

PARTIKEL WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME
AUSGABE 19 | FEBRUAR 2018

Interview mit dem Geschäftsführer
der QUANTACHROME GmbH & Co. KG

Gasadsorption für Oberflächen- und
Porenanalyse **mit dem CryoSync™**

Das neue AUTOFLOW BET+:
ein Revival der BET-Flow-Methode

Der BETTERSIZER S3 Plus:
"The next Generation"
in der Partikelgrößenanalyse

Better Size
Better Shape
Bettersizer S3 Plus
Better Result
Better Value



Inhalt

Interview mit dem Geschäftsführer der QUANTACHROME GmbH & Co. KG zu seinem 25-jährigen Berufsjubiläum 2

„The next Generation“ in der Partikelgrößenanalyse: die Kombination statischer Lichtstreuung mit dynamischer Bildanalyse: der BETTERSIZER S3 Plus 4

Makroskopische Pulvercharakterisierung: vollautomatische Analyse physikalischer Pulvereigenschaften 8

Partikelgrößen- und -formbestimmung von Granulaten, trockenen Pulvern und Dispersionen mit dynamischer Bildanalyse 10

Hitzebeständigkeit von lipidbasierten Salben 12

Welche Vorteile bringt ein Mikrofluidikrheometer? 14

Die Entwicklung des LabSPA als Labordienstleister für die Charakterisierung für Dispersionen, Pulver und poröse Materialien 18

Das neue AUTOFLOW BET+: ein Revival der Flow-Methode 20

Interview Fortsetzung 22

Kleine Option mit großer Wirkung: die Gasadsorption für Oberflächen- und Porenanalyse mit dem CryoSync™ 24

Die QUANTACHROME-Homepage: alles aktuell in deutscher Sprache und mit Neuigkeiten 2 mal monatlich 30

Die QUANTACHROME-Veranstaltungen: Seminare, Tagungen und Messen 2018 31



Anlässlich seines 25-jährigen Berufsjubiläums informiert Sie unser Geschäftsführer Dr. Dietmar Klank in folgendem Interview über Entwicklungen und Neuigkeiten bei der QUANTACHROME GmbH & Co. KG, das Interview führte Elke Peter, info@elke-peter-werbung.de:

Herr Dr. Klank, Sie begingen vor Kurzem Ihr 25-jähriges Berufsjubiläum, wozu ich Ihnen herzlich gratulieren möchte. Wie fühlen Sie sich zum Jubiläum?

Aus heutiger Sicht bin ich mit der persönlichen und beruflichen Entwicklung sehr zufrieden. Man kann ja als junger Absolvent kaum vorhersehen, was das Berufsleben alles mit einem vorhat. Heute bin ich für die QUANTACHROME GmbH & Co. KG bereits mehr als 10 Jahre an verantwortlicher Stelle tätig und freue mich, dass der momentane Stand wirklich gut ist. QUANTACHROME steht für stetige Entwicklung. Das aktuelle Geschäftsjahr wird das mit Abstand umsatzstärkste der bisherigen Firmengeschichte und wir sind inzwischen mit Projekten beschäftigt, die wir uns vor wenigen Jahren noch nicht haben träumen lassen.

Wie war Ihr Einstieg in das interessante Feld der Partikelmesstechnik? Sie haben gleich nach Ihrem Universitätsabschluss in dieser Branche begonnen. Warum haben Sie als Chemiker diesen Berufsweg eingeschlagen?

Ich stamme ja aus Mitteldeutschland und hatte seinerzeit an der Universität Leipzig Chemie studiert. Im Jahr 1992 promovierte ich auf dem Gebiet der Mikroporencharakterisierung von Kohlenstoffadsorbentien (Aktivkohlen, Aktivkokse, Kohlenstoffmole-

kularsiebe). Das war die Zeit, als in den neuen Bundesländern alles im Umbruch war. Einerseits wurden Zehntausende im traditionellen Chemiedreieck Bitterfeld-Wolfen/Buna/Leuna arbeitslos, andererseits floss viel Geld, um Universitätslabore und andere Einrichtungen auf den neuesten technischen Stand zu bringen. Hatte ich meine Dissertation also noch auf der Datenbasis selbst gebauter, manuell bedienbarer Adsorptionsgeräte geschrieben, bekamen wir im Jahr 1992 einen automatischen Sorptionsanalysator. Für mich entwickelte sich daraus letztendlich ein Stellenangebot für den Vertrieb solcher Analysegeräte. Erst da beschäftigte ich mich überhaupt mit dem Berufsbild Vertrieb, nahm die Stelle an und wurde so zuständig für den Vertrieb in den neuen Bundesländern.

Als Neueinsteiger im Vertrieb seinerzeit, wie waren die Anfangsjahre geprägt?

Sowohl für mich als auch für meine Kunden war die Zeit eine besondere. Der professionelle Vertrieb war recht neu und der Begriff Vertrieb besonders in den neuen Bundesländern ziemlich negativ besetzt. Andererseits konnte man seine Stärken genau dann ausspielen, wenn man authentisch blieb und tatsächliche Lösungen anbot. So war ich besonders im Vertrieb von Adsorptionsgeräten erfolgreich. Man hat halt fachliche Vorteile, wenn man genau auf dem Gebiet arbeiten kann, auf dem man promoviert hat. Andererseits war die Vertriebsarbeit von Anfang an sehr interessant durch den Kontakt mit ganz anderen Branchen, denn einige Analysegeräte haben einen sehr breiten Anwendungsbereich. Manches aus dieser Zeit sehe ich heute auch mit einem Schmunzeln. So hatte ich im Jahr 1994 einige Wochen lang kein Telefon zur Verfügung und nutzte deshalb eine öffentliche Telefonzelle, um Kunden anzurufen. Mancher Professor wird dann irritiert gewesen sein über die abrupte Beendigung des Telefonats, nachdem ich die letzte verbliebene Münze in den Münzfernsprecher steckte...

Soviel ich weiß, begannen Sie Ihre Vertriebstätigkeit nicht bei QUANTACHROME. Wie war Ihr Werdegang?

Ich begann im Jahr 1992 mit dem Vertrieb der Messgeräte von MICROMERITICS, war also im heutigen „Neudeutsch“ Account Manager für die neuen Bundesländer. Ende

Impressum

Herausgeber:

QUANTACHROME GmbH & Co. KG
Rudolf-Diesel-Straße 12
85235 Odelzhausen
Telefon +49 8134-9324-0
Telefax +49 8134-9324-25
info@quantachrome.de
www.quantachrome.eu.com

Redaktion:

Sascha Nowak

Abbildungen:

QUANTACHROME GMBH & CO. KG, FORMULACTION, BETTERSIZER, FOTOLIA, QUANTACHROME INSTRUMENTS

1998 wechselte ich dann zu QUANTACHROME. Fachlich wurde die Produktpalette dadurch für mich deutlich breiter, z.B. spielten Partikelgrößen- und Zetapotentialmessgeräte eine größere Rolle. Wie das in kleinen Firmen üblich ist mit Mehrfachfunktionen, wurde ich als Gebietsbetreuer im Vertrieb bei QUANTACHROME Produktspezialist für akustische und elektroakustische Spektrometer, später dann in Parallelfunktion Marketingleiter.

Zurück zu den 90er Jahren, nach 6 Jahren bei MICROMERITICS wechselten Sie vor fast genau 20 Jahren zu QUANTACHROME, also innerhalb der Branche. Gab es dafür Gründe, über die man sprechen kann und wie haben Ihre Kunden reagiert?

Der Wechsel von MICROMERITICS zu QUANTACHROME war eine meiner schwierigsten beruflichen Entscheidungen und fiel nicht von einem Tag auf den anderen. Wir waren seinerzeit in der MICROMERITICS GmbH sieben Angestellte, die Zahl ist seither eher noch gesunken. QUANTACHROME rekrutierte zu dieser Zeit eine Reihe von Mitarbeitern. Auf der Basis der bekannten CILAS-Lasergranulometer und entsprechenden Entscheidungen der Firmenleitung war das Potential vorhanden, ein QUANTACHROME-Labor für Testmessungen aufzubauen. Während wir bei MICROMERITICS unsere Testproben zur Mutterfirma sendeten und teilweise acht Wochen auf die Ergebnisse warteten, entschieden sich aufgrund kurzer Bearbeitungszeiten immer mehr Interessenten für ein QUANTACHROME-Messgerät. Leider führte bei MICROMERITICS kein Weg zu einer sinnvollen Entscheidung auf diese Entwicklung zu reagieren, wobei ich erst nach zwei Jahren vieler nutzloser Diskussionen die Konsequenzen aus der Situation zog. Dass meine beiden damaligen Vertriebskollegen nach ca. vier bzw. acht Jahren ebenfalls auf eigenen Wunsch die Firma verließen, hatte mich im Nachhinein in meinen wesentlichen Einschätzungen bestätigt.

Natürlich konnten einige meiner Kunden diesen Schritt nicht verstehen und fühlten sich von mir hinsichtlich der fachlichen Beratung im Stich gelassen. Allerdings hat die Entwicklung seither ganz klar gezeigt, dass QUANTACHROME eine viel höhere Entwicklungsgeschwindigkeit besitzt. Waren es bei meinem Beginn bei QUANTACHROME immerhin schon 15 Mitarbeiter, so sind es aktuell mehr als 30. Wesentlicher Grund für meine Entscheidung damals war ein fehlendes Testlabor als Basis für schnelle Kundenhilfe – und das gibt es ja bis heute dort noch nicht. Unser QUANTACHROME-Labor, inzwischen nennen wir es LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis), hat sich dagegen kontinuierlich weiter entwickelt und beschäftigt vier Mitarbeiterinnen und einen Mitarbeiter. Dabei ist unser Entwicklungslabor in Leipzig noch nicht mal eingerechnet, wo wissenschaftliche Mitarbeiter an speziellen Kundenlösungen arbeiten. Die Entwicklung hat gezeigt, dass es bei QUANTACHROME keine Stagnation, sondern 20 echte Entwicklungsjahre gab und deshalb war meine Entscheidung gerade aus heutiger Sicht richtig.

Wie entwickelte sich Ihre berufliche Situation bei QUANTACHROME?

Aus den Erfahrungen eines Firmenwechsels und gespürter beruflicher Unsicherheit begann ich neben meiner Vertriebstätigkeit ein BWL-Fernstudium an der Fernuniversität Hagen. Zusätzlich übernahm ich die schon erwähnte Funktion eines Produktspezialisten Akustik (Partikelgrößenanalyse) und Elektroakustik (Zetapotential), dann die des Produktspezialisten Gasadsorption und im Jahr 2002 die Marketingleitung. Etwa 20 Jahre lang arbeitete ich auch im DIN-Ausschuss für Oberflächen- und Porenanalytik mit. Für die DIN-Norm zur Gaspyknometrie (DIN 66137-2) hatte ich z.B. den ersten Entwurf geschrieben und finde mich heute in der Norm noch wieder. Es waren enorm arbeitsreiche Jahre, aber so hatte ich den Vertrieb, die Arbeit als Produktspezialist,

das Marketing und auch die Betriebswirtschaft vertiefend kennengelernt. Die Übernahme der Marketingleitung war ein wesentlicher Meilenstein sowohl in meiner beruflichen Entwicklung als auch in der Entwicklung der Firma.

Inwiefern? Gab es vorher kein Marketing? Woran lässt sich dieser Entwicklungsschritt verdeutlichen?

Kurz gesagt: am Umsatz. Als wesentliches Beispiel sei unsere Firmenzeitschrift „PARTIKELWELT“ genannt, die in ein Marketingkonzept eingebettet wurde und deren erste Ausgabe im September 2002 erschien. Es ergab sich in den darauffolgenden Jahren eine klare Korrelation zwischen dem qualitativ deutlich verbesserten Marketing in Kombination mit den Fähigkeiten der sehr erfahrenen QUANTACHROME-Vertriebsmitarbeiter. Und wenn ich von Marketing spreche, dann meine ich bei QUANTACHROME immer fachliches Marketing. In manchen der Fachartikel stecken wochenlange Labormessungen, um den Leserinnen und Lesern unsere Erfahrungen auf den entsprechenden Gebieten zu vermitteln. Deshalb ist es schön zu hören, wenn Kunden fragen, wann denn die nächste PARTIKELWELT erscheint oder wenn die Möglichkeit genutzt wird, frühere Ausgaben der PARTIKELWELT von unserer Homepage www.quantachrome.de herunterzuladen.

Im Jahr 2004 wurden Sie zweiter Geschäftsführer und übernahmen Ende 2006 nach dem Ruhestand des Firmengründers Karl-Jürgen Rath die inzwischen in eine GmbH & Co. KG umgewandelte Firma. Zusätzlich zur Marketingentwicklung ab 2002, welche Meilensteine sehen Sie noch in der QUANTACHROME-Historie?

Die Firmenentwicklung basiert natürlich auf der Firmengründung im Jahr 1990 durch den damaligen Geschäftsführer Karl-Jürgen Rath. Das ist der Grundstein, auf dem wir heute agieren. Der Umsatzanstieg am Anfang der 90er Jahre war wesentlich mit den traditionell verbreiteten CILAS-Lasergranulometern, einer starken Vertriebsmannschaft und einer seit jeher ausgeprägten Serviceorientierung verbunden. Weitere Meilensteine konnte ich dann schon mitgestalten, wie die zusätzlichen Produktgruppen von DISPERSION TECHNOLOGY im Jahre 1999 und von

Lesen Sie das Interview weiter auf Seite 22 >>>



„The next Generation“ in der Partikelgrößenanalyse: Die Kombination statischer Lichtstreuung mit dynamischer Bildanalyse: der BETTERSIZER S3 Plus

Dr.-Ing. Christian Oetzel, christian.oetzel@quantachrome.de

Motivation

Die „statische Lichtstreuung“ oder „Laserbeugung“ hat sich seit den 70er Jahren zu einer der wichtigsten und am weitesten verbreiteten Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung entwickelt. Gründe für diese Entwicklung sind Schwächen der bis dato hauptsächlich verwendeten Verfahren wie zum Beispiel der Siebung: lange Messzeiten, eingeschränkter Messbereich vor allem im Feinbereich ($< 10 \mu\text{m}$), aber auch geringe Auflösung der Verteilung und teilweise schlechte Reproduzierbarkeit. Genau in diesen Punkten liegen die Stärken der statischen Lichtstreuung! Darüber hinaus ist die Methode gut automatisierbar und lässt sich bei geeignetem Gerätesetup sehr bedienerfreundlich umsetzen.

Wie alle anderen auf dem Markt erhältlichen Verfahren besitzt jedoch die Laserbeugung Schwächen, die insbesondere durch das immer weiter voranschreitende Interesse der Hersteller, den Messbereich sowohl nach unten als auch nach oben massiv zu erweitern, ans Licht kommen. Statische Lichtstreuung beinhaltet ein optisches Fittverfahren: Das gemessene Lichtstreuungsspektrum wird auf Basis einer Theorie (Mie oder Fraunhofer) angefitet und dabei die Partikelgrößenverteilung berechnet. Ob die berechnete Verteilung der Realität entspricht oder ob andere Begebenheiten wie z.B. Agglomeration oder eine von der idealen Kugel abweichende Teilchenform das Ergebnis maßgeblich beeinflussen, darüber liefert die Methode keine Information. Insbesondere bei sehr breiten Verteilungen werden Anteile im Grobbereich gar nicht oder ungenau gefunden, da die anzahlmäßig wesentlich häufiger vorkommenden kleinen Partikel statistisch dominieren. Dadurch, dass grobe

Partikel (insbesondere $> 100 \mu\text{m}$) ausschließlich in Vorwärtsrichtung streuen, gestaltet sich die Auflösung des Streuspektrums für diesen Bereich als zunehmend schwierig insbesondere dann, wenn gleichzeitig auch sehr kleine Teilchen erfasst werden sollen.

Um diese Problematik im oberen Größenmessbereich zu lösen, bietet sich die Kombination der statischen Lichtstreuung mit dynamischer Bildanalyse an! Die Bildanalyse liefert eine exakte Größenbestimmung grober Teilchen und ermöglicht darüber hinaus detaillierte Informationen über die Einzelteilchen des Partikelkollektivs: Überkörner oder Agglomerate können direkt erfasst werden. Durch die aufgenommenen Bilder lassen sich auch wesentliche Informationen über die Teilchenform gewinnen. Eine messtechnische Umsetzung dieser Methodenkombination ist jedoch eine Herausforderung, denn es bedarf einer leistungsfähigen optischen Bank, eines ultraschnellen und hochauflösenden Kamerasystems sowie einer sehr leistungsfähigen Software, um alle Informationen direkt online zu verarbeiten.

Im BETTERSIZER S3 Plus (Abb. 1) ist dies erstmals gelungen und damit bietet das Gerät eine auf dem Markt einzigartige allumfassende Charakterisierungsmöglichkeit hinsichtlich Partikelgröße und -form vom Nano- bis in den Millimeterbereich.

Abbildung 1
BETTERSIZER S3 Plus



Der BETTERSIZER S3 Plus - Gerätetechnik

Den grundsätzlichen Aufbau des BETTERSIZER S3 Plus zeigt Abb. 2: Auf der Basisplattform befinden sich auf der rechten Seite der Nass-Messzelle eine Laserdiode (grün, 532 nm), das CCD-Kamerasystem (2 Kameras, X0.5 und X10), Rückstreudetektoren und eine Fourierlinse direkt vor der Messzelle.

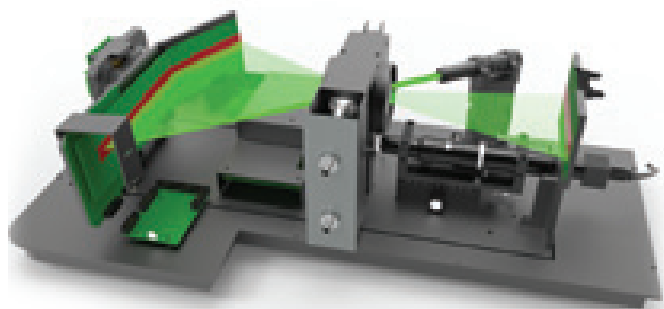


Abbildung 2
Aufbau des BETTERSIZER S3 Plus

Links der Messzelle sind eine zweite Fourierlinse sowie das Detektor-system zur Erfassung von Vorwärts- und Seitwärts-Streuung installiert (zwei Fourierlinsen = Doppellinsentechnik).

Dieses besondere Setup ermöglicht

1. die exakte Messung sehr kleiner Teilchen (ab 10 nm) durch die Doppellinsentechnik (statische Lichtstreuung)
2. gleichzeitig höchste Messpräzision bei sehr groben Teilchen (bis 3,5 mm) mithilfe der X 0.5 CCD Kamera (statische Lichtstreuung kombiniert mit dynamischer Bildanalyse)
3. Partikelformbestimmung, Überkornanalyse und Agglomerat-Check mit der X 0.5 und X 10 CCD-Kamera (dynamische Bildanalyse)

1. Statische Lichtstreuung mit der innovativen Doppellinsentechnik (DLOIS)

Die schematische Darstellung (Abb. 3) zeigt im Detail das besondere Setup der DLOIS-Technik (Dual Lenses & Oblique Incidence Optical System).

