

DIN ISO 22412

ICS 19.120

Einsprüche bis 2018-03-12

Entwurf

**Partikelgrößenanalyse –
Dynamische Lichtstreuung (DLS) (ISO 22412:2017);
Text Deutsch und Englisch**

Particle size analysis –
Dynamic light scattering (DLS) (ISO 22412:2017);
Text in German and English

Analyse granulométrique –
Dispersion lumineuse dynamique (DLD) (ISO 22412:2017);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-01-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 82 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich.....	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Symbole und Einheiten.....	10
5 Kurzbeschreibung	11
6 Gerät.....	11
7 Prüfprobenvorbereitung.....	14
7.1 Allgemeines	14
7.2 Konzentrationsgrenzen.....	14
7.3 Prüfungen für die Eignung der Konzentration	15
8 Messprozedur	16
9 Auswertung der Ergebnisse.....	18
9.1 Allgemeines	18
9.2 Korrelationsanalyse	18
9.2.1 Kumulanten-Verfahren	18
9.2.2 Verteilungsberechnungsalgorithmen.....	19
9.3 Frequenzanalyse.....	20
10 Systemqualifikation und Qualitätskontrolle.....	21
10.1 Systemqualifikation.....	21
10.2 Qualitätskontrolle der gemessenen Ergebnisse	22
10.3 Verfahrenspräzision und Messunsicherheit	22
11 Prüfbericht.....	23
Anhang A (informativ) Theoretischer Hintergrund	25
A.1 Korrelationsfunktionsanalyse.....	25
A.1.1 Autokorrelation und Kreuzkorrelation	25
A.1.2 Kumulantenanalyse.....	28
A.2 Frequenzanalyse.....	30
Anhang B (informativ) Leitfaden zu potentiellen Messungs-Artefakten und Möglichkeiten, ihren Einfluss zu minimieren.....	33
B.1 Allgemeines	33
B.2 Messungen von Suspensionen mit hoher Konzentration	33
B.2.1 Allgemeines	33
B.2.2 Mehrfachstreuung.....	33
B.2.3 Wechselwirkungen zwischen Partikeln.....	34
B.2.4 Begrenzte Diffusion	35
B.3 Sedimentation.....	35
B.4 Schwankungen in der Anzahl.....	35
B.5 Große Partikel/Staub.....	36
B.6 Verschiedene Diffusionsmethoden.....	36

B.7	Fluoreszenz.....	36
Anhang C (informativ) Online-Messungen.....		37
Anhang D (informativ) Empfehlungen für die Probenvorbereitung.....		38
D.1	Allgemeines	38
D.2	Filtration.....	38
D.2.1	Wasser	38
D.2.2	Organische Medien	39
D.3	Aufbereitung	39
D.3.1	Wasser	39
D.3.2	Organische Medien	39
D.4	Küvettenreinigung.....	39
D.4.1	Allgemeines	39
D.4.2	Reinigungsmittel und Wasser.....	39
D.4.3	Säure	40
D.5	Lösungs-/Suspensions-Vorbereitung	40
D.6	Vorbereitung einer Latexsuspension.....	41
Literaturhinweise.....		42
 Bilder		
Bild 1	— Typische optische Anordnung für DLS	12
Bild A.1	— Autokorrelationsfunktion (normalisiert)	25
Bild A.2	— Leistungsspektrum für verschiedene Partikelgrößen im heterodyn Modus.....	31
Bild A.3	— Leistungsspektrum logarithmischer Koordinaten	32
Bild B.1	— Auswirkung des Verhältnisses der mittleren Inter-Partikel-Distanz und des inversen Streuvektor-Betrags auf Diffusion	34

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 22412:2017 „Particle size analysis — Dynamic light scattering (DLS)“, die vom Technischen Komitee ISO/TC 24 „Particle characterization including sieving“, Unterkomitee SC 4 „Particle characterization“, dessen Sekretariat von JISC (Japan) gehalten wird, erarbeitet wurde.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 005-11-42 AA „Partikelmess-technik (SpA zu ISO/TC 24/SC 4)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument normativ zitierten Internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 9276-1	siehe DIN ISO 9276-1
ISO 9276-2	siehe DIN ISO 9276-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 9276-1, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 1: Grafische Darstellung*

DIN ISO 9276-2, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 2: Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-durchmessern und Momenten aus Partikelgrößenverteilungen*

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 24, *Particle characterization including sieving*, Unterkomitee SC 4, *Particle characterization* erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe von ISO 22412 ersetzt ISO 22412:2008 und ISO 13321:1996.

Einleitung

Die Partikelgrößenanalyse im Submikrometerbereich wird routinemäßig mit dem Verfahren der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) durchgeführt, das die hydrodynamische Beweglichkeit der Partikel untersucht. Der Erfolg dieser Technik liegt vor allem darin, dass sie innerhalb weniger Minuten Schätzungen der mittleren Partikelgröße und der Größenverteilung liefert und dass benutzerfreundliche Geräte auf dem Markt verfügbar sind. Der korrekten Einsatz der Instrumente sowie die Interpretation der Ergebnisse erfordern jedoch bestimmte Vorkehrungen.

Für DLS wurden mehrere Verfahren entwickelt. Diese Verfahren können auf verschiedene Art und Weisen klassifiziert werden:

- a) anhand des Unterschieds in der Datenerfassung (Autokorrelation, Kreuzkorrelation und Frequenzanalyse);
- b) anhand des Unterschieds der optischen Aufbauten (homodyner versus heterodyner Modus);
- c) anhand des Beobachtungswinkels.

Außerdem verwenden die Geräte unterschiedliche Laserquellen und ermöglichen oft die Anwendung verschiedener Datenanalyse-Algorithmen (z. B. Kumulantenanalyse, NNLS, CONTIN, usw.).

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt die Anwendung der dynamischen Lichtstreuung (DLS) zur Messung der mittleren hydrodynamischen Partikelgröße und der Größenverteilung von überwiegend submikrometergroßen Partikeln, Emulsionen oder feinen Bläschen, die in Flüssigkeiten dispergiert sind, fest. DLS wird auch als „quasielastische Lichtstreuung (QELS)“ und „Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)“ bezeichnet, obwohl PCS eigentlich eine der Messtechniken ist.

