

DIN ISO 13321



ICS 19.120

**Partikelgrößenanalyse –
Photonenkorrelationsspektroskopie (ISO 13321:1996)**

Particle size analysis –
Photon correlation spectroscopy (ISO 13321:1996)

Analyse granulométrique –
Spectroscopie par corrélation de photons (ISO 13321:1996)

Gesamtumfang 32 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Die Internationale Norm ISO 13321:1996, „Particle size analysis — Photon correlation spectroscopy — (ISO 13321:1996)“, ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 13321:1996 wurde im ISO/TC 24/SC 4 „Partikelmesstechnik mit Ausnahme von Siebung“ (Vorsitz: Niederlande und Sekretariat: Deutschland) erarbeitet. Im NABau ist der Arbeitsausschuss 11.42.00 „Partikelmesstechnik“ zuständig.

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Begriffe	6
3 Symbole und Abkürzungen	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Messanordnung	7
6 Vorbereitende Maßnahmen	7
6.1 Geräteaufstellung.....	7
6.2 Probenvorbereitung und Prüfung.....	8
7 Messverfahren	9
8 Kalibrierung und Validierung	11
9 Reproduzierbarkeit	11
10 Protokoll	11
Anhang A (normativ) Berechnung des mittleren Partikeldurchmessers und des Polydispersitätsindex	13
Anhang B (informativ) Empfohlenes Protokollformular	15
Anhang C (informativ) Theoretischer Hintergrund	19
Anhang D (informativ) Typische PCS-Geräte und empfohlene technische Daten	23
Anhang E (informativ) Empfehlungen zur Probenaufbereitung	26
E.1 Allgemeines.....	26
E.2 Filtration.....	26
E.3 Reinigung.....	27
E.3.1 Wasser.....	27
E.3.2 Organische Lösungsmittel.....	28
E.4 Küvettenreinigung.....	29
E.4.1 Reinigungsmittel und Wasser.....	29
E.4.2 Säure.....	30
E.5 Lösungs-, Suspensionsaufbereitung.....	30
E.6 Aufbereitung einer Latexsuspension.....	31
Anhang F (informativ) Literaturhinweise	32
 Bilder	
Bild D.1 — Typischer Aufbau eines PCS-Gerätes	23
Bild E.1 — Lösungsmittelfiltration, kleine Mengen	27
Bild E.2 — Wasserfiltration, große Mengen	28
Bild E.3 — Wasseraufbereitung: Deionisierung, Destillation, Filtration	29

Deutsche Übersetzung

Partikelgrößenanalyse – Photonenkorrelationsspektroskopie

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedskörperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitgliedskörperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedskörperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitgliedskörperschaften.

Die Internationale Norm ISO 13321 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 24 *Siebe, Sieben und andere Partikelgrößenmessmethoden*, Unterkomitee SC 4 *Andere Partikelgrößenmessmethoden* angefertigt.

Anhang A bildet einen wesentlichen Teil dieser Internationalen Norm. Anhänge B bis F sind nur informativ.

Einleitung

Partikelgrößenanalyse im Submikrometerbereich wird heutzutage auf Basis einer Routine durchgeführt, welche die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) nutzt. Der Erfolg dieser Methode basiert hauptsächlich auf der Gewinnung von Partikelgrößen in Messzeiten von wenigen Minuten und zum anderen auf benutzerfreundlichen Geräten, die auf dem Markt erhältlich sind. Jedoch erfordern der korrekte Einsatz der Instrumente sowie die Interpretation der Ergebnisse ein hohes Maß an Sorgfalt. Daraus leitet sich die Notwendigkeit einer Internationalen Norm zur Bestimmung von Partikelgrößen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie ab, die Methoden bereitstellt, um gute Übereinstimmungen bezüglich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Laboratorien zu erhalten.

