

# PARTIKELGRÖSSENANALYSE MIT ABSOLUTER GENAUIGKEIT

Dr. rer. nat. Wolfgang Witt, Dr. rer. nat. Thomas Stübinger,

Dr.-Ing. Ulrich Köhler, Dr.-Ing. Joachim List, Dipl.-Ing. Jens Jordan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld,

WWitt@Sympatec.com

## 1 Einleitung

Größenstandards sind keine Erfindung der Neuzeit, als Beispiel mögen z.B. die Längenstandards für Webwaren an der Basilica di Santa Maria Maggiore in Bergamo, Italien, von 1195 - 1248 dienen.



Abb. 1: „Längenstandards“ für Webwaren an der Basilica di Santa Maria Maggiore in Bergamo, Italien, 1195 – 1248.

Umso erstaunlicher ist es, dass sich die Partikelgrößenanalyse seit Jahrzehnten schwer tut, für die modernen Partikelgrößen-Messsysteme Standards zu erlassen, die eine Rückführbarkeit der Ergebnisse auf das Urmeter ermöglichen. Das hängt wesentlich damit zusammen, dass die zu

messenden Proben häufig ein Haufwerk von Partikeln verschiedener Größe bilden, die als Messergebnis eine Partikelgrößenverteilung (PGV) mit Mengengröße (z.B. Volumenanteil  $Q_3$ ) als Funktion der Größe  $x$  liefern, z.B. die Volumensummenverteilung  $Q_3(x)$ .

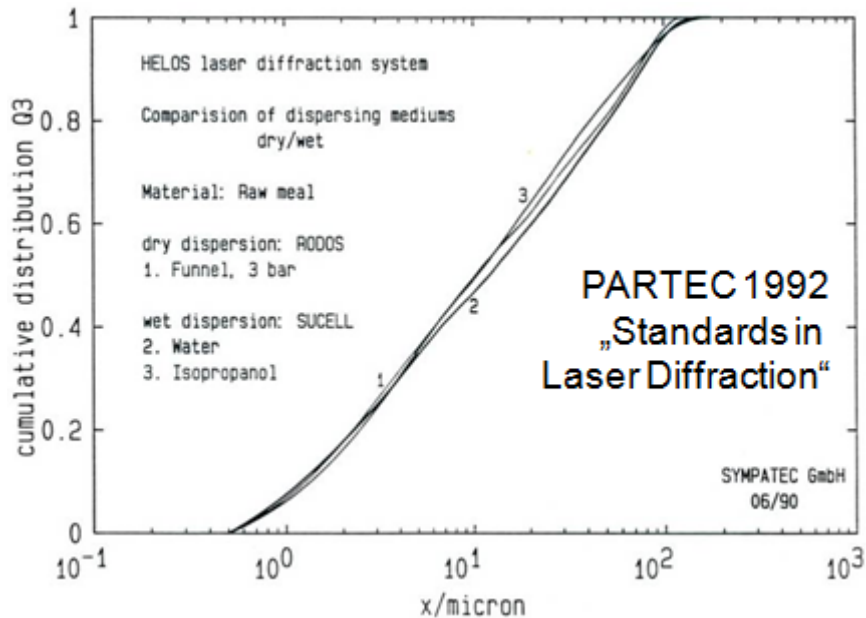


Abb. 2: Partikelgrößenanalyse von Rohmehl für die Zementproduktion mittels Laserbeugung (Sympatec HELOS mit Trockendispersiergerät RODOS) über nahezu 3 Dekaden in  $Q_3(x)$ , vorgestellt auf der PARTEC 1992 in Nürnberg [1].

Hinzu kommt, dass die Genauigkeit, mit der eine solche Verteilung bestimmt werden kann, häufig mit zunehmender Breite der Verteilung abnimmt. Die in Abb. 2 dargestellten PGV von Rohmehlen erstrecken sich über nahezu 3 Dekaden.  $Q_3(x)$  ist dabei nahezu linear über  $\lg(x)$  verteilt und stellte 1992 aufgrund des großen zu erfassenden Dynamikbereiches eine erhebliche Herausforderung für die damals existierenden Laserbeugungssysteme dar. Um einen sehr harten Test für solche Systeme zu etablieren, wurde daher in [1] vorgeschlagen,

*"... a standard material of well-absorbing spherical particles with a wide size distribution linear in  $Q_3(\lg(x))$ , covering more than one decade in size, traceable to the standard metre ..."*

zu schaffen und dieses als Testmaterial für Laserbeugungssysteme zu verwenden. Ein solches Material ist bis heute nicht verfügbar.

## 2 Präzision und Genauigkeit

Die Begriffe *Präzision* und *Genauigkeit* werden über Abb. 3 verdeutlicht. Ein ideales Messinstrument sollte beides sein, präzise und genau. Die Sympatec GmbH unterstützt daher seit

Jahren diverse Maßnahmen zur Verbesserung der Präzision und Genauigkeit von Partikelgrößenmesssystemen, z.B. durch Einführung von Referenzmaterialien zur Qualifizierung dieser Systeme und durch aktive Mitwirkung in einschlägigen Standardorganisationen wie z.B. der ISO/TC24/SC4. So ist der Autor dort Leiter der Arbeitsgruppe 8 für Bildverarbeitung.

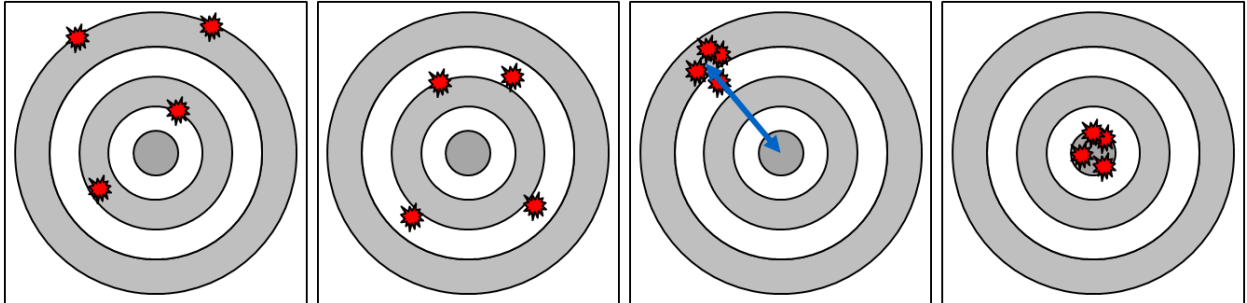


Abb. 3: Von links nach rechts: a) weder präzise noch genau, b) unpräzise aber genauer Mittelwert, c) präzise aber ungenau, da mit Offset versehen, Ziel: d) präzise und genau.

Die Genauigkeit ist dabei das Maß der Nähe einer Messgröße zu einem Standard oder dem wahren Wert. Für die Laserbeugung (LB) präzisiert die ISO 13320:2009 im Abschnitt über "Accuracy" zur Qualifizierung einen zweistufigen Prozess:

1. *“For certification for accuracy, use traceable spherical certified reference materials (CRMs), e.g. particles that are traceable and certified to or by national standards institutions. This ensures that the instrument is correctly functioning as an analytical platform. Should any modifications or major maintenance be required, again use traceable CRMs to ensure the accuracy of the instruments.”*
2. *“Once the instrument performance has been compared to CRMs and accuracy has been demonstrated to be within acceptable limits, or if it has been deemed that the accuracy test is not mandated, instrument qualification can then be demonstrated with reference materials that do not have traceability to an (inter)national standards institution(s). Additionally, they do not have to be spherical.”*

Im ersten Schritt der Qualifizierung eines LB-Sensors müssen also zertifizierte, sphärische Materialien sogenannte Standard-Referenzmaterialien eingesetzt werden, während für die tägliche Überprüfung praxisnähere Materialien zum Einsatz kommen dürfen, die nicht mehr notwendiger Weise sphärisch, sehr wohl aber langzeitstabil sein müssen.

## 2.1 Standard-Referenzmaterialien

Für den Primärtest sind danach nur noch Standard-Referenzmaterialien zugelassen. Einige dieser Materialien sind inzwischen kommerziell verfügbar. Es handelt sich um in der Partikelgröße kontinuierlich verteilte Haufwerke sphärischer Partikel, die aus einer größeren Gesamtheit durch Probeteilen auf direkt messbare Probenvolumina angepasst wurden, sogenannte "*one-shot samples*". Für die Laserbeugung fordert die ISO 13320:2009 dafür ein  $x_{90}/x_{10}$  -Verhältnis von gerade einmal 1,5:1 bis 4:1. Die Breite einer so engen Verteilung wird in der Praxis häufig überschritten, so dass ein LB-Messsystem bei breiten Verteilungen abweichende oder gar fehlerhafte Ergebnisse liefern kann, obwohl es konform mit dieser Norm qualifiziert wurde.

Die Genauigkeit der Spezifikation wird zudem mit wachsender Breite der Verteilung schlechter. So ist es z.B. schwierig, in der häufig dafür eingesetzten Mikroskopie gleichzeitig z.B. 10 µm- und 100 µm-Partikel scharf abzubilden, da diese auf einem Objektträger nicht simultan in derselben Schärfeebene liegen. Die ISO berücksichtigt diesen Sachverhalt, indem sie als Abnahmekriterien Grenzwerte spezifiziert, die sich in Addition aus einer kleinen Basistoleranz (typisch 3% - 5%) zuzüglich den vom Hersteller spezifizierten Fehlergrenzen der Standard-Referenzmaterialien (typisch > 5%) ergeben. Die daraus resultierenden großen Fehlergrenzen von etwa 10% sind heute von vielen LB-Systemen gut einzuhalten, spiegeln jedoch keinesfalls die heute mögliche Genauigkeit wider. Auch stehen diese großen Fehlergrenzen im Gegensatz zu der häufig sehr guten Präzision der Systeme.

## 2.2 Referenzmaterialien

Zur zweiten Gruppe für den Sekundärtest gehören die von Sympatec seit den 80er Jahren verwendeten Referenzmaterialien. Seit 1992 sind diese auch in einem weiten Größenbereich von unterhalb 1 µm bis oberhalb 1 mm auch kommerziell erhältlich.

