

### Liebe Leserinnen und Leser,

mit der *PARTIKELWELT* Nr.3 liegt Ihnen das erste Heft dieses Jahres mit unseren Fachinformationen aus der Welt der feinteiligen und porösen Feststoffe vor. Die gewählten Themen aus



den Bereichen umfassende Partikelanalyse und Zetapotenzialbestimmung konzentrierter Dispersionen sowie die Fortsetzung unserer Serie zur Oberflächen- und Porencharakterisierung geben vielleicht denjenigen von Ihnen Anregungen, die eines der beschriebenen Messprinzipien anwenden. Freuen würden wir uns aber insbesondere, wenn wir neuen Interessenten helfen können, fachliche Lösungen für ihre Aufgabenstellungen zu finden.

Seit der letzten *PARTIKELWELT* haben wir unsere Kundenkontakte weiter vertieft. Sie konnten uns auf den Messen Achema und Ceramitec besuchen oder an unserem Chemisorptionsworkshop in Bochum, dem Partikelseminar in Frankfurt a.M. oder am **Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse** (Gasadsorption) in Odelzhausen teilnehmen. Wegen der sehr guten Resonanz auf diesen Weiterbildungskurs werden wir ihn weiterführen, kreuzen Sie einfach Ihr Interesse an detaillierten Informationen auf beiliegender Faxantwort an. Der Weiterbildungskurs (Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie) wird im Herbst 2004 in Augsburg stattfinden. Es wird das Weiterbildungsseminar des Jahres 2003 ergänzen, auch Teilnehmer des letztjährigen Kurses werden viel Neues erfahren! Der Kurs 2004 wird sich schwerpunktmäßig mit praktischen Anwendungen und Auswertbeispielen beschäftigen und wird zusätzlich durch die Methode der Quecksilberporosimetrie erweitert.

Auch auf anderen Veranstaltungen werden wir 2004 aktiv vertreten sein. Insbesondere freuen wir uns, Sie auf der **POWTECH** in Nürnberg und der **Analytica** in München begrüßen zu können. Weitere Veranstaltungen finden Sie jeweils aktuell auf unserer Homepage [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de). Wir freuen uns, Ihnen auch weiterhin mit hervorragender Partikelmesstechnik und fachmännischer Beratung bei der Lösung Ihrer Aufgaben behilflich sein zu können. Vielleicht nutzen Sie die beiliegende Faxantwort für die Übermittlung Ihrer Wünsche.

Alles Gute für Sie und viel Erfolg bei Ihrer Arbeit,  
Ihr Dr. Dietmar Klank

### Fachbeiträge in dieser Ausgabe

- Seite 1** Umfassende Partikelanalyse durch Kombination verschiedener Messverfahren
- Seite 3** Zetapotenzialbestimmung in konzentrierten Dispersionen
- Seite 6** Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 3)

### Lesen Sie außerdem

- Seite 5/8** News
- Seite 8** Messen/Seminare und Wussten Sie schon?

## Umfassende Partikelanalyse durch Kombination verschiedener Messverfahren



Die Begriffe *Partikelmesstechnik* oder *Partikelanalyse* werden manchmal verengt auf die Messung der Partikelgröße, ein ohne Zweifel sehr wesentlicher Parameter zur Charakterisierung von Pulvern. Es gibt jedoch verschiedene Gründe, neben eine Partikelgrößenbestimmung andere Messverfahren zu stellen, um eine umfassendere Charakterisierung von feinteiligen Feststoffen durchzuführen.

In der Praxis ist es möglich, dass ähnliche Partikelgrößenverteilungen vorliegen, sich Proben in einem Prozess dennoch sehr unterschiedlich verhalten. Insbesondere im Nanometerbereich können alternative Messverfahren im Rahmen der Qualitätskontrolle auch als preiswerte Alternative zur Produktcharakterisierung dienen. Für diverse Austauschprozesse spielt oft die spezifische Oberfläche eine Rolle. Diese hängt zwar von der Feinheit der Probe ab, daneben wird sie jedoch maßgeblich von der Porosität und Rauigkeit der Partikel sowie der Partikelform bestimmt. Neben der Partikelgrößenbestimmung und der Ermittlung der spezifischen Oberfläche kann eine umfassendere Porenanalytik wichtige Hinweise auf mögliche Mechanismen der Prozesse geben.

### Angewendete Messverfahren

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden die in Tabelle 1 angegebenen Messverfahren angewendet. Die beiden Methoden zur Partikel-

größenanalyse wurden dort eingesetzt, wo sie physikalisch ihre besonderen Stärken haben: die Laserbeugungsmethode im Mikrometerbereich und die Akustik im Nanometerbereich. (w. Seite 2)

Parameter	Messverfahren	Verwendete Messgeräte
Partikelgrößenverteilung (0,04 – 2500 µm)	Laserbeugung	CILAS 1180, CILAS 1064
Partikelgrößenverteilung (> 5 nm)	Akustospektrometrie	DT-1200, DT-100
BET-Oberfläche, Mikro- und Mesoporenverteilung	Gassorption	NOVA e, AUTOSORB-1MP
Meso- und Makroporenverteilung	Quecksilberporosimetrie	POREMASTER
Dichte	Gaspyknometrie	ULTRAPYCNOMETER-1000T
Zetapotenzial	Elektroakustik	DT-1200, DT-300

Tabelle 1 Ermittelte Parameter, angewendete Messverfahren und Messgeräte für die umfassende Partikelcharakterisierung

(Umfassende Partikelanalyse - Fortsetzung von Seite 1)  
Die Partikelgrößenbestimmungen wurden maßgeblich mit dem CILAS 1180 durchgeführt. Dieses Lasergranulometer kombiniert die klassische Laserbeugung mit zwei zusätzlichen Lasern. Speziell für den Feinbereich ist ein zweiter Laser im Winkel von 45° zum ersten Laser angeordnet, um so den Winkelbereich wesentlich zu erweitern. Sehr grobe Partikel werden mit dem dritten Laser und einer CCD-Kamera erfasst. So können (bei Beibehaltung der als CILAS-Technologie bekannten kurzen und robusten optischen Bank!) ohne zusätzliche Optionen zum Messgerät auch Informationen über Partikelformen gewonnen werden (Abb. 1).

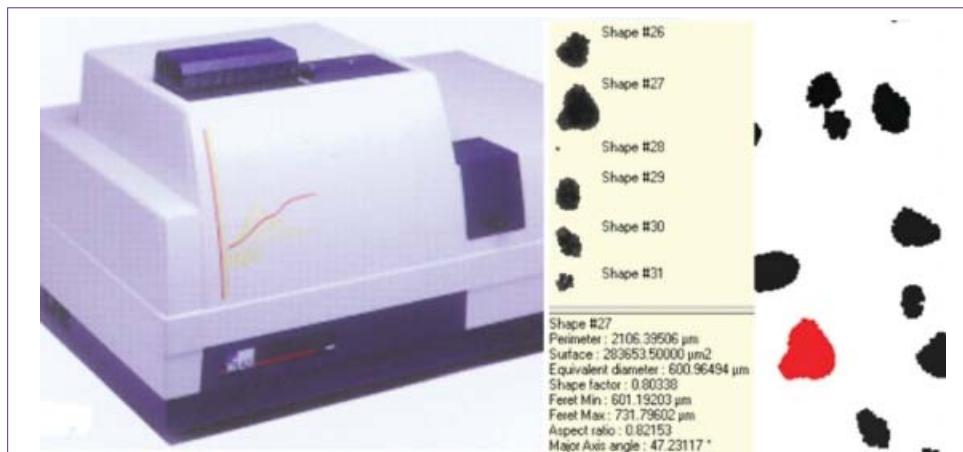


Abb. 1 CILAS 1180: Korngrößenanalyse und Zusatzinformationen zur Partikelform

### Untersuchte Feststoffproben und Messergebnisse

Es wurde eine Reihe sehr unterschiedlicher Feststoffe untersucht, von Lebensmittelproben bis hin zu Baustoffen. Der Partikelgrößenbereich erstreckte sich vom Nanometer- bis weit in den Mikrometerbereich. Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalysen sind in Abb. 2 dargestellt; oben sind die Proben mit zunehmendem d50-Wert der Korngrößenanalysen des CILAS 1180 aufgeführt, unten die Messkurven des DT-1200 für die untersuchten Nanopulver.