Dieses Dokument kann für die Messung eines großen Spektrums von verdünnten und konzentrierten Suspensionen verwendet werden. Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ist für eine konzentrierte Suspension dasselbe wie für eine verdünnte Suspension. Allerdings stellen konzentrierte Suspensionen besondere Anforderungen an den Aufbau der Geräte und die Spezifikation der Prüfprobenvorbereitung. Bei hohen Konzentrationen können Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Mehrfachlichtstreuung vorherrschend werden und zu scheinbaren Partikelgrößen führen, die zwischen konzentrierten und verdünnten Suspensionen unterschiedlich sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 9276-1, *Representation of results of particle size analysis — Part 1: Graphical representation*

ISO 9276-2, *Representation of results of particle size analysis — Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.1

Partikel

winziges Stück einer Substanz mit definierten physikalischen Grenzen

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine physikalische Grenze kann auch als Schnittstelle beschrieben werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Ein Partikel kann sich als Einheit bewegen.

[QUELLE: ISO 26824:2013, 1.1, modifiziert]

3.2

mittlerer hydrodynamischer Durchmesser

$\bar{x}_{DLS}$

hydrodynamischer Durchmesser, der dem zentralen Wert der zugrundeliegenden Partikelgrößenverteilung entspricht

Anmerkung 1 zum Begriff: Der mittlere Partikeldurchmesser wird entweder direkt ohne Berechnung der Partikelgrößenverteilung festgelegt, oder aus der errechneten intensitäts-, volumen- oder anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung oder aus ihrer angepassten (transformierten) Dichtefunktion berechnet. Die genaue Beschaffenheit des mittleren Partikeldurchmessers hängt vom Auswertungsalgorithmus ab.

Anmerkung 2 zum Begriff: Das Verfahren der Kumulanten liefert einen streulichtintensitätsgewichteten, harmonischen, mittleren Partikeldurchmesser, der manchmal als „Z-Average Diameter“ bezeichnet wird.

Anmerkung 3 zum Begriff: Arithmetische, geometrische und harmonische Mittelwerte können nach ISO 9276-2 aus der Partikelgrößenverteilung berechnet werden.

Anmerkung 4 zum Begriff: Mittelwerte, die aus den Dichtefunktionen (lineare Abszisse) und transformierten Dichtefunktionen (logarithmische Abszisse) berechnet werden, können sich signifikant unterscheiden (ISO 9276-1).

Anmerkung 5 zum Begriff: $\bar{x}_{DLS}$ hängt auch von der Partikelform und dem Streuvektor ab (und somit vom Beobachtungswinkel, der Laserwellenlänge und dem Brechungsindex des Suspensionsmediums).

3.3

Polydispersitätsindex

PI

dimensionsloses Maß für die Breite der Größenverteilung

Anmerkung 1 zum Begriff: Der PI hat üblicherweise Werte von unter 0,07 für eine monodisperse Prüfprobe eines kugelförmigen Partikels.

3.4

Streuolumen

Volumen, das durch die Schnittmenge des einfallenden Laserstrahls mit dem vom Detektor empfangenen Streulicht bestimmt wird

3.5

Streuintensität

Intensität des Lichts, das von den Partikeln im Streuvolumen gestreut wird

3.6

Zählrate

Photostrom

I_s

Anzahl der Photonen-Impulse je Zeiteinheit

Anmerkung 1 zum Begriff: Es ist auch ein Photodetektorstrom, der proportional zur Streuintensität ist, wie sie von einem Detektor gemessen wird.

3.7

Validierung

Nachweis mit Referenzmaterial, dass ein Messverfahren für alle Elemente seines Anwendungsbereichs akzeptabel ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Bewertung der Richtigkeit erfordert zertifiziertes Referenzmaterial.

3.8

Referenzmaterial

RM

Material, das ausreichend homogen und bezüglich einer oder mehrerer bestimmter Eigenschaften stabil ist, und bei dem festgelegt wurde, dass es für seinen Verwendungszweck bei einer Messung geeignet ist

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.1, modifiziert]

3.9

zertifiziertes Referenzmaterial

ZRM

Referenzmaterial, das durch ein anerkanntes messtechnisches Verfahren für eine oder mehrere bestimmte Eigenschaften gekennzeichnet ist und dem ein Zertifikat beigelegt ist, das den Wert für die bestimmte Eigenschaft, seine damit verbundene Ungenauigkeit und eine Aussage zur messtechnischen Rückverfolgbarkeit angibt

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.2, modifiziert]

3.10

Qualifikation

Nachweis mit Referenzmaterial, dass ein Gerät in Übereinstimmung mit seiner Spezifikation arbeitet

4 Symbole und Einheiten

$C(\Gamma)$	normalisierte Verteilungsfunktion von Abklingraten oder charakteristischen Frequenzen	dimensionslos	
D_T	translatationaler Diffusionskoeffizient	Quadratmeter je Sekunde	m^2/s
D_c	kollektiver Diffusionskoeffizient	Quadratmeter je Sekunde	m^2/s
D_s	Selbst-Diffusionskoeffizient	Quadratmeter je Sekunde	m^2/s
f	Frequenz, $f = \omega/(2 \pi)$	Hertz	Hz
$g^{(1)}(\tau)$	normalisierte Korrelationsfunktion des elektrischen Felds	dimensionslos	
$G^{(2)}(\tau)$	Korrelationsfunktion der Streuintensität	beliebige Einheiten	
$G(\Gamma_j)$	normalisierte Verteilungsfunktion der individuellen Abklingrate Γ_j	beliebige Einheiten	
I_s	Streuintensität, Zählrate, Photostrom	beliebige Einheiten	
I_0	Intensität des einfallenden Lichts	beliebige Einheiten	
M	Anzahl der Stufen im Histogramm	dimensionslos	
n	Brechungsindex des Suspensionsmediums	dimensionslos	
$P(\omega)$	Leistungsspektrum	beliebige Einheiten	
PI	Polydispersitätsindex	dimensionslos	
$\Delta Q_{\text{int},i}$	nach der Intensität des Streulichts gewichtete Anzahl der Partikel im Größenanteil i , d. h. $x_{i-1} < x \leq x_i$	dimensionslos	
x	in diesem Dokument: hydrodynamischer Durchmesser eines Partikels	Nanometer	nm
$\bar{x}_{\text{DLS}}$	mittlerer hydrodynamischer Durchmesser	Nanometer	nm
$\bar{\Gamma}$	nach der Intensität des Streulichts gewichteter mittlerer Wert der Verteilungsfunktion der Abklingrate oder der charakteristischen Frequenz	reziproke Sekunden	s^{-1}
Γ_{max}	maximale Abklingrate (Histogramm-Verfahren)	reziproke Sekunden	s^{-1}
Γ_{min}	minimale Abklingrate (Histogramm-Verfahren)	reziproke Sekunden	s^{-1}
η	Viskosität des Suspensionsmediums	Millipascal Sekunden	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
θ	Streuwinkel	Grad	°
λ_0	Wellenlänge des Laserlichts im Vakuum	Nanometer	nm
μ_2	zweiter Kumulant der Verteilungsfunktion von Abklingraten oder charakteristischen Frequenzen	reziproke Quadratsekunden	s^{-2}
ρ	Partikeldichte	Gramm je Kubikzentimeter	g/cm^3
τ	Korrelationszeit	Sekunden	s
q	Betrag des Streuvektors	Reziproke Nanometer	nm^{-1}
φ	Partikelvolumenanteil	dimensionslos	
ω	Winkelfrequenz	Radiant je Sekunde	rad/s