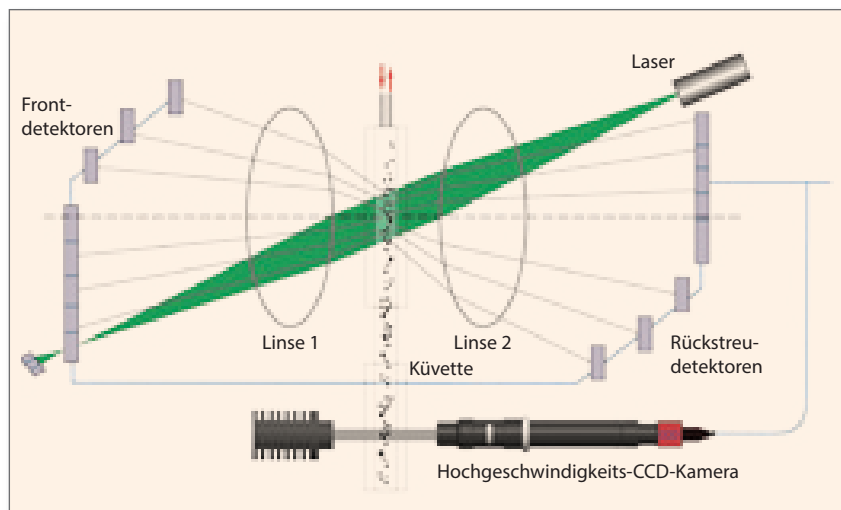


Abbildung 3 Schematische Darstellung der DLOIS-Technik im BETTERSIZER S3 Plus und CCD-Kameratechnik (X 0.5 und X 10)

Der Laser (Wellenlänge 532 nm) ist schräg zur Messküvette angeordnet, um einen möglichst breiten Streuwinkelbereich der seitlichen Frontdetektoren zu ermöglichen. Linse 2 erzeugt einen exakten Parallel-Laserstrahl, der auf die Probe trifft. Linse 1 fokussiert gemäß dem Fourieraufbau das gestreute Licht in die Detektorebene, dadurch müssen die streuenden Teilchen in der Küvette nicht zwangsweise in einer Ebene liegen – ein entscheidender Nachteil des herkömmlichen inversen Fourier-Aufbaus. Linse 2 sorgt ihrerseits für eine Fokussierung und damit Erfassung der Rückstreuung ebenfalls über einen im Vergleich mit anderen auf dem Markt befindlichen Systemen sehr großen Winkelbereich (0,02 – 165°) mit hervorragender Detektorauflösung. Insbesondere für die exakte Detektion sehr kleiner Teilchen (< ca. 500 nm) ist eine gute Streulichtauflösung im Rückstreubereich (> 90°) entscheidend (Abb. 4).

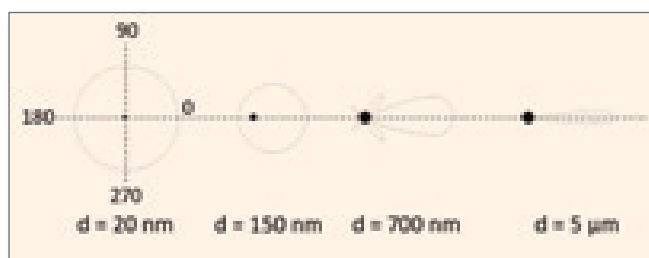


Abbildung 4 Beispiel für die Streuung von Laserlicht ($\lambda = 633 \text{ nm}$) an unterschiedlich großen Teilchen (Polardiagramme)

Durch die sehr breite Winkelabdeckung ergibt sich darüber hinaus der Vorteil, dass auf einen zweiten, kurzwelligeren Laser verzichtet werden kann und dementsprechend keine Streuspektren gemischter Wellenlängen gemessen werden, deren Auswertung mit den üblich verwendeten Modellen (FRAUNHOFER und MIE) streng genommen nicht zulässig ist!

2. Statische Lichtstreuung kombiniert mit dynamischer Bildanalyse

Wie bereits in Abschnitt 1 „Motivation“ beschrieben, ist insbesondere in breiten Größenverteilungen eine genaue Detektion grober Anteile mit statischer Lichtstreuung schwierig. Aus diesem Grund bietet sich die Kombination von statischer Lichtstreuung (feine Teilchen) mit der dynamischen Bildanalyse (grobe Partikel) an, um die Vorzüge beider Techniken zu nutzen.

Beim BETTERSIZER S3 werden die groben Teilchen mit einer integrierten Hochgeschwindigkeits-CCD Kamera (X 0.5) fotografiert und statistisch ausgewertet. Schematisch ist der Aufbau in Abb. 3 dargestellt: Während einer Messung bewegen sich die zu messenden Partikel zunächst durch die Messzelle zur Aufnahme des Lichtstreuungsspektrums (DLOIS) und anschließend durch die Kameraküvette – die Datenerfassung (statische Lichtstreuung, Bildanalyse) erfolgt also synchron! Das Live-CCD Kamerabild kann während der Messung online zugeschaltet werden, sodass der Anwender Dispergierung und Teilchenform direkt beurteilen kann (Kugeln, Agglomerate, ggf. Luftblasen, Abb. 5)

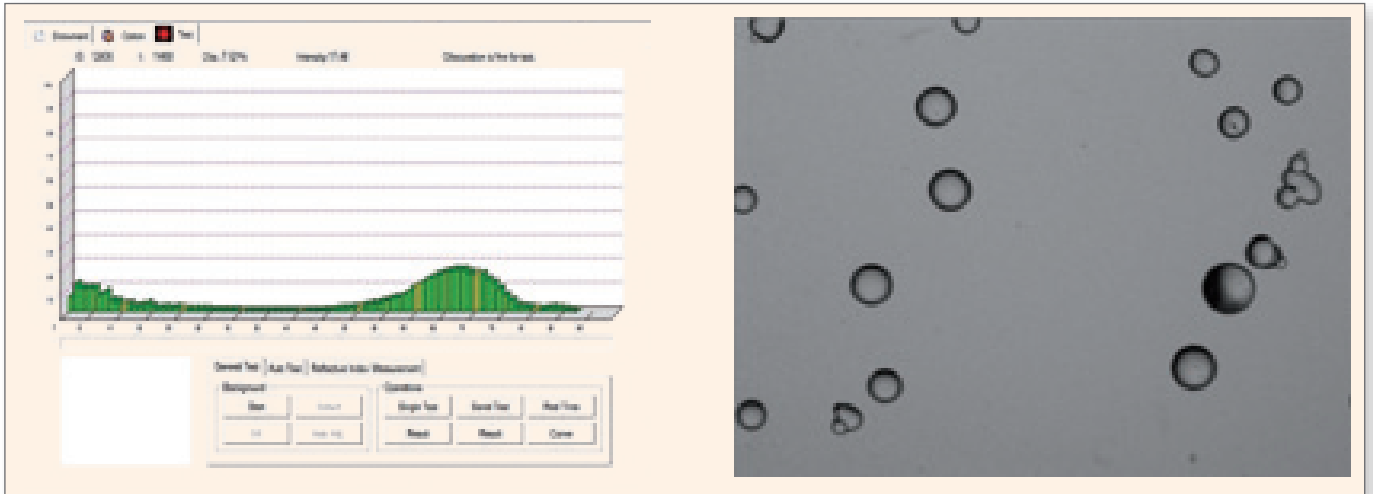


Abbildung 5 BETTERSIZER-Software mit Live-CCD-Kamerabild während einer Messung

Die Zusammenführung der Ergebnisse aus statischer Lichtstreuung und dynamischer Bildanalyse erfolgt über eine smarte Routine durch Gewichtung auf Basis der Konzentrationsbestimmung beider Methoden. Zusammengefasst ermöglicht die kombinierte Verwendung von DLOIS-Technik und dynamischer Bildanalyse eine präzise Messung von breit verteilten Systemen von 0,01 – 3500 µm sowie eine visuelle Beurteilung der durchgeführten Analyse.

3. Dynamische Bildanalyse zur Partikelformanalyse

Für die Teilchenformanalyse bietet der BETTERSIZER S3 Plus wahlweise zwei Hochgeschwindigkeits-CCD-Kameras mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von etwa 10000 Teilchen/Minute:

- a) X 0.5 fache Vergrößerung für grobe Teilchen (ca. 30 µm – 3500 µm)
- b) X 10 fache Vergrößerung für kleine Teilchen (ca. 4 µm – 100 µm).

Dabei wird jedes Einzelteilchen erfasst, als Bild gespeichert, nummeriert und statistisch ausgewertet. Neben verschiedenen Äquivalentdurchmessern (Fläche, Umfang, maximaler (L) und minimaler (D) Feret etc.) werden Aspektverhältnis (Aspect ratio, Länge L/Breite D), Zirkularität (Rundheit) und der Umfang (Perimeter) berechnet.

Neben der optimierten Bestimmung der Partikelgrößenverteilung bietet der BETTERSIZER S3 Plus die Option, wesentliche Formparameter zur zusätzlichen Charakterisierung bzw. Klassifizierung von Teilchen zu verwenden. Insbesondere bei stark formanisotropen Partikeln wie Fasern oder Plättchen ist dies ein klarer Vorteil gegenüber der klassischen „reinen“ Laserbeugung, die bei der Auswertung von kugelförmigen Teilchen ausgeht. Darüber hinaus lassen sich Agglomerationsgrad der Systeme beurteilen und Sonderaufgaben wie Überkornanalyse realisieren! Die Bestimmung verschiedener Äquivalentdurchmesser bietet zudem die Möglichkeit, mit anderen Verfahren zur Größenbestimmung wie Siebung, gut vergleichen zu können und ggf. deren Messergebnisse zu verifizieren.

Beispiel: Partikelgröße und Form gesiebter Glaskugeln

In diesem Versuch wurden kommerziell erhältliche Glaskugeln (gesiebt zwischen 400 µm und 800 µm) in der Standard-Nassdispersionseinheit eines BETTERSIZER S3 Plus in Wasser dispergiert und hinsichtlich Partikelgrößenverteilung gemessen. Die Auswertung erfolgte über die kombinierte Methode (statische Lichtstreuung nach Fraunhofer und dynamische Bildanalyse), das Messergebnis ist in Abb. 6 zu sehen.

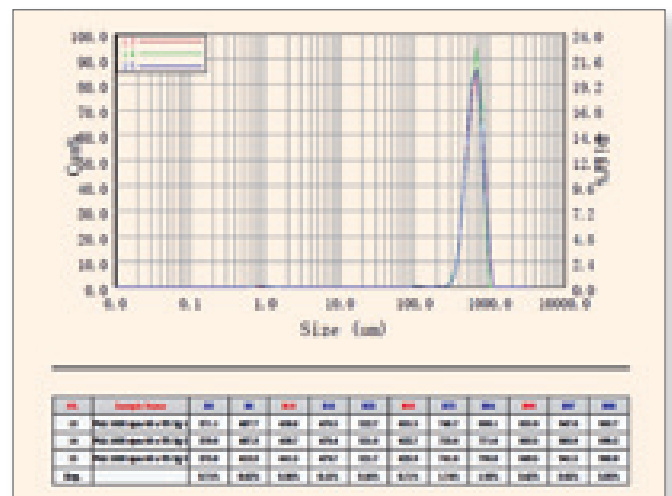


Abbildung 6 Gesiebte Glaskugeln, gemessen über statischer Lichtstreuung in Kombination mit dynamischer Bildanalyse (BETTERSIZER S3 Plus)

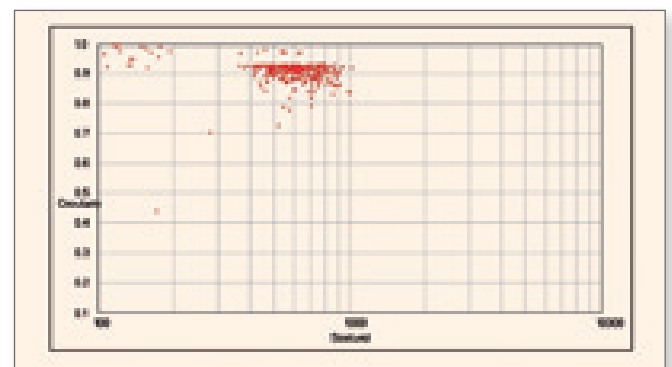
















Abbildung 7 Trenddiagramm Zirkularität vs. Äquivalentdurchmesser der Glaskugelprobe

Tabelle 1 Auszug aus der Detailinformationstabelle der einzelnen Glaskugeln

Nr.	Area [µm²]	CE-Diameter [µm]	Feret max L [µm]	Feret min D [µm]	L/D	Circularity	Graph
1	819450	1021	1163	926.5	1.255	0.919	
2	797400	1007	1348	777.5	1.734	0.835	
5	680400	930.7	1013	892.5	1.135	0.92	
11	626850	893.3	1110	765	1.45	0.901	
17	597825	872.4	1105	709.1	1.559	0.93	
18	586350	864	1144	750.6	1.525	0.862	
19	581625	860.5	1215	615.7	1.974	0.832	
31	528525	820.3	1028	698.1	1.473	0.921	
36	508500	804.6	1151	570.8	2.017	0.866	
37	504000	801	947.8	662.4	1.43	0.928	
38	501075	798.7	1005	630	1.595	0.917	
39	500400	798.2	812.7	789.4	1.029	0.929	
46	472275	775.4	940.9	740.3	1.27	0.889	
49	462150	767	1049	540	1.944	0.891	

Im Grobbereich liegt das erzielte Ergebnis etwas oberhalb der durch das Siebverfahren erwarteten maximalen Größe von 800 µm, im Feinbereich etwas darunter. Tabelle 1 verdeutlicht besonders durch die Bilder der ausgewählten Glaskugeln, wodurch die Unterschiede der Partikelgröße zwischen Siebung und Kombinationsmessung statische Lichtstreuung/dynamische Bildanalyse verursacht werden: Offensichtlich sind ein Großteil der Glaskugeln hinsichtlich ihrer Form weit entfernt von der idealen Kugel.

Abb. 7 zeigt das Trenddiagramm der Glaskugelprobe, wobei die Zirkularität gegen den Flächenäquivalentdurchmesser aufgetragen ist. Auch hier wird deutlich, dass ein großer Teil der Glasteilchen von der idealen Kugelform (Circle = 1.0) abweicht.

Selbst bei großzügiger Festsetzung von Zirkularität $C > 0.9$ (Tabelle 1, Teilchen Nr. 11) sind gemäß der Summenverteilungskurve dieses Wertes (Abb. 8) mehr als 50 % der Teilchen nicht rund – weichen also deutlich von der geforderten Qualitätsbezeichnung „Kugel“ ab.

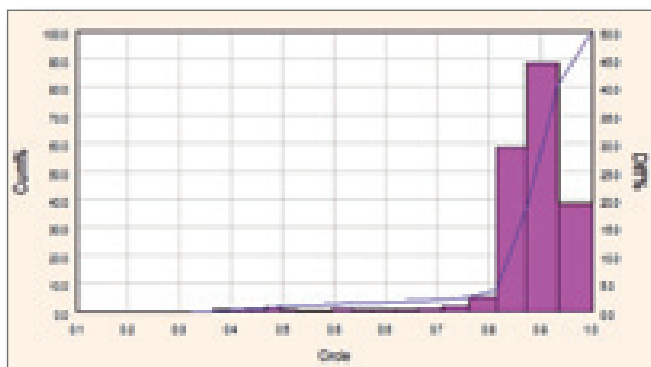


Abbildung 8 Summenverteilung der Zirkularität, mehr als 50 % der Partikel besitzen eine Zirkularität < 0.9

Fazit

Mit dem BETTERSIZER S3 Plus ist eine Neuentwicklung zur Partikelgrößenanalyse verfügbar, die sowohl durch wissenschaftliches und technisches Know-how als auch durch ein unübertroffenes Preis-Leistungsverhältnis überzeugt. Unter http://www.quantachrome.de/analysegeraete/bettersizer_s3_plus/ finden Sie nähere Informationen zum BETTERSIZER S3 Plus und zusätzliche Informationen, auch Test- und Auftragsmessungen sowie Gerätevorführungen können Sie gerne bei info@quantachrome.de anfordern.



Makroskopische Pulvercharakterisierung: Vollautomatische Analyse physikalischer Pulvereigenschaften

Dr. Frederik Schleife, frederik.schleife@quantachrome.de

Die makroskopischen, physikalischen Eigenschaften eines Pulverhaufwerks sind die grundlegenden Charakteristika pulverförmiger Materialien. Daher ist deren Kenntnis entscheidend für Pulverherstellung, -verarbeitung und -verpackung sowie den Transport, die Lagerung und Anwendung. Zum Beispiel sollten der Schüttwinkel und der Kollabierungswinkel für die Auslegung eines konischen Lagersilos berücksichtigt werden. Für die Dimensionierung von Verpackungsbeuteln und -fässern oder bei der Herstellung von Tabletten aus Pulverrohstoffen wiederum sind Klopf- und Schüttdichten entscheidende Kenngrößen. Die Fließfähigkeits- und Flutbarkeitsindizes sind dann wichtig, wenn pulverförmige Rohstoffe oder Produkte im Luftstrom in Pipelines gefördert werden.

Obwohl die makroskopischen Eigenschaften der Pulver eine entscheidende Rolle für deren Beurteilung spielen, gibt es aktuell nur wenige Analysemöglichkeiten, diese Parameter zu quantifizieren. Die meisten Messgeräte weisen dabei eine nur unzureichende Genauigkeit und Reproduzierbarkeit auf

und können deshalb nur bedingt für ein gezieltes Pulver-Engineering herangezogen werden.

Mit dem PowderPro A1 lassen sich Pulver umfassend, schnell und genau hinsichtlich der oben beschriebenen physikalischen Eigenschaften charakterisieren. Diese neue Art von physikalischem Prüfgerät integriert viele hochmoderne Technologien wie Computer- oder Tablet-PC-basierte Steuerung über Wi-Fi-Verbindung, eine vollautomatische, digitale Bildverarbeitungstechnologie oder beispielsweise 3D-elektromagnetische Materialaufbereitung. Mit dem PowderPro A1 können **normkonform, gemäß ASTM D6393, 13 Parameter metallischer und nichtmetallischer Pulverproben bestimmt werden:**

- Schütt- und Kollabierungswinkel
- Differenzwinkel, Flat-Plate-Winkel
- Stampf- und Schüttdichte
- Kompressibilität und Dispersibilität
- Uniformität und Kohäsion
- Pulverporosität sowie die Fließ- und Flutbarkeitsindizes.

Dabei zeichnet es sich unter anderem durch folgende Besonderheiten aus:

Winkelmessungen mittels CCD-Kamera und Bildverarbeitungsroutine

Unter Anwendung hochauflösender CCD-Bildgebungstechnologie wird ein Bild des normgerecht gebildeten Pulverhaufwerks aufgenommen. Durch die einzigartige Bilderkennung und Verarbeitungstechnologie werden Parameter wie Schütt-, Kollabierungs-, Flat-Plate-Winkel etc. schnell und einfach sowie mit hoher Präzision und guter Reproduzierbarkeit erhalten.

Automatische Steuerungstechnologie

Eine vollautomatische Computer- oder Tablet-PC-Steuerung garantiert eine einfache Handhabung und Benutzung. Durch Nutzung standardisierter Messprozeduren (SOPs) werden höchst akkurate und reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Datenkommunikation

Durch die Verbindung einer elektronischen Waage mit dem PowderPro A1 lassen sich die Wägungsdaten automatisch und direkt an das System übermitteln, wodurch sie unmittelbar bzw. ohne weitere Eingabe für die Datenverarbeitung und Ergebnisberechnung herangezogen werden können.

Neuartige Technologie zur Messung der Stampfdichte

Die Stampfdichte wird mit dem PowderPro A1 durch Nutzung der perfekten Kombination von variabler Frequenz und rotierender Vibrationstechnik erhalten. Dabei können Vibrationsfrequenzen zwischen 50 bis 300 min⁻¹ kontinuierlich eingestellt werden und zwischen zwei verschiedenen Amplituden (Klopfhöhen) gewählt werden (3 oder 14 mm). Somit unterliegt der Messzylinder während der gesamten Vibrationszeit einer uniformen Rotationsbewegung, was der Bildung einer glatten Oberfläche und somit genauer Ablesbarkeit dient.

Fazit

Das PowderPro A1 ist ein einfach zu bedienendes, genau arbeitendes Messsystem zur umfassenden Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Pulvern in Überein-

stimmung mit verschiedenen internationalen Standards und stellt damit ein unentbehrliches Werkzeug dar, um Pulvermaterialien zu verstehen und zu erforschen.