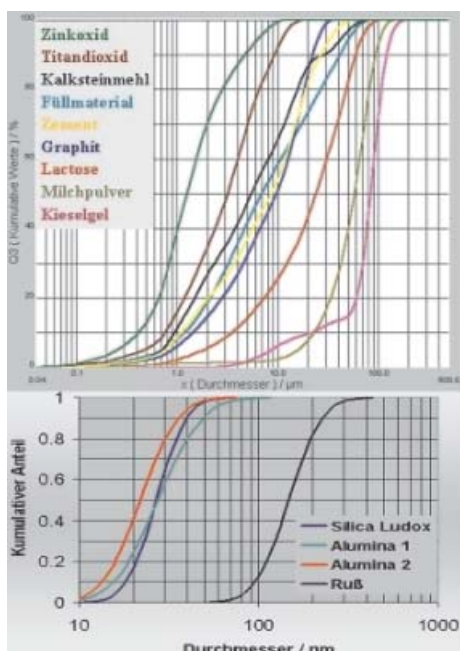


Abbildung 2 Summenkurven der Partikelgrößenverteilungen mittels CILAS-Lasergranulometer 1180 (oben) und aus der Akustikspektroskopie mit dem DT-1200 (unten).

Die Feststoffe, deren Korngrößenbestimmung mittels CILAS-Laserbeugung erfolgte, sind mit Messergebnissen Tabelle 2 zu entnehmen.

	Partikelgröße			Dichte (UltraPyc) [g/cm <sup>3</sup> ]	Oberfläche		
	CILAS (Isopropanol)				berechnet aus PGV- geometrie	BET (NOVA)	Anteil geometrisch an BET
	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]				
Zement	1,11	8,70	26,85	3,02	0,72	1,75	40,9
Kalksteinmehl	0,95	5,51	29,45	2,74	0,92	1,41	65,5
Füllmaterial	1,18	6,99	41,63	2,38	0,96	1,04	92,5
Kieselgel	21,54	84,22	121,63	2,30	0,07	114,01	0,1
Titandioxid	0,76	3,31	9,39	4,23	0,89	51,09	1,8
Zinkoxid	0,42	1,26	4,77	5,60	1,23	5,33	23,0
Graphit	1,43	9,74	22,43	2,27	0,81	10,71	7,6
Lactose	3,5	24,16	69,76	1,58	0,55	1,36	40,2
Milchpulver	23,07	58,15	94,2	1,73	0,22	0,26	83,1

Tabelle 2 Mikrometerpulver: Partikelgröße (CILAS-Granulometer), Dichte (ULTRAPYCNOMETER) und die spezifische Oberfläche (NOVA e)

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen erfolgte durch Messungen in Isopropanol unter Verwendung der automatischen Alkoholaufbereitungsanlage A.R.U. (mit der weit über 1000 Messungen mit 40 Litern Alkohol durchgeführt werden können!) und der Anwendung von Ultraschall zur Proben dispersierung.

In Tabelle 3 sind die Nanopulver mit Messergebnissen aufgenommen, deren Partikelgrößenbestimmungen durch akustische Messungen mit dem DT-1200 in konzentrierten Dispersionen (jeweils 10 Vol.-%) erfolgten. Die Oberflächen aus den Tabellen 2 und 3 sind einerseits aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen mit den gemessenen Feststoffdichten unter Annahme glatter kugelförmiger Partikel und andererseits als BET-Oberflächen aus Gasadsorptionsdaten berechnet. Der prozentuale Anteil der aus der Partikelgrößenverteilung ermittelten geometrischen Oberfläche an der BET-Oberfläche ist den jeweils letzten Spalten der Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

	Partikelgröße			Dichte (UltraPyc) [g/cm <sup>3</sup> ]	Oberfläche		
	Akustospektrometrie DT1200				berechnet aus d50 „geometr.“	BET (NOVA)	Anteil geometrisch an BET
	d16 [nm]	d50 [nm]	d84 [nm]				
Silica Ludox	19,9	28,0	36,6	2,17	98,7	161,1	61,2
Alumina 1	17,6	27,1	43,2	3,05	72,6	145,7	49,8
Alumina 2	13,0	21,9	32,13	3,01	91,0	207,1	43,9
Ruß	105,2	146,7	206,9	1,82	22,5	65,3	34,5

Tabelle 3 Nanopulver: Partikelgröße (DT-Spektrometer), Dichte (ULTRAPYCNOMETER) und die spezifische Oberfläche (NOVA e)

### Interpretation der Messergebnisse

Bei Betrachtung der Anteile der geometrischen Oberflächen an den gemessenen BET-Oberflächen findet man in allen Fällen deutliche Abweichungen von 100%, d.h. von einer glatten Kugelform der Partikel. Das untersuchte Füllmaterial und Milchpulver zeigen die geringsten Abweichungen und deuten damit auf relativ glatte kugelförmige Partikel hin. Auch die anderen beiden Baustoffe Zement und Kalksteinmehl, Lactose sowie die untersuchten Nanopulver Silica und Alumina zeigen, im Vergleich zu anderen Proben, einen relativ hohen Anteil geometrischer an der Gesamtoberfläche. Bildet man einen Faktor F, indem 100 % durch die Prozentwerte der letzten Tabellenspalte dividiert werden, so entsprechen die vorhandenen Unterschiede in dieser Gruppe etwa einem Faktor 1 – 3 und lassen sich mit Oberflächenrauigkeiten und relativ geringen Abweichungen der Partikelform von der Kugelform erklären. Bestätigt wird dies auch durch die kleinen BET-Oberflächen und die für unporöse Feststoffe charakteristische Form der Typ II-Adsorptionsisothermen, wie sie mit dem AUTOSORB-1 MP vermessen wurden.

Andere untersuchte Mikrometerpulver zeigen wesentlich größere Unterschiede zwischen den verschiedenen berechneten Oberflächenwerten. Am extremsten äußert sich dies beim Kiesegel, bei welchem die geometrische Oberfläche nur 0,1 % der Gesamtoberfläche, der Faktor also F = 1000, beträgt. Derartig große Unterschiede, wie sie auch beim Titandioxid auftreten, lassen sich i.d.R. nur mit einer ausgeprägten Porosität erklären, wobei die Faktoren von 1 bis unendlich gehen können. Die vorhandene Porosität muss, um die entsprechend hohen BET-Oberflächen zu verursachen, im Porenbereich kleiner 400 nm liegen und somit mittels Gassorptionsmessungen erkennbar sein. Dies wurde durch Messungen bestätigt, wobei Kiesegel und Titandioxid Typ IV-Isothermen verursachten (mit Porenmaxima bei 20 bzw. 35 nm), welche charakteristisch für mesoporöse Feststoffe sind.

Eine dritte Erklärungsmöglichkeit für Oberflächendifferenzen finden wir bei dem untersuchten Ruß und insbesondere beim Graphit. Betrachten wir den Graphit (Tab. 2), mit einem Faktor von 15, der sich in dieser Größenordnung auch durch Porosität erklären ließe:

Die Messungen mit dem Quecksilberporosimeter POREMASTER-60 GT ergaben ein ausgeprägtes Porenmaximum zwischen 1 und 2 µm, deutlich kleinere Poren wurden auch (weiter auf Seite 3)



(Umfassende Partikelanalyse – Fortsetzung von Seite 2)  
 durch Gasadsorption nicht gefunden. Ist es plausibel, dass durchschnittlich 10 µm große Graphitkugeln von 1,5 µm-Poren so durchzogen sind, dass die geometrische Oberfläche um den Faktor 15 erhöht wird? Hier sollte eher daran erinnert werden, dass Kohlenstoffmaterialien oft (nicht immer!) als plättchenförmige Partikel vorliegen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass 1 g Graphitplättchen mit Kantenlängen 10 x 10 x 0,5 µm bereits eine geometrische Oberfläche von mehr als 2 m<sup>2</sup>/g besitzt, während die geometrische Oberfläche von 1 g Graphitkugeln mit einem Durchmesser von 10 µm nur 0,26 m<sup>2</sup>/g beträgt. Im übrigen erklärt diese Interpretation auch das Porenmaximum im unteren Mikrometerbereich bei der Quecksilberporosimetrie als Füllen des Zwischenkornvolumens zwischen den Partikeln.