Es handelt sich dabei um langzeitstabile, nicht sphärische Schleifmittel auf Siliziumkarbidbasis (SiC). Für diese Materialien wurden Standardabweichungen  $\sigma$  für 6 Messungen an derselben Probe von typisch < 0,04 % und an probegeteilten Proben von typisch < 0,3 % ermittelt. Durch konsequenten Einsatz dieser Materialien in der Endkontrolle der Produktion und bei der Rezertifizierung der Systeme beim Endanwender gelang es, die System-zu-System-Vergleichbarkeit für HELOS-Laserbeugungssysteme einschließlich der Probenahmefehler der Referenzmaterialien auf typisch < 1 % zu verbessern (trocken HELOS&RODOS typ. 0,5 % auf Basis von mehr als 200 Systemen, nass HELOS&SUCELL typisch 0,62% auf Basis von ca. 100 Systemen).

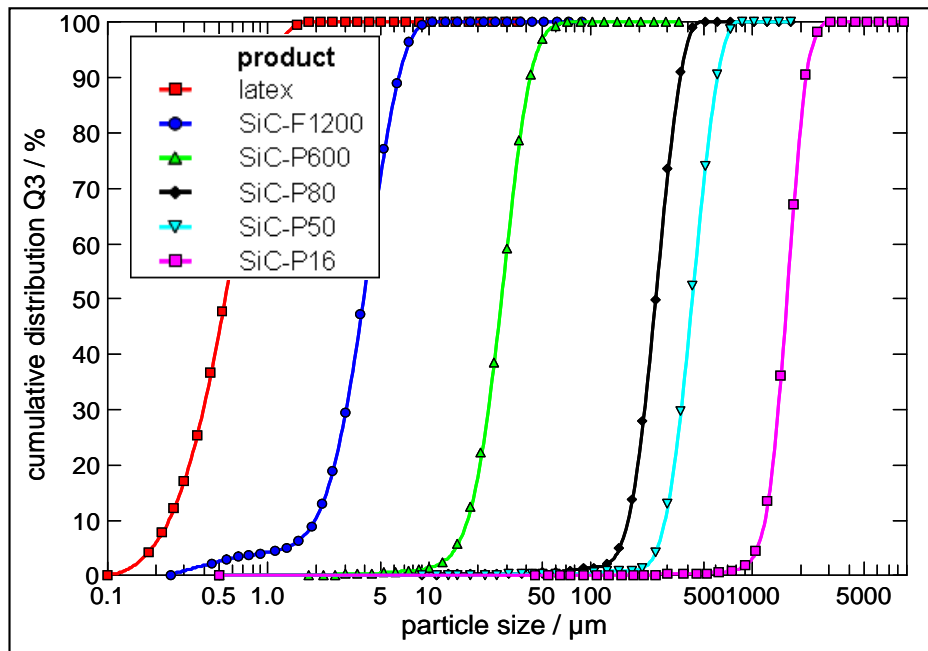


Abb. 4: Eine Auswahl seit 1992 von Sympatec verwendeten Referenzmaterialien auf Siliziumkarbid-Basis [2]

Die *Präzision* ist für diese Systeme also gegeben. Allerdings ist die Rückführbarkeit der gemessenen PGVs auf das Urmeter schwierig, da die Partikel nicht kugelförmig sind. Ein hierzu benötigter Vergleich zwischen zwei absolut messenden Verfahren ist nur möglich, wenn dabei das gleiche Dispergiergerät verwendet wird (siehe Köhler et. al [3]). Für die Bestimmung der *Genauigkeit* müssen somit kugelförmige Materialien verwendet werden.

### 2.3 Sphärische monodisperse Partikel

Sphärische mono-disperse Partikel scheinen auf den ersten Blick optimal für diese Aufgabe geeignet zu sein. Entmischung, Einflüsse durch unterschiedliche Verweildauern infolge von Geschwindigkeitsunterschieden oder Gewichtungunterschiede aufgrund von inhomogener Beleuchtung in der Messzone sind für diese Materialien vernachlässigbar. Viele solcher Materialien sind in einem weiten Größenbereich kommerziell mit eng tolerierten und mit auf das Urmeter rückführbaren Genauigkeiten erhältlich. Leider sind sie als Material zur Qualifizierung häufig ungeeignet, da die meisten Messsysteme darauf optimiert wurden, dass sie Größenverteilungen  $Q(x)$  und nicht eine einzelne Größe  $x$  bestimmen. Monodisperses Material wird in diesen Systemen oft der Klassenmitte zugeordnet. Die erzielbare Abweichung ist dann durch die mittlere Partikelgröße und die Lage der diese Größe umschließenden Klassengrenzen gegeben. Bei der verbreiteten Laserbeugung erfordert zudem der mathematische Inversionsalgorithmus in der Auswertung eine Mindestbreite der Verteilung. Die mit diesen Materialien erzielbaren Ergebnisse sind somit nicht sinnvoll nutzbar.

### 3 Lattenzaunverteilungen

Mit den vorgestellten Referenzmaterialien ist es inzwischen gelungen, die *Präzision* unserer Messsysteme auf Werte deutlich unter 1% zu drücken [2]. Der Nachweis der erzielbaren absoluten *Genauigkeit* ist jedoch an die Fehlergrenzen der verfügbaren Standard-Referenzmaterialien gebunden und diese sind bei breiten Verteilungen üblicher Weise eine Größenordnung schlechter. Als möglichen Ausweg haben wir 2008 die Verwendung einer Lattenzaunverteilung (englisch "lattice fence" bzw. "picket fence distribution", PFD) vorgeschlagen [2]. Dabei liegt die Idee zugrunde, breite Verteilungen über wohldefinierte Mischungen von präzise qualifizierten kugelförmigen, monodispersen Materialien (SMMs) zu erzeugen. Die Genauigkeit der resultierenden Verteilung ist nur noch abhängig von der Genauigkeit der einzelnen SMMs, der Massendichte  $\rho$  und dem Wiegeprozess. Jeder dieser Parameter für sich kann dabei präzise bestimmt und kontrolliert werden. Bei Verwendung gleicher Massenanteile und gleichen Abständen der Partikelgrößen der einzelnen Komponenten (SMM = „Latte“) auf der logarithmischen Größenachse ergibt sich die in Abb. 5 dargestellte Lattenzaunverteilung.

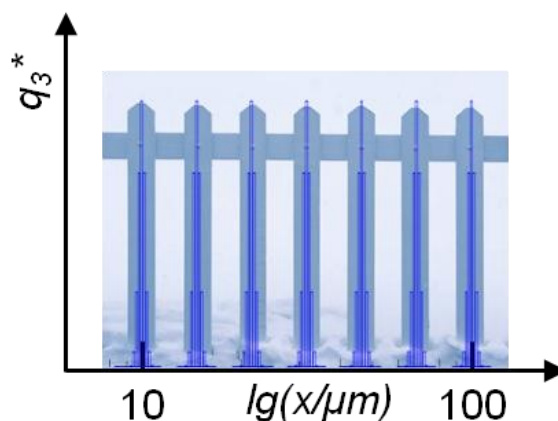


Abb. 5: Lattenzaunverteilung, dargestellt als logarithmische Verteilungsdichte  $q_3^*(\lg(x/\mu\text{m}))$ .

Die Summenfunktion  $Q_3(x)$  ist damit eine Stufenfunktion mit "quasi-linearem" Verlauf und somit dem 1992 in Kapitel 1 postulierten Wunschmaterial sehr ähnlich. Darüber hinaus lassen sich mit diesem Ansatz, zumindest prinzipiell, beliebige Verteilungsbreiten auch über mehrere Dekaden hinweg ohne signifikante Verminderung der Genauigkeit erzeugen.

#### 3.1 Auswahl der kugelförmigen monodispersen Materialien (SMMs)

Für die einzelnen Latten einer Lattenzaunverteilung sind stabile, kugelförmige SMMs mit wohldefinierter Partikelgröße  $x_{50}$  und Massendichte  $\rho$  erforderlich. Um in Nassdispergiern verwendbar zu sein und Entmischungen aufgrund von Sedimentation zu vermeiden, sollte die



Dichte der Partikel wenig über der Dichte des umgebenden Mediums liegen. Zur Eignung für die Trockendispergierung sind ferner eine hohe mechanische Stabilität und eine geringe Neigung zur elektrostatischen Aufladung erforderlich. Optisch stark absorbierende Partikel sind dabei zu bevorzugen, da in diesem Fall z.B. bei der Laserbeugung parameterfreie Lösungen zur Auswertung für den gröberen Bereich ( $> 10 \mu\text{m}$ ) eingesetzt werden können. Bei abbildenden Verfahren ist der höhere Kontrast ebenso günstig für eine verbesserte Kantendetektion.

Ausgehend von [2] wurde inzwischen eine Vielzahl von Materialien auf ihre Eignung hin untersucht: Glas, diverse Polymere, Glaskohlenstoff, Keramiken, Metalle, Wachse etc. Inzwischen favorisieren wir Glaskohlenstoff. Die uns vorliegenden Kugeln sind perfekt schwarz, haben eine glatte Oberfläche, eine hohe Bruchfestigkeit und eine von Wasser nicht sehr stark abweichende Dichte von  $\rho \approx 1,3 \text{ g/cm}^3$ .

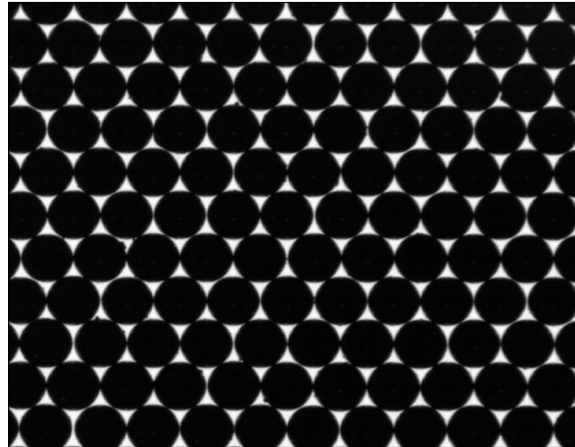


Abb. 6: Mikroskopische Aufnahme von monodispersen Glaskohlenstoffkugeln hexagonal angeordnet mit einer Größe von einigen hundert Mikrometern.

### 3.2 Charakterisierung der SMMs

Der genauen Charakterisierung der SMM kommt eine entscheidende Bedeutung zu. Wir haben uns für ein mehrstufiges Verfahren entschieden:

In einem *ersten Schritt* können mittels unserer Hochgeschwindigkeitsbildanalyse (QICPIC) Mengen im Kilogramm Bereich hinsichtlich PGV, Partikelform und dem nicht kugelförmigen Anteil untersucht werden. Das Seitenverhältnis hat sich dabei als optimale Größe herausgestellt, um die Kugelgestalt der SMMs zu überprüfen. Abb. 7 zeigt das Seitenverhältnis, das für diese Partikel bei  $\geq 0,95$  für den gesamten Bereich der Hauptverteilung  $1\% < Q_3(\lg(x)) < 99,9\%$  liegt.