Obwohl PCS die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen erlaubt, ist diese Norm auf die Darstellung von Partikelgrößenverteilungen mit nur zwei Parametern beschränkt: den mittleren Partikeldurchmesser und den Polydispersitätsindex, welche mit der so genannten Kumulanten-Analyse erhalten werden (Anhang A). Das schließt detailliertere Informationen über die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen nicht aus. Jedoch sind Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Methoden zur Berechnung der komplexen Partikelgrößenverteilung bei heutigem Wissensstand nicht gut genug, um in eine internationale Norm aufgenommen zu werden. Das schließt jedoch die Bestimmung von akzeptablen Größenverteilungen in besonderen Anwendungen nicht aus.

Diese Norm empfiehlt Messungen mit einem He-Ne-Laser unter einem Beobachtungswinkel von 90° und mit einer Wellenlänge von 632,8 nm im Vakuum. Da inzwischen Festkörperlaserquellen, welche mit anderen Wellenlängen arbeiten, erhältlich sind und in Zukunft in solchen Instrumenten genutzt werden können, enthält diese Norm bereits Empfehlungen für solche Instrumente. Obgleich die beschriebenen Methoden auf Messungen in einem einzelnen Winkel begrenzt sind, können mit manchen Geräten zusätzliche Messungen und nützliche weitere Informationen unter anderen Streuwinkeln oder durch simultane Auswertungen von Messungen unter mehreren unterschiedlichen Winkeln erhalten werden.

Diese Norm nutzt isotrope kugelförmige Partikel innerhalb einer Versuchsdurchführung. Messungen an nichtkugelförmigen und/oder anisotropen Partikeln können mit dieser Methode durchgeführt werden, wobei die Größe dieser Partikel durch einen äquivalenten Kugeldurchmesser dargestellt wird.

Eine Liste geeigneter Literatur zur Vertiefung ist im Anhang F enthalten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm erläutert die Anwendung der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) zur Messung einer mittleren Partikelgröße und eines Maßes für die Breite der Verteilung von in Flüssigkeiten dispergierten Partikeln. Sie ist anwendbar im Bereich von einigen Nanometern bis etwa 1 µm oder bis zum Einsetzen der Sedimentation. Die Daten werden unter der Annahme isotroper und kugelförmiger Partikel ausgewertet (siehe Anhänge A und C).

ANMERKUNG Die Methode ist auch unter anderen Namen bekannt oder beschrieben: z. B. quasielastische Lichtstreuung (QELS) und dynamische Lichtstreuung (DLS).

2 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

2.1

mittlerer Partikeldurchmesser

x_{PCS}

harmonischer, über die Intensität gemittelter Partikeldurchmesser, definiert durch Gleichung (C.10) aus Anhang C

Dieser Wert wird in Nanometern (10^{-9} m) angegeben.

2.2

Polydispersitätsindex

PI

dimensionsloses Maß für die Breite der Verteilung, wie in Gleichung (C.9) im Anhang C definiert

2.3

Lichtstreuenvolumen

V

Abschnitt des mit der Sammel- oder Messoptik betrachteten einfallenden Laserstrahls

Eine typische Größenordnung für das Lichtstreuenvolumen ist 10^{-6} cm³.

3 Symbole und Abkürzungen

B Wert des Ordinatenachsenabschnitts der Autokorrelationsfunktion (Gleichung C.6 im Anhang C);

$B_{\max}$ maximaler Wert des Ordinatenachsenabschnitts B für eine gegebene Einstellung der Messoptik;

c Konzentration in mol/l;

$G_2(\tau)$ Autokorrelationsfunktion der Intensität;

n Brechungsindex des Dispersionsmediums;

N_v Anzahl der Partikel im Streuvolumen;

η Viskosität des Dispersionsmediums;

Γ Abklingrate;

λ_0 Wellenlänge des Laserlichts im Vakuum (632,8 nm für He-Ne-Laser);

ϕ Partikelvolumenanteil;

ρ Partikeldichte;

θ Streuwinkel;

μ_2 zweiter Kumulant.