Spezifikationen	
Messtechnik	Vollautomatisch mittels CCD-Kamera
Parameter	8 (gemessen) + 5 (berechnet)
Pulverarten	metallisch und nichtmetallisch
Konformität ASTM	ASTM D6393-08/D6393-14
Konformität ISO	ISO 3953: 1993
Konformität USP	USP32-NF27<616>
Konformität EP	EP7.0 07/2010: 20934E
Reproduzierbarkeit	≤ 3 %
Fallhöhe Stampfdichte	3 oder 14 mm
Vibrationsfrequenzen	50 – 300 mal pro Minute (kontinuierlich einstellbar)
Steuerung	Tablet-PC (inkl.), Smartphone oder PC
Kommunikation	Wi-Fi
Dimension	600 x 350 x 730 mm (L x W x H)
Gewicht	42 kg
Stromversorgung	AC 220 V, 50/60 Hz, 230 W

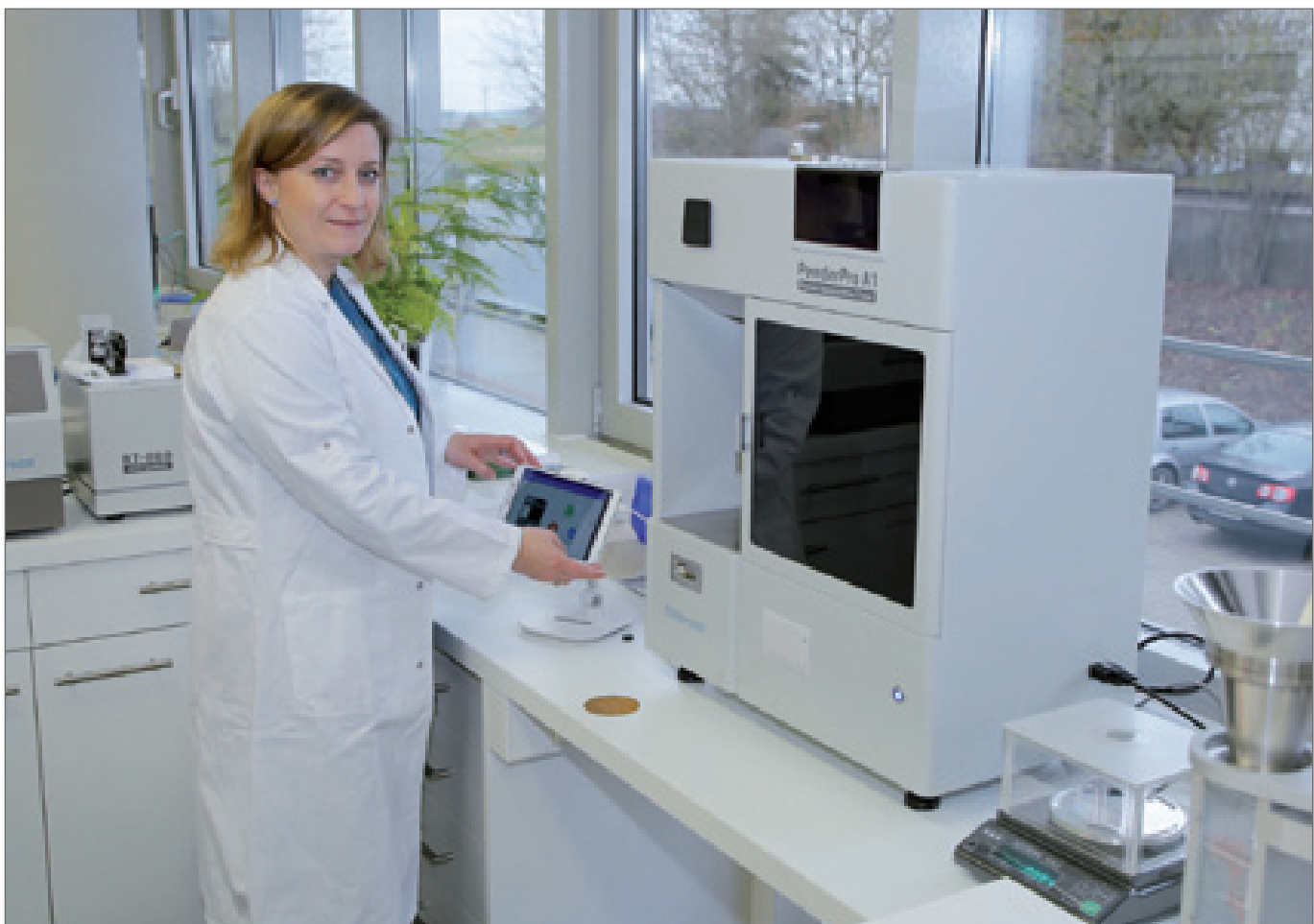


Abbildung 1 Unsere Labormitarbeiterin K. Eikelmann bei der Arbeit am PowderPro A1 im Dispersionsbereich unseres LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis)

Partikelgrößen- und -formbestimmung von Granulaten, trockenen Pulvern und Dispersionen mit dynamischer Bildanalyse

Dr.-Ing. Christian Oetzel, christian.oetzel@quantachrome.de

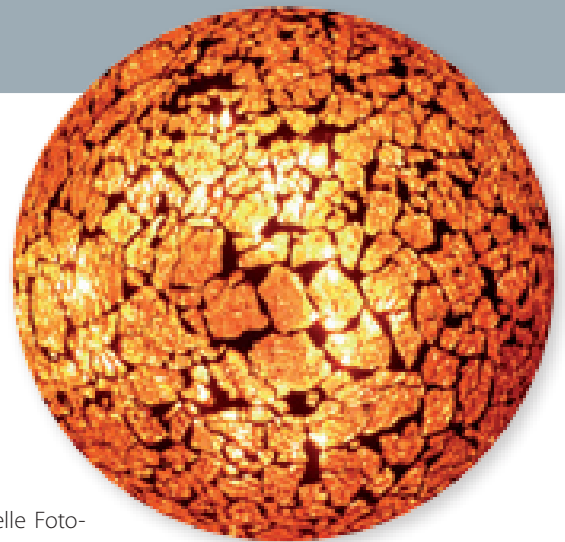
Bildanalytische Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Materials bieten einen grundsätzlichen Vorteil gegenüber alternativen Methoden wie statische Lichtstreuung, Sedimentation oder Fraktionierverfahren (Siebung): Jedes Teilchen wird individuell fotografiert! Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ergeben sich dadurch mehrere, wichtige Vorteile:

- realistische Anteilswerte auch an den Rändern der Größenverteilung, d.h. Aufdeckung von Überkörnern oder Feinanteilen
- visuelle Beurteilung des Dispergierzustandes einer Probe (Dispergierqualität, sind Agglomerate vorhanden?)
- je nach Anwendung Berechnung sinnvoller Größenparameter, z.B. geodätische Länge oder Feret-Durchmesser für Fasern
- je nach Aufgabenstellung Auswahl der geeigneten Verteilungsart (Volumen, Anzahl)

Darüber hinaus führt die individuelle Fotografie der Teilchen zur Möglichkeit, statistische Aussagen zur Teilchenform zu treffen, die in der Praxis Materialien zusätzlich differenzieren können. Beispielsweise spielt die Formanisotropie, die Abweichung von der idealen Kugel der Partikel also eine oftmals sehr entscheidende Rolle für deren Weiterverarbeitung – man denke an Förderung oder Kompaktierung von Pulvern, Einfluss auf die Rheologie in Dispersionen etc.

Das neue BeVision D1 – dynamische Bildanalyse für Trocken- und Nassdispergierung

BeVision D1 ist ein kompaktes, einfach zu bedienendes, dynamisches Bildanalysemessgerät zur Bestimmung der Partikelgröße und -form. Es ist standardmäßig mit einer Trockendispergiereinheit ausgestattet, die vor allem für Granulate und gröbere Pulver gebaut ist. Die optionale Nassdispergiereinheit eignet sich vor allem für Suspensionen und Emulsionen aber auch Pulvermaterialien im Mikrometerbereich.



Das Hochgeschwindigkeits-CCD-Kamerasystem leistet 120 Bilder pro Sekunde – dadurch werden Spureneffekte bei den sich bewegenden Teilchen durch zu langsame Kameratechnik vermieden. Darüber hinaus ist das optische System des Messgerätes mit einer leistungsfähigen LED-Array-Lichtquelle sowie telezentrischem Linsensystem ausgestattet. Die Probenzugabe der Trockendispergierung läuft über eine Vibrationsrinne und einen softwaregesteuerten, höhenstellbaren Zulauftrichter. Am Ende der Rinne befindet sich ein Fallschacht mit variablem Fokussiertrichter. Während des Fallprozesses werden die Partikel in Echtzeit fotografiert und direkt hinsichtlich Partikelgrößenverteilung und -form ausgewertet.

Die (optionale) Nassdispergiereinheit besteht aus einer Messzelle und einer externen Dispergiereinheit, ausgestattet mit Zentrifugalpumpe und Ultraschallbad. Sie lässt sich sehr einfach durch Einschieben der Messzelle in die dafür vorgesehene Gerätehalterung installieren.

Einen Überblick über die wichtigsten Größen- und Formparameter, die das BeVision D1 quasi in Echtzeit liefert, gibt Tabelle 1.



Abbildung 1 BeVision D1

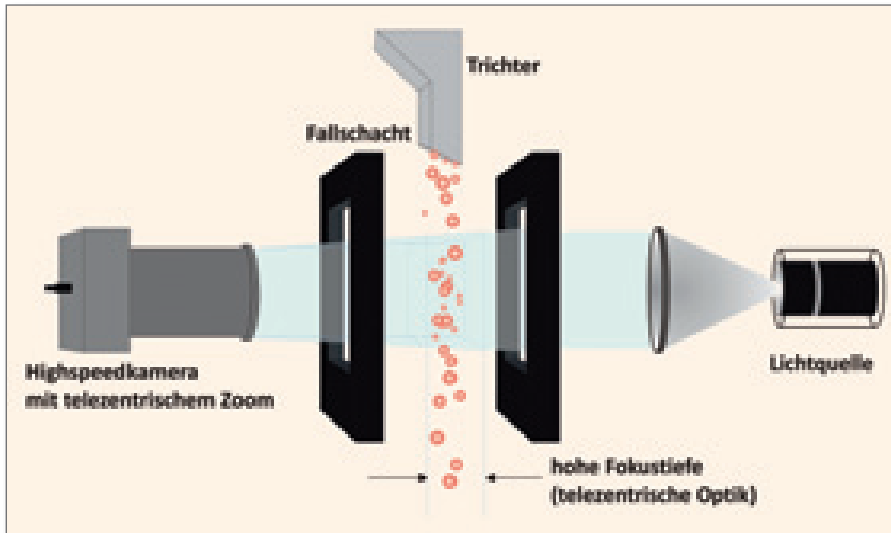


Abbildung 2 Trockendispersiersystem des BeVision D1

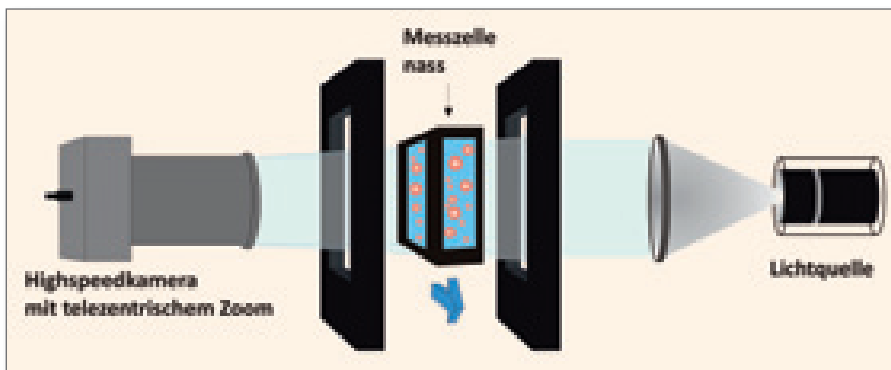


Abbildung 3 Nassdispersiersystem des BeVision D1

Zusammenfassung der Vorteile des BeVision D1

- robustes und flexibles Trockendispersiersystem – Messbereich 30 µm – 10.000 µm
- einfach zu installierende Nassdispersierzelle mit Ultraschalldispersierer – Messbereich 2 µm – 3500 µm
- stabiles und zuverlässiges Kamerasystem mit Hochgeschwindigkeits-CCD-Kamera (120 Bilder/s) und einfacher Kalibrationsroutine
- Echtzeitanalyse während der Messung
- intelligente Software zur Aufnahme von über 10.000 Teilchen pro Minute und automatischer Filterung von agglomerierten Partikel, um stabile und zuverlässige Ergebnisse zu erhalten
- Berechnung verschiedener Größen (Flächenäquivalentdurchmesser, Feret max und min) und Formparameter (Aspektverhältnis, Zirkularität, Umfang)
- konform mit CE, FDA 21 CFR Part 11 und ISO 9001-2008 Zertifizierung



Tabelle 1 BeVision D1 - Überblick über die wichtigsten Größen- und Formparameter

Parameter und Beschreibung	Abbildung
<p>Äquivalentdurchmesser Deq</p> <p>Deq ist der Durchmesser eines Partikels, der mit dem Durchmesser eines Kreises korrespondiert, welcher dieselbe Fläche A besitzt, wie die 2D-Projektionsfläche des Partikels.</p>	
<p>FERET max L and FERET min D</p> <p>Ein FERET-Durchmesser ist ein Maß für die Größe eines Objektes in einer bestimmten Richtung: Es ist der Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten in dieser Richtung. Dabei ist L der größte und D der kleinste FERET-Durchmesser eines Teilchens.</p>	
<p>ISO Zirkularität (Formfaktor) C</p> <p>Die Zirkularität C eines Partikels ist das Verhältnis des Umfangs eines Kreises mit derselben Fläche A wie das Teilchen zu dem realen Umfang P des Partikels. Es stellt also die Abweichung der Teilchenform vom idealen Kreis dar.</p>	
<p>Aspekt Verhältnis L/D</p> <p>L/D ist das Verhältnis der längsten Ausdehnung des Teilchens (Feret max L) zu seiner kürzesten (Feret min D)</p>	



Hitzebeständigkeit von lipidbasierten Salben

Dipl.-Ing. Matthias Lesti,
matthias.lesti@quantachrome.de

Einleitung

Salben bestehen aus einer Mischung von Fettverbindungen, wie Wachse, Öle und verschiedene Arten pflanzlicher Butter (z.B. Shea- oder Kakaobutter). Das endgültige Produkt sollte eine weiche Textur aufweisen. Zusätzlich müssen Parfüme, Wirkstoffe und andere Inhaltsstoffe durch ein stabiles Netzwerk aus Wackristallen während einer Lagerung eingeschlossen werden, um eine gute Stabilität über einen großen Temperaturbereich (10-35 °C) zu garantieren. Mit dem RHEOLASER CRYSTAL haben wir Salben auf zwei Arten charakterisiert:

1. Heizrampenanalyse
2. Analyse von Heiz- und Kühlzyklen zur Bewertung der thermischen Stabilität.

Ergebnisse

Es wurde eine 10 %-ige lipidbasierte Salbe verwendet, die hauptsächlich aus Sheabutter (30 %), Pflanzenölen und Wachsen bestand. Probe 1 zeigte nach einigen Wochen Lagerung die Bildung von Kristallen (Abb. 2). Es verschlechterte sich signifikant das Erscheinungsbild der Probe und ein unerwünschtes körniges Gefühl auf der Haut trat auf.

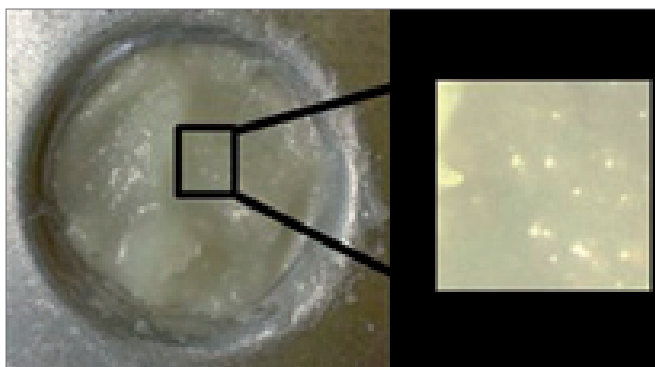


Abbildung 2 Foto der Probe 1 mit sichtbarer Kristallbildung

Um dieses Phänomen zu verhindern, wendete der Formulierer drei verschiedene Strategien an:

- Probe 2: Rekristallisation des Produktes
- Probe 3: Zugabe von Cetylalkohol
- Probe 4: Zugabe von Compritol 888®



Abbildung 1
RHEOLASER CRYSTAL

Teil 1 – Heizrampenanalyse

Die vier verschiedenen Salben wurden unter Verwendung einer Heizrampe von 10 bis 80 °C getestet. Während des Erhitzens können Fettkristalle polymorphe und/oder schmelzende Übergänge erfahren. Diese Übergänge werden von mikrostrukturellen Veränderungen und somit von einer Zunahme der Mikrodynamik begleitet. Peaks können beobachtet und Phasenübergängen zugeordnet werden.

In Abbildung 3 haben die vier Salben unterschiedliche Signaturen. Probe 1 hat drei verschiedene charakteristische Peaks, von denen der erste bei 20 °C beginnt. Dies ist die Ölphase, die nicht korrekt durch das Wachs/Sheabutter-Netzwerk eingeschlossen ist. Der zweite Peak (44 °C) wird den Sheabutterkristallen zugeschrieben und der letzte Peak (50 - 55 °C) deutet das Schmelzen der Wachsphase an. In Probe 2 kann nur ein Peak beobachtet werden, was zeigt, dass das Produkt ein perfektes Eutektikum darstellt (Kristallisation bei gleicher Temperatur). Die Phasenumwandlung beginnt bei höheren Temperaturen (> 30 °C), sodass die Öle besser und effizienter zurückgehalten werden.

Probe 3 und 4 werden mit dem Schmelzen bei höheren Temperaturen erklärt. Cetylalkohol induzierte jedoch kein eutektisches Produkt, da in Probe 3 zwei deutlich getrennte Peaks identifiziert werden können. Probe 4 zeigt einen großen Schmelzpeak bei 50 - 60 °C. Diese Salbe kann als Eutektikum mit wahrscheinlich hoher Stabilität angesehen werden. Die Eigenschaften des Produktes waren jedoch nicht befriedigend, da sich die Salbe nicht angenehm auf der Haut ausbreiten ließ.

Teil 2 – Analyse von Heiz- und Kühlzyklen zur Bewertung der thermischen Stabilität

Wie in Teil 1 gezeigt, kann die Bildung von Kristallen in Sheabutter auf ein Verarbeitungsproblem zurückzuführen sein. Diese Kristallbildung kann auch durch Umgebungsbedingungen wie Temperaturänderungen während der Lagerung oder des Transports ausgelöst werden. Das kann durch Heiz-/Kühlstresstests wie folgt simuliert werden: Die Proben wurden 15 Minuten lang auf 31 °C erhitzt und dann 15 Minuten lang auf 20 °C abgekühlt. Diese Zyklen wurden jeweils viermal wiederholt.

Die Mikrodynamik während vier Heiz- und Kühlzyklen ist für alle Proben in Abb. 4 dargestellt. Probe 1 zeigt einen signifikanten Anstieg von μD während des ersten Erhitzens auf 31 °C, da Öle und weiche Fettverbindungen zu schmelzen beginnen und die Öle weniger zurückgehalten werden können. Die Erwärmung hat einen signifikanten Einfluss auf das Material.

Um die Restrukturierungskapazität nach dem Erwärmen und Abkühlen zu quantifizieren, werden die μD -Niveaus in Bezug auf die Höhe der Peaks bei der Erwärmung verglichen (Abb. 5, erste Peaks wurden normalisiert). Je niedriger die Variation dieses Parameters ist, desto geringer ist der Einfluss der Temperatur auf das Produkt und somit zeichnen sich diese Produkte durch eine erhöhte Stabilität gegen Temperaturschwankungen aus.

Im Detail zeigte der zweite Erwärmungspeak in Probe 1 eine starke Abnahme im Vergleich zum ersten Peak, was bedeutet, dass die strukturelle Erholung aufgrund der ersten destruktiven Erwärmung sehr schlecht ist. Probe 4 mit Compritol zeigte ein intermediäres Verhalten. Die umkristallisierte Probe 2 und die mit Cetylalkohol dotierte Probe 3 weisen nur geringe Veränderungen auf. Dies verdeutlicht, dass die strukturelle Erholung nach Erwärmungs- und Abkühlungszyklen sehr gut ist.

Schlussfolgerung

Das ursprüngliche nicht-eutektische Produkt mit den Sheabutterkristallen erreichte bei den thermischen Tests nicht mehr die ursprünglichen Eigenschaften, was auf eine sehr schlechte Wärmebeständigkeit hinweist. Die Umkristallisation oder die Zugabe von hochschmelzenden Lipidhilfsstoffen (langkettigen Fettalkoholen oder Fetteestern) kann die Temperaturbeständigkeit verbessern, indem das Kristallnetzwerk verstärkt wird.

