahrscheinlichkeit bei Probenahme und Probenteilung. Bei feineren Partikeln liegt die Fehleranfälligkeit eher bei der Dispergierung.

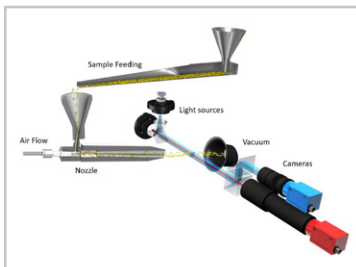


Abb. 2: Modul zur Druckluftdispersion
im CAMSIZER X2

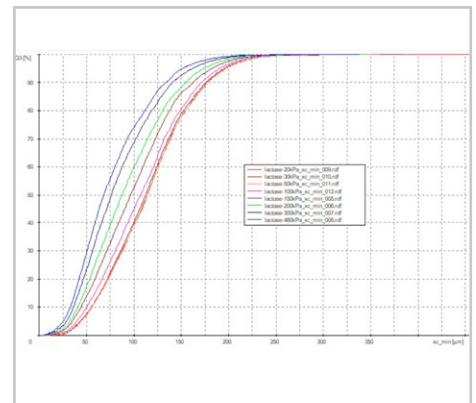
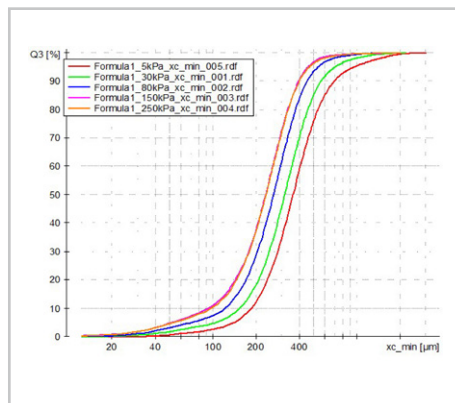


Abb. 3a: Mit steigendem Druck wird das Ergebnis feiner. 5 kPa (rot), 30 kPa (grün), 80 kPa (blau), 150 kPa (violett) und 250 kPa (orange). Von 150 kPa auf 250 kPa ist keine Änderung mehr feststellbar. Probe: Milchpulver.

Abb. 3b: Messungen bei 20 bis 50 kPa liefern identische Ergebnisse, ab 100 kPa wird das Ergebnis feiner, was auf fortschreitende Zerstörung der Partikel hindeutet. 20kPa (rot), 30 kPa (braun), 50 kPa (orange), 100kPa (violett), 100 kPa (violett), 150 kPa (grau), 200 kPa (grün), 300 kPa (dunkelgrün) und 460 kPa (blau).

4. GRÖSSENDEFINITION

Partikelgröße ist strenggenommen nur für kugelförmige Gebilde eindeutig definiert, nämlich als Durchmesser ebendieser Kugel. Bei nicht-sphärischen Partikeln können, je nach Orientierung und verwendeter Messtechnik, unterschiedliche Messwerte erzielt werden. In dem Beispiel in Abb. 4 passen Kugel und Legosteine durch ein 16 mm Sieb, während sie von einem 14 mm Sieb zurückgehalten werden. Für die Siebanalyse sind beide Objekte gleich groß, sie haben den gleichen „Äquivalentdurchmesser“ von 14-16 mm, genauer geht es mit der Siebanalyse nicht. Bei der Messung mit der Schieblehre erhält man je nach Orientierung kleinere oder größere Werte.

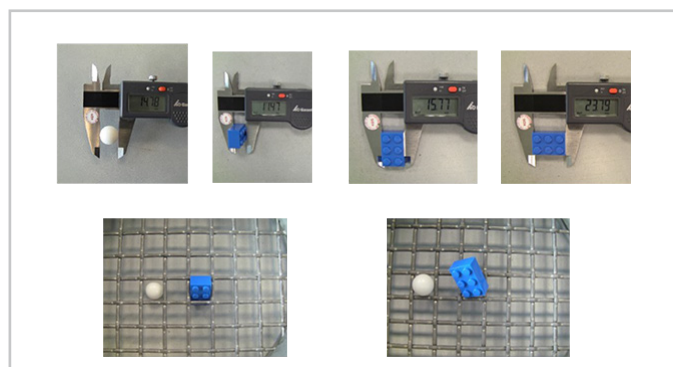


Abb. 4: Partikelgröße hängt auch von der Form und dem verwendeten Messmittel ab!

