

PARTIKEL WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

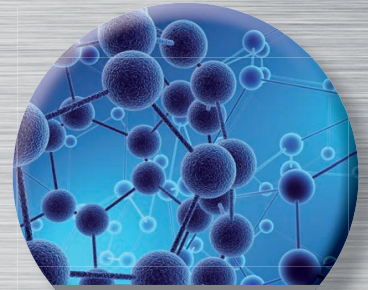
Ausgabe 16 • März 2015

NOVAtouch und QUADRASORB evo –
neue Oberflächen- und Porenanalysatoren

Nanomaterial – wie kann ein Stoff gemäß der
EU-Definition (2011/696/EU) nachgewiesen werden

Neuer VSTAR – zur Untersuchung der Sorption
von Wasser- und organischen Dämpfen

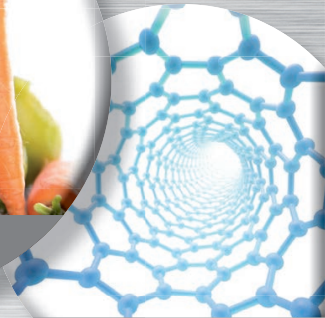
RHEOLASER MASTER –
mikrorheologische Untersuchungen
von Gelierungsprozessen



Nanomaterialien



Lebensmittel und
Getränke



Neue poröse
Materialien



Heim- und
Körperpflege



Kunst- und
Schaumstoffe



Farben, Tinten,
Lacke



Baustoffe und
Bindemittel



Pharmazie



Technische
Adsorbentien



Liebe Leserinnen und Leser,

25 Jahre nach Gründung der QUANTACHROME GmbH freuen wir uns sehr, Ihnen mit der aktuellen PARTIKELWELT weiterhin über Neuerungen bei Messmöglichkeiten und Analysegeräten zu berichten. Aber auch in unserem Unternehmen hat es wesentliche Weiterentwicklungen gegeben. Die jüngsten Erweiterungen in unserer Niederlassung Leipzig auf dem Gebiet der Charakterisierung von technischen Adsorbentien und Katalysatoren sind dabei besonders hervorzuheben. Gas- und Dampfadsorption im Normal- und Hochdruckbereich, komplettiert mit den Messmethoden zur Dispersions- und Pulvercharakterisierung, bis hin zur Bestimmung von Durchbruchkurven von Reingasen und Gasgemischen werden professionell vom Leipziger QUANTACHROME-Labor betreut. Zusätzlich zum QUANTACHROME-Zentrallabor in Odelzhausen bei München haben wir nun in Leipzig sowohl die gerätetechnischen als auch die personellen Voraussetzungen geschaffen, Ihnen mit neuen Möglichkeiten zur Verfügung zu stehen. Testmessungen, fachliche Beratung und Schulungen sowie speziell die Charakterisierung technischer Adsorbentien und Katalysatoren mit zuverlässigen Auftragsmessungen und Methodenentwicklungen stehen im Fokus. Mit Partnerinstituten haben wir bereits die Bearbeitung gemeinsamer Entwicklungs- und Forschungsprojekte in Angriff genommen. Sprechen Sie uns gerne an, wenn Sie unsere Expertise zur Lösung Ihrer Aufgabenstellungen nutzen wollen!

Die PARTIKELWELT 16 informiert Sie im Bereich „Dispersionen“ über mikrorheologische Untersuchungen von Gelierungsprozessen mit dem RHEOLASER MASTER, über die Erfassung von Nanomaterialien (EU-Definition: 2011/696/EU) und berichtet über die Untersuchung hochgefüllter TiO₂-Suspensionen mittels akustischer Spektrometrie (DT-1202) sowie über Stabilitätsuntersuchungen mittels Mehrfachlichtstreuung (TURBISCAN). Aus dem Bereich „Oberflächen und Poren“ werden unter anderem Dichtebestimmungen poröser und pulverförmiger Festkörper besprochen und Geräteentwicklungen im Bereich Oberflächen- und Porencharakterisierung durch Gas- und Dampfadsorption vorgestellt. Damit schließt sich auch in dieser Ausgabe der Kreis, für den wir erfolgreich seit 25 Jahren stehen: die umfassende Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen!

Wir wünschen Ihnen Erfolg bei der Arbeit und persönlich alles Gute,

Ihr QUANTACHROME-Team

Inhalt

Mikrorheologische Untersuchungen von Gelierungsprozessen nach dem Time-Cure-Superposition-Verfahren 3

LabSPA DISPERSIONEN..... 7

Wie kann ein Stoff als Nanomaterial gemäß der EU-Definition (2011/696/EU) nachgewiesen werden: ein Lösungsansatz 8

Auf dem Weg zur stabilen Dispersion: pH-Stabilisierung hochgefüllter TiO₂-Suspensionen 11

Neue Oberflächen- und Porenanalysatoren: QUANTACHROME NOVAtouch und QUADRASORB evo 15

Neu: QUANTACHROME VSTAR zur Untersuchung der Sorption von Wasser- und organischen Dämpfen..... 17

Anwendungsbezogene Charakterisierung unbekannter Festkörperproben mittels Stickstoffsorption..... 19

Dichtebestimmung poröser und pulverförmiger Festkörper..... 23

Neu: Die MillPrep von QUANTACHROME komplettiert die Palette an Möglichkeiten zur Probenvorbereitung 28

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:
Dr. Dietmar Klank

Abbildungen:
Quantachrome GmbH & Co. KG, Fotolia



Mikrorheologische Untersuchungen von Gelierungsprozessen nach dem Time-Cure-Superposition-Verfahren

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

Einleitung

Seit Jahrzehnten gewinnen Gele aufgrund ihrer einzigartigen viskoelastischen Eigenschaften mehr und mehr an Bedeutung. Sie werden hauptsächlich als Stabilisatoren und texturgebende Additive in Lebensmitteln, Kosmetik, pharmazeutischen Produkten wie auch in Farben verwendet.

Ein Gel ist definiert als eine Dispersion mit einer Phase (Wasser, Öl oder Luft), die sich in einer dreidimensionalen, festen Phase physikalisch oder chemisch gebundener Partikel befindet [1]. Die Bildung eines Gels wird von einer Reihe verschiedener Parameter beeinflusst: Art und Konzentration des Lösemittels, Art des Gelierungsmittels beziehungsweise der netzwerkformenden Komponente, Temperatur, pH-Wert u.a. Einer der wichtigsten Parameter bei der Analyse von Gelen ist der Gelpunkt. Dieser beschreibt den Übergang zwischen dem flüssigen und dem feststofffählichen, gelartigen Zustand einer Dispersion.

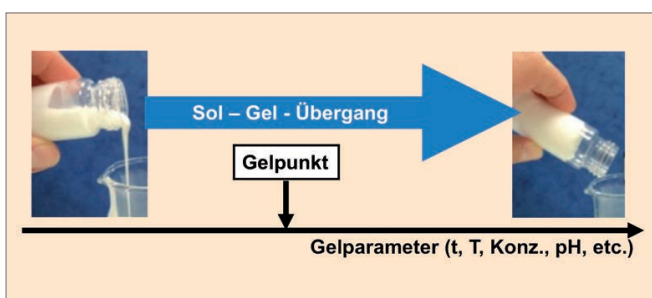


Abbildung 1 Sol-Gel-Prozesse

Theorie

In der Literatur, die sich mit konventionellen Rheologieuntersuchungen beschäftigt, findet man mehrere Definitionen des Gelpunktes. Eine der komplettesten Beschreibungen zum Gelpunkt und dessen Bestimmung ist das Winter-Chambon-Kriterium. Winter et al. [2] definiert den Gelpunkt als den Zustand, an dem $\tan \delta$, also das Verhältnis der Parameter G' und G'' , über einen breiten Frequenzbereich konstant ist. Abbildung 2 zeigt schematisch die Parameter G' , G'' und $\tan \delta$ am Gelpunkt in Abhängigkeit der Frequenz. Dabei ist es nicht zwingend erforderlich, dass G' und G'' den gleichen Wert annehmen [2].

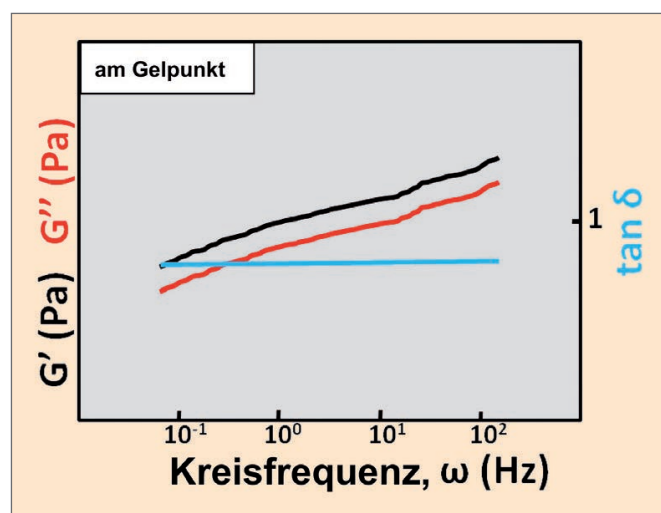


Abbildung 2 Schematische Darstellung von G' (schwarz), G'' (rot) und $\tan \delta$ (blau) am Gelpunkt

Das Winter-Chambon-Kriterium verlangt somit zur Gelpunktbestimmung die Untersuchung des Gelierungsprozesses bei verschiedenen Frequenzen. Üblicherweise wird der gemessene Parameter $\tan\delta$ bei mehreren Frequenzen als Funktion des Gelierungsparameters aufgetragen. Dies kann die Zeit t , die Temperatur T oder ein anderer den Prozess beeinflussender Parameter sein. Der Gelpunkt ist dann definiert als der Schnittpunkt aller $\tan\delta$ -Kurven (vgl. Abb. 3, links).

Es ist offensichtlich, dass dieses Verfahren sehr zeitaufwendig (Probenvorbereitung/Säubern des Gerätes/Kalibrierung) und auch der Verbrauch an Probenmaterial erheblich ist. Aufgrund dessen werden in der Praxis oft zwei Vereinfachungen gemacht:

- 1) $\tan\delta$ wird nur bei einer Frequenz gemessen – üblicherweise bei $\omega = 1$ Hz
- 2) Der Schnittpunkt von G' und G'' bei dieser Frequenz wird als Gelpunkt definiert, da dort gilt: $\tan\delta = G''/G' = 1$

Meistens sind die Ergebnisse der konventionellen Rheologie, gemessen bei verschiedenen Frequenzen, nicht präzise genug, um den Gelpunkt genau zu bestimmen (vgl. Abbildung 3). Abbildung 3 (Mitte) zeigt den Gelierungsprozess handelsüblicher Schweinegelatine gemessen bei verschiedenen Frequenzen. Es ist deutlich ein Rauschen des Signals zu erkennen, welches die

Bestimmung des Schnittpunktes aller $\tan\delta$ -Kurven fast unmöglich macht. Das Ergebnis ist ein „Gelierungsbereich“ zwischen 24 und 27°C.

Als Alternative hierzu soll im Folgenden eine neue Methode basierend auf dem Time-Cure-Superposition-Prinzip (TCS) vorgestellt werden. Dieses neue Verfahren ermöglicht die automatische und präzise Bestimmung des Gelpunktes nach Winter und Chambon, indem es Daten aus der Mikrorheologie verwendet, die in nur einem Experiment erhalten werden können. Abbildung 3 (rechts) zeigt als Ergebnis dieser Methode einen präzisen Gelpunkt bei 27°C.

Warum ist das TCS-Verfahren anwendbar und korrekt?

Wie bereits erwähnt ist der Gelpunkt genau der Moment, an dem das Verhältnis von G' und G'' konstant über einen breiten Frequenzbereich ist. Der RHEOLASER MASTER verwendet die Mikrorheologie zur Analyse von viskoelastischen Eigenschaften in Systemen. Bei dieser nichtinvasiven Messmethode wird das mittlere Verschiebungsquadrat (Mean Square Displacement – MSD) von Partikeln in Abhängigkeit der Dekorrelationszeit gemessen. Diese Dekorrelationszeit kann auch als Kreisfrequenz ω dargestellt werden ($1/t_{dec}$). Somit repräsentiert jede einzelne auf-

genommene MSD-Kurve die viskoelastische Antwort eines Systems für verschiedene Frequenzen bei einer gegebenen Temperatur oder bei einem bestimmten Zeitpunkt.

Die MSD-Kurven im linken oberen Bereich der Abbildung 4 stellen diejenigen bei hoher Temperatur dar (rote Kurven). Ihre Linearität lässt auf flüssiges Verhalten der Gelatinedispersionen schließen. Kommt es zur Abkühlung des Systems, bildet sich ein Netzwerk aus Polymerketten, welches die Ausbildung der charakteristischen MSD-Kurven für viskoelastisches Verhalten (Plateaubildung) zur Folge hat. Eine einzelne, mit dem RHEOLASER MASTER gemessene MSD-Kurve ist somit ausreichend um alle Frequenzen abzudecken. Die Proportionalität der Partikelverschiebung zum viskoelastischen Verhalten (G' , G'') und das kontinuierliche Aufzeichnen der MSD-Kurven macht es möglich, den Gelierungsprozess in nur einer Messung über alle Frequenzen zu beobachten [3].

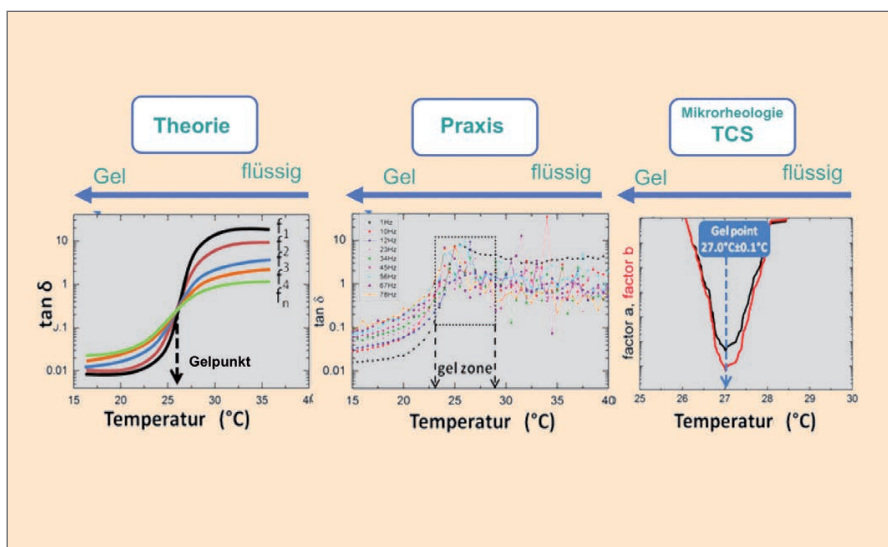


Abbildung 3 Theoretische und experimentelle Bestimmung von $\tan\delta$ als Funktion der Temperatur (konventionelle Rheologie). Ergebnis der TCS-Methode, erhalten mit einer einzigen Messung mit dem RHEOLASER MASTER

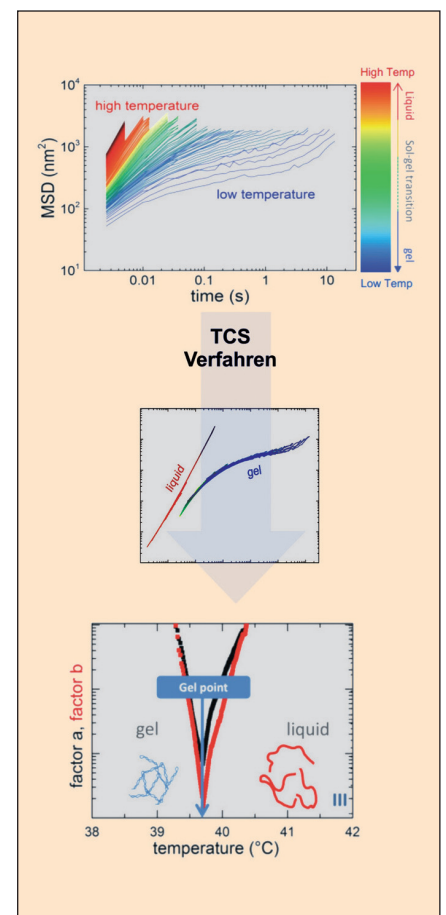


Abbildung 4 Gelpunktbestimmung mit der TCS-Methode

Wie funktioniert das TCS-Verfahren?

Das TCS-Prinzip beinhaltet die automatische Überlagerung der MSD-Daten um zwei sogenannte Masterkurven zu erhalten, eine für das flüssige und eine für das feststoffähnliche Verhalten der Probe. Diese Masterkurven werden durch eine automatische Neuskalierung der MSD-Kurven berechnet. Die Kurven werden mit den Faktoren a und b auf die Masterkurven neu skaliert. Trägt man diese Faktoren nun gegen den gewünschten Gelierungsparameter (hier: Temperatur) auf, so ergibt sich ein Minimum, das dem Gelpunkt entspricht.

Anwendungsbeispiele

Bestimmung der optimalen Gelierungstemperatur von Karrageen-Dispersionen

Karrageen ist ein Polysaccharid biologischen Ursprungs und findet breite Anwendung bei der Herstellung von Lebensmitteln als Gelierungsmittel. Während des Abkühlens zeigt Karrageen einen Übergang von flüssig nach fest. Die Übergangstemperatur ist steuerbar durch die Polymer- sowie die eingesetzte Salzkonzentration (KCl, KBr).

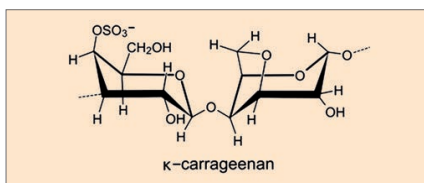


Abbildung 5 κ-Karrageen

In der folgenden Studie wurden vier verschiedene Polymerkonzentrationen (0,1; 0,25; 0,5; 1,0 Gew.-%) bei konstanter Salzkonzentration von 40 mM KCl untersucht. Die Dispersionen wurden auf 90°C temperiert und dann im Messgerät auf Raumtemperatur abgekühlt, um den Gelpunkt zu bestimmen. Alle vier Experimente wurden gleichzeitig im RHEOLASER MASTER durchgeführt. Dieser ermöglicht die Messung der viskoelastischen Eigenschaften im Ruhezustand und somit die Beobachtung des flüssig-fest-Übergangs in Echtzeit. Dank der sechs Messpositionen im RHEOLASER MASTER können bis zu sechs Konzentrationen gleichzeitig vermessen werden.

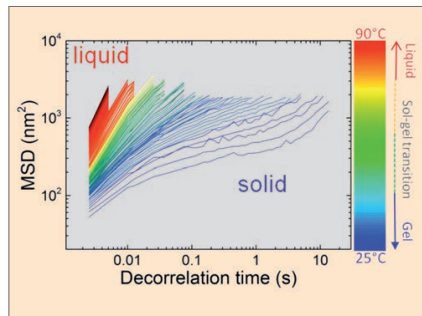


Abbildung 6 MSD-Kurven einer 0,5 %-igen Karrageendispersion während des Abkühlens

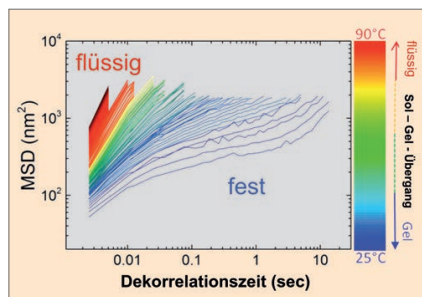


Abbildung 7 Vergleichende Auftragung der Faktoren a und b in Abhängigkeit der Temperatur für vier verschiedene Polymerkonzentrationen

Abbildung 7 zeigt die v-förmigen Kurven aus der TCS-Auswertung für die vier unterschiedlich konzentrierten Dispersionen. Die Gelierungstemperatur steigt mit der Konzentration an Polymer an.

