

# PARTIKEL WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

Ausgabe 18 • März 2017

**Von der Idee zum technischen Trennprozess –**  
Das dynaSorb BT macht jetzt ordentlich Dampf!

**Vom keramischen Rohstoff zum Werkstück –**  
prozessnahe Charakterisierung  
in der keramischen Industrie

**Argon 87 K-Adsorption nach IUPAC-  
Empfehlung –** CRYOSYNC-Option auch für  
Mikroporenanalysatoren anderer Hersteller

**TURBISCAN –** Langzeitstabilität von  
polymerstabilisierten Öl-Wasser-Emulsionen  
mittels statischer Mehrfachlichtstreuung

**FLUIDICAM RHEO –**  
innovative Viskositätsbestimmung  
mittels optischer Rheologie





Liebe Leserinnen und Leser,

auch die PARTIKELWELT 18 vereint wieder einen Mix an Themen aus den Bereichen Dispersionen und Pulver, der Charakterisierung technischer Adsorptionsvorgänge und von Porenstrukturen. Nicht zuletzt ergibt sich das Interesse an Messmethoden aus den Bereichen Dispersionen oder Oberflächen und Poren aus den Aufgabenstellungen in den unterschiedlichen Branchen. Es gibt aber natürlich fachübergreifende Bereiche der Analysemethoden, wie der Beitrag aus der Keramikbranche verdeutlicht. Analysiert man die Ausgangsstoffe dort meist in Form von Pulvern (Partikelgröße, Dichte, BET-Oberfläche), so lassen sich Partikelgröße und Zetapotential konzentrierter keramischer Schlicker durch Akustik und Elektroakustik bestimmen. Je mehr sich der Herstellungsprozess dem Endprodukt nähert, desto wichtiger werden porencharakterisierende Methoden. Wir sind froh und stolz, dass wir in unserem Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse (LabSPA) auf eine Vielzahl der wichtigsten Messmethoden zugreifen können, um sie in Form von Auftragsmessungen und projektbezogener Auftragsforschung zur Verfügung zu stellen.

Mit der FLUIDICAM RHEO ist dem Hersteller FORMULACTION ein innovativer Einstieg in die Viskositätsbestimmung mittels einer einmaligen, optischen Messmethode zur Aufzeichnung von Fließkurven gelungen. Bedienerfreundlichkeit, großer Scherratenbereich, höchste Reproduzierbarkeit auch bei geringer Viskosität und sehr geringer Probenverbrauch sind einige der vielen Vorteile der FLUIDICAM RHEO.

Der Beitrag zur Untersuchung der Langzeitstabilität von polymerstabilisierten O/W-Emulsionen mittels statischer Mehrfachlichtstreuung behandelt die Möglichkeiten zur Vorhersage der Stabilität von Dispersionen. Dabei zeigt sich eindrucksvoll, warum sich der TURBISCAN mittlerweile als echter Standard für die globale Stabilitätscharakterisierung von Dispersionen etabliert hat.

Das dynaSorb BT macht jetzt ordentlich Dampf! Mit der neuen und leistungsstarken Dampfoption bringt das dynaSorb BT weitere praxisrelevante Messmöglichkeiten in den Labormaßstab. Der Beitrag berichtet von Propanadsorption in trockener und in feuchter Atmosphäre und darüber, dass sich die Ergebnisse adsorptiver Trennprozesse in der Regel nicht allein aus Adsorptionsgleichgewichten ableiten lassen.

Mit dem CRYOSYNC stellen wir ein weiteres Highlight für die Gassorption vor. Diese Option für IUPAC-empfohlene Mikroporenmessungen mit Ar bei 87 K wird Furore machen, da es sich bei Gerätenutzern anderer Hersteller mit verbreiten wird. Die Messtemperatur von 87 K lässt sich nun perfekt einstellen, wenn man das CRYOSYNC mit gewöhnlichem Flüssigstickstoff (77 K) füllt. Warum Mikroporenmessungen mit Ar bei 87 K ausdrücklich empfohlen werden, wird im Beitrag anhand eigener Messungen diskutiert.

Besuchen Sie uns auf unserer neuen Homepage oder lassen Sie uns per E-Mail an [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) wissen, wie wir Ihnen weiterhelfen können.

Viel Erfolg und persönlich alles Gute!

Dr. Dietmar Klank

## Inhalt

FLUIDICAM RHEO – innovative Viskositätsbestimmung mittels optischer Rheologie .....	3
Vom keramischen Rohstoff zum Werkstück: Möglichkeiten der prozessnahen Charakterisierung für die Qualitätskontrolle in der keramischen Industrie .....	8
Vorhersage der Langzeitstabilität von polymerstabilisierten O/W-Emulsionen mittels statischer Mehrfachlichtstreuung .....	16
CILAS-Möglichkeiten und Optionen – Partikelgrößenmessung in organischen Flüssigkeiten .....	20
Kontinuität und Zuverlässigkeit – unser QUANTACHROME-Service sorgt seit über 25 Jahren für absolute Zufriedenheit bei unseren CILAS-Kunden .....	21
CILAS-Anwendungen – Nachweis sehr feiner Partikel in einer groben Granulatprobe am Beispiel eines Kohlenstoffs .....	22
Von der Idee zum technischen Trennprozess: Das dynaSorb BT macht jetzt ordentlich Dampf! .....	24
Die Relevanz der neuen IUPAC-Empfehlung zur Gasadsorption für die Charakterisierung mikroporöser Materialien und die neue CRYOSYNC-Option für Mikroporenanalysatoren .....	31
Auftragsmessungen zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und Formkörpern sowie Oberflächen und Poren – der neue LabSPA-Katalog .....	36

## 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](mailto:info@quantachrome.de)  
[www.quantachrome.eu.com](http://www.quantachrome.eu.com)

**Redaktion:**  
 Dr. Dietmar Klank

**Abbildungen:**  
 QUANTACHROME GmbH & Co. KG, Fotolia,  
 CILAS, Formulaction, QUANTACHROME Corp.



## **FLUIDICAM RHEO – innovative Viskositäts- bestimmung mittels optischer Rheologie**

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

### **Einleitung**

Die FLUIDICAM RHEO ist ein einmaliges, völlig automatisiertes Rheometer, das mikrofluidische und bildgebende Technologien miteinander vereint. Das Aufnehmen einer Fließkurve in Abhängigkeit der Scherrate und der Temperatur war noch nie so einfach und gleichzeitig genau.

Viskosität ist ein essentieller Parameter, um eine Flüssigkeit im Fluss zu charakterisieren. Die FLUIDICAM RHEO misst Fließkurven von Produkten unterschiedlichster Konsistenzen (z.B. Flüssigkeiten, Gele, halb feste Emulsionen).

Die Viskosität in Abhängigkeit von Scherrate und Temperatur wird mittels der state-of-the-art Software FLUIDISOFT in einem Ein-Klick-Setup erlangt – das Ganze komplett kalibrierungsfrei.



Abbildung 1 FLUIDICAM RHEO

### **Methode**

Die FLUIDICAM RHEO nutzt das Messprinzip der Mikrofluidik im Parallelstrom, um die Viskosität von verschiedenen Produkten zu messen. Die Probe und eine Referenzflüssigkeit werden in einem Mikrokanal (2,2mm x 150µm) parallel aneinander vorbeigeführt. Die Scherrate wird durch die computergesteuerten Spritzenpumpen eingestellt. Unter diesen Bedingungen ist die Position der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten im Mikrokanal abhän-

gig von der Viskosität der Probe. Mit einer integrierten Kamera wird die Position der Grenzfläche detektiert und daraus die Viskosität bei verschiedenen Scherraten bestimmt. Das macht die Viskositätsmessung so einfach wie das Füllen einer Spritze. Sind der gewünschte Scherratenbereich und die Messtemperatur gewählt, justiert die Software automatisch die Flussraten der Flüssigkeiten und bestimmt die Viskosität.

Basierend auf diesem einfachen, intuitiven Messprinzip wird die Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten mit einer Videokamera detektiert. Somit ist jeder Messpunkt mit einem abgespeicherten Bild verknüpft, welches während oder auch nach der Messung kontrolliert werden kann. Dank der FLUIDICAM RHEO mit seiner innovativen Technologie erreicht die Zuverlässigkeit in der Viskositätsmessung einen neuen Standard.

### Anwendung 1: Keramische Tinten

Je nach Prozess variiert das Übertragungsverfahren des Motivs und somit werden unterschiedliche Drücke angewendet. Im Offsetdruck werden viskose, dicke Tintenschichten (40-100 mPas, > 0,5 µm) benötigt, während der Inkjetdruck sehr dünnflüssige Systeme (1-5 mPas, < 0,5 µm) benötigt.

Das Verstehen des Verhaltens der Tinten ist die Garantie für eine hohe Druckqualität und das Vermeiden von Problemen im Druckprozess, wie das Bluten oder das Verstopfen des Druckkopfes durch zu hohe Viskositäten der Tinten. Im Folgenden werden Tinten unter die Lupe genommen, die zum einen keramische Bestandteile (oxidische Pigmente), zum anderen ein Schmelzadditiv führen, das die Metalloxide an das Substrat binden soll. Die unterschiedlichen Formulierungen und damit Eigenschaften der Tinten machen es unerlässlich das Verhalten der Tintenformulierungen im Vorfeld vorherzusagen. Messtechnisch ist dies nur möglich, wenn die Analysetechnik in der Lage ist, den Druckprozess so gut wie möglich zu simulieren.

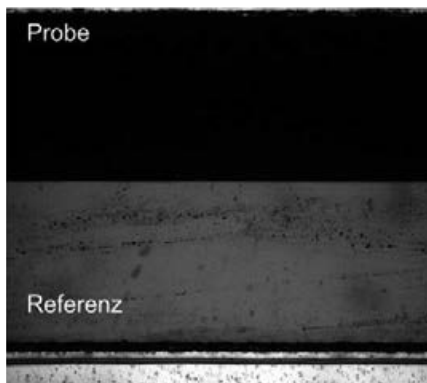


Abbildung 4 Aufgenommenes Bild zur Detektion während der Messung

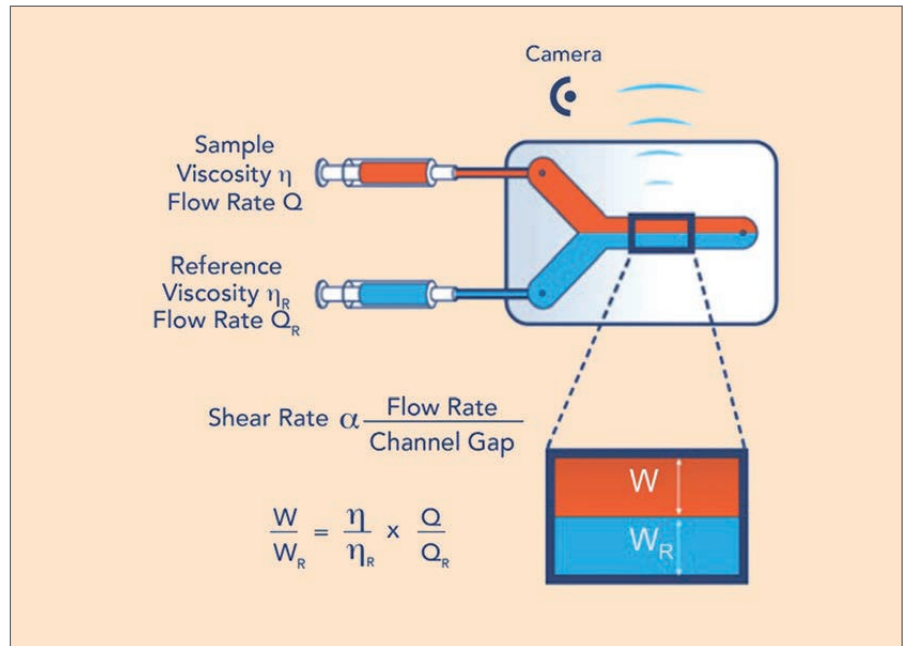


Abbildung 2 Prinzipielle Darstellung des Messprinzips



Abbildung 3 Lacke, Farben, Tinten als mögliche Untersuchungsmuster für die FLUIDICAM

Drei keramische, tiefbraune Tinten unbekannter Zusammensetzung (A, B, C) wurden mit der FLUIDICAM RHEO analysiert. Die Analyse benötigte jeweils weniger als vier Minuten und verbrauchte 4 ml Probenvolumen für die Untersuchung im hohen Scherratenbereich (1000 – 15000 s<sup>-1</sup>). Die FLUIDICAM RHEO arbeitet mit einem bildgebenden Detektionssystem das es ermöglicht, das Produkt während der Messung visuell zu verfolgen. Abb. 4 zeigt beispielhaft ein Bild während der Datenaufnahme von Tinte C. In schwarz erscheint die opaque Tinte, während die Referenzflüssigkeit deutlich heller

zu erkennen ist. Dieser Kontrast macht es dem System einfach, die Grenzfläche exakt zu detektieren.

Zuerst wurde die Methode auf ihre Reproduzierbarkeit getestet. Hierfür wurden die Messungen jeweils dreimal bei Scherraten von 1000 – 5000 s<sup>-1</sup> wiederholt und die relative Standardabweichung der Ergebnisse zu 1,5% errechnet. Es fällt auf, dass die Tinten B und C gleiche Viskositäten haben, während Tinte A ein bisschen flüssiger erscheint. In diesem Scherratenbereich scheinen alle Tinten newtonsches Verhalten zu zeigen (Abb. 5).



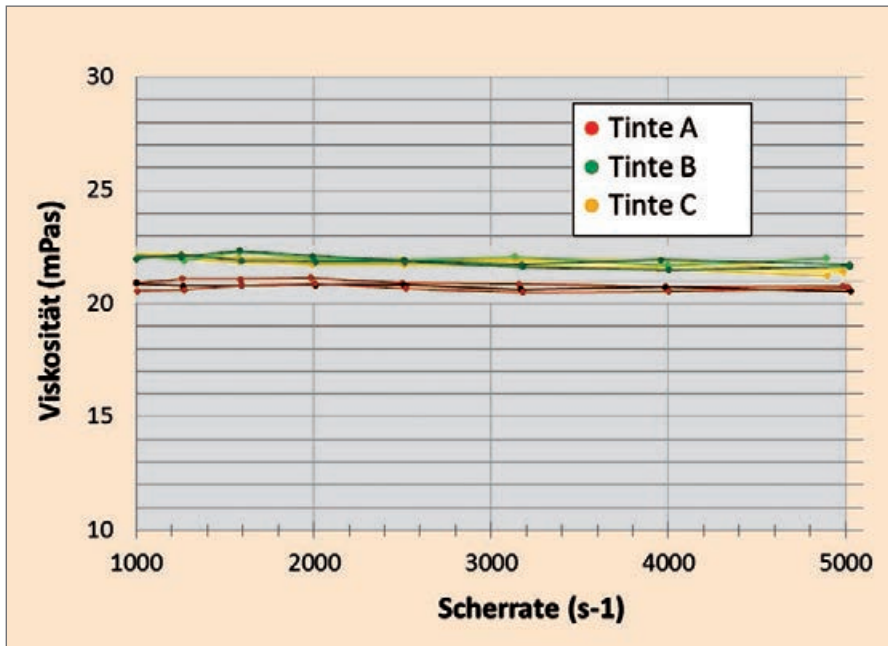


Abbildung 5 Viskosität von keramischen Tinten bei 25 °C

Tabelle 1 Viskositäten der Tinten

Probe	Viskosität (mPas)	Standard Deviation	RSD %
Tinte A	20,79	0,18	0,85
Tinte B	21,94	0,22	0,99
Tinte C	21,86	0,26	1,20

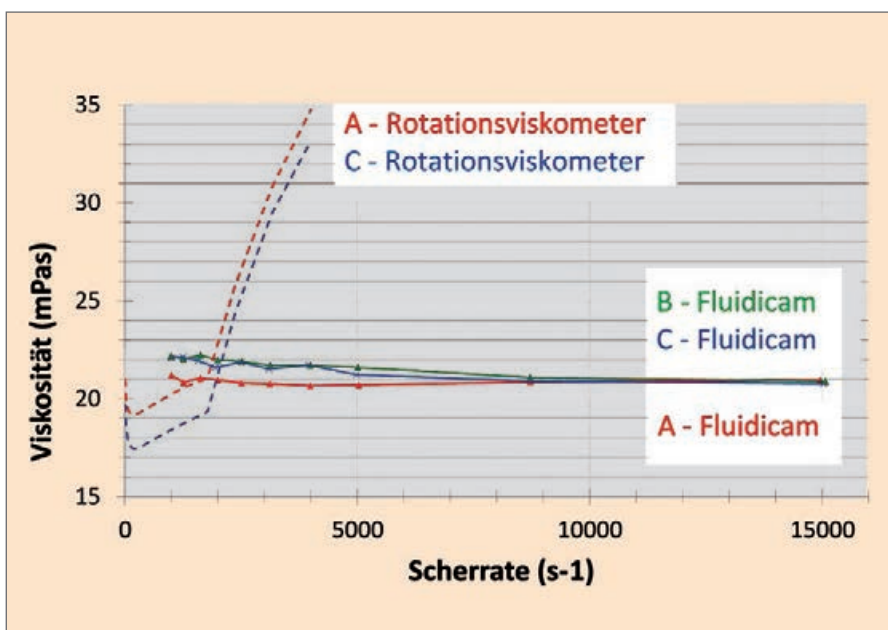


Abbildung 6 Vergleich der FLUIDICAM RHEO mit einem Rotationsviskosimeter bei 25°C

Erst die erhaltenen Fließkurven bis in den hohen Scherratenbereich erlauben es, die drei Tinten voneinander zu unterscheiden. Die Tinten B und C zeigen scherverdünnendes Verhalten, während die Tinte A zunächst niederviskoser erscheint, aber im hohen Scherratenbereich das gleiche Viskositätsniveau zeigt (Abb. 6).

Verglichen mit traditionellen Methoden begünstigt die FLUIDICAM RHEO aufgrund der vorhandenen geometrischen Verhältnisse die Analyse bei hohen Scherraten. Das scherverdünnende Verhalten der Tinten im vorliegenden Beispiel wird mit konventionellen Methoden nicht erkannt, da diese weit unter den Scherraten arbeiten, die im Druckprozess vorliegen.

### Anwendung 2: Konzentrierte Proteinlösungen

Um neue Strategien der Wirkstoffaufnahme bei Patienten zu untersuchen, gewinnen immer höher konzentrierte Proteinlösungen stetig mehr Interesse in der biopharmazeutischen Industrie. Diese Konzentration wird die Viskosität der Proteinlösungen in Abhängigkeit folgender Parameter beeinflussen: Masse, Volumen, Form und die Möglichkeit zur Entfaltung der Proteine.

Im Folgenden werden beispielhaft Untersuchungen an Rinderserumalbumin (BSA), einem der meist studierten Proteine, vorgestellt. Die typische Konzentration dieses Proteins aus Plasma ist 50 mg/ml. In der Literatur ist bekannt, dass die Viskosität linear mit der Konzentration in verdünnten Lösungen (<100 mg/ml) ansteigt. Bei höheren Konzentrationen wurde ein exponentieller Anstieg gefunden.

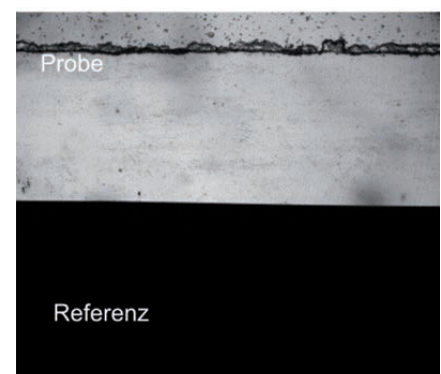


Abbildung 7 Aufgenommenes Bild zur Detektion während der Messung

Durch die extrem hohe Genauigkeit der Messmethodik der FLUIDICAM RHEO (0,08 mPas Auflösung) bei niederviskosen Systemen und einer Standardabweichung von weniger als 1,5 % ist es möglich, diese Untersuchungen durchzuführen. Die Viskosität der BSA-Lösungen steigt mit der Konzentration an. Es konnte keine Denaturierung im gesamten Scherratenbereich festgestellt werden (bis  $10^5 \text{ s}^{-1}$ ).

Die rheologischen Eigenschaften von Proteinlösungen bei verschiedenen Konzentrationen sind essentiell um die Effektivität der Injizierbarkeit oder andere Wirkstoffabgabemechanismen abzuschätzen. Auffallend ist, dass die Viskositätssteigerung mit der Konzentration nicht linear verläuft (Abb 9). Über einer Grenzkonzentration steigt die Viskosität deutlich schneller an. Teilt man die erhaltene Kurve in zwei „lineare“ Abschnitte auf, so erhält man eine kritische Konzentration von 175 mg/ml. Daraus folgt, dass für diese Formulierung (pH, wasserbasiert, Lagerbedingungen) eine Injektion des Proteins mit einer Konzentration von über 175 mg/ml einige Schmerzen beim Patienten verursachen könnte.

### Anwendung 3: Quantifizierung von Proteinfaltung

Der Vormarsch von Medikamenten auf Proteinbasis bringt neue Herausforderungen in Bezug auf Formulierung und vor allem Stabilität mit sich. Proteine tendieren stark zur Denaturierung oder Aggregation in Abhängigkeit von Parametern wie Temperatur, Scherung, Lösemittelzusammensetzung (Abb 10). Diese Instabilität beeinflusst die Haltbarkeit und kann die Effektivität des Medikaments herabsetzen. Zusätzlich bedingt ein hohes Molekulargewicht in Verbindung mit einer geringen Permeabilität die Schwierigkeit der oralen Zuführung. Diese Medikamente müssen injiziert werden. Für die Formulierung der Systeme bedeutet dies eine Einschränkung der Viskosität und des Injektionsvolumens und somit eine Erhöhung der Wirkstoffkonzentration.

