



## METHODENVERGLEICH PARTIKELANALYSE – WARUM LIEFERN VERSCHIEDENE MESSVERFAHREN UNTERSCHIEDLICHE ERGEBNISSE?

**Microtrac Retsch GmbH**

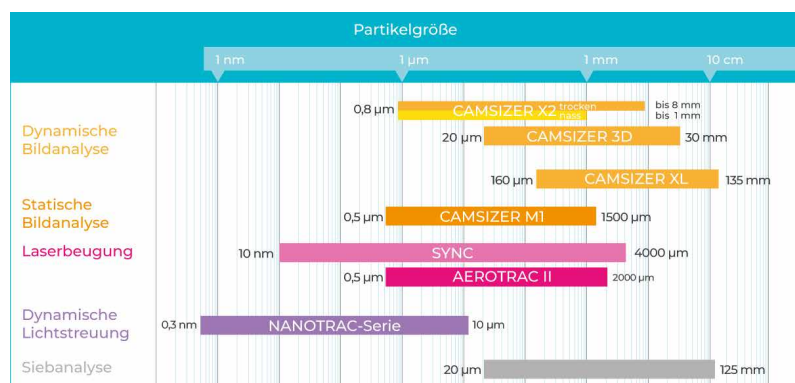
Retsch-Allee 1-5  
 D-42781 Haan

Phone +49 2104/2333-300  
 Fax +49 2104/2333-399

E-Mail info@microtrac.com  
 Internet www.microtrac.de

Partikelcharakterisierung ist in vielen Industrien und Anwendungsbereichen eine gängige Analysenmethode für Pulver, Granulate, Suspensionen und Emulsionen, wobei Größen vom Nanopartikel bis zum Kieselstein vorkommen. Dafür werden verschiedene Technologien und Messgeräte eingesetzt, die jeweils für bestimmte Größenbereiche oder bestimmte Materialeigenschaften optimal einsetzbar sind. Aus dem Diagramm in Abb. 1 ist ersichtlich, dass die Messbereiche sich teilweise überlappen. Daraus ergibt sich für viele Applikationen die Frage, welche Methode optimal für diese Anwendung geeignet ist, denn der Messbereich des Gerätes allein reicht zur Beantwortung dieser Frage nicht aus. Erschwerend kommt hinzu, dass verschiedene Messverfahren für die gleiche Probe oft unterschiedliche Ergebnisse liefern. Interpretation und Abgleich dieser Unterschiede stellt Anwender oft vor große Herausforderungen.

Abb. 1: Verschiedene Methoden zur Partikelgrößenmessung stehen zur Verfügung, insgesamt von 0,3 nm bis 135 mm



In diesem Whitepaper sollen die gängigen Methoden der Partikelanalyse zunächst vorgestellt und dann miteinander verglichen werden. Bei diesen Methoden handelt es sich um:

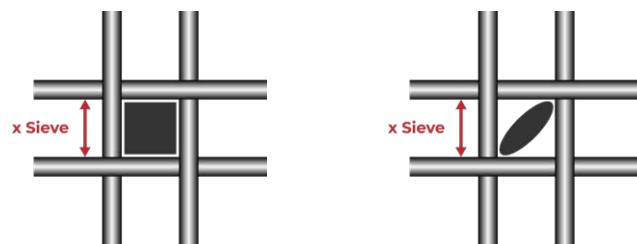
- Dynamische Bildanalyse (ISO 13322-2)
- Laserbeugungsanalyse (ISO 13320)
- Dynamische Lichtstreuung (ISO 22412)

Beginnen wollen wir aber mit der Analysensiebung. Dieses einfache, intuitive und kostengünstige Verfahren ist immer noch die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung von Partikelverteilungen. Allerdings ist die Siebanalyse relativ zeit- und arbeitsintensiv, fehleranfällig und in Bezug auf Auflösung und Genauigkeit durch Qualität und Menge der verfügbaren Siebe begrenzt. Die Firma Retsch ist der weltweit führende Hersteller von Analysensieben und Siebmaschinen.

## Siebanalyse: nur auf den ersten Blick einfach

Bei der Analysensiebung werden mehrere Siebe mit aufsteigender Maschenweite übereinandergestapelt und die Probe wird auf das oberste Sieb gegeben. Der Siebturn wird auf eine Siebmaschine gespannt und für eine festgelegte Zeit in Bewegung, meist Vibration, versetzt. Dabei verteilen sich die Partikel gemäß ihrer Größe auf die einzelnen Siebe (Fraktionen), wobei im Idealfall die Partikel mit ihrer kleinsten Projektionsfläche die kleinstmögliche Siebmasche passieren. Im Modellfall von würfelförmigen Partikeln entspricht dies der Kantenlänge des Würfels. Bei linsenförmigen Partikeln wäre die mittels Siebung ermittelte Größe ein Wert zwischen Dicke und Durchmesser der Linse, da sich das Partikel diagonal zur Siebmasche orientiert (Abb. 2). Die Siebanalyse ist ein Verfahren, welches die Partikel in einer Vorzugsorientierung vermisst und dabei tendenziell die Breite bestimmt

*Abb. 2: Welche Dimension misst die Siebanalyse? Bei würfelförmigen Partikeln (links) die Kantenlänge, bei abgeplatteten Partikeln (rechts), die sich diagonal orientieren, ein Wert zwischen Dicke und Durchmesser der Linse. Vorausgesetzt die Partikel haben genug Zeit sich zu orientieren und die Bewegung ist ausreichend stark.*



Der Siebprozess soll so lange fortgesetzt werden, bis sich die Menge auf den Sieben nicht mehr ändert, also bis zur Massenkonstanz, d. h. die Probe ist „ausgesiebt“. Die Siebe werden anschließend ausgewogen und die Menge der einzelnen Fraktionen in Gewichts-% umgerechnet, so dass man eine massebezogene Verteilung erhält. Die Anzahl und Grenzen der Fraktionen sind durch die Anzahl der verwendeten, bzw. verfügbaren Siebe limitiert. Üblicherweise werden nicht mehr als acht Größenklassen ermittelt, was der Kapazität der gängigen Siebmaschinen entspricht. In diesem Fall enthält die Größenverteilung also lediglich acht Datenpunkte.