Bestimmung der optimalen Dosierung des Gelierungsmittels

Den Entwickler einer Gelformulierung treiben meist vier wichtige Fragen um:

- 1) Wie groß ist die minimale Konzentration an Geliermittel um ein Gel auszubilden?
- 2) Wo liegt der Gelpunkt einer bestimmten Konzentration?
- 3) Wie groß ist die Gelstärke des Gels?
- 4) Wie lange dauert es, bis eine Referenzelastizität erreicht wird?

Um all diese Fragen zu beantworten, muss man relativ viele Proben untersuchen. Im Folgenden werden 12 Proben unterschiedlicher Konzentration an Geliermittel analysiert. Mit konventionellen Rheologiemethoden, wie zum Beispiel der Oszillationsmessung, wäre das sehr zeitaufwendig. Mit dem RHEOLASER MASTER hingegen können sechs Proben gleichzeitig vermessen werden.

Die minimale Gelierungsmittelkonzentration, der Gelpunkt und die Elastizität können nach einer Messung mit nur einem Klick in der Software bestimmt werden. Als einfaches Modellsystem wurde in den folgenden Experimenten die Gelierung von Milch (Joghurtherstellung) mittels Glucano- δ -Lacton (GDL) untersucht. Diese Analysen können allerdings auf jedes beliebige gelierende System übertragen werden.

1) Wie groß ist die minimale Konzentration an Geliermittel, um ein Gel auszubilden?

12 verschiedene Konzentrationen an GDL in Milch wurden mit dem RHEOLASER MASTER untersucht, um die Gelierung von Joghurt zu beobachten. Das Messgerät misst die mittlere Partikelverschiebung (MSD), die Anschluss über die viskoelastischen Eigenschaften einer Probe gibt (Abbildung 8). Im linken oberen Bereich der Abbildung 8 sind die MSD-Kurven für sehr geringe GDL-Konzentrationen abgebildet. Ihre Linearität bei kurzen Dekorrelationszeiten deutet auf flüssiges Verhalten der Proben hin. Bei höheren Konzentrationen kommt es zur Gelierung und es wird das typische Plateau in den MSD-Kurven ausgebildet. Die minimale Gelierungsmittelkonzentration kann nun sehr einfach mit dem TCS-Verfahren bestimmt werden.

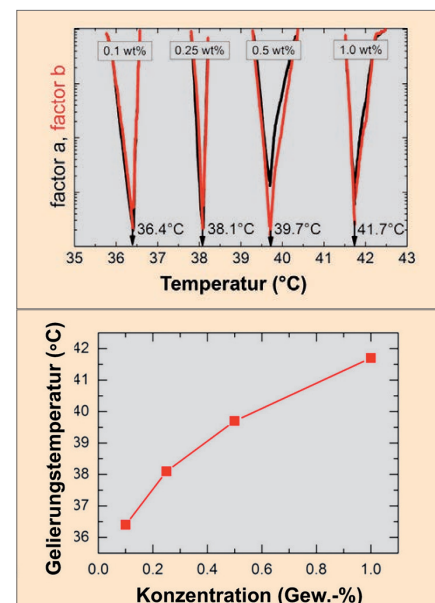


Abbildung 8 (I) MSD-Kurven für unterschiedliche Konzentrationen an Gelierungsmittel; (II) TCS Ergebnis: Bestimmung der minimalen Konzentration an GDL, um ein Gel auszubilden

2) Wo liegt der Gelpunkt einer bestimmten Konzentration?

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 (Formulierungsmatrix) gelistet. Ab einer Konzentration c4 wird ein Gel gebildet. Die Gelerungszeit bzw. der Gelpunkt für jedes einzelne Gel kann nun mit dem TCS-Prinzip bestimmt werden.

3) Wie groß ist die Gelstärke des Gels?

Der RHEOLASER MASTER misst die viskoelastischen Eigenschaften über den kompletten Zeitraum des Gelierungsprozesses. Ein Parameter hierbei ist der Elastizitätsindex, der sich aus der Höhe des viskoelastischen Plateaus in der MSD-Kurve ergibt. Dieser ist vergleichbar mit dem Elastizitätsmodul G' (vgl. Abbildung 10).

Je höher der EI, desto größer die Elastizität und somit die Gelstärke des gebildeten Gels. Abbildung 11 zeigt die Entwicklung des EI während der Gelierung für ausgewählte GDL-Konzentrationen.

4) Wie lange dauert es, bis eine Referenzstabilität erreicht wird?

Mit dem RHEOLASER MASTER können die zwölf Proben sehr einfach miteinander verglichen werden. Ein weiterer Parameter ist die Zeit bis zum Erreichen einer Referenzelastizität (zum Beispiel die Elastizität von c12). In unserem Beispiel erreicht c12 die Referenzelastizität nach 2 Std. 08 Min. und c8 nach 4 Std. 46 Min. Die Geschwindigkeit der Gelierung ist somit proportional zur Konzentration des Gelierungsmittels.

Die Erstellung einer Formulierungsmatrix (Tabelle 1) macht es nun einfach, die perfekte Zusammensetzung und Konzentration an Gelierungsmittel herauszufinden. Diese Entscheidung hängt zusätzlich von der Strategie des Formulierers ab. Hierbei kann entschieden werden, ob man eher das Gelierungsmittel oder die Herstellungszeit einsparen will.

Zusammenfassung

Der RHEOLASER MASTER analysiert Proben in Hinblick auf deren viskoelastischen Eigenschaften über einen sehr großen Frequenzbereich. Dies erlaubt die präzise Auswertung von Gelierungsprozessen nach dem Winter-Chambon-Kriterium. Im Vergleich zur konventionellen Scherrheologie ist der RHEOLASER MASTER mit seinen sechs simultanen Messstationen schnell und zudem einfach zu bedienen. Seine nichtinvasive Messmethode ist absolut zerstörungsfrei und kann eine Veränderung der Proben, wie zum Beispiel die Bildung eines Netzwerkes aus Polymerketten, extrem akkurat detektieren. Es ist keine Probenpräparation oder Kalibrierung notwendig und die Messzellen können nach der Messung sehr einfach gereinigt oder entsorgt werden.

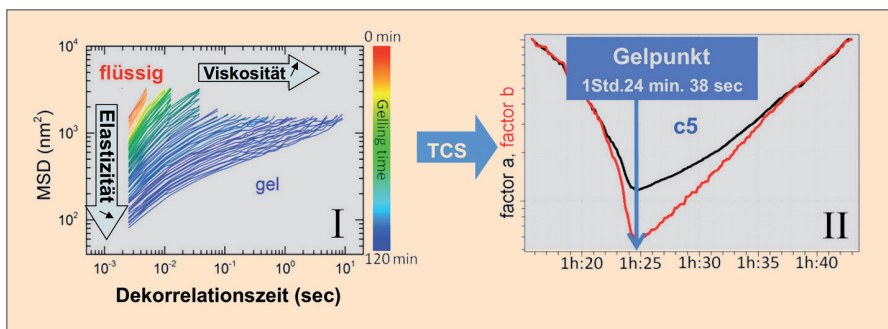


Abbildung 9 (I) Entwicklung der MSD-Kurven während der Gelierung; (II) Auftragung der Faktoren a und b in Abhängigkeit der Zeit bei einer bestimmten Konzentration: die typischen v-förmigen Kurven zeigen den Gelpunkt an

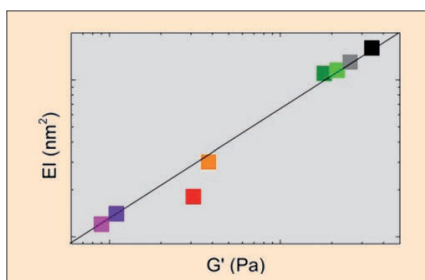


Abbildung 10 Untersuchungen einiger Produkte zur Korrelationsüberprüfung zwischen EI (RHEOLASER MASTER) und G' (konventionelle Rheologie)

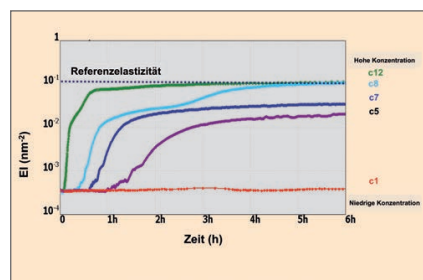


Abbildung 11 Entwicklung des Elastizitätsindex während der Gelierung

Literatur

[1] Ferry, J. D.: "Viscoelastic properties of polymers (3rd ed.)", (1980), New York: Wiley.
 [2] Winter, H. H., Chambon, F.: "Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point", Journal Rheology 30 (1986) 367 – 382
 [3] Larsen, T. L., Furst, E. M.: "Microrheology of the liquid-solid transition during gelation," Phys. Rev. Lett. 100, 146001 (2008)

Tabelle 1 Formulierungsmatrix

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11	c12
1) Gelbildung	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2) Gelpunkt	-	-	-	99'26''	84'38''	55'45''	45'21''	28'19''	21'14''	17'38''	13'44''	6'40'
3) Gelstärke (nm ²)				0,015	0,02	0,028	0,034	0,11	0,11	0,12	0,13	0,13
4) Zeit bis EI _{ref}	-	-	-	-	-	-	-	4h46	3h05	2h36	2h16	2h08





Abbildung 1 - Das Team LabSPA-Dispersionen im neu eingerichteten Dispersionslabor v.l.n.r.: K. Eikermann, M. Lesti, Dr. M. Ferner, Dr.-Ing. C. Oetzel und B. Deponte

LabSPA DISPERSIONEN

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

Das LabSPA DISPERSIONEN ist als Teil des LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis) das Analyselabor für die umfassende und kompetente Charakterisierung und Optimierung flüssiger Dispersionen. In einer flüssigen Dispersion ist ein Stoff

(feste, flüssige oder gasförmige „disperse Phase“) in einer Flüssigkeit („kontinuierliche Phase“) verteilt. Ist die dispergierte Phase fest, spricht man von Suspensionen, ist sie flüssig von Emulsionen. Gase dispergiert in einer Flüssigkeit bilden Schäume.

Für die umfassende Charakterisierung flüssiger Dispersionen bietet das LabSPA DISPERSIONEN die Messung einer Vielzahl charakteristischer Parameter von (festen) Partikeln, Flüssigkeiten und fertigen Dispersionen. Einen Überblick über Parameter und Methoden zeigt Tabelle 1.

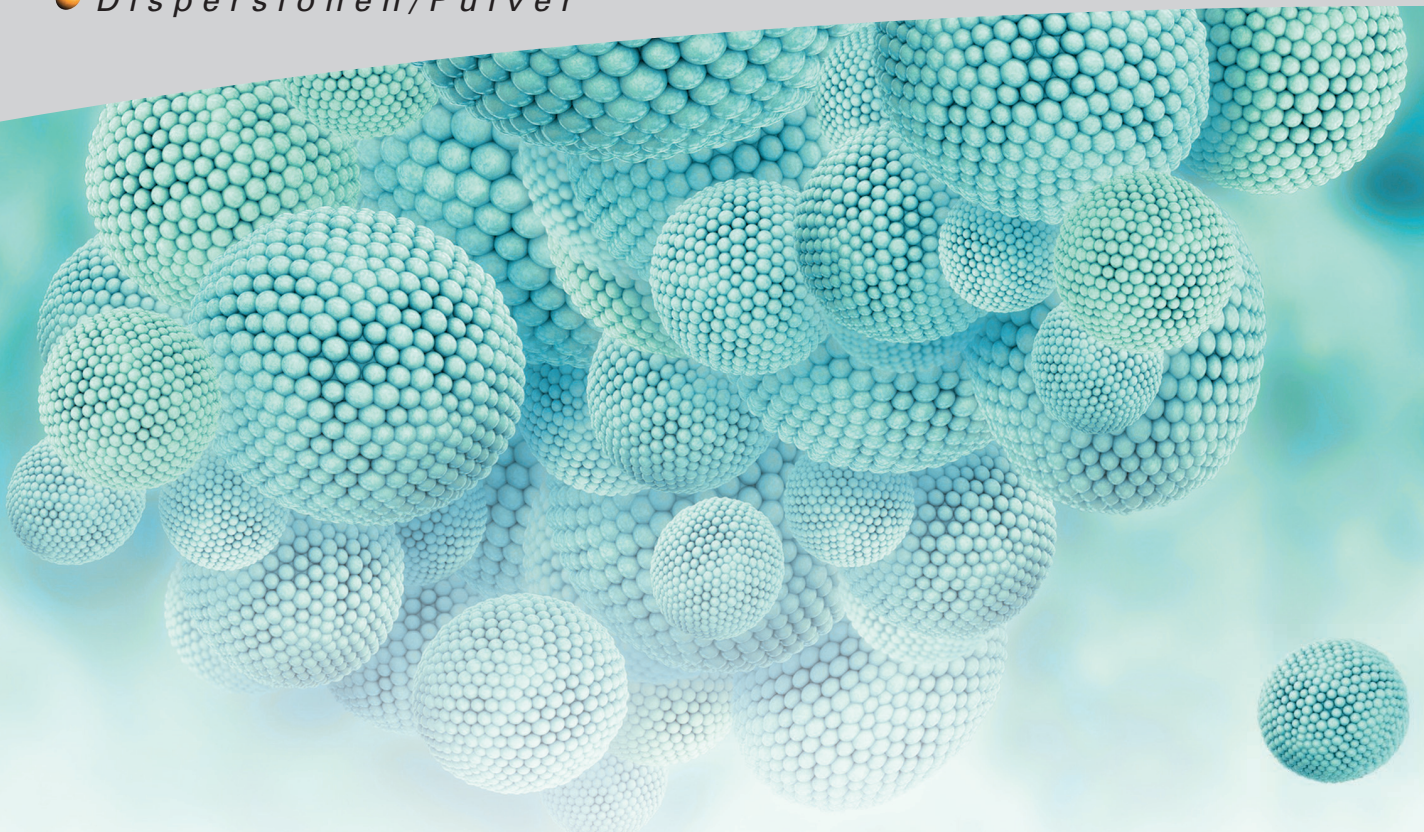
Neben der reinen Analytik bietet das LabSPA DISPERSIONEN seinen Kunden spezielle Dienstleistungen rund um die Dispersionscharakterisierung. Beispiele aus diesem Angebot sind:

- Bestimmung neuer und Optimierung bestehender Formulierungen für Dispersionen
- Optimierung der Dispergierung von Teilchen in einfachen oder komplexen Medien
- detaillierte Prozessanalyse bestehender Verfahren zur Dispersionsherstellung (auch Anlagen vor Ort)
- Einstufung von Materialien als Nanomaterial gemäß der EU-Definition (2011/696/EU)
- und viele mehr...

Lesen Sie dazu bitte auch in dieser Partikelwelt zum Thema „Nachweis eines Stoffes als Nanomaterial gemäß EU-Definition (2011/696/EU)“ und kontaktieren Sie uns, wenn wir Ihnen bei diesen Fragestellungen mit unserer Expertise behilflich sein können.

Tabelle 1 Überblick über im LabSPA DISPERSIONEN vorhandene Messmethoden und ermittelbare Parameter zur Charakterisierung von Dispersionen

	PARAMETER	METHODEN
Disperse Phase (Partikel, Tropfen, Blase)	Partikelgröße und -form	Laserlichtstreuverfahren, akustische Verfahren, Bildanalyseverfahren, Scanverfahren, Mehrfachlichtstreuung
	Reindichte	Gaspyknometrie
	Spezifische Oberfläche (BET)	statisch volumetrische Verfahren, dynamische Verfahren
Kontinuierliche Phase (Flüssigkeiten, flüssige Gemische) Dispersionen	Stabilität (Partikelgrößenänderung und -migration)	Mehrfachlichtstreuung mittels TURBISCAN-Technologie
	elektrische Leitfähigkeit	Hochfrequenzstromtechnik
	Mikrorheologie	MS-DWS, akustische Dämpfung
	Permittivität	Hochfrequenzstromtechnik
	Zetapotenzial	elektroakustische Spektroskopie
	Größenverteilung und Agglomerationsgrad	akustische Dämpfungsspektroskopie
	Trocknungsverhalten	MS-DWS



Wie kann ein Stoff als Nanomaterial gemäß der EU-Definition (2011/696/EU) nachgewiesen werden: ein Lösungsansatz

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

Definition Nanomaterial – eine Analyse

Die Frage „Was ist ein Nanomaterial?“ wurde am 18.10.2011 von der EU-Kommission 2011/696/EU wie folgt beantwortet:

„Nanomaterial ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.“

Die Schwierigkeit der Untersuchung und Einstufung eines Stoffes in Nano oder Nicht-Nano nach dieser Definition besteht maßgeblich in folgenden Punkten:

1. Dispergierproblematik:

Die Voraussetzung, dass die „Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat“ vorliegen können, bedeutet, dass bei der Probenpräparation die Partikel optimal dispergiert werden müssen, ohne sie selbst zu zerkleinern. Insbesondere bei Nanoteilchen ist eine optimale Dispergierung jedoch schwierig, da sie auf Grund ihrer sehr geringen Größe, hohen Beweglichkeit und sehr großen Oberfläche stark zur Agglomeration neigen – die Zerkleinerung spielt hier selten eine Rolle.

2. Statistik- und Verteilungsproblematik:

Die Anforderung „mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung“ ist in der Praxis für viele Stoffe kaum nachzuweisen, da es hierfür keine geeigneten Mess-

verfahren gibt. Makroskopische Fittverfahren, d.h. Methoden wie statische Lichtstreuung, dynamische Lichtstreuung, akustische Spektrometrie u.a., die eine bestimmte physikalische Größe einer Dispersion messen und dieses Ergebnis zum Zweck der Bestimmung einer Größenverteilung anfitzen, liefern in erster Linie Volumenverteilungen – die Umrechnung in eine Anzahlverteilung gestaltet sich schwierig. Zählverfahren, wie Bildanalyseverfahren, bieten entweder nicht den erforderlichen Messbereich im Feinstbereich oder sind nicht praxistauglich: Bildanalyse an Elektronenmikroskopiebildern z.B. wäre zur Erzielung einer guten Statistik viel zu aufwendig.

Darüber hinaus stellen Teilchensysteme mit einer breiten Größenverteilung alle gängigen Methoden vor das Problem einer guten, statistischen Erfassung: z.B. lassen sich mit dynamischer Lichtstreuung kleine Teilchen (z.B. < 100 nm) meistens nicht neben großen (z.B. > 500 nm) erfassen, da deren Streusignal (winkelabhängige Streuung zur Erfassung der Brownschen Bewegung) das der kleinen (bei den gängigen Messbedingungen) überdeckt. Bei der statischen Lichtstreuung ist es oft umgekehrt, d.h. durch die statistisch deutlich höhere Anzahl der kleinen Teilchen sind die großen oftmals im Ergebnis unterrepräsentiert.

3. Dimensionsproblematik:

Die Voraussetzung, dass die Teilchen, um als Nanoteilchen zu gelten, lediglich „ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm“ haben müssen, lässt sich statistisch mit keiner kommerziell verfügbaren Methode überprüfen.

Nachweis auf Nanomaterial – ein Lösungsansatz

Probenvorbereitung

Zur Lösung der **Dispergiertproblematik** muss aus dem zu untersuchenden Stoff eine optimal dispergierte, möglichst stabile flüssige Dispersion hergestellt werden: „Optimal dispergiert“ bedeutet Separation aller Agglomeratstrukturen in Primärteilchen, „stabil“ heißt insbesondere keine Teilchenagglomeration aber auch -migration in der Dispersion. Eine Teilchenseparation im Trockenen ist bei sehr kleinen Teilchen in der Regel nicht möglich. Bei der Erstellung dieser optimalen Dispergiervorschrift sollte auf länger-kettige Additive zur Teilchenseparation verzichtet werden, da diese wiederum den gemessenen Durchmesser beeinflussen können.

