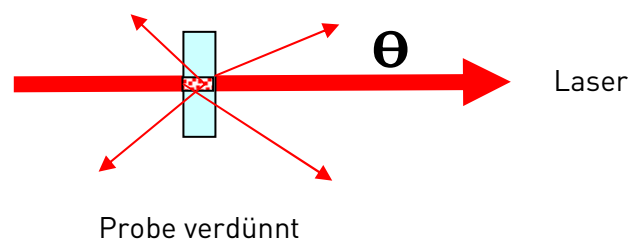


## Dynamische Lichtstreuung - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung kolloidaler Stoffe

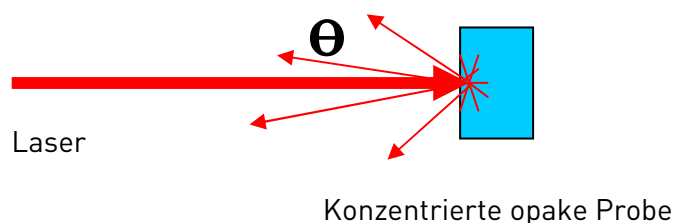
### 1. Lichtstreuungsanordnungen für transparente und opake kolloidale Stoffe

Die dynamische Lichtstreuung ist ein verbreitetes Instrument zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in feinen Feststoffsuspensionen, Mikroemulsionen, nano-skaligen Stoffen im Allgemeinen. Häufig werden optische Anordnungen mit Durchlichtgeometrie eingesetzt, die eine starke Verdünnung der Proben erfordern (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Streulichtanordnung in Transmission für verdünnte Proben

Da Rückstreuung wesentlich höhere Konzentrationen erfordert und erlaubt, ist diese die geeignete Wahl für konzentrierte Proben (Abbildung 2). Jedoch könnten Vielfachstreuung und Vermischungen von sogenannter Homodyn und Heterodyn – Interferenzen Ergebnisse verfälschen. Neuere Messtechniken vermeiden beide Effekte weitgehend. Stoffkonzentrationen bis zu 40 Vol % sind möglich.



**Abbildung 2:** Anordnung in Rückstreuung für konzentrierte und opake Proben

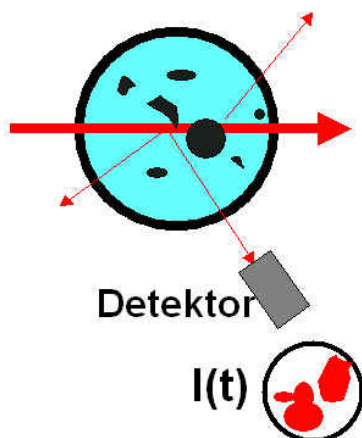
## 2. Die Brownsche Bewegung als Grundlage zur Bestimmung der Teilchengröße

Solange sich einzelne Teilchen einer Dispersion unabhängig voneinander im umgebenden Medium bewegen können, liefert die Brownsche Bewegung der Teilchen genaue Information über die Partikelgröße. Die Stokes – Einstein – Formel liefert den Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante  $D$  und der Teilchengröße  $d$ . Die Temperatur  $T$  und die Viskosität  $\eta$  des Mediums werden gemessen bzw. sind bekannt.

$$D \sim T/\eta d \text{ (Stokes - Einstein)}$$

$D$  lässt sich mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmen. Dabei überträgt sich die Bewegung der Teilchen als Intensitätsfluktuation auf das Lichtstreusignal. Die Auswertung erfolgt über die Autokorrelationsanalyse oder schnelle Fourier – Transformation.

## 3. Funktionsschema



**Abb. 4:** Die Brownsche Bewegung bewirkt eine Fluktuation des gestreuten Lichts. Am Detektor, der sich irgendwo zwischen  $30$  und  $175^\circ$  befinden kann, interferiert das von verschiedenen Partikeln gestreute Licht. Das Interferenzmuster (hell – dunkel) ändert sich je nach der zeitlichen Veränderung der Ortslage der Teilchen. Diese wiederum ist von der Diffusionskonstanten  $D$  der Teilchen abhängig.

### Voraussetzungen:

Die Probe muss in Ruhe sein, keine Migration (außer bei Kreuzkorrelation), keine Thermik, kein Rühren der Probe.