#### Fazit

Partikelgrößenanalysen sind zweifelsohne ein wesentliches Werkzeug zur Charakterisierung

von feinteiligen Feststoffen. Trotzdem ermöglichen Partikelgrößenbestimmungen allein oft nicht die zufriedenstellende Beantwortung von allen relevanten Fragestellungen. Einerseits hängen viele Austauschprozesse von der zugänglichen Oberfläche ab, andererseits können manchmal andere Messverfahren eine hervorragende preisliche oder der praktischen Fragestellung nähere Alternative sein:

1. Insbesondere die Bestimmung von BET-Oberflächen poröser Pulver bietet sich für verschiedene Aufgabenstellungen als Ergänzung oder gar als Ersatz von Partikelgrößenmessungen an. Für die Charakterisierung der Feinheit von Nanopulvern und für die Verfolgung des Fortschritts in einem Mahlprozess können BET-Messungen als preiswerte Alternative bedacht werden.
2. Vor der Berechnung von spezifischen Oberflächen aus Partikelgrößen und umgekehrt sei gewarnt, solange nicht weitere Informa-

tionen über Porositäten oder andere Informationen oder Relationen zu relevanten Partikelparametern vorliegen.

3. Die Partikelform bestimmt die spezifische Oberfläche entscheidend mit. Da deren Bestimmung entweder zu aufwendig oder wegen der Unterschiedlichkeit der Einzelpartikel einer Probe nicht sehr gewinnbringend ist, kann ein Satz von Stoffparametern, wie Partikelgrößenverteilung, Dichte, BET-Oberfläche und Porenvolumen ein wichtiges Werkzeug für die Bewertung von Proben sein.

Zur umfassenden Partikelanalyse setzen viele unserer Geräteanwender verschiedene Messverfahren vor Ort ein. Gerne steht Ihnen aber auch unser **QUANTACHROME-Applikationslabor** für ergänzende Untersuchungen oder für eine Methodenentwicklung zur Verfügung. Neben dem Komplettprogramm an QUANTACHROME Partikelmesstechnik bieten wir außerdem zeit- und kostensparendes Know-how!

## Zetapotenzialbestimmung in konzentrierten Dispersionen: Elektroakustik



Was ist das Zetapotenzial? Wie wird das Zetapotenzial gemessen? Kann man Zetapotenziale auch in konzentrierten Dispersionen messen? Das sind einige der Fragen, mit denen sich der Beitrag zur Zetapotenzialbestimmung durch Elektroakustik beschäftigt. Dabei wird deutlich, dass man mit der heutigen Messtechnik in der Lage ist Dispersionen in unveränderter Form, d.h. ohne Verdünnung, zu untersuchen. Neben der Partikelgrößenbestimmung wird eine konzentrierte Dispersion besonders durch eine Zetapotenzialmessung im unveränderten Zustand charakterisiert, ein unübertroffener Vorteil der Elektroakustik!

#### Was ist das Zetapotenzial?

Feststoffteilchen in Dispersionen (aber auch Tröpfchen in Emulsionen) tragen in wässrigen Lösungen in der Regel eine Oberflächenladung, die durch eine Gegenladung (Gegenionen) in der Lösung kompensiert wird. Es bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus.

Die Oberflächenladung lässt sich manchmal über (potentiometrische) Titrationsmessungen bestimmen. In der Regel wird jedoch das elektrokinetische Potenzial oder **Zetapotenzial**  $\zeta$  gemessen. Das Zetapotenzial ist eine wichtige Kenngröße für die physikalische Stabilität disperser Systeme. Es spielt eine wichtige Rolle in vielen technischen Prozessen wie z.B. für die Stabilität, Rheologie, Flotation, Sedimentation oder Agglomeration.

In Abbildung 1 wird die Ladungsverteilung um ein disperses Teilchen schematisch dargestellt. Ein Teil der Gegenionen befindet sich sehr nah an der Teilchenoberfläche in einer *starken* Schicht (Stern-Schicht). Die übrige Ladung ist diffus verteilt. Dieser diffuse Anteil der elektrischen Doppelschicht ist verantwortlich für die elektrostatische Teilchenwechselwirkung und beeinflusst deshalb die Stabilität und Rheologie des Systems. Die Grenzschicht dieses Bereichs, der mit dem Partikel eine feste Einheit bildet, wird als Scherebene bezeichnet. Das Potenzial an dieser Grenzschicht ist das Zetapotenzial.

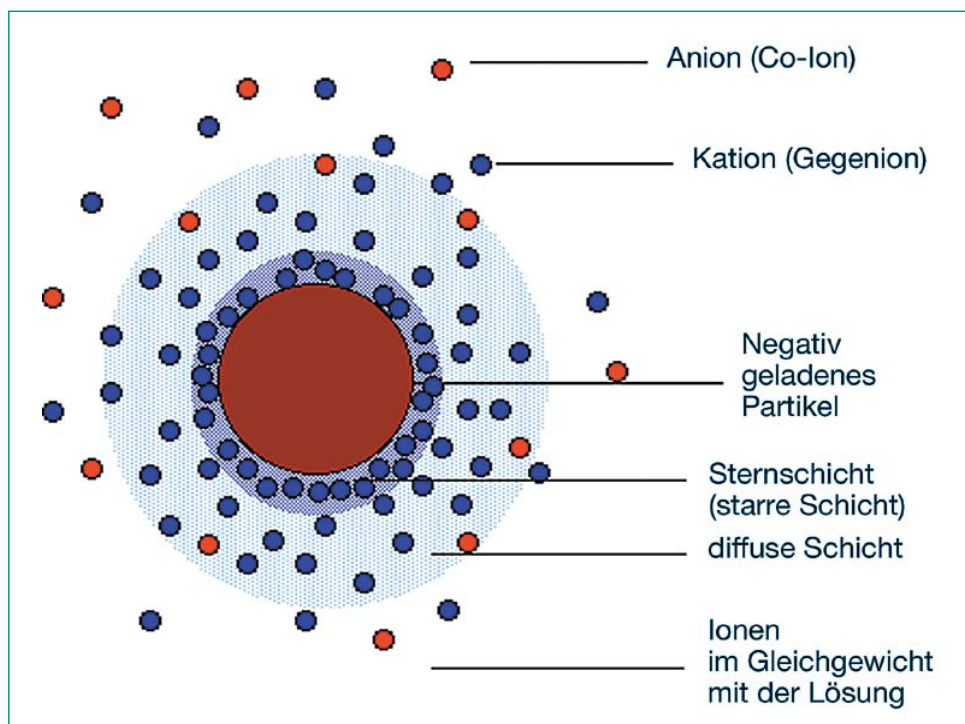


Abbildung 1 Ladungsverteilung rund um ein Kolloidteilchen.

#### Wie wird das Zetapotenzial gemessen?

Traditionell wird das Zetapotenzial über die Bestimmung der elektropheretischen Mobilität bestimmt, d. h. es wird die Beweglichkeit der Teilchen in einem angelegten elektrischen Feld gemessen; daraus wird dann das Zetapotenzial berechnet (siehe z.B. [1]).