In einem *zweiten Schritt* wird die Größe der Partikel absolut bestimmt. Dazu eignen sich bei Partikelgrößen im Bereich oberhalb  $100 \mu\text{m}$  lineare Anordnungen in Kapillaren oder hexagonal dichteste Packungen (siehe Abb. 8).

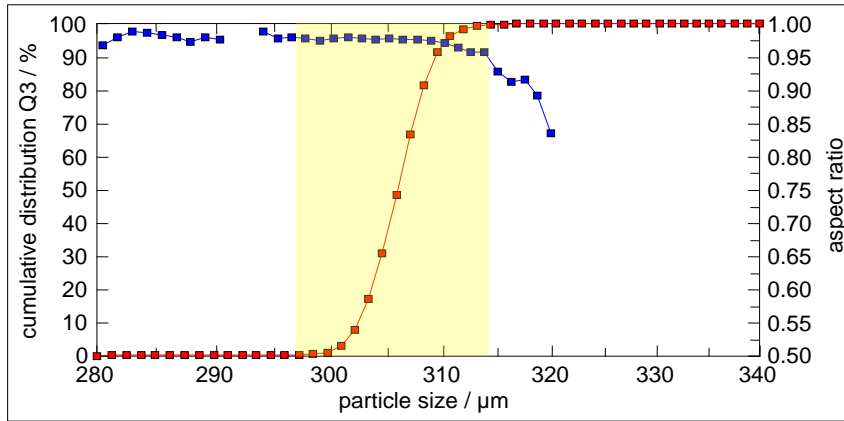


Abb. 7: Darstellung der Summenverteilung  $Q_3(x)$  zusammen mit dem Seitenverhältnis (aspect ratio) der Glaskohlenstoffkugeln.

In beiden Fällen können die Partikel direkt auf einem zertifizierten Maßstab angeordnet werden und die mittlere Partikelgröße über eine Längenmessung langer Partikel-Ketten bestimmt werden, unbeeinflusst von möglichen Verzerrungen durch das abbildende System.

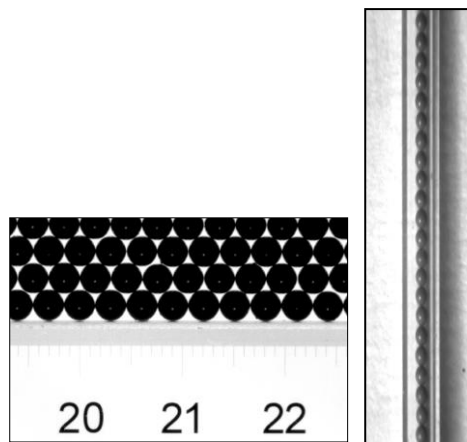


Abb. 8: Glaskohlenstoff-SMMs als hexagonal dichteste Packung (links) oder angeordnet in einer Kapillare (rechts) zur Größenbestimmung der Partikel.

Für feinere Partikel eignet sich z.B. eine Beugungsanordnung (wie nach Abb. 9). Die Fehlereinflüsse lassen sich dabei gut kontrollieren: Bei Verwendung eines HeNe-Lasers ist die Wellenlänge  $\lambda$  sehr genau bekannt ( $\Delta\lambda/\lambda \approx \pm 10^{-8}$ ). Mit einer engen Küvette, einem großen Abstand und einer kleinen Apertur des Detektors lassen sich die absoluten Fehler bei der Erfassung des Beugungsbildes auf den Promillebereich begrenzen. Die so erfasste Winkelverteilung der Intensität kann mit der über Mie-Rechnung numerisch berechneten Intensitätsverteilung verglichen werden.



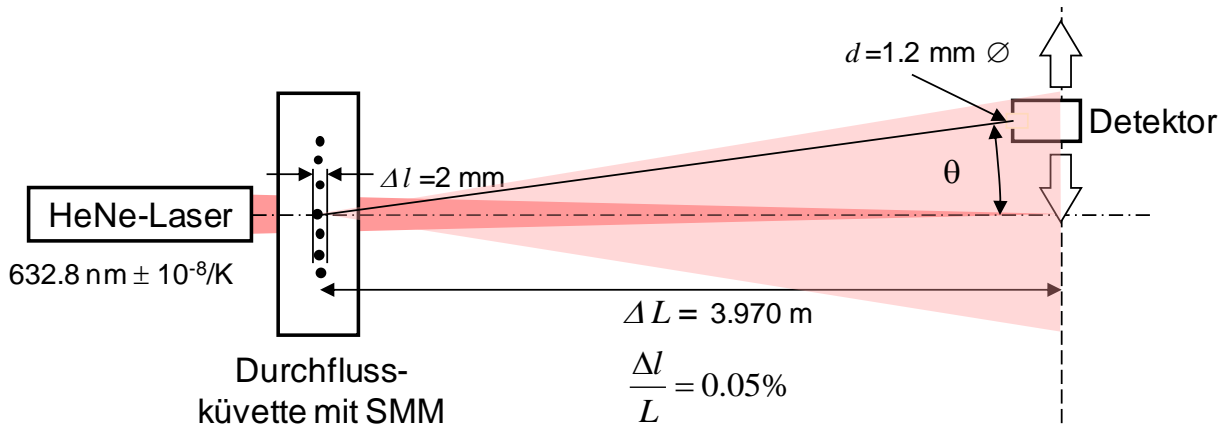


Abb. 9: Beugungsanordnung zur Bestimmung der absoluten Größe der SMMs, bestehend aus HeNe-Laser mit Raumfilter und Strahlauflerung zur Beleuchtung der Partikel im konvergenten Strahl, Durchflussküvette zur Führung der Partikel und Fotodetektor auf Linear- oder Goniometerführung mit kleiner Apertur.

Der Vergleich reagiert sehr empfindlich auf die korrekte Wahl der Partikelgröße und der Verteilungsbereite des nahezu monodispersen Materials. Daher ist eine sehr genaue Bestimmung dieser Parameter möglich.

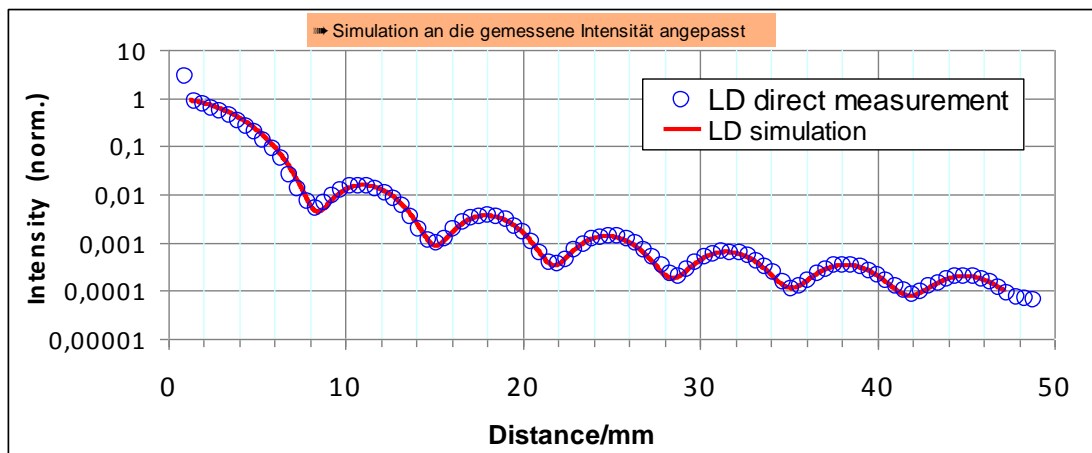


Abb. 10: Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung über den Abstand senkrecht zur optischen Achse (Kreise) mit der für ein sehr eng verteiltes SMM berechneten Mie-Streulichtintensität. Ermittelte Parameter:  $x = 375,9 \mu\text{m} \pm 0,6\%$ ,  $x_{90}/x_{10} = 1,06$ .

Da der Inversionsalgorithmus der Laserbeugung nicht zum Einsatz kommt, kann man die Fehler der Methode gut abschätzen. Im vorliegenden Fall zeigten unsere Untersuchungen, dass die PGV in diesem Fall auf besser als 1%, jeweils für die Größe  $x$  und Mengengart  $Q_3$ , bestimmt werden kann. Die hiermit ermittelte Verteilungsbreite  $x_{90}/x_{10} = 1,06$  entspricht dabei exakt der mittels der dynamischen Bildverarbeitung (mit Sympatec QICPIC) ermittelten Breite. Für Partikel  $< 30 \mu\text{m}$  sind mit dieser Methode größere Fehlergrenzen zu erwarten, da der komplexe Brechungsindex der Partikel immer mehr Einfluss auf die Streulichtintensitäten gewinnt und daher genau bestimmt werden muss.

### 3.3 Anzahl und Position der "Latten" in der PFD

Es war zunächst unklar, ob die auf kontinuierliche Verteilungen ausgelegten Auswertalgorithmen insbesondere der Laserbeugung mit einer diskretisierten Verteilung einer PFD überhaupt umgehen können. Die Produktion etlicher SMMs mit speziellen Partikelgrößen ist zeitaufwändig und kostenintensiv. Daher wurde zunächst mittels Simulation geprüft, wie sich ein Laserbeugungssystem bei Vorliegen einer PFD verhält und welche Eigenschaften der PFD dabei von besonderer Bedeutung sind [2]. Die Simulation erfolgte mittels eigener Software auf Basis einer Präzisions-Mie-Berechnung von Stübinger [4]. Dazu wird (1.) adaptierbar an eine spezielle Lichtquelle für eine beliebige PGV (z.B. PFD) mittels unserer Präzisions-Mie-Berechnung die winkelabhängige Intensitätsverteilung berechnet; (2.) diese winkelabhängige Intensitätsverteilung wird über eine virtuelle Fourieroptik auf eine beliebig definierbare virtuelle Detektorgeometrie abgebildet und in Photoströme umgerechnet; (3.) die Fotoströme werden dann als Eingangsgrößen (Signale) der Inversionsprozedur der Auswertung zugeführt; daraus wird (4.) die Partikelgrößenverteilung zurückgerechnet und mit der Eingangs-PGV verglichen. Im vorliegenden Fall wurde die Berechnung an die Eigenschaften der HELOS/R-Serie angepasst und der Auswertalgorithmus der WINDOX 5 Software verwendet.