Im Allgemeinen werden diese Herausforderungen durch Stabilisationsadditive wie Arginin oder Histidin gelöst. Diese

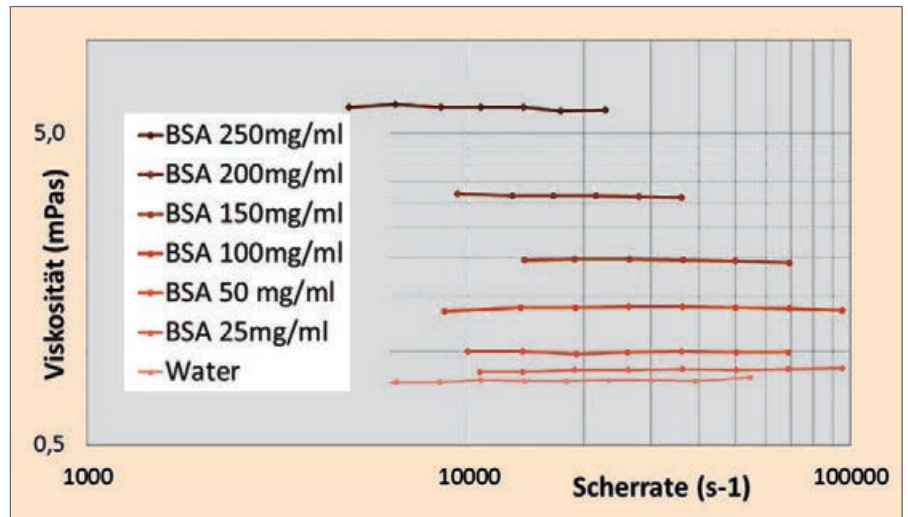


Abbildung 8 Viskosität von BSA-Lösungen bei verschiedenen Scherraten in Abhängigkeit der Konzentration

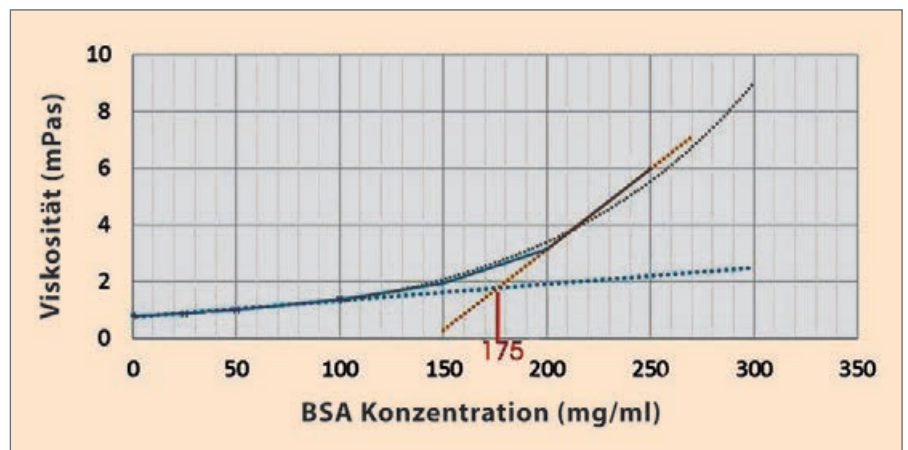


Abbildung 9 Viskosität als Funktion der Konzentration

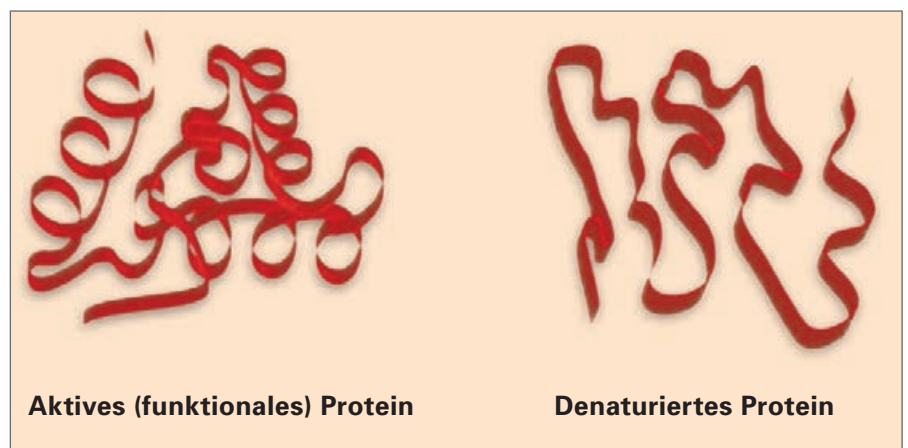
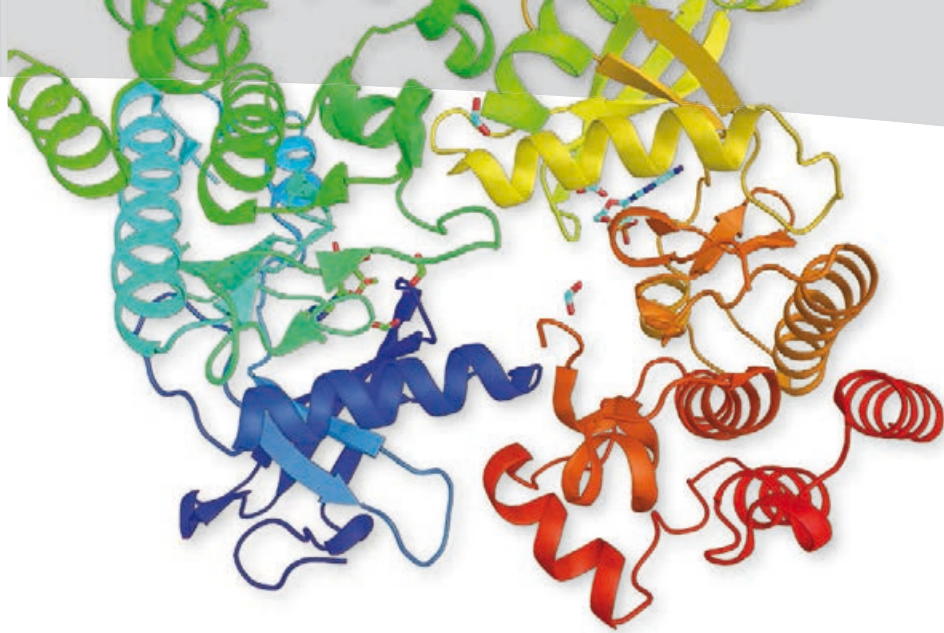


Abbildung 10 Entfaltung von Proteinen

verhindern eine Denaturierung der Proteine und somit einen Anstieg der Viskosität.

Im Folgenden werden BSA-Lösungen in Abhängigkeit der Art der Additive (Arginin, Histidin), der Konzentration der Additive (50 und 200 mM) und der Art

des Systems (Wasser und PBS-Pufferlösung) untersucht. Um den Einfluss der Additive auf die Proteinfaltung und dadurch die Effektivität der Additive zu bestimmen, wurde die Viskosität nach einer Temperaturbehandlung (60 °C für 4 h und 25 °C für 48 h) gemessen.



BSA in Wasser gelöst zeigt nicht nur die höchste Viskosität, sondern auch das ausgeprägteste scherverdünnende Verhalten (Abb. 11). Durch Arginin (50mM) und Histidin (200 mM) kann eine niedrige Viskosität und newtonsches Verhalten bewahrt werden. BSA in PBS gelöst und Histidin in 50 mM Konzentration behalten zwar relativ niedrige Viskositäten, aber zeigen schon

leichtes scherverdünnendes Verhalten, was auf eine beginnende Denaturierung hinweist.

Verglichen mit einer frisch hergestellten BSA-Lösung sind beide additivfreien Lösungen höherviskos (Abb. 12). Trotzdem fällt auf, dass PBS durch den pH-Wert und Salzgehalt in der Lage ist, das Protein besser zu schützen.

Die Viskositäten mit Additiv sind am nächsten an denen der frisch hergestellten Lösung. Überraschenderweise zeigt Arginin bei niedrigeren Konzentrationen schon einen guten Schutz für das Protein um Denaturierung und Aggregation zu verhindern.

### Zusammenfassung

Die FLUIDICAM RHEO ist ein innovatives rheologisches Messgerät für optische Fließtests für einen breiten Scherratenbereich. Es erlaubt Systeme mit sehr geringen Unterschieden in deren Viskosität zu unterscheiden und zu identifizieren.

Die FLUIDICAM ermöglicht eine schnelle Messung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur und der Scherrate. Durch die Sensitivität der Viskosität gegen kleine Veränderungen der Molekülgröße können Phänomene wie Aggregation, Entfaltung oder Denaturierung von Proteinen in konzentrierten Lösungen beobachtet werden.

Die Geometrie des mikrofluidischen Chips (Abb. 13) erlaubt Messungen bei sehr geringem Probenverbrauch. Dies ist vor allem für die pharmazeutische Industrie, wo die Probenverfügbarkeit durch Menge und Preis limitiert ist, von Bedeutung. Die Effektivität zweier Additive in Bezug auf den Schutz von Proteinen wurde in weniger als 5 Minuten (Zeitverbrauch für eine Fließkurve) an wenigen Millilitern Probe untersucht.

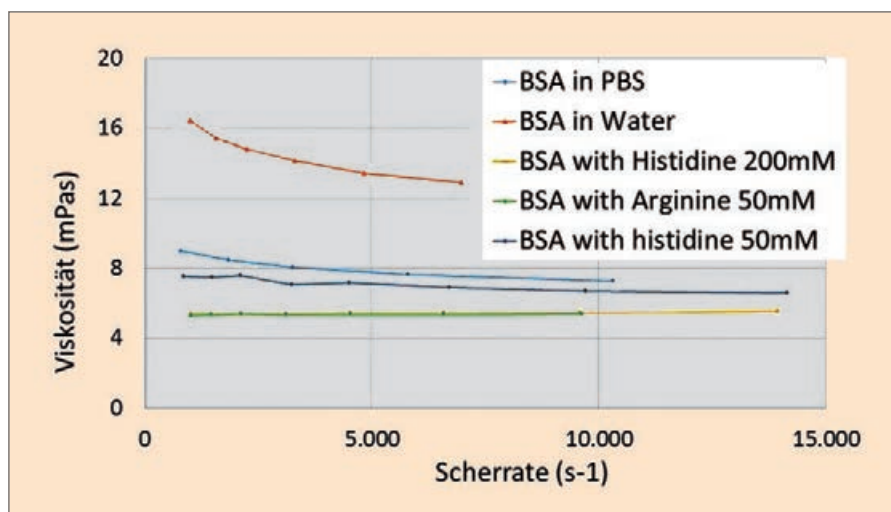


Abbildung 11 Viskosität von BSA Lösungen mit verschiedenen Additiven

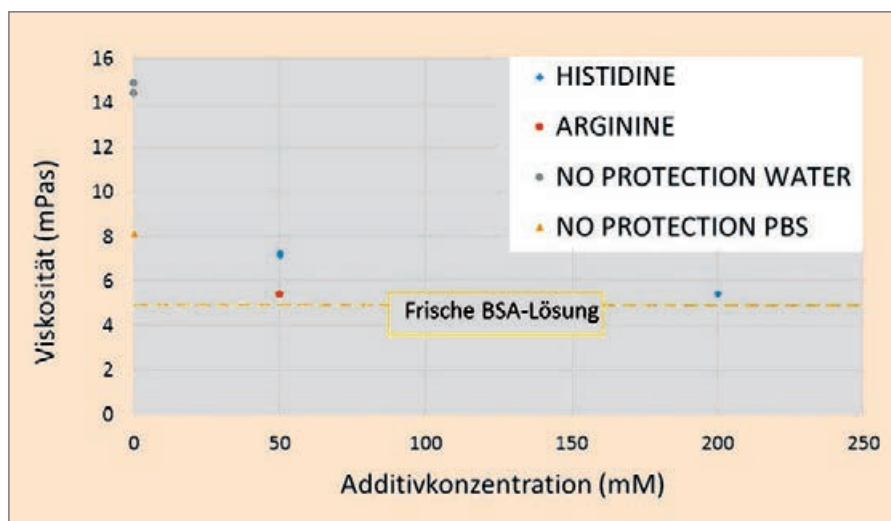


Abbildung 12 Viskosität als Funktion der Additivkonzentration

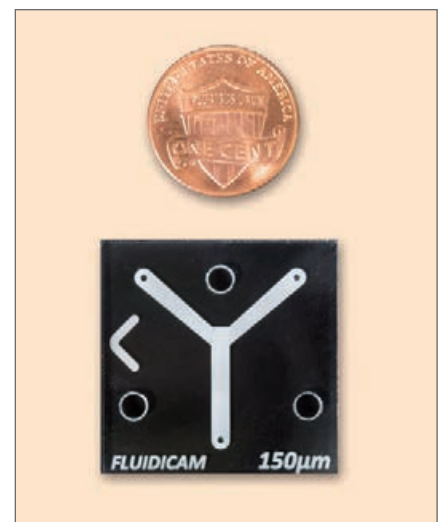


Abbildung 13 Messchip der FLUIDICAM RHEO (unten)





## **Vom keramischen Rohstoff zum Werkstück: Möglichkeiten der prozessnahen Charakterisierung für die Qualitätskontrolle in der keramischen Industrie**

*Dr. Frederik Schleife, [frederik.schleife@quantachrome.de](mailto:frederik.schleife@quantachrome.de)*

*Dipl.-Ing. (FH) Sascha Nowak, [sascha.nowak@quantachrome.de](mailto:sascha.nowak@quantachrome.de)*

### **1. Einführung**

Für eine effiziente Produktion von keramischen Werkstücken über schlickerbasierte Verfahren ist eine umfassende Charakterisierung des Rohstoffs, der daraus hergestellten keramischen Suspension sowie aller weiteren Zwischenprodukte essentiell. Über die Wahl des Rohstoffs, die optimierte Schlickerformulierung und unter Anwendung der optimalen Sinterbedingungen lassen sich die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes gezielt einstellen und somit kann eine Werkstückproduktion gemäß der anwendungsspezifischen Anforderungen gewährleistet werden. Häufig werden jedoch Fehler in der Produktionskette erst im Zuge der Qualitätskontrolle der fertigen Werkstücke bemerkt. Eine nachträgliche Bearbeitung der keramischen Produkte ist in der Regel dann nicht mehr möglich und die fehlerhaften Teile müssen verworfen werden, was die Produktionskosten steigert. Im Folgenden werden eine Reihe von Analysemethoden vorgestellt, welche eine prozessnahe Charakterisierung nahezu jeder Stufe, vom Rohstoff bis zum Werkstück, ermöglicht. Somit kann die Qualitätskontrolle der gesamten Produktionskette sichergestellt werden.

Die Herstellung eines keramischen Werkstücks nach dem Schlickergussverfahren lässt sich grundlegend in folgende Einzelschritte zerlegen:

1. Schlickerherstellung aus keramischem Rohstoff (Pulver) und Dispergiermedium (Wasser)
2. Grünkörperherstellung oder Formgebung durch Einbringen des Schlickers in entsprechende Gussform (Gipsform)
3. Sinterkörperherstellung durch sog. Glühbrand oder Sinterung des Grünkörpers
4. ggf. anwendungsspezifische Arbeitsschritte wie Glasieren, Glattbrand und/oder Dekorbrand bis zum fertigen Produkt oder Werkstück

Anhand dieser Einteilung in einzelne Fertigungsschritte ergeben sich entlang der Produktionskette verschiedene Zwischenprodukte, deren Charakterisierung für eine lückenlose Qualitätskontrolle unerlässlich ist. Tabelle 1 listet Charakterisierungsmöglichkeiten vor bzw. nach jedem einzelnen Fertigungsschritt auf und zeigt somit, welche relevanten Parameter der Ausgangsstoffe und (Zwischen-)Produkte im Zuge der Qualitätskontrolle der Produktionskette erfasst werden können bzw. analysiert werden sollten. Die gekennzeichneten Messmethoden (\*) werden im Folgenden vorgestellt und deren Anwendbarkeit für die Prozessüberwachung exemplarisch anhand der Herstellung eines keramischen Werkstücks aufgezeigt.



## 2. Theorie

Bei der statischen Lichtstreuung (SLS) oder Laserbeugung trifft Laserlicht (monochromatisches, kohärentes Licht) auf die hinsichtlich Partikelgröße zu charakterisierenden Teilchen. Die Lichtwellen werden von den Teilchen in Abhängigkeit ihrer Größe in charakteristischer Art und Weise elastisch gestreut: Je größer die Teilchen sind, desto stärker ist die Streuung in Vorwärtsrichtung. Somit lassen sich mit dieser Messmethode pulverförmige Proben (z.B. keramische Rohstoffe) schnell und äußerst reproduzierbar bzgl. der Partikelgröße charakterisieren. Mit einem Messbereich von 0,02 – 500 µm stellt das CILAS 1090 ein hervorragendes Messgerät für die Partikelgrößenmessung im Bereich keramischer Rohstoffe dar. Für hochkonzentrierte Dispersionen (z.B. keramische Schlicker) ist diese Messmethode nur bedingt geeignet. Diese schwächen das Laserlicht zu stark ab, was eine Verdünnung der zu analysierenden Dispersionen zwangsläufig notwendig macht. Eine derartige Modifikation führt jedoch zu veränderten Bedingungen (pH-Wert, Ionenkonzentration etc.) und lässt nur schwer Rückschlüsse auf den Originalzustand der Dispersion bzw. deren Eigenschaften zu.

Mithilfe der akustischen Spektrometrie ist es jedoch 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 Partikel-

größe sowie Verteilungsbreite und -art auf Grundlage der Theorien zur akustischen Abschwächung kolloidaler Teilchen [1].

Die Elektroakustik stellt eine Methode der Zetapotentialmessung 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 der 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 Zetapotentials berechnen. Des Weiteren können die dynamische Mobilität und, bei Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit, die Debye-Länge der Teilchen bestimmt werden. Das Akustikspektrometer DT-1202 vereint die Messmethoden der Elektroakustik und akustischen Spektrometrie und erlaubt somit eine gleichzeitige Bestimmung des Zetapotentials sowie der Partikelgröße flüssiger Dispersionen in Originalkonzentration.

**Tabelle 1** Ausgewählte Charakterisierungsmöglichkeiten der Fertigung eines keramischen Werkstücks nach dem Schlickergussverfahren

	Parameter	Messmethode
Rohstoff	chemische Reinheit	IR, XRD, RFA
	Partikelgröße	Statische Lichtstreuung (SLS, Laserbeugung)*, Siebanalyse, Mikroskopie
	Dichte	Pyknometrie*
	spezifische Oberfläche	Gasadsorption (Physisorption)*
	Porosität	Quecksilberintrusion*
Schlicker	Partikelgröße	Akustische Spektrometrie*
	Zetapotential	Elektroakustik*
	Viskosität	Viskosimetrie
	Stabilität	Mehrfachlichtstreuung*
Grünkörper und Sinterkörper	Dichte	Pyknometrie*
	spezifische Oberfläche	Gasadsorption (Physisorption)*
	Porosität	Quecksilberintrusion*
	Festigkeit	Bruchtest
Werkstück	Dichte	Pyknometrie
	Festigkeit	Bruchtest

Auch wenn das Zetapotential als ein Maß der Stabilität von elektrostatisch stabilisierten Dispersionen dient, lassen sich dennoch daraus nur Aussagen hinsichtlich der Agglomerationsneigung 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, Synärese). Dabei wird die Probe mit einem Laser bestrahlt und von unten nach oben komplett abgescannet. Auf diesem Wege kann die relative zeitliche Veränderung der Signalstärken in Transmissions- und Rückstreurichtung, bedingt durch Partikelgrößen- und/oder Konzentrationsänderung orts aufgelöst detektiert werden [2]. Die Messmethoden Pyknometrie, Physisorption und Quecksilberintrusion stellen neben der statischen Lichtstreuung zur Partikelgrößenanalyse weitere etablierte Messmethoden dar, um Pulver und auch Formkörper zu charakterisieren.

Mittels der Pyknometrie wird ein Feststoffvolumen sehr exakt bestimmt. Die Dichte ist der Quotient aus der Probenmasse und dem ermittelten Volumen. Die pyknometrische Volumenbestimmung kann mit Hilfe einer Flüssigkeit (Flüssig-Pyknometrie) oder mit Hilfe eines Messgases (Gaspyknometrie) erfolgen. Die Gaspyknometrie bietet deutliche Vorteile hinsichtlich Automatisierung, Probenhandhabung und personellem Zeitaufwand. Die zuvor kalibrierte Probenkammer wird mit dem Messgas, z.B. Helium bis zu einem definiertem Druck befüllt und anschließend in ein bekanntes Expansionsvolumen entspannt. Die aus der Idealgasgleichung abgeleiteten Verhältnisse von  $p_1$  und  $V_1$  sowie  $p_2$  und  $V_2$  ( $p$ ... Druck,  $V$ ...Volumen) dienen als Berechnungsgrundlage für die Ermittlung des Probenvolumens. Mehr zur Dichtebestimmung poröser und pulverförmiger Festkörper ist in [3] zu finden. Die Dichtebestimmung wurde mit dem Gaspyknometer ULTRAPYC 1200e durchgeführt.

Die spezifische Oberfläche eines Feststoffs wird mittels der Physisorption bzw. Gasadsorption bestimmt. Ein Messgas, z.B. Stickstoff bei einer definierten Temperatur von 77 K, adsorbiert an einer Feststoffoberfläche. Die Detektion der adsorbierten Stoffmenge des Messgases bei unterschiedlich eingestellten Partialdrücken ist die Berechnungsgrundlage der spezifischen Oberfläche. Die erhaltenen Isothermendaten können nach dem etablierten Berechnungsmodell von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell) hinsichtlich einer ausgebildeten Monoadsorptionsschicht ausgewertet werden. Die spezifische BET-Oberfläche wurde mit dem Analysengerät NOVAtouch vermessen.

Die Bestimmung der Porosität eines Feststoffes wird standardmäßig mittels der Quecksilberintrusion durchgeführt. Eine Messzelle mit der zu untersuchenden Probe wird in ein Porosimeter eingebracht und mit Quecksilber vollständig gefüllt. Anschließend wird ein kontinuierlich ansteigender Druck angelegt und je nach Probenbeschaffenheit Quecksilber bis zu einem maximalen Druck von 4137 bar (60000 PSI) intrudiert. Das druckabhängige, intrudierte Quecksilbervolumen wird mit Hilfe der Washburn-Gleichung in eine Porengröße umgerechnet. Aus diesem mathematischen Zusammenhang

werden u.a. eine Porengrößenverteilung und ein Porenvolumen ermittelt. Die Porosität ist der Quotient aus der Rohdichte und Feststoffdichte einer Probe (Gleichung 1). Die Quecksilberintrusion wurde mit einem POREMASTER 60 GT durchgeführt.

$$\varepsilon = \frac{\rho_R}{\rho_F} = \frac{V_P}{V_P + V_F} \quad (1)$$

$\varepsilon$  Porosität  
 $\rho_R$  Rohdichte bzw. Grunddichte  
 $\rho_F$  Feststoffdichte bzw. Reindichte  
 $V_P$  Porenvolumen  
 $V_F$  Feststoffvolumen

### 3. Experimentelle Durchführung

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der keramischen Werkstücke stellte ein mit 3 mol % Yttrium-stabilisiertes Zirconium(IV)-oxid-Pulver (3YSZ) dar. Für die Schlickerherstellung wurde jeweils pulverförmiges  $ZrO_2$  (3YSZ, 50,0 g) in entionisiertem Wasser (50,0 g) mittels eines Dissolvers bei 1000  $Umin^{-1}$  eingerührt bzw. dispergiert. Um den Einfluss unterschiedlicher mechanischer Dispergiermethoden zu untersuchen, wurde die als Schlicker A bezeichnete Suspension nach dem Einrühren des Pulvers zusätzlich mit Ultraschall (200 W Ultraschall-Homogenisator) behandelt. Bei Schlicker B handelt es sich um die 50 gew-%ige, wässrige 3YSZ-Suspension ohne zusätzliche Ultraschall dispergierung.

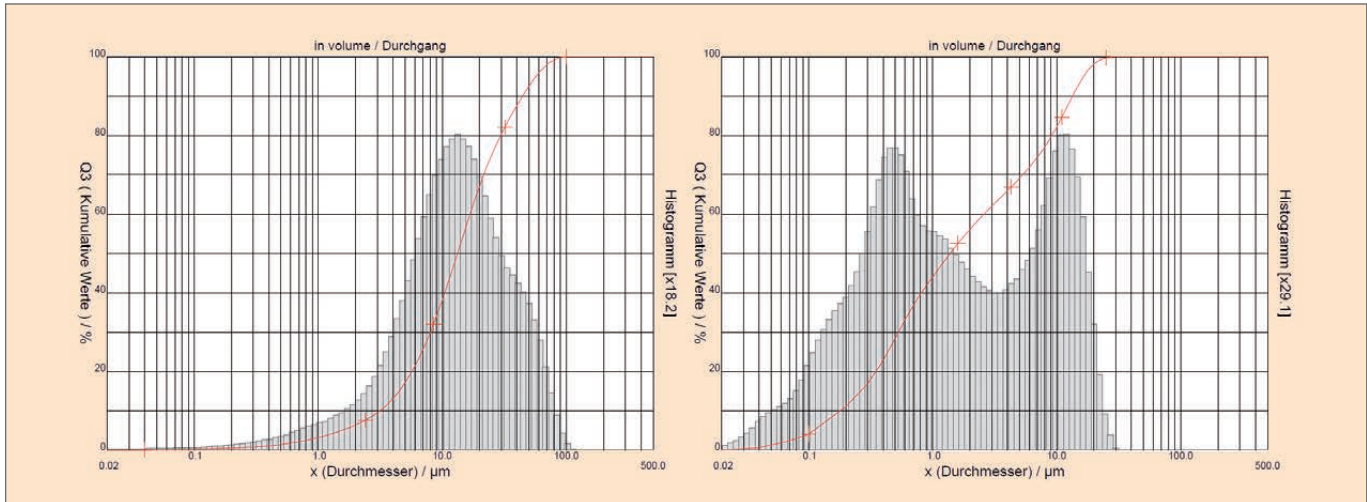
Die Grünkörper entstanden, indem die Schlicker in kleine Gipsförmchen überführt und dort für 2 Tage belassen wurden. Dabei entzog der Gips das Wasser des Schlickers, was zur Ablagerung bzw. Verdichtung der dispergierten 3YSZ-Partikel führte. Durch vorsichtiges Entfernen aus den Förmchen konnten die Grünkörper isoliert werden. Dabei wurde für die Grünkörper die analoge Bezeichnung der Schlicker gewählt: Zur Herstellung der Grünkörper A wurde der mit Ultraschall behandelte Schlicker A verwendet, wohingegen aus dem Schlicker B (eingerührtes 3YSZ-Pulver) die Grünkörper B erhalten wurden. Beide Grünkörperarten A und B wurden anschließend mit 10 K/min auf 1550 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für eine Stunde gesintert. Daraus ergaben sich die Sinterkörper A bzw. B.