Störende Reflexe an Glaswänden würden das Signal / Rausch – Verhältnis ziemlich stören. Die Kunst der Hersteller beweist sich unter anderem auch in der Optimierung des Lichtweges.

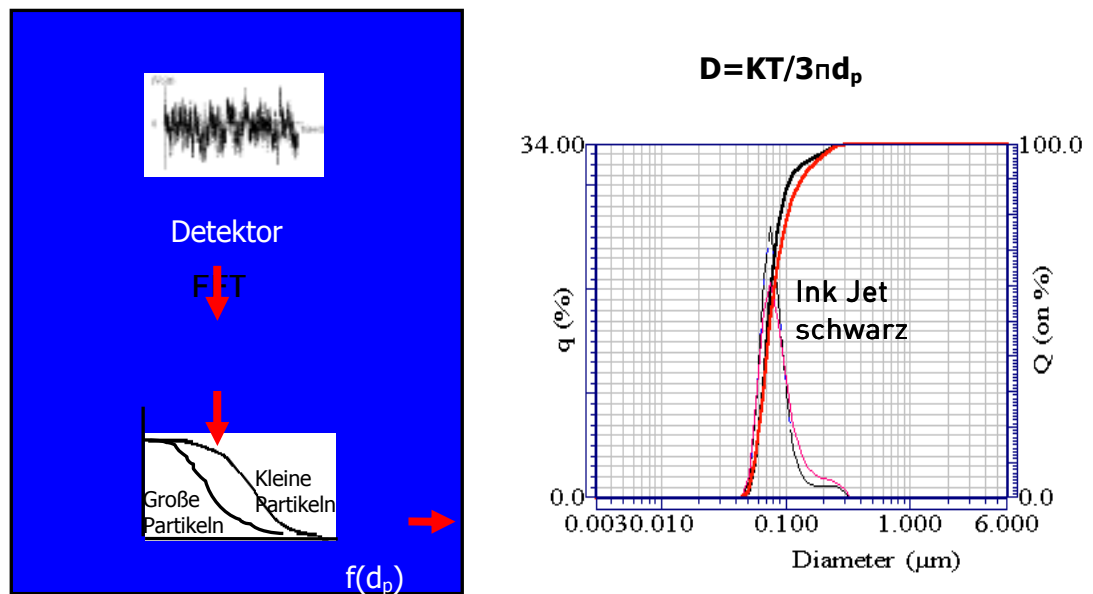
Ein Laserstrahl trifft auf die disperse Probe in Durchlicht- oder Rückstreu-Anordnung. Bei welchem Winkel der Detektor angebracht ist, spielt für die Theorie keine Rolle. Um nur das von den Teilchen gestreute Licht und nicht Reflexe von den Wänden auf dem Detektor einzufangen, gibt es optimierte Geometrien. Bei hoch verdünnten Proben ist der Winkelbereich zwischen  $30$  und  $150^\circ$  unproblematisch. Unverdünnte opake Dispersionen verlangen die Rückwärts - Streulichtanordnung. Bei der Kreuzkorrelationstechnik mit 2 Lasern ist der Streuwinkel  $90^\circ$ .

Die Probe muss sich in Ruhe befinden. Makroskopische Bewegungen wie Thermik oder Sedimentation würden die Brownsche Bewegung überdecken und die Ergebnisse verfälschen. Einzig die Kreuzkorrelationsmethode kann eine Migrationsbewegung von der Brownschen Bewegung signaltechnisch trennen.

#### 4. Datenerfassung und Auswertung

Das auf dem Photodetektor zeitlich aufgezeichnete Streulichtsignal trägt die Information über die Partikelgrößenverteilung. Kleine Partikeln bewegen sich schnell, deren Diffusionskonstante ist also vergleichsweise hoch, das dazugehörige Streulichtsignal folglich hochfrequent. Dem entsprechend erzeugen größere Partikeln am Detektor ein vergleichsweise niederfrequentes Signal. Die im Signal enthaltenen Frequenzanteile werden über Photonenkorrelationstechniken oder schnelle Fourier - Analyse ermittelt und in eine Größenverteilung umgerechnet (Abb. 4).

