

Liebe Leserinnen und Leser,

große Resonanz erhielten wir auf die erste Ausgabe unserer *PARTIKELWELT* vom September letzten Jahres. Dies bestärkt uns darin, mit der *PARTIKELWELT* weiter über Fragestellungen aus dem Bereich der Charakterisierung feinteiliger und poröser Feststoffe zu berichten.



Besonders erfreulich war, dass die Resonanz aus den unterschiedlichsten Branchen und Fachgebieten erfolgte. In unserer täglichen Arbeit liefern wir unsere Messgeräte ja an verschiedenste Nutzerinnen und Nutzer aus. Einige von ihnen besitzen bereits lange Erfahrung mit einer Messmethode während andere gerade dabei sind, diese Methode für die Untersuchung bestimmter Probenarten zu entdecken, einzusetzen oder zu validieren und dabei tiefer zu durchdenken. Auch mit unserer neuen Partikelwelt möchten wir die Grundlagen der Messmethoden mit Messmöglichkeiten, Ergebnissen und praktischen Erfahrungen verbinden.

Obwohl wir noch gar nicht alle Wünsche erfüllen konnten, die mit den Faxantworten zur letzten Partikelwelt an uns herangetragen wurden, freuen wir uns schon jetzt auf neue Anfragen. Auf das geäußerte Seminarinteresse haben wir nun reagiert. Seite 8 und der Antwortbogen beinhalten Orte und Termine unserer Herbstveranstaltungen. Interessenten an der Dichtemessung/Gaspyknometrie können außerdem per Faxantwort unserer lukrativen Sonderangebot für alle thermostatisierbaren *QUANTACHROME*-Pyknometer anfordern, es ist ab sofort und bis zum Ende des Jahres 2003 gültig.

Wir hoffen auch mit dieser Partikelwelt möglichst vielen Leserinnen und Lesern Anregungen geben zu können. Sollte Ihnen manche Textpassage jedoch zu kurz sein, so fragen Sie uns ruhig nach ausführlicheren Informationen.

Ich wünsche Ihnen alles Gute, Spaß bei der Lektüre und viel Erfolg für Ihre Arbeit,

D. Klank

Ihr Dr. Dietmar Klank

Fachbeiträge in dieser Ausgabe

- Seite 2** Partikelgrößenanalyse – der Mikrometerbereich...
- Seite 4** Partikelgrößenanalyse – der Nanometerbereich...
- Seite 6** Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 2)
- Seite 7** Dichtebestimmung von Feststoffen und neue Anwendungen mit dem ULTRAPYCNOMETER 1000T

Lesen Sie außerdem

- Seite 1** Enthüllung auf der Achema: Das CILAS 930e!
BET-Oberfläche und Porenverteilung: Die neue NOVA e-Serie ist da!
- Seite 3/5** News
- Seite 8** Messen/Seminare und QUANTACHROME-Impressionen

Enthüllung auf der Achema: Das CILAS 930e!

Das bekannte *CILAS 920*, ein Standard in der Qualitätskontrolle für Partikelgrößenanalysen, hat es eigentlich nicht verdient abgelöst zu werden. Doch irgendwann ist Ruhestand angesagt, deshalb präsentiert CILAS den Nachfolger: *CILAS 930e*, ebenso robust, ebenso wartungsarm, ebenso mit langlebiger Lasertechnik ausgestattet und ebenso bedienerfreundlich. Das neue *CILAS 930e* hat natürlich auch mehr: mehr Messbereich, mehr Auflösung, mehr Software.

Wollen Sie Ihr älteres CILAS ablösen: *CILAS 930e*! Wollen Sie sich Ihr erstes Partikelmessgerät zulegen: *CILAS 930e*!

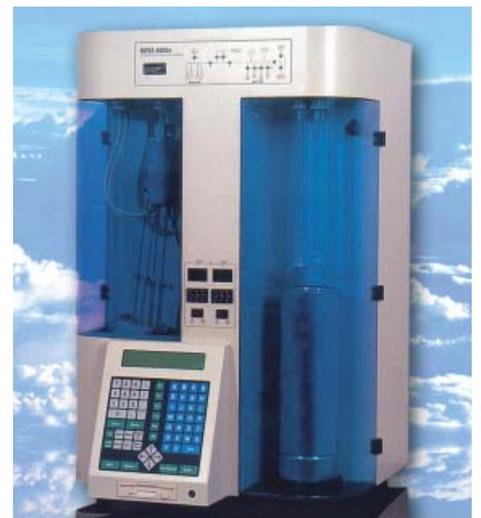
Ausgepackt wird das *CILAS 930e* erstmals auf der Achema im Mai 2003.



Außerdem auf der Achema: Die NOVA e-Serie!

Tolles Outfit, extreme Flexibilität im Proben-durchsatz, Software die kaum Wünsche offen lässt: die *NOVA e-Serie*.

Kaum auf dem Markt entwickeln sich die neuen Oberflächen- und Porositätsanalytoren dieser Serie zu einem Standard. Die Anwendungen für die ersten von uns ausgelieferten Geräte erstrecken sich von Katalysatoren bis zu keramischen Pulvern für medizinische Anwendungen. Die neue *NOVA e-Serie* wurde sowohl für die Forschung im Hochschulbereich als auch für die Produktkontrolle entwickelt. Speziell für die Pharmazie gibt es die *NOVA P-Serie*, welche erstmals die Hardware- und Softwareforderungen der in diesem Bereich unabhängigen FDA-Richtlinien 21 CFR Part 11 erfüllt.



Partikelgrößenanalyse – der Mikrometerbereich...

Der Mikrometerbereich ist der typische Bereich für viele Pulverarten und disperse Systeme, die in unterschiedlichsten Branchen entwickelt, eingesetzt und weiterverarbeitet werden. Eine Partikelgrößenanalyse bildet eine wesentliche Grundlage der Charakterisierung von Pulvern, Suspensionen und Emulsionen. Dabei wird der Begriff oft auf den eigentlichen Messvorgang reduziert, welcher die primäre Grundlage der Messergebnisse bildet. Im folgenden soll die Partikelgrößenanalyse weiter gefasst werden. In der Praxis steht man vor der Bewertung von Einzelmessungen, welche selbst durchgeführt wurden oder von denen man nur den Ergebnisbericht erhält. Dabei ist es wichtig, immer den gesamten Prozess von der Probennahme über die Dispergierung bis zur Messung im Blick zu behalten.

Probennahme und Probenteilung

Insbesondere auf die Probenteilung wurde anhand des QUANTACHROME-Mikroriffers in der letzten Partikelwelt eingegangen, mit dem Proben so heruntergeteilt werden können, dass repräsentative Probenmengen für typische Partikelanalysen resultieren.

Dispergierung

Jede Dispergiermethode hat Vor- und Nachteile, und so hängt deren Einsatz maßgeblich von der Probenart, vom Partikelgrößenbereich und auch von der Aufgabenstellung ab. Die Trockendispergierung ist vorteilhaft, wenn keine Dispergierprobleme zu erwarten sind oder sich die Proben in Flüssigkeiten lösen. Unterschiedliche Dispergiereinrichtungen verweisen aber selbst schon auf eine Begrenzung des Einsatzbereiches, insbesondere bei flexiblen Aufgabenstellungen. Die Nassdispergierung hat den Vorteil, dass Dispergierparameter wie Ultraschallzeit und Ultraschallstärke, Dispergierhilfsmittel und gegebenenfalls auch die Flüssigkeit selbst flexibel an neue Applikationen angepasst werden können. In Abb. 1 ist dies schematisch für das Dispergierhilfsmittel verdeutlicht. Verwendet man es nicht, misst man oft Agglomerate (links), mit Dispergierhilfsmittel und Ultraschall werden die Primärkörner voneinander getrennt und als Primärkörner in der Suspension gehalten.