### 4. Ergebnisse

#### Rohstoff

Wie in Tabelle 1 angegeben, wurde der pulverförmige  $ZrO_2$ -Rohstoff mittels statischer Lichtstreuung hinsichtlich Partikelgrößenverteilung, unter Nutzung des Nassdispergiermoduls des CILAS 1090-L, charakterisiert. Dabei wurde zunächst eine Messung ohne Verwendung des geräteinternen Ultraschalls, also lediglich unter Einrühren des pulverförmigen Rohstoffs in das Dispergiermedium (VE-Wasser), durchgeführt. Die Messung ergab eine mittlere Partikelgröße von ca. 15  $\mu m$ , jedoch zeigten Wiederholungsmessungen eine stetige Verfeinerung der Partikelgrößenverteilung, was für ein ausgeprägtes Agglomerationsverhalten in der Ausgangsprobe spricht. Um dies näher zu quantifizieren wurde für weitere Messungen zusätzlich zur Dispergierung der geräte-





**Abbildung 1** Ergebnisse der Partikelgrößenmessung des YSZ-Rohstoffs mittels statischer Lichtstreuung – ohne Ultraschalldispersion (links) und nach 5 mal 60-sekündiger Ultraschalldispersion (rechts)

**Tabelle 2** Charakteristische Durchmesser der Partikelgrößenverteilung des YSZ-Rohstoffs in Abhängigkeit der Dispergiermethode vor bzw. während der Messung

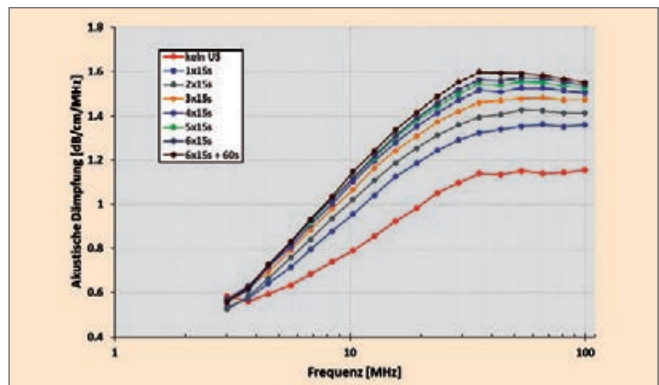
Dispergierung	d <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)
Rühren	3.0	9.9	39.6
60s US (50 W)	0.6	4.6	18.4
5x60s + M. US (50 W)	0.2	1.4	13.4

interne Ultraschall (50 W) jeweils 60 Sekunden vor bzw. während der Messung angewendet. Die Ergebnisse der Partikelgrößenmessung sind in Abb.1 exemplarisch dargestellt und in Tabelle 2 zusammengefasst.

Somit ergab sich eine kontinuierliche Verfeinerung der Partikelgröße mit steigender Dauer der Ultraschalldispersion. Zudem wird aus Abb. 1 ersichtlich, dass ohne Verwendung des Ultraschalls eine nahezu monomodale Partikelgrößenverteilung ( $d_{mode} \approx 13 \mu m$ ) gemessen wird und sich nach Ultraschallanwendung eine ausgeprägte Bimodalität ( $d_{mode1} \approx 0,5 \mu m$ ,  $d_{mode2} \approx 13 \mu m$ ) ergibt.

### Schlicker

Nachdem der 50 gew-%ige Schlicker B durch Einrühren des Rohstoffs in Wasser hergestellt wurde, wurde dieser in Originalkonzentration mittels akustischer Spektrometrie ebenfalls hinsichtlich der Partikelgröße charakterisiert. Für eine weitere Verifizierung des Dispergiergrades wurden mehrere Messungen der Frequenzabhängigkeit der akustischen Dämpfung durchgeführt. Dabei wurde nach jeder Messung der Schlicker direkt im Messgerät DT-1202 belassen und mithilfe eines Ultraschall-Homogenisators für 15 Sekunden mit Ultraschall (200 W) behandelt. In Abb. 2 sind die gemessenen Dämpfungskurven (Rohdaten) dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass es in Folge der Ultraschallbehandlung zu einer kontinuierlichen Änderung der Frequenzabhängigkeit der akustischen Dämpfung kommt. Da diese



**Abbildung 2** Gemessene akustische Dämpfungsspektren (Rohdaten) des 50 gew-%igen 3YSZ-Schlickers in Abhängigkeit der Dauer der Ultraschallbehandlung (200 W)

lediglich von der Partikelkonzentration, dem Verhältnis der Dichten der kontinuierlichen und dispersen Phase sowie von der Partikelgröße abhängt, lässt dieses Ergebnis den Schluss zu, dass sich die Partikelgröße kontinuierlich ändert bzw. abnimmt. Ein Vergleich der Dämpfungskurven nach 1-minütiger und 2-minütiger Ultraschallbehandlung ergibt nur noch eine geringfügige Änderung, was zeigt, dass eine weitere Ultraschalldispersion nahezu keinen weiteren Effekt erzielt. Somit lässt sich allein anhand der gemessenen Rohdaten eine Aussage zum Dispergiergrad treffen.

Durch Anwendung einer geeigneten mathematischen Fitprozedur ergeben sich die in Abbildung 3 dargestellten Partikelgrößenverteilungen für den Schlicker ohne bzw. nach 2-minütiger Ultraschallbehandlung. Tabelle 3 fasst die erhaltenen charakteristischen Durchmesser zusammen.

**Tabelle 3** Charakteristische Durchmesser der Partikelgrößenverteilung des 3YSZ-Schlickers (50 Gew-%) in Originalkonzentration in Abhängigkeit der Dispergierung

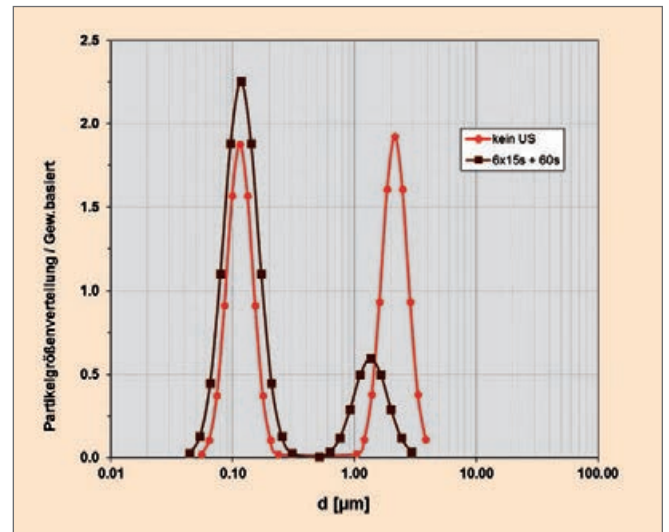
Dispergierung	Mode1 (µm)	Mode2 (µm)	vfr2/vfr
Kein Ultraschall (US)	0.114	2.14	0.51
6x15s + 60s US (200 W)	0.117	1.35	0.21

Die Auswertung der gemessenen Dämpfungsspektren bestätigt den postulierten Trend: wie zu erwarten kommt es in Folge der 2-minütigen Ultraschallbehandlung zu einer kontinuierlichen Verfeinerung der Partikelgröße. Dabei verringert sich der Anteil der Partikel in agglomerierter Form zum gesamten Volumen des Partikelkollektivs um 30 %.

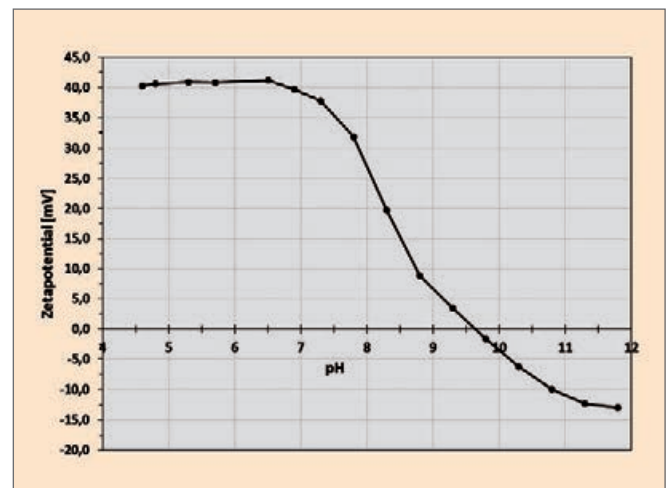
Da das Zetapotential ein Maß für die Agglomerationsneigung darstellt, wurde dies zunächst für den 3YSZ-Schlicker in Originalkonzentration mittels der Elektroakustik bestimmt. Daraus ergab sich ein Zetapotential von  $\zeta = 40,2\text{ mV}$  bei einem pH-Wert von 4,6 für die native Dispersion. Dies zeigt, dass die Yttrium-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel aufgrund ihrer relativen hohen Ladung nicht zur erneuten Agglomeration neigen [4]. Somit sollte ein aus diesem keramischen Rohstoff mittels Ultraschalldispersion hergestellter Schlicker für eine Weiterverarbeitung ausreichend stabil sein, da die Primärteilchenstruktur erhalten bleibt. Eine weitere z.B. sterische Stabilisierung durch Polymere oder Tenside ist in diesem Fall demzufolge nicht notwendig. Abb. 4 zeigt den pH-Wert-abhängigen Verlauf des Zetapotentials. Der isoelektrische Punkt wurde für dieses Material bei einem pH-Wert von ca.  $\text{pH} = 9,5$  bestimmt.

Um nun aber die globale Dispersionsstabilität beurteilen zu können, reicht eine Zetapotentialmessung nicht aus, da das Zetapotential beispielsweise keine Aussage hinsichtlich der Partikelmigration bzw. zum Sedimentationsverhalten zulässt. Das Stabilitätsmessgerät TURBISCAN hingegen ermöglicht eine Bewertung der Stabilität flüssiger Dispersionen unter Berücksichtigung aller ablaufenden Destabilisierungseffekte.

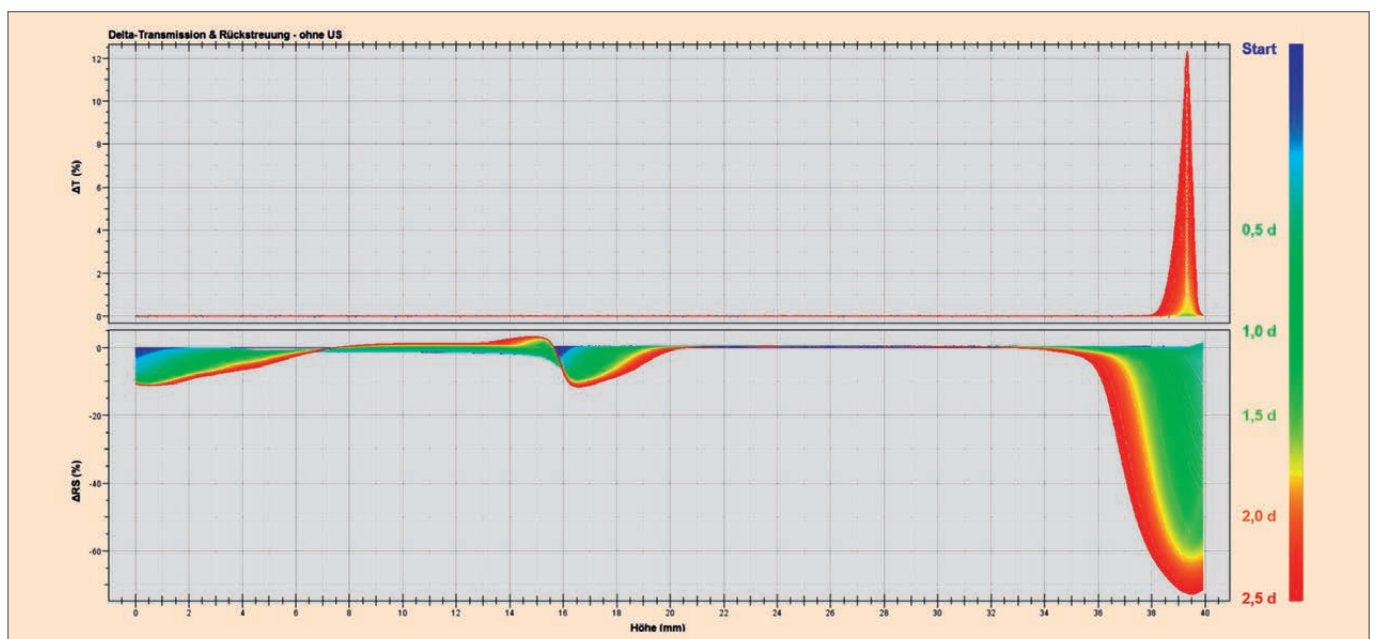
Die Abb. 5 zeigt die gemessenen Rohdaten der TURBISCAN-Messung des Schlickers B (Dispergierung durch Rühren), Abb. 6 die des Schlickers A (Dispergierung durch Rühren und Ultraschallbehandlung). Die Stabilität beider Schlicker wurde jeweils über einen Zeitraum von ca. 2,5 Tagen analysiert.



**Abbildung 3** Mittels akustischer Spektrometrie erhaltene Partikelgrößenverteilung des 3YSZ-Schlickers (50 Gew-%) in Originalkonzentration in Abhängigkeit der Dispergierung



**Abbildung 4** pH-Wert-Abhängigkeit des Zetapotentials des 3YSZ-Schlickers



**Abbildung 5** Transmissions- (oben) und Rückstreuungskurvenschar (unten) der Stabilitätsmessung des Schlickers B (ohne US-Dispergierung)



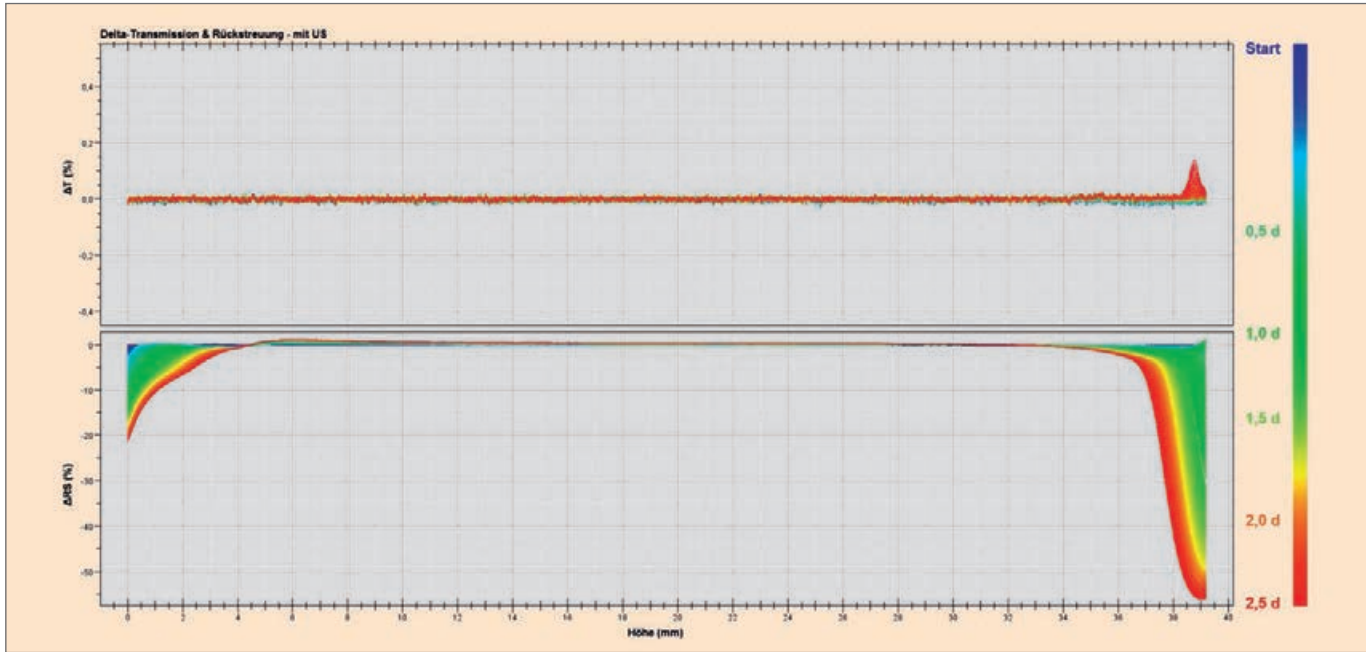


Abbildung 6 Transmissions- (oben) und Rückstreu kurvenschar (unten) der Stabilitätsmessung des Schlickers A (mit US-Dispergierung)

Selbst mit bloßem Auge lassen sich signifikante Unterschiede in den Rohdaten der TURBISCAN-Messungen erkennen. So zeigt im Fall des Schlickers B das Auftreten einer Transmission  $> 0$  im Meniskusbereich nach ungefähr einem Tag die Bildung einer Aufklärungsschicht an. Bis zum Ende der Analyse (2 Tage, 13 Stunden) erreicht die Transmission dabei ein Maximum von ca. 12% (bezogen auf den Referenzscan). Im Vergleich dazu werden für den mit Ultraschall behandelten Schlicker A erst nach ca. 2 Tagen Transmissionen  $> 0$  im Meniskusbereich gemessen. Diese erreichen nach 2 Tagen und 15 Stunden nur ein Maximum von 0,15% und somit kommt es in dieser Zeit nicht wirklich zur Bildung einer Aufklärungsschicht. Das zeigt, dass der Schlicker B in Folge des höheren Anteils an Partikeln in agglomerierter Form stärker bzw. schneller als Schlicker A zur Sedimentation neigt. Dies verdeutlicht zusätzlich auch die schnellere und ausgeprägte Abnahme der Rückstreuintensität im Meniskusbereich. Ein Agglomerationsverhalten (signifikante Änderung der Rückstreuintensität im Mittelbereich der Messzelle) wird für beide Schlicker nicht beobachtet, was das Ergebnis der Zetapotentialmessung untermauert. Für eine Quantifizierung

der Stabilität eignet sich der zeitabhängige Verlauf des TURBISCAN-Stabilitätsindex (TSI) bzw. somit ein Vergleich der Destabilisierungskinetiken. Diese sind in Abb. 7 dargestellt und zeigen eine signifikant höhere globale Instabilität des Schlickers B im Vergleich zu Schlicker A an. Dessen ungeachtet wurden jedoch zur Grünkörperherstellung Teile beider Schlicker jeweils in die vorher hergestellten Gipsförmchen überführt.

### Grünkörper

Beim Entfernen der gebildeten Grünlinge aus den Formen nach 2-tägigem Verdichten in Folge der wasserentziehenden Wirkung des Gipses waren signifikante Unterschiede in der Bruchfestigkeit der Grünkörper A und B zu beobachten. So ließen sich die aus dem stabileren Schlicker A hergestellten Grünkörper problemlos im Ganzen aus der Form entfernen, wohingegen die Grünkörper B in jedem Fall zerbrachen. Abb. 8 zeigt die isolierten Grünkörper A (links) und B (rechts). An den Bruchstellen der Grünkörper B waren bereits mit bloßem Auge weniger stark verdichtete Bereiche im Inneren, im Vergleich zu den Randbereichen erkennbar, was sicherlich auf den hohen Anteil an Agglomeraten im Schlicker B zurückzuführen ist. Um dies näher zu quantifizieren wurden beide Grünkörperarten mittels Gaspyknometrie, Physisorption sowie Quecksilberporosimetrie charakterisiert.

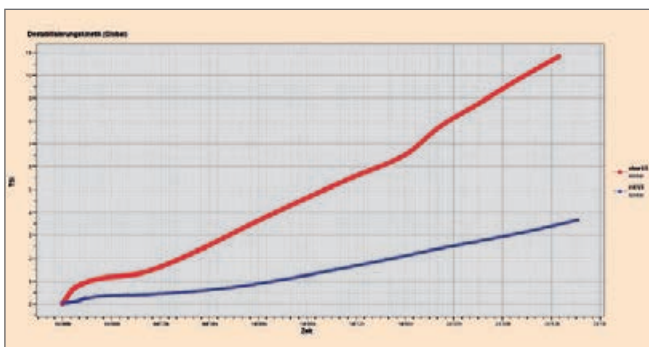


Abbildung 7 TSI-vs.-Zeit-Verlauf des Schlickers A (blau) sowie des Schlickers B (rot)





Abbildung 8 Isolierte Grünkörper A (links) und B (rechts)



**Tabelle 4** Gemessene Feststoffdichten des Rohstoffpulvers sowie der daraus hergestellten Grünkörper A und B

Probe	Feststoffdichte (g/cm <sup>3</sup> )
Rohstoffpulver	5,98
Grünkörper B	5,97
Grünkörper A	5,93

**Tabelle 5** Gemessene spezifische BET-Oberfläche des Rohstoffpulvers sowie der daraus hergestellten Grünkörper A und B

Probe	spezifische BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
Rohstoffpulver	24,5
Grünkörper B	24,1
Grünkörper A	24,5

Die ermittelten Feststoffdichten des pulverförmigen ZrO<sub>2</sub>-Rohstoffs sowie der Grünkörper A und B sind in Tabelle 4 dargestellt. Die ermittelte Rein- bzw. Skelettdichte der Proben ist abhängig vom Probenmaterial, also von der chemischen Zusammensetzung, nicht aber von der Packungsdichte. Da die Überführung des pulverförmigen Rohstoffs (lose Pulverschüttung) in einen Formkörper bzw. Grünkörper auf einem rein physikalischen Prozess basiert, ergeben sich sehr ähnliche Werte für die gemessenen Feststoffdichten.

Die Messergebnisse der Gasadsorption sind analog der Feststoffdichtebestimmung nicht von der Packungsdichte der Probe abhängig. Die Auswertung der Isothermendaten nach dem BET-Modell ergibt gleiche materialspezifische Werte für das Rohstoffpulver sowie der Grünkörper A und B. Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die spezifische BET-Oberfläche fast ausschließlich durch die äußere Oberfläche der unporösen ZrO<sub>2</sub>-Partikel im Submikrometerbereich gebildet wird.

Das Rohstoffpulver sowie die Grünkörper A und B wurden mit der Quecksilberintrusion vermessen. Aus den Rohdaten der Intrusionskurven wurden Porenweitenverteilungen berechnet (Abb. 9). Die Kurve des Rohstoffpulvers zeigt eine monomodale Verteilung und ein Peakmaximum bei 0,078 µm. Die Größenverteilung des Grünkörpers B weist eine bimodale Verteilung mit einem Peakmaximum bei 0,07 µm und 0,05 µm auf. Die Kurve des Grünkörpers A gibt wiederum eine schmale monomodale Verteilung bei 0,04 µm an. Die Intrusion von Quecksilber erfolgt in die Poren, die aus interpartikulären Zwischenräumen (Zwischenkornvolumen) der unporösen ZrO<sub>2</sub>-Partikel gebildet werden.

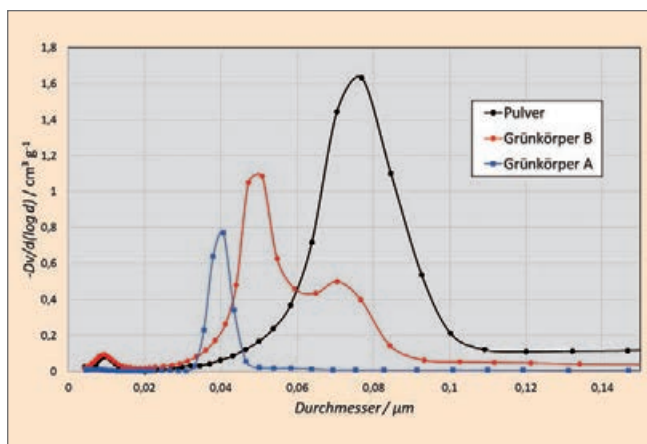


Abbildung 9 Berechnete Größenverteilung aus Rohdaten der Intrusionskurven für das Rohstoffpulver sowie der Grünkörper A und B

Die in Abb. 3 dargestellte bimodale Verteilung der Partikelgröße spiegelt sich in der Kurve des Grünkörpers B in Abb. 9 wider. Die Verteilung der Kornzwischenräume resultiert zum einen aus der ursprünglichen Agglomeratgröße und zum anderen aus den dispergierten Primärpartikeln. In dem Schlicker A konnten vorwiegend Primärpartikel des Rohstoffpulvers detektiert werden, folgerichtig ist die Verteilung der gemessenen Kornzwischenräume von Grünkörper A monomodal und zu kleineren Durchmessern verschoben. Das detektierte spezifische Porenvolumen sowie die aus Gleichung (1) berechnete Porosität ist in Tabelle 6 zusammengefasst.