5 Kurzbeschreibung

Als Ergebnis der Wechselwirkung mit den Molekülen der Suspensionsflüssigkeit befinden sich Partikel, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, in einer konstanten Brownschen Bewegung. Nach der Stokes-Einstein-Gleichung der Brownschen Bewegung [1] wird die Partikelbewegung von glatten Kugeln bei einer sehr geringen Konzentration durch die Viskosität und Temperatur der Suspensionsflüssigkeit sowie die Partikelgröße bestimmt. Somit kann die Partikelgröße durch die Messung der Partikelbewegung in einer Flüssigkeit, deren Temperatur und Viskosität bekannt sind, bestimmt werden.

Das DLS-Verfahren [2][3][4][5][6] untersucht die Partikelbewegung optisch. Die suspendierten Partikel werden mit einer kohärenten monochromatischen Lichtquelle angestrahlt. Das Streulicht von den sich bewegenden, suspendierten Partikeln hat eine von der zeitabhängigen Position hervorgerufene zeitabhängige Phase. Die zeitabhängige Phase des Streulichts kann entweder als zeitabhängige Phasenverschiebung oder als Spektralfrequenzverschiebung der zentralen Frequenz der Lichtquelle angesehen werden. Eine über die Zeit gemessene, zufällige Partikelbewegung bildet eine Verteilung der optischen Phasenverschiebungen oder der Spektralfrequenzverschiebungen. Diese Verschiebungen werden durch Vergleich bestimmt, entweder mit dem gesamten Streulicht (homodyne oder self-beating Methode) oder durch Verwendung eines Teils des einfallenden Lichts als Referenz (heterodyne Methode). Unabhängig vom Aufbau hängen die von den Partikeln empfangenen optischen Signale von der Streueffizienz der Partikel ab und werden somit nach Intensität gewichtet gestreut.

Die Sedimentation der Partikel legt in Abhängigkeit von ihrer Dichte eine Obergrenze für die Partikelgröße fest, die durch die Technik untersucht werden kann, üblicherweise ist die Obergrenze deutlich kleiner als 10 µm.

DLS wurde für statische Suspensionen entwickelt. Wenn orthogonale Achsen für den Durchfluss und die Beobachtung verwendet werden, dürfen fließende Proben unter Umständen gemessen werden, wenn das Verfahren ordnungsgemäß validiert wurde (siehe Anhang C).

Unterschiedliche Arten der Diffusion, der Partikel-Wechselwirkung, der Mehrfachstreuung und Fluoreszenz können den sichtbaren Partikel-Durchmesser, der mit dem DLS Experiment berechnet wurde, signifikant beeinflussen. Anhang B sollte hierzu beachtet werden.

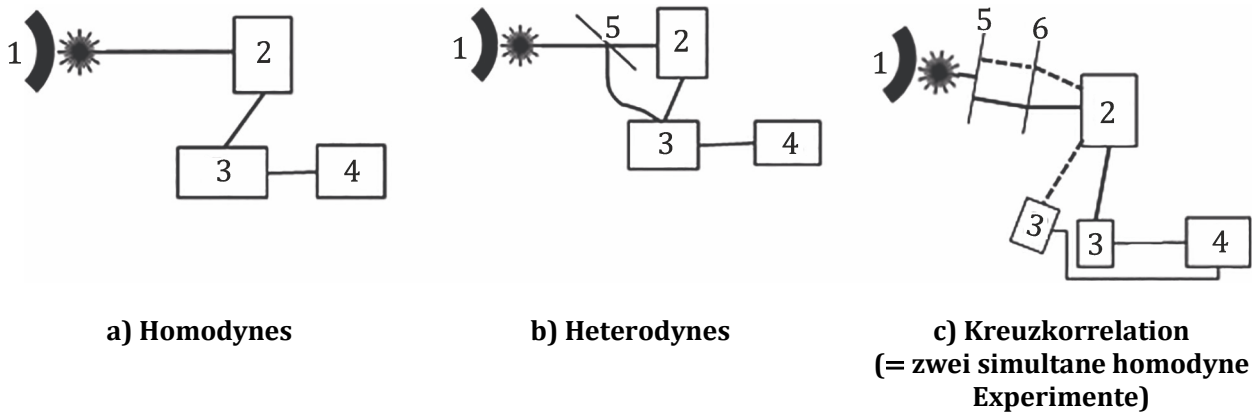
6 Gerät

Ein typisches Gerät besteht aus den folgenden Bestandteilen:

6.1 Laser, emittiert kohärentes, monochromatisches Licht, das mit seiner elektrischen Feldkomponente senkrecht zu der von den einfallenden, detektierten Strahlen erzeugten Fläche polarisiert wird (vertikale Polarisation). Es dürfen alle Arten von Lasern verwendet werden, z. B. Gaslaser (Helium-Neon-Laser, Argon-Ionen-Laser), Festkörperlaser, diodengepumpte Festkörperlaser (DPSS, en: diode-pumped solid-state laser) und Laserdioden.

6.2 Optiken, Linsen und Einrichtungen, die verwendet werden, um das einfallende Laserlicht auf ein Streuvolumen zu fokussieren und Streulicht nachzuweisen. Es werden häufig Lichtleitfasern als Teil des Nachweissystems und als lichtliefernde Optik verwendet.

Die Verwendung einer kohärenten optischen Referenz ermöglicht es, die Interferenz zwischen dem Streulicht und der Referenz zu verwenden, um die Frequenzverschiebung des Streulichts zu messen. Häufig werden zwei Referenzierungsverfahren verwendet, die in Bild 1a) und Bild 1b) dargestellt werden.