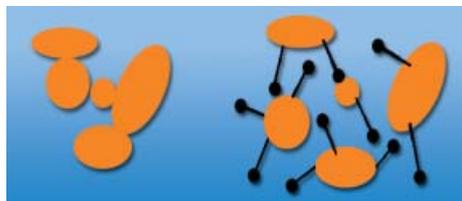


Abb. 1 Dispergierzustand der Primärkörner in Abhängigkeit vom Dispergierhilfsmittel

Dispergierhilfsmittel werden meist in wässrigen Dispersionen verwendet. Für manche Probenarten wird vorher ein Benetzungsmittel angewendet, auf diese Weise können hydrophobe Pulver, wie Graphit, Ruß und Aktivkohlen, gut in Wasser gemessen werden. Hier werden jedoch Messergebnisse vorgestellt, welche aus Messungen in Isopropanol resultieren, bei denen auch ohne Benetzungs- und Dispergiermittel ausgezeichnete Ergebnisse erzielt werden. Alle Proben wurden mit dem CILAS 1064L in Isopropanol unter Verwendung der Flüssigkeitsaufbereitungsanlage ARU (Abb. 2) dispergiert



Abb. 2 ARU (Alcohol Recycling Unit) minimiert den Isopropanolbedarf um 97%

und gemessen. Der Einsatz von Isopropanol kann so den manuellen Aufwand als auch die Fehlerquellen bei der Dispergierung deutlich verringern.

Es sei angemerkt, dass in der Praxis mit der ARU nicht nur Isopropanol aufbereitet wird, Ethanol und Silikonöl sind weitere Beispiele. Egal welche Flüssigkeit: Tausende Messungen bei einem Einsatz von 40 Liter Flüssigkeit begeistern viele Anwender.

Messmethode

Bei der Laserbeugung wird der Laserstrahl an den Partikeln gebeugt, wie dies in Abb. 3 schematisch anhand eines Einzelkorns veranschaulicht ist. Durch diese Lichtbeugung entsteht ein Beugungsmuster, dessen zweidimensionale Darstellung rechts zu sehen ist. Dreht man dieses Diagramm um 90°, so ist auf der x-Achse der Winkel aufgetragen, also die Ablenkung vom geraden Durchgang des Lichts (=0°). Man erkennt, dass sich durch die Beugung mehrere Intensitätsmaxima und -minima ergeben.

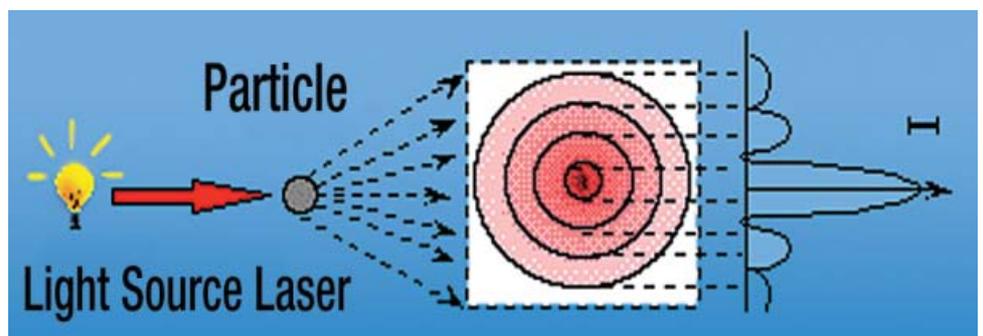


Abb. 3 Schema der Laserbeugung

In Abb. 4 ist dies oben für große und darunter für kleine Partikel jeweils einer Größe dreidimensional verdeutlicht. Hier stellt die Horizontale wiederum winkelabhängige Abstände dar, während die Vertikale ein Maß für die Lichtintensität ist. Das Beugungsmuster des Gemisches von großen und kleinen Partikeln (Abb. 4, unten) zeigt die Summe beider Partikelarten: 1. das breite Minimum der kleinen Partikel, 2. das breite Maximum der kleinen Partikel bei kleinen y-Werten, 3. das aufgesetzte (summierte), schmale Maximum der großen Partikel.

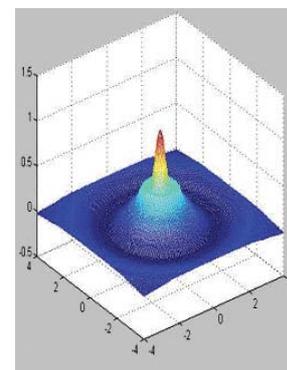
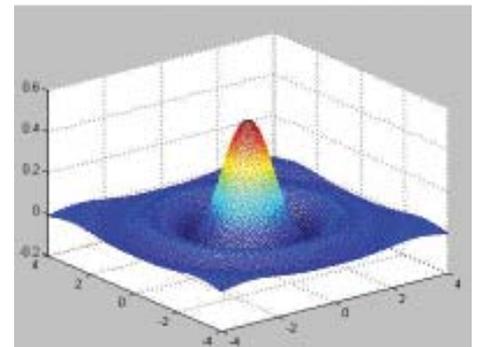
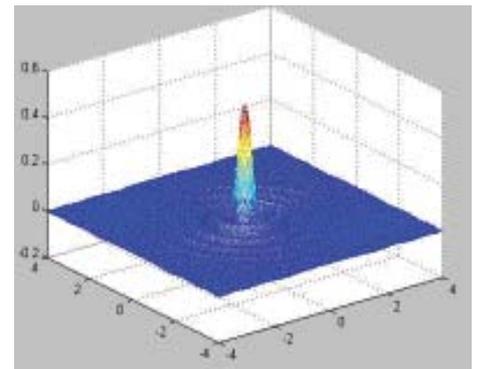


Abb. 4 Dreidimensionale Beugungsmuster großer (ganz oben) und kleiner Partikel (mittig) sowie des Partikelgemisches (links) aus den monodispersen Teilmengen

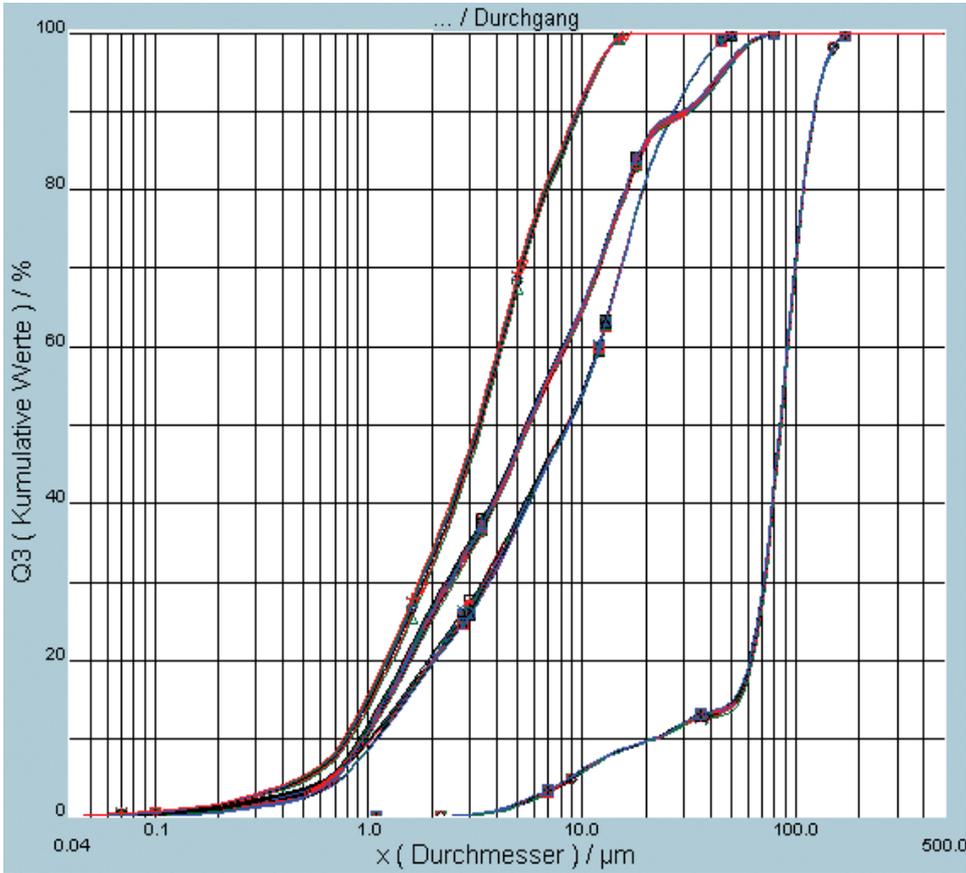


Abb. 5 CILAS 1064L, von links nach rechts mit Anzahl der Messungen: Titandioxid (20), Kalksteinmehl (20), Zement (100) und Kieselgel (20)