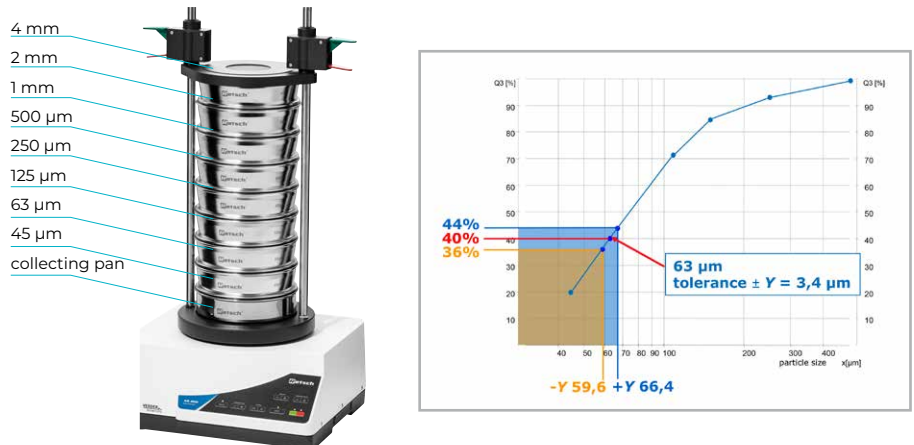
Die Genauigkeit der Messwerte hängt unter anderem davon ab, wie präzise die Siebgewebe gefertigt sind. Die Anforderungen an Drahtgewebesiebe sind in der Norm ISO 3310-1 festgelegt. Diese gibt unter anderem für jede Maschenweite an, wie weit die durchschnittliche reale Maschenweite eines Siebes von der nominellen Maschenweite abweichen darf. Außerdem ist die maximal zulässige Öffnungsweite einer einzelnen Masche festgelegt, und zwar jeweils für beide Webrichtungen (Kette und Schuss).

Daher werden alle Analysensiebe, die gemäß ISO 3310-1 gefertigt werden vor der Auslieferung mit einem optischen Verfahren inspiziert und eine festgelegte Anzahl von Maschen vermessen. Der Anwender kann für jedes Sieb ein Kalibrierzertifikat erhalten, auf dem die realen Maschenweiten angegeben sind. Für ein Sieb mit der nominalen Öffnungsweite von 1 mm (1000 µm) beträgt laut Norm die erlaubte Abweichung der mittleren Maschenweite vom nominellen Wert +/- 30 µm, wobei keine einzelne Öffnung größer als 1127 µm sein darf. Selbst bei einer mittleren realen Maschenweite nahe oder kleiner als der Nennöffnungsweite sind oft genügend relativ große Maschen vorhanden. Dies erlaubt es bei ausreichend langer Siebdauer auch großen Partikeln diese Maschen zu finden und das Sieb zu passieren. Dadurch ist

die effektive Öffnungsweite eines Siebes meist größer als die Nennöffnungsweite

Die Daten des Kalibrierzertifikates können herangezogen werden, um die tatsächliche Größe der Partikel besser zu erfassen. Besonders bei sphärischen Partikeln und engen Verteilungen ist der Effekt der realen Maschenweiten auf das Ergebnis auffällig, selbst bei neuwertigen, normgerechten Sieben. Bei dem (Gedanken)experiment in Abb. 3 wird eine Probe mit 40 % < 63 µm analysiert. Bei der Verwendung eines Siebes, bei dem alle Maschen an der Untergrenze der Toleranz (+/- 3,4µm) liegen, würden nur 36 % der Probe das Sieb passieren. Bei einem Sieb, das komplett an der Obergrenze liegt, wären es 44%!

Abb. 3: Typischer Siebturm (links), Einfluss der realen Maschenweiten (rechts)



Das Verfahren der Analysensiebung lässt sich kaum automatisieren und erfordert vom Anwender viele Handgriffe, sodass die Methode insgesamt relativ zeitaufwändig ist. Die Arbeitsschritte sind: Einwaage der Siebe, ca. 10 Minuten Siebdauer, Rückwaage, Berechnen des Ergebnisses und schließlich Reinigung der Siebe. Hauptfehlerquellen sind das Überladen der Siebe (Verstopfung der Siebmaschen, zu grobes Ergebnis), alte, verschlissene oder beschädigte Siebe (zu feines Ergebnis), oder Fehler bei der Übertragung von Messwerten

Zusätzlich zu dem hier beschriebenen trockenen Satzsiebverfahren mit Drahtgewebesieben werden weitere spezielle Techniken zur Analysensiebung eingesetzt, wie z. B. Luftstrahlsiebung, Rotationssiebung, Klopf-siebung und Nasssiebung. Viele Anwender traditioneller Siebanalyse suchen nach alternativen Möglichkeiten zur Partikelcharakterisierung, die schneller, einfacher und sicherer in der Durchführung sind und zusätzlich höhere Genauigkeit und mehr Informationen bieten. Hier hat sich in vielen Fällen die dynamische Bildanalyse bewährt, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

## Dynamische Bildanalyse: What you see is what you get

Für die Partikelcharakterisierung eignen sich zwei unterschiedliche Verfahren der Bildanalyse: die statische Bildanalyse (ISO 13322-1) ist im Wesentlichen ein Mikroskop, bei dem die Probe auf einem Objektträger Schritt für Schritt vermessen wird. Obwohl die Qualität der Einzelbilder sehr gut ist und die optische Auflösung dabei sehr hoch sein kann, hat diese Methode einige entscheidende Nachteile bei der Erfassung von Partikelverteilungen:

der Messbereich ist eingeschränkt, das Verfahren ist zeitaufwändig und die Menge der analysierten Partikel ist oft nicht ausreichend, um eine statistisch relevante Aussage über die Gesamtprobe zu treffen. Statische Bildanalyse wird daher vor allem für kleine Probenmengen im Milligramm-Bereich und enge Verteilungen eingesetzt. Vielseitiger einsetzbar ist die dynamische Bildanalyse (ISO 13322-2). Hier wird eine große Menge an Partikeln in relativ kurzer Zeit (2 – 5 Minuten) an einem Kamerasystem vorbeigeführt und in Echtzeit analysiert. Schematisch ist dies am Beispiel des CAMSIZER X2 in Abbildung 4 dargestellt.

CAMSIZER Image 1457 Part 1		CAMSIZER Image 1457 Part 2	
Width	0.1416 mm	Width	0.1300 mm
Height	0.1317 mm	Height	0.1189 mm
Area	0.1526 mm <sup>2</sup>	Area	0.1535 mm <sup>2</sup>
Compactness	0.9291	Compactness	0.9195
Circularity	0.9617	Circularity	0.9882
Aspect-Ratio	0.9952	Aspect-Ratio	0.9900
Convexity	0.9841	Convexity	0.9897
Symmetry	0.9048	Symmetry	0.9612
Roundness	0.9589	Roundness	0.9055