Auch fortschrittlichere Methoden zur Partikelmessung verwenden unterschiedliche „Größenmodelle“. Bei der Siebanalyse orientieren sich die Partikel im Idealfall so, dass sie mit ihrer kleinsten Projektionsfläche durch die kleinstmögliche Masche passen. Siebanalyse bestimmt also tendenziell die Partikelbreite. Bei bildgebenden Verfahren (z. B. CAMSIZER) sind unterschiedliche Größendefinitionen zugänglich. Größenverteilungen können für Länge und Breite separat ausgewiesen werden.

Bei der Laserbeugung werden alle Beugungssignale so ausgewertet, als würden sie von ideal kugelförmigen Modellpartikeln erzeugt. Die Partikelform ist, anders als bei der Bildanalyse, nicht bestimmbar. Des Weiteren wertet Laserbeugung ein Signal aus, das von einem Partikelkollektiv mit Teilchen unterschiedlicher Größe generiert wird. Die Berechnung der Größenverteilung erfolgt also indirekt. Dennoch ist Laserbeugung dank der großen Viel-

seitigkeit und des breiten Messbereiches von wenigen Nanometern bis in den niedrigen Millimeterbereich ein etabliertes Verfahren. Abb. 5 zeigt das Ergebnis der Größensmessung einer Probe Kaffeepulver mit Siebung, CAMSIZER Bildanalyse und Laserbeugung.

Aus den oben beschriebenen Überlegungen ergibt sich, dass unterschiedliche Verfahren zur Partikelmessung zwangsläufig verschiedene Ergebnisse produzieren. Während Laserbeugung und Siebanalyse schwierig zu korrelieren sind, liegen die Ergebnisse von Siebanalyse und Bildanalyse oft sehr nah beieinander, da mit den bildgebenden Verfahren die Partikelbreite bestimmt werden kann und Siebanalyse tendenziell eine Breitenmessung ist.

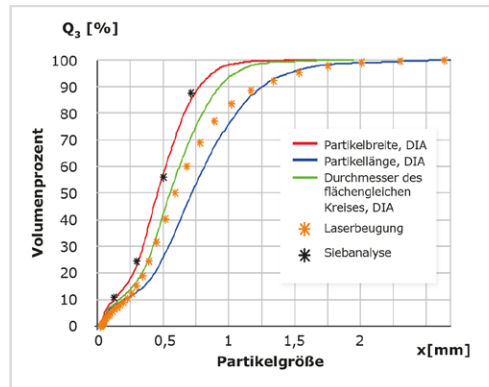


Abb. 5: Partikelgrößenverteilungen einer Probe Kaffeepulver, ermittelt mit Siebanalyse (schwarze *), Laserbeugung (orange *) und dynamischer Bildanalyse. Die Bildanalyse liefert drei Ergebnisse basierend auf Partikelbreite (rot), Partikellänge (blau) oder kreisäquivalentem Durchmesser (grün). Die Definition „Breite“ passt gut zur Siebanalyse, Laserbeugung entspricht tendenziell dem kreisäquivalenten Durchmesser.

5. FALSCH PROBENMENGE

Die Verwendung von zu viel oder zu wenig Material kann das Messergebnis negativ beeinflussen. Bei der Laserbeugung kann eine zu hohe Partikelkonzentration zu Mehrfachstreuung führen, bei zu wenig Probe ist das Signal-/Rauschverhältnis schlecht. Allerdings zeigen moderne Laseranalysatoren die ideale Konzentration für die Messung an und warnen die Anwender, sobald die Menge zu hoch oder zu gering ist. Bei der Bildanalyse kann man eigentlich nicht zu viel Probe verwenden. Wird zu wenig Probe analysiert, ist das Ergebnis aufgrund der geringen Anzahl an Detektionen unzuverlässig und schlecht wiederholbar. Da die benötigte Menge an Partikeldetektionen von der Größe der Partikel und noch mehr von der Verteilungsbreite abhängt, ist es hier schwierig allgemeingültige Empfehlungen auszusprechen. Hilfreich sind Wiederholbarkeitstests, bei denen man besonders das „grobe Ende“ der Verteilung im Blick hat. Die Wiederholbarkeit lässt sich mit der Verwendung von mehr Probenmenge verbessern. Bei der dynamischen Bildanalyse mit CAMSIZER-Geräten werden unter normalen Bedingungen in 2-5 Minuten genug Partikel detektiert, um ein stabiles Messergebnis zu erzielen.