Legende

1 Laser	4 Korrelations- oder Spektrumanalysator
2 Probe	5 Strahlenteiler
3 Detektor	6 Linse

Bild 1 — Typische optische Anordnung für DLS

- Bei einer homodynen Detektion (auch als „Self-beating-Methode“ bezeichnet) [Bild 1a)] erhält man durch die Vermengung des gesamten erfassten Streulichts am optischen Detektor die Referenz für die Frequenz- oder Phasendifferenz-Messung.
- Bei einer heterodynen Detektion [Bild 1b)] wird das Streulicht mit einem Teil des einfallenden Lichts vermischt. Das einfallende Licht, das nicht verschoben wird, dient als Referenz für die Frequenz- oder Phasendifferenz-Messung.

ANMERKUNG Bei DLS bedeutet „heterodyn“ eine Vermischung des Streulichts mit Nicht-Streulicht derselben Quelle. Diese Konvention unterscheidet sich z. B. von der Verwendung in der optischen Interferometrie.

- Bei einem Kreuzkorrelationsaufbau [Bild 1c)] werden zwei homodyne Streumessungen simultan so durchgeführt, dass die beiden Streuvektoren und Streuvolumen gleich sind, aber die dazugehörigen Wellenvektoren nicht übereinstimmen. Diese beiden Laserstrahlen erzeugen zwei korrelierte Fluktuationsmuster. Die Korrelation ist nicht perfekt, da auf der einen Seite beide Detektoren Licht vom anderen Streuexperiment erfassen und auf der anderen Seite Mehrfachstreulicht des ankommenden Laserstrahls komplett unkorreliert ist. Die beiden Einflüsse des Mehrfachstreulichts auf das Detektorsignal tragen allerdings nicht zum zeitabhängigen Signal bei, sondern zu einem erhöhten Hintergrund.

6.3 Prüfprobenhalter, der es ermöglicht, die Fluktuation der Proben temperatur innerhalb von $\pm 0,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu kontrollieren. Auch wenn eine genaue Kenntnis der Proben temperatur zur Evaluierung erforderlich ist, ist es nicht nötig, die Temperatur auf einen bestimmten Wert einzustellen.

6.4 Photodetektor, mit einer Ausgabe, die proportional zur Intensität des erfassten Streulichts ist. Üblicherweise wird eine Fotomultipliierröhre oder eine (Avalanche-)Fotodiode verwendet. Die Detektoren können in jedem beliebigen Winkel aufgestellt werden. Die Datenerfassung kann linear oder logarithmisch erfolgen.

6.5 Signalverarbeitungseinheit, die in der Lage ist, das Intensitätssignal des zeitabhängigen Streulichts aufzunehmen und die Autokorrelationsfunktion, die Kreuzkorrelationsfunktion oder das Leistungsspektrum des Eingangssignals auszugeben. Diese Korrelation kann über Hardware- und/oder Software-Korrelatoren erfolgen, die linear, logarithmisch oder mit einem Mix aus beiden arbeiten.

Die Ausgabe, die sich aus den beiden Methoden ergibt, enthält eine Verteilung von charakteristischen Frequenzen oder zeitabhängigen Phasen, die repräsentativ für die Partikelgröße der suspendierten Partikel ist. Zur Photodetektion gehört eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Photonenankunftszeiten, was

bedeutet, dass ein schwankendes Signal erhalten wird, auch wenn die Intensität des einfallenden Lichts konstant ist. Die Intensität der ankommenden Photonen zu verschiedenen Zeitintervallen überlagert dieses bereits schwankende Signal. Bei der Korrelationsanalyse ist das nicht-korrelierte Signal konstant, während das Signal, das zu den lichtstreuenden Partikeln gehört, exponentiell abklingt. Bei der Spektrumanalyse ist das nicht-korrelierte Signal ähnlich einem DC- oder Nullfrequenz-Ausdruck, der nicht aufgezeichnet wird. Die zeitabhängige Komponente wird analysiert, um die Partikelgrößenverteilung mithilfe der DLS-Theorie zu bestimmen.

6.6 Rechner, der in der Lage ist, Signale zu verarbeiten, um die Partikelgröße und/oder Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Einige Rechner übernehmen auch die Aufgabe der Signalverarbeitungseinheit.

- Durch die Auswertung über die Autokorrelationsfunktion kann ein mittlerer Durchmesser ohne Bestimmung der Partikelgrößenverteilung bestimmt werden, die Bestimmung der Verteilung ist aber auch möglich.
- Die Auswertung über die Frequenzverteilung bestimmt die Partikelgrößenverteilung unter Verwendung des Leistungsspektrums des Signals.
- Durch die Auswertung über die Photonen-Kreuzkorrelation können die Effekte von der Mehrfachstreuung quantifiziert/minimiert werden und so der nützliche Konzentrationsbereich auf höhere Konzentrationen vergrößert werden (allerdings kann der Effekt der Wechselwirkung zwischen den Partikeln nicht beseitigt werden). Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es einen komplexeren optischen Aufbau benötigt.

6.7 Gerätestandort, in einer sauberen Umgebung, frei von starkem Elektroräuschen und mechanischer Vibration und nicht direktem Sonnenlicht ausgesetzt. Wenn organische Flüssigkeiten als Suspensionsmedium verwendet werden, müssen die lokalen Gesundheits- und Sicherheitsanforderungen beachtet und der Raum gut belüftet werden. Das Gerät muss auf einem feststehenden Tisch oder Arbeitsbank platziert werden, damit das optische System nicht wiederholt neu ausgerichtet werden muss.

WARNUNG — DLS-Geräte sind mit einem Laser niedriger oder mittlerer Leistung ausgestattet, dessen Strahlung dauerhafte Augenschädigungen verursachen kann. Es darf nie direkt in den Laserstrahl oder seine Reflexionen geblickt werden. Es muss sichergestellt werden, dass der eingeschaltete Laserstrahl auf seinem Weg nicht auf hochgradig reflektierende Oberflächen trifft. Lokale Sicherheitsvorschriften zum Umgang mit Laserstrahlen sind zu beachten.