Die Beugungsmuster unterschiedlich großer Partikel sind bekannt. Aufgabe ist es, aus einer experimentellen Kurve (Intensität in Abhängigkeit vom Winkel) den Anteil des theoretischen Spektrums aller Partikelgrößen vom experimentell ermittelten Gesamtspektrum zu berechnen.

Messergebnisse

Sind die Dispergierungsfragen bewältigt, folgt die eigentliche Messung. Es steht die Anforderung, reproduzierbar die Primärpartikel, und nur diese, zu erfassen. Hier hängt viel vom optischen System ab. Bei CILAS-Granulometern

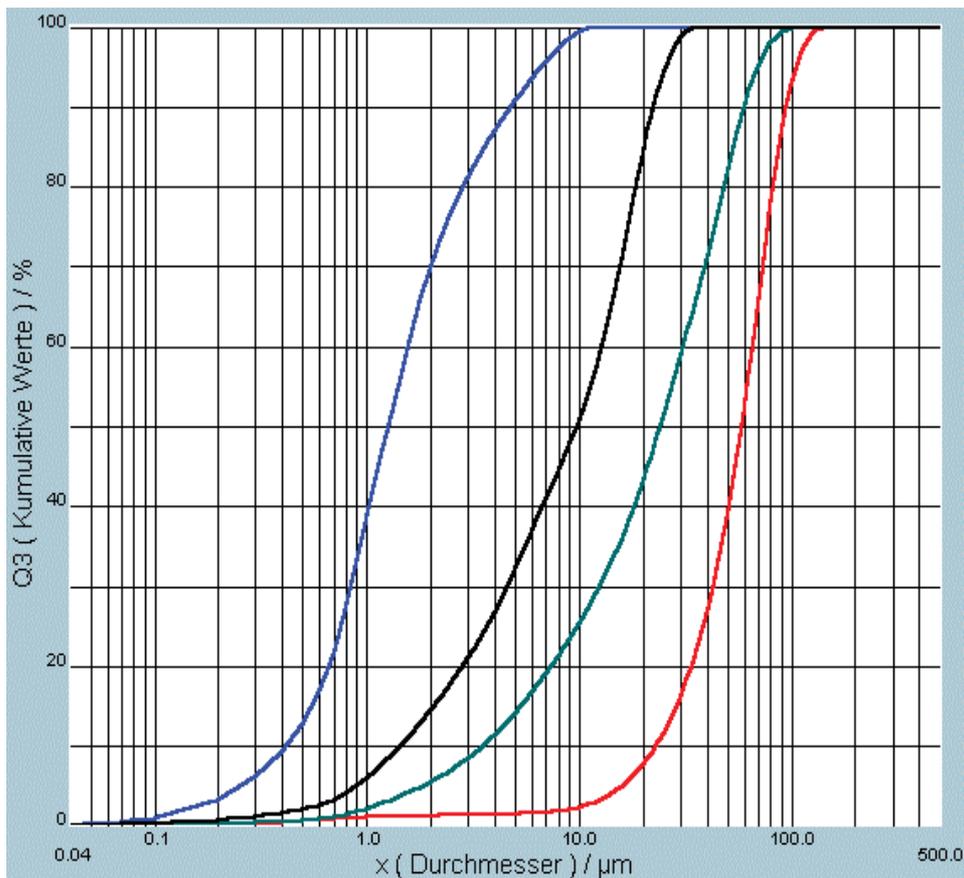


Abb. 6 CILAS 1064L, von links nach rechts: Zinkoxid, Graphit, Lactose und Milchpulver

muss nichts gewechselt und nichts justiert werden, alles ist unverrückbar auf den bewusst kurzgehaltenen optischen Bänken integriert. Das Design des Pump- und Rührsystems gibt die Sicherheit, dass Peaks im Grobbereich nicht durch Luftblasen hervorgerufen oder verfälscht werden.

In Abb. 5 und 6 sind Partikelgrößenverteilungen unterschiedlichster Stoffgruppen dargestellt. In Abb. 5 handelt es sich um Reproduzierbarkeitsuntersuchungen. Es sind insgesamt 160 Messungen dargestellt, 100 von Zement und jeweils 20 von Kalksteinmehl, Titandioxid und Kieselgel.

Abb. 6 verdeutlicht, wie auch nichtmineralische Pulver hervorragend in Isopropanol, ohne Benetzungs- und Dispergiermittel, analysiert werden können. Diese Untersuchungen wurden schon in Hinblick auf einen Beitrag in der nächsten PARTIKELWELT durchgeführt. Aus Partikelgrößenverteilungen lassen sich auch spezifische Oberflächen berechnen. Wie diese mit gemessenen BET-Oberflächen korrelieren soll in unserer nächsten Ausgabe vorgestellt werden.

Fazit

Die Laserbeugung ist die Standardmethode für den Mikrometerbereich, wobei CILAS-Granulometer im Feinbereich bis 0,04 µm und im Grobbereich bis 2,5 mm über den Mikrometerbereich hinausgehen können. Während im Millimeterbereich verständlicherweise oft die Siebung eingesetzt wird, gibt es im Nanometerbereich andere Messverfahren. Wie dabei sogar Partikelgrößenverteilungen in konzentrierten Dispersionen analysierbar sind, lesen Sie im nachfolgenden Beitrag dieser PARTIKELWELT.

Die für die Partikelgrößenanalysen im nebenstehenden Beitrag verwendete ARU (Alcohol Recycling Unit)

- ermöglicht kontinuierliche Partikelgrößenanalysen in Isopropanol oder einer anderen Flüssigkeit,
- bereitet die Flüssigkeit für die Korngrößenanalysen vollautomatisch auf,
- reduziert den Flüssigkeitsverbrauch für Korngrößenanalysen um ca. 97%,
- ist mit allen Funktionen vollständig in die Software der CILAS-Granulometer integriert,
- ermöglicht vollautomatisch beliebige Füll- und Spülzyklen der CILAS-Geräte,
- verringert den manuellen Bedienungsaufwand
- ist ökologisch und ökonomisch sinnvoll,
- ist flexibel und praxiserprobt.

Partikelgrößenanalyse – der Nanometerbereich...

Charakterisierung konzentrierter Dispersionen und Emulsionen durch Akustik und Elektroakustik

Teil 1: Grundlagen der Partikelgrößenbestimmung durch Akustik

Die umfassende Charakterisierung von Dispersionen und Emulsionen im Nanometerbereich gewinnt zunehmend an Bedeutung. Die akustischen Spektrometer von Dispersion Technology ermöglichen die Bestimmung der Größenverteilungen von Partikeln über den gesamten Nano- und Mikrometerbereich. Ein wesentlicher Vorteil der Ultraschallspektroskopie ist hierbei die Möglichkeit, Messungen in hochkonzentrierten Dispersionen und Emulsionen durchführen zu können. Dies trifft auch auf die Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektroakustik zu.