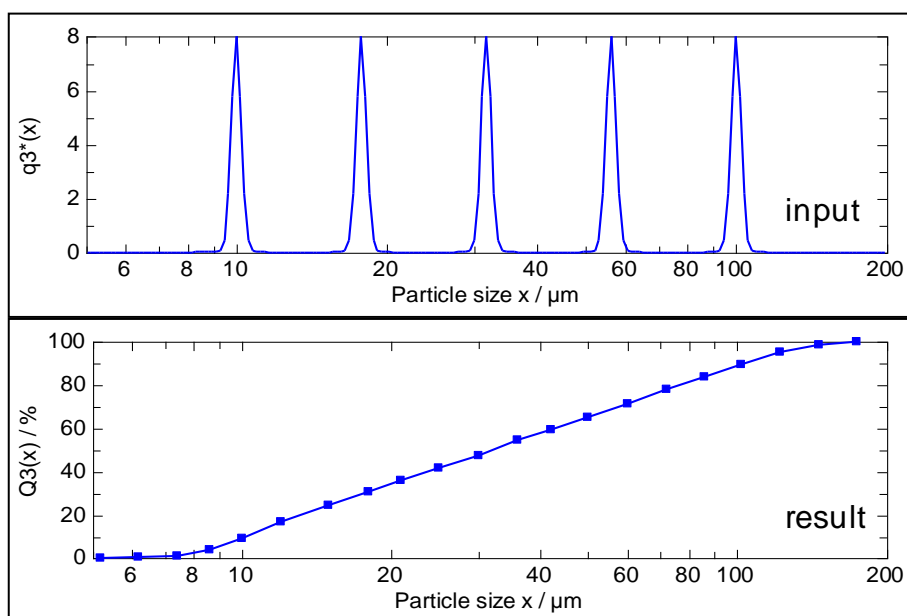


Abb. 11: Oben: Eingegebene Lattenzaunverteilung: die Verteilungsbreite der Einzelfractionen wurde der zuvor bestimmten Verteilungsbreite des realen Materials angepasst; unten: Ausgabe der über den Inversionsalgorithmus der WINDOX 5 Software ermittelten PGV.

Bei Verwendung von 7 Latten/Dekade zeigt die Simulation nach [2] in Abb. 11, dass der Auswertalgorithmus gutmütig auf den diskretisierten Verteilungstyp der PFD reagiert und dass bereits bei dieser Lattenanzahl ein quasi lineares Ergebnis in  $Q_3(\lg(x))$  erzielt wird. Eine systematische Untersuchung der Anzahl der Latten/Dekade ist in Abb. 12 dargestellt.

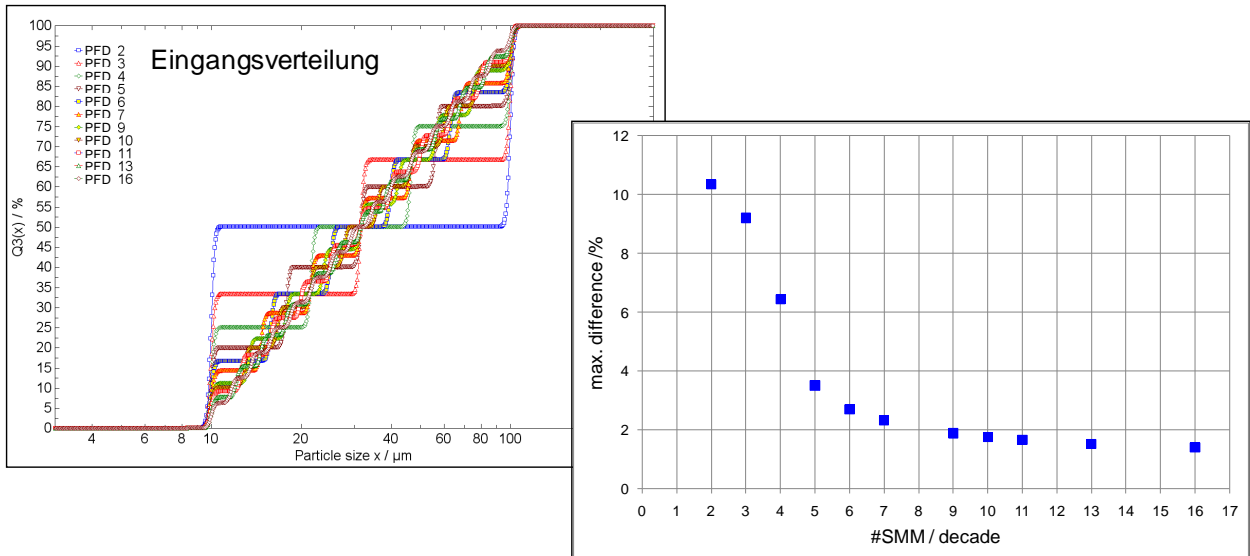


Abb. 12: Links: Eingangsverteilung der Simulation mit 2 bis 16 Latten pro Dekade; rechts: Resultierender Fehler eines gleitenden Mittelwertes über ein volles Abstandsintervall zwischen Eingangsverteilung und Ergebnis der WINDOX Auswertung.

Es zeigt sich, dass ab etwa 7 Latten pro Dekade die Abweichung zwischen zurückgerechneter Summenverteilung und dem gleitenden Mittelwert der Summenverteilung der ursprünglichen Stufenfunktion nur noch ca. 2 % beträgt und dieser Wert sich mit größerer Anzahl der Latten nur noch wenig ändert. Ungerade Anzahlen an Latten sollten unbedingt bevorzugt werden, da dann der wichtige Median  $x_{50}$  stabil durch die Zentrallatte abgebildet wird. Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass dieses Ergebnis von der präzisen Positionierung der einzelnen Latten abhängt.

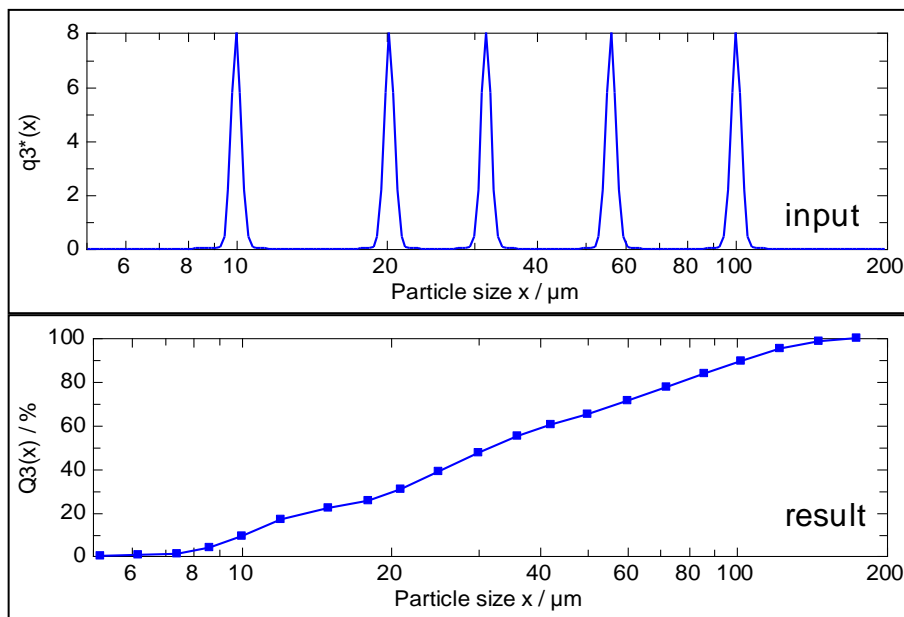


Abb. 13: Verschiebung der 2. Latte um 3 μm auf 20,8 μm = +17 % (oben) führt zu einer deutlichen Deformation des Ergebnisses (unten).

In Abb. 13 führt ein leichter Versatz der zweiten Latte um  $3\ \mu\text{m}$  auf  $20,8\ \mu\text{m}$  (+17 %) zu einer deutlichen Deformation des Ergebnisses.

Die Abhängigkeit von der Breite der SMM-Verteilungen wurde ebenfalls untersucht (hier nicht dargestellt). Dabei zeigt sich, dass die Latten zwar beliebig schmal gemacht werden können, wodurch die Qualifizierung der SMMs vereinfacht wird, die maximale Breite  $x_{90}/x_{10} = 1,125$  jedoch nicht überschritten werden sollte, da anderenfalls die Beiträge der Flügel der Verteilung sich zu sehr überlagern und sich die erzielbaren Abweichungen wieder vergrößern. Dieses Ergebnis wird auch durch jüngste Untersuchung mit Simulationen aus Japan [5] bestätigt, die für  $x_{90}/x_{10} < 1,06$  als notwendig ausweisen.

Bei Verwendung einer PFD mit 7 Latten/Dekade zeigt Abb. 14 die theoretisch möglichen Abweichungen für den Strahlengang und die Inversionsprozedur der aktuellen HELOS-Sensorfamilie. Die Simulation geht von einer optimalen Probenzufuhr und Dispergierung aus und berücksichtigt keinerlei Abbildungs- oder Messfehler. Die so bestimmten Abweichungen von  $\Delta Q_3 < 1\%$  für den Größenbereich  $x_{10} \leq x \leq x_{90}$  stellen somit die theoretisch erzielbare Fehleruntergrenze für diesen LB-Sensor dar [2].