Am stärksten ist der Einfluss der Probenmenge bei der Siebanalyse: einer der häufigsten Fehler sind hier überladene Siebe. Wird zu viel Probenmenge verwendet, können Partikel sich in den Maschen festsetzen und diese blockieren. Kleine Partikel fallen dann nicht mehr durch das blockierte Sieb und die gemessene Größenverteilung ist „zu grob“.

Bei der Siebanalyse muss die Einwaage auf die Partikelgröße, den verwendeten Siebturm und die Dichte abgestimmt sein. Der einfache Weg, immer 100 Gramm zu verwenden, führt meist in eine Sackgasse, denn 100 Gramm können zu viel oder zu wenig sein. In keinem Fall ist beim Abwiegen von 100g eine repräsentative Probenteilung gegeben.

6. UNTERSCHÄTZEN VON TOLERANZEN

Jedes Messgerät hat gewisse systematische Unsicherheiten und Toleranzen, die bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. Dies soll hier am Beispiel der Siebanalyse verdeutlicht werden. Analysensiebe aus Drahtgewebe werden gemäß der Normen DIN ISO 3310-1 bzw. ASTM E11 gefertigt. Diese Normen legen fest, wie die reale Maschenweite jedes Siebes zu prüfen ist. Jedes Analysensieb wird vor der Auslieferung mit einem optischen Verfahren inspiziert und eine festgelegte Anzahl an Maschen wird vermessen. Der Mittelwert der gemessenen Öffnungsweite muss innerhalb vorgeschriebener Toleranzen um die nominelle Maschenweite liegen. Bei einem Sieb der nominellen Maschenweite von 500 µm muss der Mittelwert der realen Maschenweite in einem Intervall von $\pm 16,2$ µm liegen. Ein normgerechtes Sieb kann also eine mittlere Öffnungsweite von 483,8 µm bis 516,2 µm haben. Entscheidend ist hierbei, dass dies Mittelwerte sind, einige Öffnungen können noch größer sein und damit entsprechen große Partikel das Sieb passieren lassen. Daher ist in der Norm auch die maximal zulässige Öffnungsweite für jede Siebgröße definiert. Kalibrierzertifikate sind für jedes Sieb erhältlich. Diese enthalten Angaben über die realen Maschenweiten und deren statistische Verteilung.

7. ÜBERSCHÄTZEN VON EMPFINDLICHKEIT

Eine häufige Fragestellung in der Partikelanalyse ist die Detektion von Überkorn, also einer geringen Menge von Partikeln, die größer sind als die Hauptmenge der Verteilung. Hier spielt die Empfindlichkeit des Messverfahrens eine entscheidende Rolle. Bildgebende Verfahren bieten den Vorteil, dass jedes erfasste Partikel ein „Messereignis“ repräsentiert und somit auch im Ergebnis abgebildet wird. Dadurch lassen sich beispielsweise mit dem CAM-SIZER X2 Gehalte an Überkorn von weniger als 0.02 % nachweisen. Bei der Laserbeugung handelt es sich um ein „Kollektivmessverfahren“, d. h. es wird ein Streulichtsignal ausgewertet, das von allen Partikeln gleichzeitig erzeugt wird. Die Beiträge der einzelnen Partikelgrößen überlagern sich und über ein iteratives Verfahren wird die Größenverteilung berechnet. Bei geringer Menge von Überkorn ist der Beitrag dieser Partikel nicht ausreichend (Signal/Rauschverhältnis), um im Ergebnis aufzutauchen. Für eine sichere Detektion von Überkorn mit Laserbeugung sollte der Anteil > 2 % liegen. Der Laserbeugungsanalysator SYNC von Microtrac bietet wesentlich bessere Erkennungsmöglichkeiten für Überkorn, da der SYNC über eine eingebaute Kamera verfügt, die Überkorn mit großer Detektionswahrscheinlichkeit erfasst.