Nach diesem Beitrag – Grundlagen der Partikelgrößenbestimmung durch Akustik, erscheinen in den folgenden Ausgaben der *PARTIKELWELT* weitere grundlegende Theorien und Messprinzipien der Analysengeräte von Dispersion Technology zur umfassenden Charakterisierung konzentrierter disperser Systeme: Elektroakustische Theorie/Zetapotential, Akustische und Elektroakustische Messtechnik, Informationen zur Rheologie aus akustischen Messungen.

Akustische Theorie

Mit den akustischen Spektrometern von *Dispersion Technology* werden die makroskopischen Messgrößen Ultraschallabschwächung, Schallgeschwindigkeit und akustische Impedanz gemessen. Über akustische Theorien lassen sich diese Messgrößen in Beziehung zu den mikroskopischen Eigenschaften des heterogenen Systems setzen. Diese sind z.B. die Partikelgrößenverteilung, die Zusammensetzung, Informationen zur Struktur und Rheologie.

Ultraschall eignet sich hervorragend zur Untersuchung konzentrierter disperser Systeme. Daher muss die akustische Theorie auf jeden Fall auf solche Systeme anwendbar sein, d.h. Partikel-Partikel-Wechselwirkungen berücksichtigen.

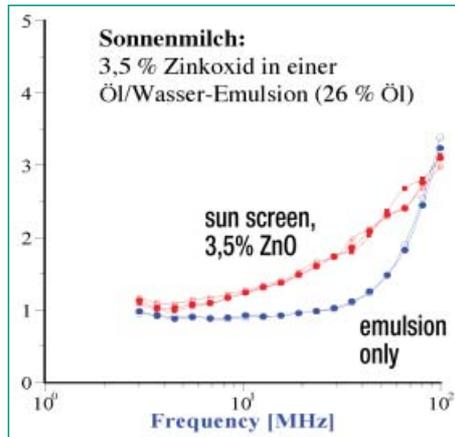


Abb. 2 Ultraschallabschwächungsspektren für eine Sonnenmilch und die zugrundeliegende Öl in Wasser Emulsion

der Wechselwirkung des Schalls mit dem dispersen System nötig. Die 6 wichtigsten Mechanismen sind:

- 1 Der **viskose** Mechanismus ist hydrodynamischer Natur. Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Partikeln und Medium kommt es im akustischen Feld zu einer Oszillation der Partikel im Medium. Als Folge hiervon gleiten die Flüssigkeitsschichten und Partikeloberflächen aneinander vorbei (Scherung). Daraus folgt ein Verlust an akustischer

flächen (thermodynamischer Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur). Schallabschwächung durch solche thermischen Effekte ist dominant bei „weichen“ Partikeln wie Latices und in Emulsionen.

- 3 Der Mechanismus der **Streuung** ist prinzipiell derselbe wie im Fall der Lichtstreuung. Akustische Energie geht hierbei nicht verloren, sondern der Schall wird an den Partikeln gestreut; dieser gestreute Anteil erreicht nicht den Schallempfänger. Die Streuung trägt somit zur Gesamtschallabschwächung bei. Dieser Beitrag wird bei Partikeln größer als 3 µm signifikant.
- 4 Der **intrinsische** Mechanismus beruht auf der Wechselwirkung des Schalls mit dem reinen Medium bzw. den „reinen“ Partikeln. Diese Wechselwirkung mit den reinen homogenen Phasen geschieht auf molekularer Ebene.
- 5 Verluste an akustischer Energie durch **Strukturbildung** verbinden die Akustik mit der Rheologie. Solche Effekte treten auf, wenn die Partikel in einer Art Netzwerk miteinander verbunden sind. Die Oszillation derart verbundener Partikel kann zu zusätzlichen Verlusten an akustischer Energie führen.
- 6 Der **elektrokinetische** Mechanismus beschreibt die Wechselwirkung des Ultraschalls mit den elektrischen Doppelschichten der Partikel. Die Oszillation der geladenen Partikel im akustischen Feld führt zu einem alternierenden elektrischen Feld. Dieser Effekt bildet die Grundlage elektroakustischer Messungen. Der Beitrag zur gesamten Schallabschwächung ist allerdings vernachlässigbar. Damit sind akustische Messungen unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der Dispersion möglich.

Für die Berechnung von Partikelgrößen aus Ultraschallspektren sind vor allem die ersten 4 Mechanismen relevant.

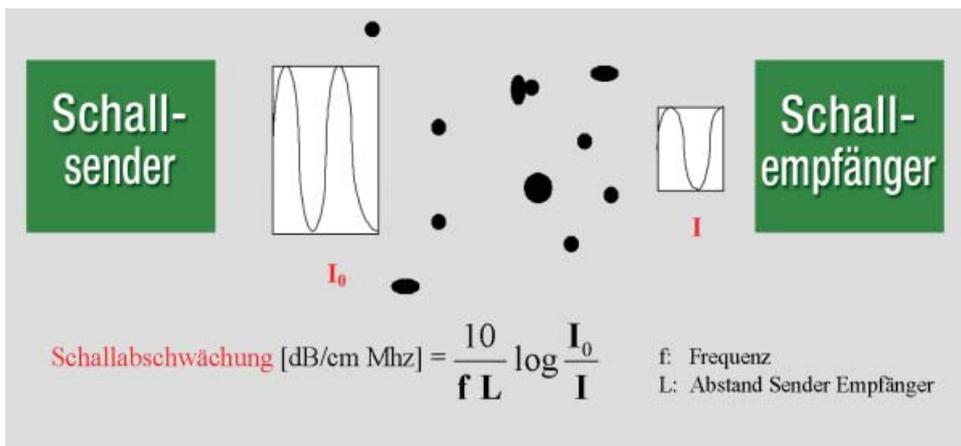


Abb. 1 Messung der Ultraschallabschwächung

Mittels der Analysengeräte von *Dispersion Technology* werden, wie in Abb. 1 dargestellt, Ultraschallabschwächungsspektren im Frequenzbereich von 1 bis 100 MHz aufgenommen. Diese Ultraschallabschwächungsspektren sind charakteristisch für das jeweilige System. Abb. 2 zeigt beispielhaft Spektren für eine Sonnenmilch sowie die zugrundeliegende Emulsion dieser Sonnenmilch. Um z.B. aus diesen Spektren Partikelgrößenverteilungen zu erhalten, ist die Kenntnis

Energie, die in Reibungswärme umgewandelt wird. Viskose dissipative Verluste an akustischer Energie sind dominant für harte Partikel kleiner als 3 µm, wie z.B. Oxide und Pigmente in keramischen Suspensionen, Polierpasten oder Farben.

- 2 Der **thermische** Mechanismus ist thermodynamischer Natur. Ursache dieses Effektes sind die durch das akustische Feld erzeugten Temperaturgradienten an den Partikelober-

Die Berechnung von Partikelgrößen aus Ultraschallspektren

Aufgrund der Partikelgrößenabhängigkeit von Mechanismen der Ultraschallabschwächung können aus den experimentell erhaltenen Ultraschallabschwächungsspektren Partikelgrößen ermittelt werden. Hierzu werden von der Software für das vorliegende System theoretische Abschwächungsspektren berechnet, wobei die Partikelgröße als Fitparameter eingeht. Die Zusammensetzung der Dispersion muss bekannt sein. Ferner werden Materialeigenschaften der Partikel und des Mediums der Dispersion benötigt (s. *Tabelle 1*). Die umfangreiche Datenbank der DT-Software enthält diese Daten für 200 gängige Materialien. Für Dispersionen mit hohem Dichteunterschied zwischen Partikeln und Me-