Probentrennung und Partikelgrößenmessung

Die mit den ausgewählten Messmethoden verbundene **Statistik- und Verteilungsproblematik** ist stark von der Probe abhängig: In der Regel ist vorab eine quantitative Trennung der Probe in Grob- und Feingut erforderlich. Der Trennschnitt sollte nahe, aber natürlich oberhalb von 100 nm liegen. Möglichkeiten dafür sind einfache Sedimentation/Rahmung, spezifische Zentrifugation oder Filterung. Die Verteilungsart der Größenverteilung muss am Ende eine echte Anzahlverteilung sein. Eine solche erhält man jedoch nur aus Zählverfahren (z.B. Bildanalyse- oder Laserdopplerverfahren), da hierbei jedes individuelle Teilchen erfasst wird. Weil sehr feine Materialien aber nur mit Fittverfahren (statische und dynamische Lichtstreuung, akustische Spektroskopie) oder speziellen Sedimentationstechniken (Zentrifugationsverfahren) gemessen werden können, die keine echten Anzahlverteilungen hervorbringen, muss eine Umrechnung von Volumenverteilung in Anzahlverteilung erfolgen. Die Umrechnung an sich ergibt sich aus:

$$q_{3,i} = \frac{\bar{x}_i^3 \cdot q_{0,i}}{\sum_{i=1}^n \bar{x}_i^3 \cdot q_{0,i} \cdot \Delta x_i} \quad (1)$$

mit

$q_{3,i}$ Volumendichte bei Intervall i

$q_{0,i}$ Anzahldichte bei Intervall i

Δx_i Breite des Intervall i

\bar{x}_i mittlerer Partikeldurchmesser im Intervall i

Wichtig ist, dass die Verteilungen unter Umständen „artefaktbereinigt“ werden müssen: z.B. ergeben Sedimentationseffekte (Staubpartikel) bei der dynamischen Lichtstreuung „Ghost peaks“ im groben Bereich, die in der Probe selbst nicht existent sind.

Teilchenzahlbestimmung und Ergebnisermittlung

Nach Probenseparation, quantitativer Bestimmung der jeweiligen Anteile an der Gesamtprobe und Messung der Partikelgrößenverteilungen mit geeigneten Verfahren erfolgt die Berechnung der Teilchenzahl kleiner und größer 100 nm aus den ermittelten Informationen. Da Fitt- und Sedimentationsverfahren von einer Kugelform bei der Verteilungsberechnung ausgehen, bietet sich an, dies bei der Teilchenzahlberechnung ebenfalls zu tun.

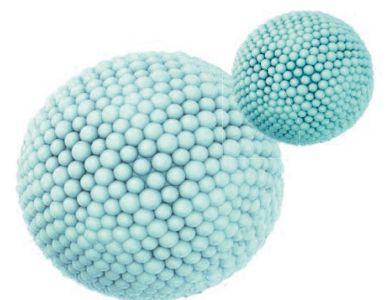
Die einzige Möglichkeit, die Forderung der Partikeldimension (Partikelform) einigermaßen mit in die Beurteilung einzubeziehen, scheint eine stichprobenartige Bildanalyse der Probe mit dem Ziel, einen Korrelationsfaktor (Korrekturwert) für die Partikelform zu finden. Dieser muss auf die Messmethoden, die für die Messung der Teilchengrößenverteilung des zu untersuchenden Stoffes verwendet wird, abgestimmt werden. Letztendlich bleibt dieser Ansatz aber nur eine gute Näherung.

Beispiel Calciumhydroxid

Zunächst wurde von dem zu untersuchenden Calciumhydroxidpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) mit Hilfe verschiedener Hilfsmittel (hochreines Isopropanol, Ultraschall-dispergierer, Labordisolver) eine Dispergiervorschrift für eine für die folgenden Schritte und Untersuchungen ausreichend stabilisierte, ca. 25 Gew.-%ige Suspension hergestellt (Abbildung 1).



Abbildung 1 Herstellung der stabilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Suspension. links: Ausgangspulver; rechts: fertige Dispersion



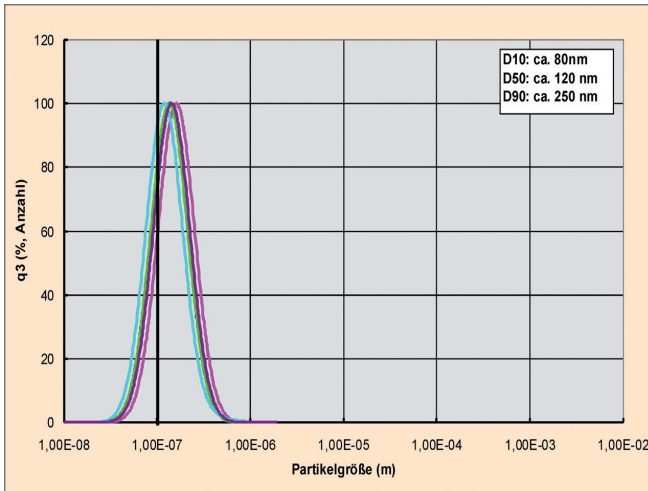


Abbildung 2 Partikelgröße des Feinanteils von Ca(OH)_2 – gemessen mit dem CILAS NanoDS

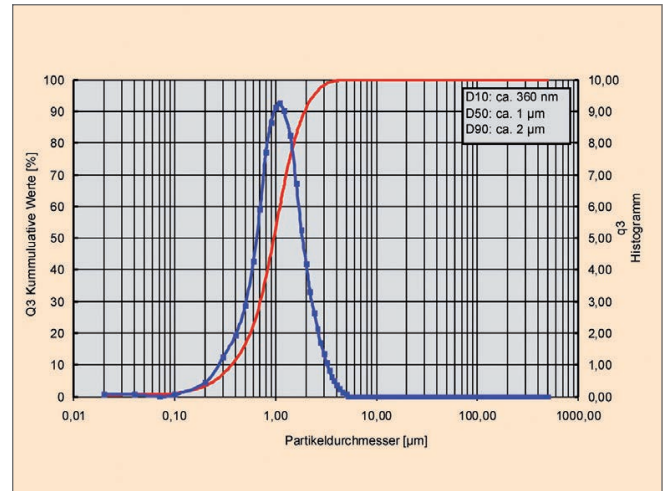


Abbildung 3 Partikelgröße des Grobanteils von Ca(OH)_2 – gemessen mit dem CILAS 1090L

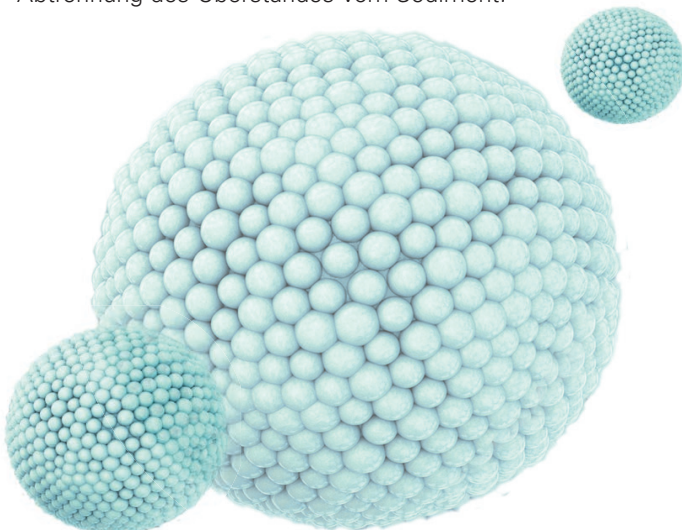
Tabelle 1 Ergebnis der Untersuchung von Calciumhydroxid auf Nanomaterial nach EU-Kommission 2011/696/EU

Material	A: Teilchenzahl Nano-Überstand	B: Teilchenzahl Nicht-Nano-Überstand	C: Teilchenzahl Nicht-Nano-Sediment	Materialeinteilung
Ca(OH)_2	ca. 1.4 E+11	ca. 2.6 E+12	ca. 1.3 E+14	kein Nanomaterial

Aus Voruntersuchungen war bekannt, dass das Testpulver Anteile mit Pulverteilchen im unteren Mikrometerbereich besitzt. Um Nanopartikel sicher nachweisen zu können, wurde daher ein quantitativer Trennschnitt mithilfe einer Zentrifuge (Thermo Fisher, Biofuge Primo) durchgeführt. Die Einstellungen der Zentrifuge für einen Trennschnitt von 200 nm wurden auf Basis der Stokesschen Gleichung abgeschätzt. Es ergab sich eine Sedimentationszeit von 1200 s bei einer Beschleunigung von 2500 g. Die Separation des Feinanteils (< 200 nm) von der Grobphase erfolgte über die Abtrennung des Überstandes vom Sediment.

Nach der Separation wurde quantitativ der Ca(OH)_2 -Anteil beider Phasen von der dispergierten Gesamtprobe bestimmt. Es ergab sich ein Verhältnis Grob : Fein von 98 : 2. Nach der Trennung und quantitativen Analyse wurde die Überstandsphase mithilfe der Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) mit „Multiangle“-Technik (CILAS NanoDS) gemessen: das besondere bei diesem DLS-System ist, dass vor Messung der Partikelgröße über einen automatischen SCAN der für den jeweiligen Probenotyp optimale Streuwinkel (d.h. optimales Signal-Rauschverhältnis) ermittelt wird. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2. Der Grobanteil (Sediment) wurde mithilfe der statischen Lichtstreuung gemessen (CILAS 1090L), die Verteilungskurve zeigt Abbildung 3.

Im Anschluss wurden über die ermittelten Gewichtsanteile und Verteilungsfunktionen unter der Annahme einer Kugelform der Teilchen die jeweilige Partikelanzahl kleiner und größer 100 nm ermittelt (Tabelle 1). Aus Tabelle 1 ist leicht erkennbar, dass die Teilchenzahl A deutlich kleiner ist als die Summe der Teilchenzahlen B und C und dass entsprechend der 50 %-Forderung der EU-Definition das Material nicht als Nanomaterial gilt. Konkret ergibt sich entsprechend Tabelle 1 nach $A \cdot 100 \% / (A+B+C) = A \cdot 100 \% / (1327 \text{ E}+11)$ ein Nanoanteil anzahlmäßig von ca. 0.1 %. Aufgrund der Eindeutigkeit dieses Ergebnisses konnte auf die Bestimmung und Einbeziehung eines Formkorrekturfaktors (Partikeldimension) verzichtet werden.



Auf dem Weg zur stabilen Dispersion: pH-Stabilisierung hochgefüllter TiO₂-Suspensionen

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

1. Einführung

Titan(IV)-oxid existiert in den drei kristallographischen Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit. Dabei sind Rutil und Anatas wegen ihrer außerordentlich hohen, für großes Aufhellungs- und Brechungsvermögen sorgenden Brechungsindizes, ihrer Ungiftigkeit und chemischen Beständigkeit die meistverwandten „Weißpigmente“ (Weltproduktion: mehrere Megatonnen). Kaum ein weiß gefärbter oder hell getönter Gegenstand unserer Umwelt enthält keine TiO₂-Pigmente. So stellt man Lacke, Anstrichstoffe, Kunststoffe, Druckfarben, Fasern, Papiere, Baustoffe, Email, Keramik, Puder, Salben, Zahnpasta, Salamis (weiße Umhüllung) oder bspw. Zigarren (weiße Asche) unter Verwendung von TiO₂-Pigmenten her. Diese werden dafür industriell in Form hochkonzentrierter, fließfähiger, pumpbarer und volumetrisch dosierbarer Suspensionen eingesetzt.

Durch ein Abscheiden farbloser Verbindungen wie SiO₂, ZrO₂ oder Al(OH)₃ auf den Pigmentteilchen kann zusätzlich die Wetterstabilität und Dispergierbarkeit der Weißpigmente verbessert werden. Insbesondere bei Verwendung von Anatas ist dies aufgrund der erhöhten photokatalytischen Aktivität essentiell, da es unter UV-Bestrahlung zum beschleunigten Abbau des organischen Pigmentbindemittels kommt, was zu einer als Kreidung bezeichneten Freilegung der TiO₂-Partikel führt [1]. Andererseits nutzt man für ausge-

wählte Applikationen gerade diese hohe photokatalytische Aktivität des Anatas aus. So findet speziell diese Modifikation des TiO₂ Anwendung als Photokatalysator oder in Form von Nanoteilchen in Sonnenschutzcremes, da UV-Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner ca. 380 nm absorbiert wird.

Grundvoraussetzung für die Verwendung von dispergierten TiO₂-Partikeln in den zahlreichen Applikationen ist idealerweise ein voneinander separiertes Vorliegen der Primärpartikel in der jeweils verwendeten kontinuierlichen Phase. Um dies zu gewährleisten, ist eine Stabilisierung im Sinne der Minimierung der Agglomerationsneigung der Partikel der hochgefüllten Suspensionen essentiell. Voraussetzung zum Finden einer geeigneten Dispersionsformulierung bzw. Formulierungsoptimierung ist die detaillierte Kenntnis über die physikochemischen Eigenschaften der Dispersion bzw. der Partikel im dispergierten Zustand. Im Folgenden soll exemplarisch anhand der umfassenden Charakterisierung einer hochgefüllten, wässrigen TiO₂-Suspension durch die Kombination dreier Messmethoden – Elektroakustik zur Zetapotenzialmessung, Partikelgrößenbestimmung mithilfe der akustischen Spektrometrie und Stabilitätsanalyse mittels Mehrfachlichtstreuung (MLS) – gezeigt werden, wie die pulverförmigen Partikel in einen stabilen, dispergierten Zustand überführt werden können.



2. Theorie

Die Elektroakustik stellt eine Methode der Zetapotenzialmessung in hochkonzentrierten Dispersionen dar: Dabei wird eine hochfrequente Ultraschallwelle in die zu analysierende Dispersion eingekoppelt. Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen den dispergierten Partikeln zur kontinuierlichen Phase werden diese in eine Relativbewegung zum umgebenden Medium versetzt. Dies geht mit einer Veränderung der Lage der Partikel zu deren sie umgebenden elektrochemischen Doppelschicht einher, was wiederum zur Ausbildung kurzzeitiger Dipole führt. Diese Polarisierung ist in Form eines sogenannten kolloidalen Vibrationsstromes (CVI) bzw. direkt als Potential zwischen der Edelstahl- und Goldelektrode der Messsonde messbar (Puls-Echo-Verfahren). Aus der Phasenverschiebung gegenüber der eingekoppelten Ultraschallwelle und dem Betrag der Amplitude des CVI lassen sich das Vorzeichen und der Betrag des Zetapotenzials berechnen. Des Weiteren kann die dynamische Mobilität und, bei Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit, die Debyelänge der Teilchen bestimmt werden.

Mithilfe der akustischen Spektrometrie ist es möglich, Partikelgrößen hochgefüllter, flüssiger Dispersionen in Originalkonzentrationen zu bestimmen. Nach dem „tone-burst-Verfahren“ werden Schallimpulse durch die Probe geleitet und über einen weiten Frequenzbereich (1-100 MHz) unter Verwendung variabler Sender-Detektor-Abstände die Schalldämpfung gemessen. Daraus ergibt sich die mittlere Partikelgröße sowie Verteilungsbreite und -art auf Grundlage der Theorien zur akustischen Abschwächung kolloidalen Teilchen [2]. Das Akustikspektrometer DT-1202 vereint die Messmethoden der Elektroakustik und akustischen Spektrometrie und erlaubt somit eine gleichzeitige Bestimmung des Zetapotenzials sowie der Partikelgröße flüssiger Dispersionen in Originalkonzentration.

Auch wenn das Zetapotenzial als ein Maß der Stabilität von elektrostatisch stabilisierten Dispersionen dient, lassen sich dennoch daraus nur Aussagen hinsichtlich der Agglomera-

tionsneigung der Partikel im dispergierten Zustand ableiten. Eine Stabilitätsanalyse mittels Mehrfachlichtstreuung, im Speziellen mit dem TURBISCAN, ermöglicht hingegen eine vollständige Erfassung der ablaufenden Destabilisierungsmechanismen (Suspensionen: Agglomeration, Sedimentation; Emulsionen: Agglomeration/Koaleszenz, Aufrahmung; Schäume: Koaleszenz). Dabei wird die Probe mit einem Laser bestrahlt und von unten nach oben komplett abgescannt. Auf diesem Wege kann die relative zeitliche Veränderung der Signalstärken in Transmissions- und Rückstreuung, bedingt durch Partikelgrößen- und/oder Konzentrationsänderung orts aufgelöst detektiert werden [3].

3. Experimente

Ausgangspunkt für die durchgeführten Untersuchungen bzw. Analysen stellte eine konzentrierte TiO₂-Suspension (Anatas-Modifikation, 20 wt-%) dar. Dazu wurde jeweils pulverförmiges TiO₂ (20,0 g) in entionisiertem Wasser (80,0 g) mittels eines Hochgeschwindigkeits-Dissolvers dispergiert. Anschließend wurde mithilfe der im Akustikspektrometer DT-1202 integrierten Titrationseinheit schrittweise wässrige Salzsäure (1 N) bis zu einem pH-Wert von 2,2 bzw. wässrige Kaliumhydroxid-Lösung (1 N) bis zu einem pH-Wert von 11,7 zugegeben. Dabei wurden das Zetapotenzial und die Leitfähigkeit der Suspensionen in Intervallen von $\Delta\text{pH} = 0,5$ gemessen. Die Partikelgrößenmessungen mittels akustischer Spektrometrie (DT-1202) sowie Stabilitätsuntersuchungen mittels Mehrfachlichtstreuung erfolgten dann an Suspensionen ausgewählter pH-Werte.



Abbildung 1
Akustikspektrometer DT-1202 (inkl. Titrationseinheit) zur simultanen Zetapotenzialmessung und Partikelgrößenbestimmung in Originalkonzentration (links) und TURBISCAN TOWER zur Stabilitätsuntersuchung mittels MLS im Temperaturbereich von 4 – 80 °C von bis zu sechs verschiedenen Dispersionen gleichzeitig (rechts)

4. Ergebnisse

Zetapotenzial

Die Messungen des Zetapotenzials und der Leitfähigkeit der TiO_2 -Suspension in Originalkonzentration ergaben die in Abbildung 2 dargestellten Kurvenverläufe in Abhängigkeit des pH-Wertes. Tabelle 1 listet die gemessenen Werte auf. Daraus wird ersichtlich, dass das Zetapotenzial bei Säurezugabe von $\zeta = 6,8$ mV (pH = 7,0) auf $\zeta = 38,2$ mV (pH = 2,7) steigt. Titriert man zur Ausgangssuspension hingegen eine KOH-Lösung so verringert sich das Zetapotenzial bis zu einem Wert von $\zeta = -28,9$ mV (pH = 11,3). Der Isoelektrische Punkt (IEP), also der pH-Wert, bei dem das Zetapotenzial = 0 mV beträgt, wurde zu ca. pH = 7,9 bestimmt.