4 Kurzbeschreibung

Ein monochromatischer und kohärenter Laserstrahl durchleuchtet zur Partikelgrößenanalyse eine repräsentative Probe, welche mit geeigneter Konzentration in einer Flüssigkeit dispergiert ist. Das Streulicht der Partikel wird in einem bestimmten Winkel (normalerweise 90°) vom Photomultiplier empfangen, dessen Ausgang an einen Korrelator angeschlossen ist. Das Abklingen der Autokorrelationsfunktion der Streulichtintensität wird durch die so genannte Kumulanten-Analyse ausgewertet. Als Ergebnis erhält man einen mittleren Partikeldurchmesser und den Polydispersitätsindex.

Anhang C enthält Aussagen zum theoretischen Hintergrund der Partikelgrößenmessung mittels PCS.

5 Messanordnung

Die Hauptkomponenten eines typischen Photonenkorrelationsspektrometers sind im Folgenden aufgelistet.

ANMERKUNG Handelsübliche oder selbsthergestellte Geräte, die den Anforderungen dieser Norm entsprechen, können genutzt werden. Es gibt einige signifikante Unterschiede, sowohl in der Hardware als auch in der Software, nicht nur zwischen den Geräten verschiedener Hersteller, sondern auch zwischen verschiedenen Typen eines Herstellers. Die Gerätebeschreibung gibt nicht immer ausreichende Informationen, um die spezifischen Eigenschaften richtig einzuschätzen. Deshalb wurden in Anhang D Empfehlungen für Gerätebeschreibungen von PCS-Messgeräten angegeben.

5.1 Laser, einfarbig, vertikal polarisiert bezüglich der Ebene, die der einfallende Strahl und der detektierte Strahl bilden, z. B. ein He-Ne-Laser mit ca. 2 mW bis 5 mW Abgabeleistung.

5.2 Probenhalter, erlaubt eine Kontrolle und Messung der Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ °C.

5.3 Primärstrahlfalle

5.4 Optik und Detektor, zum Sammeln und Digitalisieren des Streulichts der Probe unter einem bestimmten Winkel (z. B. 90°). Falls ein Polarisationsanalysator im Gerät integriert ist, sollte er in Vertikalposition positioniert sein, das heißt mit maximaler Transmission für vertikal polarisiertes Licht.

5.5 Korrelator

5.6 Computer

6 Vorbereitende Maßnahmen

6.1 Geräteaufstellung

Das Gerät ist in einer sauberen Umgebung aufzustellen, frei von übermäßigem elektrischen Rauschen, mechanischen Erschütterungen und nicht in direktem Sonnenlicht. Wenn organische Flüssigkeiten benutzt werden (z. B. als Flüssigkeit mit identischem Brechungsindex und/oder als das Suspensionsmedium), muss gebührende Aufmerksamkeit gegenüber den örtlichen Gesundheits- und Sicherheitsanforderungen gegeben sein. Außerdem müssen die Räume gut durchlüftet werden. Das Instrument ist auf einem

feststehenden Tisch oder einem Labortisch aufzustellen, um häufige Neueinstellungen des optischen Systems zu vermeiden.

ANMERKUNG Alternativ kann eine starre optische Bank integriert sein.

WARNUNG — PCS-Geräte sind mit einem Laser niedriger oder mittlerer Leistung ausgestattet, dessen Strahlung dauerhafte Augenschäden verursachen kann. Niemals direkt in den Laserstrahl oder seine Reflexion schauen. Hochgradig reflektierende Oberflächen dürfen bei eingeschaltetem Laserstrahl nicht benutzt werden. Allgemein gültige Sicherheitsvorschriften für den Einsatz von Laserstrahlen sind zu beachten.