Ein großer Nachteil bei diesen Messungen ist, dass die Messung im stark verdünnten Zustand erfolgen muss. Aus obigen Ausführungen wird aber deutlich, dass neben den Oberflächeneigenschaften der Partikel vor allem auch das Medium (Art und Anzahl der Gegenionen) für die Größe des Zetapotenzials (weiter auf Seite 4)

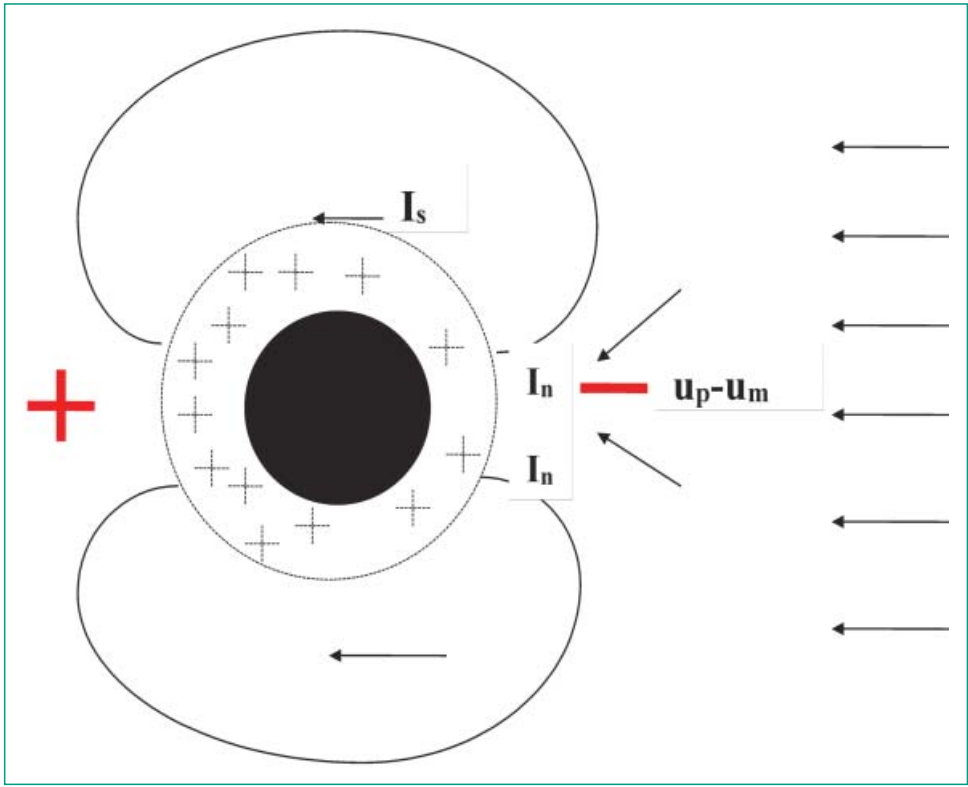


Abbildung 2 Ladungsverteilung um ein kolloidales Teilchen unter Einwirkung eines Ultraschallfeldes.

(Zetapotenzialbestimmung – Fortsetzung von Seite 3) verantwortlich ist. Eine Verdünnung der Dispersion kann hierbei zu komplett anderen Verhältnissen führen.

**Kann man Zetapotenziale auch in konzentrierten Dispersionen messen?**

Ja, elektroakustische Messmethoden eröffnen die Möglichkeit konzentrierte Dispersionen direkt zu vermessen. Bei den Geräten von Dispersion Technology wird hierzu durch ein Ultraschallfeld ein elektrisches Feld erzeugt, welches durch den sogenannten kolloidalen Vibrationsstrom (CVI) charakterisiert wird. Vereinfacht beschrieben verursacht das Ultraschallfeld eine Relativbewegung zwischen Partikel und umgebender Ionenwolke. Hierdurch entsteht wie in Abbildung 2 gezeigt ein Dipol. Die Summe dieser Dipole wird als kolloidaler Vibrationsstrom oder kolloidales Vibrationsfeld gemessen.

**Wie messen die Geräte von Dispersion Technology?**

Allgemein besteht die Bestimmung des Zetapotenzials aus folgenden Elementen:

1. Erfassung der Rohdaten,
2. Eingabe von physikalischen Parametern der verwendeten Partikel bzw. Flüssigkeit und
3. der Verwendung einer entsprechenden Theorie.

Bei den Messgeräten von Dispersion Technology sind die Rohdaten die Größe und Phase des kolloidalen Vibrationsstroms. Sie werden mit der Zetapotenzialsonde des DT-300 bzw. DT-1200 erfasst. Mit dieser Sonde können die Rohdaten in kürzester Zeit – so flexibel wie die pH-Werte bei einer Messung mit einer pH-Elektrode – erfasst werden.



Abbildung 3a Zetapotenzialsonde von Dispersion Technology.

Die Messung selbst benötigt keinerlei Input-Daten. Die Kalibrierung der Feld-Geometrie und der Zellkonstanten erfolgt mit einem bekannten Kolloid (kolloidales Silica oder Salzlösungen). Die Kalibrierung der elektrisch-akustischen Umformung im Piezokristall erfolgt bei den DT-Geräten automatisch über eine Messung der reflektierten Schallwelle innerhalb der Sonde (s. Abbildung 3b). Die gemessenen Parameter erscheinen im Analysenfenster der DT Software schwarz, die daraus berechneten Größen blau (siehe Abbildung 4 auf Seite 5).

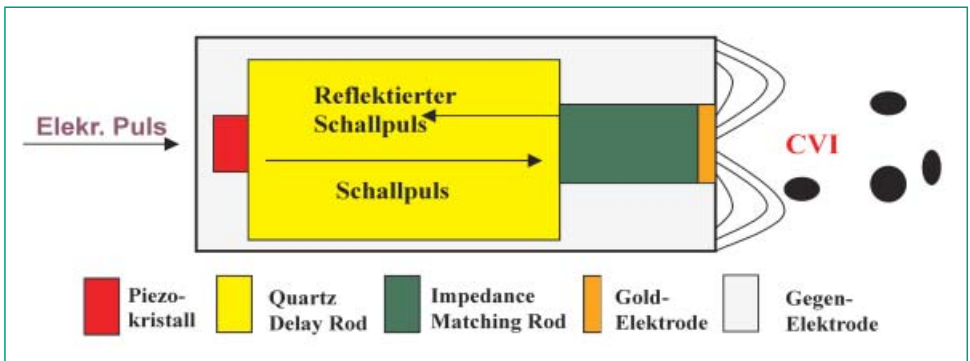


Abbildung 3b Zetapotenzialsonde von Dispersion Technology.

**Wie berechnet man das Zetapotenzial aus dem kolloidalen Vibrationsstrom?**

Zur Berechnung des Zetapotenzials sind *Input-Parameter* nötig. Diese sind: die Dichte von Flüssigkeit und Partikeln, die dynamische Viskosität und die dielektrische Permittivität der Flüssigkeit, die Partikelgrößenverteilung und die Konzentration. Die Bezeichnung *Input-Parameter* bedeutet nicht, dass man alle diese Parameter kennen muss. Die umfassende Datenbank enthält entsprechende Daten für viele Standardsubstanzen. Die anderen Daten wie z.B. die Partikelgrößenverteilung können falls notwendig mit DT-Geräten bestimmt werden.

In elektroakustischen Theorien wird in der Regel ein Zwischenschritt eingefügt, der elektroakustische Signale in die *dynamische elektrophoretische Mobilität*  $\mu_d$  umwandelt. Im Falle der Größe des kolloidalen Vibrationsstroms CVI lautet diese Beziehung:

$$CVI = AF(Z_T, Z_s) \varphi \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \mu_d$$

(A: Instrument-Konstante,  $F(Z_T$  und  $Z_s)$ : Funktion der akustischen Impedanz von Schallsender und Dispersion,  $\varphi$  Volumenkonzentration,  $\rho_p$  und  $\rho_m$  Dichte von Partikel und Flüssigkeit).

**Klassische Theorie für wässrige Systeme vom Smoluchowski-Typ**

Die am meisten verbreitetste und erfolgreich benutzte elektrophoretische Theorie ist die Smoluchowsky-Theorie. Ihr Erfolg beruht auf der breiten Gültigkeit, wobei die elektrophoretische Mobilität unabhängig von Partikelgröße, Partikelform, Konzentration und Leitfähigkeit ist. Für die Elektroakustik wurde eine der Smoluchowsky-Theorie sehr ähnliche elektroakustische Theorie entwickelt, die wie folgt zusammengefasst werden kann [2]:

$$CVI \approx \frac{\epsilon \zeta}{4\pi \eta} \varphi \frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_s}$$

Es gibt 3 Eingrenzungen der Gültigkeit für Theorien vom Smoluchowsky-Typ:

1. Sie sind nur gültig, wenn die Doppelschicht im Vergleich zum Partikelradius a dünn ist, d. h. die Dicke der Doppelschicht  $1/k$  muss sehr viel kleiner als a sein:  $\kappa a \gg 1$ . Die Dicke der Doppelschicht hängt von der Partikelgröße und der Leitfähigkeit des Mediums ab.
2. Oberflächenleitfähigkeiten werden vernachlässigt. (Lesen Sie bitte weiter auf Seite 5)