Der RHEOLASER CRYSTAL ist ein nützliches Werkzeug bei der Bewertung der Hitzebeständigkeit von kosmetischen Produkten. Heizrampen können die Art von Qualitätsproblemen, wie z. B. niedrigschmelzende oder Kristallphasentrennung, klar identifizieren. Heiz-/Kühlstresstests erlauben die Beurteilung der Langzeitstabilität der Produkte gegenüber sich ändernden Umweltbedingungen bei einer verhältnismäßig geringen Analysendauer.

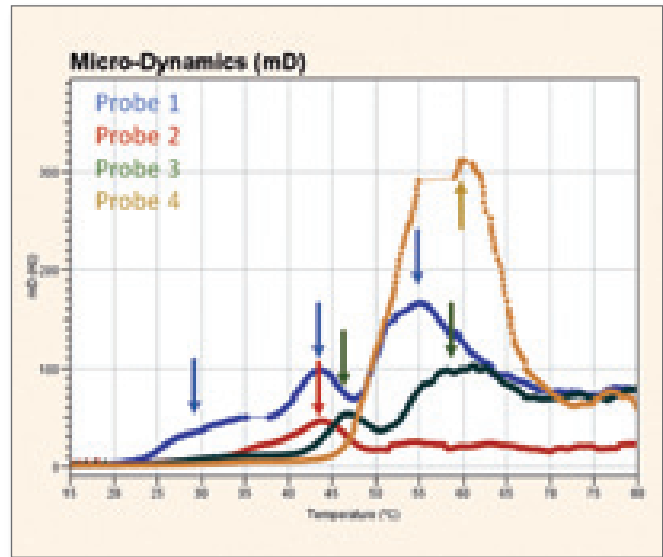


Abbildung 3 Mikrodynamik als Funktion der Temperatur für die 4 Proben

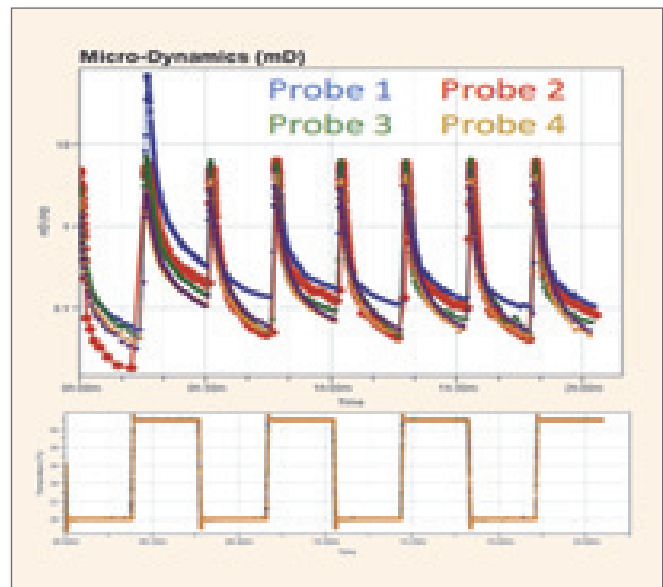


Abbildung 4 Mikrodynamik als Funktion von 4 Heiz-/Kühlzyklen für die 4 Proben

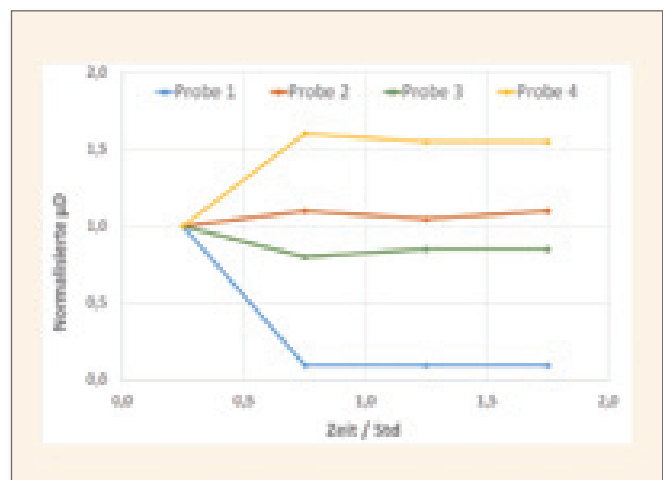


Abbildung 5 Peakhöhen der Mikrodynamik (erster Peak normalisiert) beim Erhitzen für alle Proben



Abbildung 1
FLUIDICAM RHEO

Welche Vorteile bringt ein Mikrofluidikrheometer?

Dipl.-Ing. Matthias Lesti, matthias.lesti@quantachrome.de

Einleitung

Im Laufe der Jahre wurden mehrere Techniken entwickelt, um das rheologische Verhalten komplexer Fluide von wasserähnlichen Lösungen bis hin zu pastösen und dickeren Materialien zu bewerten. Die am häufigsten verwendeten Messinstrumente basieren auf einer Messung des Drehwiderstands einer Spindel in Kontakt mit der Probe. Diese Instrumente sind vielfach limitiert, besonders für flüssige Lösungen: hohe Probenvolumina sind erforderlich, hohe Scherraten sind schwer zu erreichen und oft beeinflussen hydrodynamische Instabilitäten oder Grenzflächenartefakte die Qualität der Messung.

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Mikrofluidik zugenommen, um diese Einschränkungen zu überwinden. Mikrofluidik ist die Wissenschaft, die sich mit der Untersuchung des Strömungsverhaltens in

Systemen mit mindestens einer Dimension im Mikrometerbereich befasst. Unsere Technologie verwendet einen Y-förmigen Durchflusskomparator, um die Viskosität zu messen.

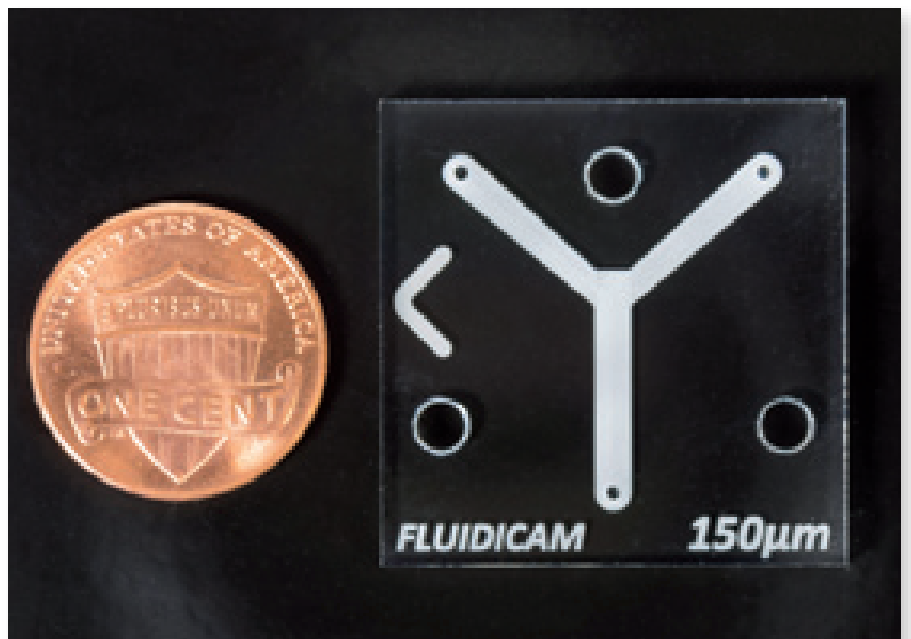


Abbildung 2 Dimensionen in der Mikrofluidik

Messprinzip der FLUIDICAM RHEO

Die FLUIDICAM RHEO basiert auf einem co-flow mikrofluidischen Prinzip zur Messung der Viskosität. Probe und Viskositätsstandard werden unter kontrollierten Flussraten gleichzeitig in den Mikrofluidikkanal (typischerweise 2,2 mm × 50 µm) gepresst. Dies führt zu einer streng laminaren Strömung. Die Grenzflächenposition zwischen Probe und Referenz bezieht sich auf das Viskositätsverhältnis dieser in Abhängigkeit zu den Strömungsraten.

Bilder, die während der Messung erfasst werden, ermöglichen es, die Position der Grenzfläche zu berechnen und direkt eine interaktive Fließkurve darzustellen.

Zentrierung der Grenzfläche

Das Gerät berechnet die Viskosität anhand der Position der Grenzfläche. Bei gleichen Flussraten verschiebt sich die Grenzflächenposition aus der Mitte, die viskosere Flüssigkeit nimmt mehr Volumen im Kanal ein. Die Genauigkeit ist jedoch am höchsten in der Mitte des Kanals, da der Wandeffekt minimiert und die Strömungsqualität optimiert wird. Daher verwendet die Software intelligente Algorithmen, um die Durchflussraten automatisch so anzupassen, dass die geforderte Scherrate sowie die Grenzflächenposition in der Mitte des Kanals eingestellt werden.

Sobald die Grenzfläche zentriert ist, sind die Wandwechselwirkungen vernachlässigbar und die Viskosität kann unter optimalen Bedingungen gemessen werden. Die Grenzflächenposition wird erkannt und die Bilder können erfasst werden.

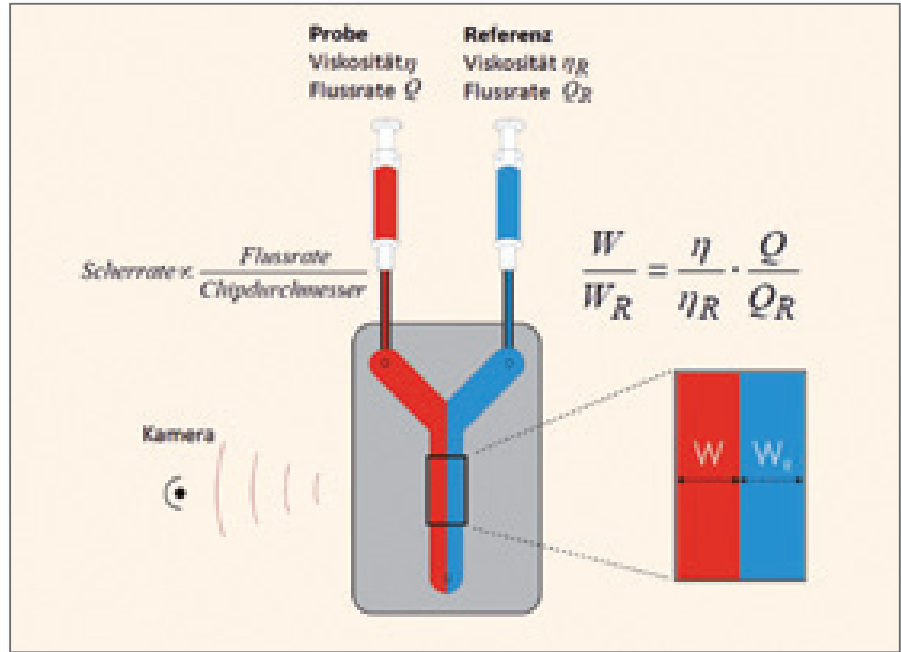


Abbildung 3 FLUIDICAM RHEO-Messprinzip

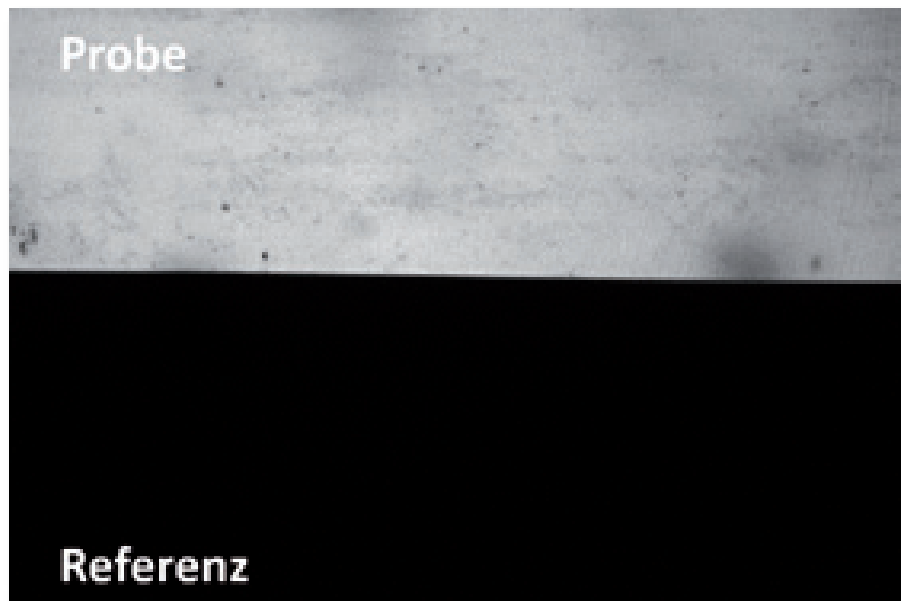
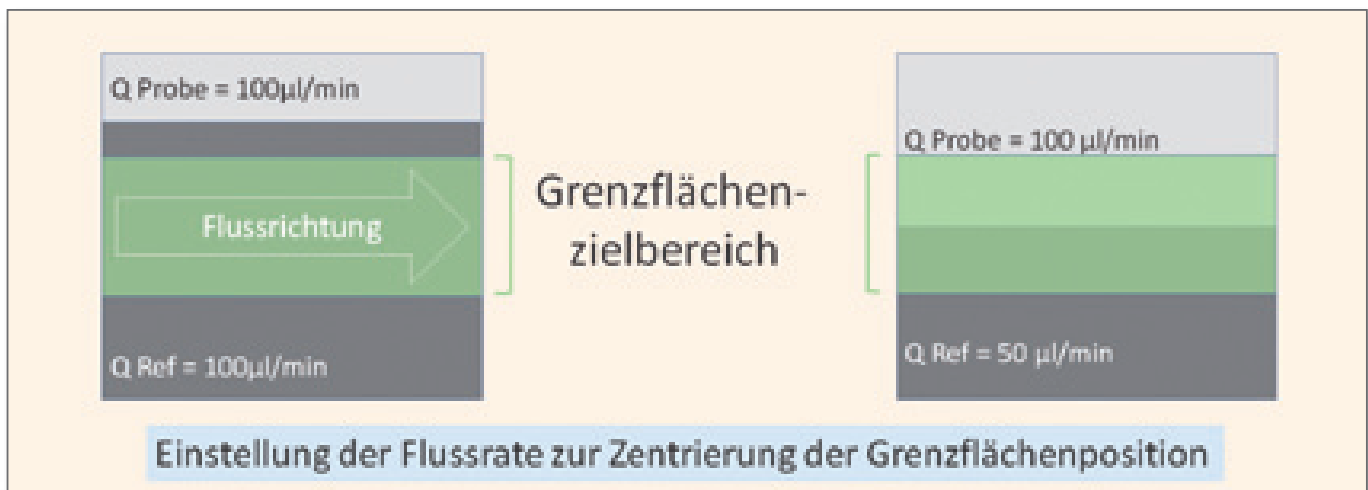


Abbildung 4 Foto der Grenzfläche

Abbildung 5 Zentrierung der Grenzfläche



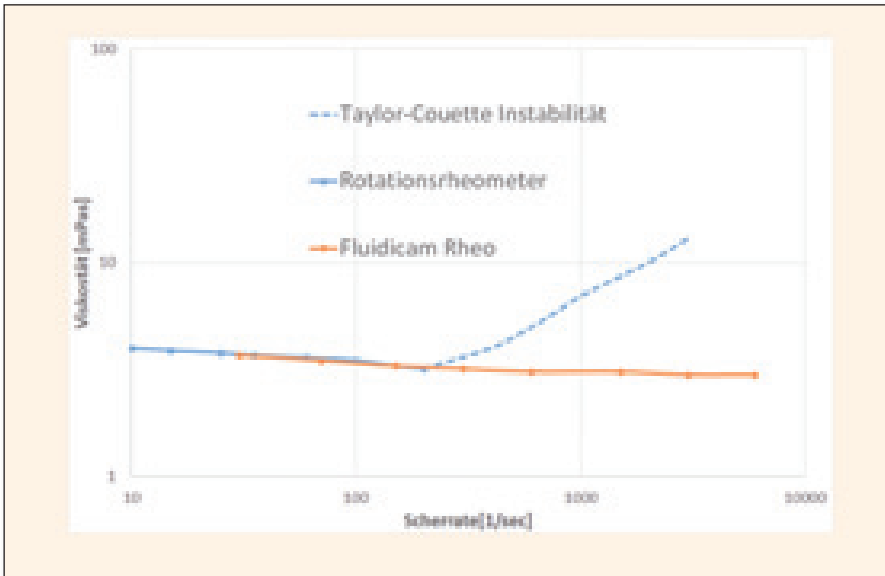


Abbildung 6 Viskosität einer BSA-Lösung (200 mg / ml bei 25 °C) gemessen mit der FLUIDICAM RHEO und einem Rotationsrheometer

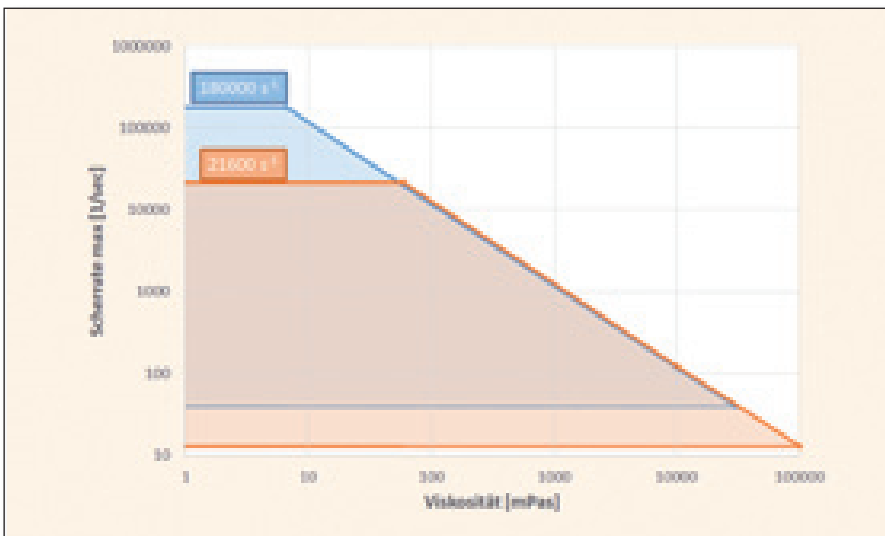


Abbildung 7 Erreichbare Scherraten im 50 µm Chip (●) und im 150 µm Chip (●)

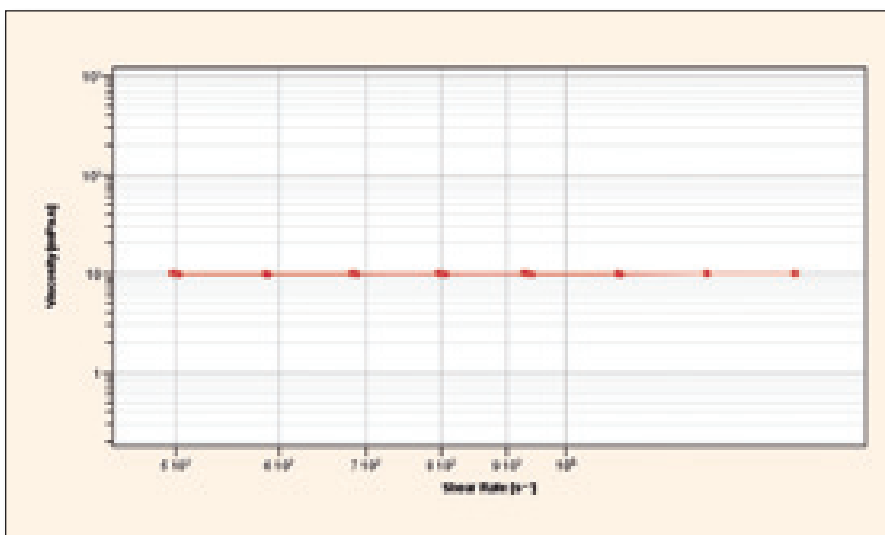


Abbildung 8 Viskosität einer 10%igen PEG-Lösung bei 4°C (x5)

Vorteile des Messprinzips der FLUIDICAM RHEO

1. Laminare Konditionen – stabiler Fluss

Die Messung der Viskosität von wasserähnlichen Lösungen über einen breiten Scherratenbereich ist eine schwierige Aufgabe bei herkömmlichen Techniken. Trägheitsströmungsinstabilitäten oder niedrige Drehmomentmessungen begrenzen die Möglichkeiten für präzise Daten. Unter Anwendung der Mikrofluidik werden diese Schwierigkeiten überwunden. Die FLUIDICAM RHEO arbeitet immer unter laminaren Strömungsbedingungen ($Re < 2300$), daher sind keine Taylor-Instabilitäten zu erwarten und hohe Strömungsgeschwindigkeiten verhindern die Diffusion zwischen beiden Flüssigkeiten.