7 Prüfprobenvorbereitung

7.1 Allgemeines

Die Prüfproben sollten aus gut dispergierten Partikeln in einem flüssigen Medium bestehen. Dispergierverfahren wie Ultraschallbehandlung, Filtration, usw. können das Ergebnis beeinflussen und müssen deswegen angegeben werden. Die Suspensionsflüssigkeit muss

- a) bei der Laserwellenlänge ausreichend transparent (nicht absorbierend) und nicht fluoreszierend sein,
- b) frei von partikelförmiger Kontamination sein,
- c) das Partikelmaterial nicht auflösen, aufquellen oder koagulieren lassen,
- d) einen bekannten Brechungsindex haben, der von dem des Partikelmaterials ausreichend abweicht.
- e) einen bekannten Viskositätswert innerhalb von $\pm 2\%$ über dem zu verwendenden Betriebstemperaturbereich haben, und

ANMERKUNG Da $\bar{x}_{DLS}$ direkt proportional zu η ist, wird die Unsicherheit von $\bar{x}_{DLS}$ immer größer sein als die Unsicherheit von η .

- f) den Richtlinien des Geräts für die niedrige Hintergrundstreuung entsprechen.

(Dies kann durch Messung der Zählrate für das Suspensionsmedium allein und die Dunkelzählung ohne vorhandene Probe oder Lösungsmittel geprüft werden. Das Erste sollte mindestens eine Größenordnung unter der Probe liegen, und letzteres sollte innerhalb des empfohlenen Bereichs für das Gerät liegen.)

Eine unzureichende Kompression der Doppelschicht kann einen signifikanten Einfluss auf den hydrodynamischen Durchmesser haben. Ein Medium mit ausreichend großer Ionenstärke, um die elektrische oder diffuse Doppelschicht zu komprimieren, kann die Übereinstimmung der Ergebnisse aus dem DLS und dem Elektronenmikroskop verbessern. Eine Leitfähigkeit von 1 mS/cm reicht üblicherweise aus, um dies für den hydrodynamischen Durchmesser und dem durch Mikroskop-Technik erhaltenen zu erreichen, insbesondere bei kleinen Partikeln.

Wasser wird häufig als Suspensionsmedium verwendet. Es wird die Verwendung von deionisiertem, gefiltertem Wasser (Porengröße 0,2 μm) empfohlen. Eine geringe Menge ionischen Additivs (z. B. NaCl mit einer Konzentration von 10 mmol/l = 0,6 g/l) darf solchen Proben hinzugefügt werden, um die Dicke der Doppelschicht zu reduzieren. Allerdings müssen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, damit eine solche Anpassung der Ionenstärke die Probe nicht instabil macht oder das Additiv mit der Probe reagiert (z. B. Chlor- mit Silber-Ionen).

7.2 Konzentrationsgrenzen

Die untere Konzentrationsgrenze des Arbeitsbereichs des DLS wird, neben anderen Faktoren wie der Partikelgröße, der Detektorsensibilität, usw. durch die Anzahl der Partikel bestimmt, die im Streuvolumen vorhanden sind.

Die Intensität des Streulichts der Probe (z. B. als Zählrate oder I_s formuliert), in der sich die dispergierten Partikel befinden, sollte idealerweise größer gleich des Zehnfachen des Signals sein, das vom Suspensionsmedium allein erhalten wird. Streuintensitätsverhältnisse von unter 10, die entweder durch niedrige Partikelmassenanteile oder sehr breite Partikelgrößenverteilungen verursacht werden, führen zu größeren Variationen der Ergebnisse und geringerer Präzision.

Die höchste Konzentration von dispergierten Partikeln, die gemessen werden kann, ohne dass die angegebene Partikelgröße durch die Konzentration beeinflusst wird, wird durch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und Mehrfachstreuung bestimmt. Die Konzentrationsgrenze sollte empirisch durch Verdünnung bestimmt werden (siehe Anhang B).

7.3 Prüfungen für die Eignung der Konzentration

Unterschiedliche Geräte verwenden unterschiedliche optische Beobachtungswinkel und Anordnungen. Die angegebenen Beobachtungen und Prüfungen sind allgemein gültig, die spezifischen Bedienungsanweisungen der Geräte sollten aber auch beachtet werden.

Die folgenden Beobachtungen und Prüfungen werden empfohlen.

- a) Sichtprüfung der dispergierten Probe vor dem Einsetzen in das Gerät. Bei niedrigen Konzentrationen wird die Probe fast transparent sein. Bei höheren Konzentrationen scheint sie milchig oder trübe.
- b) Einsetzen der Probe in das Gerät vor Beginn der Messung, damit die Probe die Temperatur des Geräts annehmen kann. Prüfen der Zählrate oder der Signalstärke. Die Zählrate oder Signalstärke (I_s) kann durch eine andere Apertur im Empfänger geändert werden (wodurch sich auch der Kohärenzgrad des Detektors ändert) oder durch Änderung der Empfänger-Verstärkung oder Änderungen am Laser selber, entweder durch Ändern der für die Lichtquelle verwendeten Leistungsstufe (begrenzte Anpassung) oder durch Verwenden eines Graufilters vor der Lichtquelle oder dem Detektor.
- c) Bei Geräten, die die Korrelationsanalyse im Autokorrelationsmodus verwenden, sollte eine Messung unter Verwendung geeigneter Korrelator-Einstellungen durchgeführt und der Wert des Achsenabschnitts untersucht werden, der höher sein sollte, als vom Gerätehersteller angegeben. Ein niedriger Achsenabschnittswert könnte entweder durch ein schlecht ausgerichtetes optisches System, Mehrfachstreuung oder sehr schwach streuende Proben entstehen, die eine größere Detektoröffnungsweite benötigen, was zur Detektion über mehrere Kohärenzflächen führt. Für größere Partikel kann es nötig sein, das Messvolumen zu vergrößern, um eine adäquate Anzahl von Partikeln aufzunehmen. Dies kann ebenso den Abschnittswert reduzieren. Ein Abschnittswert, der kleiner als erwartet ist, kann auch durch Absorption oder Fluoreszenz der Proben verursacht werden. All diese Faktoren können den Abschnittswert reduzieren, so dass weitere Tests nötig sind, um den Grund herauszufinden.
- d) Messungen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt werden, sollten innerhalb ihrer Messunsicherheiten die gleichen Ergebnisse liefern. Eine abnehmende Partikelgröße bei zunehmender Konzentration deutet auf eine signifikante Menge an Mehrfachstreuung hin oder auf eine Änderung der Viskosität der Suspension, die von unterschiedlichen Viskositäten der verdünnten und der Original-Suspension verursacht wird, und/oder der kollektiven Bewegung der Partikel. Die Messung mit unterschiedlichen Konzentrationen wird auch dazu verwendet, die Partikelgröße bis zur unendlichen Verdünnung zu extrapolieren [siehe auch Abschnitt 8, Aufzählungspunkt k)].