6.2 Probenvorbereitung und Prüfung

6.2.1 Die Proben müssen aus gut dispergierten Partikeln in einem flüssigen Medium bestehen. Das Dispersionsmittel hat folgende Anforderungen zu erfüllen:

- a) im Wellenlängenbereich des Lasers muss es transparent (nicht absorbierend) sein;
- b) es muss mit den im Gerät verwendeten Materialien verträglich sein;
- c) es darf die Partikel nicht auflösen, aufquellen oder koagulieren lassen;
- d) es muss einen Brechungsindex haben, der sich von dem der Partikel unterscheidet;
- e) der Brechungsindex und die Viskosität des Dispersionsmittels müssen mit einer Genauigkeit von 0,5 % bekannt sein;
- f) das Dispersionsmittel muss gut gefiltert sein.

Als Dispersionsmittel wird oft Wasser genutzt. Die Verwendung von frisch destilliertem Wasser (aus einem Destillationsapparat aus Quarzglas) oder deionisiertem und gefiltertem Wasser (Porengröße 0,2 µm) wird empfohlen. Da weitreichende Wechselwirkungen zwischen den Partikeln die Ergebnisse stark ladungsstabilisierter Dispersionen beeinflussen können, darf etwas Salz [$c(\text{NaCl})$ etwa 10^{-3} mol/l] zu den Proben hinzugegeben werden, um das Ausmaß der Partikelwechselwirkungen zu minimieren.

Große Schwankungen in den aufgenommenen, über die Zeit gemittelten Streusignalen (Zählrate) innerhalb kurzer Zeitabstände (z. B. 0,1 s Taktzeit) mit Ausbrüchen hoher Zählraten deuten auf ein Vorhandensein von Verunreinigungen hin. Normalerweise deutet auch das Erscheinen von blinkenden Zentren im Strahl auf eine verunreinigte Probe hin. Solche Flüssigkeiten müssen vor dem Gebrauch gesäubert werden (mittels Filtration und/oder Destillation).

Ausführliche Empfehlungen zur Probenvorbereitung sind im Anhang E aufgeführt.

Das Dispersionsmittel allein darf kein (oder ein nur sehr geringes) Streusignal ergeben, wenn es im Gerät auf Verunreinigungen überprüft wird.

6.2.2 Die Partikelkonzentration muss über einem minimalen Wert liegen und darf die maximale Erfassungsgrenze nicht übersteigen. Der minimale Wert wird durch die folgenden zwei Bedingungen festgelegt:

- 1) Die Streulichtintensität (Zählrate) der Probe, welche die dispergierten Partikel enthält, muss 10-mal höher sein als die der reinen Flüssigkeit.
- 2) Die Anzahl von Partikeln N_V im Streuvolumen muss mindestens etwa 1000 betragen (jede Anzahl im Bereich von 500–1000 ist annehmbar).

ANMERKUNG Mit dem mittlerer Partikeldurchmesser x_{PCS} , dem Partikelvolumenanteil ϕ und dem Wert V des Lichtstrevolumens kann die Anzahl der Partikel mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$N_V = 6\phi V / \pi x_{\text{PCS}}^3$$

Eine typische Größenordnung für V ist 10^{-6} cm^3 (dieser Wert kann in den Gerätebeschreibungen des Herstellers gefunden werden). Diese Gleichung beschreibt nur Dispersionen mit Partikeln gleicher Größe, für polydisperse Proben kann die tatsächliche Anzahl der Partikel im Streuvolumen viel größer sein als die mit der Gleichung berechnete Anzahl. Wenn diese größere Anzahlkonzentration nicht mit den Einfachstreuungs-Kriterien 3) bis 5) übereinstimmt, kann eine weitere Verdünnung notwendig sein, welche zu der Anforderung führt, dass entweder die Kohärenzblendenöffnung im Empfänger erweitert werden muss oder der einfallende Laserstrahl des Messvolumens erweitert werden muss, um das Messvolumen zu vergrößern. Eine nachträgliche Verringerung im gemessenen Achsenabschnitt wird dann in Kauf genommen. Dieser Kompromiss ist nicht für die Zwecke der Kalibrierung und Verifizierung gestattet.