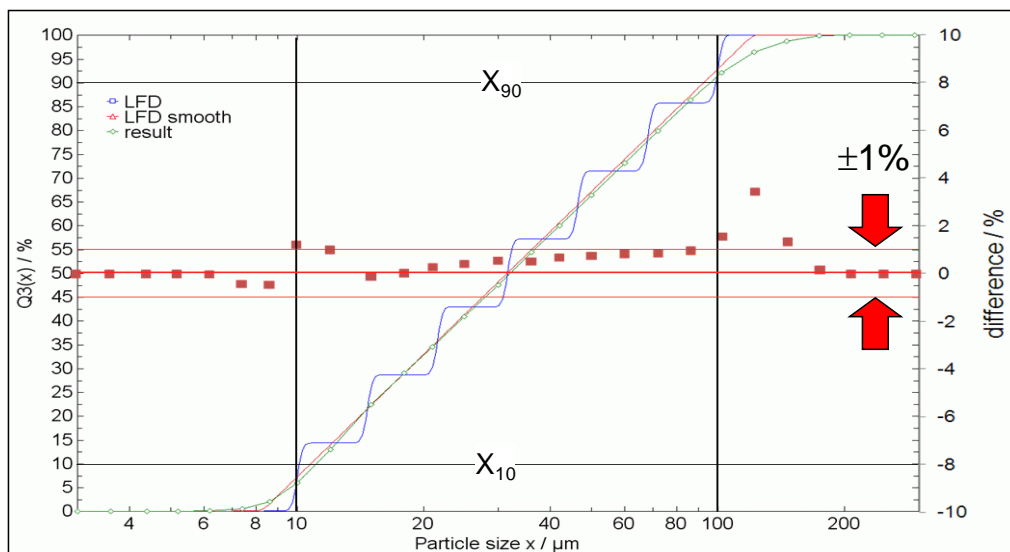


Abb. 14: Theoretisch mögliche Fehlergrenzen bei Auswertung einer simulierten PFD mit 7 Latten/Dekade (Stufenfunktion), das Ergebnis der HELOS-Auswertung (durchgezogene Linie mit Markern), Abweichungen zur Fit-Geraden in Prozent (Quadrat-Marker).

### 3.4 Partikelstatistik

Für ein Standardreferenzmaterial mit breiter Verteilung ist eine ausreichende Probengröße erforderlich, damit auch am groben Ende der Verteilung, wo nur noch wenige Partikel zu einem großen Massenanteil beitragen, mit ausreichender statistischer Sicherheit gemessen werden können. Andererseits ist die maximale Probenmenge häufig durch die Messmethode begrenzt. So

sind bei der Nassdispersion das Volumen  $V$  des Kreislaufes und die maximal zulässige optische Konzentration  $c_{opt}$  die entscheidenden Faktoren.

Die minimale Masse  $m_{min}$  einer zu ziehenden Probe  $P$  wird nach Sommer [6] durch die Einzelkorn-Masse der größten Komponente  $K_1$  einer Mischung aus  $N$  monodispersen Komponenten sowie der geforderten maximalen Standardabweichung bestimmt. Ebenfalls nach [6] berechnet sich die Varianz  $\sigma^2$  der Massenkonzentration  $\Delta Q_3^P(K_1)$  der Komponente  $K_1$  in der Probe gemäß

$$\sigma^2(\Delta Q_3^P(K_1)) = \frac{m_1}{m^P} \cdot \Delta Q_3^A(K_1) \cdot (1 - \Delta Q_3^A(K_1)) \quad (1)$$

Dabei ist  $m_1$  die Masse eines Einzelkorns der Komponente  $K_1$  und  $m^P$  die Gesamtmasse der gezogenen Probe. Der Ausdruck  $\Delta Q_3^A(K_1)$  bezeichnet die Massenkonzentration von  $K_1$  im Ausgangsmaterial  $A$ .

Mit Hilfe der Randbedingung

$$\sigma_{max}^2(\Delta Q_3^P(K_1)) \Rightarrow \Delta Q_3^A(K_1) = 0,5 \quad (2)$$

folgt aus Gleichung (1) für die minimale Probenmasse  $m_{min}$  bei einer geforderten maximalen Standardabweichung von 1% und einer Partikelgröße  $x_1$  der Komponente 1 von 1 mm der Zusammenhang

$$m_{min} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot x_1^3 \cdot \rho}{4 \cdot \sigma_{max}^2(\Delta Q_3^P(K_1))} \Rightarrow m_{min} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot (1 \text{ mm})^3 \cdot 1,42 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{4 \cdot (1\%)^2} = 1,86 \text{ g} \quad (3)$$

Hier ist  $\rho$  die Partikeldichte, in diesem Fall der Wert von einem speziellen Glaskohlenstoff.

Für den HELOS Nassdispersioner SUCELL mit einem Kreislaufvolumen  $V = 600$  ml und einer für LB geeigneten optischen Konzentration von  $c_{opt} = 8\%$  ergeben sich abhängig von der Verteilungslage folgende PFDs mit 7 Latten/Dekade linear über  $\lg(x)$  verteilt:

*Tabelle 1: Minimale Probenmasse einer Glaskohlenstoff-PFD mit 7 Latten/Dekade linear über  $\lg(x)$  verteilt, abhängig von der maximalen Partikelgröße  $x_{max}$ .*

$x_{max}/\mu\text{m}$	$m_{min}/\text{g}$	<b>Probenmasse/g</b>
1000	2,8	2,8
300	0,85	1
100	0,28	1
30	0,085	1
10	0,028	1

Es zeigt sich, dass die minimalen Probenmassen in einem gut zu realisierenden Bereich liegen. Dem Einsatz von PFDs in üblichen LB-Systemen mit Nassdispergiern steht damit nichts mehr im Wege. Trockendispergierer können aufgrund der hohen Verdünnung durch Treibgas auch größere Probenmassen problemlos verkraften.

## 4 Laserbeugung mit hoher Genauigkeit

Laserbeugungssysteme zur Partikelgrößenanalyse basieren auf Ersten Prinzipien, im Hinblick auf absolute Genauigkeit ist eine Kalibrierung somit streng genommen nicht erforderlich. Zur Erzielung der optimalen Genauigkeit sind jedoch die Fehler aller Komponenten zu minimieren.

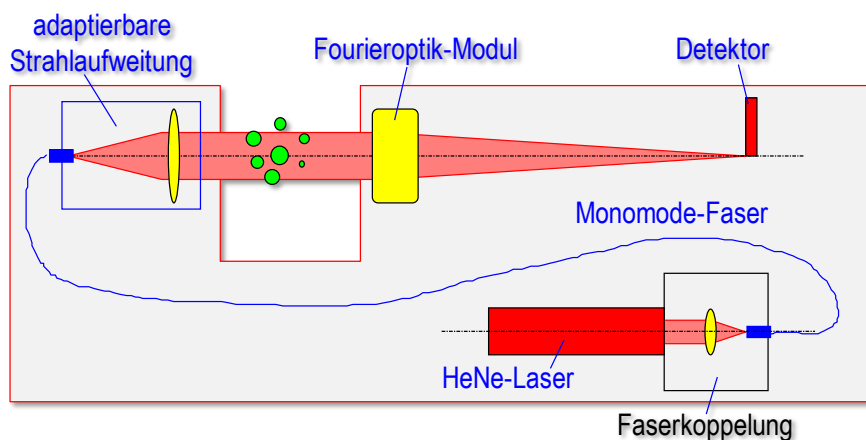


Abb. 15: *Prinzipieller Aufbau des Laserbeugungssensors HELOS mit HeNe-Laser, Faserkopplung, adaptierbarer Strahlauflerung, offener Messzone mit dispergierten Partikeln, Fourieroptik-Modul und Detektor*

### 4.1 Lichtquelle

Die Wellenlänge  $\lambda$  des Lasers geht linear in die zu ermittelnde Partikelgröße mit ein. Bei Halbleiterlasern ist  $\lambda$  temperaturabhängig und im Prozentbereich variabel. Wir verwenden daher einen HeNe-Gaslaser, dessen Wellenlänge auf  $\Delta\lambda/\lambda \approx \pm 10^{-8}$  physikalisch bedingt genau ist.

Die verwendete Beugungstheorie geht von einer ideal ebenen Welle ohne störende Beimischungen aus. LB-Sensoren verfügen daher über ein Raumfilter, um nur eine Schwingungsmode des Laserlichts herauszufiltern. Die dabei häufig verwendete Anordnung mit einer Lochblende (pin hole) erzeugt an den Kanten der Blende selbst wieder Beugung. Wir verwenden daher die in Abb. 16 gezeigte, patentierte Anordnung mit einer Monomodefaser, die keine zusätzlichen Beugungsbeiträge erzeugt und in der Messzone eine nahezu perfekte Welle liefert. Dort beleuchtet diese Welle die Partikel wie in Abb. 15 gezeigt.



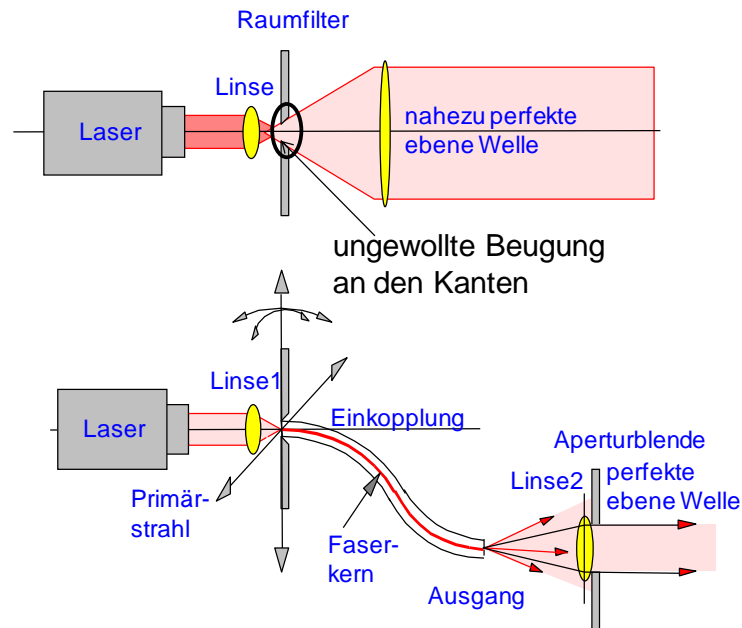


Abb. 16: Verschiedene Anordnungen zur Erzeugung einer "perfekten" ebenen Welle, oben mit Lochblende, unten die verbesserte Ausführung mit Monomode-Faser

## 4.2 Fourier-Optik

Das gebeugte Licht verlässt die Messzone unter einem Winkel  $\theta$ . Um die Intensität des gebeugten Lichts zu erfassen, wird die Winkelverteilung  $I(\theta)$  durch eine so genannte Fourier-Optik in eine Ortsverteilung  $I(r)$  am Ort des Multielementdetektors umgewandelt. Dazu stehen die in Abb. 17 dargestellten Methoden zur Verfügung. (1.) bei der Abbildung im *konvergenten Strahl* ist die Größe des Beugungsbildes vom Abstand der Partikel zum Detektor abhängig. Man kann dieses ausnutzen, um den Messbereich auf einfache und kostengünstige Weise den Partikeln anzupassen. Nachteilig ist in dieser Anordnung, dass die Partikel in engen Küvetten geführt werden müssen, wenn man eine hohe Genauigkeit erreichen will. (2.) im *parallelen Strahlengang* ist die Größe des Beugungsbildes unabhängig vom Ort der Partikel, solange diese sich innerhalb des Arbeitsabstandes zur Linse befinden. Damit ist es möglich, auch ausgedehnte Aerosole, wie sie z.B. beim Einsatz der Trockendispergierung oder bei Sprays anfallen, zu messen. Wir haben uns daher für diese Anordnung entschieden. Der Wechsel des Messbereichs muss nun allerdings durch Auswahl eines Fourieroptik-Moduls mit geeigneter Brennweite  $f$  erfolgen.