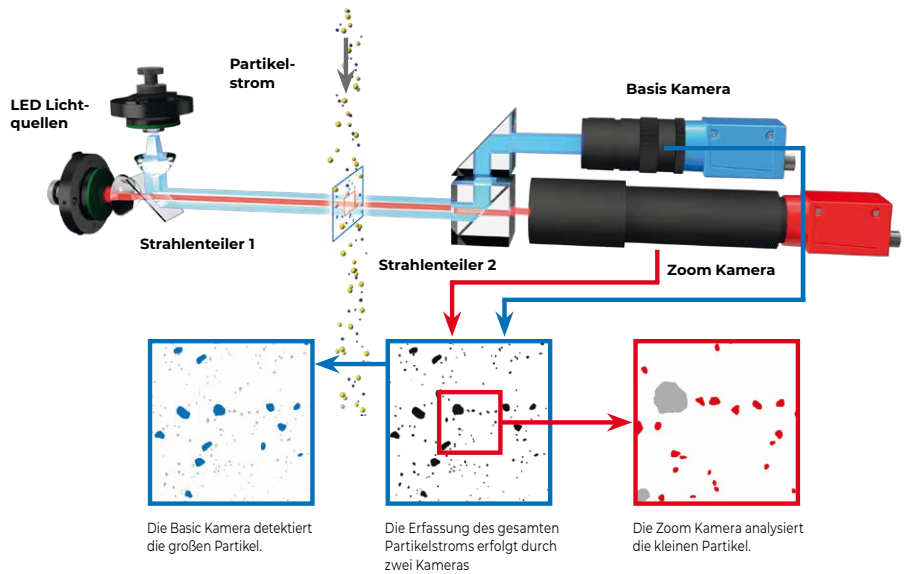


Abb. 4.: Funktionsskizze des dynamischen Bildanalysegerätes CAMSIZER X2. Rechts: typische Aufnahme bei der dynamischen Bildanalyse. Zu jedem einzelnen Partikel werden eine Vielzahl an Größen- und Formparametern ermittelt.

Die Partikel können sich dabei im freien Fall befinden, als Suspension in einer Flüssigkeit vorliegen, oder, falls sie zur Agglomeratbildung neigen, mittels Druckluft dispergiert (vereinzelt) werden. Moderne DIA Systeme werten mehrere Hundert Bilder pro Sekunde aus und erfassen dabei viele Millionen Einzelpartikel innerhalb einer Messung. Schnelle Kameras, helle Lichtquellen, kurze Belichtungszeiten und eine leistungsstarke Software sind hierfür die Voraussetzung.

Aus diesem Ansatz ergeben sich eine Reihe von Vorteilen: da jedes aufgenommene Partikel in das Ergebnis als ein Messwert eingeht, wird eine sehr hohe Sensitivität für geringe Mengen Überkorn erzielt. Des Weiteren führt die hohe Anzahl von Partikeldetektionen zu sehr stabilen, hervorragend reproduzierbaren Resultaten. Bildanalyse-systeme bieten außerdem Größenverteilungen mit detaillierter Auflösung in nahezu beliebig vielen Messklassen und somit hervorragende Möglichkeiten zur Analyse von Mischungen. Des Weiteren sind ausschließlich bildgebende Verfahren in der Lage, Partikelform auszuwerten

Ein möglicher Nachteil bei Bildanalysegeräten ist der eingeschränkte Messbereich. Die Untergrenze eines solchen Messsystems ist durch die Auflösung der Kamera bestimmt. Das theoretisch kleinstmögliche Partikel würde genau ein Pixel abdecken, allerdings wäre die Größenmessung im Bereich der Nachweisgrenze noch nicht besonders genau und für aussagekräftige Formbeschreibung wären noch deutlich mehr Pixel nötig. Die Obergrenze ist durch die Bildgröße festgelegt. Partikelprojektionen, die den Rand berühren, müssen verworfen werden. Es ist technisch machbar, Partikel von einer Größe bis maximal 1/3 der Bilddiagonalen sinnvoll mit dynamischer Bildanalyse zu analysieren.

Bei den Geräten der CAMSIZER Serie wird dieser Nachteil durch die simultane Verwendung von zwei Kameras mit unterschiedlichen Abbildungsmaßstäben ausgeglichen. Die ZOOM-Kamera analysiert feine Partikel mit hoher Genauigkeit, während die BASIC-Kamera große Partikel vermisst, die die ZOOM Kamera nicht in ausreichender Menge erfassen kann. Dadurch wird ein Dynamikbereich von Faktor 10.000 zwischen kleinstem und größtem Partikel in einer Messung realisiert, und zwar ohne die Notwendigkeit von Hardwareanpassungen durch den Nutzer.

Es gibt also gute Gründe, dynamische Bildanalyse als Alternative zur Siebung in Betracht zu ziehen. Allerdings sollten die Ergebnisse vergleichbar sein, damit nicht alle auf Siebanalyse basierenden Produktspezifikationen geändert werden müssen, und damit Daten mit anderen Laboren vergleichbar sind, in denen weiterhin gesiebt wird.

## Vergleich dynamische Bildanalyse und Siebanalyse

Anhand der Partikelprojektionen können bei der dynamischen Bildanalyse sowohl mehrere Größenparameter als auch Formparameter bestimmt werden. Typische Größenparameter sind Breite, Länge und Durchmesser des flächengleichen Kreises (siehe Abb. 5). Je nach Fragestellung kann jede dieser Größendefinitionen als Grundlage für die Verteilungskurve dienen. So kann man bei der Bildanalyse aus einer Messung mehrere Ergebnisse erhalten, z. B. eine „Breitenverteilung“, eine „Längenverteilung“ und eine, die auf dem kreisäquivalenten Durchmesser der Partikelprojektion basiert (Abb. 5).

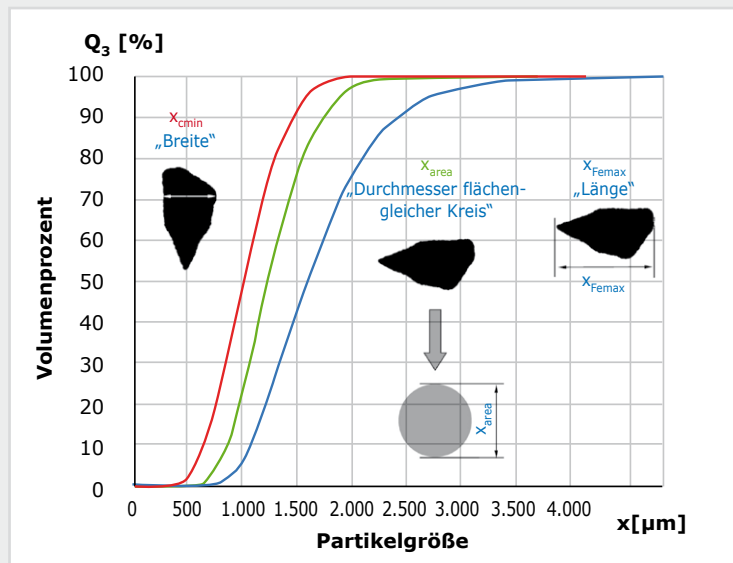


Abb. 5: Verschiedene Größendefinitionen bei der dynamischen Bildanalyse liefern bei nicht-sphärischen Partikeln unterschiedliche Ergebnisse.

Da die Siebanalyse, wie bereits beschrieben, tendenziell die Breite der Partikel bestimmt, ist die „Breitenverteilung“ der Bildanalyse der Parameter der Wahl, wenn es um einen Abgleich der beiden Methoden geht. Dabei muss aber beachtet werden, dass bei der Bildanalyse die Partikel in absolut zufälliger Orientierung erfasst werden, wo hingegen bei der Siebung eine Orientierung stattfindet. Dieser Effekt ist für die meisten Unterschiede zwischen den beiden Methoden verantwortlich. Da dieser Unterschied jedoch durch die Partikelform bestimmt ist, lässt er sich mit einer materialspezifischen Korrelationsfunktion zuverlässig ausgleichen. Dies sei an einigen Beispielen verdeutlicht.