Eine Suspension, deren dispergierte Partikel einen Durchmesser von $d < 1 \mu m$ sowie einen nur relativ geringen

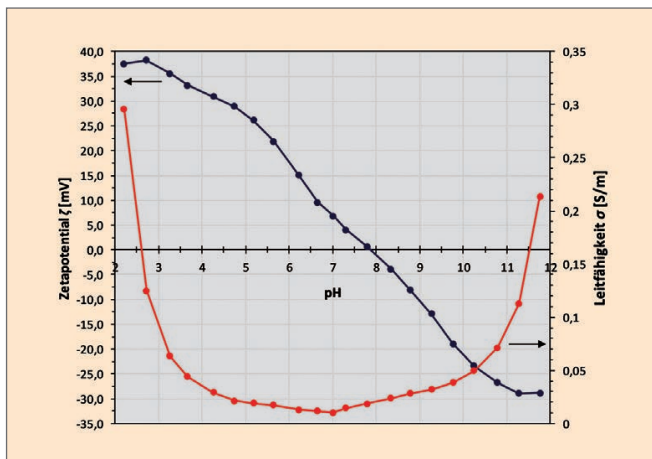


Abbildung 2 Zetapotenzial und elektrische Leitfähigkeit der hochgefüllten TiO_2 -Suspension in Abhängigkeit des pH-Wertes – gemessen mit dem DT-1202 in Originalkonzentration

Dichteunterschied zur kontinuierlichen Phase aufweisen, gilt als elektrostatisch stabil ab einem betragsmäßig größerem Zetapotenzial als $|\zeta| = 30,0$ mV. Demzufolge kann die TiO_2 -Suspension bei einem pH-Wert von $pH \leq 4,3$ als stabil (im Sinne der Agglomerationsneigung) angesehen werden. Im basischen Milieu wird der Wert von $\zeta = -30,0$ mV jedoch nicht erreicht.

Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößen erfolgte mit dem Akustikspektrometer DT-1202 zum einen an Suspensionen im sauren bzw. basischen pH-Bereich mit maximalen Zetapotenzialen (pH = 2,8 und 11,3) und zum anderen am Isoelektrischen Punkt (pH = 7,8). Die ermittelten monomodalen Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 3 gezeigt, während Tabelle 2 alle relevanten Kenngrößen dieser Verteilungsfunktionen auflistet.

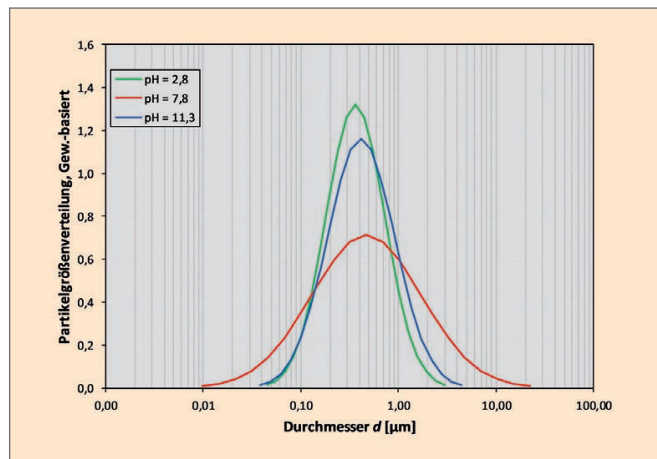


Abbildung 3 Partikelgrößenverteilungen der TiO_2 -Suspensionen in Abhängigkeit des pH-Wertes – gemessen mit dem DT-1202 in Originalkonzentration

Tabelle 1 Gemessenes Zetapotenzial ζ und elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des pH-Wertes

pH-Wert	Zetapotenzial ζ [mV]	El. Leitfähigkeit σ [S/m]	pH-Wert	Zetapotenzial ζ [mV]	El. Leitfähigkeit σ [S/m]
2,2	37,5	0,2960	7,3	4,1	0,0146
2,7	38,2	0,1249	7,8	0,7	0,0185
3,3	35,6	0,0637	8,3	-3,9	0,0237
3,7	33,2	0,0440	8,8	-8,0	0,0285
4,3	30,9	0,0293	9,3	-12,9	0,0322
4,7	28,9	0,0215	9,8	-18,9	0,0386
5,2	26,1	0,0192	10,3	-23,4	0,0495
5,6	21,9	0,0172	10,8	-26,7	0,0712
6,2	15,2	0,0130	11,3	-28,9	0,1131
6,7	9,6	0,0118	11,8	-28,8	0,2135
7,0	6,8	0,0104			

Tabelle 2 Charakteristische Werte der Verteilungsfunktionen der Partikelgrößen in Abhängigkeit des pH-Wertes

pH-Wert	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]	d_{mean} [µm]	Std.Abw.
2,8	0,158	0,365	0,841	0,459	0,302
7,8	0,100	0,468	2,194	1,019	0,559
11,3	0,160	0,413	1,069	0,556	0,344

Es zeigt sich, dass sich die Partikelgrößenverteilungen hinsichtlich ihrer Lage und Verteilungsbreiten unterscheiden. Dabei fällt auf, dass sich die d_{50} -Werte aller drei Verteilungsfunktionen zwar nur um etwa 100 nm verschieben, jedoch mit betragsmäßig größerem Zetapotenzial tendenziell abnehmen. Ein Vergleich der Verteilungsbreiten verdeutlicht diesen Trend noch anschaulicher. Während die Suspensionen bei pH-Werten von pH = 2,8 und 11,3 verhältnismäßig eng verteilt sind, ist die Standardabweichung der Verteilungsfunktion der Partikelgröße am Isoelektrischen Punkt fast doppelt so groß. Dies zeigt eine recht hohe Agglomerationsneigung der Partikel bei pH=7,8, wohingegen die Partikel der pH-stabilisierten Suspensionen nahezu in Form der Primärpartikel vorliegen.

Bedingt durch das zugrundeliegende mathematische Modell zur Berechnung der lognormalen-Verteilungsfunktionen ergibt sich, aufgrund der gebildeten Agglomerate ($d_{90} = 2,194 \mu\text{m}$) für die Suspension bei pH = 7,8 ein geringerer d_{10} -Durchmesser, als für die entsprechenden Suspensionen im sauren bzw. basischen Milieu. Dies ist jedoch nicht auf einen größeren Feinanteil am Isoelektrischen Punkt zurückzuführen.

Dispersionsstabilität

Die Stabilitätsanalyse der TiO_2 -Suspensionen mit dem TURBISCAN erfolgte bei pH-Werten von pH = 2,7, pH = 7,0 und pH = 11,5. Alle drei untersuchten Proben zeigten über einen Zeitraum von 1,5 Stunden ein Sedimentationsverhalten, was sich in einer charakteristischen, zeitabhängigen Abnahme der Signalintensität der detektierten Rückstreuung im oberen Messzellenbereich äußert.

Einen schnellen, einfachen und objektiven Vergleich der Proben hinsichtlich deren Stabilität ermöglicht die Berechnung des TSI (TURBISCAN-Stabilitätsindex). Dessen zeitabhängige Entwicklung für die drei analysierten Suspensionen innerhalb der ersten 1,5 Stunden ist in Abbildung 4 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Probe bei einem pH-Wert von pH = 7,0 die höchste Instabilität (Sedimentationsrate) zeigt. Die TiO_2 -Suspensionen im sauren und basischen pH-

Bereich unterscheiden sich weniger stark voneinander. Dies wird auch aus dem nur geringen Unterschied im Betrag des Zetapotenzials bzw. des mittleren Durchmessers der Partikel beider Suspensionen ersichtlich. Jedoch ist eine Unterscheidung mithilfe des TURBISCANs ohne Weiteres möglich, insofern, dass die Probe mit dem betragsmäßig größeren Zetapotenzial (pH = 2,7) auch die geringste Instabilität (kleinster TSI) aufweist.

5. Fazit

Aus den durchgeführten Untersuchungen wird ersichtlich, dass die Partikel neutraler TiO_2 -Suspensionen stark zur Agglomeration neigen. Durch gezielte pH-Wert-Erhöhung bzw. -Verringerung lassen sich diese jedoch stabilisieren. Dies äußert sich messbar in einem Anstieg des Betrags des Zetapotenzials, wobei sich aber die Art der Oberflächenladung zwischen saurem und basischem Milieu unterscheidet (unterschiedliches Vorzeichen des Zetapotenzials). Die Messung des Zetapotenzials sowie Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen und Destabilisationskinetiken zeigten, dass sich TiO_2 -Suspensionen im sauren pH-Bereich besser stabilisieren lassen, als im basischen ($\zeta > 30 \text{ mV}$). So kann man ab einem pH-Wert $\leq 4,3$ von einer elektrostatisch stabilen Dispersion sprechen.

Demzufolge bietet die gezielte Optimierung des pH-Wertes von TiO_2 -Suspensionen eine Möglichkeit, diese für die Vielzahl der möglichen Applikationen industriell zu nutzen. Das Akustikspektrometer DT-1202 sowie der TURBISCAN stellen dabei hervorragend geeignete Messinstrumente dar, um den optimalen pH-Bereich zu finden bzw. das pH-Wert-abhängige Verhalten der hochgefüllten Suspensionen in Originalkonzentration zu analysieren.

Literatur

- [1] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007
- [2] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids - Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam 2002
- [3] O. Mengual, G. Meunier, *Colloid Surface A* 1999, 152, 111-123

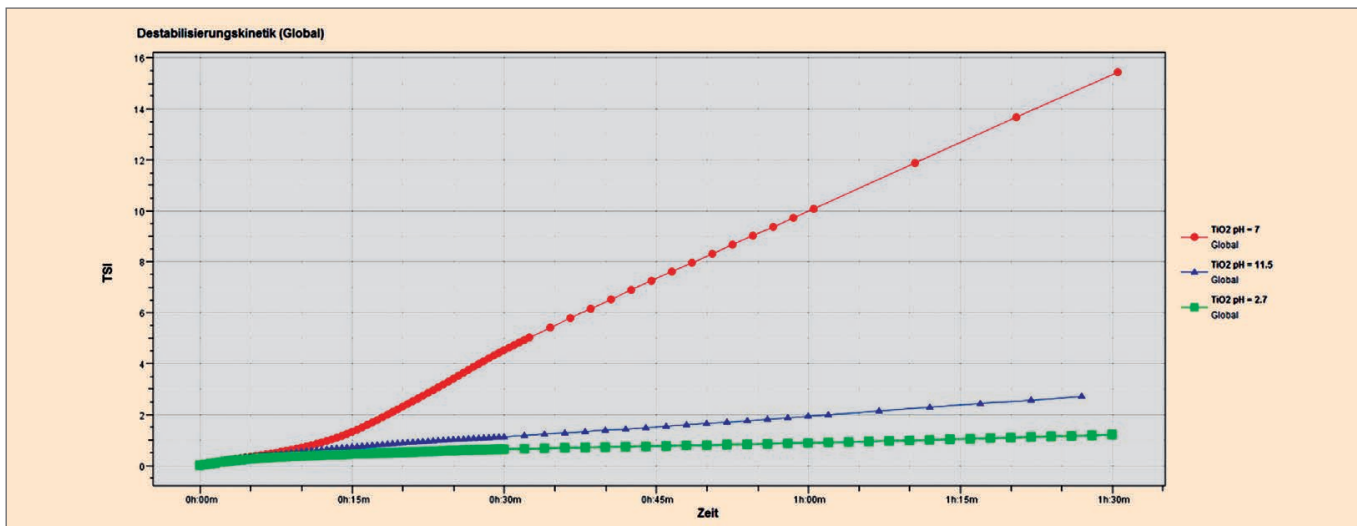


Abbildung 4 Destabilisationskinetik (TSI vs. Zeit) der TiO_2 -Suspensionen bei pH = 2,7 (■), 7,0 (●) und 11,5 (▲)

Neue Oberflächen- und Porenanalysatoren QUANTACHROME NOVAtouch und QUADRASORB evo

NOVAtouch

Die NOVAtouch ist ein neuentwickeltes, vollautomatisches, statisch-volumetrisches Gassorptionssystem, mit dem parallel bis zu vier Proben gemessen und gleichzeitig bis zu vier Proben für die Messung vorbereitet werden können. Die integrierten Probenvorbereitungsstationen ermöglichen das Abarbeiten von programmierbaren Heizraten, Haltezeiten und Ausgastemperaturen im Flow- oder Vakuumbetrieb.

Die NOVAtouch ist selbstständig arbeitend, mit eigenem Mikroprozessor, und nutzt alternativ die klassische Helium-Methode oder eine patentierte heliumfreie (sogenannte NOVA-Methode) zur Bestimmung des freien Gasvolumens. Die NOVAtouch-LX-Modelle verfügen zusätzlich über einen eigenen p_0 -Drucksensor für den kontinuierlichen p_0 -Abgleich, womit Messgenauigkeit und Messgeschwindigkeit bei Isothermenmessungen erhöht werden. Eine automatische Flüssigkeitsstandkontrolle (CLS) hält die Kaltzone der Messzelle über den gesamten Messzeitraum (bis ca. 40 h) konstant und minimal. Standardmäßig drei benutzerprogrammierbare Messgas-Anschlüsse sind ebenso integriert wie der eingebaute berührungssensitive LCD-Bildschirm auf der

Vorderseite des Gerätes. Mit diesem Bildschirm (Touchscreen) ist ein komfortables Arbeiten im stand-alone-Betrieb möglich, z.B. bei BET-Messungen, bei denen man zur Bestückung des Messgerätes ja sowieso vor dem Gerät und damit auch vor dem Touchscreen steht und dementsprechend alle Eingaben direkt tätigen kann. Optional kann natürlich ein externer Rechner via Ethernet-Anbindung angeschlossen werden.

Die lokale Bedienung über Touchscreen ermöglicht das Starten der Analyse, der Probenvorbereitung, bei Bedarf der Messzellenkalibrierung ohne Helium sowie die Liveüberwachung des Messfortschritts, der Ventilstellungen und der Gerätemeldungen (log-File). Der Touchscreen zeigt über neun verschiedene intuitive Icons neben dem Startbildschirm den manuellen Modus, das Analysen Setup und den Analysenfortschritt in Echtzeit, die Probenvorbereitung sowie die Resultate an. Mit der Software TouchWin™ kann das Gerät natürlich auch über einen PC angesteuert werden, um auf diese Weise Analysen- und Ausgasprofile zum NOVAtouch-Mikroprozessor via Ethernet Anbindung hochzuladen.

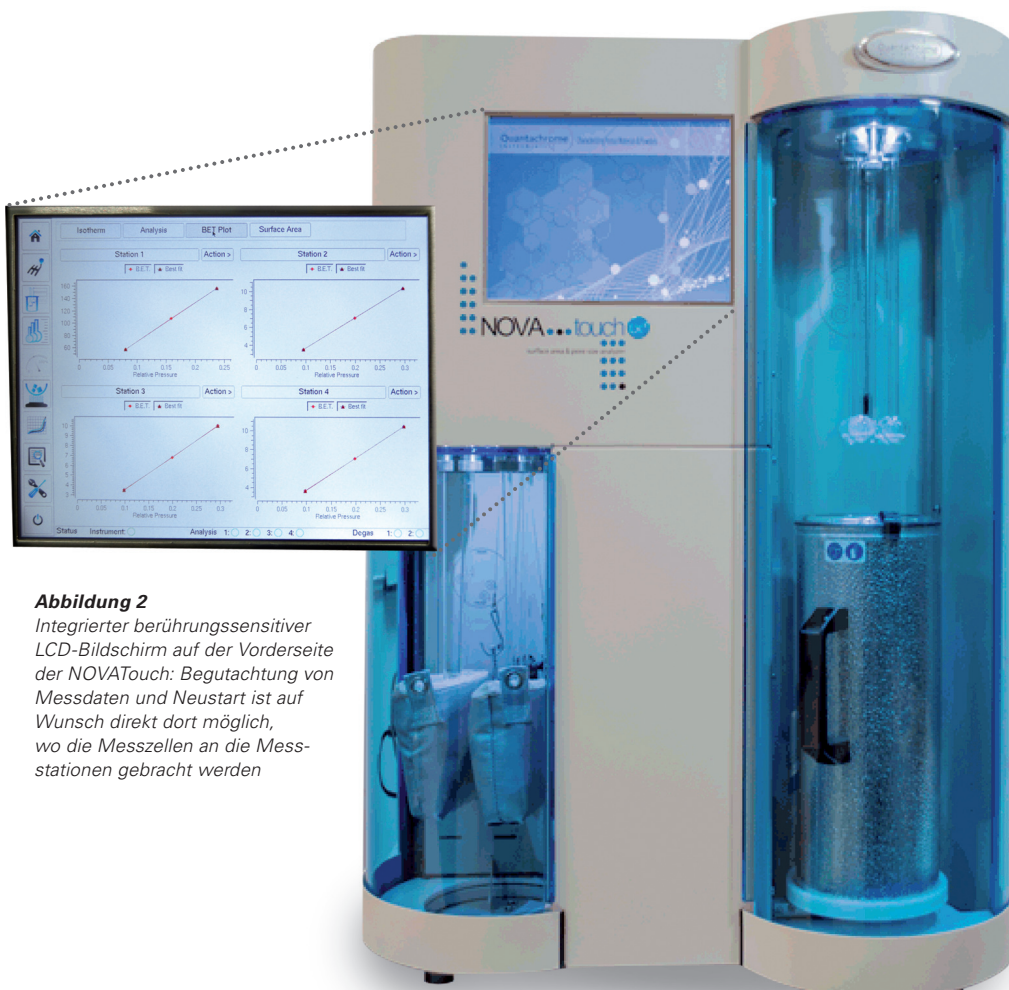


Abbildung 2
Integrierter berührungssensitiver LCD-Bildschirm auf der Vorderseite der NOVAtouch: Begutachtung von Messdaten und Neustart ist auf Wunsch direkt dort möglich, wo die Messzellen an die Messstationen gebracht werden

Die NOVAtouch bietet einen optimierten Probendurchsatz an: Mit der Geräteversion NOVAtouch LX-4 sind nicht nur bis 4 BET-Analysen zur gleichen Zeit messbar, sondern aufgrund der zusätzlichen p_0 -Messstation für kontinuierliche p_0 -Messungen auch bis zu 4 Porenanalysen parallel. Die NOVAtouch gibt es ebenfalls mit 1, 2 oder 3 Messstationen - das ist Flexibilität auf höchstem Niveau und ermöglicht für jeden Interessenten ein optimales Preis-Leistungsverhältnis entsprechend des angestrebten Probendurchsatzes.

Abbildung 1 NOVAtouch mit erhöhtem Probendurchsatz, längerer Dewarstandzeit und komfortabler Nutzung des eingebauten Touchscreens

Doch was unterscheidet die NOVAtouch LX-4 vom QUADRASORB evo?

QUADRASORB evo

Das QUADRASORB evo ist ebenfalls ein kompakter Vollautomat zur Oberflächen- und Porenanalyse und besitzt standardmäßig auch 4 Messstationen. Im Unterschied zur NOVAtouch LX-4 sind diese vier Messstationen zur Bestimmung der BET-Oberfläche, des Porenvolumens und der Porengrößenverteilungen vollständig unabhängig voneinander. Dies bedeutet, dass durch separate Drucksensoren, separate Dewars für die Einstellung der Messtemperatur und separate Zellen zur Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes der Probendurchsatz und die Flexibilität des Messgerätes maximiert werden. Optisch wird der Unterschied durch Vergleich der Abbildungen 1 und 3 deutlich. Während bei der NOVAtouch die vier Messzellen in einem Dewar auf Messtemperatur gebracht werden, ermöglichen die separaten Dewars beim QUADRASORB evo den flexiblen Neustart von Messungen an freien Messstationen entsprechend dem Eintreffen von Proben im Labor.

Vorteilhafte Anwendungsbeispiele des QUADRASORB evo gegenüber BET-Messgeräten mit nur einem Dewar

Stellen Sie sich bitte eine Aufgabenstellung vor, die das Vermessen von zwei 2 Adsorptionsisothermen und 8 BET-Oberflächen am Tag erfordert.