Medium	Partikel	Einheit
Dichte	Dichte	kg/cm ³
Viskosität	-	Pa·s
Schallgeschwindigkeit	Schallgeschwindigkeit	m/s
Intrinsische Abschwächung	Intrinsische Abschwächung	db/(cm·MHz)
Wärmekapazität	Wärmekapazität	J/(kg·K)
Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
Thermischer Expansionskoeffizient	Thermischer Expansionskoeffizient	1/K

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften des Mediums und der Partikel, welche die Ausbreitung des Ultraschalls in einer Dispersion beeinflussen

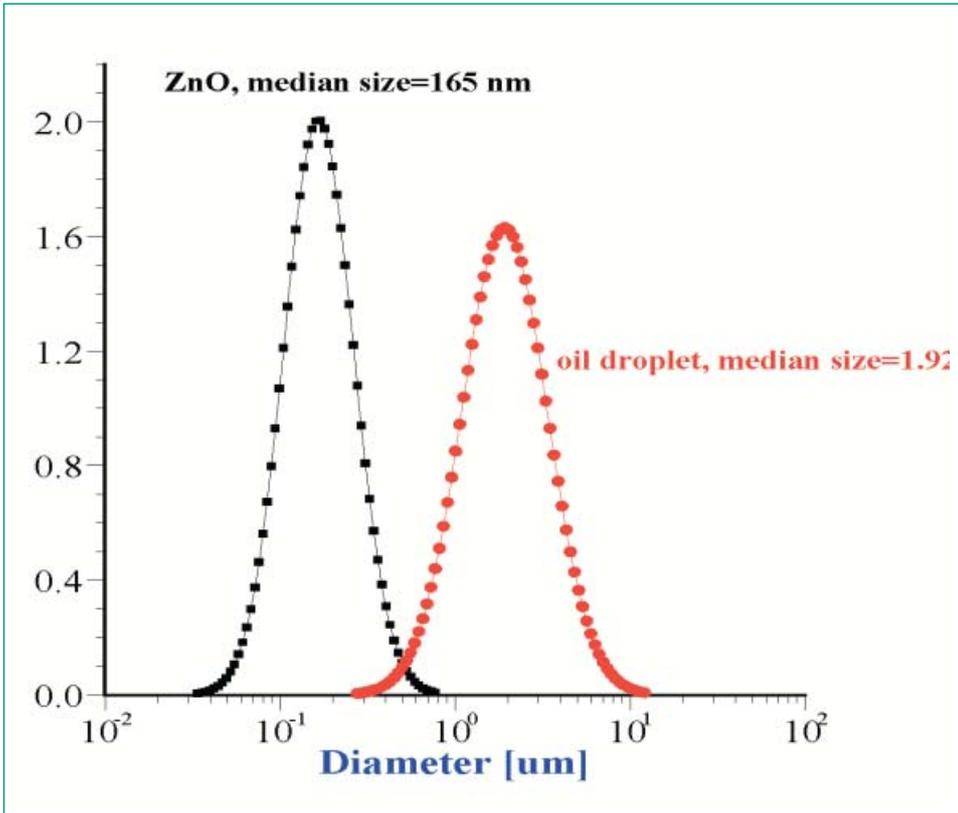
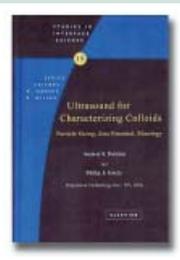


Abb. 3 Aus den Spektren in Abb. 1 berechnete Partikelgrößenverteilungen in einer Sonnenmilch

NEWS



Das neue Buch über Partikelgröße und Zetapotential in konzentrierten Dispersionen



Keywords des Buches von Andrei Dukhin und Phil Goetz sind: Concentrated dispersions, Particle size, Zeta potential, Acoustics, Electroacoustics. Wünschen Sie weitere Informationen? Das Buch ist bei uns erhältlich, beschreibt es doch die Grundlagen der Ultraschallanwendung zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen (Akustik) und des Zetapotentials (Elektroakustik) und damit die Grundlagen unserer DT-Spektrometer zur Partikelgrößenanalyse und Zetapotentialbestimmung. Gerne senden wir Ihnen weitere Informationen zum Buch. Wenden Sie sich bei Interesse an uns, auch per Antwortbogen.

dium werden lediglich die Dichten beider Bestandteile sowie die Viskosität des Mediums benötigt. Zur Interpretation der akustischen Daten von Dispersionen mit niedrigem Dichteunterschied (Latices, Emulsionen) ist jedoch die Kenntnis der thermischen Eigenschaften nötig, da hier der thermische Expansionskoeffizient entscheidenden Einfluss hat. Sollte er nicht bekannt und nicht in der umfassenden Materialdatenbank der DT Software zu finden sein, besteht die Möglichkeit, ihn als zusätzlichen Fitparameter in die Berechnung aufzunehmen. Wärmekapazität bzw. Wärmeleitfähigkeit sind für alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Wasser, sehr ähnlich. Die intrinsischen akustischen Eigenschaften können einfach mit dem Gerät bestimmt werden.

Fazit

Mit Hilfe der akustischen Theorie können aus Ultraschallabschwächungsspektren Partikelgrößenverteilungen, insbesondere im Nanometerbereich und von konzentrierten Dispersionen, bestimmt werden. Hierzu ist keine Kalibrierung mit einem bekannten dispersen System nötig!

NEWS



AUTOSORB-1MP, das patentierte ölfreie Messsystem zur Mikroporenanalyse

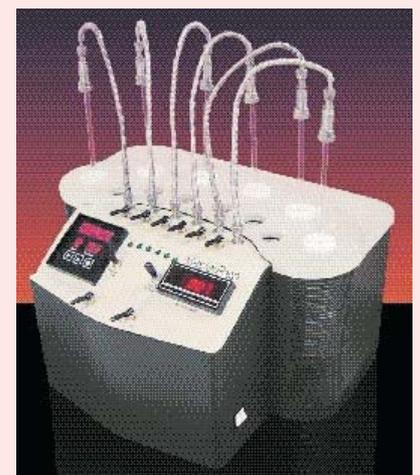
Patent-Nr.: US 6,257,835 B1 aus dem Jahr 2001. Diese Nummer wird möglicherweise unbekannt bleiben, der Sorptionsanalysator AUTOSORB-1MP ist es schon lange nicht mehr. Mit dem Patent bekam das AUTOSORB nun ein trockenes Pumpsystem. Dieses besteht aus einer Kombination von Membranpumpe und Turbomolekularpumpe, welche das Messsystem völlig ölfrei halten. Mit diesem Pumpsystem des AUTOSORB-1MP können Spuren von Öldämpfen oder Ölzersetzungsprodukten im Messsystem und auf der Probe bzw. daraus resultierende Druckänderungen im niedrigsten Druckbereich verhindert werden.

Auch für das AUTOSORB-1C für Chemisorptionsanalysen, möglicherweise auch in der Kombination mit einem Massenspektrometer, sind ölfreie Pumpsysteme von Vorteil.

Programmierte Probenvorbereitung mit dem MasterPrep

Für spezielle Anwendungen wurde eine neue Probenvorbereitungsstation für Gasadsorptionsmessgeräte der AUTOSORB- und NOVA-Serien entwickelt.

Mit dem MasterPrep können bis zu 6 Proben parallel, unabhängig voneinander und auch bei jeweils verschiedenen Temperaturen vorbereitet werden. Es lassen sich programmierte Temperaturprofile abarbeiten. Dies kann bei bestimmten Feststoffen sinnvoll sein, z.B. um nicht durch zu schnelles Aufheizen der Probe die Porenstruktur durch ein schlagartiges Verdampfen von Wasser aus den Poren zu schädigen.



Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 2)

Im Teil 1 dieser Beitragsserie wurden Aspekte der Porencharakterisierung durch Quecksilberporosimetrie vorgestellt. Teil 2 beschäftigt sich mit der Gasadsorption, insbesondere mit Aspekten der Oberflächenbestimmung. Teil 3 in der nächsten **PARTIKELWELT** schließt dann mit der Bestimmung von Mesoporenverteilungen durch Gassorption und einem Vergleich von Ergebnissen aus Gassorption und Quecksilberporosimetrie an.