Für die würfelförmigen Modellpartikel aus Abb. 2, kann mit der Bildanalyse, genau wie bei der Siebung, die Kantenlänge des Partikels bestimmt werden, allerdings nur, wenn eine Fläche des Würfels Richtung Kamera zeigt. Bei allen anderen Orientierungen ergeben sich größere Projektionsflächen, sodass das die Größenverteilung einer realen Probe würfelförmiger Partikel bei der Bildanalyse im Vergleich zur Siebung gröber ausfallen würden. Dabei wären die Verteilungskurven im Feinbereich näher beieinander, da hier die kleineren Projektionsflächen repräsentiert sind. Niemals kann ein würfelförmiges Partikel mit Bildanalyse kleiner gemessen werden als bei einer (idealen) Siebung (Abb. 6 links).

Bei linsenförmigen Partikeln wie in Abb. 3 erlauben bestimmte Orientierungen (Seitenansicht) in der Bildanalyse kleinere Werte und andere Orientierungen (kreisförmiger Querschnitt) größere Werte als bei der Siebung. Man beobachtet bei abgeplatteten Partikeln oft, dass die Summenkurven von Siebung und Bildanalyse sich kreuzen, wobei die Bildanalyse die breitere Verteilung ist. Diese durch Partikelform und Orientierung bestimmten Unterschiede sind bei engen Verteilungen besonders deutlich, und bei breiten Verteilungen weniger stark ausgeprägt (Abb. 6 rechts).

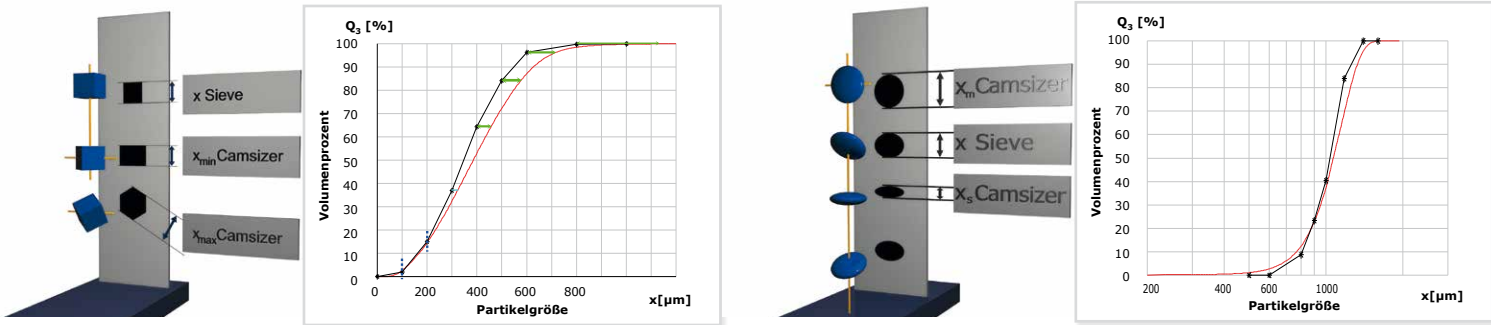


Abb. 6: Typische Unterschiede zwischen dynamischer Bildanalyse (rot) und Siebanalyse (schwarz) für annähernd eckiges, würfelförmiges Material und eher plattiges Material.

Da die Unterschiede für jede Kornform charakteristisch sind, lassen sich mit geringem Aufwand materialspezifische Anpassungsfunktionen erstellen, die eine nahezu 100-%ige Vergleichbarkeit der Ergebnisse erzielen. Diese Korrelationsfunktion funktioniert dann für alle Proben mit vergleichbarer Form, auch bei unterschiedlicher Verteilungsbreite. Dies wird am Beispiel in Abb. 7 deutlich.

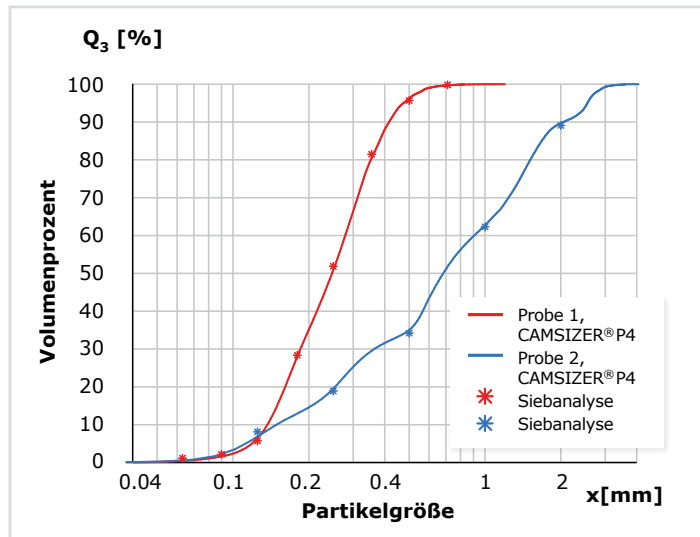


Abb. 7: Gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Bildanalyse und Siebung für breite und enge Verteilungen dank materialspezifischer Anpassungsfunktion.

Bei nahezu kugelförmigen Partikeln sollte keine allzu große Abweichung zwischen Siebanalyse und bildgebenden Verfahren feststellbar sein und meist ist die Vergleichbarkeit auch sehr gut. Bei genauer Betrachtung kann aber in einigen Fällen eine leichte Verschiebung der Siebkurve zu feineren Werten beobachtet werden (Abb. 8), besonders bei sehr engen Verteilungen. Diese Unterschiede sind in den Siebtoleranzen begründet, die bereits an anderer Stelle diskutiert wurden. Abb. 8 zeigt, dass bei 710 µm Bildanalyse und Siebung nur ca. 15 µm auseinander liegen, dies jedoch zu ca. 6 % Unterschied im Q3 (Durchgangswert) führt. Die 15 µm Differenz sind leicht mit Siebtoleranzen erklärbar und würden sich durch das zu dem Sieb gehörende Kalibrierzertifikat überprüfen lassen.