**Tabelle 6** Gemessenes spezifisches Porenvolumen und die aus Gleichung (1) berechnete Porosität des Rohstoffpulvers sowie den daraus hergestellten Grünkörpern A und B

Probe	spezifisches Porenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	Porosität (%)
Rohstoffpulver	0,285	62,4
Grünkörper B	0,321	65,7
Grünkörper A	0,073	30,3

Die Porosität des Grünkörpers A ist mit ca. 30% deutlich geringer im Vergleich zu Grünkörper B mit ca. 66%, dies erklärt die höhere mechanische Stabilität des Grünkörpers A gegenüber dem Grünkörper B.

### Sinterkörper

Die Sinterkörper A und B wurden ebenfalls mittels Gaspyknometrie und Quecksilberintrusion vermessen. Die Ergebnisse der Gaspyknometrie waren mit den Messwerten des Rohstoffpulvers sowie der Grünkörper A und B vergleichbar. Die Sinterkörper wiesen eine Dichte von 5,89 cm<sup>3</sup>/g (A) bzw. 5,92 cm<sup>3</sup>/g (B) auf. Die Messungen der Quecksilberintrusion ergaben deutlich verringerte Intrusionsvolumina und somit eine deutlich geringere Porosität in den Sinterkörpern A und B im Vergleich zum jeweiligen Grünkörper. In Tabelle 7 sind das ermittelte Poren- bzw. Zwischenkornvolumen und die errechnete Porosität der Sinterkörper A und B angegeben.

**Tabelle 7** Spezifisches Porenvolumen und berechnete Porosität der Sinterkörper A und B

Probe	spezifisches Porenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	Porosität (%)
Sinterkörper B	0,011	5,6
Sinterkörper A	0,001	0,5

### 5. Fazit

Die Partikelgrößenmessungen des pulverförmigen, keramischen Rohstoffs im CILAS-Lasergranulometer zeigten, dass dieser in agglomerierter Form vorliegt, jedoch durch Ultraschallbehandlung eine bessere Dispergierung erreicht wird. Mittels der akustischen Spektrometrie konnte dies anwendungsnah für die Schlickerherstellung unter Ultraschalldispergierung im Originalzustand messtechnisch belegt werden. Ein Vergleich der gemessenen Dämpfungsspektren ermöglicht das Nachverfolgen des Dispergierfortschritts und somit eine Bestimmung des optimalen Dispergierzeitpunkts

(beste Dispergierung bei kurzmöglichster Beschallung). Eine Auswertung der Dämpfungsspektren quantifiziert zusätzlich die Primärpartikel- und Agglomeratgröße sowie deren Anteil in Volumenprozent. Durch Messungen des Zetapotentials mittels Elektroakustik in Originalkonzentration lassen sich direkte Aussagen zur Schlickerstabilität hinsichtlich der Agglomerationsneigung treffen. pH-Wert-abhängige Zetapotentialmessungen definieren den applikationsspezifischen Bereich, in dem der Schlicker ohne Auswirkung auf die Stabilität verarbeitet bzw. gelagert werden kann.

Der TURBISCAN hingegen erfasst alle Destabilisierungseffekte auch über längere Zeit und ermöglicht somit eine höchst akkurate und objektive Messung (Quantifizierung) der Dispersionsgüte im anwendungsnahen Originalzustand über den gesamten Lager-, Transport- und Verarbeitungszeitraum. Besonders die Kombination dieser Messmethoden zur Schlickercharakterisierung bietet bereits an dieser frühen Stufe des Herstellungsprozesses keramischer Werkstücke die Möglichkeit, die spätere Qualität der Endprodukte vorherzusagen und ist somit unerlässlich für eine zielgerichtete Forschung & Entwicklung, Qualitätssicherung und/oder applikationsspezifische Prozessoptimierung in ökonomischer und ökologischer Hinsicht. Untermauert werden diese Vorhersagen durch die Messmethoden zur direkten Beurteilung der Güte der festen Grün- und Sinterkörper-Werkstoffe. So erlaubt beispielsweise die Porositätsmessung durch Quecksilberintrusion eine direkte Aussage zur späteren Performance der Werkstücke in nachgeschalteten Belastungstests oder zur Langlebigkeit dieser unter den anwendungsspezifischen Gegebenheiten.

Dies zeigt, dass die vorgestellten Messmethoden eine lückenlose Überwachung und Beurteilung aller Einzelschritte der Herstellung keramischer Werkstücke vom Rohstoff bis zum fertigen Produkt ermöglichen und somit essentiell für eine effektive und zeitgemäße Produktion bzw. Optimierung sind.

### 6. Literatur

- [1] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids - Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam 2002.
- [2] O. Mengual, G. Meunier, *Colloid Surface A* 1999, 152, 111-123.
- [3] C. Reichenbach, *PARTIKELWELT* 16 (2015), 23-27
- [4] R.H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Band 37, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996.

### 7. Danksagung

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Dr.-Ing. Guido Falk sowie Frau Doris Ranker der Arbeitsgruppe Struktur- und Funktionskeramik der Universität des Saarlandes, welche freundlicherweise ihre Erfahrungen und technische Ausstattung zum Sintern der Grünkörper bereitwillig zur Verfügung stellten.





## Vorhersage der Langzeitstabilität von polymerstabilisierten O/W-Emulsionen mittels statischer Mehrfachlichtstreuung

Dipl.-Ing. Matthias Lesti, [matthias.lesi@quantachrome.de](mailto:matthias.lesi@quantachrome.de)



Abbildung 1 TURBISCAN TOWER

### Einleitung

Stabilität und Haltbarkeit sind die Schlüsselparameter in Formulierungsstudien von Dispersionen. Die TURBISCAN-Technologie ist die erste patentierte Methode zur Untersuchung von Phänomenen wie Sedimentation, Aufräumung, Agglomeration, Aggregation, Flokkulation oder Koaleszenz. Sie garantiert eine frühzeitige Erkennung dieser Phänomene ohne Verdünnung der Probe oder externe Kräfte. Sie liefert sowohl Stabilitätskennlinien und Indizes für eine effiziente Analyse von Proben, wie auch Partikelgrößen und deren Entwicklung mit der Zeit.

### Methode

Alle TURBISCAN-Modelle arbeiten nach dem Messprinzip der Mehrfachlichtstreuung in TRANSMISSION (T) und RÜCKSTREUUNG (RS): Eine Photonenquelle bringt Licht in die Probe ein. Diese Photonen werden in der zu untersuchenden Dispersion einige Male an Partikeln (Tröpfchen, feste Teilchen, Gasblasen, ...) gestreut und schließlich beim Austritt aus der Probe entweder in

Transmission (geringe Konzentration) oder Rückstreuung (hohe Konzentration) detektiert.

Eine bewegliche optische Bank, bestehend aus einer NIR-Laserquelle und zwei Detektoren (Transmission (T) und Rückstreuung (BS)), scannt die in einer Glasstandzelle befindliche Probe vertikal ab. Man erhält jeweils Transmissions- und Rückstreuscan mit einer

Auflösung von 20 µm. Die Messung der Scans wird während der Probenalterung wiederholt, um Änderungen des Signals, verursacht durch Destabilisierung der Probe, zu detektieren. Die TURBISCAN-Software ermöglicht eine Quantifizierung verschiedenster Parameter, da BS und T direkt vom mittleren Partikeldurchmesser ( $d$ ) und der Partikelkonzentration ( $j$ ) abhängen.

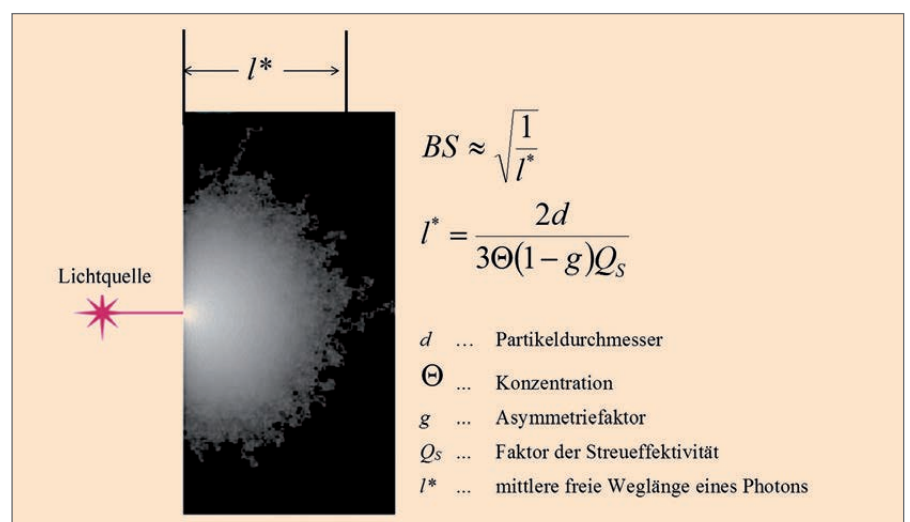


Abbildung 2 Prinzipielle Darstellung des Messprinzips

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit sehr stabilen Formulierungen, wie sie zum Beispiel in der kosmetischen Industrie anzutreffen sind. In diesen Formulierungen kommen immer häufiger Polymere zum Einsatz, welche die Viskosität der Systeme auf bestimmte Endnutzereigenschaften einstellen, aber auch die Haltbarkeit deutlich erhöhen. In hohen Konzentrationen bilden sich durchlässige Netzwerke aus, die über mehrere Monate stabil bleiben. Nach dieser Zeit jedoch kommt es zum Brechen des Netzwerkes und somit zur Ausbildung von zwei separaten Phasen. Diese Emulsionen sind in der industriellen Anwendung sehr problematisch, da sie in einer Qualitätskontrolle als sehr stabil identifiziert werden, während der Markteinführung des Produktes jedoch brechen können.

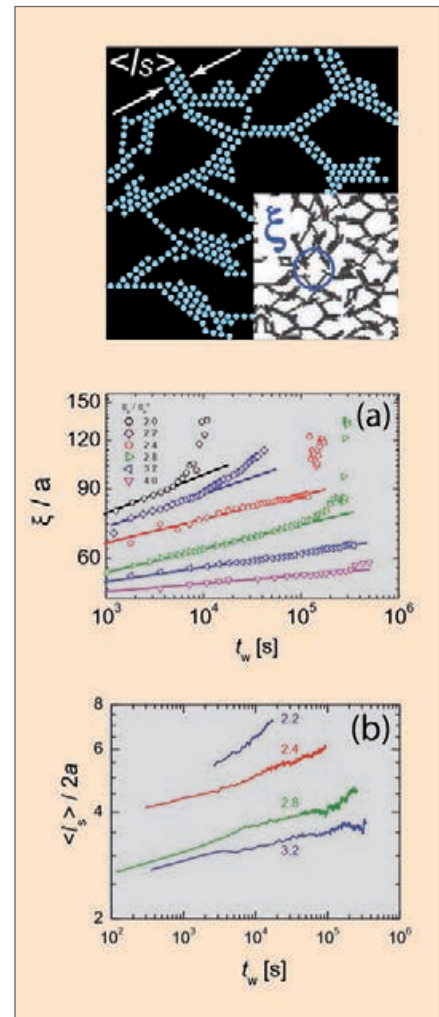
Eine Veröffentlichung von Teece et al. [1] zeigt durch konfokale Mikroskopie, dass O/W-Emulsionen mit Xanthan Netzwerke ausbilden. Die Parameter Strangdicke  $l_s$  und Maschenweite  $\xi$  sind von der Polymerkonzentration abhängig (siehe Abb. 3). Diese Größenparameter des Netzwerkes können mit der visuellen Beobachtung der Destabilisierung der Emulsionen korreliert werden. Je kleiner die Maschenweite und je dünner die Netzwerkstränge, desto länger die Zeit bis zur Destabilisierung. Die Methode der konfokalen Mikroskopie ist sehr leistungsfähig und genau, jedoch in der Industrie zur Qualitätskon-

trolle nicht realisierbar. Die Probenpräparation erfordert sehr viel Erfahrung und Zeit, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

In der vorliegenden Studie wird versucht, die TURBISCAN-Technologie mittels statischer Mehrfachlichtstreuung zu verwenden, um die Zeit bis zur Destabilisierung von O/W-Emulsionen mit verschiedenen Polymeren vorherzusagen. Dies gelingt durch Korrelation der frühen Partikelgrößenvariation mit der Destabilisierungsdauer (beide im TURBISCAN gemessen), die sich direkt auf die Haltbarkeit des Produktes auswirken. Die Ergebnisse werden im Folgenden mit den Daten der Publikation von Teece et al. verglichen

### Probenbeschreibung

Die O/W-Systeme in dieser Arbeit sind vergleichbar mit den Systemen von Teece, allerdings versuchte man näher an der industriellen Realität zu bleiben, vor allem in Hinblick auf Zusammensetzung und Tröpfchengröße der Emulsionen.



**Abbildung 3**  
oben:  
schematische Darstellung eines Emulsionsgels mit einem Netzwerk aus Strängen mit der Dicke  $l_s$  und einer Maschenweite  $\xi$ ;  
unten:  
 $\xi$  und  $l_s$  - Entwicklung für unterschiedliche Xanthan-Konzentrationen

**Tabelle 1** Zusammensetzung der Systeme

	In dieser Studie	Teece et al.
Öl	Sonnenblumen	PDMS
Kontinuierliche Phase	Wasser + Tween 20 + NaCl	Wasser + 1,2-Ethandiol
Konzentration (Vol.-%)	5	21
Tröpfchengröße	2,0	0,3
rg/a	0,04	0,62
Polymer	Xanthan (HEC, Karragen)	Xanthan
Polymer c/c*	3,5 bis 10	2,4 bis 4,8



## Phänomene und Ergebnisse

### S-MLS Analyse mit dem TURBISCAN

Die Analyse der Emulsionen wurde bei Raumtemperatur mit dem TURBISCAN durchgeführt. Beispielhaft ist eine typische Entwicklung in Abb. 4 gezeigt.

Die Proben durchlaufen immer folgende Entwicklungsstufen (vgl. Abb. 4):

- Die Probe ist nach der Herstellung sehr homogen (Zeitpunkt  $t=0$ ) → die Partikel sind perfekt dispergiert.
- Während des ersten Tages verringert sich das Rückstreusignal über die gesamte Probenhöhe was auf eine Partikelvergrößerung / Aggregation schließen lässt → die Tröpfchen formen ein Netzwerk mit Strängen aus Tröpfchen.
- Eine Verringerung des Signals im oberen Bereich der Probe ermöglicht eine Früherkennung einer Aufklärungsschicht am Meniskus → das System kollabiert.

### Korrelation der Ergebnisse mit Teece et al.

Abb. 5 zeigt eine sehr ähnliche Entwicklung der erhaltenen Parameter, obwohl die Systeme in Hinblick auf Konzentration und Interaktion der Partikel nicht exakt gleich sind. Mithilfe der statischen Mehrfachlichtstreuung ist es möglich die Partikelgrößenentwicklung zu beobachten. Beide Methoden zeigen, dass die Partikelgrößenvariation mit steigender Polymerkonzentration abnimmt. Dieser Effekt ist sogar bei sehr hohen Xanthan-Konzentrationen, wie sie in kommerziellen Produkten durchaus zum Einsatz kommen, erkennbar.

### Vergleich zu anderen Messmethoden

Wie bereits erwähnt ist es mit dem TURBISCAN möglich, die Partikelgrößenentwicklung in den ersten Tagen im Ruhezustand und ohne Verdünnung der Probe zu messen. Es ist zu erkennen (Abb. 6), dass nur eine Messung im Ruhezustand zum Ziel führt, da das Netzwerk sehr fragil ist und durch jegliche Probenpräparation zerstört wird.

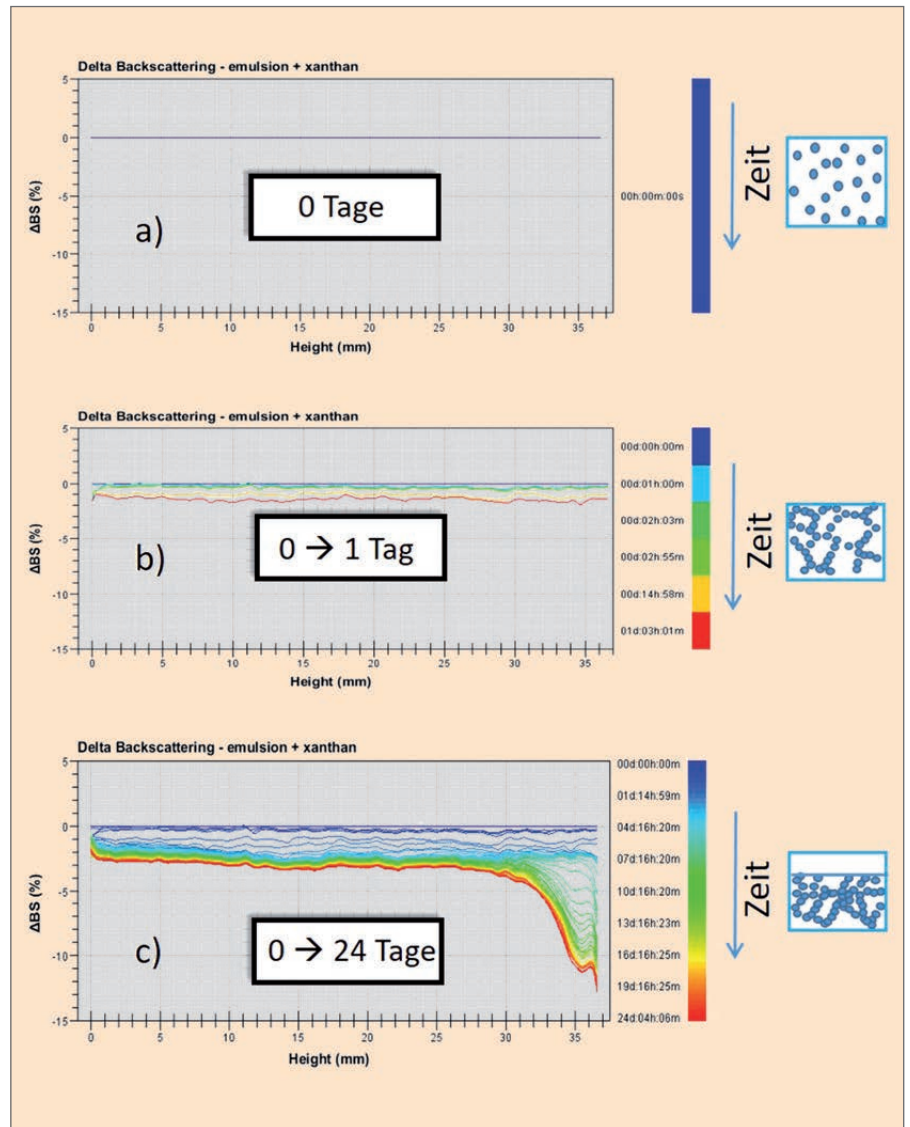


Abbildung 4 Rückstreusignale der Formulierung mit Xanthan bei 25 °C im delta-Mode und die schematische Darstellung der Emulsionströpfchen

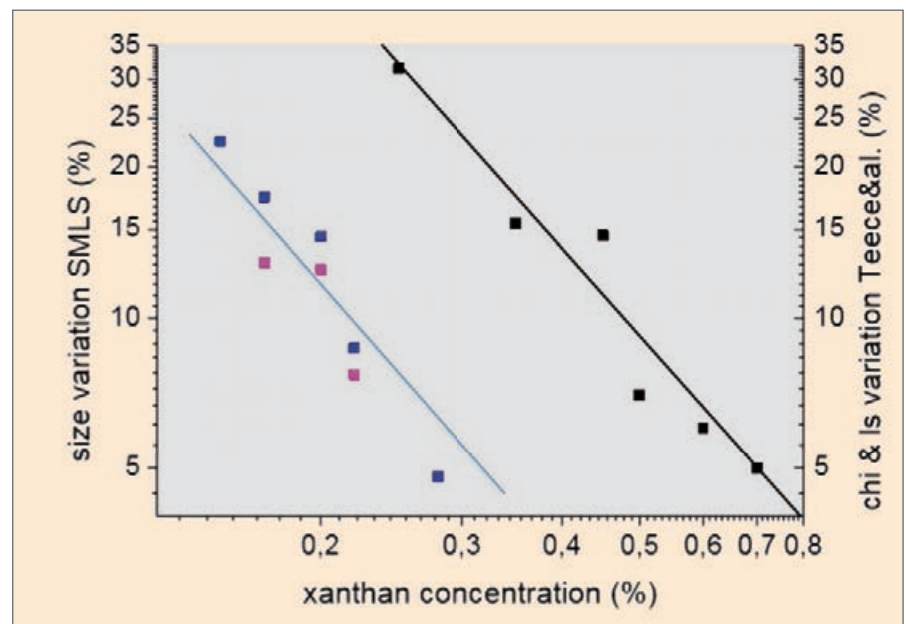


Abbildung 5 Partikelgrößenveränderung gemessen mit S-MLS im Vergleich zur Entwicklung von  $I_s$  und  $\xi$  gemessen mit Konfokalmikroskopie

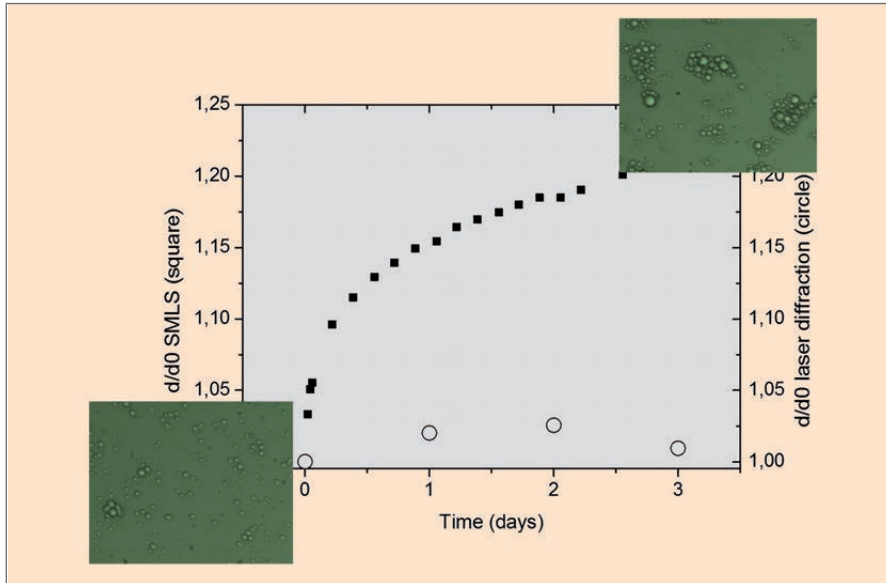


Abbildung 6 Partikelgrößenvariation gemessen mit S-MLS (ausgefüllte Quadrate), statische Lichtstreuung (offene Kreise) und Mikroskopbilder

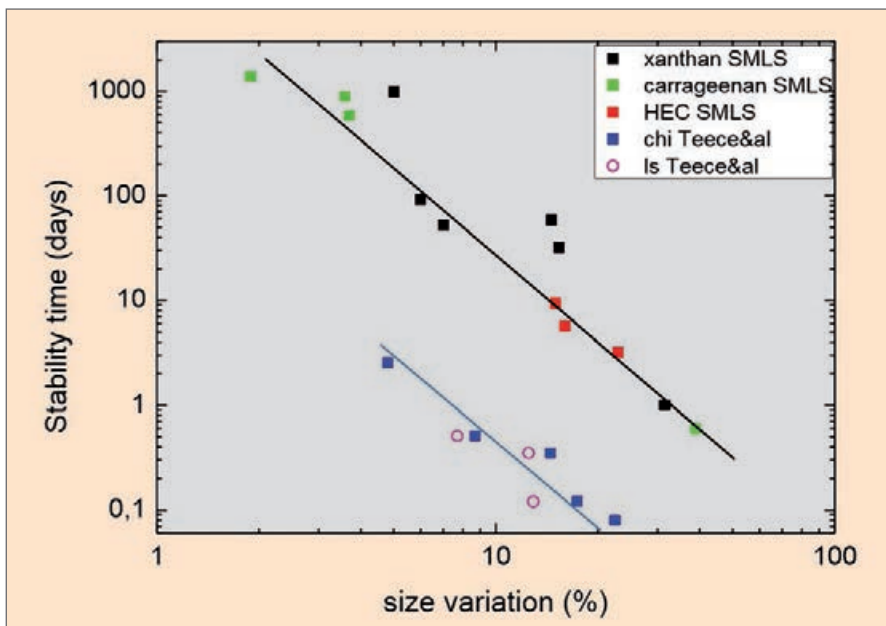


Abbildung 7 Stabilitätszeit vs. Flokkulationsrate



## Vorhersage der Produktstabilität

Natürlich detektiert der TURBISCAN mittels Rückstreuung eine Destabilisierung deutlich früher als das menschliche Auge. Da in der Publikation von Teece et al. jedoch als Korrelationsparameter die visuelle Destabilisierung gewählt wurde, sind im Folgenden auch die TURBISCAN-Ergebnisse mit der visuellen Stabilitätszeit korreliert. Abbildung 7 zeigt eine Korrelation zwischen der Partikelgrößenveränderung nach einem Tag und der Stabilitätszeit der Proben. Die Daten zeigen eine sehr gute Korrelation: je kleiner die Größenvariation zu Beginn, desto länger bleiben die Produkte stabil. Entwickelt sich die Partikelgröße weniger als 4%, so sind die Proben für mehr als 2 Jahre stabil. Die mit der S-MLS erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Teece et al. Sie zeigen denselben Verlauf, auch wenn sie aufgrund unterschiedlicher Probenzusammensetzung und Ausgangspartikelgrößen nicht übereinander liegen. Die untersuchten Systeme sind um ein Vielfaches stabiler als die Systeme von Teece, da das Ziel verfolgt wurde, die Proben näher an einer kommerziellen Anwendung mit einer deutlich erhöhten Haltbarkeit auszuwählen.