2. Geschlossenes System – kein Verdampfen

Die Verwendung eines Mikrofluidik-Chips, der ein geschlossenes System ist, bietet zusätzliche Vorteile bei der Messung der Viskosität von Flüssigkeiten und Produkten, die leicht verdampfen können (zum Beispiel Lösungsmittel: Produkte auf Aceton- oder Ethanol-Basis, Klebstoffe, Lacke und Farben).

3. Großer Scherratenbereich – zwei Konfigurationen

Die kleine Dimension im Inneren des Chips ermöglicht einen einfachen Zugriff auf erhöhte Drücke innerhalb des Kanals. Somit kann die FLUIDICAM RHEO einen breiten Bereich von Scherraten abdecken: $10^2 - 10^5 \text{ s}^{-1}$. Dies ermöglicht eine Analyse der Probe unter realen Bedingungen, wenn diese im weiteren Prozess bzw. in der jeweiligen spezifischen Applikation hohen Scherraten ausgesetzt wird.

Abbildung 7 zeigt eine Schätzung der erreichbaren Scherraten im Kunststoffchip (PMMA). Glas bietet eine höhere Druckbeständigkeit und modifiziert somit geringfügig die maximale Scherrate für Proben mit einer Viskosität von über 10 mPa. Die angegebenen Werte sind als Richtlinie zu betrachten. Es ist wichtig zu wissen, dass die maximal verfügbare Scherrate nicht nur von der Probenviskosität abhängt, sondern auch andere Parameter zu berücksichtigen sind, wie z.B. das Verhältnis aus Viskosität der Probe und der Referenzflüssigkeit.

4. Hohe Genauigkeit – kontinuierliche Kalibrierung

Durch den kontinuierlichen Vergleich mit einer Referenzlösung bietet die FLUIDICAM RHEO eine bemerkenswerte Präzision. Im Prinzip ist das Gerät kalibrierungsfrei und hängt nur vom verwendeten Viskositätsstandard ab. Zusätzlich gibt die Software dem Benutzer die Möglichkeit, die Referenz frei zu wählen - jede Newtonsche Flüssigkeit kann als Referenz verwendet werden, solange ihre Viskosität bekannt ist (Wasser, zertifizierte Ölreferenz). Dabei ist nicht wichtig, ob die beiden Flüssigkeiten mischbar sind oder nicht. Wie aus Abbildung 9 ersichtlich, weisen die untersuchten Natrosol LR 250 (HEC)-Lösungen nahezu die gleichen Viskositäts-Scherraten-Verläufe auf. Dennoch ließen sich diese reproduzierbar messen und voneinander unterscheiden.

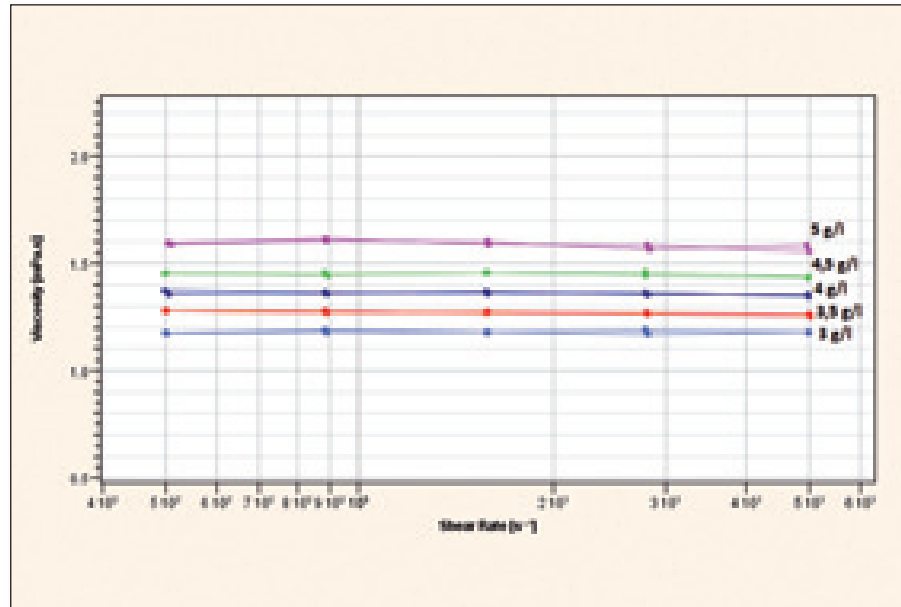


Abbildung 9 Viskosität von Natrosol in fünf verschiedenen Konzentrationen von 3 bis 5 g/l

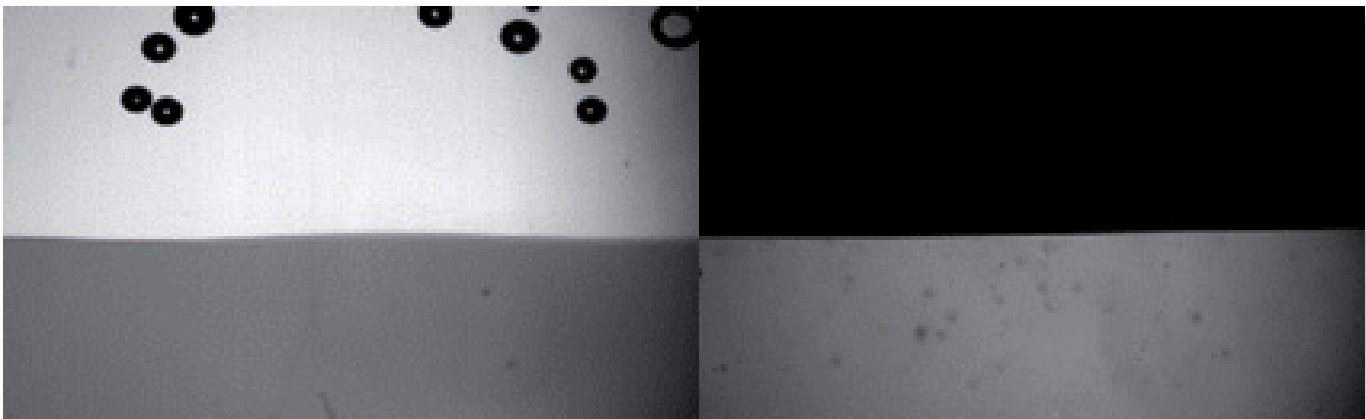


Abbildung 10 Bilder von Grenzflächen in der FLUIDICAM RHEO

5. Visuelles Konzept

Das visuelle Rheometer von FORMULACTION wertet aufgenommene Bilder aus, um die Probenviskosität zu bestimmen. Dieses Messprinzip bringt einen zusätzlichen Vorteil – die visuelle Kontrolle der Daten. Daher ist es möglich, die Qualität der Daten durch Überprüfen der Bilder einfach zu kontrollieren und auszuwerten: Jede Störung des Flusses kann bemerkt und inkohärente Werte ausgeschlossen werden, wodurch die Zuverlässigkeit der Daten steigt. Darüber hinaus können Probenheterogenitäten ganz einfach beobachtet werden.

Abbildung 10 links verdeutlicht die Anwesenheit von Luftblasen in der Probe, die einige unerwartete Viskositätswerte erklären könnten. Das Bild auf der rechten Seite zeigt keine Anzeichen von gestörtem Fluss. Dies zeigt verlässliche und stabile Messbedingungen an.

6. Geringe Probenmenge

Die Verwendung eines Chips mit kleinem Spalt und eine Viskositätsbestimmung auf der Basis von adaptiven Algorithmen minimieren den Verbrauch der Probe. Dies bedeutet, dass eine Analyse selbst bei hoher Scherrate mit weniger als 500 µl der Probe möglich ist.

Schlussfolgerung

Die Verwendung mikrofluidischer Prinzipien bietet unübertroffene Möglichkeiten hinsichtlich der Genauigkeit. Durch das Nutzen laminarer Strömungsbedingungen ist es der FLUIDICAM RHEO möglich, die Viskosität einer Probe unter Scherung mit Hilfe von Mikrovolumina der Probe leicht zu bestimmen. Diese innovative optische Technik eignet sich besonders für die Rheologie bei hohen Scherraten komplexer Fluide. Selbst bei niedrigen Viskositäten ist die Messung äußerst präzise und zuverlässig.

Die Entwicklung des LabSPA als Labordienstleister für die Charakterisierung für Dispersionen, Pulver und poröse Materialien

Mit der gerade beendeten Renovierung des Porenlabors in Odelzhausen und der aktuellen Erweiterung unseres Teillabors in Düsseldorf ist QUANTACHROME ein weiterer Schritt zum umfassenden Labordienstleister gelungen. Sie profitieren davon im Rahmen von Auftragsmessungen, Methodenentwicklungen und der Bearbeitung von Laborprojekten, wie sie in dieser Form ansonsten kaum aus einer Hand zu bekommen sind.

In unserem LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis) ergibt sich im Zusammenspiel mit dem Beratersteam, der F&E-Abteilung und dem technischen Service eine einzigartige und sich ständig weiterentwickelnde QUANTACHROME-Kompetenzstruktur im Bereich Partikelmesstechnik. Nutzen Sie die Möglichkeit, mit dem LabSPA ins Gespräch zu kommen, um Ihre Aufgabenstellungen zu diskutieren, die Problemlösung liegt ja vielleicht genau hier:

- Methodenentwicklungen und Projektbearbeitung
- Messungen nach SOPs bei Optimierung von Messroutinen in Absprache
- Einzelproben, Probenreihen, externe Qualitätskontrolle Ihrer Produkte
- strenge Vertraulichkeit ist dabei selbstverständlich
- kurze Bearbeitungszeiten und professionelle Ergebnisberichte.



Abbildung 2 Ihre Aufgabenstellungen stehen bei uns im Mittelpunkt

Test- und Auftragsmessungen im LabSPA

Testmessungen bei QUANTACHROME werden grundsätzlich in unserem LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis) durchgeführt. Komplexe Charakterisierungen von Disper-

sionen, Pulvern und porösen Materialien (Abb. 4) sind Standard bei uns. Kurze Bearbeitungszeiten sind normalerweise kein Problem, wenn die Aufgabenstellungen und Probeneingänge vorab besprochen sind. Auf ca. 500 m² Laborfläche mit ca. insgesamt 40 Messgeräten an drei Standorten können wir generell Testmessungen für Sie durchführen, auch dies ist ein schlagendes Argument einer Entscheidung für QUANTACHROME. Innerhalb kurzer Bearbeitungszeit bekommen Sie einen aussagekräftigen Ergebnisbericht, denn für QUANTACHROME kann man sich wirklich auf der Basis von Messergebnissen für ein neues Messgerät entscheiden. Und für die Beratung dazu stehen Ihnen unsere Applikationsspezialisten gerne zur Verfügung, wobei die Qualifikation unserer Spezialisten bewusst auf Ihre Bedürfnisse zugeschnitten ist.



Abbildung 1 Blick in unser Dispersionslabor: Frau Eikelmann bei der Erläuterung von Stabilitätsuntersuchungen originaler Emulsionen am TURBISCAN TOWER

Die Spezialisten

Die Spezialisten von QUANTACHROME machen das, was sie tun sollen, nämlich ihr Wissen an Sie weitergeben. Bei der QUANTACHROME GmbH & Co. KG sind 10 promovierte Naturwissenschaftler (Anorganische Chemie, Technische Chemie mit Schwerpunkten Adsorption und Katalyse, Physik, Materialwissenschaften, Biologie) und weitere Spezialisten aus dem Chemieingenieur-, aus dem Bauchemie- und aus dem allgemeinen Laborbereich für Sie tätig. Diese Spezialisten sind nicht nur für die Beratung vor einer Kaufentscheidung, sondern auch für die Interpretation von Test- und Auftragsmessungen sowie für Geräteeinweisungen und das Anwendertraining zuständig. Damit bekommen Sie den direkten Kontakt zu den Erfahrungen des Applikationslabors und bei einem Gerätetraining z.B. den praktischen Zugriff auf die im Rahmen einer Kaufentscheidung absolvierten Fachdiskussionen und Testmessungen.

ISO-, DIN- oder IUPAC-Empfehlungen, die Messdurchführung einschließlich der Optimierung von Messbedingungen, Tipps und Tricks sowie die umfassende Ergebnisinterpretation sind bei einer Geräteeinweisung die Basis dafür, dass immer mehr Kunden die QUANTACHROME-Fachkompe-

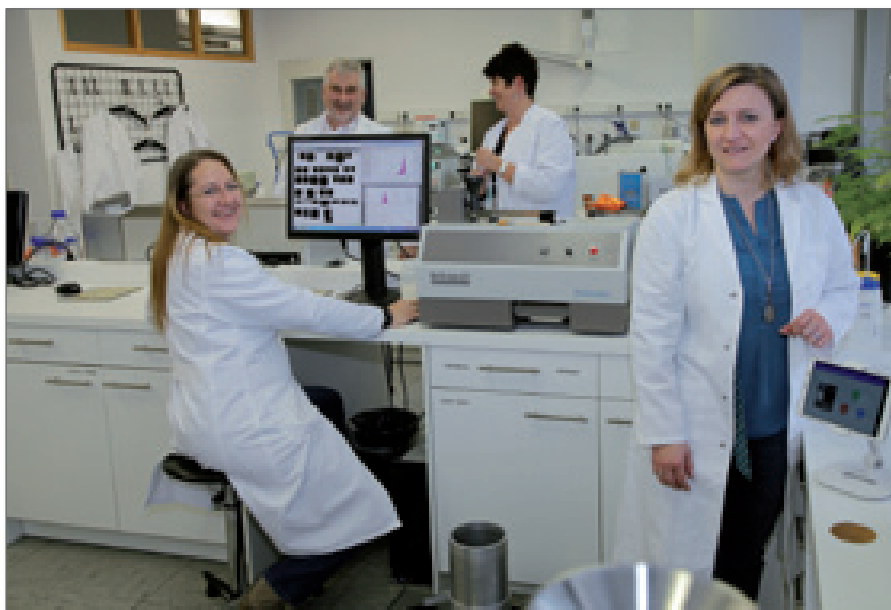


Abbildung 3 Unsere Mitarbeiterinnen vom Dispersionslabor: B. Deponte, Dr. M. Ferner und K. Eikermann (von links nach rechts); der Chef mit im Labor, da ist es nicht immer ganz ernst...

tenz schätzen. Zunehmend sehen Kunden den Unterschied zu Geräteanbietern, wo solch ein applikativer Kundenservice im Rahmen von Geräteeinweisungen nicht geboten wird oder wo das nächste, weit entfernte Applikationslabor statt eines aussagekräftigen Ergebnisberichts nur englischsprachige Ergebnisausdrucke versendet. Wegen der qualitativen Unterschiede machen wir weiter

so mit unseren LabSPA und arbeiten kontinuierlich an unserem Qualitätsmanagement, denn dies macht das LabSPA zu einem belastbaren Partner für Auftragsanalytik. Die einzelnen Analysemöglichkeiten finden Sie auf unserer Homepage www.quantachrome.de unter „Auftragsanalytik“ und die zugehörigen Messmethoden unter „Messmethoden“.



Charakterisieren Sie Dispersionen

- Partikelgröße vom Nanometer- bis Millimeterbereich und Partikelform
- Stabilität originaler Emulsionen, Dispersionen und Schäume
- Zetapotential und Partikelgröße konzentrierter Suspensionen
- Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von Dispersionen und Flüssigkeiten
- Rheologie von Emulsionen und Suspensionen im Ruhezustand
- Trocknungsverhalten von Filmen und Beschichtungen

Charakterisieren Sie Pulver

- Partikelgröße vom Nanometer- bis Millimeterbereich und Partikelform
- Spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche)
- Porenanalyse (Porenvolumen und Porenverteilung)
- Dichte, Rohdichte, Schüttdichte, Stampfdichte
- Wasseraufnahme (DVS-Wasserdampfsorption)
- Böschungswinkel, Dispersität, Fließfähigkeit

Charakterisieren Sie poröse Materialien

- Spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche), Porenvolumen, Dichte und Rohdichte
- Porengrößenverteilung von 0,3 nm bis ca. 1 mm
- Charakterisierung durchgehender Poren (Filter, Membranen)
- Charakterisierung aktiver Oberflächen von Katalysatoren
- Adsorption von Gasen und Dämpfen vom Nieder- bis in den Hochdruckbereich
- Durchbruchkurven von Gas- und Dampfgemischen

Abbildung 4 Analysemöglichkeiten im LabSPA zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Materialien

Das neue AUTOFLOW BET+: Ein Revival der BET-Flow-Methode

Dr. Carsten Blum,
carsten.blum@quantachrome.de

Seit den 90iger Jahren hat sich im Bereich der Gassorption die statisch-volumetrische Messmethode gegenüber der dynamischen Gasflussmethode immer weiter durchgesetzt. Dies lag zum einen am zunehmenden Anspruch in Forschung, Entwicklung und Qualitätssicherung, neben der klassischen 1-Punkt-BET-Analyse zur Oberflächenbestimmung auch Mehrpunkt-BET-Analysen bis hin zur hochaufgelösten Porenanalyse mittels Gassorption durchzuführen. Zum anderen bieten die vollautomatischen Analysesequenzen der volumetrischen Messgeräte ein hohes Maß an Komfort. Die Vorteile, durch einfaches Hinzudosieren von Reingasen und manometrischer Bestimmung der adsorbierten Mengen, kommen hier voll zum Tragen. Die weite Verbreitung der NOVA-, QUADRASORB- und AUTOSORB-Serie von QUANTACHROME sprechen da für sich. Nichtsdestotrotz ist die dynamische Methode, z.B. mit dem MONOSORB, in vielen Anwendungsbereichen immer noch weit verbreitet, insbesondere dort, wo es auf sehr schnelle Analysezeiten und einfachste Bedienung ankommt (vor allem in der Produktionskontrolle) oder dort, wo es aus applikativen Gründen sinnvoll ist, bzw. wo die volumetrische Methode aus verschiedenen Gründen keine zuverlässigen Daten liefert. Beispiele hierfür sind bestimmte pharmazeutische Produkte, Lebensmittelrohstoffe oder auch diverse Metallhydroxide bzw. Materialien mit Kristallwassereinschlüssen.

Mit dem neuen AUTOFLOW BET+ kombiniert QUANTACHROME die Vorteile der dynamischen Messmethode mit dem hohen Automatisierungsgrad der volumetrischen Mehrpunktanalysengeräte. Tabelle 1 zeigt die Vorteile gegenüber klassischen 1-Punkt-BET-Geräten bzw. den volumetrischen Mehrpunktgeräten.



Das bisherige MONOSORB wird abgelöst durch das AUTOFLOW BET+

Tabelle 1 Vorteile des Autoflow BET+

Vorteile gegenüber 1-Punkt BET-Geräten	Vorteile gegenüber volumetrischen Mehrpunktgeräten
vollautomatische 1- und Mehrpunkt-BET-Analyse	keine Vakuumpumpe notwendig
STSA-Oberflächenanalysen möglich, z.B. für Rußproben	keine zeitaufwendige Totvolumenmessung notwendig
keine Kalibrierung des Detektors notwendig, da die Konzentrationen direkt bestimmt werden	keine Totvolumenkorrektur notwendig
bis zu 3 parallele (simultane!) Messstationen für höchsten Probendurchsatz	keine kumulativen Fehler, da jeder Datenpunkt unabhängig erfasst wird

Das Autoflow BET+ (Abb. 3) ist heute wahrscheinlich das Messgerät mit dem höchsten BET-Probendurchsatz auf dem Markt. Es besteht aus einer Kontrolleinheit (inkl. 3 integrierter Ausgasstationen) und 1, 2 oder 3 unabhängigen Messeinheiten. 1-Punkt-BET-Analysen können in weniger als fünf Minuten durchgeführt werden. Ein 3-Stationengerät verdreifacht den Durchsatz zu 36 Analysen pro Stunde! Also ist theoretisch in jeweils weniger als 2 Minuten eine weitere Messung fertig.