Bei vielen Anwendungen erfüllt ein Volumenanteil (ϕ) des dispergierten Partikelmaterials im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} die Anforderungen von Partikelgrößen unterhalb von ungefähr 500 nm. Für Kreuzkorrelations- oder Rückstreuverfahren können je nach Probe höhere Konzentrationen erreicht werden. Für polydisperse und/oder größere Partikel kann eventuell keine Konzentration gefunden werden, die alle Anforderungen erfüllt, ohne die Kohärenzapertur des Empfängers oder den Durchmesser des einfallenden Laserstrahls zu erhöhen, um das Messvolumen zu vergrößern. Sollte dies der Fall sein, könnten die erhaltenen Abschnittswerte nicht den in c) aufgestellten Kriterien entsprechen. Für Partikelgrößen oberhalb von 1 μm können die Anforderungen c) und d) nur in Ausnahmefällen erfüllt werden.

Alle Schritte der Probenvorbereitung (Suspensionsmedium, Partikelkonzentration, Dispersionsverfahren) sollten festgehalten werden. (Empfehlungen zur Probenvorbereitung werden in Anhang D gegeben.)

8 Messprozedur

- a) Einschalten des Geräts, damit es sich aufwärmen kann. Es dauert üblicherweise etwa (15 bis 30) min, bis sich die Laserintensität stabilisiert und der Probenhalter sein Temperaturgleichgewicht findet.

ANMERKUNG 1 Bei den meisten Anwendungen reicht es aus, die Temperatur zu überwachen statt sie zu steuern, vorausgesetzt, dass der Viskositätswert für die überwachte Temperatur bekannt ist.

- b) Eine Messküvette, die nur mit dem Suspensionsmedium gefüllt ist, sollte geprüft werden, um eine niedrige Zählrate oder Signalstärke ohne abrupte Schwankungen, die auf Partikelkontamination hinweisen könnten, sicherzustellen. Eine hohe Zählrate oder Signalstärke könnte auf Kratzer/Reflektionen in der Küvette oder verschmutzte Küvettenwände hinweisen. Bei Geräten, die Hintergrundsubtraktion benutzen, wird vom verwendeten Dispersionsmedium das Hintergrundsignal gemessen und gespeichert.
- c) Die Probe wird visuell auf das Vorhandensein von optisch sichtbaren Partikeln, Flocken, Fasern und anderen möglichen Verunreinigungen geprüft. Wenn diese vorhanden sind, muss die Probenvorbereitung wiederholt werden.
- d) Die benötigte Probenmenge wird in eine geeignete, saubere Messküvette übertragen. Die Messküvette kann eine Einwegküvette sein (z. B. aus Plastik) oder wiederverwendbar (z. B. Glas oder Quarz in Optikqualität). Im Vergleich zu Einweg-Plastikküvetten haben Glasküvetten vor allem den Vorteil, dass es dort weniger Lichtbrechung gibt, wenn Licht über der Küvette streut, somit ist der tatsächliche Beobachtungswinkel der gleiche wie der geometrische Winkel zwischen dem Detektor und dem einfallenden Lichtstrahl. Das Material der Messküvette muss mit dem Dispersionsmedium und den Partikeln chemisch kompatibel sein. Die Küvetten sind vor dem Einfüllen der Probe mit gefiltertem, deionisiertem Wasser oder einem Lösungsmittel, wenn nicht-wässrige Dispersionen gemessen werden, zu reinigen. Im Fall von Rest-Unreinheiten darf ein mildes Tensid oder eine spezielle Seifenlösung für optische Küvetten verwendet werden. Die Küvetten werden mehrmals mit gefiltertem, deionisiertem Wasser gespült, um Tensid-Reste zu entfernen. Anschließend werden die Küvetten umgedreht, damit das Wasser abfließen kann. Bis die Küvetten benötigt werden, sind sie mit einem Deckel zu verschließen.

Die Porengröße des Filters, der zum Filtern des Wassers oder des Lösungsmittels verwendet wird, sollte für die Anwendung geeignet sein. Idealerweise sollte eine Membran mit einer Porengröße verwendet werden, die kleiner ist als das kleinste Partikel, das gemessen werden soll.

Alternativ dürfen Einweg-Plastikküvetten (z. B. aus PMMA, Polystyrol) verwendet werden. Die Wände der Plastikkuvetten können leicht verkratzt werden und haben nicht die optische Qualität von Glas oder Quarz. Deswegen sollten Einweg-Küvetten nicht für schwach streuende Proben verwendet werden und nur durch Spülen mit dem Suspensionsmedium und/oder mit einem partikelfreien Luftstrahl gereinigt werden, um losen Staub von den Küvettenwänden zu entfernen. Es ist darauf zu achten, dass die Küvettenfenster nicht mit bloßen Händen angefasst werden oder die Oberfläche der Küvette mit potentiell scheuernden Materialien (einschließlich Glasreinigerpapier oder -tüchern) abgewischt wird.

Die Prüfprobe wird in das Gerät oder die Messsonde in die Probe gesetzt. Dann wird gewartet, bis das Temperaturgleichgewicht erreicht ist. Der Temperaturwert sollte auf mehr als $\pm 0,5\text{ °C}$ mit einer minimalen Schwankung des Wertes während der Messung bekannt sein.

Als Alternative kann bei Geräten ohne Temperatursensor in der Küvette die Raumtemperatur gemessen und dann das Gerät so eingestellt werden, dass die Temperatur des Probenhalters im Bereich von $\pm 0,3\text{ °C}$ der Raumtemperatur liegt. Proben können dann auf die Raumtemperatur temperiert und direkt nach dem Einführen in den Probenhalter gemessen werden. Alternativ können die Proben in einem temperierten Bad, dessen Temperatur bei $\pm 0,3\text{ °C}$ der Temperatur des Probenhalters des Geräts liegt, temperiert werden. In diesem Fall muss das Äußere der Küvette getrocknet werden, bevor sie in das DLS-Gerät eingeführt wird.

Unsicherheiten von Partikelgrößen, die in wässrigen Suspensionen bestimmt werden, betragen ungefähr 2 % je Grad Celsius bei Umgebungstemperatur, wenn die Prüfprobe nicht ihr Temperaturgleichgewicht erreicht hat.