Lösung: Man starte die beiden Isothermenmessungen und parallel dazu zwei BET-Messungen. Die BET-Messungen werden in recht kurzer Zeit beendet sein. Mit dem QUADRASORB evo kann man an den freigewordenen Messstationen sofort zwei neue BET-Messungen nachstarten, und danach wieder zwei, und danach die letzten zwei... Leicht kommt man an einem Tag auf die geforderten zwei Isothermen- und 8 BET-Messungen - oder bei Bedarf halt auf drei Isothermen und 6 BET-Messungen oder auf eine Isotherme und 15 BET-Ergebnisse. Jede Analysestation kann mit eigenen Messbedingungen programmiert und jederzeit nachgestartet werden, die Steuerung des Messgerätes erfolgt über einen PC. Und sollte Ihnen dieser Probendurchsatz doch zu hoch sein, dann lässt sich das QUADRASORB evo auch mit 3 bzw. 2 Messstationen erwerben und nachträglich, auch Jahre später, bei Bedarf auf vier Messstationen aufrüsten.

QUADRASORB evo für kleine BET-Oberflächen

Vom QUADRASORB evo ist übrigens auch eine Krypton-Version für die Analyse von Stoffen mit sehr kleiner spezifischer Oberfläche verfügbar, das QUADRASORB evo-Kr/MP. Krypton-Option bedeutet bei QUANTACHROME immer ein Messgerät mit Turbomolekularpumpe und Niederdrucksensor – dies sind wir unseren Qualitätsansprüchen z.B. für die Untersuchung pharmazeutischer Produkte und anderer Materialien mit kleinen Oberflächen schuldig! Da Krypton-BET-Messungen bei 77 K den ersten Messpunkt bei ca. 0.1 Torr (0.017 kPa) erfordern, sollte sich die Probe vorher in einem deutlich besseren Vakuum befinden, denn dieses beste Vakuum ist der Nullpunkt der Druckerfassung für die nachfolgende Analyse. Deshalb unser Tipp: Bestes Vakuum für sensible Messaufgaben, d.h. keine Krypton-Messungen in zertifizierten Labors für Qualitätskontrolle ohne Turbomolekularpumpe!



Abbildung 3

Völlig separate Messstationen beim QUADRASORB evo: Nach Beendigung einer Messung kann sofort eine neue an der betreffenden Station gestartet werden, die Messungen an den anderen Stationen werden einfach weiter abgearbeitet

NEU: QUANTACHROME VSTAR zur Untersuchung der Sorption von Wasser- und organischen Dämpfen

Der neue VSTAR-Dampfsorptionsanalysator ist speziell für die Untersuchung der Dampfsorption und -desorption an einer oder mehreren Messstationen entwickelt worden. Mit diesem flexiblen Analysegerät ist auf diese Weise nicht nur die Isothermenmessung für die Bestimmung der Wasseraufnahme bei unterschiedlichen Feuchten möglich, sondern auch die Verwendung von organischen Dämpfen. Der VSTAR misst komplette Adsorption-Desorption-Isothermen, d.h. die quantitative Aufnahme von Dampf als eine Funktion des Relativdrucks bzw. der relativen Feuchte bei nutzerdefinierter, thermostatkontrollierter Temperatur. Solche Messungen sind für Materialforscher, welche adsorptionsbasierte Technologien entwickeln, von entscheidender Bedeutung. Dabei kann das Adsorptionsverhalten verschiedenster Dämpfe bei einer flexiblen Temperatureauswahl erfolgen und unter anderem zur Bestimmung von Adsorptionswärmen dieser Adsorptive an porösen Materialien führen.

Wassersorption mit dem QUANTACHROME-AQUADYNE DVS-II

QUANTACHROME offeriert ja auch bisher schon Messgeräte und Auftragsanalysen für die Bestimmung der Wasseraufnahme, d.h. für komplette Wasserdampf-Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Mit dem AQUADYNE DVS können mit Wasserdampf sowohl Einzelisothermen als auch Mehrfachisothermen bei verschiedenen Temperaturen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Wasseraufnahme oder zur zusätzlichen Berechnung der (isosteren) Adsorptionswärmen aufgenommen werden. Demonstriert wird dies in Abbildung 1 anhand von Ergebnissen mit dem AQUADYNE DVS-II von QUANTACHROME, einem reinen DVS-Gerät für die Wassersorption. Vermessen wurde das Standardmaterial BCR 302, eine mikrokristalline Zellulose. Abbildung 2 zeigt für die Messstation A die bei 5 unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Adsorptions-

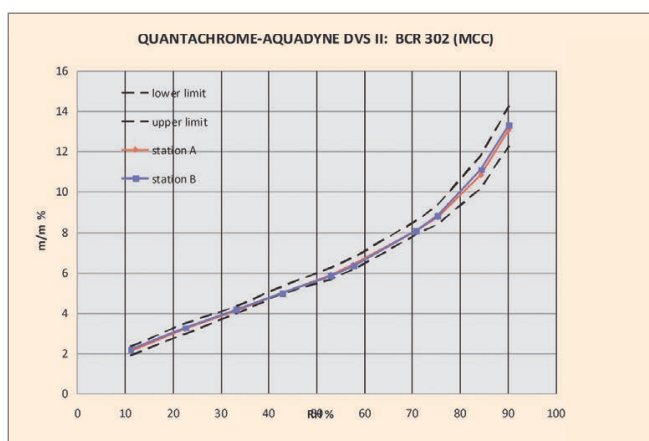


Abbildung 1 Doppelbestimmung der Wasseraufnahme von BCR 302 (mikrokristalline Zellulose) mit dem QUANTACHROME-AQUADYNE DVS-II, beide Messungen (rot und blau) liegen innerhalb der Spezifikation des BCR 302-Standardmaterials

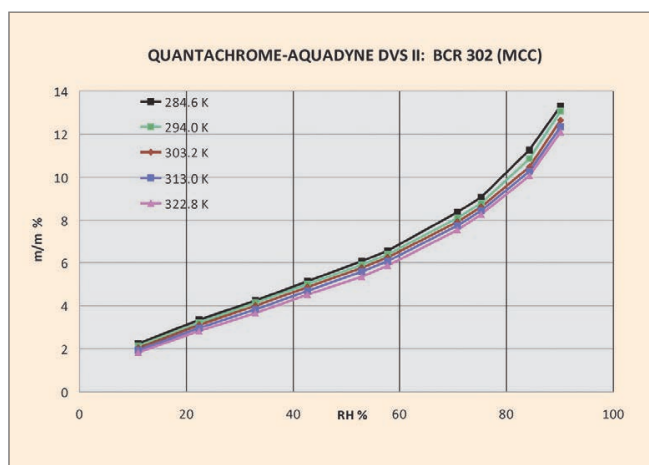


Abbildung 2 Messung der Wasseraufnahme von BCR 302 (mikrokristalline Zellulose) mit dem QUANTACHROME-AQUADYNE DVS-II bei 5 verschiedenen Temperaturen

isothermen. Erwartungsgemäß sinkt die Wasseraufnahme bei steigender Temperatur. Aus dieser Temperaturabhängigkeit können dann beladungsabhängige Adsorptionswärmen ermittelt werden, für die Isothermen aus Abbildung 2 ist die entsprechende Kurve in Abbildung 3 dargestellt.

QUANTACHROME-VSTAR für die breite Anwendung verschiedener Dämpfe

Im Unterschied zum reinen Wassersorptionsgerät AQUADYNE ist das VSTAR mit entsprechenden Dichtungen und Optionen ausgestattet, um an 1, 2, 3 oder 4 Messstationen nicht nur Wassersorption, sondern auch Sorptionsphänomene organischer Dämpfe zu untersuchen. Das statisch-volumetrisch arbeitende VSTAR schließt durch die äußerst genaue Kontrolle der Manifold-Temperatur von der Dampfquelle bis zur Probe die Möglichkeit von lokaler Kondensation des Adsorptivs in den Zuführungen, Ventilen oder der Messzelle aus und garantiert die höchstmöglich akkurate Analyse für eine breite Palette an Dämpfen. Hierzu wird die pneumatisch zu bedienende Gerätetür, die in Abbildung 4 geöffnet ist, beim Start der Messung automatisch verschlossen, um ein optimales Temperaturregime im gesamten Probenbereich zu gewährleisten. Das Dosier-

Abbildung 4 VSTAR mit 4 Messstationen vor dem Start einer Messung. Links ist die Zelle für die zu vermessende Flüssigkeit zu erkennen (deren Dampf das Adsorptiv ist), daneben eine Probenzelle, die bereits am Thermostat angeschlossen ist, die anderen 3 Probenzellen sind noch ohne Thermostatanschluss

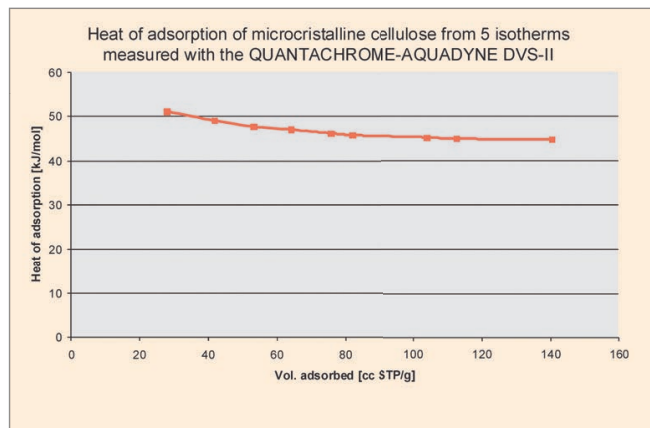


Abbildung 3 Berechnung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme aus 5 Isothermen des QUANTACHROME-AQUADYNE DVS II (s. Abb. 2), der Korrelationskoeffizient für jede der aus jeweils 5 Messpunkten berechneten Adsorptionswärmen betrug mindestens 0,9999 – ein Indiz für ausgezeichnete Temperaturstabilität und korrekte Messdurchführung

system (Manifold) sowie die Dampfquelle können dabei auf nutzerwählbarer Temperatur zwischen 40 °C und 110 °C gehalten werden. Damit sind solche in Abb. 1-3 dargestellten Untersuchungen auch an porösen Adsorbentien mit Benzen, Toluol, Alkoholen u.a. Dämpfen möglich.

Das VSTAR bietet bis zu 4 Probenstationen für hohen Probendurchsatz oder nur eine Station, sodass man das Analysegerät an die Messaufgaben anpassen kann. Im Übrigen kann mit einem Thermostat die Temperierung der 4 Messstationen vorgenommen werden oder es können mehrere Thermostate angeschlossen werden, um Proben parallel bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Neben der Standardausführung des VSTAR werden zusätzliche Optionen offeriert: Drucksensoren für erhöhte Präzision bei niedrigen Drücken sind ebenso erhältlich, wie eine optionale Turbomolekularpumpe für Niederdruckmessungen.

Sprechen Sie uns gerne an, telefonisch **+49 (0) 8134 93240** oder per **info@quantachrome.de** für weitere Informationen zu unseren Messgeräten und Auftragsanalysen im Bereich Dampfsorption.

Anwendungsbezogene Charakterisierung unbekannter Festkörperproben mittels Stickstoffsorption

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



Die volumetrische Bestimmung von Stickstoffisothermen bei einer Temperatur von 77 K stellt eine leistungsstarke Methode zur textuellen Charakterisierung feindisperser und poröser Feststoffe dar. Die Isothermen erlauben Rückschlüsse über wichtige Texturmerkmale wie etwa die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und die Porenweitenverteilung. Die nachfolgende Darstellung soll erläutern, wie man durch die Bestimmung einer knappen Übersichtisotherme – also bei einem minimalen Einsatz von Messzeit und Ressourcen – zu bereits sehr belastbaren Aussagen über die Festkörpertextur gelangt.

Empfohlene Drucktabelle für die Sorption von Stickstoff bei T=77 K

Die Tabelle enthält sechs Relativdrücke im Bereich $p/p_0 = 0,05-0,3$ und erlaubt somit eine Bestimmung der BET-Oberfläche meso-, makro- und unporöser Festkörper. Um die BET-Oberfläche von mikroporösen Proben wie Zeolithen und Aktivkohlen zu bestimmen, wird häufig der Regressionsbereich des BET-Plots zu geringeren Relativdrücken verschoben. Daher ist der Relativdruckbereich um kleinere Werte zwischen $p/p_0 = 0,005$ bis $0,04$ erweitert worden. Ferner enthält die Tabelle Adsorptions- und Desorptionspunkte im Bereich von $p/p_0 = 0,3$ und $p/p_0 = 0,99$. Isothermendaten in diesem Druckbereich sind geeignet, um gegebenenfalls die Porenweitenverteilung der Probe zumindest abschätzen zu können (NLDFT oder BJH) und das Gesamtporenvolumen zu bestimmen. Ohne Isothermenpunkte im Relativdruckbereich $p/p_0 < 10^{-5}$ messen zu müssen, erlaubt die Isotherme dennoch eine Aussage über das etwa vorhandene Mikroporenvolumen der Probe, welches mithilfe eines t-Plots evaluiert werden kann. Da bei der Übersichtisotherme keine allzu geringen Relativdrücke

Tabelle 1 Mögliche Drucktabelle für eine Übersichtisotherme

Adsorption p/p_0	Adsorption p/p_0	Desorption p/p_0
0,005	0,300	0,95
0,006	0,350	0,90
0,007	0,400	0,85
0,008	0,450	0,80
0,009	0,500	0,75
0,010	0,550	0,70
0,020	0,600	0,65
0,030	0,650	0,60
0,040	0,700	0,55
0,050	0,750	0,50
0,100	0,800	0,45
0,150	0,850	0,40
0,200	0,900	0,35
0,250	0,950	0,30
	0,990	

gemessen werden, kann eine vergleichsweise hohe Probeneinwaage untersucht werden, welche bei Messungen im sehr niedrigen Relativdruckbereich eine zu lange Messzeit beanspruchen würde. Hierdurch erhöht sich gleichzeitig das Repräsentationsvermögen der (Stich-)Probe, da etwaige Probeninhomogenitäten ausgemittelt werden.

Nachfolgend werden einige Beispielisothermen betrachtet und erläutert, welche Texturmerkmale sich aus diesen bereits sicher bestimmen lassen. Zudem wird angeführt, welche Folgeuntersuchungen sich zur Vervollständigung der Charakterisierung eignen.

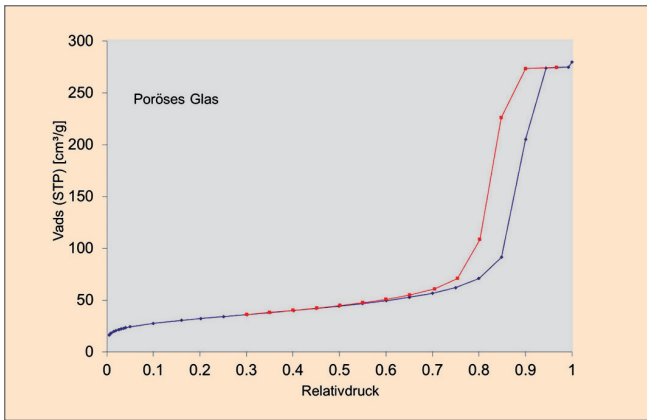


Abbildung 1

Beispiel 1: mesoporöses Glas

Die Isotherme zeigt eine gut ausgebildete Sorptionshysterese, welche auf das Vorhandensein von Mesoporen schließen lässt. Für Relativdrücke p/p_0 gegen 1 geht die Isotherme in ein horizontales Adsorptionsplateau über, was auf eine vollständige Füllung des Mesoporensystems durch kondensierten Stickstoff hinweist.

Die knappe Übersichtisotherme erlaubt bereits eine sehr gute und umfangreiche Charakterisierung der Probe. Um eine noch besser aufgelöste Porenweitenverteilung bestimmen zu können, empfiehlt es sich die Druckpunkte im Bereich $p/p_0 = 0,7 - 0,95$ dichter zu wählen (kleinere Druckinkremente, z.B. $\Delta p/p_0 = 0,02$).

Tabelle 2 Modelle und ihre Anwendbarkeit an Beispiel 1: mesoporöses Glas

Methode	Anwendbarkeit	Bemerkungen
BET	Ja	Regressionsbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,3$
t-plot	Ja	keine Mikroporen vorhanden
Gesamtporenvolumen	Ja	Berechnung bei $p/p_0 = 0,95$
NLDFT	Ja	an Ad- und Desorptionsdaten
BJH	Ja	an Desorptionsdaten

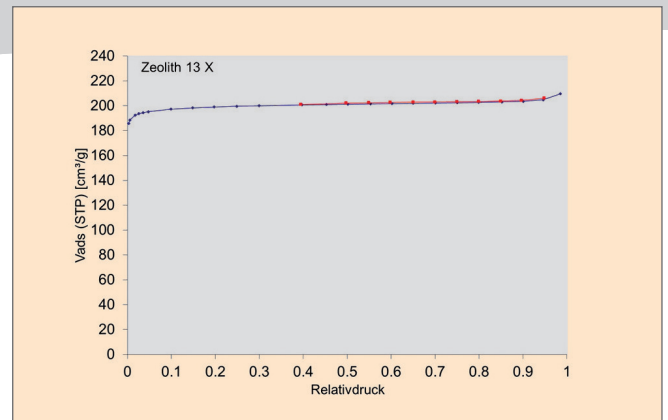


Abbildung 2

Beispiel 2: mikroporöser Zeolith

Die Isotherme lässt eine starke Adsorption im niedrigen Druckbereich erkennen, welche nur unvollständig von der Isothermenmessung erfasst wurde (am ersten Datenpaar sind bereits $180 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ Stickstoff von der Probe adsorbiert worden). Anschließend geht die Isotherme in ein horizontales Adsorptionsplateau über; eine Sorptionshysterese ist nicht vorhanden. Die Isothermenform ist charakteristisch für eine rein mikropores Probe. Der nur sehr geringe Isothermenanstieg im mittleren Relativdruckbereich ist auf Mehrschichtadsorption an der äußeren Partikeloberfläche zurückzuführen.

Die Übersichtisotherme erlaubt die Bestimmung der BET-Oberfläche sowie der äußeren Partikeloberfläche (über t-Plot). Ferner lässt sich das Mikroporenvolumen sehr genau angeben. Ist man an einer Porenweitenverteilung der Mikroporen interessiert, muss man in einem sich anschließenden Experiment die Mikroporenfüllung untersuchen. Hierzu muss die Drucktabelle um niedrigere Relativdrücke erweitert werden ($10^{-7} < p/p_0 < 10^{-5}$). Um die Messzeit der Mikroporenuntersuchung gering zu halten, empfiehlt es sich diese an einer optimierten Probeneinwaage durchzuführen: Mit der aus der Übersichtisotherme berechneten BET-Oberfläche wird für die Mikroporenuntersuchung so viel Probe eingewogen, dass nominal etwa 20 m^2 Festkörperoberfläche in der Messzelle vorgelegt sind.

Die Mikroporenuntersuchung mit Argon (87 K) und mit Stickstoff (77 K) erfordert eine Turbopumpe zur Erzeugung geringer Drücke und einen 1-Torr bzw. 0,1-Torr Drucksensor. Alternativ kann die Mikroporenverteilung aus der Adsorption von Kohlenstoffdioxid bei einer Temperatur von 273 K gewonnen werden. Hierzu ist eine Turbopumpe nicht zwingend erforderlich.