## Zusammenfassung

Mit dem TURBISCAN ist es möglich, eine Methode zu erstellen, mit der es gelingt, die Langzeitstabilität von polymerstabilisierten Emulsionen vorauszusagen. Diese Methode besteht aus der Korrelation der Partikelgrößenveränderung während des ersten Tages mit der Langzeitstabilität.

Die vorliegende Studie zeigt, dass nach einer Messdauer von nur 24 Stunden eine Stabilität von über zwei Jahren vorhergesagt werden kann. Zusätzlich ist die Mehrfachlichtstreuung deutlich sensibler als die visuelle Beobachtung der Destabilisierung, was zu einer weiteren Früherkennung führt.

## Literatur

- [1] Teece et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 458, 2014, 126-133

## CILAS-Möglichkeiten und Optionen – Partikelgrößenmessung in organischen Flüssigkeiten

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

CILAS bietet seinen Kunden, die die Partikelgröße ihrer Proben aus unterschiedlichen Gründen nicht in Wasser oder trocken in Luft analysieren können, verschiedene maßgeschneiderte Möglichkeiten, auf alternative, organische Flüssigkeiten zurückzugreifen.

Für Anwender, die einen hohen Probandurchsatz haben und immer das gleiche Lösungsmittel verwenden können, empfiehlt sich die automatische Recyclinganlage A.R.U. Das Lösemittel wird dabei nach der Messung in einem geschlossenen Kreislauf recycelt und kann wieder verwendet werden. Die Anlage lässt sich vollautomatisch mit einem CILAS-Partikelgrößenmessgerät der Serie 990/1090/1190 oder auch älterer Systeme betreiben.



Abbildung 1 A.R.U.

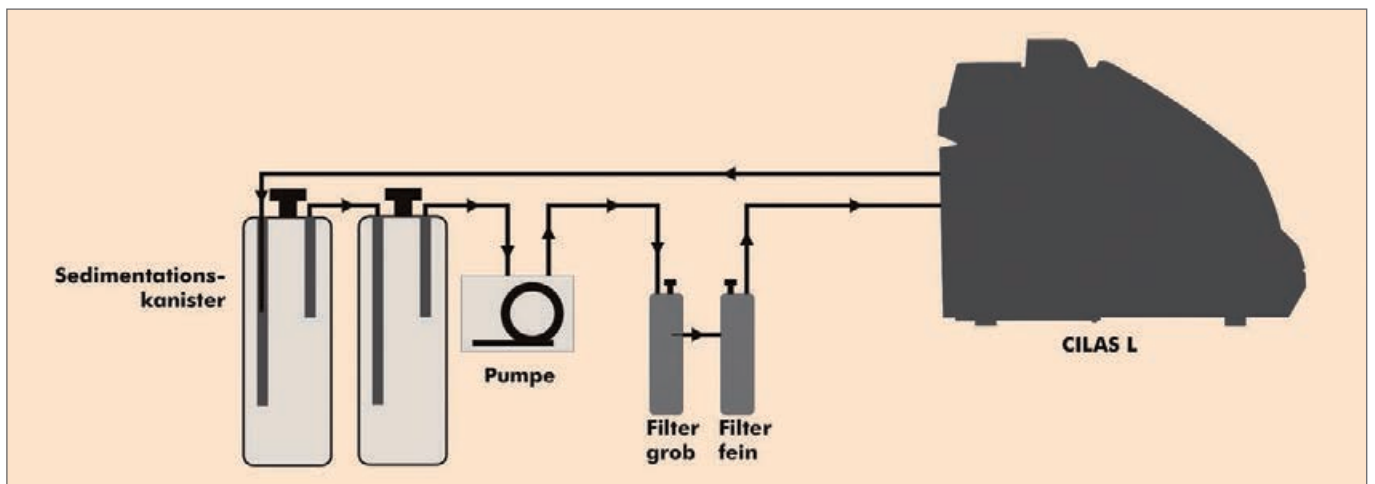


Abbildung 2 A.R.U.-Schaltplan

Tabelle 1 Spezifikation A.R.U.

Flüssigkeitsvolumen	45 l (2 X 20 l Tankvolumen plus 5 l Filter und Pumpenvolumen)
Filterwirkung	abhängig von verwendeter Filterpatrone und Probe
Verträglichkeit	Wasser, Alkohole, Öle u. a.
Dispergierung	flüssig
Kompatibilität	alle CILAS Nassgeräte (Typ "L")
Größe	Kanister (2 Stück): Höhe: 780 mm; Durchmesser: 200 mm Filtereinheit: Länge x Höhe x Tiefe: 400 mm x 370 mm x 350 mm
Platzbedarf	Länge x Höhe x Tiefe: 700 mm x 800 mm x 500 mm
Gewicht	ca. 30 kg
Zubehör	geschmiedeter Rollwagen (Länge x Tiefe: 550 mm x 750 mm)



**Tabelle 2** Spezifikation externe Kleinvolumenzelle

Probenvolumen	90 - 120 ml
Gehäuse	Edelstahl-Rührergefäß mit Schnellverschluss-Mechanismus
Partikelgröße	20 nm bis 2500 µm (abhängig vom Gerätetyp und Probenmaterial)
Förderung/ Dispergierung	Zentrifugalpumpe, Ultraschall: Leistung: bis 200 Watt; Frequenz: 26 kHz - regelbare Amplitude (20 -100 %) -Programmierung des maximalen Energieeintrags Touch-Display und automatische Datenspeicherung und Remote Control
Dispergiermedium	geeignet für wässrige, polare und unpolare Lösungsmittel

Für Kunden, die aufgrund ihrer Aufgabenstellung in ganz unterschiedlichen organischen Lösemitteln messen müssen, bietet QUANTACHROME eine externe Kleinvolumenzelle. Durch das relativ kleine Probenvolumen (ca. 120 ml) bleibt der Verbrauch an Lösemittel gering und die Entsorgungskosten überschaubar. Durch den effektiven, steuer-

baren Ultraschall ist das System darüber hinaus für schwer dispergierbare Proben sehr gut geeignet. Der Anschluss an ein CILAS-Partikelgrößenmessgerät der Serie 990/ 1090/ 1190 ist so gestaltet, dass ein Wechsel vom Basisdispergiermodul zur Kleinvolumenzelle nur noch ein Handgriff ist.



**Abbildung 3**  
externe Kleinvolumenzelle

## **Kontinuität und Zuverlässigkeit – unser QUANTACHROME-Service sorgt seit über 25 Jahren für Zufriedenheit bei unseren CILAS-Kunden**

Dr.-Ing. Christian Oetzel, [christian.oetzel@quantachrome.de](mailto:christian.oetzel@quantachrome.de)

Die Service-Abteilung der QUANTACHROME GmbH & Co. KG kann mittlerweile auf eine erfolgreiche 25-jährige Geschichte bei der Betreuung unserer CILAS-Kunden zurückblicken. Wesentliche Gründe sind natürlich die professionellen Servicedienstleistungen und sehr schnellen Reaktionszeiten, die durch unseren kontinuierlichen Standort- und Personalausbau möglich wurden und auch in Zukunft werden. Dies wird insbesondere, aber nicht nur, von unseren Kunden in den Bereichen Produktions- und Qualitätskontrolle hoch geschätzt, zwei Anwendungsbereiche, in dem traditionell viele CILAS-Geräte ihre Arbeit verrichten. Darüber hinaus lautet unser Motto – im Gegensatz zu anderen Anbietern aus der Branche: Solange Ersatzteile und technische Lösungen gefunden werden können und der Kunde eine Geräte-Reparatur wünscht, werden wir alles tun, um das entsprechende Analysegerät zu reparie-

ren. Die Abbildung zeigt das Lasergranulometer CILAS 1190-LD mit EXPERT SHAPE-Option zur Partikelformanalyse als eines der aktuellen CILAS-Geräte-Modelle. Doch servicemäßig betreuen wir auch nach vielen Jahren weiterhin das CILAS 1180, CILAS 1064, CILAS 930, CILAS-Ecosizer, CILAS 920 und auch beim CILAS 715 geben wir uns

servicemäßig Mühe Kundenwünsche zu erfüllen, obwohl dieses Messgerät schon mehr als 20 Jahre lang nicht mehr gebaut wird. Viele unserer Kunden wissen diese Philosophie der Kontinuität und Zuverlässigkeit bereits seit vielen Jahren zu schätzen und bestätigen uns immer wieder darin, diese kundenfreundliche Servicepolitik fortzusetzen.



**Abbildung**  
CILAS 1190 LD mit EXPERT-SHAPE-Option



## **CILAS-Anwendungen – Nachweis sehr feiner Partikel in einer groben Granulatprobe am Beispiel eines Kohlenstoffs**

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

### **Einleitung und Hintergrund**

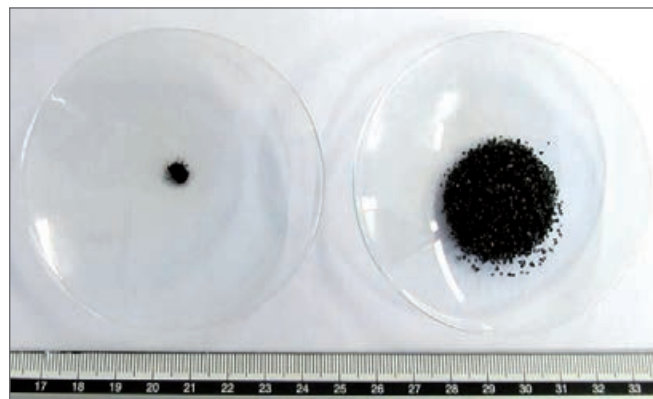
Der exakte Nachweis sehr kleiner Anteile einer Teilchenpopulation in einer zweiten ist für alle gängigen Partikelgrößenmessverfahren eine große Herausforderung. Die Aufgabe wird zunehmend schwieriger, je weiter die beiden Teilchengrößen-Mode (fein und grob) auf der Größenskala voneinander entfernt liegen: Dann kommt nämlich zu der statistischen Herausforderung noch das Problem der oberen und unteren Messbereichsgrenze des jeweiligen Messverfahrens hinzu.

### **Aufgabenstellung**

In vielen Anwendungen ist die Zielsetzung, in einem Pulver oder einer Suspension grobe Körner bzw. Partikelanteile in einer Verteilung zu finden: z.B. bei Schleifmitteln stören Überkörner den Schleif- oder Polierprozess, bei Sprühprozessen können grobe Fraktionen die Düsen verstopfen und Mahl- oder Sichterprozesse sind erst abgeschlossen, wenn das grobe Aufgabegut im Endprodukt nicht mehr auftaucht.

Es gibt aber auch oftmals den umgekehrten Fall, nämlich dass Feianteile in einer größeren Pulverpopulation die Anwendung stören. Dies tritt zum Beispiel bei Pulvern aus dem Lebensmittel- oder Pharmabereich auf, die durch kleine Anteile an Verunreinigungen kontaminiert sind. Außerdem können geringe Feianteile das Fließverhalten von Suspensionen maßgeblich beeinflussen.

Im Folgenden soll exemplarisch an zwei Aktivkohleproben (Aktivkohlepulver etwa  $d_{50} = 100 \mu\text{m}$ , Aktivkohlegranulat etwa  $d_{50} = 1 \text{mm}$ ) getestet werden, welche volumen- bzw. gewichtsmäßigen Feinpulveranteile mithilfe eines CILAS-Laserbeugers noch im Granulat nachweisbar sind.



**Abbildung 1** Aufnahme der eingewogenen Mengen von Mischung 1 (Granulat/Pulver = 99/1)

### **Experiment und Ergebnisse**

Für die oben beschriebene Aufgabe wurde ein CILAS 1190-L (Messbereich  $0,02 - 2500 \mu\text{m}$ ) der neuesten Generation verwendet: Dieses Flaggschiff der aktuellen CILAS-Laserbeugerserie zur Partikelgrößenmessung ist mit einer Kombination aus patentierter Multilaser- und spezieller CCD-Kameratechnik ausgerüstet. Damit vereint das Gerät die Vorzüge einer kurzen, stabilen optischen Bank für die statische Lichtstreuung mit denen der Bildanalyse im Grobkornbereich und scheint für die Aufgabenstellung prädestiniert.

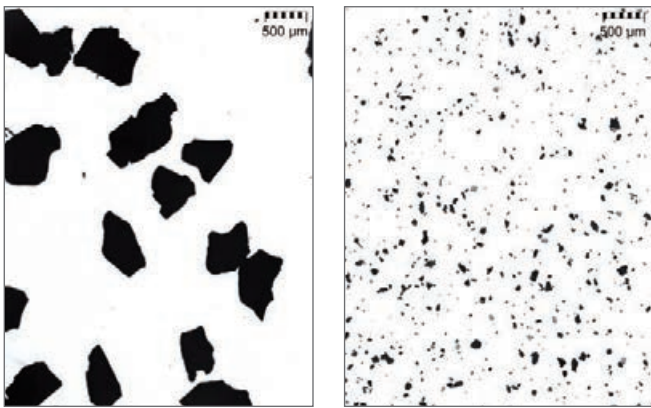
Für die Messung wurden aus den Basisproben Aktivkohlepulver und -granulat folgende Mischungen hergestellt (siehe Tabelle 1). Abb.1 zeigt exemplarisch das Mengenverhältnis der Probe Mischung 1 (Granulat/Pulver = 99/1), um den sehr geringen Anteil des Feianteils an der Gesamtprobe zu verdeutlichen.

**Tabelle 1** Zusammensetzung der für die Partikelgrößenmessung hergestellten Mischungen

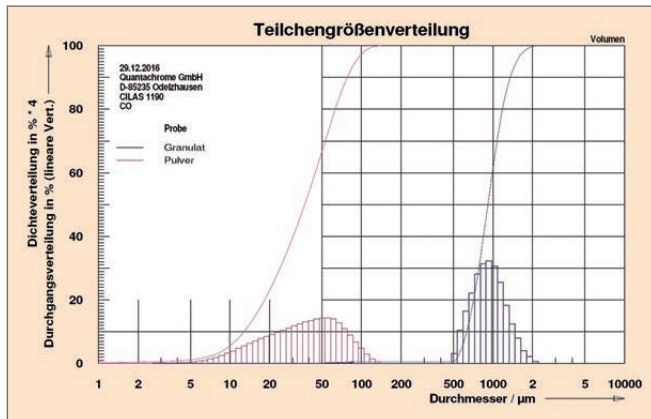
<b>Material</b>	<b>Mischung 1 Anteile in Gew.-%</b>	<b>Mischung 2 Anteile in Gew.-%</b>	<b>Mischung 3 Anteile in Gew.-%</b>	<b>Mischung 4 Anteile in Gew.-%</b>
Aktivkohlegranulat	99	98	97	95
Aktivkohlepulver	1	2	3	5

**Tabelle 2** Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen an den Basisproben Pulver und Granulat sowie der Mischungen 1-4

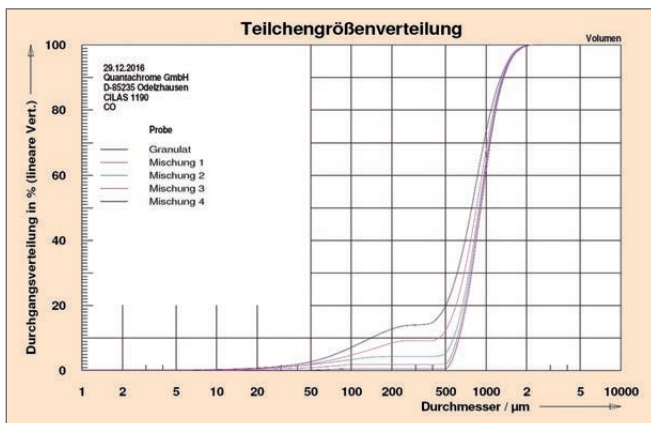
Probe	X = 10 µm (%)	X = 100 µm (%)	X = 130 µm (%)	X = 300 µm (%)	X = 500 µm (%)	X = 1500 µm (%)
Pulver	5,560	97,350	99,860	100	100	100
Mischung 1	0,110	1,880	1,950	1,950	2,020	95,120
Mischung 2	0,250	3,410	4,030	4,370	5,330	95,270
Mischung 3	0,260	4,790	6,110	9,200	12,330	95,460
Mischung 4	0,330	7,170	9,410	14,030	19,860	96,040
Granulat	0,110	0,520	0,520	0,520	0,520	94,770



**Abbildung 2** Mikroskopische Bilder der Basisproben Pulver (links) und Granulat (rechts)



**Abbildung 3** Partikelgrößenverteilungen der Basisproben Pulver und Granulat – gemessen mit dem CILAS 1190-L



**Abbildung 4** Messergebnisse der Mischungen 1-4 und des Granulates – gemessen mit dem CILAS 1190-L

Alle Proben wurden jeweils in VE-Wasser unter Einsatz eines Tensid (W5) unter möglichst identischen Bedingungen (30 s Beschallung bei Dispergierung, Obscuration d.h. Laserabschwächung verursacht durch die Probe ca. 15 %) gemessen. Abb. 2 zeigt mikroskopische Bilder beider Basisproben, Abb. 3 jeweils die gemessene Partikelgrößenverteilung mit dem CILAS 1190-L.

Die Messergebnisse der Mischungen 1-4 und des Granulates zeigt Abb. 4: Bereits bei einem zugegebenen Anteil von 1 Gew.-% Pulver kann dieses nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Feinanteil in der Mischung steigt auch der gemessene Anteil entsprechend an. Die Ergebnisse in Zahlen gibt Tabelle 2 wider.

Die letzte Größenklasse mit Anteilen der Pulver-Basisprobe ist 130 µm. Von dem bei jeder Probe gemessenen kumulativen Wert (%) bei diesem Durchmesser muss jeweils der Wert des reinen Granulates (0,520 %) noch subtrahiert werden, dann ergibt sich der real gemessene Feinanteil in der Mischung. Es zeigt sich, dass in allen Mischungen der gemessene Feinanteil etwa 1,5-mal so hoch wie der real zugefügt ist.

### Fazit

Mithilfe des CILAS 1190-L können in den oben beschriebenen Pulvermischungen bereits Feinanteile von 1 Gew.-% relativ mengengenau (etwa 1,5-mal so hoch, wie real beige-mischt) detektiert werden. Dies ist deswegen beachtlich, da das Volumen der jeweils in den Mischungen verwendeten Pulver sehr gering im Vergleich zu den Granulaten ist. Verantwortlich für dieses sehr gute Resultat ist die Tatsache, dass das Analysegerät zwei Messverfahren, die für die beiden Basisproben jeweils hervorragend geeignet sind, miteinander kombiniert: statische Lichtstreuung für das Aktivkohlepulver, Bildanalyse für die Granulatteilchen. Für die jeweiligen Verfahren separat angewendet wäre ein ähnlich gutes Resultat sehr schwierig zu erhalten.





## Von der Idee zum technischen Trennprozess: **Das dynaSorb BT macht jetzt ordentlich Dampf!**

Dr. Christian Reichenbach, [christian.reichenbach@quantachrome.de](mailto:christian.reichenbach@quantachrome.de)

Auf Adsorption basierende Trennprozesse gasförmiger Gemische stellen angesichts der günstigen Energiebilanz sowie der erzielten Produktreinheit hocheffiziente Verfahren der Stofftrennung dar. Bei dieser Technologie werden Gasgemische durch einen Adsorber geleitet. Hierbei handelt es sich in der Regel um eine Schüttung eines für den Trennprozess geeigneten Adsorbens (z.B. Aktivkohlen, Zeolithe, Silikagele etc.). Die Trennung basiert auf der präferentiellen Adsorption einer Komponente des zugeführten Gasgemisches, unterschiedlicher Adsorptionskinetiken und/oder Molekularsiebeffekten.

Das Ergebnis der Gastrennung beim Durchströmen eines Festbettadsorbens wird in komplizierter Weise von einer Vielzahl von Sorptions- und Transporteigenschaften (wie Sorptionskinetik, -wärme, -gleichgewichten, inter- und intrapartikuläre Diffusion, Ko-Adsorption und Verdrängungsvorgängen) bestimmt. Der Einfluss von Druck, Temperatur, Gasgeschwindigkeit, Korngröße, Gaszusammensetzung und Reaktorgeometrie auf den avisierten Trennprozess ist daher nur eingeschränkt aus Gleichgewichtsisothermen und Texturdaten des Adsorbens abzuschätzen. Umso erfreulicher ist es, dass der anwendungsnahen Untersuchung industrieller Adsorbentien und Gastrennverfahren mit der Einführung des dynaSorb BT ein leistungsstarker Versuchsaufbau zur Verfügung steht (siehe PARTIKELWELT 17).

Da technisch relevante Untersuchungen meist die Gegenwart von Feuchte zu berücksichtigen haben (z.B. CO<sub>2</sub>-Entfernung aus feuchtem Biogas) oder es sich bei dem Trennproblem gar selbst um die Entfernung/Gewinnung einer dampfförmigen Komponente handelt, war es nur konsequent, das dynaSorb BT um eine leistungsstarke Dampfoption zu erweitern. Eben diese steht seit 2016 in zwei Konfigurationsvarianten zur Verfügung. Die sich daraus ergebenden Messmöglichkeiten und deren Relevanz für die Praxis sind Gegenstand des vorliegenden Beitrags.

### **Möglichkeiten der Dampfdosierung beim dynaSorb BT**

#### **Möglichkeit 1 – Prüfgas**

Ist man an Dampfdurchbrüchen bei nur geringen Konzentrationen interessiert (ppm-Bereich), empfiehlt sich die Verwendung von Prüfgasen. Hierbei wird das Prüfgasgemisch (z.B. organischer Dampf, Wasser oder Flüssiggas in z.B. Stickstoff oder synthetischer Luft) direkt an einen der zur Verfügung stehenden Gaseingänge angeschlossen und über den zugehörigen Massenflussregler in ein Trägergas gegeben. Auf diese Weise lässt sich das Prüfgas beliebig verdünnen, so dass selbst bei Vorhandensein nur einer Prüfgasmischung verschiedene Dampfkonzentrationen erzeugt werden können.