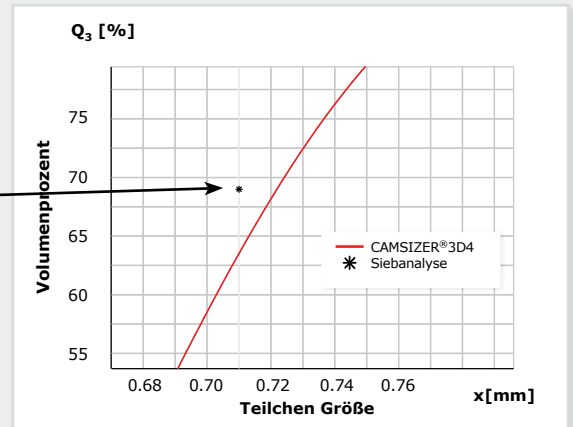
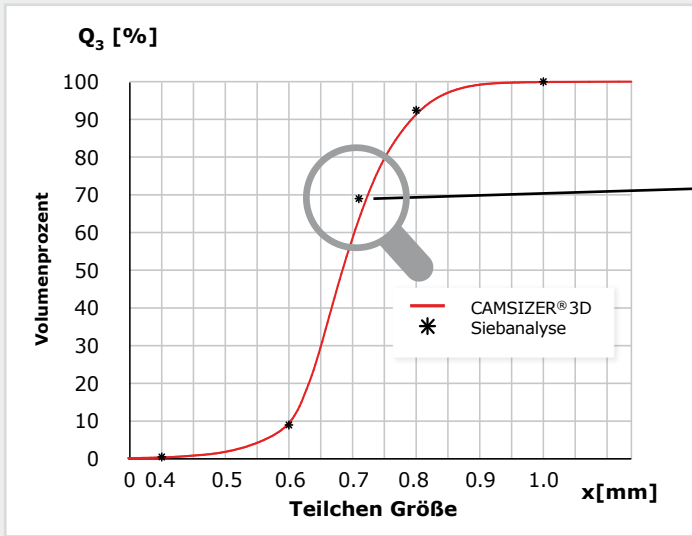


Abb. 8: Kleinere Unterschiede zwischen Bildanalyse (rot) und Siebung (schwarz) bei sphärischen Partikeln lassen sich durch Siebtoleranzen erklären.

## Laserbeugung: eine vielseitige Methode mit breitem Messbereich

Die Laserbeugungsanalyse, auch statische Lichtstreuung genannt, ist neben der Siebanalyse die häufigste Methode zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen und der de-facto Standard für Qualitätskontrolle in vielen Branchen. Die Methode beruht auf der Ablenkung eines Laserstrahls durch ein Partikelkollektiv, welches entweder in einer Flüssigkeit oder einem Luftstrom dispergiert ist. Die Beugungswinkel beziehungsweise Streuwinkel sind charakteristisch für die Partikelgröße. Vereinfacht kann man sagen, dass große Partikel das Licht zu kleinen Winkeln streuen, kleine Partikel bewirken große Streuwinkel

. Während große Partikel noch recht scharfe Intensitätsverteilungen mit ausgeprägten Maxima und Minima bei definierten Winkeln produzieren, wird bei kleineren Partikeln das Streulichtmuster immer diffuser und auch die Gesamtintensität nimmt ab. In der ISO 13320 wird dieses Verfahren der Laserbeugung eingehend und umfassend beschrieben. Messprinzip und Aufbau eines modernen Lasergranulometers ist in Abb. 9 am Beispiel des Microtrac SYNC dargestellt

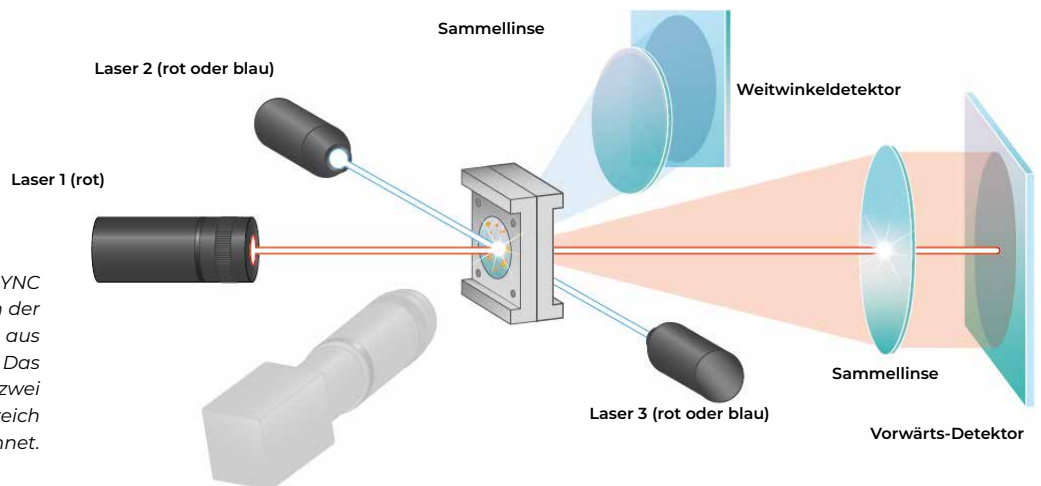


Abb. 9: Aufbau des SYNC Lasergranulometers. Die Probe in der Messzelle wird von drei Lasern aus verschiedenen Winkeln erfasst. Das entstehende Streulicht wird von zwei Detektor-Arrays über einen Winkelbereich von insgesamt 0,02° bis 163° aufgezeichnet.

Gründe für die Beliebtheit der Laserbeugung sind die enorme Flexibilität und die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten. Der Messbereich liegt bei 10 nm bis 4 mm, was einem Faktor von 400.000 zwischen kleinstem und größtem Partikel entspricht. Damit ist der Dynamikbereich größer als bei allen anderen vorgestellten Methoden. In der Praxis wird die Laserbeugung allerdings meist in einem Größenbereich von ca. 30 nm bis 1 mm eingesetzt. Bei sehr kleinen Partikeln ist die Streuintensität schwach und die Winkelabhängigkeit des Signals gering. Am oberen Ende des Messbereiches werden die sehr kleinen Beugungswinkel der großen Partikel messtechnisch schwierig aufzulösen. Ein weiterer Pluspunkt der Laserbeugung ist die Möglichkeit, nasse und trockene Proben zu messen, und dass bei Messzeiten, die üblicherweise unter einer Minute liegen. Der gesamte Prozess ist über SOPs automatisierbar und die Handhabung ist so einfach, dass schon nach kurzer Einweisung Analysen durchgeführt werden können.

Bei der Laserbeugung beziehen sich alle Mess-Signale auf die Größe einer wirkungsgleichen Kugel. Das Ergebnis ist daher ein „Äquivalentdurchmesser“ (ESD, equivalent sphere diameter). Die Partikelform ist, anders als bei der Bildanalyse, über Laserbeugung nicht messbar. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss zudem beachtet werden, dass das Streulichtmuster von vielen Partikeln unterschiedlicher Größe gleichzeitig erzeugt wird. Über mathematische Modelle wird auf eine Partikelgrößenverteilung zurück gerechnet. Es handelt sich also um ein sogenanntes Kollektivmessverfahren. Dies bringt sowohl Vor- als auch Nachteile: die Messung ist einerseits sehr robust, gut wiederholbar und nicht anfällig für Störeinflüsse wie z. B. Temperaturschwankungen, Vibration oder sogar Kontamination und Verunreinigungen, da das hiervon erzeugte Signal mit einer Nullmessung abgezogen wird. Auf der anderen Seite ist Laserbeugung aber auch relativ unempfindlich gegen geringe Mengen „Überkorn“. Daher werden meist nur Perzentile zwischen d10 und d90, evtl. noch d95 angegeben. Auch die Analyse von Mischungen unterschiedlich großer Partikel, deren Modalwerte nahe beieinander liegen, ist mit Laserbeugung oft schwierig.