Das Primärsignal liegt als Intensitätsverteilung vor. Diese wird gewöhnlich in eine Volumen- oder eine Anzahlverteilung umgerechnet. Bei schmalen Verteilungen ergibt die Umrechnung keine wesentlichen Verlagerungen. Im Mie - Bereich zwischen 0,1 und einigen  $\mu\text{m}$  ist die Streulichtintensität durch die Mie - Funktion überlagert. Diese ist von den optischen Konstanten der Partikeln abhängig. Um absolut die richtigen Werte zu erhalten, müssen für breite Verteilungen im Bereich oberhalb von 0,1  $\mu\text{m}$  die optischen Stoffparameter angegeben werden. Die nachfolgenden Beispiele sind Volumenverteilungen.



**Abbildung 4:** Auswertung des Signals am Photodetektor.

Das zeitlich fluktuierende Signal am Detektor wird entweder wie bei Horiba (oben) durch FFT (Fast Fourier Transformation) in ein Frequenz - Leistungsspektrum umgerechnet oder wie bei den anderen Herstellern in eine Photonenkorrelationsfunktion. Aus dem Frequenzspektrum bzw. der Korrelationsfunktion wird die Diffusionskonstante und daraus die Partikelgrößenverteilung berechnet. Das Ergebnis ist im wesentlichen dasselbe. Für die Darstellung der Volumenverteilung oder Anzahlverteilung erfolgt eine Gewichtung der Intensitätsdaten nach Mie. Dafür müssen Brechungsindex und Absorptionskoeffizient der Partikeln bekannt sein.

Das oben angeführte Beispiel ist schwarze Ink - Jet - Tinte von 80 nm, die wegen der Agglomerate bei 200 nm Probleme in der Anwendung zeigt. (Horiba LB-500).

## 5. Experimentelles und Ausstattung

1 ml Probe wird mit einer Pipette oder einer Spritze in eine Küvette gefüllt. Küvetten gibt es aus Glas, Polystyrol oder Polyamid. Die Küvette befindet sich in einem Zellblock, der mit Hilfe einer Peltier - Temperierung zwischen 5 °C und 70 °C auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Nach dem Einfüllen der Probe wird sie 20-30 Sekunden ruhen gelassen, um einen Temperaturangleich zu ermöglichen und eventuell vorhandene Konvektion abklingen zu lassen.

## 6. Resultate und Diskussion

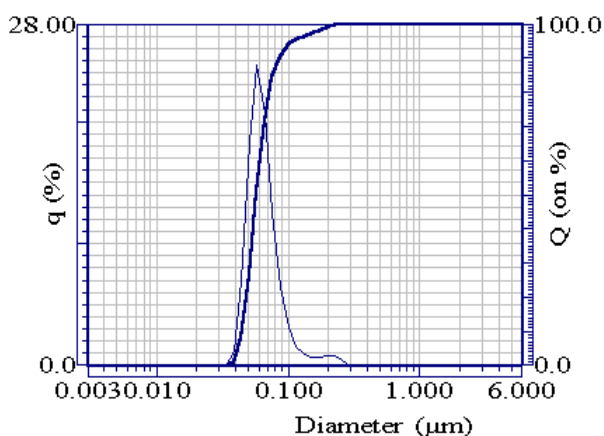
### Konzentrationsbereich

Bei vielen Proben bleibt das Absolut - Ergebnis über einen weiten Konzentrationsbereich fast unverändert. Für Latex von einigen 100 nm liegt der optimale Bereich zwischen 0.001 und 10 Volumenprozent. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches ist das Teilchengrößenergebnis konstant. Es empfiehlt sich bei neuen Proben den konstanten Bereich durch eine Konzentrationsreihe herauszufinden, bevor man zu Routinemessungen übergeht. Für vergleichende Messungen ist es durchaus gestattet, bei höheren Konzentrationen zu messen. Allerdings sollte dann die Konzentration der verschiedenen zu vergleichenden Probenansätze immer dieselbe sein. Oberer und unterer Konzentrationsbereich sind vom Stoff und den einzelnen Gerätetechniken abhängig.