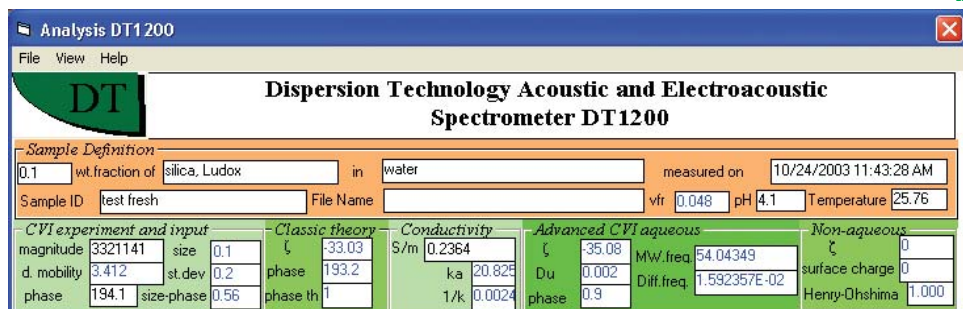


Abbildung 4 Dispersion Technology Software: Analysenfenster

(Zetapotenzialbestimmung – Fortsetzung von Seite 4)

3. Es werden isolierte, d. h. nicht überlappende Doppelschichten angenommen.

In der DT Software sind weiterentwickelte Theorien (*Advanced CVI aqueous* im Analysenfenster) implementiert, welche diese Einschränkungen nicht mehr enthalten. Bei tieferem Interesse sei auf das Kapitel 5 des Buches von Andrei Dukhin und Phil Goetz [2] verwiesen. Gerne senden wir Ihnen weitergehende Informationen zum Buch und insbesondere auch zur neuen Theorie von Professor Shilov zur elektroakustischen Zetapotenzialbestimmung in nichtwässrigen Systemen, die ebenfalls in der neuesten DT-Software enthalten ist, zu: vermerken Sie Ihr konkretes Interesse auf der beiliegenden Faxantwort!

#### Was sind typische Anwendungen?

Die bekannteste Anwendung ist die Bestimmung des Zetapotenzials in Abhängigkeit vom pH-Wert. Abbildung 5 zeigt einige Beispiele für verschiedene anorganische Oxide. So kann die pH-Region für stabile Dispersions (hoher Absolutwert des Zetapotenzials) bestimmt werden. Charakteristisch für ein System ist jeweils der isoelektrische Punkt ( $\zeta = 0$  mV). Hier sind die Dispersions nicht mehr elektrostatisch stabilisiert; aber auch dies kann erwünscht sein, wie im Falle der technischen Prozesse Flockung, Flotation, Filtration oder Sedimentation.

Des Weiteren kann z.B. die Effektivität von Additiven, wie Dispergierhilfsmitteln, Fließmitteln oder Flockungsmitteln über das Zetapotenzial kontrolliert werden; das Zetapotenzial ist eine wichtige Kenngröße zum Erreichen bestimmter Dispersionsseigenschaften.

Sowohl pH-Titrationen als auch Titrationen mit Additiven können mit der Zetapotenzialsonde von Dispersion Technology unter Verwendung der optionalen automatischen Titrationseinheit schnell und sehr zuverlässig durchgeführt werden. Es ist keine Verdünnung nötig, so dass die tatsächlichen Verhältnisse mit den Originaldispersionen untersucht werden können.

Typische Anwendungen in der Keramikindustrie sind in der Partikelwelt 1 und in [3] beschrieben. Gerne senden wir Ihnen diese und weitere Informationen zu!

[1] J. Lyklema: *Fundamentals of Interface and Colloid Science (FICS). Band II, Kapitel 3 und 4*

[2] A.S. Dukhin, P.J. Goetz: *Ultrasound for Characterizing Colloids, Studies in Interface Science 15, Elsevier, Amsterdam 2002*

[3] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, D. Klank, T. Priester: *Concentrated Ceramic Slurries: Particle Size and Zeta Potential, cfi/Ber. DKG 80 (2003) no.9, S. 74-83*

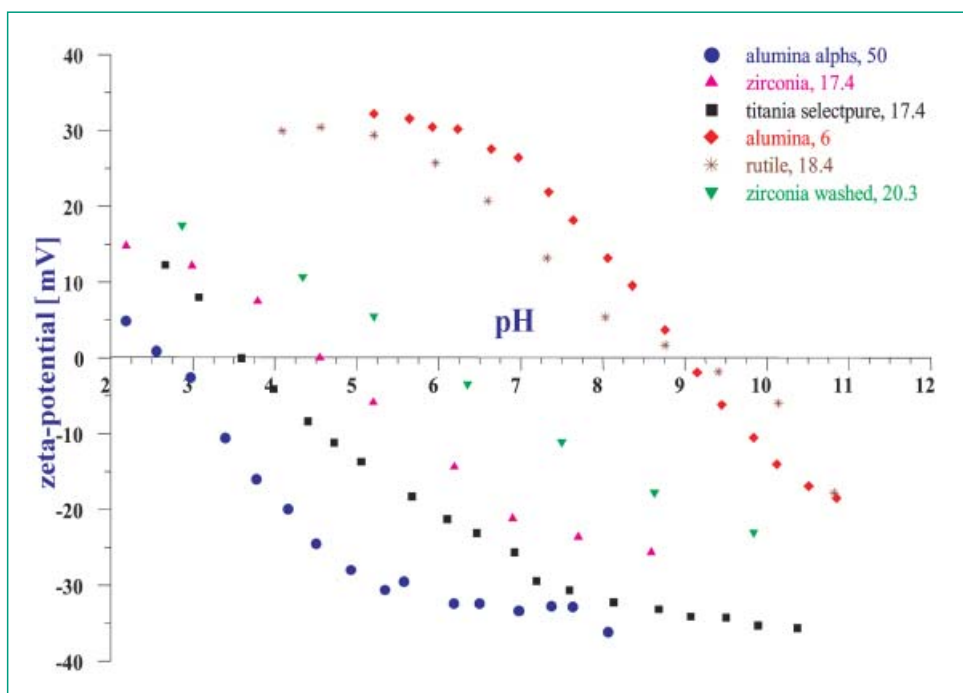


Abbildung 5 Zetapotenzial in Abhängigkeit des pH-Wertes für verschiedene anorganische Oxide

## NEWS

Quantachrome  
INSTRUMENTS

### Katalysator- charakterisierung: AUTOSORB-1-C-TCD mit integriertem 2-in-1 System

Mit dem AUTOSORB-1 werden Physisorption oder Chemisorption nach der statisch-volumetrischen Messmethode bestimmt.



**QUANTACHROME geht nun einen Schritt weiter:** Der integrierte Wärmeleitfähigkeitsdetektor in einem statisch-volumetrischen Messgerät kombiniert dieses Messprinzip mit den Vorteilen der Flow-Messmethode. Damit sind jetzt auch mit einem statisch-volumetrischen Messgerät zur Oberflächen- und Porenanalytik die Methoden der Puls-Chemisorption und der temperaturprogrammierten Messverfahren (TPR, TPO, TPD u.a.) unter Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors anwendbar.

Mit dem AUTOSORB-1-C-TCD sind, in Kombination mit den Physisorptionsuntersuchungen zur Bestimmung der Gesamtoberfläche und zur Porenanalyse, die umfassendsten Charakterisierungen von aktiven Katalysatoroberflächen möglich.

Das Umschalten von der statisch-volumetrischen Methode zum temperaturprogrammierten Modus erfolgt beim AUTOSORB-1-C-TCD innerhalb von einer Minute.

Zum AUTOSORB-1 gehören in dieser Gerätereihe weiterhin AUTOSORB-3 und -6 mit 3 bzw. 6 Messstationen für großen Probendurchsatz bei der Oberflächen- und Porenanalyse.



# Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 3)

Im Teil 3 steht die Bestimmung von Mesoporenverteilungen durch Gassorption und der Vergleich mit Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie im Mittelpunkt. Dabei wird insbesondere auf traditionelle Auswertemethoden eingegangen und der Vergleich von Ergebnissen aus den beiden sehr unterschiedlichen Messmethoden bewertet. Mit der Mikroporenanalyse und den modernsten Auswertetheorien für beide Methoden werden sich spätere Teile dieser Serie beschäftigen.