8. FALSCHES DICHTEVERTEILUNG

Partikelgrößenverteilungen lassen sich auf verschiedene Weisen grafisch darstellen, mit der Partikelgröße jeweils auf der x-Achse. Intuitiv leicht zugänglich ist die Histogramm-Darstellung, bei der die Balkenbreite der Unter- und Obergrenze der Messklasse entspricht und die Höhe der Menge an Partikeln in dem jeweiligen Größenintervall. Diese Größenintervalle sind oft durch Fähigkeiten und Auflösung des verwendeten Messsystems bestimmt. Bei einem Siebturm von 8 Sieben entstehen 9 Größenklassen (der Sieb-Boden zählt mit), Bildanalysatoren können mehrere Tausend Messklassen liefern, Laseranalysatoren je nach Detektorkonfiguration 64-150. Mehr Informationsgehalt bietet hier die Summenkurve, die die Aufsummierung der Mengen in jeder Messklasse abbildet. Dadurch entsteht eine von 0% auf 100% kontinuierlich ansteigende Kurve. Zu jedem x-Wert (Größe) lässt sich auf der Summenkurve die Menge an Partikeln ablesen, die kleiner als x sind. Außerdem zeigt die Summenkurve direkt Perzentile, wie z. B. der d50 (Median).

Bei vielen Anwendern ist die Darstellung als Verteilungsdichte beliebt, oft lapidar und fälschlicherweise als „Gauß-Kurve“ bezeichnet. Bei der Verteilungsdichte handelt es sich um die erste Ableitung der Summenkurve. Wo die Summenkurve steil ansteigt, hat die Dichteverteilung ein Maximum, wo die Summenkurve flach verläuft, hat die Dichteverteilung ein Minimum. Wichtig ist hierbei, dass eine echte Dichteverteilung die Steigung der Summenkurve abbildet. Es muss also die Menge in der Messklasse durch die Klassenbreite

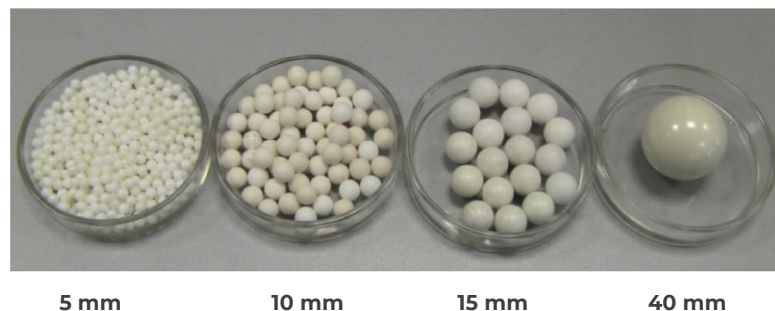
geteilt werden. Die Dichteverteilung wird umso genauer, je mehr Messklassen zur Verfügung stehen. Das Vorgehen, die Balken des Histogramms durch eine „Ausgleichskurve“ zu verbinden ist falsch und liefert keine Dichteverteilung. Aufgrund des geringen Informationsgehaltes und der Fehleranfälligkeit der Dichteverteilung sollte zugunsten einer Summenverteilung auf diese verzichtet werden.

9. VERTEILUNGSARTEN (ANZAHL, VOLUMEN, INTENSITÄT)

Ergebnisse einer Partikelanalyse werden üblicherweise in Prozent angegeben, entweder als Prozent pro Messklasse oder Anteil größer bzw. kleiner als eine bestimmte Größe x . Allerdings können diese Prozentwerte sehr unterschiedliche Bedeutungen haben. Es macht nämlich einen gewaltigen Unterschied, ob diese Angaben sich auf Masse, Volumen oder Anzahl beziehen. Welche Verteilungsart vorliegt, hängt wiederum stark von dem verwendeten Messsystem ab. Bei der Siebanalyse werden durch Rückwaage die Gewichte der Probe in jeder Fraktion ermittelt und in Prozentwerte umgerechnet. Es handelt sich also um Massen-%. Diese sind mit einer volumenbezogenen Verteilung identisch, sofern keine Dichteunterschiede zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe vorliegen. Andere Verfahren, wie z. B. Handmessung mit einer Schieblehre, liefern anzahlbasierte Verteilungen, die auf der Anzahl der Partikel in jeder Messklasse basieren. Der Unterschied zwischen anzahl- und massen-/volumenbasierten Verteilungen liegt darin, dass bei Volumenverteilungen große Partikel stärker gewichtet werden, bei Anzahlverteilungen hingegen die kleinen Partikel.