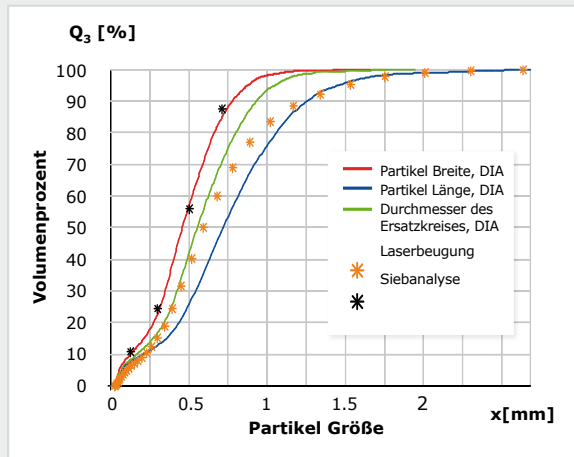
Viele Anwender stehen vor der Frage, ob für sie ein Laserbeugungs-Gerät oder ein Bildanalyse-System besser geeignet wäre. Im nächsten Abschnitt vergleichen wir die beiden Methoden, um für den konkreten Einzelfall eine Entscheidungshilfe anzubieten.

## Laserbeugung, Bildanalyse oder beides?

Die Messbereiche von Laserbeugung und dynamischer Bildanalyse überlappen sich teilweise. In den Fällen, in denen Partikel kleiner 1 µm gemessen werden sollen, ist die Lage eindeutig: hier muss Laserbeugung eingesetzt werden. Gleiches gilt, wenn Partikel im Millimeterbereich vorliegen: in diesem Fall ist die Bildanalyse die Methode der Wahl. Viele Proben haben aber Größenverteilungen im Bereich 1 µm – 1 mm und hier können beide Methoden sinnvoll eingesetzt werden. Wie unterscheiden sich die Ergebnisse also, wenn ein solches Material mit beiden Techniken analysiert wird?

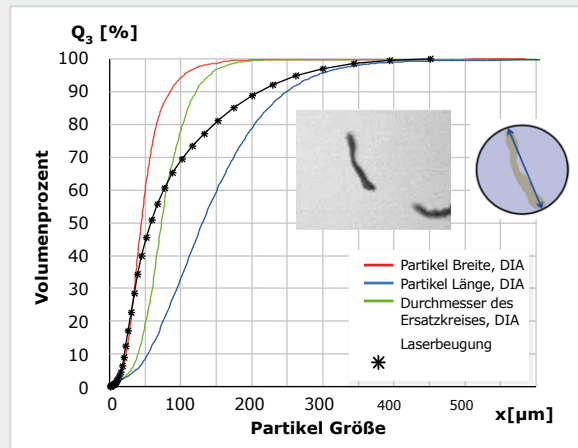
Abb. 10 zeigt Größenverteilungen von einer Probe Kaffeepulver, gemessen mit Laserbeugung und Bildanalyse. Bei der Bildanalyse sind Verteilungen analog zur Abb. 5 basierend auf Breite, Länge und kreisäquivalentem Durchmesser dargestellt; Laserbeugung liefert nur eine Verteilung. Da hier von kugelförmigen Modellpartikeln ausgegangen wird, korreliert das Ergebnis am besten mit „Durchmesser des flächengleichen Kreises“ der Bildanalyse. Allerdings liefert Laserbeugung tendenziell immer breitere Verteilungen, da hier auch beispielsweise die Länge der Partikel Beugungssignale produziert, die dann auch im Ergebnis enthalten sind. Außerdem fällt auf, dass die Bildanalyse immer besser mit der Siebung korreliert, die ebenfalls in Abb. 10 durch schwarze Punkte dargestellt ist.

Abb. 10: Messungen einer Probe Kaffeepulver mit Laserbeugung (orange), dynamischer Bildanalyse (rot / grün / blau) und Siebanalyse (schwarz).



Wie die Unterschiede zwischen Laser und Bildanalyse aussehen, hängt auch von der Partikelform ab. Während bei kugelförmigen Partikeln üblicherweise eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wird, liegen die Resultate bei extremen Partikelformen weiter auseinander. Dennoch verläuft die Verteilungskurve der Laserbeugung immer zwischen denen der Größendefinition „Breite“ und „Länge“ der Bildanalyse, je nach Material entweder näher an der Breite oder der Länge. Abb. 11 zeigt diesen Vergleich für Cellulosefasern, also sehr längliche Partikel. Die Laserkurve verläuft näher an der Breitenmessung der Bildanalyse, da von dieser Seite der Fasern statistisch gesehen öfter Streulicht auf die Detektoren gelangt.

Abb. 11: Messung einer Probe Cellulosefasern mit dem CAMSIZER X2 (Bildanalyse): Partikelbreite (rot), Partikellänge (blau), kreisäquivalenter Durchmesser (grün) und Laserbeugung (schwarz). Das Laser-Ergebnis ist eine Mischung aus Länge und Breite und zeigt einen kontinuierlichen Übergang. DIA kann Länge und Breite gesondert bestimmen.



Beim Vergleich der beiden Techniken stellt man fest, dass die Nachteile der einen Methode die Vorteile der anderen sind und umgekehrt. Daher bietet es sich an, beide Methoden in einem Messgerät zu vereinen. Dies ist bei dem Microtrac SYNC der Fall, bei dem es sich primär um ein Laserbeugungsgerät handelt, allerdings mit eingebauter Stroboskoplichtquelle und Kamera für dynamische Bildanalyse. Dabei werden für beide Messungen dieselbe Probenzufuhr, Messzelle und optische Bank genutzt, es werden also die gleichen Partikel ausgewertet. Dadurch wird die Partikelform zugänglich, was für viele Anwendungen wertvolle Zusatzinformationen liefert und außerdem hilft, mit Laserbeugung bestimmte Verteilungen unregelmäßiger Partikel wie die der Cellulosefasern in Abb. 11 zu interpretieren. Durch die Bildanalyseoption wird außerdem die Empfindlichkeit für Überkorn deutlich verbessert, die bei reiner Laserbeugung auf ca. 2 Vol.% begrenzt ist, und die Genauigkeit besonders für große Partikel wird verbessert. Dies geschieht über einen patentierten BLEND-Algorithmus, der bei Bedarf die Bildanalyse-Daten und Laser-Daten in ein Ergebnis zusammenfügt (Abb. 12).