Der maximale Wert wird hauptsächlich durch die Bedingung festgelegt, dass nur Einfachstreuung, keine Mehrfachstreuung festgestellt werden darf. Das Fehlen von signifikanten Anteilen an Mehrfachstreuerungen sollte mit den drei folgenden Kontrollen festgestellt werden.

- 3) Die Proben müssen klar oder nur wenig trüb aussehen. Dies sollte vor Einsetzen der Probe in das Instrument stets überprüft werden.
- 4) Das Verhältnis des gemessenen Ordinatenachsenabschnittes (siehe Anhang A für dessen Bestimmung) zu seinem maximalen Wert (nachzulesen in den Beschreibungen des Herstellers oder in Abschnitt 8 für dessen Bestimmung) muss mindestens 0,8 betragen.
- 5) Erlaubt das Gerät das indirekte Betrachten des die Probe durchdringenden Lasers, so muss ein ihm paralleler Strahl beobachtet werden. Ein sich ausdehnender Hof um den Strahl oder jede offensichtliche Absorption sollte nicht auftreten.

ANMERKUNG Die folgende zusätzliche Kontrolle wird, wenn möglich, empfohlen. Bei Vorhandensein eines Spektralphotometers kann die optische Dichte (O.D.) der Probe bei der Wellenlänge des Lasers, gemessen nach 1 cm Weglänge, als ein Indikator für Mehrfachstreuung verwendet werden. Für O.D.-Werte größer als 0,04 werden Mehrfachstreuungseffekte erwartet.

In vielen Anwendungen entspricht ein Volumenanteil (ϕ) von dispergierten Partikeln im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} den Anforderungen für Partikelgrößen unter 500 nm. [Um den Bereich der Partikelkonzentration in Masse pro Volumeneinheit zu erhalten, wird der Volumenanteil mit der Partikeldichte ρ ($c = \rho \phi$) multipliziert.] Für polydisperse und/oder größere Partikel ist es unter Umständen nicht möglich, eine Konzentration zu finden, welche die Anforderungen 2), 3) und 4) befriedigt, ohne entweder die Kohärenzblendenöffnung des Empfängers zu erweitern oder den Durchmesser des Laserstrahls zu vergrößern, um das Messvolumen zu vergrößern. Wenn dem so ist, werden die erhaltenen Werte des Achsenabschnittes dem Kriterium 4) möglicherweise nicht entsprechen. Für Partikelgrößen $>1 \mu\text{m}$ können die Anforderungen 2), 3) und 4) nur in Ausnahmefällen erfüllt werden.

7 Messverfahren

Das Messverfahren setzt ein richtig installiertes und ausgerichtetes Gerät und einen mit dem Gerätehandbuch vertrauten Bediener voraus.

7.1 Einschalten und Aufwärmen des Gerätes.

Normalerweise wird eine halbe Stunde benötigt, um die Laserintensität zu stabilisieren und den Probenhalter auf die gewünschte Temperatur zu bringen.

7.2 Prüfung des Dispersionsmittels und Aufnahme der durchschnittlichen Zählrate einer reinen Probe.

7.3 Einbringen einer Probe der Dispersion (Dispersionsmittel + Partikel) in das Gerät und warten, bis Temperaturgleichgewicht zwischen Probe und Probenhalter hergestellt ist. Die Temperatur muss mit einer Genauigkeit von $0,3^\circ\text{C}$ kontrolliert und gemessen werden.

ANMERKUNG Es kann bis zu 10 min dauern, um die Dispersion im Messvolumen einer 1-cm-Messzelle mittels thermischer Diffusion um einen Temperaturunterschied von nur 3°C anzugleichen. Fehler können in wässrigen

Dispersionen bis zu 2 % je °C erreichen, wenn zuvor kein vollständiger Temperatúrausgleich zwischen Probe und Probenhalter stattgefunden hat.