Tabelle 3 Modelle und ihre Anwendbarkeit an Beispiel 2: mikroporöser Zeolith

Methode	Anwendbarkeit	Bemerkungen
BET	Ja	Regressionsbereich $p/p_0 < 0,05$
t-plot	Ja	ausschließlich Mikroporen vorhanden
Gesamtporenvolumen	Ja	bei $p/p_0 = 0,95$
NLDFT	Nein	zu wenige Messpunkte im unteren Druckbereich
BJH	Nein	mikropores Probe

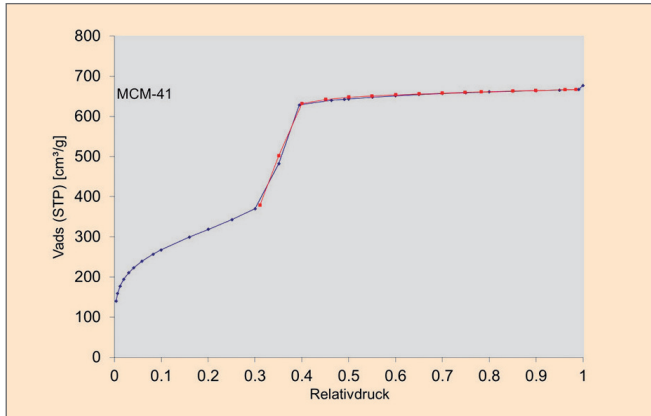


Abbildung 3

Beispiel 3: MCM-41

Die Isotherme weist zwei sehr markante Adsorptionsstufen auf. Die erste ist auf die Mehrschichtbeladung der Mesoporenoberfläche zurückzuführen, die zweite tritt in Folge von Porenkondensation innerhalb der Mesoporen auf. Wieder wird ein nahezu horizontales Adsorptionsplateau ausgebildet, welches auf eine vollständige Porenfüllung hinweist. Der nur geringe Anstieg des Adsorptionsplateaus ist auf Mehrschichtadsorption an der äußeren Partikeloberfläche zurückzuführen.

Für diese Probe zeigt der t-Plot der Isotherme zwei lineare Regressionsbereiche, einen für Relativdrücke kleiner 0,3 und einen für Relativdrücke größer 0,4. Aus dem ersten Bereich lässt sich klar folgern, dass die Probe über keine Mikroporen verfügt, aus dem zweiten lässt sich das Mesoporenvolumen und die äußere Partikeloberfläche bestimmen. Die BET-Oberfläche dieser Probe ist als Summe der Mesoporenoberfläche und der äußeren Partikeloberfläche aufzufassen. Um eine besser aufgelöste Porenweitenverteilung bestimmen zu können, empfiehlt es sich die Druckpunkte im Bereich $p/p_0 = 0,3 - 0,4$ dichter zu setzen (kleinere Druckinkremente, z.B. $\Delta p/p_0 = 0,01$).

Tabelle 4 Modelle und ihre Anwendbarkeit an Beispiel 3: MCM-41

Methode	Anwendbarkeit	Bemerkungen
BET	Ja	Regressionsbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,25$
t-plot	Ja	keine Mikroporen vorhanden
Gesamtporenvolumen	Ja	bei $p/p_0 = 0,95$
NLDFT	Ja	an Ad- und Desorptionsdaten
BJH	Ja	an Desorptionsdaten

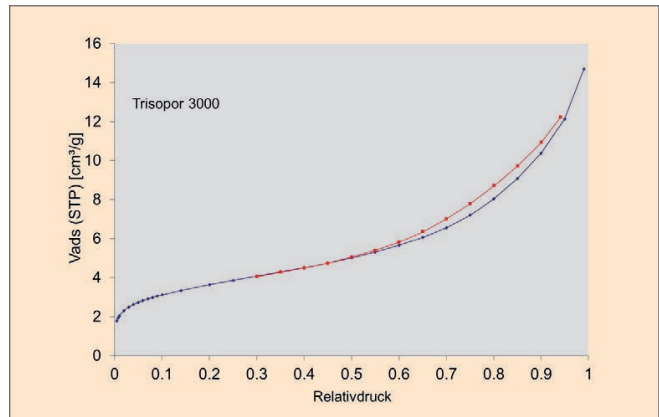


Abbildung 4

Beispiel 4: makroporöses Glas

Der Adsorptionsverlauf der Isotherme ist charakteristisch für ein unporöses bzw. makroporöses Material. Die schmale Sorptionshysterese lässt zudem auf das Vorhandensein einiger Mesoporen schließen. Die Tatsache, dass kein Adsorptionsplateau für p/p_0 gegen 1 ausgebildet wird, zeigt an, dass eine nur unvollständige Porenfüllung mit kondensiertem Stickstoff vorliegt.

Die Übersichtsisotherme erlaubt die Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche. Ferner lässt sich durch einen t-Plot feststellen, dass keine Mikroporen enthalten sind. Eine Bestimmung des Porenvolumens sowie der Porenweitenverteilung ist aufgrund der nur unvollständigen Porenfüllung nicht möglich. Diese Texturmerkmale lassen sich leicht durch Quecksilberintrusionsmessungen ergänzen.

Tabelle 5 Modelle und ihre Anwendbarkeit an Beispiel 4: makroporöses Glas

Methode	Anwendbarkeit	Bemerkungen
BET	Ja	Regressionsbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,30$
t-plot	Ja	keine Mikroporen vorhanden
Gesamtporenvolumen	Nein	unvollständige Porenfüllung
NLDFT	Nein	unvollständige Porenfüllung
BJH	Nein	unvollständige Porenfüllung

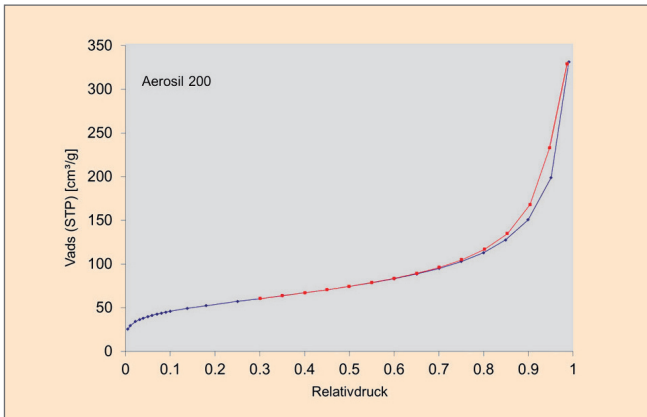


Abbildung 5

Beispiel 5: nanodisperses, unporöses Pulver

Die Isotherme an diesem feindispersen, aber unporösen Pulver wird durch Mehrschichtadsorption an der äußeren Partikeloberfläche bestimmt. Der steile Anstieg der Isotherme für p/p_0 gegen 1 sowie die schmale Hysterese werden durch die Kondensation von Stickstoff in Kornzwischenräumen hervorgerufen und dürfen nicht mit der Füllung von Poren verwechselt werden.

Aus der Übersichtsisotherme lässt sich die BET-Oberfläche des feinen Pulvers bestimmen. Wichtig ist die Feststellung, dass eine Isotherme, welche an einem unporösen Pulver gemessen wurde, sich mitunter kaum von der Isotherme einer meso-/makroporösen Probe (vgl. Beispiel 4) unterscheidet. Es ist also wichtig, die Partikelgröße der Probe bei der Interpretation der Isothermendaten zu berücksichtigen. Dies legt Folgeuntersuchungen zur Partikelgrößenverteilung nahe. Alternativ lässt sich der Frage nach eventuell vorhandenen Makroporen durch Quecksilberintrusionsmessungen nachgehen.

Tabelle 6 Modelle und ihre Anwendbarkeit an Beispiel 5: nanodisperses, unporöses Pulver

Methode	Anwendbarkeit	Bemerkungen
BET	Ja	Regressionsbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,30$
t-plot	Ja	keine Mikroporen vorhanden
Gesamtporenvolumen	Nein	unporöses Material
NLDFT	Nein	unporöses Material
BJH	Nein	unporöses Material

Bemerkungen

Durch Hinzufügen von Messpunkten im Bereich $p/p_0 = 0,1 - 0,99$ lässt sich die Auflösung der Übersichtsisotherme von vornherein steigern, ohne die Gesamtmesszeit signifikant zu erhöhen (kleinere Druckinkremente, z.B. $\Delta p/p_0 = 0,025$).

Im Falle dass die eingewogene Probenmenge nicht ausreicht, also die absolut in der Messzelle enthaltene Festkörperoberfläche zu gering für eine sensitive Sorptionsmessung mittels Stickstoff ist, erhält man krakelige und nicht immer monoton ansteigende Isothermen mit nur geringen und teils negativen adsorbierten Stoffmengen. Hier kann versucht werden, die geringe Oberfläche durch die Adsorption von Krypton bei einer Temperatur von 77 K zu bestimmen. Gegebenenfalls lassen sich selbst Porenweitenverteilungen durch die Adsorption von Krypton bei 87 K ermitteln. Die letztgenannte Methode wird häufig bei der Charakterisierung dünner poröser Schichten angewendet.

Die Aussagekraft der hier beschriebenen Übersichtsisothermen hängt wie bei den meisten Untersuchungen von dem Repräsentationsvermögen der (Stich-)Probe ab. Der QUANTACHROME-MICRORIFFLER ist optimiert für kleine Probenmengen und hilft bei einer repräsentativen Probenahme, indem sie einen Probenvorrat in gleichartige Teilmengen fraktionieren.

Mehrstationenmessgeräte erlauben die parallele Bestimmung mehrerer Übersichtsisothermen auf einmal. Ermöglicht wird dadurch die kostengünstige Bewältigung hoher Probenaufkommen. Es können aber auch gleichartige Stichproben eines zu untersuchenden Stoffes gleichzeitig vermessen werden. Dies erlaubt die Bildung von Mittelwerten aus Mehrfachbestimmungen innerhalb kürzester Zeit.

Fazit

Die betrachteten Beispiele lassen erkennen, dass sich aus einer knappen Übersichtsisotherme bereits viele nützliche Texturmerkmale entnehmen lassen – und das bei einem minimalen Einsatz an Messzeit und Ressourcen.

- Die Übersichtsisotherme bildet eine ideale Grundlage, um über weiterführende Untersuchungen zu entscheiden.
- Die Isothermenform gibt einen Aufschluss darüber, ob eine vollständige Porenfüllung stattgefunden hat. Wird kein Adsorptionsplateau ausgebildet, liegt entweder eine unvollständige Porenfüllung vor oder die Isotherme wird durch Kondensation in Kornzwischenräumen überlagert. In solchen Fällen lassen sich die Ergebnisse der Gasadsorption sehr sinnvoll durch Quecksilberintrusionsmessungen oder Untersuchungen zur Partikelgröße ergänzen.
- Die Übersichtsisotherme ist auch zum Nachweis von Mikroporen geeignet. Erst wenn solche durch einen t-Plot nachgewiesen wurden, lohnt sich eine zeitaufwendige Mikroporenanalyse in einem gesonderten Versuch an einer hierfür optimierten Probenmenge.

Dichtebestimmung poröser und pulverförmiger Festkörper

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

Was ist schwerer, ein Kilogramm Blei oder ein Kilogramm Watte? Oder sind beide etwa gleich schwer? - Liebe Leserinnen und Leser, im nachfolgenden Beitrag geht es nicht etwa um die Wahl zur schlechtesten Fangfrage des Jahres, vielmehr geht es um die Bewertung unterschiedlichster Materialien hinsichtlich ihrer Dichte. Um von der Masse eines Körpers zu dessen Dichte zu gelangen, ist diese durch den Raumbedarf des Körpers, also durch dessen Volumen, zu dividieren. Die Eingangsfrage ließe sich sinnvoll also in etwa so stellen: Was ist schwerer, ein Würfel Blei mit einer Kantenlänge von einem Zentimeter oder ein Würfel Watte mit derselben Kantenlänge? Oder kürzer: Was hat eine höhere Dichte, Blei oder Watte? Erst mit der Einführung eines Dichtebegriffs gelingt eine sinnvolle Kennzeichnung eines Materials für alle Anwendungsbereiche, bei denen es Massen zu berücksichtigen gilt – also praktisch überall: im Bau, in der Lebensmittelindustrie, der Landwirtschaft, der chemischen Industrie, dem Automobilbau, Luft- und Raumfahrt, Pharmazie, Medizin, Kosmetik, Bergbau und Geowissenschaften, Papierherstellung u.v.a. Die Fragen lauten dann: Wie viele Tonnen Weizen passen in mein Silo? Wie verhält sich das Gewicht der Verpackung zum Verpackungsinhalt? Wie viel zusätzliches Gewicht wird durch eine nachträgliche Dämmung eingebracht? Wie ist meine Pulvermischung zusammengesetzt? Hat sich mein Material verändert? Genügt dieser Rohstoff oder dieses Produkt unseren Qualitätsansprüchen? Ist meine Krone aus purem Gold?

Die Beantwortung dieser Fragen verlangt nach einer zuverlässigen Dichtebestimmung. Als Quotient aus Masse und Volumen bedarf sie einer sorgfältigen Massen- und Volumenbestimmung der Probe. Die Masse lässt sich durch Wägung meist sehr einfach und direkt ermitteln. Die Volumenbestimmung ist der eigentliche Knackpunkt, zumal es je nach Beschaffenheit, Zusammensetzung und Einsatzbereich der Materialprobe unterschiedliche, für die Praxis relevante Volumenbegriffe gibt, die auf verschiedene Dichtebegriffe führen.

Die **Feststoffdichte** ρ_F entspricht der Masse m der Probe dividiert durch deren Feststoffvolumen V_F :

$$\rho_F = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Sie hängt in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des untersuchten Materials ab. Ferner ist sie temperatur- und druckabhängig.

Für poröse Festkörper lässt sich eine **Rohdichte** ρ_R oder auch scheinbare Dichte definieren. Sie ist der Quotient gebildet aus der Masse und dem scheinbaren Volumen eines porösen Festkörpers. Dieses wiederum setzt sich aus dem Feststoffvolumen V_F und dem Porenvolumen V_P der Probe zusammen:

$$\rho_R = \frac{m}{(V_F + V_P)} \quad (2)$$

Bei einem unporösen Material ist die Rohdichte gleich der Feststoffdichte.

Für granulare und pulverförmige Proben lässt sich eine **Schüttdichte** definieren. Sie ist der Quotient aus der Masse und dem Volumen einer Schüttung des zu untersuchenden Materials. Das Volumen der Schüttung setzt sich aus dem Feststoffvolumen, dem Porenvolumen und dem Zwischenkornvolumen V_S zusammen:

$$\rho_S = \frac{m}{(V_F + V_P + V_S)} \quad (3)$$

In einer Schüttung unporöser Körper ist kein Porenvolumen vorhanden. In der Abbildung 1 sollen die hier eingeführten Dichtebegriffe verdeutlicht werden.

Tabelle 1 Dichtebegriffe und häufige Synonyme

Bezeichnung	häufig gebrauchte Synonyme	englische Bezeichnungen	Formelzeichen
Feststoffdichte	Reindichte, wahre Dichte, absolute Dichte, Skelettdichte, Heliumdichte, theoretische Dichte	absolute density, true density, helium density, skeletal density, theoretical density	ρ_F
Rohdichte	scheinbare Dichte, Gründichte	apparent particle density, apparent powder density, envelope density, bulk density	ρ_R
Schüttdichte	Fülldichte	apparent density (funnel method)	ρ_S
Stampfdichte	Klopfdichte, Rütteldichte	tap density	ρ_{TAP}

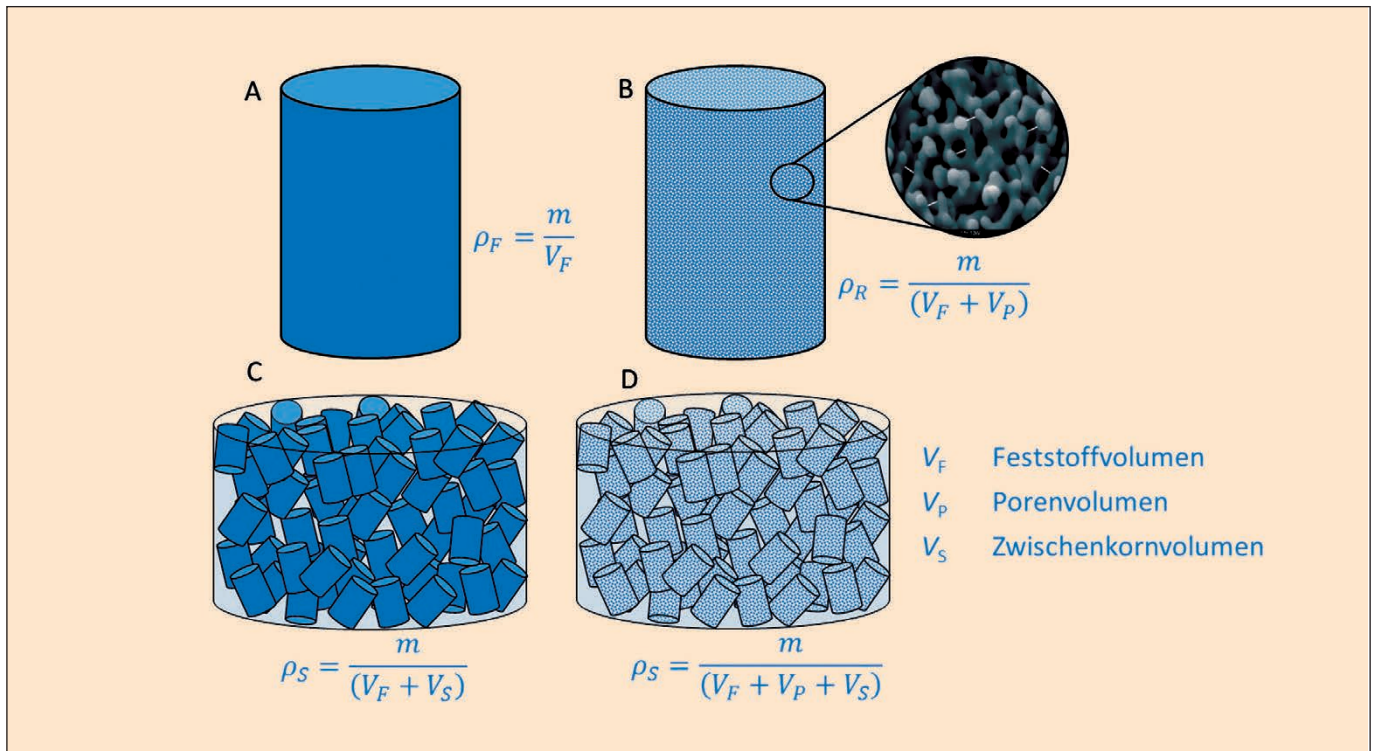


Abbildung 1 Zur Verdeutlichung unterschiedlicher Dichtebegriffe. A: Feststoffdichte eines unporösen Körpers. B: Rohdichte eines porösen Körpers. C: Schüttdichte einer Schüttung unporöser Körper. D: Schüttdichte einer Schüttung poröser Körper

Bestimmung von Feststoffdichten

Die Bestimmung der Feststoffdichte ist trivial (wenn man präzise Messmittel besitzt!), wenn es sich um eine unporöse Probe mit einer einfachen geometrischen Gestalt handelt (Würfel, Zylinder, Kugel etc.), die eine Volumenberechnung anhand ihrer Abmessungen ermöglicht. Das Feststoffvolumen von unregelmäßig geformten und porösen Festkörpern lässt sich nicht mehr durch Ausmessen bestimmen. Hier kann der Raumbedarf des Feststoffs mittelbar über die durch seine Gegenwart verursachte Verdrängung eines ihn umgebenden Fluides ermittelt werden. Die Volumenbestimmung nach einem solchen Verdrängungsvorgang wird als Pyknometrie bezeichnet (v. griech.: ΤΥΚΒΩΪ, dicht gedrängt).