Gasadsorption zur Oberflächenanalyse

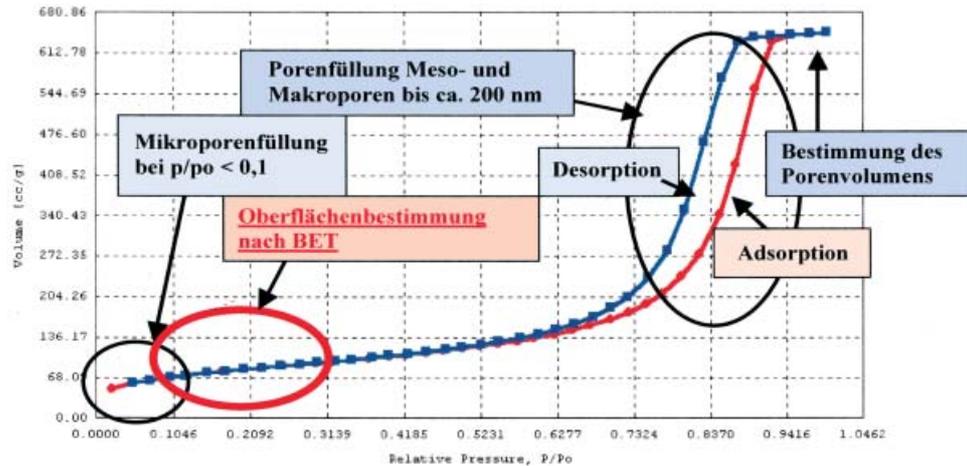


Abb. 1 Isotherme (Kieselgel/Stickstoff 77 K) mit allgemeinen Bereichen der Messmethode

Stichworte zum Thema sind Begriffe wie **Adsorbens** (adsorbierender Feststoff), **Adsorptiv** (Messgas), **Adsorbat** (adsorbierte Phase), **Gasadsorption** (Anlagerung von Gasmolekülen), **Desorption** (Entfernung adsorbierter Moleküle), **Porenarten** (bestimmen den **Adsorptionsmechanismus**) und **Isothermentypen** (deren Form von der **Porenstruktur** bestimmt wird). Betrachtet man eine **Adsorptionsisotherme** (adsorbierte Menge in Abhängigkeit vom **Relativdruck** bei konstanter Temperatur), so sind die in *Abb. 1* gekennzeichneten Bereiche besonders interessant. Die Frage lautet: Findet in den entsprechenden Bereichen etwas signifikantes statt?

In diesem Beitrag wird der Isothermenabschnitt für die Oberflächenbestimmung (BET-Methode) behandelt. Die anderen Isothermenabschnitte werden in zukünftigen Beiträgen separat diskutiert.

Betrachten wir 1 Gramm monodisperse Kugeln mit glatter Oberfläche und Durchmessern von 1 Millimeter. Besitzt das Material eine Dichte von 2 g/cm^3 , so beträgt die Oberfläche von 1 Gramm dieser Kugeln $0,003 \text{ m}^2$ und ist zu klein, um sie mit der Standard-BET-Methode zu messen. Teilt man solche Kugeln in immer kleinere Stücke, so wird durch die Schnittflächen die Oberfläche immer größer und wir gelangen irgendwann in den Messbereich der Gasadsorption. Die Messbarkeit einer Probe hängt entscheidend davon ab, wie viel Oberfläche der Probe sich in der Messzelle befindet. Mit einer Probeneinwaage, die einigen m^2 Oberfläche entspricht, sollte man mit einem guten Messgerät auf der sicheren Seite sein. *Abb. 2* zeigt für zwei Dichten, als Beispiele

kann man etwa Silica- und Platinpartikel betrachten, die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Partikelgröße. Grob abgeschätzt erreicht man etwa bei Partikeln von $1 \mu\text{m}$ eine spezifische Oberfläche von $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Nanometerbereich ergeben sich große Oberflächen schon allein aufgrund der geometrischen Oberflächen der Partikel.

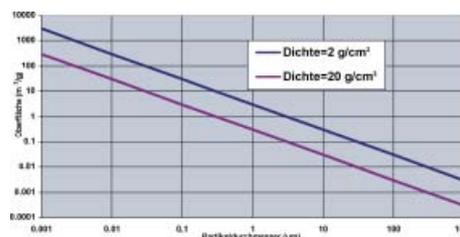


Abb. 2 Oberfläche von kugelförmigen Teilchen in Abhängigkeit vom Durchmesser

Eine solche Betrachtung glatter Kugeloberflächen liegt der Berechnung von Oberflächen aus Korngrößenverteilungen zugrunde. Spezifische Oberflächen können jedoch nur exakt mit Messverfahren bestimmt werden, welche Oberflächenrauigkeiten und Poren mit erfassen.

Standardmethode ist die Gasadsorption und dies aus mindestens zwei Gründen. Erstens wird mit dieser Methode die Gesamtoberfläche erfasst, d.h. das Gas bedeckt alle Oberflächenbereiche, in die Stickstoff als kleines Molekül ($d = 0,35 \text{ nm}$) diffundiert, also die Oberfläche der Mikro-, Meso- und Makroporen sowie die äußere Partikeloberfläche. Zweitens ist die Gasadsorption gegenüber der Quecksilberporosimetrie leichter durchzuführen und für die Oberflächenbestimmung auch preiswerter.

Oft ist es also sinnvoll oder unabdingbar, die spezifische, und damit für bestimmte Prozesse

aktive, Oberfläche durch Gasadsorption zu messen. Hierzu entwickelten *Brunauer, Emmett und Teller* 1938 die nach ihnen benannte BET-Gleichung, aus der sich die für eine Monoschicht notwendige Gasmenge V_m berechnen lässt. Unter Verwendung verschiedener Modellvoraussetzungen, wie die Annahme einer homogenen Feststoffoberfläche und einer Mehrschichtenadsorption folgt die BET-Gleichung

$$V_a = V_m \frac{Cp/p_0}{(1-p/p_0)(1-p/p_0 + Cp/p_0)}$$

welche meist in ihrer linearisierten Form ($Y = i + sX$)

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

ausgewertet wird. Beim Vermessen von nur einem Messpunkt ergibt sich ein Fehler, da postuliert wird, dass die BET-Gerade durch den Nullpunkt verläuft. Die Gültigkeit dieser Annahme erhöht sich mit steigendem C-Wert. Als Grenzfall ergibt sich die Gleichung für die sogenannte Einpunkt-BET-Methode.

$$V_m = V_a(1 - p/p_0)$$

Die Abweichung der Ergebnisse von Ein- und Mehrpunktmethode variiert mit dem C-Wert, d.h. mit der chemischen Natur des Feststoffes. Bei einem C-Wert von 100 und einem für die Einpunktmethode üblichen Relativdruck von 0,3 beträgt die Abweichung ca. 2,4%. Die Abweichung steigt mit sinkenden C-Werten weiter an, wobei die Einpunkt-BET-Oberflächen immer kleiner sind als die der Mehrpunkt-BET-Methode. Aus der linearisierten BET-Gleichung erhält man den Anstieg (slope S) und den Ordinatenabschnitt (intercept i). Die Monoschichtkapazität berechnet sich daraus nach $V_m = 1/(s + i)$ und die BET-Konstante C nach $C = s/i + 1$. Möchte man Ergebnisse nachrechnen muss man beachten, dass die in den obigen Gleichungen enthaltenen Volumina auch als adsorbierte Massen oder adsorbierte Mole geschrieben werden können. Richtige Verwendung von adsorbierten Gasvolumina, Masse oder Molanzahl führt zur Monoschichtkapazität.