#### **Möglichkeit 2 – Ein Verdampfer**

Ein Verdampfer ermöglicht die Erzeugung von Dampf aus einer Flüssigkeitsvorlage. Hierzu wird die Flüssigkeit mittels Flüssigkeits-Massenflussregler in eine beheizte Mischkammer gegeben. Dort wird sie verdampft und mit einem Trägergas vermischt. Dieses Verdampferkonzept bietet wesentliche Vorteile gegenüber anderen Lösungen (z.B. einer Waschflasche). Die benötigte Dampfmenge kann hochgenau über den Flüssigkeits-MFC eingespeist werden und ist unabhängig von Druck und Temperatur. Durch das Verhältnis von Trägergasstrom und geförderter Flüssigkeitsmenge, welche unabhängig voneinander eingestellt werden können, lässt sich ein breiter Bereich an Dampfkonzentrationen abdecken. Die Flüssigkeitsvorlage kann auch mit einem Flüssigkeitsgemisch gefüllt werden. Hierdurch können mehrere Komponenten gleichzeitig, aber nicht unabhängig voneinander verdampft werden. Das Ergebnis sind Dampfgemische mit konstanter Zusammensetzung, die dem Trägergas in unterschiedlicher Konzentration zugeführt werden können.



### Möglichkeit 3 – Zwei Verdampfer

Die größte Flexibilität bietet eine Konfiguration von zwei Verdampfern. Hierdurch lassen sich die Dampfkonzentrationen zweier Komponenten unabhängig voneinander ändern. Die Entfernung von organischen Dämpfen aus feuchter Luft lässt sich so für unterschiedlichste Kombinationen von relativer Luftfeuchte und Dampfkonzentration untersuchen.

Durch die unterschiedlichen Konfigurationen (ein oder zwei Verdampfer), die Möglichkeit flüssige Mischungen zu verdampfen und die Möglichkeit geringe Dampfkonzentrationen als Prüfgas zuzuführen ergibt sich eine unerschöpfliche Vielfalt an experimentellen Lösungsansätzen, um Gastrennprozesse detailliert nachzustellen und zu untersuchen.

Das nachfolgende Beispiel demonstriert den Einsatz des dynaSorb BT mit Dampfoption (ein Verdampfer) bei der Untersuchung des Durchbruchsverhaltens von Propan in Gegenwart unterschiedlicher relativer Feuchten. Neben dem integrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde auch ein Massenspektrometer (Thermostar, Pfeiffer Vacuum) zur Bestimmung der Gaszusammensetzung verwendet.

### Durchbruchskurven von Propan bei unterschiedlichen Feuchten

In allen Versuchen betrug die Mess-temperatur 25 °C, der Druck 1 bar absolut und der Gesamtvolumenstrom 4000 ml min<sup>-1</sup> (Normvolumenstrom). Für die Messungen wurde der Standardadsorber (Innendurchmesser D = 3 cm, Länge L = 18 cm) mit etwa 55 g Aktivkohle befüllt. Die Probe wurde für mindestens 2 h bei einer Temperatur von 150 °C im Stickstoffstrom getrocknet.

#### Experiment 1: Durchbruchskurve von Propan ohne Feuchte

Das erste Experiment bestand aus einer einzelnen Durchbruchkurvenmessung mit 5 Vol.-% Propan in trockenem Stickstoffträgergas.

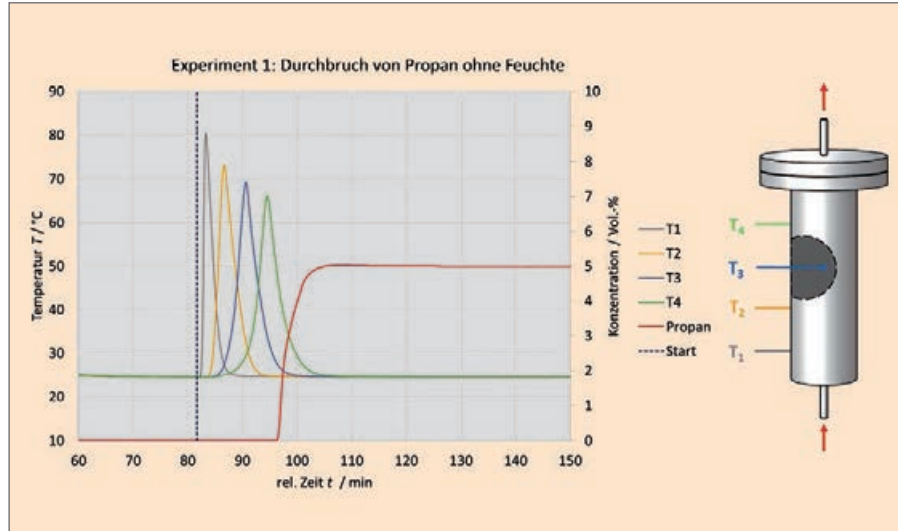


Abbildung 1 Durchbruchskurve von 5 Vol.-% Propan in trockenem Stickstoffträgergas



#### Experiment 2: Durchbruchskurve von Propan bei 30 % rel. Feuchte

Das zweite Experiment bestand aus einer Sequenz von drei Durchbruchskurven, die nacheinander gemessen wurden. Die Konditionierung der zuvor getrockneten Probe mit feuchtem Stickstoffträgergas mit einer rel. Feuchte von 30% stellte dabei die erste Durchbruchskurvenmessung dar. Im unmittelbaren Anschluss daran wurde die Durchbruchskurve von 5 Vol.-% Propan in Gegenwart von Feuchte gemessen (30% rel. Feuchte). Nach vollständigem Propandurchbruch wurde die rel. Feuchte von 30% auf 85% erhöht.

#### Experiment 3: Durchbruchskurve von Propan bei 85% rel. Feuchte

Das dritte Experiment bestand aus einer Sequenz von zwei Durchbruchskurven, die nacheinander gemessen wurden. Die zuvor getrocknete Probe wurde zunächst für 8 h bei einer rel. Feuchte von 85% konditioniert. Nach diesem Konditionierungsschritt wurde der Durchbruch von 5 Vol.-% Propan in Gegenwart von Feuchte gemessen (85% rel. Feuchte).

### Ergebnisse

#### Experiment 1: Durchbruchskurve von Propan ohne Feuchte

In Abb. 1 ist die Durchbruchskurve von Propan dargestellt. Die rote Kurve beschreibt die Propan-Konzentration, wie sie am Adsorberausgang gemessen wird. Die gestrichelte Linie markiert den Start der Durchbruchskurvenmessung. Ab diesem Startzeitpunkt wurden 200 ml min<sup>-1</sup> Propan zum Trägergas (3800 ml min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>) zugeführt. Erst nach etwa 15 min lässt sich Propan am Adsorberausgang nachweisen. Durch freiwerdende Adsorptionswärme ist ein starker Temperaturanstieg innerhalb der Schüttung zu verzeichnen. Die Temperaturverläufe sind als graue, gelbe, blaue und grüne Kurve dargestellt. Zum besseren Verständnis der Temperaturprofile ist in der rechten Bildhälfte eine schematische Darstellung des Adsorbers eingefügt, welche die Flussrichtung sowie die Position der einzelnen Temperatursensoren T1 bis T4 verdeutlichen soll. Diese sind äquidistant innerhalb der Schüttung verteilt und messen die Temperatur entlang der Adsorberachse. Bei der hier gewählten Flussrichtung (up-stream) wird der Temperatursensor T1 als erster von einer sich ändernden Eingangsgaszusammensetzung erreicht. Folglich findet die Propanadsorption zunächst nur im Bereich um T1 herum statt. Dieser registriert eine Erwärmung der Schüttung auf 80 °C. Die Maxima der erst später von

T2 bis T4 gemessenen Temperaturverläufe verringern sich entsprechend ihrer Position. Der Grund hierfür ist ein zunehmendes „Aufweichen“ des eingehenden Propan-Konzentrationsprofils durch Dispersion im Strömungsfeld des Adsorbers. Nach etwa 30min ist der Durchbruch vollständig abgeschlossen; die Temperatur innerhalb des Festbettes ist wieder auf 25°C abgesunken und die Ausgangskonzentration ist gleich der Eingangskonzentration.

Eine Integration der Durchbruchkurve führt auf eine adsorbierte Stoffmenge von 2,88 mmol g<sup>-1</sup>. In Abb. 2 wird dieser Wert mit einer bei 25°C gemessenen Propan-Isotherme verglichen. Die Propan-Isotherme wurde nach einem volumetrischen Verfahren an einem iSorb HP gemessen. Für den Vergleich wird die aus dem Durchbruchkurvenexperiment ermittelte adsorbierte Stoffmenge über den Partialdruck von Propan dargestellt. Für die hier gewählten Versuchsbedingungen beträgt dieser 0,05 bar (5 Vol. % x 1 bar). Im vorliegenden Fall lässt sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen beiden Methoden feststellen – die nach der dynamischen Methode bestimmte Beladung fügt sich sehr gut in den Isothermenverlauf. Es darf also angenommen werden, dass bei der Propanadsorption an dieser Aktivkohle nahezu kein Stickstoff aus dem Trägergas ko-adsorbiert wird, was zu geringeren Propan-Beladungen im Vergleich zur Reinstoffisotherme führen würde. Weiterhin kann gefolgert werden, dass die Gasgeschwindigkeit nicht zu hoch gewählt wurde, die Verweilzeit des Gases im Adsorber also ausreichend hoch ist, damit sich ein Adsorptionsgleichgewicht ausbilden kann.

### Experiment 2: Durchbruchkurve von Propan bei 30% rel. Feuchte

In Abb. 3 ist eine Übersicht von Experiment 2 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Sequenz, bestehend aus drei nacheinander durchgeführten Durchbruchkurvenmessungen. Die vertikalen Linien markieren wieder den Start der Einzelmessungen. Detailansichten von Experiment 2 sind in den Abbildungen 4, 6 und 7 zu finden.

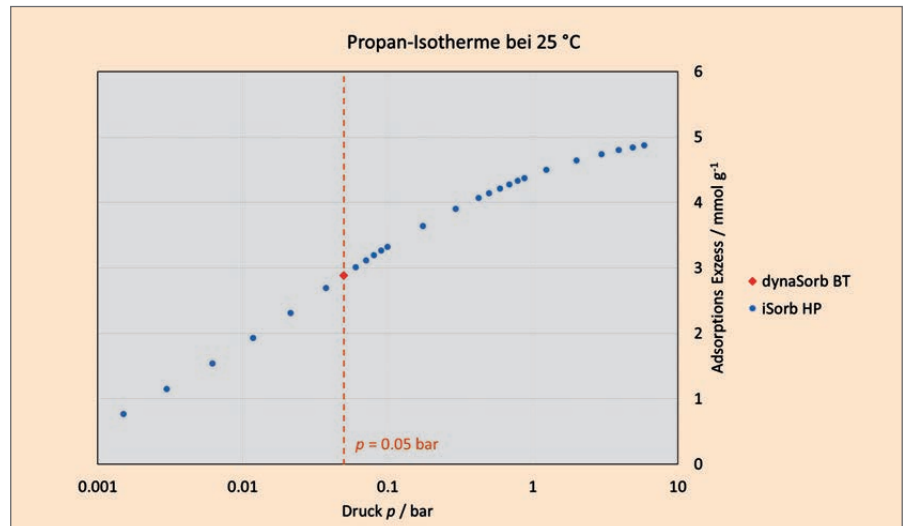


Abbildung 2 Vergleich der durch Integration der Durchbruchkurve berechneten Beladung (Experiment 1 mit dem dynaSorb BT) mit einer volumetrisch bestimmten Propanisotherme (iSorb HP)

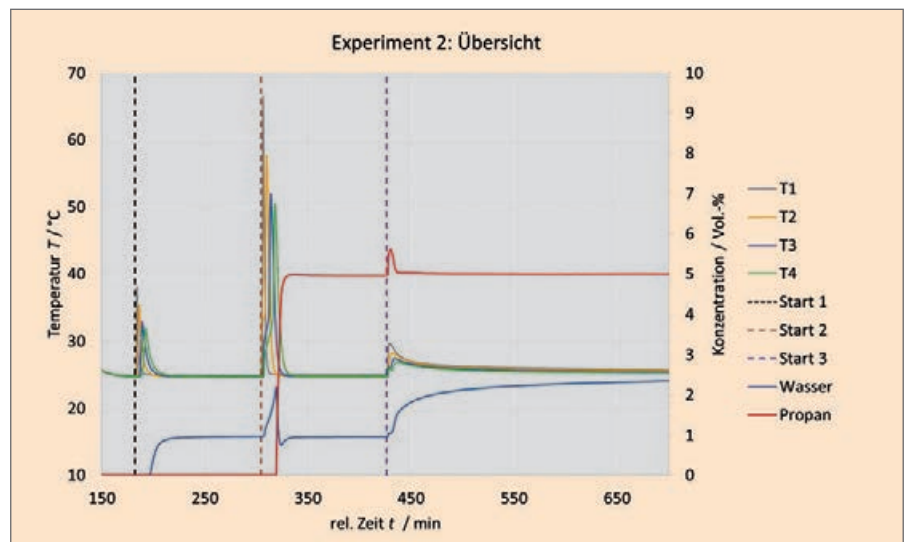


Abbildung 3 Temperaturprofile und Konzentrationsverläufe von Wasser und Propan aus Experiment 2 bestehend aus einer Sequenz von drei Durchbruchkurven, die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Start der einzelnen Durchbruchmessungen

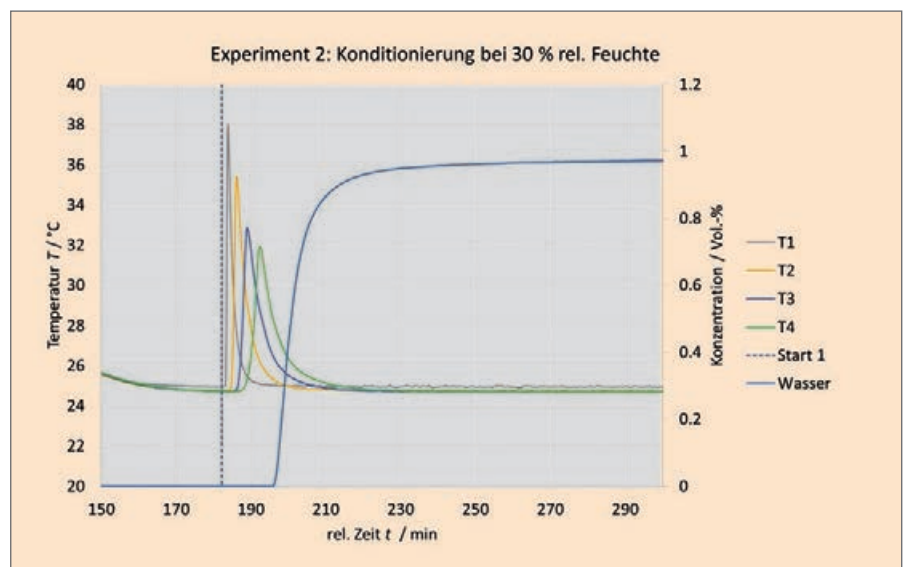


Abbildung 4 Detailansicht zu Experiment 2 (Temperaturprofile und Konzentrationsverlauf von Wasser)



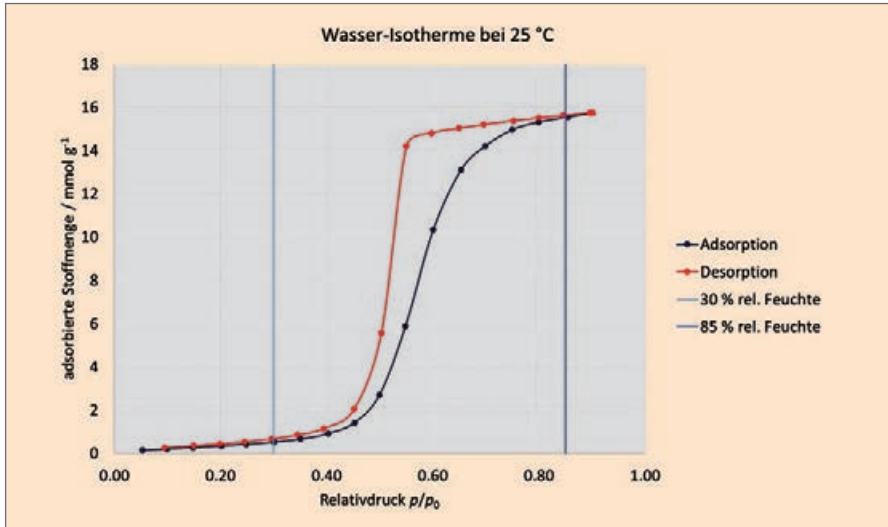


Abbildung 5 Wasserdampf-Isotherme gemessen mit dem ASIQ, die vertikalen Linien markieren jene Isothermenabschnitte, die einer rel. Feuchte von 30 % bzw. 85 % entsprechen

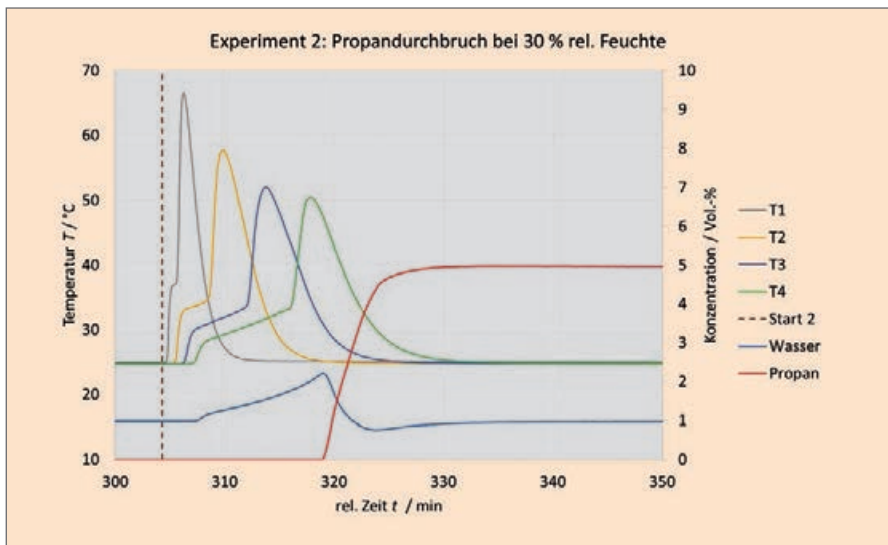


Abbildung 6 Detailansicht zu Experiment 2 (Temperaturprofile und Konzentrationsverläufe von Wasser und Propan), die Adsorption von Propan erfolgt unter Verdrängung von zuvor adsorbiertem Wasser

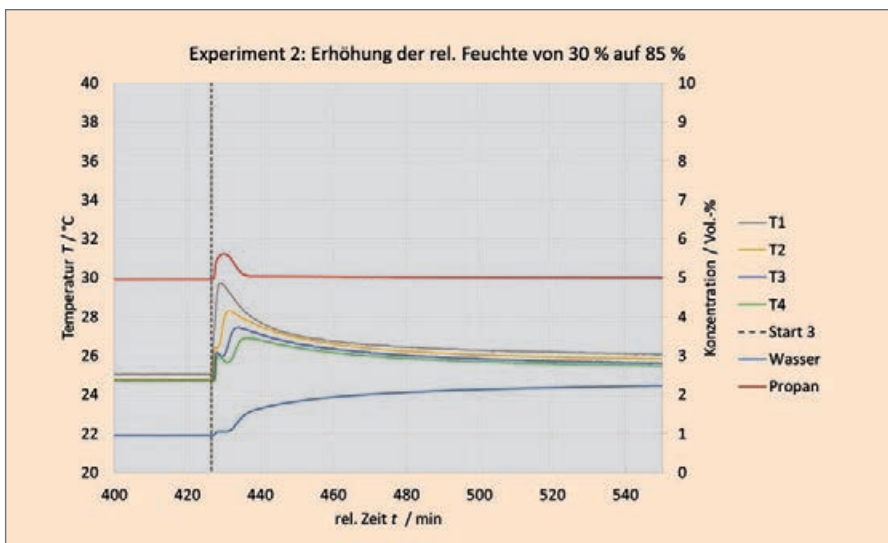


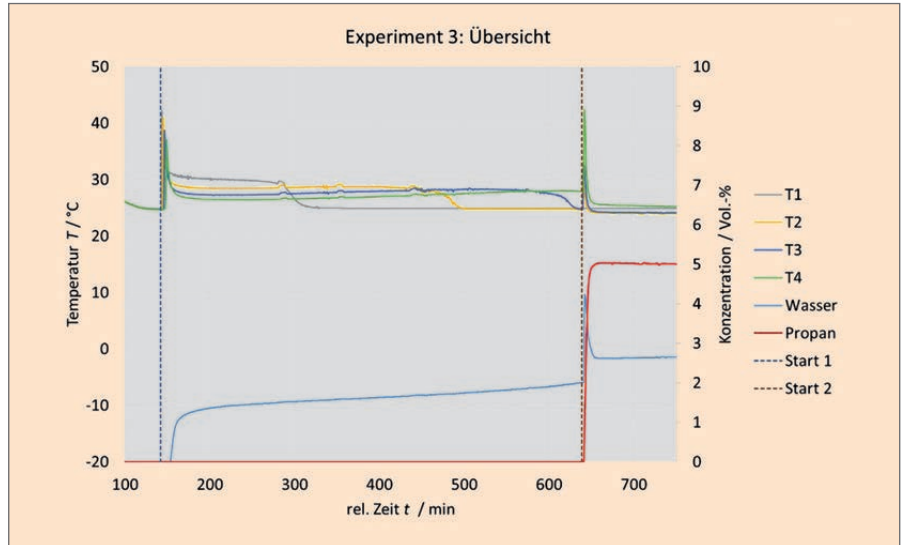
Abbildung 7 Detailansicht zu Experiment 2 (Temperaturprofile und Konzentrationsverläufe von Wasser und Propan): Mit der Erhöhung der rel. Feuchte von 30 % auf 85 % ist die Sorption von Wasser zu beobachten, wobei es nur zu einer geringen Verdrängung von zuvor adsorbierten Propan kommt

Bei der für zwei Stunden angesetzten Konditionierung der Aktivkohle bei 30 % rel. Feuchte, so wie sie im vorliegenden Experiment durchgeführt wurde, handelt es sich bereits selbst um eine Durchbruchkurvenmessung, da die Aktivkohle zuvor vollständig im Stickstoffstrom getrocknet wurde. Nach vollständiger Trocknung bei 150°C wurde der Adsorber im Stickstofffluss auf die Analysentemperatur von 25°C abgekühlt. Nachdem sich eine konstante Temperatur etabliert hatte, wurde die Konditionierung begonnen. Hierzu wurde über den Verdampfer 1,83 g h<sup>-1</sup> Wasser in das Trägergas dosiert, was einer Wasser-Konzentration von 0,95 Vol.-% entspricht. Nach etwa 15 min ist der Durchbruch von Wasser zu beobachten. Die Integration der Durchbruchkurve ergibt eine Wasserbeladung von 0,64 mmol g<sup>-1</sup>. Ein Vergleich dieser Beladung mit den Daten einer bei 25°C gemessenen Wasserdampf-Isotherme kann anhand von Abb. 5 vorgenommen werden. Es zeigt sich wieder eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Durchbruchkurven- und Isothermenmessung.

Im unmittelbaren Anschluss an die Konditionierung wurde der Propandurchbruch bei 30 % rel. Feuchte bestimmt (Abb. 6). Die Durchbruchzeit ist vergleichbar zu der in Experiment 1. Auch liefert die Integration der Kurve mit 2,84 mmol g<sup>-1</sup> gegenüber 2,88 mmol g<sup>-1</sup> eine ähnlich hohe Propanbeladung, wie sie bei 0 % rel. Feuchte ermittelt wurde. Damit ist festgestellt, dass sich die adsorbierte Propan-Stoffmenge für rel. Feuchten zwischen 0 und 30 % nicht wesentlich ändert – ein für die Praxis überaus nützlicher Befund. Es muss also vermutet werden, dass die bei der Konditionierung adsorbierte Wassermenge vollständig von Propan verdrängt wird. Diese Vermutung wird sowohl von dem temporären Anstieg der Wasserkonzentration, als auch von den eigentümlichen Temperaturverläufen während der Propanadsorption bestätigt und auf einzigartige Weise sichtbar gemacht. Die Temperaturverläufe lassen sich in etwa so erklären: Propan kann nahezu unbeeinflusst adsorbiert werden, da die Aktivkohle bei 30 % rel. Feuchte nur zu einem geringen Teil mit Wasser beladen ist (vgl.