Bei Verwendung einer Flüssigkeit läuft die Volumenbestimmung der Probe in etwa wie folgt ab: Ein Messzylinder wird bis zu einer bestimmten Füllhöhe mit Flüssigkeit gefüllt. Anschließend wird die Probe in das Gefäß gegeben, woraufhin der Flüssigkeitsspiegel ansteigt. Aus der Differenz der Füllhöhen lässt sich nun leicht das Volumen der Probe berechnen. Dividiert man die Masse der Probe durch deren Verdrängungsvolumen, erhält man umgekehrt die Feststoffdichte. Man erkennt, dass zwei wichtige Voraussetzungen für eine zuverlässige Dichtebestimmung erfüllt sein müssen. Zum einen darf sich die Probe nicht in der Flüssigkeit auflösen, zum anderen muss die Festkörperoberfläche vollständig von der Flüssigkeit benetzt werden. Insbesondere muss die Flüssigkeit das gesamte Porenvolumen einer porösen Probe

ausfüllen. In abgewandelter Form lässt sich dieser Versuch auch unter Verwendung von Gasen (meist Helium oder Stickstoff) durchführen. Diese Art der Versuchsdurchführung ist mit einer Reihe von Vorteilen verbunden:

- schnelle und einfache Versuchsdurchführung
- genaue Messung
- geringer Platzbedarf des Versuchsaufbaus
- geringe Betriebskosten
- zerstörungsfreie Bestimmungsmethode
- in jeden Fall benetzend
- normgerechte Dichtebestimmung (DIN 66137-2)

Die Probe kann zudem in Vorbereitung auf die Dichtemessung im Inertgasstrom oder im Vakuum gespült/getrocknet werden. Außerdem lässt sich die Versuchsdurchführung einschließlich Probenvorbereitung automatisieren. Somit sind selbst Mittelwerte sukzessiver Dichtemessungen an ein und derselben Probe ohne zusätzlichen Bedienungsaufwand bestimmbar. Schließlich gibt es mit dem QUANTACHROME-PENTAPYCNOMETER auch vollautomatisierte Gaspyknometer, die die simultane Dichtemessung an gleich mehreren Proben erlauben. In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau eines Gaspyknometers dargestellt, anhand dessen die Funktionsweise erklärt werden soll.

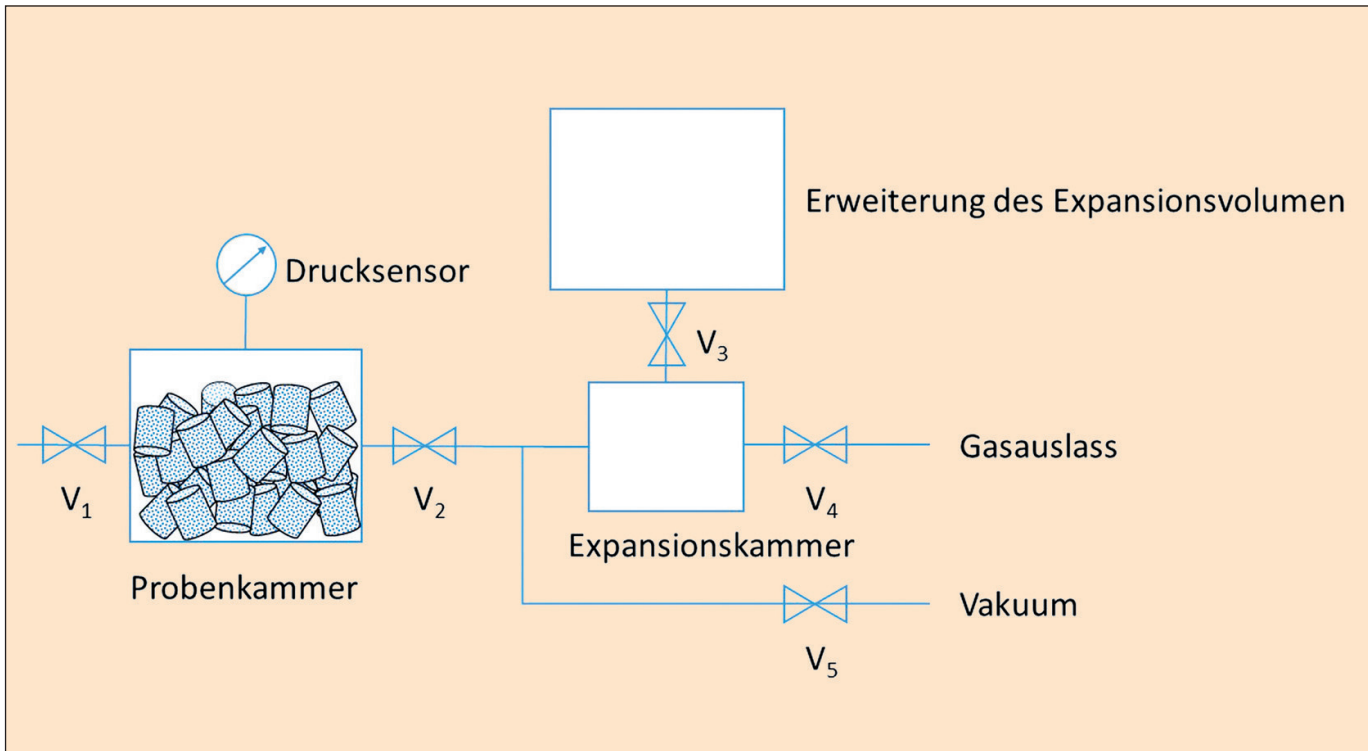


Abbildung 2 Schematischer Aufbau eines Gaspyknometers

Die Probe befindet sich in einer kalibrierten Probenkammer bekannten Volumens. Nach Öffnung von Ventil V1 wird die Probenkammer bis zu einem geringen Überdruck gegenüber der Umgebung mit Inertgas beaufschlagt. Anschließend wird V1 wieder geschlossen. Nach Öffnung von Ventil V2 kann sich das Gas durch Ausbreitung in die Expansionskammer entspannen. Da auch das Volumen der Expansionskammer genau bekannt ist, kann das Feststoffvolumen aus der Druckdifferenz vor und nach dem Öffnen von V2 nach der Zustandsgleichung idealer Gase berechnet werden.

Die Bestimmung ist dann am genauesten, wenn die Probenkammer möglichst vollständig mit Probe gefüllt ist. Stehen nur geringe Probenmengen zur Verfügung, empfiehlt sich die Verwendung kleinerer Probengefäße, die es möglichst vollständig mit Probe auszufüllen gilt. Ferner lassen sich die Versuchsbedingungen durch Hinzufügen von Füllkörpern bekannten Volumens (Stahlkugeln) optimieren. Das Expansionsvolumen wiederum sollte gut auf das Volumen der Probenkammer abgestimmt sein. Moderne Gaspyknometer verfügen daher über erweiterbare Expansionskammern. Abbildung 1 lässt erkennen, dass sich das Expansionsvolumen durch Öffnen/Schließen von V3 vergrößern/verkleinern lässt.

Die Dichteberechnung über die ideale Gasgleichung bedarf einer konstanten Temperierung aller Pycnometer Teile. Diese sollten daher aus gut wärmeleitenden Materialien gefertigt sein und in einer weitestgehend temperaturkonstanten Arbeitsumgebung aufgestellt werden. Einige Instrumente lassen sich auch mithilfe eines Laborthermostaten temperieren, was zu einer Erhöhung der Messgenauigkeit beiträgt.

Probenvorbereitung

Eine definierte Probenvorbereitung ist unabdingbar für eine belastbare Bestimmung der Feststoffdichte – insbesondere bei porösen Feststoffen. An der Festkörperoberfläche physisorbierte Verunreinigungen wie z.B. Lösungsmittelrückstände werden zum einen mitgewogen, zum anderen können leicht flüchtige Substanzen aufgrund ihres hohen Dampfdruckes die Volumenbestimmung der Probe verfälschen. Um die Proben zu trocknen und von physisorbierten Verunreinigungen zu befreien, sollten diese in Vorbereitung auf die Dichtebestimmung gründlich im (Vakuum-)Trockenschrank ausgegast werden, bevor sie in die Probenkammer überführt werden. Moderne Gaspyknometer erlauben es zudem, die Probe innerhalb der Probenkammer des Pycnometers vorzubehandeln. Hierzu kann diese entweder im Inertgasstrom oder, nach Anschluss einer Vakuumpumpe, in vacuo getrocknet werden. Eine hinreichend vorbehandelte Probe zeichnet sich in Mehrfachbestimmungen der Dichte durch konstante Werte aus.

Anwendungsbeispiele

Gaspyknometer werden in den unterschiedlichsten Branchen und Bereichen eingesetzt. So z.B. in der Qualitätskontrolle bei Wareneingang und -ausgang, wie auch bei der Produktionsüberwachung in laufenden Prozessen. Ist eine Probe inhomogen zusammengesetzt, wie es etwa bei natürlichen Gesteinen der Fall ist, so ist die bestimmte Feststoffdichte ein über die gesamte Probe gemittelter Wert. Als solche gibt sie einen Hinweis auf die Gesteinszusammensetzung. Feststoffdichten sind auch geeignet, um die Zusammensetzung

etwa von Legierungen zu entschlüsseln, so auch bei der ersten urkundlich belegten Dichtebestimmung mittels Pyknometrie vor über 2000 Jahren. Sie handelt von den Bemühungen des Archimedes, der von König Hieron II. von Syrakus den Auftrag erhalten hatte, herauszufinden, ob seine Krone wie gewünscht aus purem Gold gefertigt war. Archimedes stellte erstmals mittels (Flüssigkeits-)Pyknometrie fest, dass die Krone mit billigen Metallen gestreckt worden ist. Selbst der Dispersionsgrad einer Probe hat einen Einfluss auf deren Feststoffdichte. So hat ein nanodisperses Pulver in der Regel eine geringere Feststoffdichte als ein ausgedehnter Körper desselben Materials, da Oberflächenatome meist höhere Abstände zu ihren nächsten Nachbarn teilen als Atome im Inneren des Feststoffgefüges. Je feinteiliger also das Material vorliegt, desto größer ist der erwartete Dichteunterschied.

Was passiert, wenn eine Probe über geschlossene Poren verfügt? Dies sind Hohlräume innerhalb des Feststoffgefüges, die von einem Stoffaustausch mit der umliegenden Gasphase abgeschnitten sind. Ihre Anwesenheit führt dazu, dass die bestimmte Feststoffdichte geringer ist als die tatsächliche Feststoffdichte des konstituierenden Materials. Durch Dichtemessungen an der gebrochenen/kleingemahlene Probe kann letztlich auch der Anteil geschlossener Poren bestimmt werden. Dieser lässt sich gegebenenfalls mit der Partikelgröße unterschiedlich granulierter Proben korrelieren, um Aussagen über die räumliche Verteilung der geschlossenen Poren zu erhalten. Weiterhin kann mittels Gaspyknometrie die Offen- und Geschlossenheit etwa von Schaumstoffen bewertet werden. Dies erlaubt eine einfache und doch sehr aussagekräftige Untersuchung vieler Dämm-, Füll- und Verpackungsmaterialien.

Bestimmung von Rohdichten

Bei der Bestimmung der Rohdichte ist das scheinbare Volumen einer Probe zu ermitteln. Bei einem porösen Material setzt sich das scheinbare Volumen aus dem Feststoffvolumen und dem Porenvolumen zusammen. Im Bildteil B der Abbildung 1 findet sich eine schematische Darstellung eines

porösen Festkörpers. Seine äußere Hülle, welche ihn von seiner Umgebung abgrenzt, hat die Form eines Zylinders. Dies ermöglicht eine Berechnung des scheinbaren Volumens anhand der geometrischen Abmessungen. Je poröser ein Festkörper ist, desto geringer ist seine Rohdichte, bei einem unporösen Körper hingegen ist die Rohdichte maximal und gleich seiner Feststoffdichte. Der Quotient aus Rohdichte und Feststoffdichte eines Materials ist somit ein Maß für dessen **Porosität** ε :

$$\varepsilon = \frac{\rho_R}{\rho_F} = \frac{V_P}{(V_P + V_F)} \quad (4)$$

Wollte man das scheinbare Volumen eines unregelmäßig geformten Festkörpers durch Verdrängung ermitteln, hat man mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit besteht darin, die Poren des Festkörpers zu verschließen oder ganz auszufüllen, um anschließend eine Volumenbestimmung mittels Pyknometrie vorzunehmen. Denkbar ist eine Versiegelung mit Wachs oder Lack. Diese Methode bereitet jedoch Aufwand bei der Probenpräparation und lässt sich nicht auf feinkörnige oder gar pulverförmige Proben anwenden. Eine sehr viel bequemere zweite Variante beruht auf der Verdrängung einer nicht benetzenden Flüssigkeit wie z.B. Quecksilber, welche sich aufgrund ihres nichtbenetzenden Charakters sträubt, in das Porensystem einer Probe einzudringen. Dichtebestimmungen nach diesem Prinzip können mit Hilfe von Quecksilberporosimetern vorgenommen werden. Diese Methode ist insbesondere auch auf feinkörnige und pulverförmige Proben anwendbar. Erst nach Aufwendung eines äußeren Drucks kann das Quecksilber in das Porensystem einer Materialprobe getrieben werden. Aus der maximal intrudierten Quecksilbermenge wiederum lässt sich das Gesamtporenvolumen der Probe bestimmen. Zusammen mit der Feststoffdichte können hieraus die Rohdichte sowie die Porosität der Probe berechnet werden.

In manchen Fällen ist es möglich, das scheinbare Volumen einer Probe auch über die Verdrängung eines fließfähigen Pulvers oder Granulats analog zur Flüssigkeitspyknometrie zu ermitteln. So ließe sich das scheinbare Volumen eines

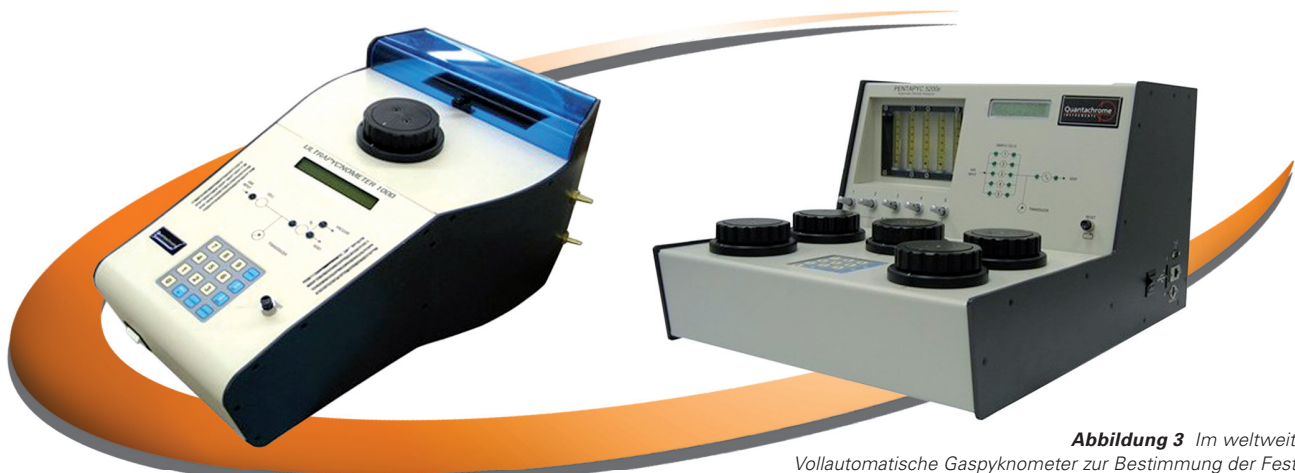


Abbildung 3 Im weltweiten Einsatz: Vollautomatische Gaspyknometer zur Bestimmung der Feststoffdichte beliebiger Feststoffe sowie der Offen- und Geschlossenheit von Schaumstoffen. Links: ein Einstationenmessgerät der ULTRAPYC-Serie; rechts: ein Fünfstationenmessgerät der PENTAPYC-Serie

Sonntagsbrötchens mithilfe eines Messzylinders und einer Tüte Mehl oder Raffinade bestimmen. Das feinteilige Pulver (Mehl) bzw. Granulat (Zucker) schmiegt sich eng an die äußere Form des Brötchens, wobei vermieden wird, dass sich das Brötchen vollsaugt, wie es bei der Verwendung von Wasser zu befürchten ist oder das „Fluid“ in das Brötcheninnere gelangt, wie es bei der Gaspyknometrie der Fall wäre. Es versteht sich von selbst, dass die so bestimmte Rohdichte davon abhängt, wie weitporig die zu untersuchende Probe ist und wie die Korngröße des zu verdrängenden Pulvers oder Granulats darauf abgestimmt wird.

Bestimmung von Schüttdichten

Bei der Bestimmung von Schüttdichten sind das Volumen und die Masse einer Schüttung zu ermitteln. Für Übersichtsmessungen genügen hierfür ein Messbecher und eine Waage. Je nach Probenbeschaffenheit muss man sich jedoch gewisser Einflussfaktoren bewusst sein.

Bei einer grobteiligen Schüttung (z.B. Schokolinsen, Kieselsteine oder Küchenabfälle) ist darauf zu achten, dass die Anordnung der Körner durch die Geometrie des Messzylinders nicht allzu stark beeinflusst wird, schließlich geht es darum, eine möglichst authentische Abbildung der realen Schüttungsbedingungen zu erhalten. Der Durchmesser des Zylinders ist somit auf die zu untersuchende Korngröße abzustimmen und das Volumen muss groß genug sein, um eine repräsentative Stichprobe nehmen zu können.

Bei einer feinteiligen Schüttung (z.B. Flugasche, Speisestärke oder feingesiebter Sand) übt die Geometrie des Messzylinders keinen allzu großen Einfluss aus und man kann sich bei der Wahl des Messzylinders an der vorhandenen Probenmenge orientieren. Die dominierenden Einflüsse heißen hier: Feuchtigkeit und Kompression. Feuchte Pulver sind meist dichter gepackt und haben somit eine höhere Schüttdichte als trockene, was eine definierte Probenvorbehandlung notwendig macht. Unter Kompression fallen alle äußeren Einflüsse, welche zu einer Verdichtung einer zunächst losen Pulverschüttung beitragen können, wie etwa Druck, Schwerkraft und stoßartige Erschütterungen. Für reproduzierbare Bestimmung der Schüttdichte ist deshalb die Fallhöhe eines Pulvers in ein entsprechendes Gefäß vorzuschreiben, sodass Wiederholungsmessungen zum selben Schüttvolumen führen.

Bestimmung von Stampfdichten

Um eine zunächst lose Pulverschüttung innerhalb eines Messzylinders gleichmäßig zu verdichten, kann das Gefäß auf eine Unterlage geklopft werden, wie man es häufig beim Auffüllen einer Kaffeedose macht. Um diesen Vorgang zu vereinheitlichen und von subjektiver Beeinflussung zu befreien, ist eine definierte Klopfhöhe und Anzahl an Stößen zu vereinbaren. Die Stampfdichte (TAP-density) ρ_{TAP} berechnet sich analog der Schüttdichte nach (3), nur dass anstatt des Schüttvolumens nun das Stampfvolumen der Probe V_{TAP} verwendet wird:

$$\rho_{TAP} = \frac{m}{V_F + V_P + V_{TAP}} \quad (5)$$

Der dimensionslose Hausner-Faktor H ist dabei ein Maß für die Zunahme der Schüttdichte ρ_S zur Stampfdichte ρ_{TAP} bzw. für die Abnahme des Schüttvolumens zum Stampfvolumen, d.h.

$$H = \frac{\rho_{TAP}}{\rho_S} = \frac{V_S}{V_{TAP}} \geq 1 \quad (6)$$

Für das Ablesen des exakten Volumens nach definiertem Klopfvorgang ist ein während des Klopfvorgangs leicht rotierender Zylinderhalter empfehlenswert. Hierdurch wird jederzeit ein waagerechter Meniskus der Schüttung gewährleistet und ein subjektiver Ablesefehler wird minimiert.