Schreibt man diese Monoschichtkapazität V_m als Stoffmenge in Mol, erhält man als Produkt mit der Avogadrozahl N_A die Anzahl in der Monoschicht adsorbierter Moleküle und mit dem Platzbedarfs eines Adsorbatmoleküls a_m die spezifische Oberfläche O_{sp} .

$$O_{sp} = V_m \cdot N_A \cdot a_m$$

Der Gültigkeitsbereich der BET-Gleichung wird meist mit dem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0,05-0,3$ angegeben. Traditionell erfolgt die Messung mit Stickstoff als Messgas bei der Temperatur von Flüssigstickstoff (77 K). Ergebnisse von anderen Messgasen, Messtemperaturen oder Berechnungsgleichungen führen zu mehr oder weniger stark abweichenden Oberflächenwerten. Dennoch, wenn sich kleine Oberflächen mit

Stickstoff nicht mehr bestimmen lassen, bietet insbesondere die Kryptonadsorption bei 77 K eine hervorragende Alternative. Nachteil ist, dass Messgeräte für Kryptonadsorption aufgrund notwendiger Hardware für den Niederdruckbereich teurer sind.

Wie Abb. 1 zeigte, benötigt man für die Oberflächenbestimmung einen recht kleinen Bereich der Adsorptionsisotherme. Werden nur innerhalb dieses Abschnittes Messpunkte bestimmt, ist die Form der Gesamtisotherme natürlich unbekannt. Entsprechend DIN 66131 ist die BET-Methode nicht anwendbar für Typ I-Isothermen, welche durch die Adsorption in mikroporösen Systemen hervorgerufen werden. Dies resultiert aus theoretischen Erwägungen, da Voraussetzungen des BET-Modells für die Adsorption in Mikroporen nicht zutreffen und der Begriff der Oberfläche im atomaren Maßstab fragwürdig wird. Da bisher für mikroporöse Feststoffe aber kaum andere praktikable Charakterisierungsmethoden vorhanden sind, werden auch von

Aktivkohlen, Zeolithen und ähnlichen Stoffen BET-Oberflächen bestimmt. Dabei weichen die BET-Plots hyperbelförmig von der BET-Gerade ab, wie dies in Abb. 3 veranschaulicht ist. Dieses Abweichen erfolgt bei mikroporösen Proben deutlich unterhalb von $p/p_0 = 0,3$.

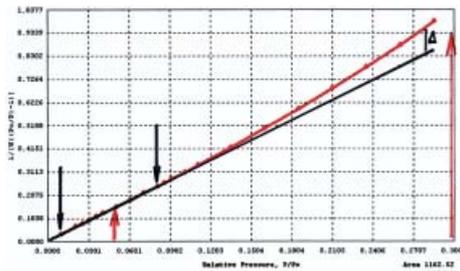


Abb. 3 Abweichung von der BET-Gerade bei hohen Relativdrücken

In Abb. 3 ist der allgemeine Gültigkeitsbereich der BET-Gleichung mit roten Pfeilen markiert. Für die in dieser Abbildung ausgewertete Messung einer mikroporösen Aktivkohlefaser erstreckt sich die BET-Gerade nur von $p/p_0=0,01-$

0,08, dies ist der mit schwarzen Pfeilen markierte Bereich. Die Auswertung zwischen $p/p_0=0,05-0,3$ führte für diese Probe zu einer BET-Oberfläche von $1009 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Korrelationskoeffizienten der Geraden von 0,9989. Aus der eingeschränkten linearen Auswertung resultiert dagegen mit $1163 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,99999 eine um ca. 15% größere Oberfläche.

Fazit

Es ist wünschenswert, dass bei allen Angaben von BET-Oberflächen die Mess- und Berechnungsmethode erkennbar ist. Dies gilt auch für die Anzahl der Messpunkte und den Relativdruckbereich der Auswertung.

NOVA (s. Seite 1 dieser *PARTIKELWELT*), **AUTOSORB** und **MONOSORB** sind die Stichworte zur QUANTACHROME-Gerätetechnik auf dem Gebiet der Oberflächenbestimmung durch Gasadsorption, auch auf www.quantachrome.de zu finden.

Dichtebestimmung von Feststoffen und neue Anwendungen mit dem ULTRAPYCNOMETER 1000T



Dichtebestimmungen von feinteiligen und stückigen Feststoffen zur Unterscheidung und Qualitätsbeurteilung, Bestimmung der Geschlossenheit von Schaumstoffen, Bestimmung des sogenannten Vacuolenvolumens zur Gütekontrolle von Milchpulvern – dies sind Anwendungsbeispiele für das ULTRAPYCNOMETER 1000T. Als Grundlage für die Lösung solcher Applikationen steht die Gaspyknometrie zur Verfügung. Im Beitrag wird auf das Messprinzip sowie neue Einsatzgebiete und Lösungsmöglichkeiten eingegangen.

Dichte

Obwohl im Beitrag auch neue Anwendungen für die Gaspyknometrie vorgestellt werden, entwickelt wurden Pyknometer für die Dichtebestimmung von Feststoffen. Ausgangspunkt ist die Dichte eines Stoffes als Quotient aus der Masse m und dem Volumen V . Die Dichte des Feststoffes wird allein auf sein Volumen bezogen, d.h. ausschließlich etwaiger Zwischenräume, wie das Zwischenkornvolumen oder offene Poren. Dieses Feststoffvolumen ist zu bestimmen, was mit Medien erfolgen kann, die in die offenen Poren eindringen und nur den Feststoff selbst umhüllen. In der neuen Dichtenorm DIN 66137 wird nur noch von dem Begriff Dichte gesprochen. Es sei trotzdem erwähnt, dass für die Dichte auch noch Begriffe wie wahre Dichte, Reindichte oder Skelettdichte gebräuchlich sind.

Messprinzip

In der DIN 66137 wird unter Punkt zwei die Gaspyknometrie beschrieben. Grundlage der Pyknometrie sind geeichte Gefäße. Es wird das Volumen einer gewogenen Probe durch Druckmessung in einer kalibrierten Messkammer bestimmt, zugrunde liegt das ideale Gasgesetz. Die Proben müssen trocken sein, wobei die externe Trocknung bis zur Massekonstanz empfohlen wird. Die getrocknete Probe wird in der Probenkammer mit Messgas gespült. Dies erfolgt durch einen stetigen Gasstrom oder pulsartige

Spülzyklen. Die Spüldauer hängt vor allem von der Restfeuchte, der Feinteiligkeit und der Feinporigkeit der Probe ab. Als Messgas wird im allgemeinen Helium empfohlen, da es

- atomar auftritt und somit dem Zustand des idealen Gases sehr nahe kommt,
- normalerweise bei Raumtemperatur vernachlässigbar gering adsorbiert wird,
- aus sehr kleinen Atomen besteht, welche auch in kleinste Poren diffundieren,
- im Gegensatz zu anderen Gasen einen sehr hohen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten besitzt und somit sehr schnell die Messkammertemperatur annimmt.

Aus Abb. 1 ist das Prinzip der Methode ersichtlich. Das System besteht aus der Messkammer und Zusatzvolumina, dem Gaseinlassventil V1, Gasauslassventil V3 und dem Ventil V2 zum Trennen der beiden Kammern sowie einem Drucksensor, welcher sich an der Messkammer befindet. Ein

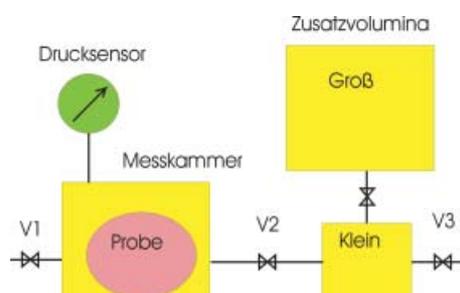


Abb. 1 Prinzipskizze des ULTRAPYCNOMETER 1000T

Zusatzvolumen sollte auf die jeweilige Messkammergröße optimiert sein.