Abb. 5). Die hierbei freiwerdende Adsorptionswärme führt zu einer schnellen Erwärmung der Schüttung. Die mit der Propanadsorption einhergehende Verdrängung (Desorption) von Wasser ist ein endothermer Vorgang, der ein Einknicken des Temperaturanstiegs verursacht. Nachdem das Wasser vollständig verdrängt wurde, kann die Temperatur weiter schnell ansteigen. Das im Bereich um Sensor T1 verdrängte Wasser wird in der dahinterliegenden Schüttung zunächst wieder adsorbiert, was die Wasserbeladung in diesen Bereichen des Adsorbers zwischenzeitlich erhöht. Bei der anschließenden Adsorption von Propan gilt es in diesen Bereichen höhere Wassermengen zu verdrängen. Dies führt zu einer graduellen Verbreiterung des „Knicks“ in den Temperaturprofilen in der Reihenfolge von T1 nach T4. Erst nachdem auch im Bereich um T4 eine Temperaturänderung zu verzeichnen ist, lässt sich ein Anstieg der Wasserkonzentration am Adsorberausgang feststellen.

Nach einem vollständigen Propandurchbruch wurde die rel. Feuchte auf 85 % erhöht, womiteine weitere Durchbruchskurvenmessung gestartet wird: Der Durchbruch von 2,7 Vol.% Wasser in Gegenwart von 5 Vol.% Propan in Stickstoff an einer Aktivkohle, welche zuvor mit 5 Vol.% Propan bei 30% rel. Feuchte beladen wurde. Mit Blick auf die Propanisotherme in Abb. 2 ist davon



**Abbildung 8** Temperaturprofile und Konzentrationsverläufe von Wasser und Propan aus Experiment 3 bestehend aus einer Sequenz von zwei Durchbruchskurven, die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Start der einzelnen Durchbruchmessungen

auszugehen, dass die Probe zu Beginn dieser Messung etwa zur Hälfte ihrer maximalen Sorptionskapazität mit Propan beladen ist. Ferner ist eine nennenswerte Vorbeladung mit Wasser auf Grund unserer bisherigen Beobachtungen auszuschließen.

Der Wasserdurchbruch zeigt einen zweistufigen Verlauf: Einen unverzüglichen, aber nur geringen Anstieg der Wasserkonzentration, welcher von der Verdrängung einer geringen Menge Propan begleitet wird. Anschließend zeichnet sich eine weitere Erhöhung der Wasserkonzentration ab. Hierfür ist selbst nach 2 Stunden noch ein gerin-

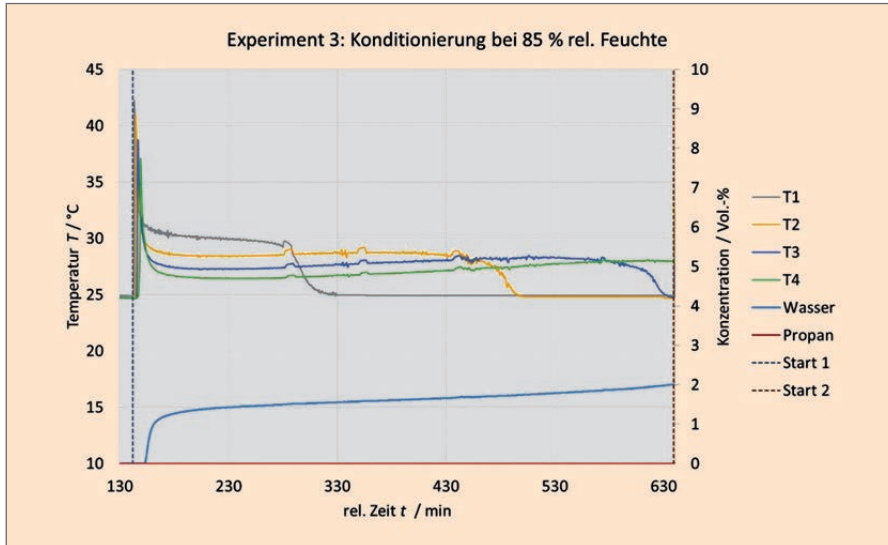
ger Anstieg in der Wasserkonzentration zu erkennen; ein klares Indiz dafür, dass noch kein vollständiger Durchbruch erfolgt ist. Die Integration des unvollständigen Durchbruchs ergibt eine Wasserbeladung von etwa  $6 \text{ mmol g}^{-1}$ . Mit Blick auf die Wasser- und Propanisotherme ließe sich ein Wert von maximal  $8 \text{ mmol g}^{-1}$  erwarten. Diese Abschätzung ergibt sich aus der maximalen Wasseraufnahme der Aktivkohle bei 85% rel. Feuchte von etwa  $16 \text{ mmol g}^{-1}$  (s. Abb. 5), verringert um die Vorbeladung mit Propan, welche etwa 50% des vorhandenen Porenvolumens ausfüllen sollte (vgl. Abb. 2).

### Experiment 3: Durchbruchskurve von Propan bei 85% rel. Feuchte

In Experiment 3 (Abb. 8) wurde schließlich das Durchbruchverhalten von Propan bei 85% rel. Feuchte untersucht. Zuvor wurde die einmal getrocknete Aktivkohle für 8 Stunden bei 85% rel. Feuchte konditioniert.

Es ist gut zu erkennen, dass die für acht Stunden angesetzte Konditionierung bei 85% rel. Feuchte nicht ausreicht, um den zuvor getrockneten Adsorber vollständig mit Wasser zu beladen. Zum einen verzeichnet die Wasserkonzentration nach acht Stunden noch immer einen Anstieg, zum anderen zeigt der Temperatursensor T4 (grüne Kurve) weiterhin eine Temperatur von





**Abbildung 9** Detailansicht zu Experiment 3 (Temperaturprofile und Konzentrationsverlauf von Wasser): Nach achtstündiger Konditionierung bei 85 % rel. Feuchte der zuvor getrockneten Probe ist der Wasserdurchbruch noch nicht vollständig

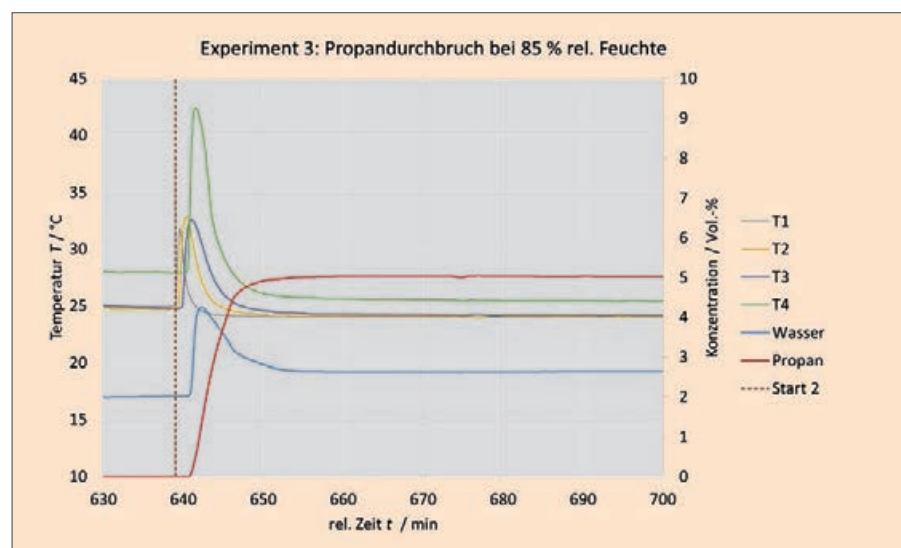
etwa 27 °C an. Die Temperaturen bei T1 bis T3 dagegen sind auf 25 °C abgeklungen. Das bedeutet, dass die Schüttung am Adsorberausgang noch Wasser adsorbiert, wohingegen sie im Bereich von Adsorbereingang bis auf Höhe von T3 gesättigt ist. Anhand der Positionen der Temperatursensoren lässt sich abschätzen, dass der gesamte Adsorber zu etwa 60–70 % seiner maximalen Wasserbeladung gesättigt ist. Die Dauer einer vollständigen Konditionierung müsste also auf 12–14 Stunden angehoben werden. Würde man die Dauer einer vollständigen Konditionierung hingegen allein aus der Gleichgewichtsisotherme und den einströmenden Dampfmen gen (vgl. Abb.5) ableiten, käme man zu dem Schluss, dass eine dreistündige Vorbehandlung ausreichen würde. In dieser Abschätzung wird die Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle mit Wasser bei 85 % rel. Feuchte betrachtet ( $16 \text{ mmol g}^{-1}$ ) und mit der untersuchten Probeneinwaage multipliziert. Damit kann eine Zeit berechnet werden, nach welcher dem Adsorber unter den hier gewählten Versuchsbedingungen eben diese Wassermenge zugeführt wurde. Die mit diesem Ansatz berechnete Dauer von drei Stunden ist um einen Faktor vier bis fünf zu gering abgeschätzt. Begründen lässt sich diese Diskrepanz mit der Isothermenform (Abb. 5) und der geringen Sorptionskinetik bei der Porenfüllung der Aktivkohle mit Wasser. Die Isother-

menform sagt aus, dass es erst mit einer relativen Feuchte von 50 % zur Porenfüllung mit Wasser kommt. Für geringere Feuchten ist die Wasseradsorption an polaren Adsorptionszentren der Aktivkohle zu beobachten. Dieser Anteil macht nur einen geringen Teil der Gesamtkapazität aus, zeigt aber eine recht hohe Adsorptionskinetik. In der Durchbruchskurve (Abb.9) spiegelt sich dieses Verhalten wider: Anfänglich ist die Wasserkonzentration am Adsorberausgang gleich Null (Adsorption an polaren Zentren), dann steigt sie recht schnell auf einen Wert von etwa 1,5 Vol.-% an, was einer rel. Feuchte

von 50 % entspricht. Bei dieser Feuchte kommt es zur Porenfüllung mit Wasser. Dies macht den Hauptteil der Wasserbeladung aus, ist aber ein vergleichsweise langsamer Vorgang. Während der Porenfüllung bleibt die Ausgangskonzentration von Wasser oberhalb von etwa 1,5 Vol.-% und steigt langsam weiter an. Die Temperatur der Schüttung ist währenddessen leicht erhöht, was dem Wirken freiwerdender Sorptions- und Kondensationswärme zuzuschreiben ist. Ist die Wassersorption in einer Schicht abgeschlossen, sinkt auch die Temperatur wieder auf die Badtemperatur von 25 °C.

Die anschließende Durchbruchsmessung von Propan ist in Abb. 10 dargestellt. Die Durchbruchzeit hat sich auf 10 min verkürzt. Die aus der Integration der Durchbruchskurve berechnete adsorbierte Propanmenge beträgt nur noch  $0,79 \text{ mmol g}^{-1}$ . Dies entspricht knapp 30 % der in den Experimenten 1 und 2 bestimmten Beladungen.

Mit dem Durchbruch von Propan ist die Verdrängung von Wasser zu beobachten. Die Ergebnisse aus Experiment 2 legen nahe, dass die Verdrängung in jenem Teil der Schüttung stattfindet, welche bei der Konditionierung nicht vollständig mit Wasser beladen wurde (Adsorberausgang). Da der Adsorber zu Beginn der Durchbruchskurvenmessung von Propan nicht einheitlich, sondern inhomogen über seine Länge hinweg



**Abbildung 10** Detailansicht zu Experiment 3: Temperaturprofile und Konzentrationsverlauf von Wasser und Propan





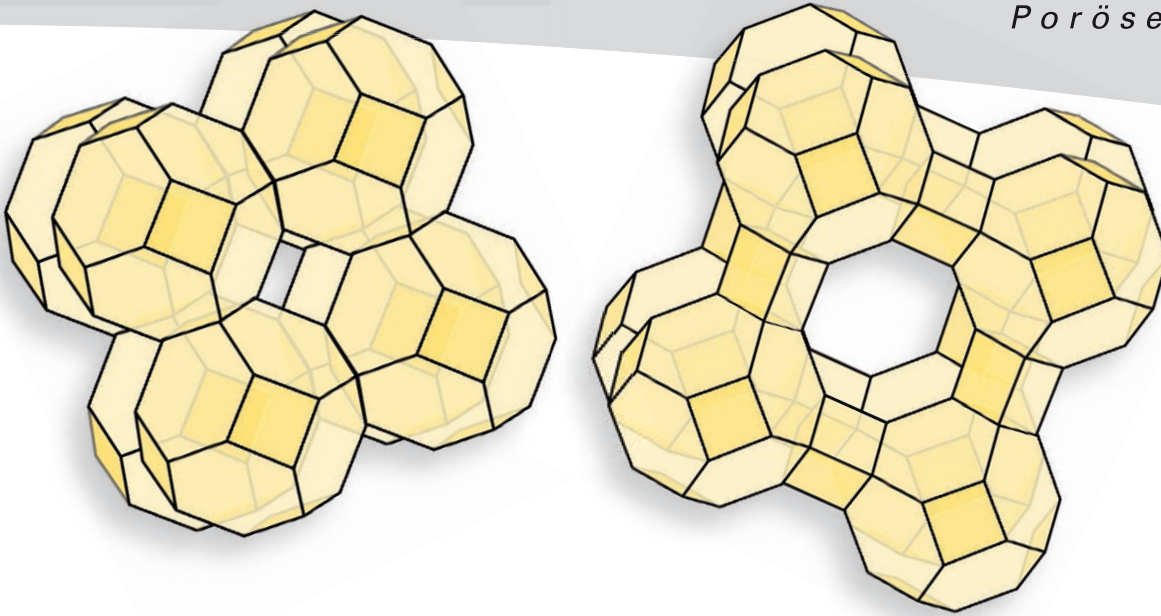
mit Wasser vorbeladen wurde, ist es falsch zu schlussfolgern, dass die Propanbeladung in Gegenwart von 85% rel. Feuchte etwa 30% der bei 0% gemessenen Beladung entspricht. Korrekter wäre folgende Aussage: die in Experiment 3 bestimmte Propanbeladung ist der Propanadsorption vorrangig in jenem Teil der Schüttung zuzuschreiben, welche nach der Konditionierung noch nicht vollständig mit Wasser beladen war. Dieser Teil der Schüttung macht etwa 30% der gesamten Schütthöhe aus. Dafür spricht, dass der Temperatursensor T4 die höchste Erwärmung innerhalb der Schüttung registriert. Nach einer längeren Konditionierung von 14 h wäre ein unverzüglicher Propandurchbruch zu erwarten, da die gesamte Schüttung dann mit Wasser gesättigt wäre. Solch ein spontaner Durchbruch bedeutet allerdings nicht, dass gar kein Propan adsorbiert wird. Eine langsame Verdrängung von zuvor adsorbierten Wasser durch Propan wäre auch bei einem vollständig mit Wasser gefüllten Porensystem denkbar und wahrscheinlich, nur lässt sich hierauf keine sinnvolle adsorptive Propanentfernung aus Trägergas mit hohem Feuchtegehalt entwickeln. Damit sei noch einmal die technische Relevanz der hier angestellten Untersuchungen gegenüber gleichgewichtsbasierten Daten hervorgehoben.

### Fazit

Ob es sich um die dynamische Sorption von Dämpfen, die Sorption von Gasen in Gegenwart von Feuchte oder um Mehrkomponenten-Dampfsorption handelt, das dynaSorb BT mit integriertem Verdampfer ermöglicht auch hier die umfangreiche Charakterisierung industrieller Adsorbentien sowie adsorptiver Trennverfahren. Im hier betrachteten Beispiel wurde die Sorption von Propan an einer Aktivkohle bei unterschiedlichen rel. Feuchten untersucht. Das dynaSorb BT begleitete die Untersuchungen von der Probenvorbereitung über die definierte Probenkonditionierung bis hin zur Bestimmung von Durchbruchkurven und der anschließenden Datenauswertung. Die Versuchsdurchführung profitierte in hohem Maße davon, dass sich wechselnde Versuchsbedingungen wie etwa Gaszusammensetzung aber auch Temperatur, Druck, Gasgeschwindigkeit und Strömungsrichtung in einer Messsequenz definieren lassen, welche dann automatisch abgearbeitet wird. So handelt es sich bei Experiment 2 z.B. um eine Sequenz von drei Durchbruchkurven, die nacheinander gemessen wurden. Somit lassen sich auch komplizierteste Versuchsabläufe bei minimalem Zeit- und Personalaufwand umsetzen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Propanbeladungen für rel. Feuchten zwischen 0 und 30% nicht merklich voneinander unterscheiden. Die mittels Integration der Durchbruchkurven berechneten Beladungen stimmen sehr gut mit volumetrisch ermittelten Gleichgewichtsdaten überein. Für hohe Feuchten konnten große Unterschiede ausgemacht werden. Eine Erhöhung der Feuchte im Anschluss an einen Propandurchbruch hat nur einen geringen Effekt, wohingegen eine drastische Verringerung der Propanbeladung an einer zuvor stark befeuchteten Aktivkohle festzustellen ist. Bei einem dynamischen Prozess kommt es also sehr auf die Reihenfolge an, in welcher die angebotenen Gaszusammensetzungen variiert werden. Ferner konnte der Einfluss der Konditionierung vorgeführt werden. Eine zu kurz gewählte Befeuchtung des Adsorbers kann zu Fehleinschätzungen bei der Interpretation des Durchbruchverhaltens führen. Auf Grund der vielen vom Messgerät gesammelten Daten ist man vor solchen Trugschlüssen gefeit. Im vorliegenden Fall verhalf die hochgenaue Temperaturbestimmung innerhalb der Schüttung zur richtigen Bewertung der Ergebnisse.





## Die Relevanz der neuen IUPAC-Empfehlung zur Gasadsorption für die Charakterisierung mikroporöser Materialien und die neue CRYOSYNC-Option für Mikroporenanalysatoren

Dr. Dietmar Klank, [dietmar.klank@quantachrome.de](mailto:dietmar.klank@quantachrome.de)

Mit der fast als sensationell zu bezeichnenden Geräteoption CRYOSYNC für Mikroporenmessgeräte unterschiedlicher Art, wie etwa dem AUTOSORB-iQ-MP oder dem Vorgängermodell AUTOSORB-1 von QUANTACHROME, aber auch für zahlreiche Mikroporenmessgeräte anderer Hersteller, eröffnen sich neue Horizonte. Denn mit der CRYOSYNC-Aufrüstoption gibt es zukünftig für fast alle Gerätenutzer von Mikroporenmessgeräten die Möglichkeit, der IUPAC-Empfehlung für die Mikroporencharakterisierung [1] mit Hilfe von Argonisothermen bei 87 K auch dann zu folgen, wenn kein Flüssigargon für die Temperierung zur Verfügung steht. Die CRYOSYNC-Option benötigt nur Flüssigstickstoff, obwohl Sie bei 87 K messen! Der folgende Beitrag erläutert anhand der IUPAC-Empfehlung und eigenen Messungen, warum sich die Messungen mit Argon bei 87 K durchsetzen werden, und mit diesen auch der CRYOSYNC.

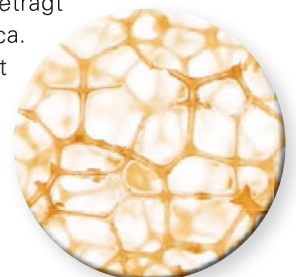
### Aktuelle IUPAC-Empfehlung für die Charakterisierung von Mikroporen

Die IUPAC-Empfehlung [1] geht auf folgende Punkte bei der Anwendung von Stickstoff für die Charakterisierung von Mikroporen ein:

- I. Sogenannte Ultramikroporen (Porendurchmesser  $< 0,7$  nm) besitzen nur Durchmesser von 2 bis 3 Moleküldurchmessern und werden durch einen primären Mikroporenfüllprozess mit Adsorbatatomen oder -molekülen gefüllt. Größere Mikroporen werden durch einen sekundären Mikroporenfüllprozess gefüllt, dieser Füllprozess erfolgt für  $N_2$  77K und Ar 87K im Bereich  $p/p_0 = 0,01-0,15$ .
- II. Das  $N_2$ -Molekül besitzt ein sogenanntes Quadrupolmoment, das durch die nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Elektronen um die Atomkerne des Moleküls hervorgerufen wird. Durch dieses Quadrupolmoment wechselwirken Stickstoffmoleküle in spezifischer Weise mit vielen funktionellen Oberflächengruppen und Ionen, z.B. den Kationen in Zeolithen, und verschieben den Anfangsrelativdruck der Isothermen stark zu niedrigeren Relativdrücken. Diese Verschiebung wird eben nicht durch die Porenstruktur hervorgerufen, die ja durch die Messung bestimmt werden soll. Diese unerwünschten Effekte können sogar dazu führen, dass Stickstoffmoleküle bei niedrigen Temperaturen durch spezifische Wechselwirkungen nahe der Poreneingänge an funktionellen Gruppen stärker adsorbiert sein können und nachfolgenden Molekülen den Diffusionsweg ins Poreninnere versperrern. In

der PARTIKELWELT15 haben wir anhand eigener Messungen im Temperaturbereich 77–200 K solche kinetischen Effekte am Beispiel des Zeolith 4A beschrieben [2]. Darüber hinaus wird die Verschiebung von der elektronischen Struktur der Oberfläche (unterschiedliche Polarität, Anwesenheit von Kationen, induzierte Dipole etc.) beeinflusst und kann somit für Proben mit unterschiedlich polaren Oberflächen verschieden stark ausgeprägt sein.

- III. Argon hat kein Quadrupolmoment und verursacht die genannten Probleme nicht, so dass man auf die Idee kommen könnte, Argonadsorption bei 77K zur Mikroporencharakterisierung anzuwenden. Leider liegt man damit aber 6,5K unter der Tripelpunkt-Temperatur von Argon und damit wird die Beschreibung der Adsorbatphase unscharf, da laut Phasendiagramm keine flüssige Argonphase besteht. (Anm. des Autors: Entsprechend kann man auch keine vollständigen Sorptionsisothermen von Ar 77K messen, denn der  $p_0$ -Wert der unterkühlten Argonflüssigkeit beträgt ca. 230 Torr, bei ca. 190 Torr resublimiert jedoch das zudosierte Argongas in der Messzelle bereits zu festem Argon).





IV. Argon bei 87 K besitzt all diese Probleme nicht und bietet damit die optimalen Messbedingungen hinsichtlich Gas, Temperatur und reiner Abhängigkeit des Sorptionsgleichgewichts von Porengröße und Porenform.

### Durchgeführte Messungen N<sub>2</sub> 77K und Ar 87K

Es wurden ein Faujasit-Zeolith, Kügelchen mit Durchmesser ca. 2mm, und eine engporige Aktivkohle, Granulat mit Korndurchmesser 1-4 mm, jeweils mit N<sub>2</sub> 77K und Ar 87K über den gesamten Relativdruckbereich  $p/p_0$  an einem AUTOSORB-iQ-MP-XR gemessen. Dazu wurden jeweils 100–200 mg der Proben eingewogen. Zur Probenvorbereitung wurde der Zeolith 6 h bei 350 °C evakuiert, die Aktivkohle für 6 h bei 300 °C. Vor den jeweiligen Messungen wurden die Proben für 16h in-situ an der Messstation ausgegast, direkt anschließend wurde die jeweilige Messung gestartet. Die Messbedingungen waren für alle Messungen einheitlich. Durch Anwendung des VectorDose™-Modus des AUTOSORB-iQ-MP-XR wurden für alle Isothermen die gleichen Gasdosierungen und Gleichgewichtskriterien gesetzt.