Laserbeugung bezieht alle Signale auf eine wirkungsgleiche Kugel und liefert somit volumenbasierte Verteilungen. Da hier ein Kollektivsignal und keine Einzelereignisse ausgewertet werden, kann Laserbeugung keine Anzahlverteilungen ermitteln. Anders sieht es bei Einzelpartikelmessverfahren, wie der Bildanalyse aus. Hier sind die Messdaten primär anzahlverteilt. Während bei mikroskopischen Verfahren (statische Bildanalyse) oft mit Anzahlverteilungen gearbeitet wird, ist es bei der dynamischen Bildanalyse üblich, in Volumenverteilungen umzurechnen. Da Bildanalyse verschiedene Größendefinitionen erfasst, ist es hier zuverlässig möglich, diese Umrechnung mit einem geeigneten Volumenmodell (meist ein prolates Rotationsellipsoid) vorzunehmen. Dadurch werden Bildanalysedaten mit Siebdaten oder Laserbeugung vergleichbar. Ergebnisse der Laserbeugung in Anzahlverteilungen umzurechnen ist auch möglich, da hier aber nur ein einfaches Kugelmodell zur Verfügung steht, ist dies weniger genau und es sollte nach Möglichkeit mit der Volumenverteilung gearbeitet werden.

Einen Sonderfall stellt die dynamische Lichtstreuung dar. Hier werden Partikelgrößen entsprechend Ihres Beitrags zur gesamten Streuintensität gewichtet. Dies führt dazu, dass große Partikel in dem Ergebnis sehr stark repräsentiert sind, denn die Streuintensität steigt mit der Größe um den Faktor 106. Das bedeutet, dass ein 100 nm Teilchen eine Million Mal mehr Photonen streut als ein 10 nm Partikel. Bei der DLS ist es üblich, Verteilungen in „volumenbasiert“ umzurechnen, es muss aber bei der Interpretation der Ergebnisse darauf geachtet werden, welche Verteilungsart verwendet wurde.



5 mm

10 mm

15 mm

40 mm

Größe	Gewicht	P ₃	Anzahl	P ₀
5 mm	190 g	25%	490	85,5%
10 mm	190 g	25%	64	11,2%
15 mm	190 g	25%	18	3,1%
40 mm	190 g	25%	1	0,2%
Gesamt	760 g	100%	573	100%

Abb. 6/Tabelle 1: Unterschied zwischen anzahl- und massenbezogener Verteilung am Beispiel von vier unterschiedlichen Mahlkugelgrößen. In der volumen- oder massenbezogenen Verteilung (p₃) sind alle Fraktionen mit 25 % in gleichem Anteil vorhanden. Da die Anzahl mit steigender Partikelgröße abnimmt, sind die anzahlbezogenen Anteile (p₀) in den der kleinen Mahlkugeln höher.

10. ARBEITEN OHNE SOPs

Wie bei allen anderen analytischen Verfahren, so ist auch bei der Partikelmessung eine einheitliche, standardisierte Vorgehensweise die Voraussetzung für konsistente und aussagekräftige Messergebnisse. Solche SOPs (Standard Operating Procedures) garantieren immer gleiche, festgelegte Messabläufe und Arbeitsschritte. Voraussetzung ist, dass alle Geräteeinstellungen von der Software gespeichert werden und abrufbar sind. Eine SOP umfasst aber mehr als nur Geräte-Einstellungen. Hier sollten auch Vorgaben zur Probenahme, Probenteilung, Probenvorbereitung und Auswertung genau spezifiziert werden. Es empfiehlt sich, möglichst genaue Arbeitsanweisungen zu erstellen, um die gleichbleibende Qualität der Messergebnisse garantieren.

FAZIT

Bei der Partikelanalyse kommen verschiedenste Methoden zum Einsatz, am verbreitetsten sind Laserbeugung, dynamische Bildanalyse und Siebanalyse. Eine erfolgreiche Analyse und aussagekräftige Ergebnisse werden nur dann erreicht, wenn auch vorbereitende Arbeitsschritte wie Probennahme, Probenteilung Probenvorbereitung korrekt ausgeführt werden. Die Auswahl der für das Probenmaterial geeigneten Methode und eine sinnvolle Auswertung der Messdaten führen schließlich zu einer erfolgreichen Partikelanalyse.

Microtrac MRB zählt zu den führenden Anbietern von Partikelmesstechnik aus den Bereichen Laserbeugung und dynamische Lichtstreuung sowie statische und dynamische Bildanalyse und bietet das komplette Portfolio für die Partikelcharakterisierung aus einer Hand.



Mehr erfahren auf
www.microtrac.de