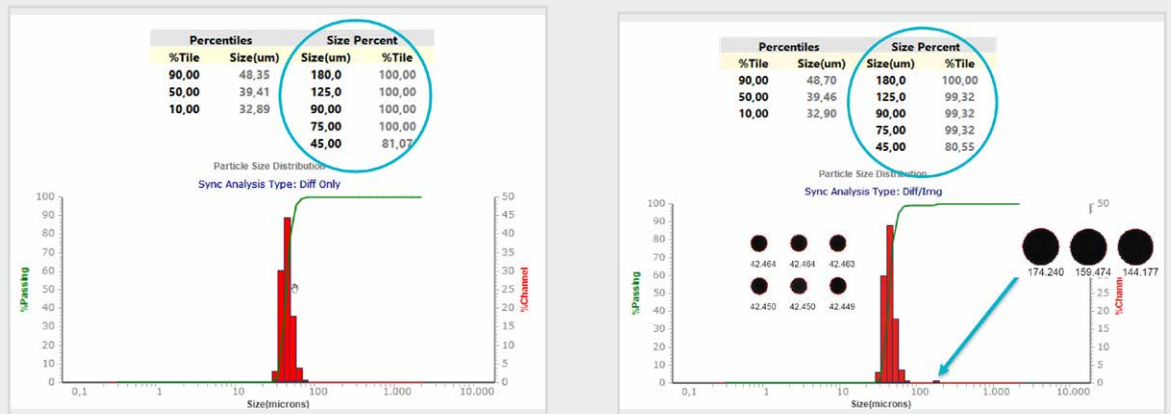
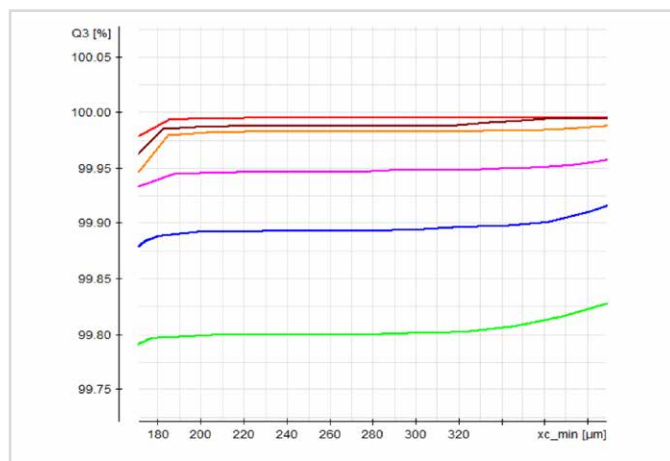


Abb. 12: Überkornerkennung. Zu einer Probe Metallpulver wurde kontrolliert Überkorn zugefügt. Links: Mit Laserbeugung allein lässt sich in der Probe enthaltenes Überkorn nicht nachweisen. Durch die Kombination mit Bildanalyse im Microtrac SYNC werden 0.5 % Überkorn erfasst und dargestellt.

Unten: ein reines Bildanalyse-Gerät wie der CAMSIZER X2 kann Überkorn auch in Geringen Konzentrationen wie 0.005 % noch korrekt messen.

% Übergröße >200 µm hinzugefügt	% Übergröße >200 µm entdeckt von CAMSIZER X2	Unterschied
0,005%	0,005%	0,000%
0,010%	0,013%	0,003%
0,020%	0,019%	0,001%
0,050%	0,054%	0,004%
0,100%	0,107%	0,007%
0,200%	0,201%	0,001%
1,000%	0,936%	0,064%



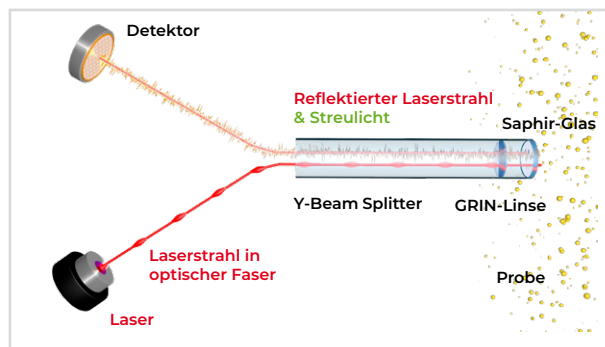
Um die Vorteile der Bildanalyse jedoch voll auszunutzen, empfiehlt sich die Verwendung eines reinen Bildanalyzesystems wie des CAMSIZER X2. Dieses Gerat ist voll auf Bildauswertung optimiert, was sich allein schon in der deutlich hoheren Bildaufnahme rate auBert: SYNC: 22-60 Bilder pro Sekunde, CAMSIZER X2: 320 Bilder pro Sekunde. Dadurch wird eine hervorragende Messstatistik erzielt und damit bessere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, gerade fUr breite Verteilungen. Des Weiteren ist die SensitivitAt fUr Ubekorn oder andere unerwunschte Partikel (z. B. verschmolzene Kugeln in Metallpulvern, Abb. 12) noch einmal deutlich hoher und es lasst sich nahezu problemlos der Vergleich zur Analysensiebung herstellen.

## Dynamische Lichtstreuung (DLS): Nanopartikelanalyse und mehr

Die dynamische Lichtstreuung (DLS, ISO 22412) ist ein etabliertes und prazises Messverfahren zur Charakterisierung von PartikelgroBen in Suspensionen und Emulsionen. Sie basiert auf der Brownschen Bewegung von Partikeln: diese besagt, dass sich kleinere Partikel schneller, groBere hingegen langsamer in einer Flussigkeit bewegen. Das von Partikeln gestreute Licht beinhaltet Informationen zur Diffusionsgeschwindigkeit und somit zur GroBenverteilung. Die Beziehung von Diffusionskonstante, Temperatur, Viskositat und hydrodynamischen Partikeldurchmesser ist in der Stokes-Einstein-Beziehung festgelegt (Abb. 13).

Dynamische Lichtstreuung ermoglicht die Analyse von Partikeln in Suspensionen und Emulsionen in einem GroBenbereich von 0,3 nm bis 10.000 nm. Das Funktionsprinzip eines DLS-Analysators ist in Abb. 13 gezeigt. Bei dem hier dargestellten Aufbau handelt es sich um sogenannte heterodyne Detektion, die in allen DLS-Geratzen von Microtrac zum Einsatz kommt. Das Streulicht wird in 180° Ruckstreurichtung aufgezeichnet. Es enthalt Informationen uber die Bewegungsgeschwindigkeit der streuenden Partikel in Form von geringen Fluktuationen in der Intensitat. Durch Uberlagerung mit einem Referenzstrahl werden diese Fluktuationen gemessen und uber eine Fast-Fourier-Transformation ausgewertet. Das resultierende Frequenz-Power-Spektrum enthalt alle Informationen zur PartikelgroBenverteilung. Die Hardware ist in eine Sonde integriert, die durch Eintauchen in verschiedensten Gebinden und unterschiedlichen Volumina in-situ messen kann

Abb. 13: Funktionsprinzip der dynamischen Lichtstreuung bei Microtrac Analysatoren und die der Methode zu Grunde liegende Stokes-Einstein-Beziehung.



$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_p}$$

**k** = Boltzmann constant; **T** = Temperature; **η** = Viscosity

Dynamische Lichtstreuung ist ein Verfahren, das sich besonders zur Analyse und Charakterisierung von Nanopartikeln eignet. Weitere Vorteile sind die Messungen von sowohl hoch konzentrierten als auch stark verdunnten Proben sowie die Moglichkeit der Bestimmung von Zetapotential und Konzentration, die in vielen Analysatoren integriert ist.