Für Mehrpunkt-BET-Analysen gilt ähnliches, z.B. dauert eine typische 3-Punkt-BET-Analyse weniger als 15 Minuten. Mit einem 3-Stationengerät erreicht man also bis zu 12 Mehrpunktanalysen pro Stunde. Ein solch hoher Probendurchsatz benötigt natürlich entsprechend hohe Probenvorbereitungskapazitäten. So hat jedes Messgerät 3 unabhängige Ausgasstationen. Jede Ausgasstation ist mit eigenem Heizmantel, Flussregelventil und unabhängig programmierbaren Heizrampen versehen. Das AUTOFLOW BET+ ist somit ideal geeignet für einen weiten Bereich von Materialien, um sehr schnelle und zuverlässige Analysen durchzuführen.

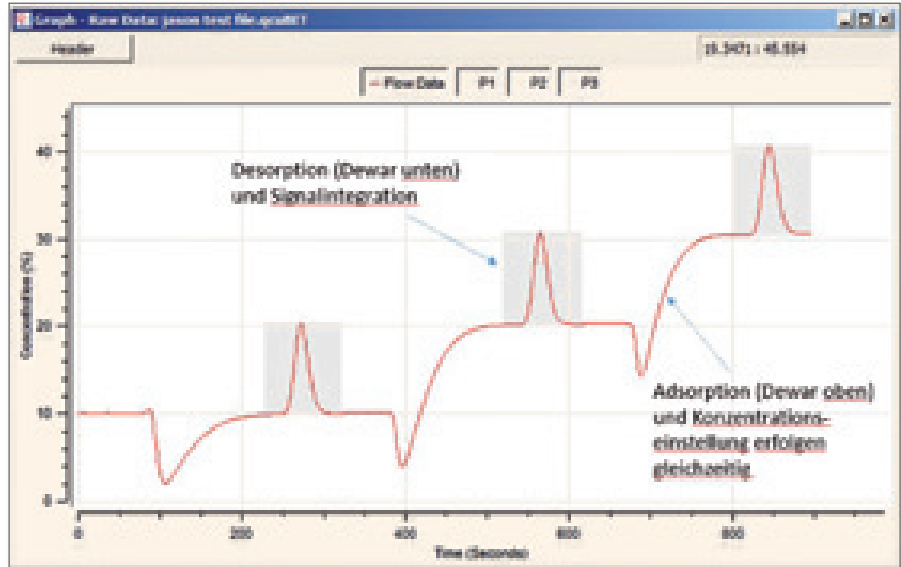


Abbildung 2 Vollautomatische Messdurchführung des AUTOFLOW: Die nächste Konzentrationseinstellung des Messgases erfolgt parallel zur entsprechenden Adsorption, danach erfolgt jeweils die Desorption des Messgases mit Signalintegration zur Berechnung der sorbierten Gasmenge für den entsprechenden Messpunkt



Abbildung 3 AUTOFLOW BET+ mit Kontrolleinheit und drei Probenausheizstationen (links) sowie maximal drei Messstationen (rechts)

Fortsetzung des Interviews von Seite 3

FORMULACTION im Jahr 2005, den Laborausbau und die Entwicklung des LabSPA, die Umstrukturierung der Vertriebsabteilung im Jahr 2012 sowie den Aufbau einer F&E-Abteilung mit eigenem Gerätebau seit 2014.

Das hört sich nach einer kontinuierlichen Erfolgsgeschichte an. Gab es denn keine schwierigen Perioden oder gar Brüche in der Firmenhistorie?

Oh doch, die gab es! Und dazu gehören nicht nur bestimmte Stagnationszeiten, z.B. in den 90er Jahren, wo nicht klar war wohin sich die Firma entwickeln würde oder auch Zeitpunkte wo Mitarbeiter die Firma verließen, ein spezielles Problem kurz vor der Jahrtausendwende. Die seinerzeitige Euphorie in der New Economy Blase hatte da wohl einen gewissen Anteil daran, dass die Fluktuation in der Firma fast 30 % p.a. erreichte. Dies hat sich danach dann recht schnell normalisiert und sehr positiv ist die Entwicklung seit Anfang 2014: Alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter blieben „an Bord“, außer zwei Ruheständler hat seither niemand unsere Firma verlassen. Oder die Entwicklung anders beschrieben: Neun Hochschulabsolventen wurden seit 2014 bei uns neu eingestellt, das ist deutlich mehr als die MICRO-MERITICS GmbH zum gegenwärtigen Zeitpunkt insgesamt Angestellte hat. Aus manchen Erschütterungen, die wir natürlich in unserer Firmengeschichte seit 1990 auch hatten, ist bei QUANTACHROME etwas wirklich Neues gewachsen.

Die Firma QUANTACHROME begann 1990/1991 mit dem Vertrieb der Messgeräte der beiden Gerätehersteller QUANTACHROME Instruments/USA und CILAS/Frankreich. Nun hat die Firma CILAS offiziell informiert, ab 2018 keine Laserbeugungsgeräte mehr zu bauen. Darf ich fragen, wie Sie diese Entwicklung sehen und was dieser Einschnitt bei der QUANTACHROME GmbH & Co. KG bedeutet?

Die klassischen CILAS-Granulometer bildeten Anfang der 90er Jahre die wesentlichste Umsatzsäule der Firma, weil die Zusammenarbeit mit CILAS beim Firmengründer Karl-Jürgen Rath bis in die 70er Jahre zurückging. Wie Sie vielleicht wissen, hatte CILAS als weltweit erste Firma die kommerzielle Laserbeugung für Partikelgrößenanalysen Ende der 60er Jahre eingeführt. Dass sich

nun nach fast genau 50 Jahren dieser Hersteller aus der Branche zurückzieht, ist eine Ironie der Geschichte. Obwohl uns die Nachricht nicht völlig unerwartet traf, war der konkrete Zeitpunkt dann trotzdem eine Überraschung. Und es ist für CILAS auch kein Ruhmesblatt, wie sich diese Firma von ihren langjährigen Partnern und vor allem von den Kunden verabschiedete.

Was blieb uns zu tun, als wir von der finalen CILAS-Entscheidung erfuhren? Natürlich haben wir diese Entscheidung bedauert und es stand die Frage im Raum, wie wir den Wegfall dieser Produktstrecke für uns kompensieren können. Letztendlich haben wir uns entschieden, dass wir zukünftig weiterhin den CILAS-Service, Wartungen und Ersatz- und Verschleißteile für unsere CILAS-Kunden anbieten. Alle CILAS-Kunden wurden von uns in einem zeitnahen Schreiben über die anstehenden Änderungen informiert. Unsere Service-Spezialisten betreuen sowohl die jüngsten CILAS-Lasergranulometer, denn der Name CILAS ist ab Jahresanfang nicht mehr auf solchen Analysegeräten zu finden, als auch die ältesten Geräteversionen. Service und Geräterwartungen von QUANTACHROME gibt es weiterhin für alle Typen von CILAS-Geräten – dank unseres Top-QUANTACHROME-Service-Teams! Vertrieblich dagegen war es optimal, einen alternativen Plan im Kopf zu haben...

Wie geht es bei QUANTACHROME auf dem Gebiet Partikelgröße mittels Laserbeugung weiter? Alternativer Plan hört sich spannend an...

Für die CILAS-Entscheidung, sich von der Laserbeugungstrecke zu verabschieden, hat es natürlich Gründe gegeben, über die man trefflich spekulieren kann. Aus unserer Sicht war seit Langem klar, dass für CILAS die Entwicklung einer neuen Gerätegeneration an Laserbeugungsgeräten notwendig gewesen wäre, um perspektivisch weiter auf dem Partikelgrößenmarkt bestehen zu können. Wir haben dies ja selbst mit CILAS über viele Jahre kommuniziert. Vor einer solchen Investition in eine neue Gerätegeneration scheint der Gerätehersteller aber letztendlich zurückgeschreckt zu sein.

Wie leitete sich aus dieser Situation für uns ein „Plan B“ für den Fall ab, dass CILAS tatsächlich die Produktion der Particle Sizer irgendwann einstellen sollte? Wir haben aufgrund unserer Marktkenntnis sofort eine Firma kontaktiert, die einen High-Tech-Partikelsizer entwickelt hat, der sich mit

jedem Wettbewerber messen kann. Ich bin sehr froh, diesen Partner in der Firma BETTERSIZER gefunden zu haben und der High-Tech-Partikelsizer BETTERSIZER S3 Plus ist nur eines der Messgeräte aus der BETTERSIZER-Produktpalette.

Worin liegt das Neue beim angesprochenen BETTERSIZER?

Einfach zu erklären ist es im direkten Vergleich mit den CILAS-Messgeräten, die im Übrigen sehr zuverlässige Geräte für Standardanwendungen waren, denn nicht umsonst haben wir diese Geräte jahrzehntelang überzeugend auf dem Markt vertreten. Bei vielen Aufgabenstellungen konnten wir aber immer weniger mithalten, z.B. weil der Messbereich nicht mehr den Anforderungen entsprach. Ein traditionelles CILAS-Lasergranulometer, und dieses gab es nur noch bis Ende 2017, hat einen kleineren Messbereich sowohl in Richtung Fein- als auch in Richtung Grobbereich, keinen so großen Winkelbereich und keine Palette an Seit- und Rückwärtsdetektoren zur Detektion der kleinsten Partikel. Aufgrund solcher Nachteile gerieten wir in vielen Branchen ins Hintertreffen.

Mit dem BETTERSIZER S3 Plus bieten wir nun nicht nur den Partikelgrößenbereich von 0,01 bis 3500 µm und ein Messsystem mit Seitwärts- und Rückwärtsdetektion bis 165°, sondern spielen in der High-Tech-Klasse mit. CILAS-Lasergranulometer und auch andere Wettbewerbsgeräte haben keine Doppellinsentechnik. Also direkt den BETTERSIZER S3 Plus verglichen mit den momentanen Marktführern, welches Wettbewerbsgerät hat eine Doppellinsentechnik für feinste Partikel sowie eine direkt ins Analysesystem integrierte Kamera für die Detektion grober Partikel, zur Visualisierung von sogenannten Überkörnern oder Agglomeraten? Beim BETTERSIZER S3 Plus ist sogar eine zweite CCD-Kamera für die parallele Partikelformanalyse direkt ins Messsystem integriert! Und diese High-Tech-Geräte betreuen wir nun mit einem äußerst attraktiven Preis-Leistungsverhältnis, mit einem erfahrenen Beraterteam und dessen direkten Zugriff auf unser LabSPA als Labor für Test- und Auftragsanalytik. Wir meinen es so, wie wir es sagen: Ab sofort kommt man am Test der BETTERSIZER-Serie bei der Neuanschaffung eines Laserbeugungsgerätes kaum vorbei...

Sie sprechen von der Firma BETTERSIZER

als neuem Partner. Wie gestaltet sich die Zusammenarbeit?

Unmittelbar nach meiner Kontaktaufnahme zur Firma BETTERSIZE erhielt ich eine sehr positive Antwort und seither erfüllen wir das gemeinsame Ziel mit Leben. Drei unserer Spezialisten hatten sich die Produktion und Entwicklung der BETTERSIZE-Geräte vor Ort angeschaut und waren außerordentlich beeindruckt über die hohe Fertigungsqualität. Vielleicht noch unerwarteter waren auch die in den Analysegeräten umgesetzten wissenschaftlichen Entwicklungen, die ich ja schon kurz skizziert habe. Wir können ehrlich feststellen, dass wir zwar auf einen technologisch starken Partner gehofft hatten, dass aber unsere Erwartungen deutlich übertroffen wurden, war dann doch eine sehr positive Überraschung. Inzwischen haben wir die BETTERSIZE-Geräte alle in unserem LabSPA verfügbar und hoffen sehr, dass sich zwischen BETTERSIZE und unserer Firma eine langfristige Partnerschaft entwickelt. Mit dem TURBISCAN von FORMULAC-TION zur Stabilitätsmessung von originalen Emulsionen haben wir bereits einen Marktführer als Partner und auch bei der Gasadsorption spielt QUANTACHROME ganz vorne mit. Warum soll dies mit der BETTERSIZER-Geräteserie bei der Laserbeugung aufgrund der High-Tech-Gerätemerkmale nicht auch gelingen?

Da scheint es bei der Charakterisierung von Dispersionen und Pulvern ja richtig spannend zu werden... Sie sprachen auch die Gasadsorption zur Porenanalyse an, was gibt es da Neues bei QUANTACHROME?

Wir hatten ja in der Partikelwelt 18 im vergangenen Jahr den CryoSync als absolute Neuheit vorgestellt und Messdaten dazu präsentiert. Diese Entwicklung von QUANTACHROME Instruments schließt an die IUPAC-Empfehlung von 2015 an, welche für bestimmte Oberflächen- und Porenuntersuchungen ganz klar auf die Argonadsorption bei 87 K orientiert. Für die Temperatur 87 K brauchte man bisher aber Flüssigargon, das entweder nicht überall verfügbar ist oder zusätzliche Lagerbehälter und das kontinuierliche Organisieren der Anlieferung von Flüssigargon erfordert. Dies alles ist mit dem CryoSync nicht mehr notwendig. Es arbeitet ausschließlich mit Flüssigstickstoff, den sowieso jedes Labor mit solchen Messgeräten verfügbar hat. Der Clou: Der CryoSync benötigt keinerlei zusätzlichen

Laborplatz und macht keinen Kompressorlärm wie ein alternativer CryoCooler, den wir nur noch für spezielle Messbereiche, aber nicht mehr für Standardmessungen bei 87 K anbieten. Neben den Null Dezibel, also der völligen Geräuschlosigkeit des CryoSync, verursacht er einen Energieverbrauch von gerade mal 30 Watt. Eine ganze Reihe von Forschungsinstituten hat bereits den CryoSync nachgerüstet und neue Sorptionsanalytoren von Beginn an mit dem CryoSync ausgestattet, das ist nun Stand der Technik. Diese Entwicklung wird sich noch verstärken, denn es liegt auf der Hand: Wenn man Argon 87 K für Mikroporenuntersuchungen anwenden soll, weil es auf Grund des sogenannten Quadrupolmoments spezielle Wechselwirkungen von Stickstoff mit Oberflächenzentren gibt, dann sind natürlich auch die BET-Oberflächenbestimmungen generell zu hinterfragen, zumindest im wissenschaftlichen Bereich. Es werden dazu gerade umfangreiche Tests in unserem LabSPA gefahren und gerne arbeiten wir mit anderen Gruppen zusammen, um dieser Sache systematischer auf den Grund zu gehen. Vielleicht beschäftigt sich ja das eine oder andere Poster schon damit bei den beiden Veranstaltungen im Frühjahr, wo wir als QUANTACHROME GmbH & Co. KG jeweils drei Posterpreise ausloben.

Meinen Sie damit Ihren Leipzig-Workshop, den Sie bereits im letzten Jahr durchgeführt haben?

Ja, am 18. April 2018 werden wir wieder in Leipzig unseren Workshop Gasadsorption durchführen und dort mit neuen Ergebnissen zur Oberflächen- und Porencharakterisierung aufwarten, einschließlich Live-Vorführung unseres CryoSync. Besonders eingeladen sind Doktorandinnen und Doktoranden, denen wir eine kostenlose Teilnahme anbieten. Wir bei QUANTACHROME möchten prinzipiell die Ausbildung unterstützen, schließlich haben mehr als 10 unserer Mitarbeiter direkt nach ihrem Hochschulabschluss ihre berufliche Entwicklung im Bereich Partikelmesstechnik begonnen. Aber natürlich begrüßen wir ebenso herzlich die Labor- und Forschungsleiter zum Erfahrungsaustausch. Mit einer Postersession und drei Preisen für die besten Poster wollen wir die Fachdiskussion zusätzlich anregen. Und am 17. April, also einen Tag vorher an gleichem Ort in Leipzig, findet das diesjährige „Leipzig Symposium on Dynamic Sorption“ statt, das vom Institut für Nichtklassische Chemie (INC) Leipzig durchgeführt

und von unserer Firma gesponsert wird. Dieses Symposium, zum 20. Gründungstag des INC im letzten Jahr erstmals durchgeführt, war ein voller Erfolg. Wir haben zu diesem Teilgebiet der praxisrelevanten Adsorption viele Fachinformationen einschließlich Veröffentlichungen und Vorträge auf die Homepage www.dynamicsorption.com gestellt. Das Anmeldeformular für 2018 findet man dort und auch zum Leipzig Symposium on Dynamic Sorption 2018 werden drei von uns gesponserte Posterpreise vergeben.

Eine letzte Frage, womit wird uns QUANTACHROME im Jahr 2018 noch überraschen? Sind Sie auch auf anderen Veranstaltungen zu sehen und sprechen?

Das Jahr 2018 ist voller Aktivitäten und damit meine ich nicht nur die Messen Filtech, Analytica, Ceramitec und Achema, wo wir mit unseren Highlights zu sehen sein werden, einschließlich dem BETTERSIZER S3 Plus. Wir sind bei vielen Fachtagungen vor Ort, ein paar Beispiele dafür sind die Zeolithtagung in Kiel und die Katalysetagung in Weimar oder die Jahrestagung Reaktionstechnik in Würzburg und die Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in München, die wir 2018 als Premiumsponsor unterstützen.

Lassen Sie mich bitte ans Ende noch eine Danksagung setzen, denn die 25 Berufsjahre bin ich nicht alleine gegangen. Ich möchte mich hier einmal öffentlich bei all unseren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bedanken, in der Verwaltung und im Service, im Vertrieb Dispersionen und im Vertrieb Poren, im Labor, also unserem LabSPA, und im F&E-Team in Leipzig. Mit fast der Hälfte von Ihnen gehe ich den Weg bei QUANTACHROME schon länger als 10 Jahre, ich habe diesen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern besonders viel zu verdanken. Doch Dank ebenfalls den Jüngeren, die durch ihre Ideen und Einsatzbereitschaft zu den besonderen Erfolgen der letzten Jahre beigetragen haben. Es gibt weitere Geschäftspartner und Weggefährten, vor allem aber auch sehr viele Kunden, denen ich für die gute Zusammenarbeit zu Dank verpflichtet bin. Besonders danken möchte ich meiner Frau und unserer Tochter, die nicht nur in den Anfangsjahren, sondern bis heute viel Verständnis und Unterstützung für meine berufliche Entwicklung aufgebracht haben.

Kleine Option mit großer Wirkung: Die Gasadsorption für Oberflächen- und Porenanalyse mit dem CryoSync™

Dr. Dietmar Klank, dietmar.klank@quantachrome.de

Dr. Christian Reichenbach, christian.reichenbach@quantachrome.de

1. Einleitung

Branchenübergreifend steht der Name QUANTACHROME seit jeher für die umfassende Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Feststoffen. Durch innovative Produkte und Messverfahren ist QUANTACHROME zudem führend bei der Förderung und Weiterentwicklung neuer wissenschaftlicher Ansätze auf diesem Gebiet.