Eine mögliche Alternative ist die Messung der Raumtemperatur und die nachfolgende Einstellung der Probenhaltertemperatur des Gerätes mit einer Genauigkeit von 0,3 °C auf diese Temperatur. Proben können dann an die Raumtemperatur angeglichen werden und unmittelbar nach dem Einbringen in den Probenhalter gemessen werden. Alternativ dazu können Proben in einem temperaturgeregelten Bad, dessen Temperatur innerhalb 0,3 °C von der des Probenhalters ist, angeglichen werden. In diesem Fall muss das Wasser von der Küvette entfernt werden, um eine Verunreinigung der Flüssigkeit gleichen Brechungsindex zu verhindern.

7.4 Folgenden Daten sind aufzuzeichnen: Probenbezeichnung, Wellenlänge des Lasers und wenn notwendig Streuwinkel, Messtemperatur, Brechungsindex und Viskosität des Dispersionsmediums, Partikelkonzentration und gegebenenfalls weitere relevante Parameter.

7.5 Einleitend wird eine Testmessung zur Kontrolle der Partikelkonzentration an der Dispersion durchgeführt, wobei überprüft wird, ob die Partikelkonzentration zu gering [weniger als 1 000 Partikel im Streuvolumen, siehe 6.2.2 Kriterium 2)] oder zu hoch [siehe 6.2.2, Kriterium 4)] ist. Außerdem ist sicherzustellen, dass die durchschnittliche Streulichtintensität (Zählrate) im Bereich von 5 000 counts/s bis 1 000 000 counts/s liegt. Wenn diese Kriterien nicht erfüllt werden, ist eine Messung an einer Probe mit abweichender Partikelkonzentration zu wiederholen, oder, wenn möglich, ein anderes Leistungsniveau des Lasers zu verwenden.

7.6 An jeder Probe müssen mindestens 6 identische Messungen von mindestens 60 s Dauer durchgeführt und die Ergebnisse gespeichert werden. Für Proben mit Zählraten unter 20 000 counts/s muss die Messdauer in Sekunden äquivalent zu mindestens 1 200 000 counts dividiert durch die Zählrate in counts je Sekunde gewählt werden.

7.7 Für jede Messung sind der mittlere Partikeldurchmesser x_{PCS} und der Polydispersitätsindex PI aufzuzeichnen. Berechnung des Mittelwertes:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

und der geschätzten Standardabweichung:

$$s_{N-1} = \frac{1}{N-1} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2}$$

wobei N die Anzahl der Messungen x_i ($i = 1 \dots N$) von x_{PCS} und von PI ist.

7.8 Wenn eine systematische Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers festgestellt wird, sind die Ergebnisse einer Extrapolation auf unendliche Verdünnung (oder die Ergebnisse der geringsten akzeptablen Konzentration) zu dokumentieren.

ANMERKUNG Obwohl die Kontrollen 3) bis 5) in 6.2.2 beeinflussende Effekte durch Mehrfachstreuung ausschließen, können insbesondere für kleine Partikel ($x_{PCS} \leq 100$ nm) bei Volumenanteilen über 0,01, bei Anwendung der Gleichung (C.5) im Anhang C, Partikelwechselwirkungen die Schätzung des mittleren Durchmessers x_{PCS} beeinflussen. Deshalb empfiehlt es sich für unbekannte Dispersionen, die Abschnitte in 7.5 bis 7.7 für mehrere Konzentrationen mit einem Faktor von mindestens 2 zu wiederholen.

7.9 Am Ende der Messung ist zu überprüfen, dass keine signifikante Sedimentation in der Probe aufgetreten ist. Bei Auftreten von Sedimenten ist die Probe entweder agglomeriert oder ausgefällt, oder das Material kann für Messungen mit der PCS grundsätzlich ungeeignet sein.