## Vergleich von Gassorption und Quecksilberporosimetrie

Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur besitzen Mesoporen eine Porenweite von 2 – 50 nm. Durch Gassorption kann noch ein Teil größerer Poren, also der Beginn des Makroporenbereiches, erfasst werden. Warum jedoch mit Gassorptionsgeräten keine Poren im Mikrometerbereich charakterisiert werden können, d.h. die obere Messgrenze bei ca. 400 nm liegt, wird im Teil 4 dieser Serie, in der nächsten Partikelwelt, näher beleuchtet.

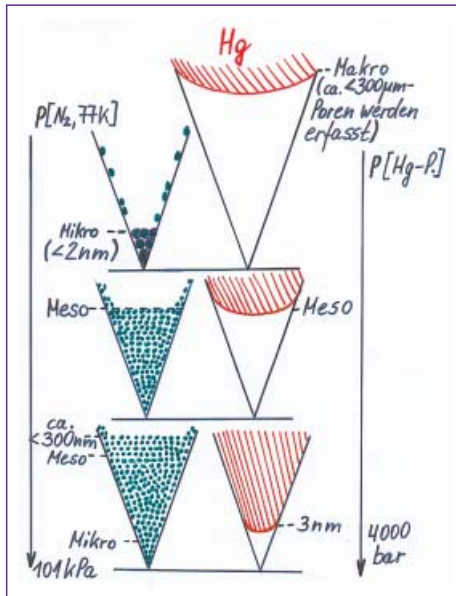


Abbildung 1 Schematischer Vergleich des Porenfüllprozesses (von oben nach unten) bei der Gasadsorption (links) und der Quecksilberporosimetrie (rechts)

In Abbildung 1 sind die grundlegenden Vorgänge und Unterschiede zwischen Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie schematisch dargestellt. Eine kegelförmige Pore, die ja quasi einem Porensystem mit unterschiedlichen Porenradien entspricht, wird durch beide Messmethoden mit steigendem Druck gefüllt. Links von oben nach unten ist der Vorgang der Gasadsorption mit steigendem Druck zu sehen, wobei der Druck maximal dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  des Messgases bei Messtemperatur entspricht. Dieser ist bei Standardmessungen der Stickstoffadsorption bei 77,4 K meist geringfügig höher als der Umgebungsdruck. Bei der Gasadsorption werden zuerst die kleinsten Poren gefüllt, so dass der Füllprozess aufsteigend von den Mikro- über die Meso- bis zu den kleineren Makroporen verläuft. Anders bei der Quecksilberporosimetrie (Abbildung 1, rechts von oben nach unten), bei der zuerst die großen Poren durch das nicht-

benetzende Quecksilber gefüllt werden. Mit steigendem Druck gelangt das Quecksilber in immer kleinere Poren, bei 4000 bar etwa in Poren mit einem Durchmesser von 3 nm. Noch kleinere Poren, also insbesondere die Mikroporen, bleiben bei der Quecksilberporosimetrie ungefüllt und werden somit weder als Porenvolumen noch als Porengrößenverteilung erfasst.

Betrachtet man die Messbereiche der Gassorption, ca. 0,3 – 400 nm, und der Quecksilberporosimetrie, ca. 3 nm – 400  $\mu$ m, erkennt man einen recht großen Überlappungsbereich. Während Mikroporen nur durch Gassorption und Makroporen im Mikrometerbereich nur durch Quecksilberporosimetrie charakterisiert werden können, stellt sich die Frage nach der Vergleichbarkeit von Ergebnissen im Bereich, der durch beide Methoden beschrieben wird. Dass die Messmethoden sehr unterschiedlich sind, geht aus Abbildung 1 hervor, im folgenden sei auf die unterschiedlichen Auswertemodelle der Methoden eingegangen.

### Auswertemethoden und Experimentelles

Die Messdaten der Quecksilberporosimetrie werden als in die Poren intrudiertes Quecksilbervolumen in Abhängigkeit vom aufgewendeten Druck dargestellt. Der zugehörige Porendurchmesser  $D$  wird hierbei aus dem aufgewendeten Druck  $p$  nach der Washburn-Gleichung berechnet

$$D = -\left(\frac{4}{p}\right) 4\gamma \cos\phi$$

wobei  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $\phi$  den Kontaktwinkel des Quecksilbers zur Porenwand ausdrückt.

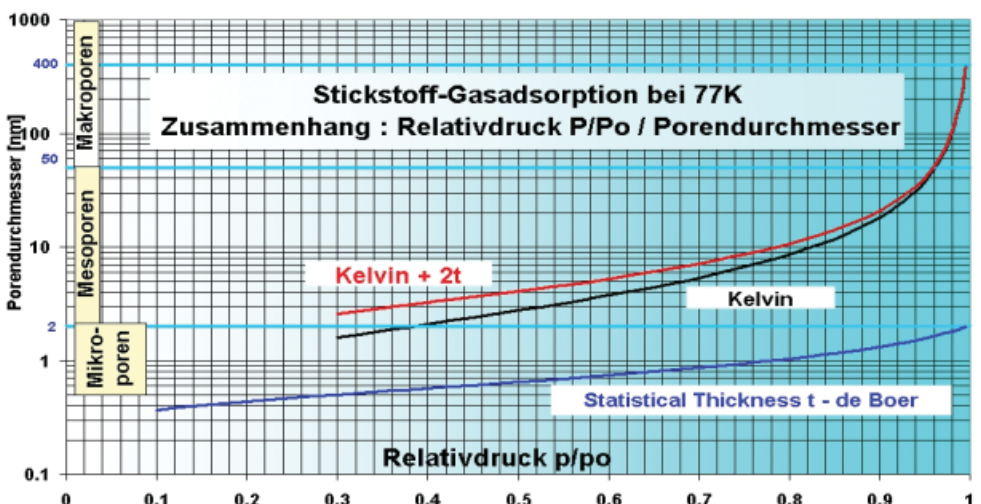


Abbildung 2 Berechnung von Porendurchmessern aus der Verbindung von Kelvin- und de Boer-t-Schichtdickengleichung

Ähnlich wie bei der Quecksilberporosimetrie erfolgt die Darstellung der Messdaten bei der Gassorption. Hier ergibt sich die Sorptionsisotherme als Abhängigkeit der sorbierten Gasmenge vom Relativdruck  $p/p_0$ . Bei der Gasadsorption geht man davon aus, dass sich mit zunehmendem Relativdruck auf der äußeren Oberfläche und an den Porenwänden eine zunehmende, statistisch betrachtete, Schicht von Adsorbatsmolekülen ausbildet. Deren Schichtdicke  $t$  wird häufig mit einer empirischen Beziehung von de Boer beschrieben, wobei sich für die Stickstoffadsorption bei 77,4 K ergibt:

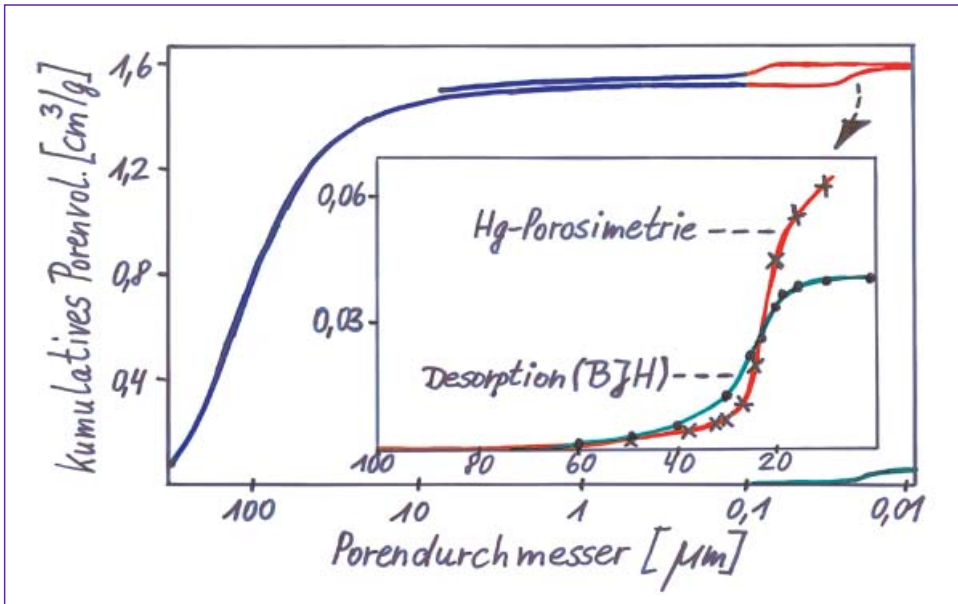
$$t [nm] = 10 \left( \frac{13,99}{\log p_0 / p + 0,034} \right)^{0,5}$$

Zwischen den Adsorbatschichten in einer Pore verbleibt der sogenannte Porenkern, welcher erst bei einem bestimmten Relativdruck schlagartig gefüllt wird. Dieses Füllen des Porenkerns wird als Kapillarkondensation bezeichnet und traditionell mit der Kelvin-Gleichung beschrieben.