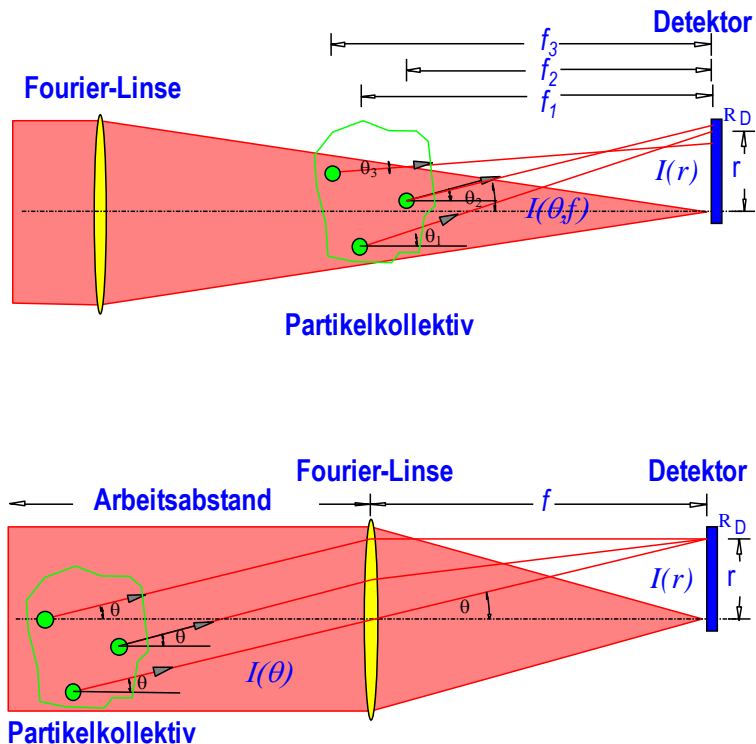


Abb. 17: Wandlung der Winkelverteilung des gebeugten Lichts  $I(\theta)$  in eine Ortsverteilung  $I(r)$  am Ort des Multielementdetektors; oben: Im konvergenten Strahl - hier ist die Größe des Beugungsbildes vom Abstand zum Detektor abhängig; unten: im parallelen Strahl - hier wird die Intensität selbst für ein ausgedehntes Partikelkollektiv ohne Größenänderung des Beugungsbildes auf dem Detektor abgebildet.

Die Brennweite  $f$  geht linear in die Berechnung der Partikelgröße ein. Um eine hohe Genauigkeit zu erzielen, kommt der Bestimmung der exakten Brennweite  $f$  und der genauen Positionierung des Detektors eine besondere Bedeutung zu. Die Brennweite einzelner Linsen wird hierzu interferometrisch sehr genau vermessen und der Detektor in den optimalen Brennpunkt positioniert. Bei einstellbaren Linsensystemen lässt sich der zu positionierende Abstand des Detektors von der rückwärtigen Glasoberfläche über die Simulation der Strahlengänge ermitteln.

### 4.3 Detektor

Die wenigsten zu analysierenden Partikel sind sphärisch. Unregelmäßig geformte Partikel erzeugen ein komplexes Beugungsbild, das jedoch immer punktsymmetrisch ist. Der Detektorgeometrie kommt somit eine besondere Bedeutung zu, wenn man Effekte der Ausrichtung der Partikel durch den Proben transport durch die Messzone auf das Ergebnis vermeiden will (siehe Abb. 18). Detektorsegmente, die über Winkel ungleich eines Vielfachen von  $180^\circ$  integrieren, liefern Intensitäten, die von der Ausrichtung der Partikel zum Detektor abhängen. Der hier eingesetzte Detektor integriert über exakt  $180^\circ$ , so dass das Beugungsbild unabhängig von der Ausrichtung der Partikel erfasst wird. Günstig für die optimale Genauigkeit

hat ein Multielement-Detektor eine unveränderliche, photolithografisch genau bekannte Geometrie. Unsere spezielle Ausführung ermöglicht eine genaue Zentrierung auf das Beugungsbild. 2000 PGVs/s werden kontinuierlich erfasst, so dass für die Optimierung der Auswertung nicht nur das Beugungsbild  $I(r)$  sondern auch ein Maß für die Signalschwankung pro Detektorelement zur Verfügung stehen.

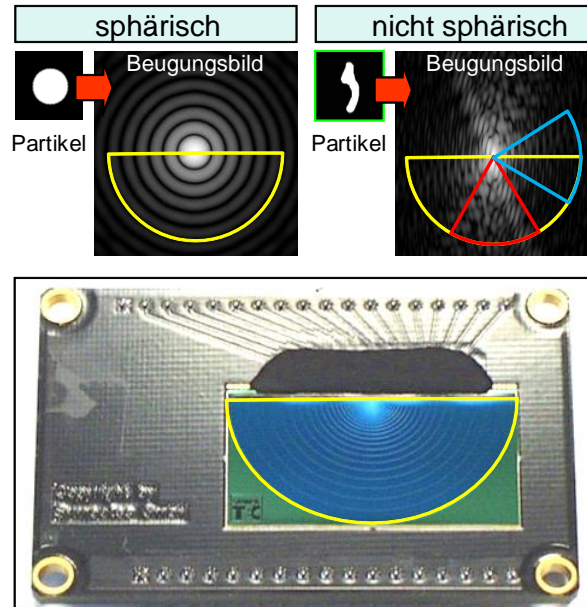


Abb. 18: Struktur der Beugungsbilder für sphärische und unregelmäßig geformte Partikel. Alle Beugungsbilder sind punktsymmetrisch. Durch Einsatz eines über  $180^\circ$  integrierenden Detektors ist das Ergebnis unabhängig von der Orientierung der Partikel zum Detektor.

#### 4.4 Auswerteverfahren

Aus der Beugungsintensität  $I(r)$  wird über ein Inversionsverfahren auf die Partikelgrößenverteilung  $Q_3(x)$  zurückgerechnet. Nach ISO 13320:2009 ist dazu abhängig von der Größe und der Beschaffenheit der Partikel ein geeignetes optisches Modell zu wählen. Uns stand für den gesamten Größenbereich von  $0,1 - 8750 \mu\text{m}$  sowohl (1.) die Auswertung mittels *FREE*, ein parameterfrei und für den Submikronbereich erweitertes Fraunhofer-Modell, als auch (2.) eine *MIEE-Auswertung* auf Basis der Mie-Theorie zur Verfügung. Letztere benötigt jedoch die Kenntnis des komplexen Brechungsindex  $m = n - ik$ . Da die Ergebnisse der Mie-Auswertung von der Rechengenauigkeit abhängen, wurde der dieser Auswertung zugrunde liegende Mie-Algorithmus über die Präzisionsanalyse [4] mit etwa 40.000 unterschiedlichen, mit sehr hoher Genauigkeit berechneten Parametersätzen überprüft.

#### 4.5 Laserbeugungssensor HELOS

Zur Überprüfung der Genauigkeit unserer LB-Systeme wurden schließlich 10 verschiedene HELOS/BR/KR-Systeme mit unterschiedlichen Trockendispergiertypen (T4/M/L) wie

vorstehend beschrieben justiert und mit unserem (nicht-sphärischen) Referenzmaterial SiC-P600'06 ohne weitere Nachjustierung geprüft.



Abb. 19: Links: LB-Sensor HELOS/KR mit Trockendispersierer RODOS und Vibrationsdosierer VIBRI; rechts: HELOS/BR mit kombiniertem Trocken- und Nassdispersierer OASIS/L (bestehend aus RODOS/L und SUCELL/L) und Vibrationsdosierer VIBRI.

Es zeigt sich eine sehr hohe Präzision mit einer Standardabweichung von typisch 0,4 % über alle Messbereiche und Systeme.

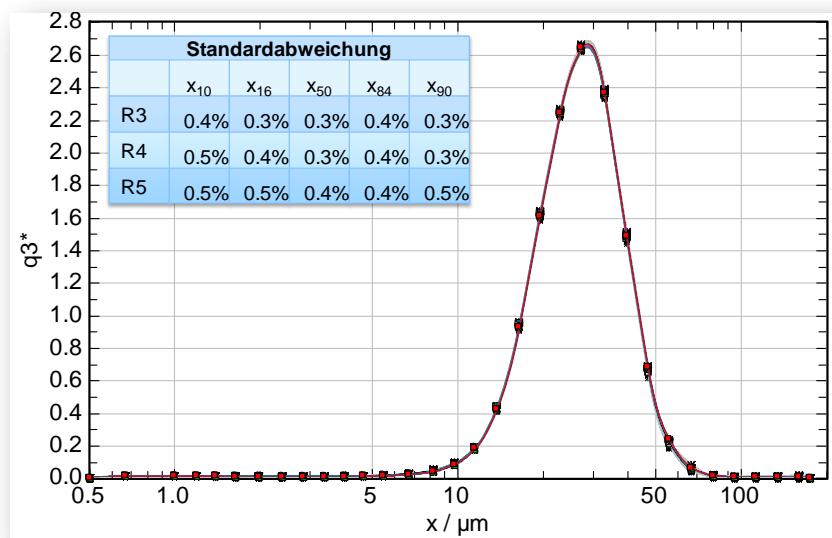


Abb. 20: Ausschnitt der Messungen von SiC-P600'06 mit 10 verschiedenen HELOS/BR bzw. /KR und verschiedenen Trockendispersierern RODOS (T4/M/L) für die Messbereiche R3 (0,5 – 175 μm), R4 (0,5 – 350 μm) und R5 (0,5 – 875 μm).