Abbildung 4 Einfach, reproduzierbar und praxisnah – das AUTOTAP ist für die Bestimmung von Schütt- und Stampfdichten gleichermaßen geeignet. Als Ein- oder Zweistationengerät, mit unterschiedlichen Messzylindern und einstellbarer Klopfzahl können verschiedenste Probenarten untersucht werden.

Fazit

In diesem Beitrag haben wir für Sie einige für die Praxis relevante Dichtebegriffe vorgestellt, bei der Vielzahl an Aufgabenstellungen rund um die Dichtebestimmung wird natürlich kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben. Von daher haben wir uns auf eine knappe Auswahl instruktiver Alltagsbeispiele beschränkt, die einen kleinen Einblick in die vielgliedrige Dichteproblematik geben soll.

Selbst nach 25 Jahren werden wir von den Anwendern unserer Messinstrumente immer noch mit neuartigen Problemstellungen überrascht, die sich nur durch gute Zusammenarbeit, langjährige Erfahrung und Ideenreichtum lösen lassen. Jede Aufgabenstellung ist es wert, zunächst unbefangen betrachtet zu werden sowie das Vorhandensein einer möglichen Standardmethode für diese Problemstellung zu recherchieren. Manchmal ist es jedoch erforderlich, eine geeignete Vorgehensweise für die gewünschte Dichtebestimmung zu erarbeiten, wobei wir Ihnen mit unseren Erfahrungen sehr gerne behilflich sind.



Neu: Die MillPrep von QUANTACHROME komplettiert die Palette an Möglichkeiten zur Probenvorbereitung

Abbildung 1
Die QUANTACHROME MillPrep zur Probenvor- und -aufbereitung

Mit der neuen MillPrep bietet QUANTACHROME eine speziell entwickelte, effiziente und reproduzierbare Probenvorbereitung für viele Materialien und Probenarten. Die MillPrep (Abbildung 1) komplettiert damit die Palette von QUANTACHROME-Technik zur Vor- und Aufbereitung von Proben für nachfolgende Laboranalysen mit unterschiedlichsten Messmethoden und kann einzeln oder in einem Geräteangebot erworben werden, steht aber natürlich auch in unserem LabSPA für die Probenvorbereitung Ihrer Proben für Test- und Auftragsmessungen zur Verfügung.

QUANTACHROME-Probenvorbereitung und -aufbereitung

Ins QUANTACHROME-Schema für eine umfassende Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen passt sich dieses Komplettangebot ein, wie es in Abbildung 2 schematisch zu sehen ist. QUANTACHROME offeriert hierbei nicht nur die entsprechenden Möglichkeiten im Rahmen der Auftragsanalytik, sondern auch als Mess- und Probenvorbereitungstechnik für unsere Kundenlabors in Forschung & Entwicklung sowie in der Produktions- und Qualitätskontrolle.

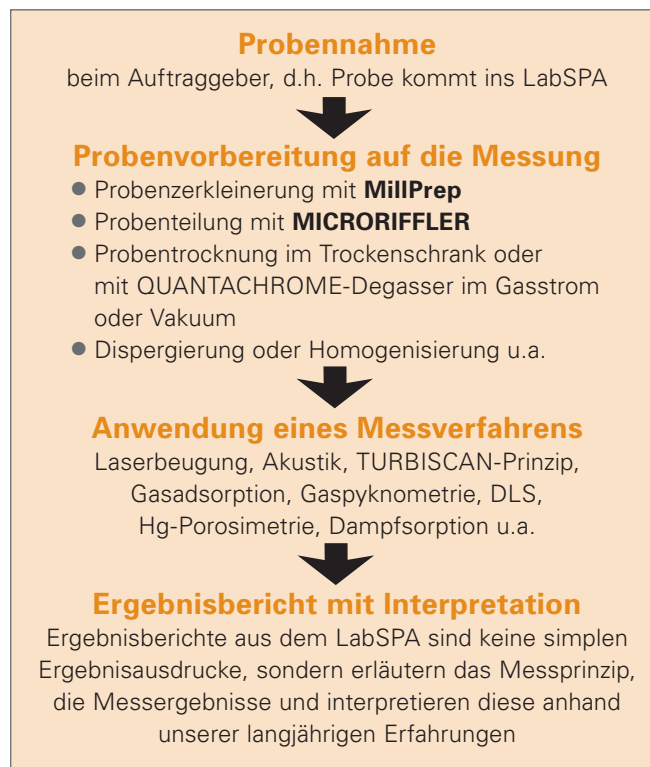


Abbildung 2 Allgemeine Vorgehensweise bei Analysen unterschiedlichster Materialien im LabSPA (Labor for Scientific Particle Analysis) der QUANTACHROME GmbH & Co. KG

Es ist meist so, dass die Probennahme aus einer großen Menge eines Produkts oder Ausgangsmaterials außerhalb des Labors beim Kunden (Auftraggeber) erfolgt, sodass dort bereits darauf geachtet werden muss, dass dem Labor eine repräsentative Probe zugeführt wird. Danach erfolgt in vielen Fällen eine Probenvorbereitung für die erforderliche Messung in unserem LabSPA, z.B.

- bei abgesetzten Dispersionen in der Aufrührung der Probe bzw. Homogenisierung mittels Taumel-Rollenmischer,
- einer Dispergierung oder Homogenisierung mit Ultraturax, Dissolver oder Ultraschallstäben,
- einer Probenzerkleinerung mit der MillPrep,
- einer weiteren Probenteilung in kleine Probenmengen mit dem QUANTACHROME MICRO RIFFLER
- einer Probenvorbereitung mit QUANTACHROME-Degassern für Oberflächen- und Porenanalysen sowie in der Anwendung weiterer Verfahren zur Probenvorbereitung.

QUANTACHROME-Probenteilung

Die zu analysierenden Mengen betragen bei vielen Messmethoden von etlichen Milligramm bis zu einigen Gramm des Materials. Zur Probenteilung bietet QUANTACHROME deshalb zwei Probenteiler an, einen für größere Probenmengen (SIEVING RIFFLER) und einen für geringe Probenmengen (MICRO RIFFLER) (Abbildung 3). In Kombination beider Probenteiler können sehr große Feststoffprobenmengen bis zu so kleinen Probenmengen heruntergeteilt werden, wie sie für die meisten analytischen Messverfahren benötigt werden.



Abbildung 3 QUANTACHROME-Probenteiler: SIEVING RIFFLER (links) und MICRO RIFFLER (rechts)

Wenden Sie z.B. Laserbeugung zur Partikelgrößenanalyse an und haben es mit trockenen Pulvern zu tun? Die ISO 13320-1, Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods, 6.2.2 Preparation, sagt dazu: "For dry powders, prepare a representative sample of suitable volume for the measurement by

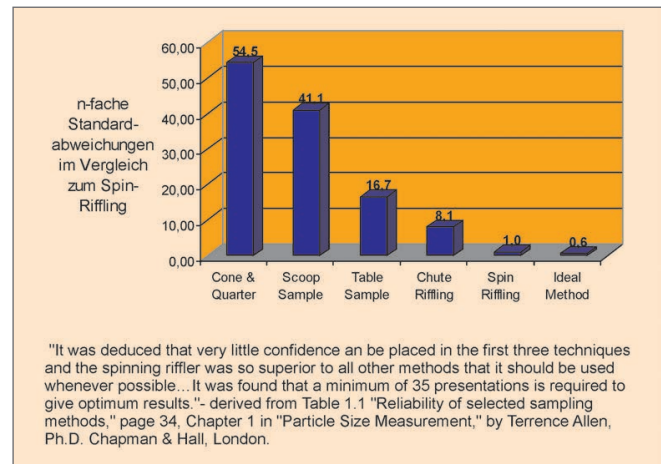


Abbildung 4 QUANTACHROME-Probenteiler: SPIN-RIFFLER (drehende Probenteiler) reduzieren die Standardabweichungen und erhöhen die Reproduzierbarkeit von Messungen

an adequate sample splitting technique, for instance a rotating riffler. ...". In Abbildung 4 ist hierzu dargestellt, wie die Standardabweichung bei traditionellen Methoden der Probenteilung ansteigt bzw. wie die Reproduzierbarkeit von Messungen erhöht wird, wenn drehende Probenteiler angewendet werden.

Tipp: Vielleicht wissen Sie für Ihre Produktgruppen nicht in jedem Fall, ob eine Probenteilung für die Gewinnung repräsentativer Probenmengen erforderlich ist, oder Sie „glauben“, dass eine Probenteilung nicht notwendig ist. Gerne führen wir für Ihre Proben im LabSPA eine professionelle Probenteilung durch und vermessen Ihre Teilproben mit dem entsprechenden Analyseverfahren oder senden Ihnen die Teilproben für Ihre eigenen Messungen zurück. Auf diese Weise sehen Sie anhand von Ergebnissen, ob eine Probenteilung für Ihre Produktgruppen notwendig wäre. Aber auch wenn sich herausstellt, dass eine Probenteilung für Ihre Probengruppe nicht unbedingt notwendig ist: Auditoren freuen sich meist genau so wie Kunden und Lieferanten, wenn man den Nachweis dafür in der Hand hat und „Schwarz auf Weiß“ anhand von Ergebnissen belegen kann...

Der SIEVING RIFFLER von QUANTACHROME ist ein Rotationsprobenteiler zur einfachen und automatischen Teilung größerer Proben in acht Teilmengen als repräsentative Muster für die Analyse mit der Möglichkeit eines Siebschnittes. Zum SIEVING RIFFLER gehört standardmäßig ein vorgeschaltetes Sieb freier Auswahl für eine Schutzsiebung des Probenmaterials. Seine Maximalkapazität des beträgt 2500 cm³, sodass man von dieser Probenmenge bis in den Grammbereich herunterteilen kann. Um kleinere Probenmengen zu erhalten, ist jedoch der MICRO RIFFLER anzuwenden.

Der QUANTACHROME MICRO RIFFLER (bzw. MICRO ROTARY RIFFLER) ist prädestiniert für die Teilung von Feststoffproben in sehr kleine repräsentative Probenmengen, so wie es für viele analytische Messverfahren und viele Probenarten in ISO- und DIN-Normen vorgeschrieben wird. Die in die Vibrationseinheit des MICRO RIFFLER aufgegebenen Probe wird in acht Teilmengen geteilt. Diese Teilmengen werden in Reagenzglasern (15 x 125 mm) bzw. Mikro-Reagenzgläsern (10 x 75 mm) aufgefangen. Die Maximalkapazität des MICRO RIFFLER beträgt 120 cm³, die maximale Körngröße sollte unter 10 mm liegen und die maximalen Teilmengenvolumina in den jeweils 8 Gläsern betragen nach der Probenteilung 4 cm³ (Mikroreagenzglas) bzw. 15 cm³ (Reagenzglas).

QUANTACHROME-Probenzerkleinerung (MillPrep)

Hauptanwendungsgebiete der MillPrep sind Trocken- und Nassvermahlung, Zell- und Gewebeaufschluss, Mischen für "RFA/XRF", Mischen und Homogenisieren sowie Kryogenermahlung. Aufgrund der hohen Schwingintensität der Mühle und der effizienten Beschleunigung der Mahlkugeln

wird ein hoher Energieeintrag erzeugt. Durch diese Kombination an Kräften kann die MillPrep nicht nur harte und spröde Materialien, sondern auch weiche und elastische Proben zerkleinern. Abbildung 5 zeigt nur einige wenige Beispiele für die Anwendung der MillPrep.

Die MillPrep kann zwei Proben mit einem Volumen von jeweils zwischen 0,2 und 160 ml gleichzeitig bearbeiten. Sowohl Mahlen und Mischen als auch ein Zellaufschluss sind mit dieser Mühle möglich. Die MillPrep garantiert hohe Bedienerfreundlichkeit bei maximaler Sicherheit. Ein Arbeitsgang nimmt in der Regel nur 15 bis 45 Sekunden in Anspruch. Die MillPrep ist einzigartig in ihren vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Mahlbechergrößen und -werkstoffen. Sie erfüllt damit nahezu alle Anforderungen des modernen Laboralltags.

Merkmale der MillPrep

Die Merkmale der MillPrep (mit den entsprechenden Optionen) stellen sich wie folgt dar:

- universell einsetzbar
- hoch effiziente Vermahlung, Mischung und Aufschluss
- große Bandbreite von Mahlbechern und Mahlkugeln
- diverses Zubehör für Reaktionsgefäße und zum Kühlen mit LN₂
- extrem kurze Aufbereitungszeiten
- konstruiert für hohen Probendurchsatz
- reproduzierbare Ergebnisse mittels digitaler Parametereinstellung
- Mahlbecher mit Schnellverschluss
- Trockenvermahlung
- Nassvermahlung
- Feinstvermahlung
- Mechanisches Legieren

Die "EASY CLAMP"-Spannvorrichtung ermöglicht die einfache und sichere Fixierung (Autozentrierung) der Mahlgefäße. Die integrierte Schublade aus Edelstahl kann zur leichteren Reinigung herausgenommen werden. Die Mahlkammer, Schwingarme sowie die "EASY CLAMP"-Spannvorrichtung sind aus lebensmittelechten hochwertigen Stählen gefertigt. Das Gehäuse besteht ebenfalls aus Edelstahl. Das neuartige Motorkonzept und der dynamische Direktantrieb gewährleisten eine wartungsfreie Lebensdauer. Für die MillPrep-Mahlbecherfüllungen gibt es einfach zu handhabende Auswahlhilfen für die Art und Menge der Mahlkugeln usw.

Optionen der MillPrep

Die Optionen der MillPrep (Abbildung 6) ermöglichen die Anwendung der Mikrokugelmühle auch für spezielle Applikationen. So zeichnet sich der verfügbare **statische Mischer für tottraumfreie Mischungen** besonders durch kompakte Bauweise und den Verzicht auf bewegliche Teile aus. Gerade in der Pharma-, Lebensmittel- und Kosmetikindustrie ist die hygienische Gestaltbarkeit von besonderer Bedeutung. Die

	<p>Linoleum: 50ml Stahlgefäß 20 mm Stahlkugel → 200 µm nach 60 s</p>
	<p>Pflanzenblätter: Micro-Ampullen- Adapterplatte, 3 mm WC Kügelchen pro Ampulle → vollständig homogenisiert</p>
	<p>Minerale/Kieselsteine: 50ml Stahlgefäß 20 mm Stahlkugel → 40 µm nach 45 s</p>
	<p>Holz: 50ml Stahlgefäß 20 mm Stahlkugel → 200 µm nach 90 s</p>
	<p>Honig/Wasser: 160ml Stahlgefäß statischer Mischer → homogene Mischung</p>
	<p>Gummi: 50ml Stahlgefäß 20 mm Stahlkugel nach kryogener Vermahlung</p>

Abbildung 5 Anwendungsbeispiele der MillPrep-Zerkleinerung, von Linoleum über Kieselsteine bis hin zu Pflanzenblättern und Holz



Statischer Mischer für totraumfreie Mischungen mit der MillPrep

MillPrep-Adapter für Zellaufschluss für 10 bzw. 4 Probengefäße

MillPrep-Reaktionsgefäße aus rostfreiem Stahl

MillPrep "ICE BATH" für kryogene Anwendungen

Abbildung 6 Optionen der MillPrep für Mischungen, Zellaufschluss und kryogene Vermahlungen

statischen Mischelemente und die jeweiligen Mischgefäße sind aus hochwertigem Edelstahl gefertigt. Jedes Mischelement wird passgenau für den Mischbehälter hergestellt. Bei Produkten, die eine starke Neigung zum Verbacken haben oder korrosiv sind, empfiehlt es sich die Mischelemente und Mischgefäße aus PTFE einzusetzen.

Mit dem **MillPrep-Adapter für den Zellaufschluss** sorgt die MillPrep-Kugelmühle für sehr hohe Probendurchsätze, egal ob es um die Aufbereitung von Sporen, Mikroorganismen, biologische Zellen, Tiergewebe oder Bodenproben geht. Es werden kleine metallische oder keramische Mahlkugeln inkl. Laborprobe und Puffer-Lösung in die Reaktionsgefäße gefüllt, nach ca. 2 Minuten sind über 95% der Zellen isoliert.

Die **MillPrep-Reaktionsgefäße aus rostfreiem Stahl** eignen sich besonders für die kryogene Vermahlung von Kleinstmengen sowie für Standardvermahlungen wie Boden oder Getreide, unter Verwendung von rostfreien Stahl- oder Wolframkarbidkugeln. Rostfreie Reaktionsgefäße gewährleisten eine höhere Temperaturübertragung, wenn die Probe erhitzt oder gekühlt werden soll. Optional sind die Reaktionsgefäße inkl. Mahlkugelfüllung oder mit Kugel-Dispenser lieferbar.

Das **MillPrep-"ICE BATH" für kryogene Anwendungen** bietet für die Zerkleinerung von temperaturempfindlichen oder elastischen Produkten, wie z. B. Plastik oder Gummi, die Möglichkeit des Vorversprödens der Proben mit flüssigem Stickstoff. Verwendet werden dafür in der Regel die Schnellspannmahlbecher aus rostfreiem Stahl oder Teflon-Mahlbecher für schwermetallfreie Applikationen.

Die MillPrep zur Bestimmung der geschlossenen Poren im Rahmen der Dichtebestimmung von Feststoffen

Im Dichteartikel auf Seite 26 dieser Partikelwelt ist erwähnt: "Durch Dichtemessungen an der gebrochenen/kleingemahlten Probe kann letztlich auch der Anteil geschlossener Poren bestimmt werden." Betrachtet man die beiden Proben in Abbildung 7, so kann man erahnen, dass die linke Schaumstruktur sehr offenporig ist und sich kaum geschlossene Poren in diesem Schaum befinden sollten (was zu beweisen wäre). In der rechten Baustoffstruktur sind nur kleine nach außen führende Poren zu erkennen, es wird ein beträchtlicher Anteil geschlossener Poren erwartet. Im Übrigen können geschlossene Poren einerseits erwünscht sein, z.B. zur Wärmedämmung und Gewichtsreduzierung bestimmter geschäumter Materialien, und andererseits können sie unerwünscht sein, wenn die vorher geschlossenen Poren infolge Verwitterung geöffnet werden und dann die Schädigung des Materials über das Porensystem schneller fortschreiten könnte.



Abbildung 7 Bestimmung von geschlossenen Poren über Dichtemessung mit dem ULTRAPYC 1200eT vor und nach Mahlung mit der MillPrep: offenporige Schaumstruktur (links) und offen- und geschlossenenporige Struktur (Baustoff, rechts)

Die Bestimmung der geschlossenen Porosität ist mit der Kombination ULTRAPYC 1200e und MillPrep recht einfach möglich und wird von QUANTACHROME sowohl als Analysegeräte-Paket als auch vom LabSPA als Auftragsanalytik angeboten:

- 1.) Bestimmung der Dichte der Ausgangsprobe mit dem ULTRAPYC 1200eT
- 2.) Mahlung der Probe und Bestimmung der Dichte des entstandenen Pulvers ohne Erfassung eventuell vorher geschlossener Poren.

Auf diese Weise erhält man die Dichte (Reindichte des Materials) und den Anteil geschlossener Poren.

Im Übrigen dient die MillPrep auch zur Gewinnung repräsentativer Proben, wenn z.B. Granulate offenporiger Proben, wie Aktivkohlen, heterogen aktiviert sind. Erst Probenmahlung mit der MillPrep und dann Probenteilung mit dem MICRO RIFFLER führen auch bei geringen Einwaagen (Messzeit minimieren) für BET-Oberflächen- o.a. Messungen zu reproduzierbaren Ergebnissen!

25 Jahre umfassende Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen



Quantachrome
Your partner in
particle characterization

www.quantachrome.eu.com