## Laserbeugung oder dynamische Lichtstreuung?

Auch bei Laserbeugung und DLS gibt es eine Überlappung der Messbereiche und auch hier ist die Laserbeugung die vielseitigere Methode. Für Trockenmessung ist DLS nicht und für Partikel über 1 µm nur bedingt geeignet. Ein großer Vorteil der DLS ist jedoch, dass hier in einem breiteren Konzentrationsbereich gearbeitet werden kann, der im Idealfall zwischen wenigen ppm und bis zu 40 Vol.% liegt. In vielen Fällen ist dies ein deutlicher Vorteil, denn bei der Verdünnung kann es zu einer Veränderung der Größenverteilung, beispielsweise durch Agglomeratbildung kommen. Bei der Laserbeugung wird die Partikelkonzentration je nach Probenmaterial anhand der Laser-Transmission und der Stärke des Detektorsignals eingestellt. Die Partikelkonzentration liegt üblicherweise im Bereich von ca. 0,1 Vol.%.

Bei den Messergebnissen muss man beachten, dass es sich bei DLS um einen hydrodynamischen Durchmesser handelt und dass die Größenverteilungen intensitätsbasiert sind. Das bedeutet, dass die enthaltenen Partikelgrößen gemäß ihrem Beitrag zur Gesamtintensität gewichtet werden. Da große Partikel streulichtstärker sind als kleine Partikel, ist die intensitätsbasierte Verteilung größer als die Volumenverteilung der Laserbeugung. DLS Daten lassen sich aber mittels Mie-Theorie zuverlässig in Volumenverteilungen umrechnen, sodass bei Beachtung aller Randbedingungen eine sinnvolle Vergleichbarkeit zwischen beiden Methoden hergestellt werden kann, wie das Beispiel einer Probe Bariumsulfat in Abb. 14 verdeutlicht. Zwar ist es mit Laserbeugung möglich, auch unter 100 nm sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, aber in Hinblick auf Genauigkeit hat in diesem Größenbereich die DLS Vorteile. Oberhalb von 100 nm ist die Laserbeugung im Vergleich zu DLS mit steigender Partikelgröße besser geeignet.

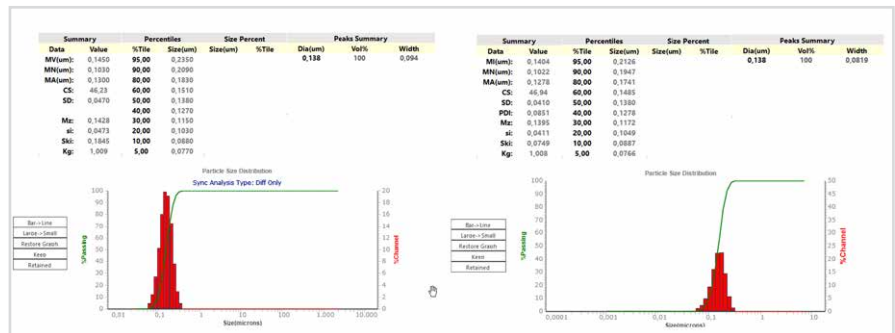


Abb. 14: Größenverteilung einer Bariumsulfat-Suspension gemessen mit Laserbeugung (Microtrac SYNC) und DLS (Nanotracs Flex). Die Übereinstimmung der Messwerte ist hervorragend, der Median liegt bei 138 nm.

## Zusammenfassung

Für die Partikelcharakterisierung stehen je nach Größenbereich und Fragestellung verschiedene Techniken zur Verfügung, die zum Teil nur unter bestimmten Voraussetzungen miteinander vergleichbar sind. In den Tabellen sind jeweils die Methoden gegenüber gestellt, die sich vom Messbereich her überlappen.

Tabelle 1: Vergleich Siebanalyse und dynamischer Bildanalyse

	Siebanalyse	Bildanalyse
Partikelmodell	Gegenüberstellung mit Aperturen, äquivalenter Durchmesser	direct length/width measurement; diameter calculation from the projection surface; different size models
Größenbereich	20 µm - 125 mm (Drahtgeflechtsiebe)	from 1 µm (CAMSIZER® X2) to 135 mm CAMSIZER® XL
Formanalyse	Nein	Ja
Nachweis von zu großem Teilchen	jedes Teilchen	CAMSIZER® 3D: jedes Teilchen CAMSIZER® X2: <0.1% Vol.
Auflösung	schlecht	Sehr gut
Auflösung von Multimodalitäten	schlecht	ausgezeichnet
Reproduzierbarkeit und Vergleich von Labor zu Labor	beschränkt	sehr gut
Vergleichbarkeit der Ergebnisse	identische resultate möglich	
Prozesszeit	bis zu 30 min inkl.Reinigung	2-5 min pro Messung

Tabelle 2: Der Laser im Vergleich Beugung und dynamische Bildanalyse

	Laserbeugung	Bildanalyse
Partikelmodell	Äquivalenter Kugeldurchmesser (ESD)	direkte Längen-/Breitenmessung; Durchmesserberechnung aus der Projektionsfläche; verschiedene Größenmodelle
Messbereich	10 nm – 4 mm	>1 µm
Formanalyse	Nein	Ja
Nachweis von zu großem Teilchen	> 2% Vol.	CAMSIZER® 3D: jedes Teilchen CAMSIZER® X2: <0.005% Vol.
Comparability of results	in der Regel gut für den "äquivalenten Kreisdurchmesser", Laserbeugung neigt dazu, breitere Verteilungen zu haben	
Auflösung von Multimodalitäten	3 Modi max., standard 70 Kanäle (140 max.)	praktisch unbegrenzt
Prozesszeit	<1 min pro Messung	2-5 min pro Messung
Vergleichbarkeit mit Siebanalysen	schlecht	identische Ergebnisse möglich

Tabelle 3: Vergleich Laser Beugung und dynamische Lichtstreuung

	Laserbeugung	Dynamische Lichtstreuung
Partikelmodell	Äquivalenter Kugeldurchmesser (ESD)	hydrodynamischer Durchmesser, Kugelmodell
Messbereich	10 nm – 4 mm, stark im Bereich >100 nm	>0.3 nm - 10,000 µm, sstark im Bereich <500 nm
Formanalyse	nein	nein
Nachweis von zu großem Teilchen	> 2% Vol.	gut für intensitätsbasierte Verteilungen
Vergleichbarkeit der Ergebnisse	oft größer bei DLS aufgrund der Intensität, hydrodynamischer Durchmesser, in der Regel gute Vergleichbarkeit bei Volumenverteilungen	
Prozesszeit	<1 min pro Messung	2 min max. pro Messung
Konzentrationsbereich	geringe Konzentration, verdünnte Proben ca. 0,1 Vol.	stark verdünnte und hochkonzentrierte Proben
Trockenmessung	Ja	Nein