Die einzigartige Kombination von Messmethoden, Gerätemerkmalen und der Betreuung durch Applikationsspezialisten garantiert eine zeitgemäße Laborpraxis, welche höchsten wissenschaftlichen Standards entspricht, wie ein Blick in die jüngste Vergangenheit zeigt:

Der 2015 erschienene, grundlegend überarbeitete IUPAC-Report: »*Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution*« stellt ein aktuelles Kompendium zur Charakterisierung poröser Materialien mittels Gasadsorption dar [1]. Die Neuerung enthält neben einer erweiterten Isothermen-Klassifikation zahlreiche Empfehlungen zur Messung und Interpretation von Isothermendaten. „Neue Empfehlungen“ die schon seit vielen Jahren ganz selbstverständlich Grundlage der Anwendung unserer Messmethoden sind. Besonders deutlich zeigt sich dies bei einem

zentralen Thema – der Charakterisierung von Mikroporen mittels Physisorption von Argon bei einer Temperatur von 87 K (Siedetemperatur von Argon). Die Überlegenheit dieser Methode wurde von QUANTACHROME schon vor über 20 Jahren erkannt und seitdem zur Perfektion weiterentwickelt. Dies zeigt sich nicht nur im Gerätedesign, sondern auch in leistungsstarken Auswertemethoden (DFT-Kernel) zur Gewinnung von Texturdaten aus Argonisoothermen sowie in der jüngsten Einführung des CryoSync™. Hierbei handelt es sich um eine preiswerte und kompakte Option zum AUTOSORB-iQ zur zuverlässigen Proben temperierung über einen Temperaturbereich von 82 – 120 K mit dem Ziel, auch jenen Arbeitsgruppen eine IUPAC-konforme Charakterisierung mikroporöser Materialien mittels Argonadsorption bei 87 K zu ermöglichen, denen kein flüssiges Argon zur Probenkühlung zur Verfügung steht. Diese Hauptanwendung des CryoSync™, die adäquate Substitution von flüssigem Argon als Kryogen, wurde bereits in der PARTIKELWELT 18 vorgestellt und erläutert. In dem vorliegenden Beitrag wird beschrieben, welche zusätzlichen Untersuchungsmöglichkeiten sich durch den vom CryoSync™ bereitgestellten Temperaturbereich ergeben.

Die Vorteile der Argonisoothermen bei 87 K für die Mikroporenuntersuchung

Der Vollständigkeit halber sollen hier zunächst noch einmal die wesentlichen Vorteile der Argonadsorption bei 87 K gegenüber N₂-Isothermenmessungen bei 77 K angeführt werden:

- Im Gegensatz zu Stickstoff besitzt Argon keinen elektrischen Quadrupolmoment, wodurch keine spezifischen Wechselwirkungen des Adsorptivs mit polaren oder ionischen Oberflächenbereichen zu erwarten sind.
- Infolgedessen liefern Argonisoothermen sehr viel verlässlichere Texturdaten, ungeachtet der chemischen Beschaffenheit der Festkörperoberfläche.
- Die Untersuchung der Argonadsorption bei 87 K ist im Vergleich zur Stickstoffadsorption bei 77 K mit einer erheblichen Zeitersparnis verbunden, da die Mikroporenfüllung zu höheren Drücken verschoben ist (siehe Abb. 1).

Diese Vorteile auch dort hinzubringen, wo kein flüssiges Argon verfügbar ist, das war die erfindungsgemäße Bestimmung des CryoSync™. Dass durch technische Mittel wie dem CryoSync™ tatsächlich ein adäquater Ersatz für eine Proben temperierung mit flüssigem Argon geschaffen ist, wird in Abbildung 2 verdeutlicht.

Hier werden zwei bei 87 K gemessene Argon-Isothermen an einem mikroporösen Zeolith (13 X) miteinander verglichen. In einem Fall erfolgte die Temperierung mit flüssigem Argon, im anderen Fall mit Hilfe des CryoSync™. Ein nennenswerter Unterschied lässt sich hierbei nicht ausmachen. Aus eben diesem Grund finden derartige technische Mittel auch explizite Erwähnung im aktuellen IUPAC-Report.

Nachfolgend möchten wir erläutern, welche zusätzlichen Messmöglichkeiten sich durch das CryoSync™ eröffnen, denn der Temperaturbereich ist nicht auf 87 K limitiert! Bei einer Befüllung mit flüssigem Stickstoff erschließt sich ein Temperaturbereich von 82 – 120 K, welcher zu spannenden Untersuchungen einlädt - das CryoSync™ macht also weit mehr als es soll.

Messung von Isothermen-scharen bei unterschiedlichen Temperaturen

Durch das CryoSync™ werden präzise Isothermenmessungen innerhalb eines an sich recht schwer zugänglichen Temperaturbereichs ermöglicht. Dies erlaubt z.B. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit unterschiedlicher Sorptionsmechanismen (Mikroporenfüllung, Mehrschichtadsorption, Porenkondensation, Pore-Blocking, Kavitation etc.) sowie zum Phasenverhalten von Porenfluiden oder aber von sorptionsinduzierten Strukturveränderungen wie dem Gate-Opening und Breathing bestimmter MOFs. Wie wäre es zum Beispiel mit einer Argonmessung bei 83,8 K - also genau am Tripelpunkt von Argon? Mit dem CryoSync™ ist all dies kein Problem. Auch die Berechnung isosterer Adsorptionenthalpien ist durch Ausnutzung des zur Verfügung gestellten Temperaturbereichs nun leicht möglich.

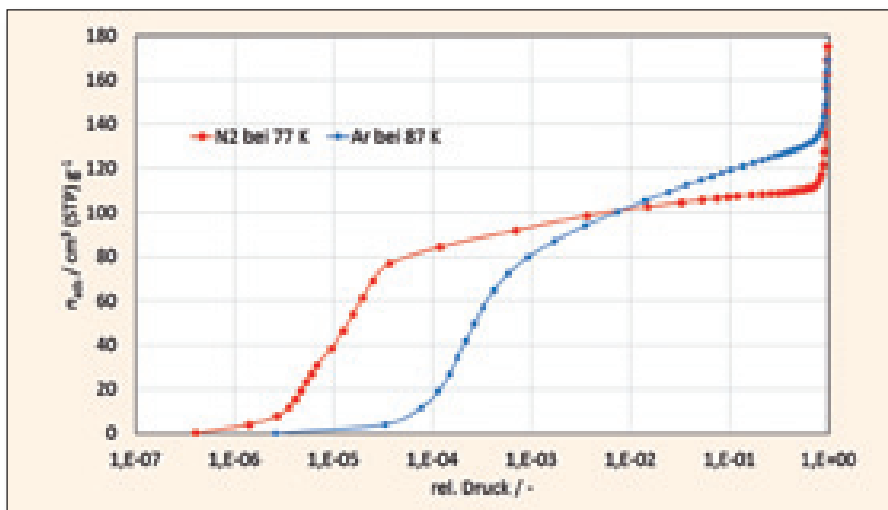


Abbildung 1 Ar-87 K- und N2-77 K-Isothermen an Zeolith 13 X, gemessen mit dem AUTOSORB-iQ-MP/CryoSync™

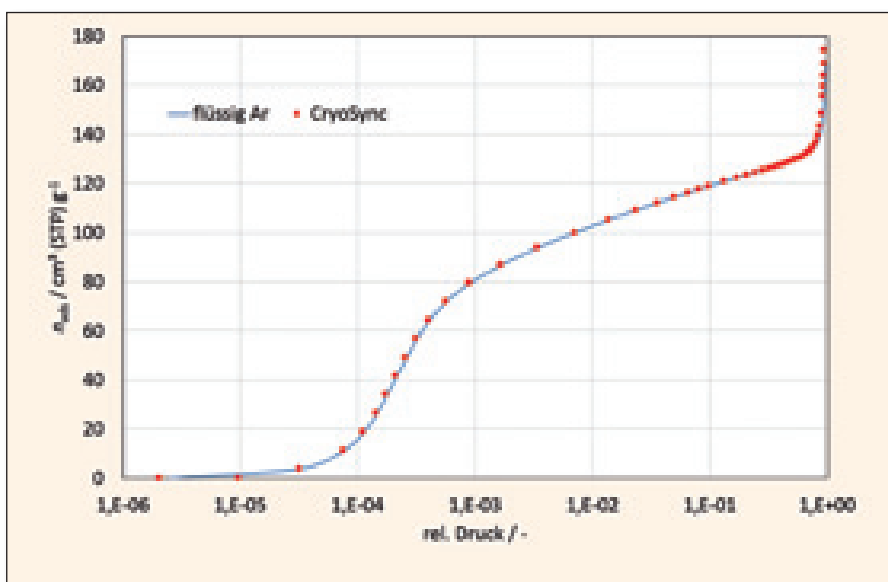


Abbildung 2 Vergleich von bei 87 K an Zeolith 13 X gemessenen Argon-Isothermen (blaue Kurve: Temperierung mit flüssigem Argon; rote Punkte: Temperierung mittels CryoSync™)

Bestimmung von BET-Oberflächen mit alternativen Adsorptiven und die Frage nach dem richtigen Platzbedarf der Adsorbatmoleküle

Die Bestimmung spezifischer Oberflächen A_S wird fast ausschließlich mittels BET-Auswertung von Stickstoffisothermen bei 77 K durchgeführt. Letztendlich wird dabei die Anzahl von Adsorbatmolekülen ermittelt, die eine Monoschicht n_M auf der Feststoffoberfläche ausbilden, welche dann mit dem durchschnittlichen Platzbedarf a_m der Adsorbatmoleküle multipliziert wird:

$$A_S = a_m n_M N_A \quad (\text{Gl. 1})$$

Ein Wert für den benötigten Platzbedarf a_m lässt sich aus der molaren Masse M und der Dichte des verflüssigten Adsorptivs ρ_L bei der jeweiligen Messtemperatur ermitteln:

$$a_m = 1,091 \left(\frac{M}{\rho_L N_A} \right)^{2/3} \quad (\text{Gl. 2})$$

Für Stickstoff bei 77 K ergibt sich hiernach ein Platzbedarf von $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ nm}^2$. Warum sich Stickstoff als das Adsorptiv bei der Bestimmung spezifischer Oberflächen etabliert hat, hatte rein pragmatische Gründe. Es lag an der günstigen Verfügbarkeit dieses Stoffes sowohl als hochreines Inertgas als auch in verflüssigter Form zur Probenkühlung, was insbesondere in den 1930er und 1940er Jahren wohl keine andere Wahl zuließ. Wohlwissend, dass Edelgase

aufgrund ihrer Kugelsymmetrie günstigere Adsorptiveigenschaften besitzen, wurden bereits früh alternative Gase wie Argon, Krypton oder Xenon als Adsorptive zur Bestimmung spezifischer Oberflächen herangezogen. Meist jedoch wurde aus Mangel an Alternativen an einer Messtemperatur von 77 K festgehalten. Diese Temperatur liegt für alle der oben genannten Edelgase unterhalb der Tripelpunkt-Temperatur. Folglich resublimieren diese Stoffe bei einer Druckerhöhung, was einer zweifelsfreien Berechnung des benötigten Platzbedarfes der an der Festkörperoberfläche adsorbierten Atome in Frage stellt. Die Berechnung des Platzbedarfs nach Gleichung 2 setzt ja die genaue Kenntnis der Flüssigkeitsdichte bei der gewählten Messtemperatur voraus. Es kam, wie es seinerzeit kommen musste: Die mit Edelgasen bestimmten BET-Oberflächen wichen zum Teil beträchtlich von den mit Stickstoff gefundenen Werten ab, wobei die Abweichungen meist mit der undefinierten Beschaffenheit der Adsorbatphase unterhalb des Tripelpunkts erklärt wurden. Zudem herrschte Uneinigkeit darüber, welcher Sättigungsdampfdruck hier bei der Berechnung von BET-Oberflächen heranzuziehen ist, der Sättigungsdampfdruck des resublimierten Gases oder der der unterkühlten Flüssigkeit. Um diese Unterschiede in den Oberflächen zu überwinden, wurden kurzerhand Platzbedarfe für die Edelgase postuliert, welche, in Gleichung 1 eingesetzt, die mit Stickstoff ermittelten Oberflächen reproduzierten. Hierbei wurden je nach chemischer Beschaffenheit der untersuchte Oberfläche unterschiedliche Werte konstruiert [4,5,6]. Das Beispiel Argon zeigt zudem, dass selbst für ein und dieselbe Messtemperatur und zudem gleicher Beschaffenheit der Oberfläche zwei unterschiedliche Platzbedarfe für adsorbierte Argonatome ausgegeben wurden, je nachdem ob man sich bei der Berechnung der BET-Oberfläche auf den Sättigungsdampfdruck der unterkühlten Flüssigkeit oder den des festen Argons bezieht (s. Tabelle 2).

In Tabelle 1 sind die Platzbedarfe von Stickstoff, Argon und Krypton bei einer Temperatur von 77 K zusammengetragen, welche sich durch eine Berechnung nach Gleichung 2 ergeben (aus [4]). Für Argon und Krypton wurden für die Berechnung die Dichten der bei 77 K unterkühlt vorliegenden Flüssigkeiten herangezogen. Dem gegenüber sind die üblicherweise verwendeten Platzbedarfe angegeben. Man stellt fest, dass sich für Argon und Stickstoff die tatsächlich berech-

Tabelle 1 Platzbedarf von N₂, Ar und Kr bei 77 K (aus [4])

Adsorptiv	Platzbedarf [nm ²]	
	Nach Gl. 2 aus der Flüssigkeitsdichte berechnet	üblicherweise verwendeter Wert
N ₂	0,162	0,162
Ar	0,138	0,138
Kr	0,152	0,202

Tabelle 2 Platzbedarf eines Argonatoms [nm²] bei 77 K (aus [6])

An graphitierterm Ruß berechnet mit p _o (unterkühlte Flüssigkeit)	An Oxiden berechnet mit p _o (liq.) (unterkühlte Flüssigkeit)	An Oxiden berechnet mit p _o (solid) (Feststoff)
13.8	16.3	18.2
14.3	17.7	18.5
13.7	16.1	17.9
15.1	16.7	18.2
13.7	16.6	18.1
14.3	15.3	17.9
12.9	16.6	17.4
13.0	17.6	17.8
Mittelwert: 13,85 ± 0,7	Mittelwert: 16,65 ± 0,6	Mittelwert: 18,0 ± 0,3

neten Platzbedarfe auch durchgesetzt haben. Für Krypton hingegen ist eine deutliche Abweichung zwischen dem berechneten und dem allgemein hin verwendeten Platzbedarf auszumachen. Eine Abweichung, die durch die Angleichung an die mit Stickstoff gewonnenen Oberflächen hervorgerufen ist, für die es aber keine wissenschaftliche Grundlage gibt. Tabelle 2 macht diesen Sachverhalt noch sehr viel deutlicher. Hier sind gleich drei unterschiedliche, mittlere Platzbedarfe für Argon bei 77 K zusammengetragen, die durch Angleichung an durch Stickstoff bestimmte Oberflächen und anschließender Mittelwertbildung vereinbart wurden. Es ist in diesem Zusammenhang völlig unverständlich, warum ausgerechnet sphärische Argonatome auf Oxidoberflächen 20 – 30 % mehr Platz beanspruchen sollten als auf unpolaren Kohlenstoffoberflächen, wohingegen dem hantelförmigen Stickstoffmolekül mit seinem zusätzlichen Quadrupolmoment ein universeller Platzbedarf zugesprochen wurde. Eine Vereinbarung, die einzig mit dem Mangel an technischen Alternativen zu jener Zeit erklärt werden kann.

Aus wissenschaftlicher Sicht jedoch ist die Frage, warum die Anwendung verschiedener Adsorptive in der Regel zu unterschiedlichen BET-Oberflächen eines Feststoffes führt und mit welchem Adsorptiv man der

tatsächlich vorhandenen geometrischen Oberfläche am nächsten kommt, noch immer nicht ganz beantwortet und sorgt nach wie vor für viel Verunsicherung bei den kritischen Anwendern der BET-Methode.

Uns erscheint es etwas fraglich, dass die Abweichungen der Ergebnisse anderer Adsorptive gegenüber N₂ 77 K BET-Berechnungen durch bloße Verbiegung der Platzbedarfe behoben werden. Bestätigen doch neuere Darlegungen sehr deutlich bereits früh geäußerte Zweifel an dieser Vorgehensweise [5]. Dass nämlich das N₂-Molekül schon ein gewisser Sonderfall und eben nicht der Idealfall ist, da es nicht atomar (kugelsymmetrisch) auftritt und ein störendes Quadrupolmoment besitzt. Vielleicht ist es Zeit zu versuchen, die wissenschaftliche Diskussion vom Kopf auf die Füße zu stellen, denn aus wissenschaftlicher Sicht scheint unser folgendes Postulat einer näheren Untersuchung würdig:

Alle texturbeschreibenden Sorptionsmessungen, die auf einem Molekülplatzbedarf basieren und bei denen die direkte Wechselwirkung von Adsorptivatomen mit der Feststoffoberfläche eine wesentliche Rolle spielt, sollten durch Edelgasadsorption bei der Siedetemperatur des Edelgases durchgeführt oder zumindest mit einer solchen Messung verifiziert werden.

Dieser Platzbedarf a_m kann natürlich nicht die unterschiedlichen Positionen eines Stickstoffmoleküls auf einer Feststoffoberfläche berücksichtigen. Im Gegenteil, im Folgenden soll ausgehend von BET-Berechnungen aus Edelgasisothermen kritisch hinterfragt werden, inwiefern die mit Stickstoff ermittelte BET-Oberfläche wissenschaftlich plausibel ist. Zumal mit dem CryoSync™ die ideale technische Voraussetzung für derartige Untersuchungen geschaffen ist. Also nutzen wir doch diese Möglichkeit und machen uns ein eigenes Bild.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines makroporösen Aluminiumoxids mit ausgewählten Adsorptiven

Am Beispiel eines makroporösen Aluminiumoxids (N5) sollen die für unterschiedliche Adsorptive und Messtemperaturen ermittelten BET-Oberflächen miteinander verglichen werden. Bei dieser Probe handelt es sich um ein Granulat mit Korndurchmessern zwischen 1 und 2 mm. Die BET-Oberfläche (N_2 bei 77 K) beträgt ca. $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Die durch Quecksilberintrusion bestimmte kumulative Porenverteilung ist in Abbildung 3 dargestellt. An dieser lässt sich ein Gesamtporenvolumen von etwa $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ ablesen. Die Porenweitenverteilung erstreckt sich über einen Bereich von etwa 0,1 bis knapp $10 \text{ }\mu\text{m}$. Es handelt sich also um ein ausgesprochen makroporöses Material mit einem

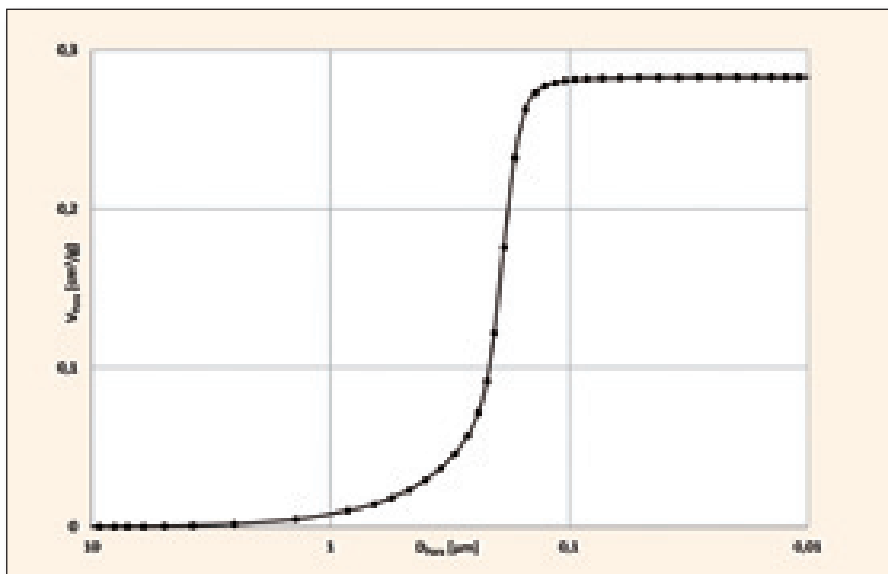


Abbildung 3 Hg-Intrusionskurven an makroporösem Aluminiumoxid N5, gemessen mit dem POREMASTER 60 GT

vernachlässigbaren Anteil größerer Mesoporen; das Vorhandensein von Mikroporen lässt sich sogar ganz ausschließen. Damit ist dieses Material bestens für unsere Zwecke geeignet, da eine Mehrschichtadsorption an der Festkörperoberfläche der einzige in Frage kommende Sorptionmechanismus ist, womit die Voraussetzung für die korrekte Anwendung der BET-Methode erfüllt ist.