Abb. 1 zeigt die entsprechenden Messergebnisse für den Zeolithen (blau) und die Aktivkohle (rot). Die Argonisothermen liegen wegen der größeren Adsorbatdichte von Argon (vgl. Flüssigkeitsdichten von Ar und N<sub>2</sub>) erwartungsgemäß in beiden Fällen über den Stickstoffisothermen. Alle Isothermen sind nach der neuen IUPAC-Klassifizierung vom Typ I(a), typisch für mikroporöse Materialien mit Poren fast ausschließlich kleiner 1nm. Die Isothermen am Faujasit-Zeolith zeigen am Ende jeweils einen Anstieg, der auf ein Sekundärporensystem hinweist, welches sich durch den Binder der Zeolithpartikel erklärt. Es wird am Vergleich der beiden Isothermen deutlich, wie das Auffüllen des Sekundärporensystems sowohl von der N<sub>2</sub> 77K- als auch der Ar 87 K-Isotherme abgebildet wird.

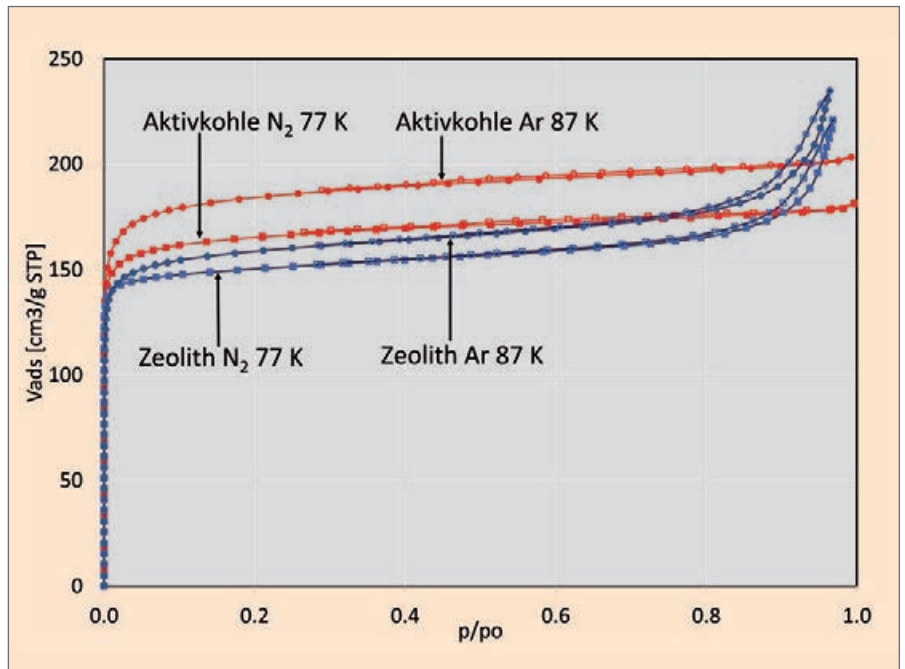
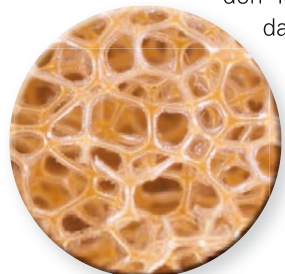


Abbildung 1 N<sub>2</sub> 77 K- und Ar 87 K-Isothermen von Aktivkohle (rot) und Zeolith (blau)

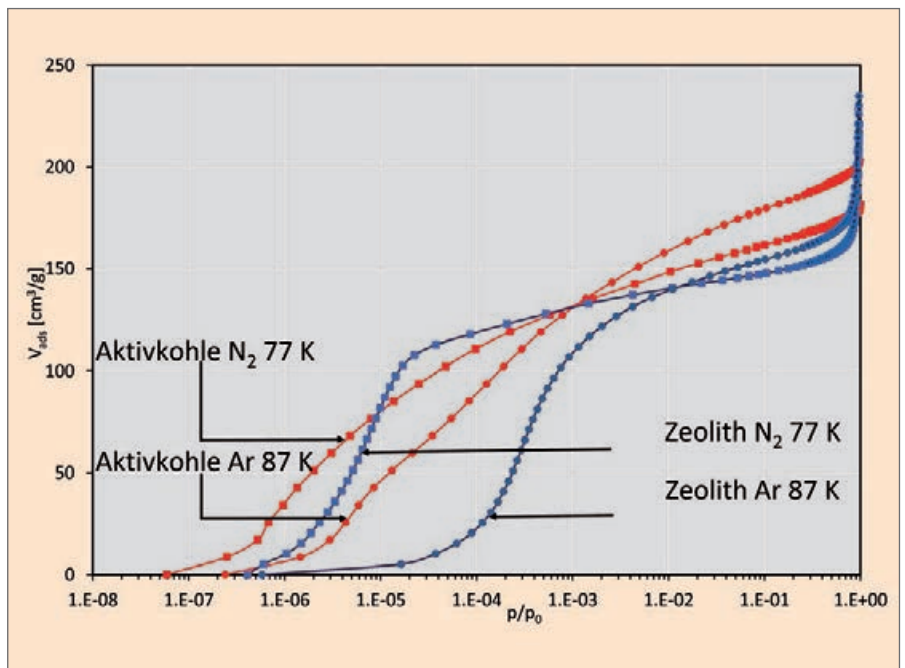


Abbildung 2 Logarithmische Darstellung der N<sub>2</sub> 77 K- und Ar 87 K-Adsorptionsisothermen von Aktivkohle (rot) und Zeolith (blau)

Table 1 Relativdruck  $p/p_0$  und Verhältnis N<sub>2</sub> und Ar im Anfangsbereich der Isotherme (adsorbierte Menge jeweils 35 cm<sup>3</sup>/g):

	$p/p_0$	Verhältnis $p/p_0$ Ar 87K zu $p/p_0$ N <sub>2</sub> 77K
Zeolith N <sub>2</sub> 77 K	0,000003	-
Zeolith Ar 87 K	0,00015	50
Aktivkohle N <sub>2</sub> 77 K	0,000001	-
Aktivkohle Ar 87 K	0,000006	6



## Diskussion der Sorptionsisothermen im Mikroporenbereich

Die Charakterisierung von Mikroporen verlangt die logarithmische Isothermendarstellung, wie sie in Abb. 2 gezeigt wird. Sichtbar wird, dass die Isothermen am Zeolith (blau) einen steileren Anstieg besitzen als die Aktivkohleisothermen (rot). Daraus kann man schlussfolgern, dass beim Zeolith eine engere Porenverteilung vorliegt als bei der Aktivkohle. Die Adsorption von  $N_2$  bzw. Ar erfolgt bei der Aktivkohle jeweils bei deutlich kleineren Relativdrücken als beim Zeolith, entsprechend wird die Aktivkohle auch einen Anteil kleinerer Poren als der Zeolith besitzen. Deutlich erkennt man diese Verschiebung der Zeolith- und Aktivkohle-Isotherme zueinander bei Ar 87 K. Weiter lässt sich aus Abb. 2 in Verbindung mit den IUPAC-Ausführungen schlussfolgern:

- a) Argonisothermen bei 87 K sind durch die Verschiebung zu höheren Relativdrücken messtechnisch leichter zu erfassen als Stickstoffisothermen bei 77 K.
- b) Durch die höhere Messtemperatur von 87 K treten weniger kinetische Probleme bei der Diffusion von Molekülen in enge Mikroporen und damit bei der Messung auf.
- c) Deutlich wird aber im steilen Anstieg der Mikroporenfüllung, dass die Kurvenform der  $N_2$ - und Ar-Isothermen jeweils gleich ist, insbesondere beim Zeolith wird optisch sehr deutlich, dass die Ar 87 K-Isotherme wie eine Verschiebung der  $N_2$  77 K-Isotherme zu höheren Drücken aussieht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Isothermenform in diesem Mikroporenfüllbereich allein vom Adsorbens, nicht aber vom Adsorptiv abhängt.
- d) Quadrupoleffekte von  $N_2$  zur Feststoffoberfläche sollten sich fast ausschließlich in der ersten Adsorbatschicht auswirken, wenn man daraus resultierende Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in den anderen Schichten als vernachlässigbar ansieht. Das bedeutet, dass nur die Parameter vom Quadrupolmoment des  $N_2$  abhängig sein sollten, deren Berechnung in irgendeiner Form aus dem Aufbau der jeweils ersten Ad-

sorbatschicht resultiert. Im Falle von mikroporösen Strukturen betrifft dies das primäre Mikroporenfüllen mit den steilen Isothermenanstiegen im Niederdruckbereich.

e) Wenn die Isothermenverschiebungen zwischen  $N_2$  77 K- und Ar 87 K-Isothermen nur Temperatureffekte wären, dann müsste dieser Term bei der Isothermenverschiebung bei Aktivkohle und Zeolith gleich sein. Tabelle 1 zeigt jedoch für das Beispiel einer konstanten Beladung von  $35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , dass die zugehörigen  $p/p_0$  von Ar 87 K zu  $N_2$  77 K im Fall der Aktivkohle um den Faktor 6 differieren, während der Faktor beim Zeolith 50 beträgt.

f) Geht man davon aus, dass die Porenuntersuchungen mit Argon bei 87 K bzw. die Ar-Sorptionsisothermen nicht von spezifischen Quadrupolwechselwirkungen verfälscht werden, so zeigen die Verschiebungen der  $N_2$ -Isothermen von Aktivkohle und Zeolith gegenüber den Ar-Isothermen, dass sie außer vom Temperatur-Term auch von einem spezifischen Wechselwirkungsterm abhängen, welcher das Quadrupolmoment des  $N_2$ , aber auch Polaritätseigenschaften der Oberfläche enthält. Man kann dies auch schematisch schreiben als  $L = T + A + W$  mit

L Verschiebung der  $N_2$  77 K- zur Ar 87 K-Isotherme zu niedrigeren Relativdrücken, experimentell bestimmbar

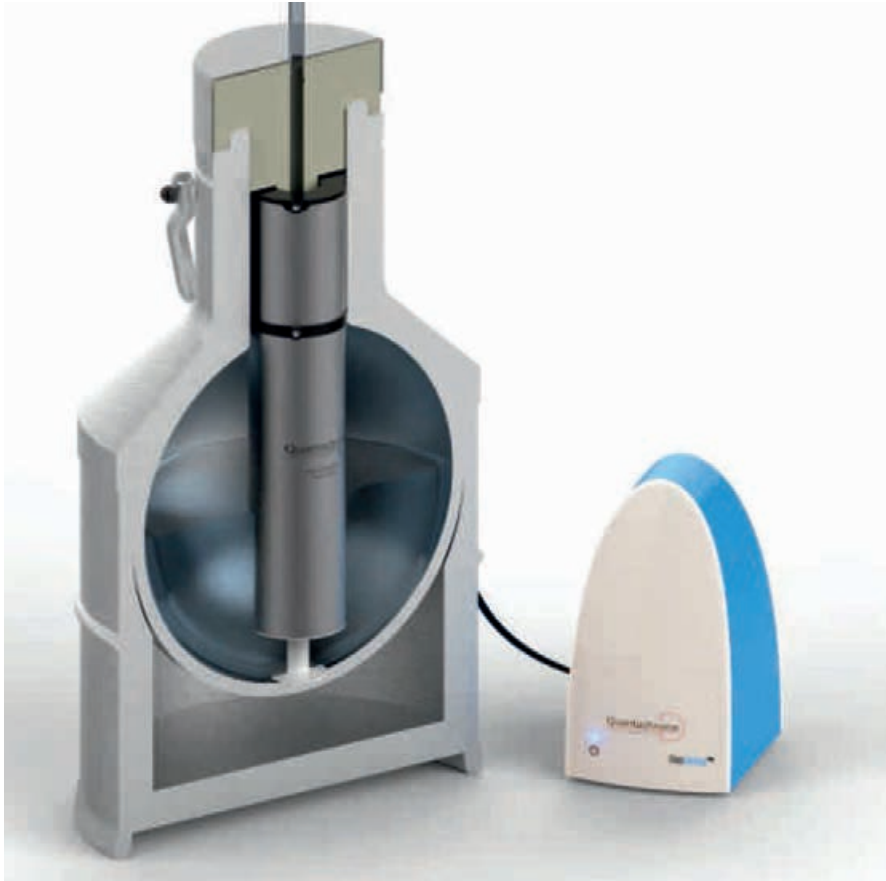
T Temperatur-Term der Verschiebung von 87 K zu 77 K, experimentell bestimmbar

A unspezifischer Adsorbat-Feststoff-Term, enthält z.B. die Atom- oder Molekülgrößen, ermöglicht Berechnungsansätze von Porenstrukturen auf Basis unspezifischer (z.B. van-der Waals-) Wechselwirkungen

W spezifischer Adsorbat-Feststoff-Wechselwirkungsterm, enthält eventuelle Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen zwischen Adsorbat und Feststoff, vermeidbar durch Ar 87 K-Messungen

Bei bekannten Porenverteilungen von Materialien kann man versuchen, diesen spezifischen Wechselwirkungsterm  $W$  in der Auswertung, z.B. in einem entsprechenden NLDFT-Auswertekernel, mit zu berücksichtigen. In der Praxis ist dies für die überwiegende Anzahl der porösen Feststoffe nicht möglich. Für die meisten Materialien ist der spezifische Wechselwirkungsterm  $W$  unbestimmt. Aus der Not heraus wird dieser Term durch Mittelwerte genähert, wie bei Zeolithen, wo für Berechnungen meist ein einheitlicher Wechselwirkungsparameter, oder im Falle der NLDFT-Auswertungein Auswertekernel für alle Zeolithe verwendet wird. Dies berücksichtigt nicht, dass die Zeolithe sehr verschieden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ausgetauschten Kationen sind. Deshalb führt die sehr unterschiedliche Linksverschiebung der  $N_2$ - zu den Ar-Isothermen, wie aus Abb. 2 ersichtlich, zur IUPAC-Empfehlung für Ar 87 K. Der spezifische Wechselwirkungsterm  $W$  fällt damit aus der Problemstellung weg. D.h. wenn die spezifischen Wechselwirkungen des  $N_2$ -Quadrupolmoments nicht verhindert oder für die meisten Materialien in der Auswertung nicht berücksichtigt werden können, so sollten sie durch die Messung mit Argon bei 87 K vermieden werden.





**Abbildung 3** CRYOSYNC-Option (Querschnitt) zur Realisierung der Messtemperatur für IUPAC-empfohlene Mikroporenmessungen mit Ar bei 87 K unter Verwendung von Flüssigstickstoff als Kühlmittel

### Warum sich Ar 87K Messungen mit dem neuen CRYOSYNC durchsetzen werden

Die Option CRYOSYNC (Abb. 3) synchronisiert Messungen für mikroporöse Porenstrukturen in Richtung der IUPAC-Empfehlung von Ar 87K und verwendet dabei den preiswerten und fast überall verfügbaren Flüssigstickstoff als Kältemittel. Schon bisher war für die Realisierung von 87K als Messtemperatur Flüssigargon möglich und wer dies z.B. für andere Messgeräte benötigt und deshalb immer ausreichend davon nutzen kann, wird sicher bei dieser Temperierung mit Flüssigargon bleiben. Viele Nutzer von Mikroporenanalysegeräten unterschiedlicher Art haben jedoch Probleme mit der Beschaffung von Flüssigargon bzw. empfinden die Kosten und den Aufwand, für einzelne Mikroporenmessungen ein zusätzliches Dewargefäß mit Flüssigargon bereitzustellen und zu bevorzugen, als zu aufwändig.

Alternativ gibt es eine sogenannte CRYOCOOLER-Option für den Temperaturbereich von 20K bis Raumtemperatur. Damit können beliebige Messtemperaturen realisiert werden, z.B. für H<sub>2</sub>-Sorption bei 20K oder das Vermessen einer Isothermenschar für thermodynamische Auswertungen bei 77, 87, 97, 107 und 117K. Entsprechend ist auch die Temperatur 87K für Argonmessungen mit dem CRYOCOOLER einzustellen. Der neue CRYOSYNC ist im Vergleich zum CRYOCOOLER speziell auf die Temperatur 87K optimiert und dadurch enorm preiswerter als ein CRYOCOOLER. Damit ergeben sich Vorteile, welche die Anwendung von Argon bei 87 K zur Mikroporenmessung fast jedem Gerätenutzer ermöglichen:

- Argon 87 K-Messungen werden aus fachlichen Gründen von der IUPAC für Mikroporenuntersuchungen empfohlen, zunehmend wird sich dies in der wissenschaftlichen Literatur als Erfordernis und zur Vergleichbarkeit von Mikroporenmessdaten durchsetzen.

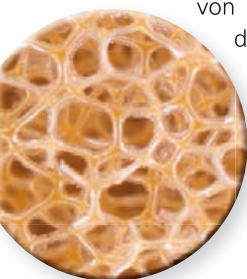


- Die CRYOSYNC-Technologie ermöglicht hochpräzise Messdaten durch eine extrem stabile Temperierung der Probe, so dass keine kontinuierliche Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks  $p_0$  während der Messung mehr notwendig ist.
- Der CRYOSYNC ist mit Messgeräten anderer Hersteller kompatibel: Mit einer unabhängigen Kontrollbox und CryoTemp-Monitorsoftware kann die Option als stand-alone betrieben werden und ist deshalb mit jedem Gassorptionssystem kompatibel, das externe Temperaturkontrolle erlaubt.
- Preislich ist die CRYOSYNC-Option in den Gesamtkosten (Anschaffungs- und Folgekosten) deutlich günstiger als ein CRYOCOOLER und kann mit der Verwendung von Flüssigargon konkurrieren: kein zusätzliches Flüssigargon-Dewargefäß notwendig, kein Zeitverbrauch durch Besorgen von Flüssigargon, Befüllung des CRYOSYNC mit deutlich preiswerterem Flüssigstickstoff anstatt Flüssigargon.
- Die Haltezeit bei nur einer Flüssigstickstofffüllung beträgt bei einer Solltemperatur von 87 K mindestens 50 Stunden, der Energieverbrauch der CRYOSYNC-Option ist minimal.

Melden Sie sich einfach bei [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) oder telefonisch unter +49 (0)8134 93240, wenn Sie mehr zum CRYOSYNC wissen wollen. Fast alles ist möglich: weitere Informationen, Diskussion und Prüfung, ob der CRYOSYNC auch mit Ihrem Adsorptionsgerät kompatibel ist, CRYOSYNC-Preisangebot, Miet- oder Mietkaufangebot...

### Literatur

- [1] Thommes et al., *Pure Appl. Chem.* 87(9-10), 1051-1069 (2015)
- [2] C. Reichenbach, D. Klank, *PARTIKELWELT* 15 (2014), 17-20





## **Auftragsmessungen zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und Formkörpern sowie Oberflächen und Poren – der neue LabSPA-Katalog**

Im LabSPA – dem Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse – treffen Problemstellungen rund um die Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und Formkörpern, Oberflächen und Poren auf kompetente Antworten und belastbare Lösungen. Egal ob Einzelmessungen oder Messreihen, die Übernahme externer Qualitätskontrollen oder freiformulierter Laborprojekte, ein qualifiziertes Laborteam mit langjährigen Erfahrungen und eine exzellente Laborausstattung garantieren eine professionelle Auftragsabwicklung.

Geben Sie sich nicht mit einfachen Datenausdrucken zufrieden: Neben hochgenauen Messergebnissen, profunden Auswertungen und Interpretationen stehen Ihnen die Mitarbeiter(innen) des LabSPA bei der Erläuterung der Messmethoden im direkten Kontakt Rede und Antwort. Sicherlich profitiert auch Ihre Anwendung von unseren langjährigen praktischen Erfahrungen mit den unterschiedlichsten Materialien und Applikationen.

Um der zunehmenden Komplexität der Aufgabenstellungen gerecht zu werden, bieten wir Ihnen neben einem umfangreichen Angebot an Messmethoden auch maßgeschneiderte Auftragsforschung. Sollte sich die Anschaffung eines Messgerätes für Ihr Unternehmen vorerst nicht lohnen, ist eine kostengünstige Übernahme der Messaufgaben entsprechend Ihrer Vorgaben

(gemäß Standard Operation Procedures) möglich.

Eine Übersicht unserer Messmethoden findet sich im aktuellen LabSPA-Katalog. Dieser kann per E-Mail bei [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) angefordert werden. In Abhängigkeit Ihrer Applikation messen wir für Sie:

### **Dispersionen**

Die klassische Partikelgrößenanalyse (nass/trocken, vom Millimeter- bis in den Nanometerbereich) komplettieren wir mit Partikelformanalyse, Zetapotential, viskoelastische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Scherrate und der Temperatur, Stabilität von Dispersionen und Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Filmen, Methodenentwicklungen für spezielle Aufgabenstellungen und Projektbearbeitung bis hin zum Nanomaterialtest nach EU-Definition 2011/696/EU mittels LabSPA-Nano-Verfahren.

### **Pulver und Formkörper**

Umfassende Charakterisierung von Partikelgröße und -form, Dichte, Rohdichte und Stampfdichte, BET-Oberfläche und Porenanalyse vom Mikroporen- bis in den Makroporenbereich, DVS-Wasserdampfsorption und Geschlossenheit von Schaumstoffen, weitere Pulveruntersuchungen inklusive Probenvorbereitung und Probenteilung.

### **Oberflächen und Poren**

Die Bestimmung von BET-Oberflächen, die Anwendung der Gasadsorption zur Charakterisierung von Mikro- und Mesoporen sowie der Quecksilberporosimetrie für Meso- und Makroporen sind bei uns langjähriger Standard. Diese Messmöglichkeiten komplettieren wir rund um die Begriffe Adsorbentien und Katalysatoren:

- Das CRYOSYNC gehört zukünftig zur Standardausstattung und so sind jederzeit IUPAC-konforme Mikroporenmessungen mit Argon bei 87 K möglich
- Normaldruck- und Hochdruckmessungen von Gasen und Dämpfen
- Gemischadsorption (Durchbruchskurven) von Gasen und Gas-Dampfgemischen
- statisch-volumetrische und dynamische Chemisorption, temperaturprogrammierte Reaktionen, auch mit MS-Analytik, zur Charakterisierung von Katalysatoren
- Untersuchung von Filtern und Membranen mittels Kapillarfluss-Porometrie u.a.

Weitere Anregungen und interessante Aspekte zu den Anwendungsgebieten, Messmethoden und Analysegeräten finden Sie auf [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de).

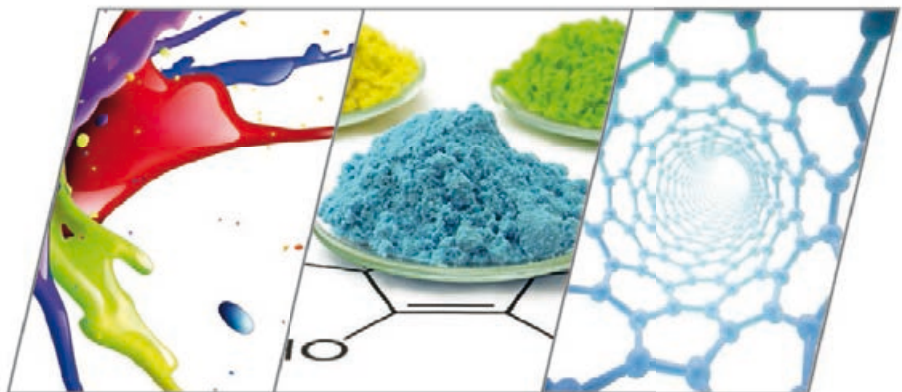


# LabSPA

## Ihr Labor für wissenschaftliche Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen

- Auftragsanalytik
- Methodenentwicklung
- Projektarbeit

Partikelgröße  
Teilchenform  
Dispersionsstabilität  
Zetapotential  
Mikrorheologie  
Dynamische Viskosität  
Trocknungsverhalten  
Nano nach EU-Definition  
Spezifische Dispersionsprojekte  
BET-Oberfläche  
Gassorption / Porenanalyse  
Chemisorption  
TPX von Gasen und Dämpfen  
Quecksilberporosimetrie  
Kapillarfluss-Porometrie  
Dampfadsorption  
Hochdrucksorption  
Durchbruchkurven  
Mischgasadsorption  
Spezielle Sorptionsanalysen  
Dichte und Stampfdichte  
Probenvorbereitung  
Methodenentwicklung  
Weiterbildungen/Schulungen



**Dispersionen**

**Pulver**

**poröse Stoffe**

Gerne senden wir Ihnen unseren aktuellen  
LabSPA-Katalog für Auftragsanalysen zu.  
[info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) • Tel. +49 8134-9324-0

**Quantachrome**  
Your partner in  
particle characterization

[www.quantachrome.eu.com](http://www.quantachrome.eu.com)