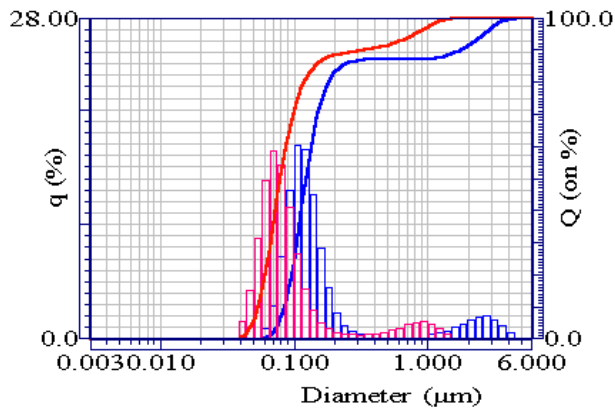
Im Fall, dass die Viskosität des Serums, in dem sich die Teilchen bewegen, bekannt ist und die Teilchenbewegung immer noch Brownsch ist, darf auch bei höheren Konzentrationen mit einem absolut richtigen Ergebnis gerechnet werden.

### Beispiele

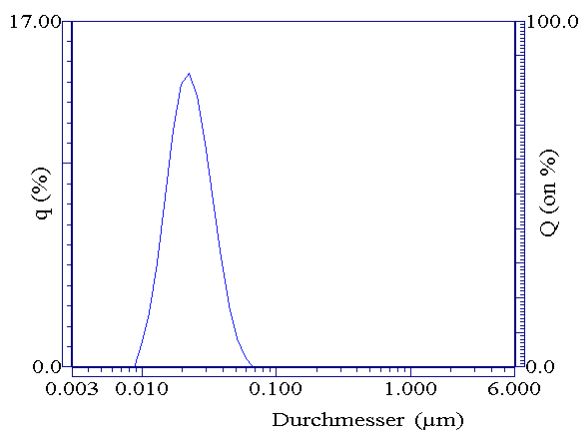
Im Anschluss sind eine Reihe von Beispielen aufgezeigt, die besser wie jede ausführliche Beschreibung zeigen, was die Methode der dynamischen Licht - Rückstreuung kann. Alle Proben wurden unverdünnt gemessen. Die Probenkonzentration betrug bis zu 25 Vol%. Die Messdauern lagen zwischen 1 und 2 Minuten. Es sind jeweils die Volumenverteilungen aufgetragen – differentiell (q) und kumulativ (Q). Die Messungen wurden mit dem Horiba LB-500 durchgeführt.



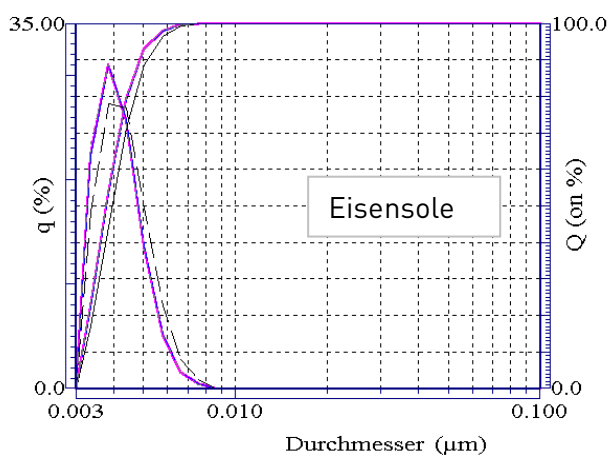
Beispiel Cresamin mit 55 nm Durchmesser:  
Dunkelfarbige Proben wie diese sind am besten wie hier in Rückstreuung zu messen. Bei Durchlichtanordnungen geht durch Absorption und durch den langen Weg in der Probe zuviel Lichtintensität verloren.



Beispiel CMP Slurry (SiO<sub>2</sub> – Dispersion):  
 Rot: 60 Gew%, blau: 12 Gew%.  
 Die Verdünnung des 60 %-igen Slurry auf 12% verschiebt die Verteilung zwar ins Grobe, was der Realität näher kommt; das Charakteristische der Verteilung, nämlich der kleine Grobanteil in Anwesenheit des Feinen bleibt erhalten.