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{2\gamma V}{rRT} \cos\Theta$$

Die Kelvin-Gleichung enthält die Abhängigkeit des Relativdruckes  $p/p_0$  vom Radius  $r$  der bei diesem Druck gerade zu füllenden Kapillare (Porenkern), die Oberflächenspannung  $\gamma$ , den Kontaktwinkel  $\Theta$  des flüssigen Adsorbates zur Porenwand, die Messtemperatur  $T$  und die Gaskonstante  $R$ . Meist wird die Mesoporenverteilung nach der in DIN 66134 beschriebenen BJH-Methode aus der Desorptionsisotherme berechnet, wobei der Kontaktwinkel  $\Theta = 0$  angenommen wird. Der Porendurchmesser (Kelvin + 2  $t$ ) ergibt sich dabei aus dem Kelvin-Durchmesser und der doppelten Schichtdicke  $t$  (Abbildung 2).

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse im folgenden vorgestellt werden, wurden mit dem QUANTACHROME (Lesen Sie weiter auf Seite 7)

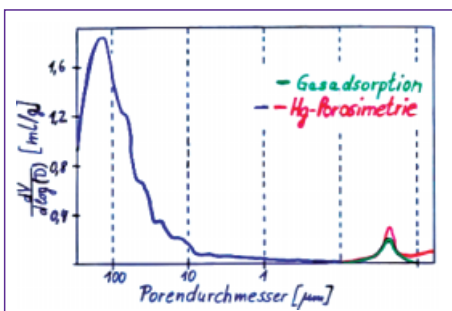


**Abbildung 3** Vergleich von Gassorption und Quecksilberporosimetrie für eine poröse Polymerfolie anhand des kumulativen Porenvolumens & dem Ausschnitt im Porenbereich 10–100 nm

(Oberfl.- & Porencharakterisierung – Fortsetzung von Seite 6)  
Quecksilberporosimeter **POREMASTER-60 GT** bis zu einem Druck von 4000 bar und dem Sorptionsanalysator **AUTOSORB-1 MP** (N<sub>2</sub>-Sorptions bei 77,4 K) durchgeführt.

### Vergleich und Diskussion von Messergebnissen

In den Abbildungen 3 und 4 sind für eine poröse Polymerfolie die Messergebnisse der Gassorption und der Quecksilberporosimetrie dargestellt. Man erkennt an der Abhängigkeit des kumulativen Porenvolumens vom Porendurchmesser (Abbildung 3), wie durch die Quecksilberporosimetrie ein sehr großes Porenvolumen für große Porendurchmesser detektiert wird, welches außerhalb des Messbereiches der Gasadsorption liegt. Dieser Bereich ist jedoch für die untersuchte Feststoffgruppe ohne Belang, da es sich nur um die Zwischenräume zwischen den Schichten der gewickelten Folie handelt. Die interessanten Poren bei den untersuchten Proben befinden sich im Bereich zwischen 10 und 100 nm, welcher in Abb. 3 vergrößert dargestellt ist. Hier wird deutlich, dass sowohl der POREMASTER-60 GT durch Quecksilberporosimetrie als auch das AUTOSORB-1 MP durch Gassorption, diesen im Vergleich zur gesamten Quecksilberintrusion kleinen Porenbereich ausgezeichnet auflösen können. Abbildung 3 und 4 zeigen eine gute Übereinstimmung der aus beiden Messverfahren resultierenden Porenverteilungen.

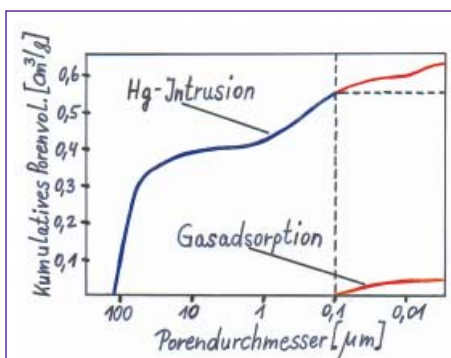


**Abbildung 4** Porenverteilung der Polymerfolie, beide Messverfahren beschreiben den interessanten Porenbereich von 10–100 nm hochauflösend

Es ist die Frage berechtigt, warum dennoch Differenzen zwischen den Ergebnissen beider Messmethoden bei der Beschreibung eines Porensystems auftreten. Wesentliche Punkte hierfür sind:

- Quecksilberporosimetrie und Gassorption sind völlig verschiedene Messverfahren und basieren auf Modellannahmen, wie der Festlegung der Dichte des in den Poren adsorbierten Stickstoffs oder der Nichtkompressibilität der Probe bei hohen Drücken.
- Beide Berechnungsverfahren gehen von zylinderförmigen Poren aus; Abweichungen von der Zylinderform oder gar das Auftreten von Porennetzwerken haben aber unterschiedliche Auswirkungen auf die Ergebnisse.

Eine andere Schlussfolgerung als bei der Polymerfolie muss bei der Untersuchung von Kohleproben gezogen werden, wie in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5** Anwendung des POREMASTER-60 GT und des AUTOSORB-1 MP zur Porenanalytik einer Kohleprobe

In Abbildung 5 sind Intrusionskurve und Adsorptionsisotherme als Abhängigkeit des Porenvolumens vom Porendurchmesser eingezeichnet. Man erkennt den ähnlichen Kurvenverlauf bzgl. des aufgefüllten Porenvolumens im Porenbereich kleiner 100 nm, bei größeren Poren jedoch ein sehr großes zusätzliches Porenvolumen, welches nur durch Quecksilberporosimetrie ermittelt wird.

Bei der untersuchten Probenart stehen auch die großen Poren im Blickpunkt des Interesses. Diese sogenannten Transport- oder Zuleitungsporen spielen z.B. bei der Untersuchung der Kinetik von Verbrennungsprozessen eine wesentliche Rolle, da sie maßgeblich für die Zuleitung von Sauerstoff zur inneren Oberfläche und für den Rücktransport der Reaktionsprodukte aus dem Porensystem heraus verantwortlich sind. Eine Porenanalytik allein durch Gassorption würde das Gesamtbild verfälschen und wäre für die Aufgabenstellung nicht ausreichend.