Zur Messung sehr breiter Verteilungen oder zur Messung mit hoher Auflösung steht für beide Auswertverfahren FREE und MIEE noch eine Option zur Kombination von Messbereichen zur Verfügung. Hierzu werden, wie in Abb. 21 dargestellt, die Licht-Intensitäten der Beugungsbilder aus verschiedenen Messbereichen überlagert. Daraus wird zunächst ein gemeinsames virtuelles

Beugungsbild erstellt und dieses zusammen mit der Signalstatistik der Auswertung und der Inversionsprozedur zugeführt.

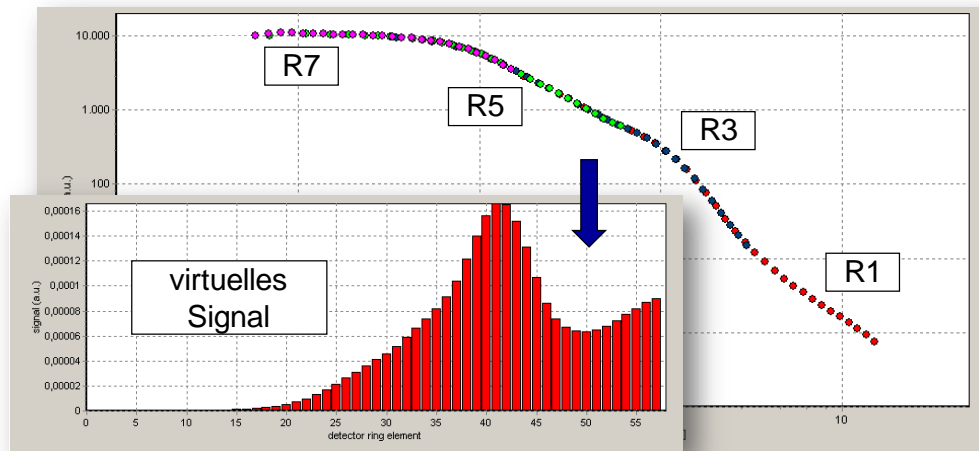


Abb. 21: Kombination der Messbereiche von R1 ( 0,1 - 35  $\mu\text{m}$ ) bis R7 (0,5 - 3500  $\mu\text{m}$ ) durch Überlagerung der Beugungsintensitäten als Funktion des logarithmischen Beugungswinkels und das resultierende virtuelle Detektorsignal.

Alle acht möglichen Messbereiche können dazu mit 62 Intensitätswerten (2 x 31 Kanäle bei Kombination von zwei unterschiedlichen Messbereichen) bis maximal 248 Intensitätswerten (8 x 31 Kanäle bei Kombination von acht unterschiedlichen Messbereichen) kombiniert werden und die PGV in 35 bis maximal 62 logarithmische Größenklassen (je nach Wahl der zugrunde liegenden Messbereiche) ausgewertet werden.

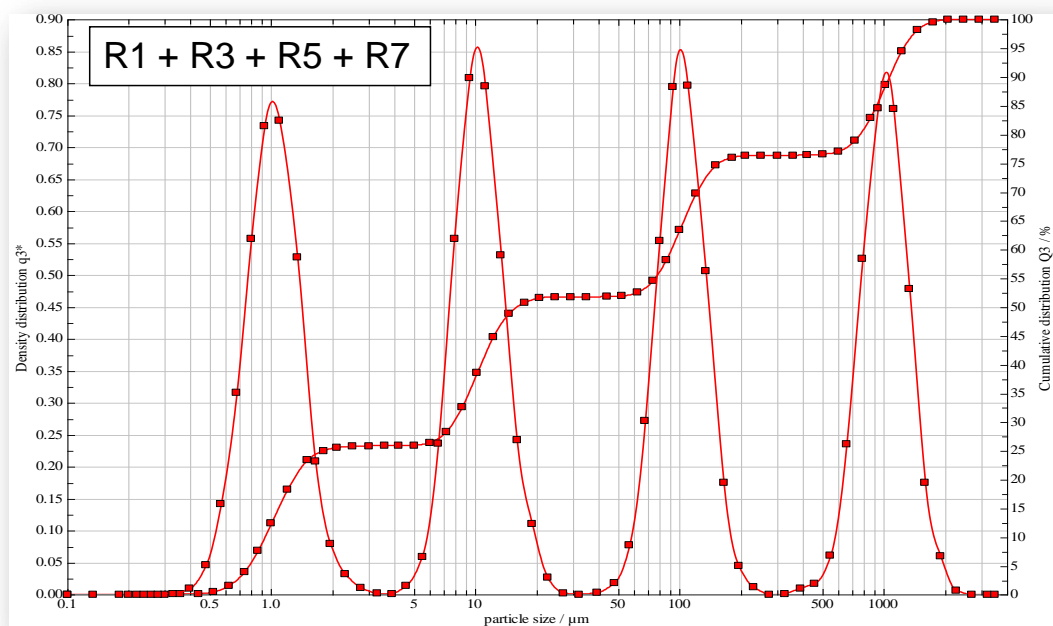


Abb. 22: Rückrechnung des Beugungsbildes einer Mischung aus 4 Komponenten mit gleichen Volumenanteilen mittels MIEE über mehr als 3 Dekaden.

Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zeigt sich in Abb. 23. Als typische Anwendung für das Zusammenrechnen von Verteilungen ist hier ein Ergebnis der Analyse einer Bodenprobe dargestellt. Die PGV erstreckt sich über 4 Dekaden und kann dennoch mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

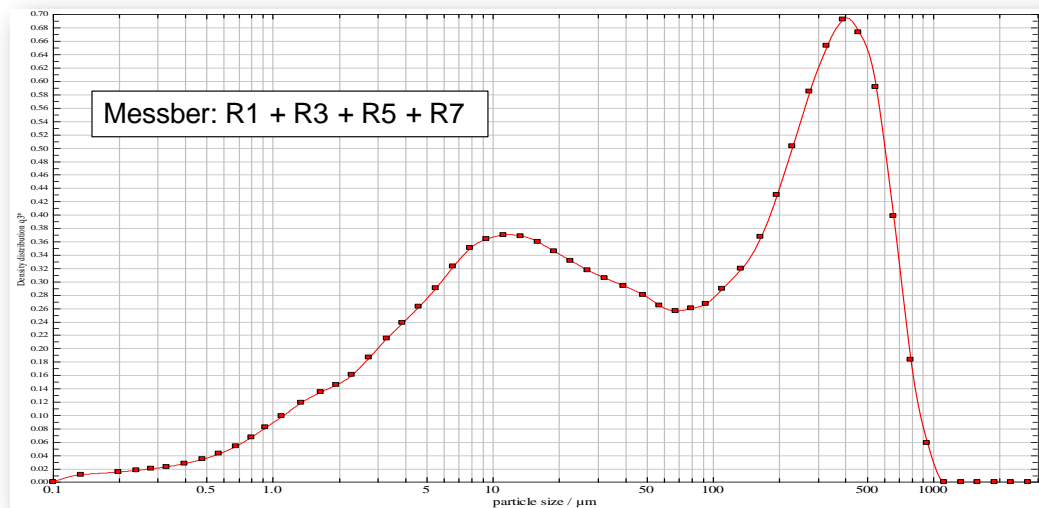


Abb. 23: Analyse einer Bodenprobe mittels HELOS/KR und Nassdispersierer QUIXEL. Es wurde dazu die PGV über die Zusammenrechnung von vier Messbereichen R1, R3, R5, R7 und der auf dem Fraunhofer-Modell basierenden, parameterfreien FREE-Auswertung bestimmt.

## 5 Ergebnis

Die Laserbeugungssensoren der Sympatec HELOS/R-Serie sind durch die in Kapitel 4 beschriebenen Maßnahmen auf absolute Genauigkeit und optimale Präzision optimiert worden [7]. Durch Einsatz von PFDs besteht nun erstmals die Möglichkeit, dieses auch quantitativ zu überprüfen.

Inzwischen ist es gelungen, erste Latten einer Glaskohlenstoff-Lattenzaunverteilung zu erzeugen und zu qualifizieren. Die mittleren Partikelgrößen der 3 Latten entsprechen noch nicht den idealen Positionen in einer Verteilung von 7 Latten pro Dekade. Sie wurden im gravimetrischen Mengenverhältnis 1:1:1 zu einer PFD gemischt und mit dem LB-Sensor HELOS/R und dem Bildanalyse-Sensor QICPIC vermessen. Abb. 24 zeigt, dass bereits unter diesen sehr eingeschränkten Bedingungen der gemessene Medianwert  $x_{50}$  nur 2% von dem Absolutwert der Aufgabeverteilung abweicht.

Nun misst ein solches LB Messsystem nicht nur die Partikelgröße  $x$  sondern auch den Mengenanteil  $Q_3$ . Auch dafür ist eine Genauigkeit anzugeben. Dazu wurden die in Abb. 25 dargestellten 12 Mischungsverhältnisse aus zwei Fraktionen des gleichen Materials erzeugt und



die Ergebnisse der Auswertung mit HELOS/R in Kombination mit dem Nassdispersierer SUCCELL in diesem Diagramm dargestellt.

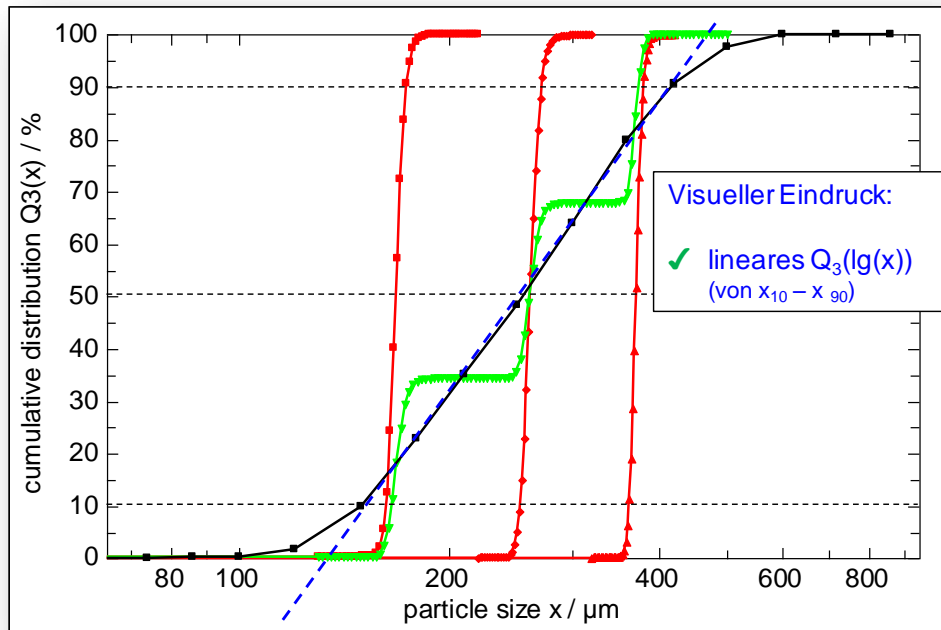


Abb. 24: Messung einer Glaskohlenstoff-PFD bestehend aus drei Latten mit  $x_{50} = 260,9\mu\text{m}$  und  $x_{90}/x_{10} = 2,26$  im gravimetrischen Mischungsverhältnis 1:1:1 mittels HELOS/R & QICPIC. Das Ergebnis der Analyse ist zwischen  $x_{10}$  und  $x_{90}$  bereits weitgehend linear. Der  $x_{50}$ -Wert wird absolut mit einer Abweichung von  $5,3\mu\text{m}$  entsprechend 2 % wiedergeben. Steile Kurven: Summenverteilungen der Latten, Stufenfunktion: resultierende Aufgabeverteilung.