Nehmen wir für unser Aluminiumoxid N5 die angepassten Platzbedarfe für Krypton (Tab. 1) und für Argon (Tab. 2) her, so ergeben sich für die bei 77 K verwendeten Adsorptive die in Tabelle 3 aufgeführten BET-Oberflächen.

Die Ergebnisse führen eindrucksvoll vor Augen, dass sich für unterschiedliche Adsorptive recht ähnliche Oberflächen berechnen lassen, sofern man den Konventionen folgt und die „angepassten“ Platzbedarfe der Edelgase verwendet. erinnert man sich der Herkunft dieser „angepassten“ Platzbedarfe, ist die gefundene Übereinstimmung der Werte nicht sehr überraschend und die doch auszumachenden Abweichungen werden mit Blick auf die in den Spalten 2 und 3 der Tabelle 2 an unterschiedlichen Oxiden gefundenen Schwankungen verständlich.

Tabelle 3 Berechnete BET-Oberflächen des Aluminiumoxid N5

Adsorptiv	T [K]	Platzbedarf berechnet aus	Platzbedarf [nm ²]	A _S (BET) [m ² /g]
N ₂	77	p_0 (liquid)	0,162 nm ²	5,42
Kr	77	angepasst an $a_m(N_2)$	0,202 nm ²	5,01
Ar	77	angepasst an $a_m(N_2)$ mit p_0 (liquid)	0,166 nm ²	5,22
Ar	77	angepasst an $a_m(N_2)$ mit p_0 (solid)	0,180 nm ²	5,24

Tabelle 4 BET-Oberflächen von Aluminiumoxid N5 mit Platzbedarf der Adsorbatmoleküle berechnet aus den Flüssigkeitsdichten

Adsorptiv	T [K]	Berechneter Platzbedarf [nm ²]	BET-Oberfläche [m ² /g]
Krypton	77	0,152	3,84
Krypton	120	0,163	3,70
Argon p_0 (liquid)	77	0,138	4,35
Argon p_0 (solid)	77	0,138	4,03
Argon	87	0,143	4,11
Stickstoff	77	0,162	5,42

Ganz anders sehen die Ergebnisse für das Aluminiumoxid N5 aus, wenn für die BET-Berechnungen der aus den Flüssigkeitsdichten berechnete Platzbedarf herangezogen wird. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Tabelle enthält zudem Ergebnisse aus Argon- und Kryptonisothermen, welche mit Hilfe des CryoSync™ bei deren Siedetemperaturen (87 und 120 K) gemessen werden konnten. Hierdurch lassen sich etwaige Bedenken ausräumen, die sich aus der fragwürdigen Beschaffenheit der Adsorbatphase unterhalb der Tripelpunkt-Temperatur ergeben. Sie haben richtig gelesen: Mit dem durch das CryoSync™ bereitgestellten Temperaturbereich von 82 – 120 K können nun ganz einfach Krypton-Isothermen bei dessen Siedetemperatur 120 K, gemessen werden (s. Abbildung 4). Damit eröffnet sich neben Argon bei 87 K für ein weiteres Edelgas die Möglichkeit, Isothermenmessungen bei dessen Siedetemperatur durchzuführen und es ist uns eine besondere Freude, Ihnen in Abbildung 4 eine solch seltene Isotherme präsentieren zu dürfen.

Legt man bei den BET-Berechnungen die nach Gleichung 2 aus der Flüssigkeitsdichte berechneten Platzbedarfe zu Grunde, steht die aus Stickstoff ermittelte BET-Oberfläche plötzlich sehr einsam da. Liegen die Oberflächen ausgehend von den sphärischen Adsorptiven Argon und Krypton ungeachtet kleiner Abweichungen recht nah bei etwa 4 m²/g beieinander, liefert die Berechnung mit Stickstoff einen deutlich höheren Wert von mehr als 5 m²/g – eine deutliche Abweichung von mehr als 25 %.

Das Ergebnis gibt Anlass zur Annahme, dass die in der ersten Moleküllage adsorbierten Stickstoffmoleküle so orientiert sind, dass sie sich besonders dicht an einer polaren Oberfläche anordnen können bzw. die Stickstoffmoleküle eher hochkant auf der Feststoffoberfläche stehen, dichter als sie sich bei regelloser Orientierung in flüssigem Stickstoff anordnen. In diesem Fall wäre es nur konsequent bei der Untersuchung oxidischer Oberflächen einen abgeänderten, verringerten Platzbedarf für Stickstoff zu verwenden.

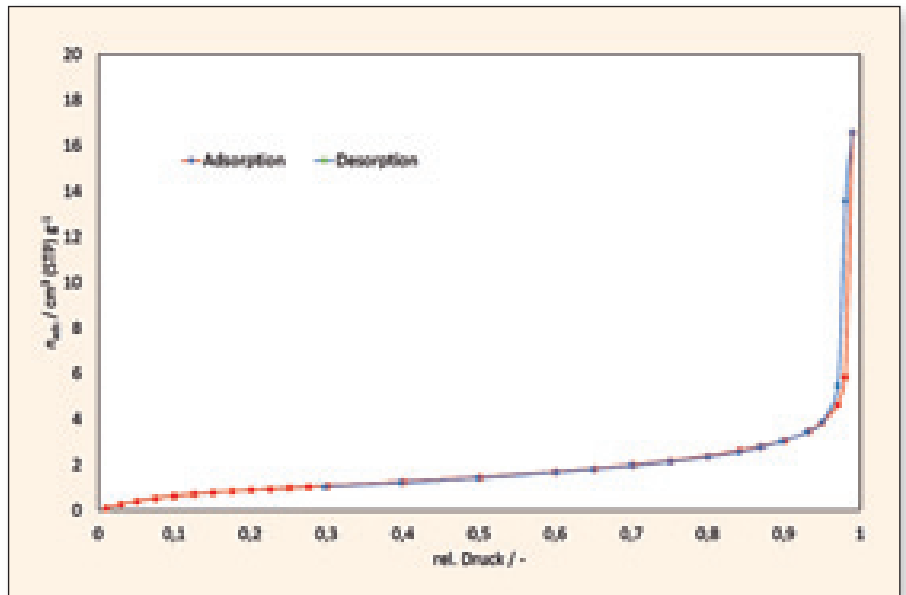


Abbildung 4 Krypton-Sorption bei 120 K an makroporösen Aluminiumoxid N5, gemessen mit dem AUTOSORB-iQ-MP/CryoSync

Fazit

1. Der Quotient der BET-Oberflächen aus Tab. 4 von Argon und Stickstoff führt zu einem Platzbedarf von Stickstoff an Aluminiumoxid von 0,123 nm², dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ausführungen in anderen Arbeiten überein [4] die eine Verringerung des Platzbedarfs von Stickstoff auf 0,13 nm² nahelegen.
2. Mit der Möglichkeit der Messung von Kryptonisothermen bei 120 K gibt es eine zusätzliche Möglichkeit, die deutlich zu großen N₂-BET-Oberflächen von oxidischen Materialien zu hinterfragen.
3. Weitere Untersuchungen erscheinen notwendig, um relativ geringe Differenzen, z.B. zwischen Kryptonmessungen von 77 K und 120 K hinsichtlich der Stoffparameter zu untersuchen. Bei unporösen, makroporösen und mesoporösen Materialien besitzt die jeweilige spezifische Oberfläche eigentlich einen festen Wert, so dass mit einem Adsorptiv auch bei unterschiedlichen Messtemperaturen die gleiche spezifische Oberfläche erhalten werden sollte. Mit dem CryoSync™ (Abb. 5) von QUANTACHROME eröffnet sich nun die experimentell einfach zu realisierende Möglichkeit, zwischen 87 K (p_0 von Krypton ca. 12 Torr) und 120 K (p_0 von Krypton ca. 760 Torr) eine ganze Isothermenschar zu

vermessen und hinsichtlich BET-Oberfläche, Adsorbatdichte und Platzbedarf zu interpretieren.

4. Mit Flüssigstickstoff und einem CryoSync™ sind sehr einfache Messungen der folgenden Adsorptive bei deren Siedetemperaturen möglich:

- Argon bei 87 K
- Krypton bei 120 K
- Methan bei 112 K
- Stickstoff bei 77 K
- Sauerstoff bei 90 K

Bei Argon und Krypton handelt es sich um atomare Adsorptive (Edelgase) ohne permanente elektrische Dipol- oder Quadrupolmomente. Methan ist aufgrund seiner tetraederförmigen Molekülgestalt ebenfalls als symmetrisches Adsorptivmolekül ohne permanenten elektrischen Dipol- oder Quadrupolmoment [7] interessant. Weitere Messprogramme in unserem LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis) werden prüfen, welche Abweichungen der N₂-BET-Oberfläche von den Oberflächen aus Argon- und Kryptonisothermen für unterschiedliche metallorganische (MOFs) und andere meso- und makroporöse Porenstrukturen auftreten.

Das CryoSync™ bietet mit dem einfach zu realisierenden Temperaturbereich von 82 – 120 K neue Möglichkeiten, neben der Bestimmung der Mikroporenverteilung mit Messgasen bei deren Siedetemperatur auch die entsprechende Oberflächenbestimmung durchzuführen. Des Weiteren kann die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Sorptionsisothermen erfolgen. Aus solchen temperaturabhängigen Isothermenscharen sollte nicht nur die Berechnung isothermer Adsorptionswärmen möglich sein, sondern auch die Temperaturabhängigkeit

des Platzbedarfs eines Adsorbatmoleküls ist aus einer solchen Isothermenschar zu bestimmen.

Über weitere Ergebnisse zur Anwendung verschiedener Adsorptive halten wir Sie gerne auf dem Laufenden. Eine erste Veranstaltung dazu findet am 18. April 2018 in Leipzig statt, melden Sie sich gerne zum entsprechenden Workshop an:

<http://www.quantachrome.de/messen-und-seminare/>

Literatur

- [1] Thommes et al., Pure Appl. Chem. 87(9-10), 1051-1069 (2015)
- [2] Partikelwelt 18, 31 – 34, <http://www.quantachrome.de/partikelwelt/>
- [3] Partikelwelt 15, 24 – 27, <http://www.quantachrome.de/partikelwelt/>
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders & porous solids, S. 171 ff.
- [5] A. L. McClellan, H. F. Harnsberger; Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces; Journal of Colloid and Interface Science, 1967, 23, S. 577 – 599
- [6] S. J. Gregg, K. S. W. Sing; Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press, London and New York, 1967; S. 75 – 93
- [7] C. Graham, J. Pierrus, R. E. Raab, Mol. Phys. 67 (1989) 929 – 955.



Abbildung 5

AUTOSORB-iQ-MP mit integriertem CryoSync:

Das Cryosync befindet sich im Dewargefäß, der kleine Controller ist rechts zu sehen, die Temperaturvorgabe erfolgt über eine PC-Software. Das CryoSync benötigt im Prinzip keinen zusätzlichen Laborplatz, es arbeitet völlig geräuschlos und hat einen Energieverbrauch von max. 30 Watt.

Die QUANTACHROME-Homepage: alles aktuell in deutscher Sprache und mit Neuigkeiten 2 mal monatlich

Unsere QUANTACHROME-Homepage ist neu gestaltet und informiert sowohl über die Messmethoden, Analysegeräte, Anwendungsgebiete und auch die Möglichkeiten hinsichtlich Auftragsmessungen. Mit www.quantachrome.de landen Sie auf der Hauptseite, wo Sie übersichtlich die neuesten Informationen sehen oder in der Leiste darüber in die aufgeführten Bereiche entsprechend unserem Slogan „Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen“ klicken können (Abb. 1). Wenn Sie die Homepage ganz nach unten scrollen, so lassen sich die Analysegeräte und Messmethoden direkt anwählen, dies ist sicher eher für die Besucher, die sich schon etwas mit den Methoden- und Gerätenamen auskennen.

Unter den News-Bildern sind sechs Navigationsfelder angeordnet. Beispielsweise befindet sich unter „Service & Support“ Etlliches zum Herunterladen:

- alle Ausgaben der Applikationszeitschrift „PARTIKELWELT“
- Veranstaltungen (Messen, Seminare, Tagungen – siehe Tabelle)
- Application Notes: Hier finden Sie eine pdf-Datei mit über 300 Titeln zum Herunterladen. Die entsprechenden Applikationsberichte können Sie gerne bei uns anfordern und bekommen sie dann auf Anfrage gesendet.

Unter Auftragsmessungen (Abb. 3) finden Sie alle Messmöglichkeiten entsprechend der übersichtlichen Liste von Teilüberschrift-

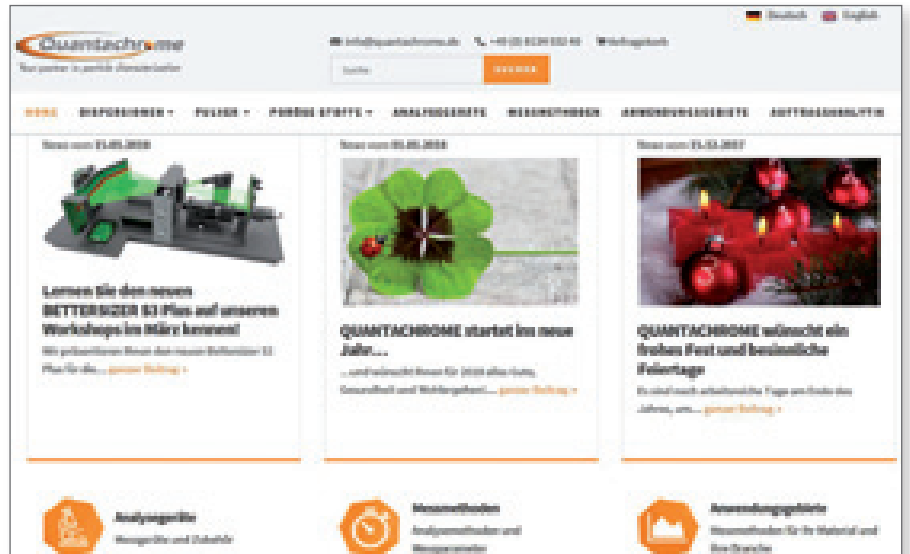


Abbildung 1 Hauptseite www.quantachrome.de



Abbildung 2 Hier finden Sie sicher was Sie suchen...

NUMMER	PARAMETER	BESCHREIBUNG
1000	Mehrpunkt BET mit Stickstoff	Spezifische Oberfläche mittels Mehrpunkt BET Analyse durch Stickstoffadsorption bei 77 K, nach ISO 9277 (statistische Methode), Standard für 3-Punkt Messung (Information auf Anfrage), erfordert mindestens 1 m ² absolute Probensurface in der Messzelle Produkt anfragen
1002	1-Punkt BET mit Stickstoff	Spezifische Oberfläche mittels Einzelpunkt BET Analyse (BET) durch Stickstoffadsorption bei 77 K, nach ISO 9277, erfordert mindestens 1,5 m ² absolute Probensurface in der Messzelle Produkt anfragen
1003	Mehrpunkt BET mit Stickstoff (für kleine Oberflächen)	Spezifische Oberfläche mittels Mehrpunkt BET Analyse durch Stickstoffadsorption bei 77 K, nach ISO 9277 (statistische Methode), Standard für 3-Punkt Messung (Information auf Anfrage), Methode für absolute Probensurface (Min. 1 m ²) in der Messzelle Produkt anfragen

Abbildung 3 Der komplette Laborkatalog mit direkter Anwahl der interessierenden Messungen

ten aufgelistet. Wählen Sie einfach die entsprechenden Messungen aus, mit „Produkt anfragen“ bekommen wir auf einfache Weise übermittelt, für welche Analysen Sie sich prinzipiell interessieren. Ein wesentlicher Vorzug unseres Auftragslabors: Sie haben direkten Kontakt zu unseren Labormitarbeiterinnen und -mitarbeitern und wir erstellen zu den Auftragsmessungen aussagekräftige Ergebnisberichte in deutscher Sprache (auf Wunsch natürlich auch in Englisch).

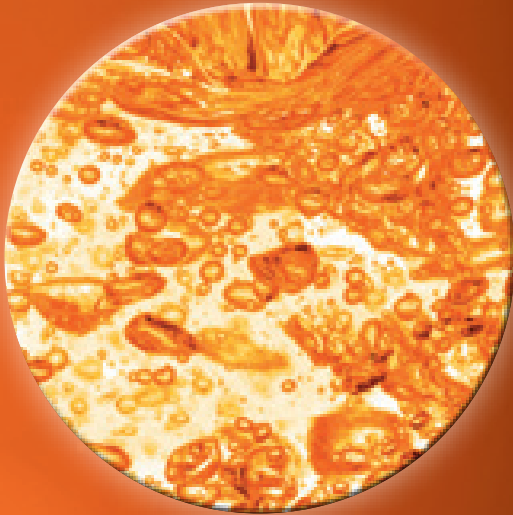
Sehr einfach finden Sie auf unserer Homepage auch unsere Kontaktdaten. Wir würden uns sehr freuen, Sie in diesem Jahr auf einer unserer Veranstaltungen zu treffen oder uns anderweitig zu den methodischen oder gerätetechnischen Fachthemen auszutauschen.

Tabelle 1 QUANTACHROME Veranstaltungen

Seminare, Tagungen und Messen 2018	
30. Deutsche Zeolith-Tagung & FG Adsorption Dr. Andreas Möller von unserer Niederlassung Leipzig trägt vor zum Thema: <i>„Investigation of EtOH/Water Vapor Mixtures on Adsorbents with Different Surface and Textural Properties“</i>	28.02. – 02.03.2018 Kiel
51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker	14.03. – 16.03.2018 Weimar
Workshopreihe Wir messen mit Ihnen Partikelgröße, Dispersionsstabilität und Viskosität Einladung Workshopreihe Partikelgröße Stabilität Viskosität	13.03.2018 Leipzig 15.03.2018 Frankfurt/M.
FILTECH 2018 QUANTACHROME-Messestand Halle 11.1 Stand M4	13.03. – 15.03.2018 Köln
ANALYTICA 2018 QUANTACHROME-Messestand Halle A2 Stand 514A	10.04. – 13.04.2018 München
CERAMITEC 2018 QUANTACHROME-Messestand Halle B6 Stand 524	10.04. – 13.04.2018 München
93. Jahrestagung DKG und Hochleistungskeramik QUANTACHROME ist Premium-Sponsor dieser Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft	10.04. – 13.04.2018 München
QUANTACHROME sponsert das Leipziger „Symposium on Dynamic Sorption Methods“ 2018 Leipziger Symposium 17th April 2018 Invitation online Anmeldung unter: www.dynamicsorption.com/symposium2018_invitation/ Dr. Robert Eschrich von unserer Niederlassung Leipzig trägt vor zum Thema: <i>„Adsorption of polar and nonpolar vapors on selected adsorbents: breakthrough curves and their simulation“</i>	17.04.2018 Leipzig
QUANTACHROME-Workshop „Neue Strategien bei der Charakterisierung von Oberflächen und Porenstrukturen“ mit Dr. Matthias Thommes, Dr. Christian Reichenbach, Dr. Andreas Möller und Dr. Dietmar Klank Einladung Workshop 18.04.2018 – Charakterisierung von Oberflächen und Porenstrukturen	18.04.2018 Leipzig
CPM 8 – 8th International Workshop „Characterization of Porous Materials“ Dr. Robert Eschrich von unserer Niederlassung Leipzig trägt vor: <i>„Flexible MOFs for gas separation – a case study based on static and dynamic sorption experiments.“</i>	06.05. – 09.05.2018 Delray Beach Florida, USA
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2018	07.05. – 09.05.2018 Würzburg
ACHEMA 2018 QUANTACHROME-Messestand Halle 4.2 Stand F36	11.06. – 16.06.2018 Frankfurt
QUANTACHROME-Weiterbildungsseminar „Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen“ Einladung Weiterbildungsseminar Karlsruhe	14.11. – 15.11.2018 Karlsruhe

Ihr Partner für Partikelanalyse

QUANTACHROME bietet Ihnen in Deutschland, Österreich, der Schweiz und anderen Ländern das, was Sie woanders kaum bekommen, nämlich die umfassende Expertise zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Materialien.



QUANTACHROME GmbH & Co. KG
Rudolf-Diesel-Straße 12
D-85235 Odelzhausen
Tel.: +49 8134-9324-0
info@quantachrome.de

www.quantachrome.de