Beispiel Kühlschmierstoffe 5%  
 Mikroemulsion mit 21 nm,  
 Messdauer 30 sec



Beispiel 10%-ige Eisensole, 4 nm  
 2 Messungen à 100 sec



## 7. Grenzen der dynamischen Lichtstreu-Methode

### Kugelmodell

Generell geht die Berechnungsmethode von kugelförmigen Partikeln aus. Gemessen wird der hydrodynamische Durchmesser. Dies kann im Vergleich zu anderen Methoden Abweichungen ergeben. Aus guten Gründen werden kommerziell keine Formkorrekturen angeboten.

### Der obere Messbereich

Je nach Anwendung erfordern manche Proben vor der Vermessung starke Ultraschalleinwirkung, um Agglomerate aufzubrechen. Unzerstörbare Aggregate, die rasch sedimentieren, können Messungen verfälschen, erstens weil Partikeln über der Messgrenze von 6  $\mu\text{m}$  enthalten sein können und zweitens eine Sedimentation während der Messung stattfindet. Konkurrenzbewegungen zur Brownschen Bewegung wie Konvektion oder starke Entmischung machen die Messung unmöglich. Langsame zeitliche Änderungen stören die Messung jedoch nicht.

Nur die Kreuzkorrelationsmethode ist in der Lage die reine Streuung von der Brownschen von der gerichteten Bewegung einer Sedimentation oder Flotation zu trennen. Deshalb ist dort auch die Messung während einer Migration gestattet.

Allen Methoden ist gemeinsam, dass die großen Partikeln nur noch langsame Fluktuationen bewirken und eine statistisch sinnvolle Messung viel zu lange dauern würde. Auch aus diesem Grunde ist 5  $\mu\text{m}$  als obere Grenze anzusehen.

### Nicht rühren, kein online.

Im Unterschied zur statischen Lichtstreu - Anordnungen wird die Probe nicht durch Umrühren homogen gehalten, sondern sie muss in Ruhe gehalten werden. Deshalb ist auch keine Durchflussmessung möglich.

### Im unteren Messbereich > 0,003 $\mu\text{m}$

Die  $d^6$  - Abhängigkeit der Streulichtintensität unterhalb von 0,1  $\mu\text{m}$  kann sich in zweifacher Weise unvorteilhaft auswirken. Einmal, wenn Partikeln wenig Licht streuen, also wenig optischen Kontrast zum Medium aufweisen. Dann braucht man mehr Probe oder die Messgrenze liegt höher. Das andere Mal, wenn zu kleinen Partikeln von 10 bis 30 nm wesentlich größere Partikeln beigemischt sind. Dann verursachen die wenigen „großen“ Partikeln bereits eine deutliche Trübung, die den (transparenten) Feinanteil verdecken können.

### Wechselwirkung zwischen Partikeln

Bewegen sich Partikeln nicht mehr voneinander unabhängig, kann die Brownsche Theorie nicht mehr zugrunde gelegt werden. Wenn sich mit höherer Konzentration Netzstrukturen ausbilden, dann wird dies in der Viskosität sichtbar. Die Viskosität der Dispersion darf in den meisten Fällen nicht viel höher liegen als 2 bis 3 mal die Viskosität des Mediums. Darüber hinaus kann die dynamische Lichtstreuung vielleicht gerade noch eine phänomenologische Interpretation liefern.



## **Breite Verteilungen**

Bei breiten Verteilungen kann der Effekt, der vorher schon erwähnt wurde, eintreten, dass die kleinsten Partikeln gar nicht gesehen werden. Es kommt noch hinzu, und dies umso mehr, als die Verteilung in den obersten Messbereich von einigen  $\mu\text{m}$  hinein ragt, dass die Statistik des Ergebnisses leidet. Große Partikeln sind in der Anzahl viel kleiner und geben deshalb statistisch nicht so ein reproduzierbares Ergebnis wie die vielen kleinen Teilchen.

## **8. Zusammenfassung**

Wenn die Proben nicht zu breit verteilt sind, dann eignet sich die dynamische Lichtstreu - Methode hervorragend als schnelle Routine - Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung. Sie ist für die unterschiedlichsten Anwendungen geeignet. Gerade in letzter Zeit wurden große Fortschritte erzielt, indem zusätzlicher Nutzen angeboten wird, ohne die Bedienung zu komplizieren. Malvern mit der Kombination Zetapotential, Horiba mit der integralen Viskositätsbestimmung und Sympatec mit der Kreuzkorrelationsmethode.

Stand: März 2004