ANMERKUNG 2 Bei einer Temperaturveränderung von 3 °C kann es etwa 10 min dauern, bis die Flüssigkeit im Messvolumen einer Messküvette, die 1 ml der Probe hält, sich im Temperaturgleichgewicht befindet.

- e) Es muss sichergestellt werden, dass bei Proben, bei denen nicht die Blasengröße gemessen werden soll, keine Luftblasen in der Prüfprobe eingeschlossen sind. Es ist sicherzustellen, dass sich an den Küvettenwänden keine Blasen befinden.
- f) Probenkennzeichnung, Datum und Uhrzeit der Messung und Messdauer, Anzahl der individuellen Messungen, Messtemperatur, Temperaturschwankungen bei der Messung, Brechungsindex und Viskosität des Suspensionsmediums, Partikelkonzentration/-verdünnung, Laserwellenlänge und Streuwinkel sowie die Partikelkonzentration, falls bekannt, werden aufgezeichnet.
- g) Die mittlere Streuintensität der Probe wird geprüft.

Bei homodyn optischen Anordnungen ist es besser, die mittlere Streuintensität durch Anpassen der Lichtleistung mit Graufiltern zu kontrollieren oder durch Verringern der Detektorapertur, um die Detektionskohärenz zu erhalten, während die Empfängersensibilität innerhalb der vom Hersteller angegebenen Grenzen angepasst wird. Das Streusignal der Prüfprobe sollte mindestens dem Zehnfachen des alleinigen Signals des Dispersionsmediums entsprechen.

Bei heterodyn optischen Anordnungen sollte das Referenzsignal substantiell größer sein als das Streusignal der Prüfprobe (ein Verhältnis Referenzsignal : Streusignal von 10 : 1 sollte angestrebt werden). Es ist vorzuziehen, dass das Referenzsignal blockiert werden kann, so dass das Streusignal als größer bewertet werden kann als das Suspensionssignal alleine.

- h) Die Messungen sollten nicht fortgesetzt werden, wenn die Intensität der Lichtsignale isolierte Ausbrüche hoher Zählraten enthält, die auf eine Kontaminierung der Prüfprobe hindeuten.
- i) Die Messungen sollten nicht fortgesetzt werden, wenn die Korrelationsfunktion nicht gleichbleibend absinkt oder das Leistungsspektrum kein Lorentzprofil hat.
- j) Bei jeder Messung sollten die mit dem Kumulanten-Verfahren ermittelten mittleren Partikeldurchmesser $\bar{x}_{DLS}$ und Polydispersitätsindizes PI erfasst werden.
- k) Wenn eine systematische Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Partikelgröße beobachtet wird, müssen die Ergebnisse einer Extrapolation bis zur unendlichen Verdünnung (oder die Ergebnisse, die bei der niedrigsten akzeptablen Konzentration erhalten werden) bestimmt werden. Die Verdünnung muss mit einem partikelfreien Suspensionsmedium mit der gleichen Konzentration an Salzen, Tensiden, pH, usw. durchgeführt werden, damit die Wechselwirkung zwischen Partikel und Lösung nicht verändert wird.

Auch wenn die hier beschriebenen Prüfungen Störwirkungen durch Mehrfachstreuung minimieren, können Partikelwechselwirkungen, insbesondere für Partikel unter 100 nm (Durchmesser) bei Volumenanteilen über 0,01 die Schätzung des mittleren Durchmessers verschieben. Deswegen wird es bei unbekannten dispergierten Systemen empfohlen, dass Messungen an mindestens zwei Konzentrationen durchgeführt werden, die sich mindestens um den Faktor zwei unterscheiden.

- l) Am Ende der Messung wird geprüft, dass keine signifikante Sedimentation in der Prüfprobe aufgetreten ist, entweder durch visuelle Prüfung auf Sedimente oder durch Suche nach Trends in den Ergebnissen mehrfacher, sequentieller Messungen. Wenn Sedimentation gefunden wird, sollte entschieden werden, ob diese so gering ist, dass ihre Auswirkungen auf die Präzision der Messung noch akzeptiert werden kann, oder ob die Probe für DLS Messungen nicht geeignet ist.

9 Auswertung der Ergebnisse

9.1 Allgemeines

DLS ist ein Verfahren mit niedriger Auflösung, das keine eng verteilten Spitzen in der Partikelgrößenverteilung auflösen kann. Die niedrige Auflösung bedeutet auch, dass Werte abseits des mittleren massenbezogenen Durchmessers D_{50} wachsende Unsicherheiten haben werden.

Das mit DLS bestimmte Originalsignal ist intensitätsgewichtet. Viele Geräte ermöglichen die Berechnung von volumen- oder anzahlgewichteten Ergebnissen aus dem intensitätsgewichteten Streusignal. Bei den meisten Verfahren beinhaltet dies eine Glättung der gestreuten, intensitätsgewichteten Partikelgrößenverteilung Q_{int} , was zu weiteren Unsicherheiten führt. Ein zweites Problem, das alle Verfahren betrifft, ist die hohe nichtlineare Abhängigkeit der Streuintensität von der Partikelgröße. Deswegen wird eine Transformation der streulichtintensitätsgewichteten Verteilungen zu volumengewichteten Verteilungen nicht empfohlen; mit DLS bestimmte Anzahlverteilungen werden ausdrücklich abgelehnt, insbesondere bei Verfahren, die ein Glätten von Q_{int} enthalten.

Eine mit DLS bestimmte Partikelgrößenverteilung basiert auf anderen physikalischen Eigenschaften als eine, die z. B. durch Laserbeugung (Beugung von Licht) oder Mikroskopie (Transmission von Elektronen) bestimmt wird, und kann deswegen unterschiedlich sein.

Es muss beachtet werden, dass bei einer vorgegebenen Größenverteilung die Verteilung $C(I)$ der Abklingraten oder charakteristischen Frequenzen von Laserwellenlänge und -Polarisationszustand und dem Streuwinkel θ abhängt. Somit hängen x_{DLS} und PI einer vorgegebenen Probe auch von diesen Größen ab.

Für die Auswertung der Messungen gibt es verschiedene Algorithmen. Diese Algorithmen ergeben für dieselbe Probe häufig unterschiedliche Ergebnisse. Deswegen ist es wichtig, den Algorithmus und alle internen Einstellungen oder Optionen zusammen mit den Ergebnissen anzugeben. Dieser Abschnitt fasst die Algorithmen zusammen, die heutzutage ausreichend standardisiert sind. Weitere Informationen zum theoretischen Hintergrund werden in Anhang A gegeben, eine kurze Übersicht findet sich in Referenz [7].