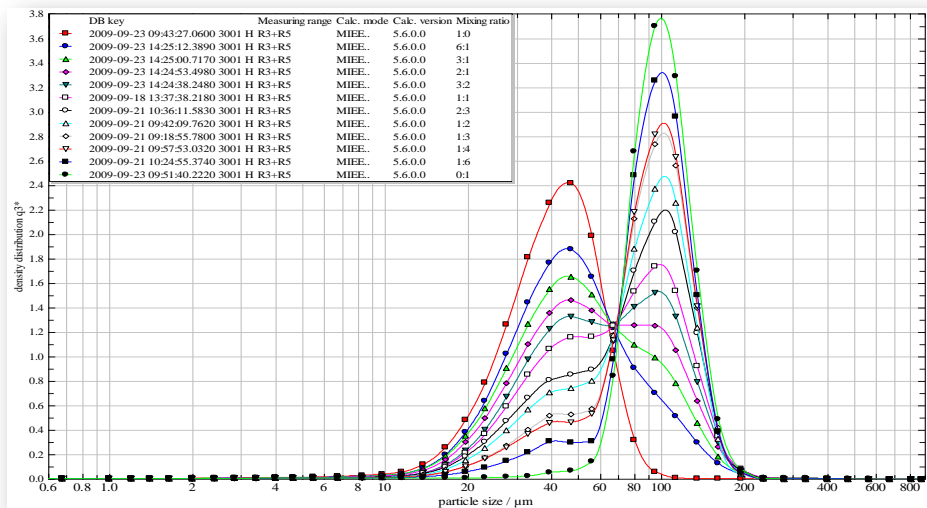


Abb. 25: Darstellung der Ergebnisse von Mischungsversuchen aus zwei Fraktionen gleichen Materials mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, gemessen mit HELOS/R und SUCCELL, MIEE-Auswertung und zusammengerechneten Messbereichen R3 und R5.

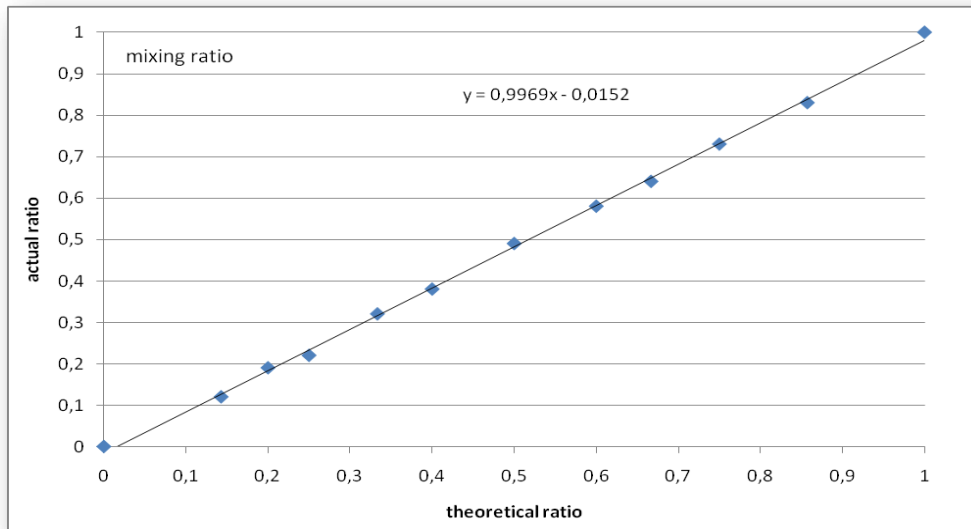


Abb. 26: Vergleich des aus der PGV bestimmten Mischungsverhältnisses der Messung (Ordinate) mit dem Mischungsverhältnis des Aufgabegutes (Abszisse) für das LB-System HELOS/R & SUCCELL.

Die aus der PGV bestimmten Mengenanteile aus den Messungen wurden in Abb. 26 den Aufgabemengenanteilen gegenübergestellt, eine Regressionsgerade berechnet und die Abweichungen der Mengenanteile aus der Messung zu den Aufgabemengenanteilen ermittelt. Es zeigt sich, dass die Aufgabemischungsergebnisse gut wiedergegeben werden können. Die Steigung liegt mit  $0,9969$  sehr dicht an dem theoretischen Optimum von  $1,0$ , der Offset beträgt etwa  $1,5\%$ , die mittlere Abweichung in  $Q_3$  ist  $< 2\%$ .

## 6 Zusammenfassung

Partikelgrößenanalysen mit hoher *Präzision* und mit auf das Urmeter rückführbarer *absoluter Genauigkeit* sind heute möglich. Die bisher zur Qualifizierung verfügbaren, breit verteilten Standard-Referenzmaterialien erlauben jedoch nur sehr eingeschränkte Genauigkeitsangaben.

Die erstmals auf der PSA 2008 von den Autoren vorgeschlagenen Lattenzaunverteilungen erscheinen dagegen geeignet, in einem weiten Größenbereich breit verteilte kugelförmige Standard-Referenzmaterialien zu erzeugen, die wesentlich genauer als die bisher erhältlichen, kontinuierlich verteilten Materialien zum Urmeter referenziert werden können.

Unter Nutzung der Laserbeugungssensor-Familie HELOS/R zur Partikelgrößenanalyse wurde gezeigt, dass man diese Art von Sensoren erfolgreich auf Präzision und Genauigkeit optimieren kann.

Die folgenden Kenngrößen wurden anhand von Messungen einer ersten Lattenzaunverteilung verifiziert:

- Größenbereich:  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $8.750 \mu\text{m}$ , die Auswertung erfolgt parameterfrei durch einen erweiterten Fraunhoferansatz (FREE) oder mittels der Mie-Theorie. Die Messung extrem breit verteilter Proben wird für diese Systemfamilie im gesamten Messbereich durch das Zusammenrechnen der Intensitäten verschiedener Einzelmessbereiche für beide Auswerteverfahren unterstützt.
- Präzision: Die Standardabweichung bei Wiederholungsmessungen in derselben Messanordnung an derselben Probe beträgt typisch  $0,04 \%$ , am gleichen Instrumententyp mit probegeteilten Proben typisch  $0,3 \%$ .
- Genauigkeit: Für Partikelgrößen  $> 100 \mu\text{m}$  wurde die absolute Genauigkeit per Partikelgröße mit etwa  $\pm 2 \%$  ermittelt, für den Volumenanteil  $Q_3$  ebenfalls mit ca.  $\pm 2 \%$ .

## 7 Ausblick

Mit Standardreferenzmaterialien auf Basis von Lattenzaunverteilungen wird es erstmalig möglich sein, Systeme zur Partikelgrößenanalyse hinsichtlich *Linearität*, *Empfindlichkeit* und *Auflösung* zu qualifizieren. Dazu ist es lediglich erforderlich, die Partikel der einzelnen Latten einer Verteilung auch separat verfügbar zu machen und diese bedarfsweise zur PFD hinzuzumischen. Die Transporteigenschaften von Dosier- und Dispergiersystemen können damit trocken und nass hinsichtlich der Entmischung, dem Einfluss von Geschwindigkeitsunterschieden und von inhomogener Beleuchtung bestimmt werden. Ferner ist aufgrund der Kugelförmigkeit des Materials ein unmittelbarer Vergleich zwischen verschiedenen Messmethoden möglich.

Die Arbeitsgruppe 11 der ISO/TC24/SC4 hat in 2010 beschlossen, zukünftig Lattenzaunverteilungen (PFDs) zur Qualifizierung von Partikelgrößen- und Formanalysesysteme in einem technischen Report zu empfehlen. Ein Entwurf ist derzeit in Arbeit.

## 8 Literatur

- [1] S. Röthele, W. Witt, "Standards in Laser Diffraction", *50th European Symposium Particle Characterization*, Nuremberg, 1992
- [2] W. Witt, T. Stübinger, J. Jordan, "Improved Standards in Laser Diffraction", *Particulate Systems Analysis 2008*, Stratford-upon-Avon, 2008;  
W. Witt, T. Stübinger, J. Jordan, "Improved Standards in Laser Diffraction", *World Congress on Particle Technology 2010*, Nürnberg, 2010
- [3] U. Köhler, J. List, W. Witt, "Comparison of Laser Diffraction and Image Analysis under Identical Dispersing Conditions", *PARTEC 2007*, Nürnberg, 2007,  
U Köhler, T. Stübinger, J. List, W. Witt, "Investigations on non-Spherical Reference Material Using Laser Diffraction and Dynamic Image Analysis", *Particulate Systems Analysis 2008*, Stratford-upon-Avon, 2008
- [4] T. Stübinger, U. Köhler, W. Witt, "100 Years of Mie Scattering Theory: Expanded Size Range by Extreme Precision Calculation", *Particulate Systems Analysis 2008*, Stratford-upon-Avon, 2008
- [5] Prof. Yoshida, Komazawa Universität, Japan, private Kommunikation 2010
- [6] K. Sommer, "Sampling of Powders and Bulk Materials", *Springer Verlag*, Berlin, ISBN 3-540-15891-X, p. 153-160
- [7] W. Witt, T. Stübinger, J. List, "Laser Diffraction for Particle Size Analysis at Absolute Precision", *World Congress on Particle Technology 2010*, Nürnberg, 2010