Da QUANTACHROME standardmäßig unterschiedlich große Messbecher zu jedem Pyknometer liefert, sind zwei unterschiedliche Zusatzvolumina integriert – nur ein Beispiel für die Flexibilität des ULTRAPYCNOMETER 1000T.

Anwendungsbereiche

Neben den klassischen Anwendungen, wie der **Dichtebestimmung von Pulvern, Granulaten und Formkörpern**, in der Keramik oder Metallurgie, von Böden und Sedimenten, Katalysatoren, Kohlen, Fasern, Kunststoffen, gebrannten Formkörpern, Baustoffen, Lebensmitteln u.v.a., eröffnen sich für die Gaspyknometrie auch immer wieder neue Anwendungen. Hierzu gehört die **Analyse von Pulvermischungen**. Voraussetzung ist, dass sich die Dichten der reinen Komponenten so unterscheiden, dass aufgrund der Messwerte der Mischungen die Mischungsverhältnisse ausreichend genau berechnet werden können. Eine Lösung wurde auch gefunden, um die **Geschlossenheit von Hartschäumen** zu ermitteln. Gesucht wird hierbei das Volumen des Kunststoffes einschließlich der geschlossenen Zellen. Die Geschlossenheit ist ein Maß für die Wärmedämmung. Bei Kunststoffhartschäumen kann die Messung nicht mit Helium erfolgen, da dieses die Zellwände durchdringen kann. Es hat sich aber gezeigt, dass Stickstoff bei geringem Überdruck ein ausgezeichnetes Messgas für diese Anwendung darstellt. Die Auswertung erfolgt meist in Anlehnung an die ASTM-Prozedur Nr. D-2856.

Auch die Charakterisierung von bestimmten **Weichschäumen** wurde erfolgreich in Angriff genommen. (Lesen Sie bitte weiter auf Seite 8.)

(Fortsetzung von Seite 7) Inzwischen werden **ULTRA-FOAM-PYCNO-METER** zur Bestimmung der Geschlossen-zelligkeit von Kunststoff-flocken verwendet. *Abb. 2* zeigt zwei Messgeräte mit solchen Proben im praktischen Einsatz während der kürzlich im thüringischen Ohrdruf durchgeführten Geräte-einweisung bei der Firma Fagerdala (www.fagerdala.com). Die Firma FAGERDALA WORLD FOAMS hat inzwischen mehrere Werke mit **QUANTACHROME-Pyknometer** für die Charakterisierung von Kunststoffschäumen ausgerüstet. Durch zusätzliche Messung der Kompressibilität der Kunststoffschäume, welche mit der **ULTRA-FOAMPYC**-Software sehr einfach durchführbar ist, kann die Ergebnisinterpretation bei Kunststoffschäumen zusätzlich verbessert werden.

Eine ganz andere Anwendung, an die seinerzeit bei der Entwicklung der **QUANTACHROME-Pyknometer** ebenfalls noch nicht gedacht wurde, ist das sogenannte Vacuolenvolumen von Milchpulver, welches ebenfalls mit Stickstoff ermittelt wird. Zu Lebensmitteln außerdem angemerkt: auch die Qualität von Schokolade bei 10°C wird in der Praxis mit dem **ULTRAPYCNO-METER 1000T** kontrolliert, dies ist nur mit flexibler externer Temperaturkontrolle möglich.



Abb. 2 ULTRAPYCNO-METER 1000T zur Dichtemessung und ULTRAFOAMPYCNO-METER-T zur Prüfung von Kunststoffschäumen

Fazit

Die Gaspyknometrie hat sich für die Dichtebestimmung von Pulvern und stückigen Festkörpern durchgesetzt. Mit der DIN-Norm 66137 hat sie nun eine normative Grundlage erhalten. Das Messverfahren wird inzwischen auch für andere Aufgabenstellungen eingesetzt. Die Flexibilität der **QUANTACHROME-PYKNOMETER** mit verschiedenen Größen der Messzellen, unterschiedlichen Zusatzvolumina, variablen Spül- und Messroutinen und einer äußerst flexiblen Software hat zum Durchbruch der Messmethode beigetragen. Drei Hinweise zum Schluss, der erste für die Nutzer unserer manuellen Pyknometer: Unsere neue tolle deutschsprachige **Software Pyc-Data** kann Ihnen die Arbeit, Datenauswertung und Archivierung wesentlich erleichtern, fragen Sie uns nach der Software PycData!

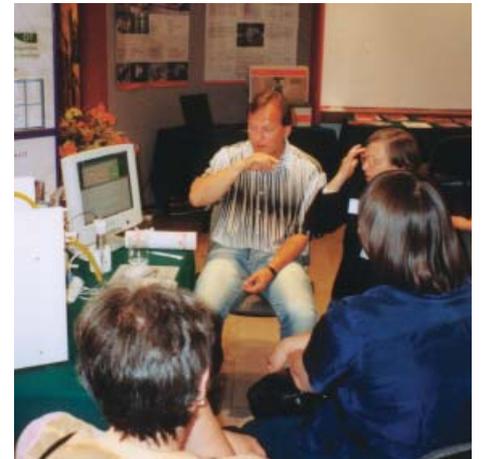
Der zweite Hinweis für alle Geräteinteressenten: **Die QUANTACHROME GmbH startet mit dieser Partikelwelt eine Sonderaktion für alle thermostatierbaren Pyknometer bei Geräte-kauf bis zum Ende des Jahres 2003... Bitte die Faxantwort nutzen!**

Drittens: Dieser Artikel ist stark gekürzt, die Langfassung schicken wir zu, wenn auf dem Antwortbogen ein Kreuz vor dem Stichwort Dichte gesetzt ist.

Impressionen



Betriebsausflug am Tegernsee im September 2002: ...so liefen sie im Eileschritt, und mancher kam da nicht mehr mit, doch wer den Berg zuerst erklommen, hat halt 'ne Maß mehr bekommen...



Dr. Andrei Dukhin, Präsident von Dispersion Technology, erklärt am QUANTACHROME-Infostand Interessenten die Details der DT-Spektrometer auf der ELKIN in Krakow/Polen im August 2002.

Partikelseminare

Nutzen Sie bei Seminarinteresse bitte unsere Faxantwort. Im Herbst 2003 veranstalten wir folgende Partikelseminare, in denen wir einen Überblick über unsere Messmethoden der Partikelcharakterisierung geben: am 21. Oktober 2003 in Düsseldorf, am 22. Oktober 2003 in Frankfurt/M., am 23. Oktober 2003 in Basel und am 28. Oktober 2003 in Linz.

Weiterbildungskurs

zur Oberflächen- und Porenanalyse (Gasadsorption)

Am 29./30. Oktober 2003 findet ein Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse (Gasadsorption) in Odelzhausen, zwischen München und Augsburg, statt. Dieser Kurs vermittelt theoretische Grundlagen und praktische Erfahrungen mit Methoden und Problemstellungen der Gasadsorption. Das Programm zum Kurs senden wir Ihnen auf Anfrage (siehe Faxantwort).

Workshop

Anfang Oktober 2003 findet der **Workshop Chemisorptions- und Physisorptionsmethoden zur Oberflächen- und Porositätscharakterisierung von Feststoffen** in Bochum statt. Dieser Workshop wird in Zusammenarbeit mit der Firma RUBOKAT, Bochum, www.rubokat@ruhr-uni-bochum.de durchgeführt. Auch zu diesem Workshop senden wir Ihnen genaue Informationen auf Anfrage (siehe Faxantwort).

2003 begrüßen wir Sie auf folgenden Messen

19. bis 24. Mai 2003 *Achema* in Frankfurt/M. (Halle 5.1, Stand H18-H19)

16. bis 20. September 2003 *Ceramitec* in München