### Konsequenzen

Die Unterschiede von Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie haben also ganz praktische Konsequenzen für einen potentiellen Anwender:

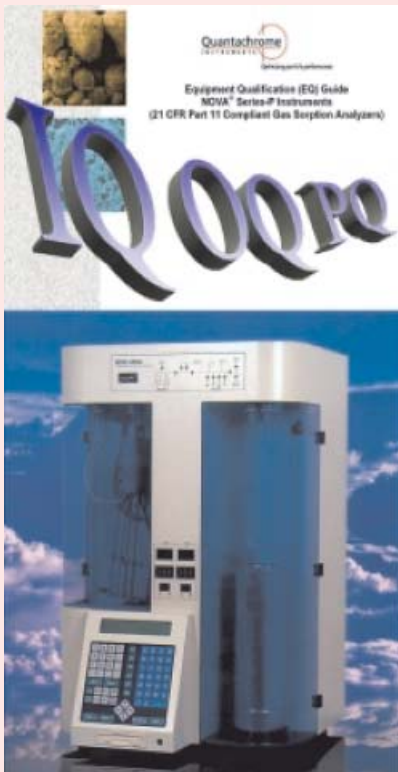
- Die BET-Oberfläche aus der Gasadsorption kann als Gesamtoberfläche interpretiert werden. Die aus der Quecksilberporosimetrie berechnete Oberfläche ist nur die Oberfläche der mit Quecksilber gefüllten Poren.
- Der BET-Oberfläche liegt kein Poren- oder Partikelmodell zugrunde. Berechnete Oberflächen aus der Quecksilberporosimetrie basieren i.d.R. auf einem Porenmodell (Zylinderporen) und sind mit BET-Oberflächen meist nicht vergleichbar.
- Durch Gassorptionsmessungen ist ein Porenbereich von ca. 0,3 – 400 nm erfassbar. Quecksilberporosimetrie zeichnet sich durch einen großen dynamischen Porenbereich (5 Größenordnungen von 0,003 – 400 µm) aus.
- Eine BET-Messung dauert oft so lange wie eine Messung mittels Quecksilberporosimetrie. Gassorptionsmessungen zur Porencharakterisierung dauern meist um ein mehrfaches länger.
- Die Probe verändert sich bei Gassorptionsmessungen während der Messung nicht und kann für weitere Untersuchungen verwendet werden. Bei der Quecksilberporosimetrie wird die Probe kontaminiert. Sie kann nicht weiterverwendet werden; das Quecksilber wird von Aufbereitungsfirmen wiedergewonnen.
- Ein Gassorptionsmessgerät für Routinemessungen ist meist preiswerter als ein Quecksilberporosimeter und verursacht geringere Folgekosten.
- Unterschiede in den Messergebnissen basieren auf den verschiedenen Messmethoden mit sehr unterschiedlichen Modellannahmen und -gleichungen, sowie Stoffparametern.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die konkreten Aufgabenstellungen, Probenarten und Porenbereiche, sowie möglicherweise schon vorhandene Zusatzinformationen über die Proben und deren Porensysteme maßgeblich die Auswahl der Messmethode bestimmen. Testmessungen im QUANTACHROME-Applikationslabor und entsprechende fachliche Interpretationen führen aber schnell auf den richtigen Weg zur Methoden- und Geräteauswahl.



## Die neue NOVA e-Serie: BET-Oberfläche und Porenanalyse mit Datensicherheit entsprechend 21 CFR part 11

Insbesondere BET-Oberflächen, aber auch Porenuntersuchungen, sind unabdingbar für die Charakterisierung einer Vielzahl von pharmazeutischen sowie feinteiligen und porösen Feststoffen in anderen Bereichen, wie Chemie, Lebensmitteltechnologie, Keramik oder Baustoffe. Die **NOVA e-Serie** mit 1, 2, 3 oder 4 Messstationen gibt es *klassisch* mit eingebautem Diskettenlaufwerk und als **NOVA e-21 CFR part 11-Serie**. Bei Bedarf, wie in der Pharmazie entsprechend der US Drug and Food Administration (FDA) gefordert, oder auf Wunsch können diese exzellenten BET- und Porenmessgeräte in der jeweiligen 21 CFR part 11-Version angefordert werden. Gerätemerkmale sind dann zusätzlich Nutzernamen und Passwortschutz, Zugriffsmöglichkeiten, die durch den Systemadministrator festgelegt werden, vollständige Identifikation des Ergebnisberichtes u.a.m..



Bei der Validierungsprozedur steht Ihnen QUANTACHROME mit Anleitung, Know-how und Beratung gerne zur Verfügung.

### PARTIKELWELT

Aktuelle Fachbeiträge der QUANTACHROME GmbH, Nr. 3, Januar 2004  
Rudolf-Diesel-Straße 12, 85235 Odelzhausen,  
Telefon 081 34 / 93 24 - 0, Telefax 081 34 / 93 24 25,  
www.quantachrome.de  
Redaktion: Dr. Dietmar Klank,  
Abbildungen: QUANTACHROME GmbH,  
Redaktionsschluss: 09. Januar 2004

## Messen und Seminare

### Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse (Gasadsorption)

Auch im Herbst 2004 findet wieder ein Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse statt, zu dem alle Interessenten herzlich eingeladen sind. Der Kurs wird in diesem Jahr fachlich erweitert und umfasst die Methoden Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie. Er beschäftigt sich insbesondere mit praktischen Beispielen und Fragestellungen der Ergebnisinterpretation beider Methoden; auch Teilnehmer am letztjährigen Kurs werden sehr viel Neues erfahren! Der Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse wird im Herbst 2004 in Augsburg durchgeführt; weitere Informationen senden wir Ihnen auf Anfrage (siehe Faxantwort).

### 2004 begrüßen wir Sie gerne auf folgenden Messen

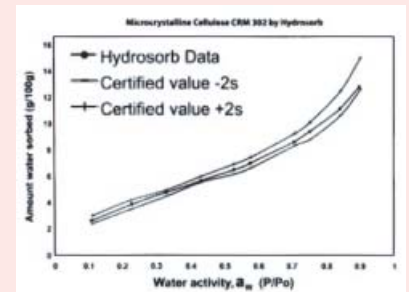
16. bis 18. März 2004 POWTECH in Nürnberg; Halle 9, Stand 9-502  
11. bis 14. Mai 2004 Analytica in München; Halle 4, Stand A4.465

## Wussten Sie schon...?

- dass ein kugelförmiges Partikel mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  das einmillionenfache Volumen eines kugelförmigen 1  $\mu\text{m}$ -Partikels besitzt?
- dass QUANTACHROME-PENTAPYCNOMETER (Dichtemessgerät mit 5 Messstationen) zur Analyse großer Mengen an Sedimentproben auf Forschungsschiffen um die Welt fahren?
- dass die kurze Kaltzone am BET- und Porenanalysator AUTOSORB die Empfindlichkeit gegenüber langen Kaltzonen bei der Bestimmung kleiner BET-Oberflächen erhöht?
- dass man mit Kryptonadsorption (bei Vorhandensein einer entsprechenden Gerätekonfiguration) zwar sehr kleine BET-Oberflächen messen kann, die Messung von Kryptonisothermen bei 77 K zum Zwecke der Porenanalyse jedoch wenig Sinn macht?
- dass die Messzellen unserer POREMASTER-Quecksilberporosimeter beim Füllen mit Quecksilber deshalb waagrecht angeordnet sind, damit große Poren nicht schon beim Befüllen der Messzellen durch den Eigendruck des Quecksilbers gefüllt werden?
- dass die ersten CILAS-Lasergranulometer zur automatischen Partikelgrößenanalyse bereits im Jahre 1969 auf den Markt kamen?
- dass die Mischung von 1 g Probe mit der Dichte 1  $\text{g}/\text{cm}^3$  und 1 g Probe der Dichte 3  $\text{g}/\text{cm}^3$  keine Mischung der Dichte 2  $\text{g}/\text{cm}^3$  ergibt?
- dass das ULTRAPYCNOMETER-1000T zur Bestimmung der Feststoffdichte mehrere Messzellen und deshalb verschiedene Additionsvolumina besitzt, weil beide bei der Messung benötigten Volumina optimal aufeinander abgestimmt sein sollten?
- dass man von mikroporösen Stoffen laut Theorie keine BET-Oberflächen bestimmen sollte, es aber in der Praxis aus Mangel an Alternativen (zu recht!) trotzdem gemacht wird?
- dass Laserdioden eine mehrfache statistische Lebensdauer gegenüber HeNe-Lasern besitzen und auch deshalb seit langem in CILAS-Partikelgrößenmessgeräten Verwendung finden?

### HYDROSORB-1000

Das neue **HYDROSORB-1000** zur Erfassung der Wasseraufnahme/Wassersorption von Feststoffen entspricht den Spezifikationen von Standardmaterialien: In der Abbildung sind die Toleranzkurven für die Wasseraufnahme am Standardmaterial mikrokristalline Zellulose CRM 302 zu sehen. Die Messkurve des **HYDROSORB-1000** liegt im gesamten untersuchten Bereich (relative Feuchte 10 – 90%) innerhalb der Sollwerttoleranz.



Das Gerät zeichnet sich gegenüber anderen Messverfahren u.a. durch seine relativ geringen Anschaffungskosten, Schnelligkeit und Bedienerfreundlichkeit aus.