9.2 Korrelationsanalyse

9.2.1 Kumulanten-Verfahren

Die Kumulanten-Analyse komprimiert die gesamte multi-exponentiale Abklingratenverteilung in den Exponenten und expandiert dann den Exponenten zu einem polynomischen Ausdruck. Die Partikelgrößenverteilungen werden hier durch zwei Parameter beschrieben, d. h. es werden der mittlere Partikeldurchmesser $\bar{x}_{\text{DLS}}$ und der Polydispersitätsindex PI durch eine Variante des sogenannten „Kumulanten-Verfahrens“ [4] bestimmt.

Mit der Kumulantenemthode können $\bar{x}_{\text{DLS}}$ und PI durch einen nichtlinearen Fit der Korrelationsfunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate z. B. mit dem Gradientenverfahren, dem Gauß-Newton-Verfahren oder dem Levenberg-Marquadt-Verfahren berechnet werden. $\bar{x}_{\text{DLS}}$ und PI können auch durch einen linearen Fit an die logarithmierte Korrelationsfunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten werden. Dabei ist zu beachten, dass die Logarithmierung die statistische Gewichtung der einzelnen Datenpunkte beeinflusst. Die Datenpunkte sind nun nicht gleich signifikant, auch wenn der Fehler im Zusammenhang mit den Zählstatistiken sich eventuell nicht signifikant zwischen den Korrelationskanälen unterscheidet. Der mittlere Wert und die durch das Kumulanten-Verfahren erhaltene Polydispersität sind streulichtintensitätsgewichtet.

9.2.2 Verteilungsberechnungsalgorithmen

Bei diesen Algorithmen wird die Verteilung des Diffusionskoeffizienten für eine Partikelsuspension oder molekulare Lösung durch Anwendung eines multi-exponentialen Fit-Algorithmus auf die Korrelationsfunktion berechnet. Die Ausgabe dieser Algorithmen ist eine Partikelgrößenverteilung, aus der, falls nötig, eine mittlere Partikelgröße bestimmt werden kann.

9.2.2.1 Regularized non-negative least squares (NNLS)

Der NNLS Algorithmus bestimmt den Fit der exponentiell abfallenden Korrelationsfunktion algebraisch. Es gibt eine Vielzahl von Parametern, die in einem NNLS-Algorithmus geändert werden können, aber die beiden Hauptparameter sind das „Gewichtungsschema“ und der „Alpha-Parameter“ oder „Regulierer“. Die Daten-gewichtung wird in DLS-Algorithmen genutzt, um feine Veränderungen in den größeren und wichtigeren Korrelationskoeffizienten über Rauschen in der Basislinie zu verstärken. Bei Abwesenheit von Datenge-wichtung kann Rauschen in der Basislinie zum Auftreten von Artefakt-Spitzen und fehlerhaften Dateninter-pretationen führen.

Der Regulierer oder Alpha-Parameter in NNLS-basierten dynamischen Lichtstreueralgorithmen kontrolliert den angestrebten minimalen Grad der „Glattheit“ in der sich ergebenden Verteilung. Die Entfaltung der DLS-gemessenen Korrelationsfunktion wird durch Verwendung einer inversen Laplace-Transformation erhalten, die letztlich auf eine lineare Kombination von Eigenfunktionen reduziert wird. Der Vorbehalt dieses Ansatzes ist, dass, wenn die Eigenwerte klein sind, eine sehr kleine Menge an Rauschen die Anzahl der möglichen Lösungen extrem vergrößern kann, deswegen wird das DLS-Verfahren auch als schlecht-gestelltes Problem bezeichnet. Zur Lösung des Problems wird ein stabilisierender Term in Form der „ersten Differenzen“ der Verteilungslösung der Reihe der Eigenfunktionen hinzugefügt.

Der Alpha-Parameter ist der Multiplikator, der für diesen stabilisierenden Begriff angewendet wird und den Schwerpunkt bestimmt, der auf das Derivat der Lösung gelegt wird. Große Alpha-Werte (0,1) begrenzen die Strukturiertheit der Lösung und führen zu glatten Verteilungen. Kleine Alphawerte (0,000 01) redu-zieren die Gewichtung oder Wichtigkeit der ersten Differenzen und erzeugen nachfolgend strukturiertere Verteilungen. Deswegen kann der Alpha-Parameter grob als eine Schätzung des erwarteten Rauschens in der gemessenen Korrelationsfunktion beschrieben werden. Es gibt keinen idealen oder besten Alpha-Para-meter – der geeignete Wert hängt von der Probe ab, die analysiert wird. Für Proben mit geringer Polydis-persität und stark streuenden Partikeln kann die Reduzierung der Alpha-Parameter manchmal die Auflösung in der streulichtsgewichteten Partikelgrößenverteilung verstärken.

9.2.2.2 CONTIN

Der CONTIN Algorithmus [8][9][10] verwendet eine beschränkte, geregelte NNLS Methode, die mit Eigen-funktionsanalyse kombiniert wird, um eine glatte Lösung zu erzeugen und die Anzahl der Freiheitsgrade zu reduzieren. Der Algorithmus erzeugt mehrere Lösungen, von denen die am wenigsten auslaufende Ver-teilung, die datenkonsistent ist, ausgewählt wird. Er kann Abklingraten auflösen, solange sie sich mindestens um den Faktor 2 unterscheiden.

Eine vorherige Kenntnis der erwarteten Verteilung ist nötig, da Nutzer eine Anzahl von Beschränkungen festlegen müssen, z. B. den erwarteten Verteilungsbereich oder die Anzahl der Datenpunkte. Die Regelungs-parameter selber können basierend auf einem F-Test und Vertrauensniveaus automatisch gewählt werden.

9.2.2.3 Histogramm-Verfahren

Das Histogramm-Verfahren ist ein iteratives Verfahren, in dem ein initiales $\Gamma(\Gamma = D_r q^2)$ wiederholt verarbeitet wird, bis es eine endgültige Lösung gibt. Im Analyseprogramm ist das initiale Γ ein Histogramm, bei dem alle Schritte die gleiche Höhe haben. Der Algorithmus wird wiederholt, um das Histogramm zu ändern, damit es zu den Rohdaten passt [11].

Der Histogramm-Ansatz hat den Vorteil, dass die Anzahl der Schritte M variabel ist. Wenn also die Daten weniger präzise werden, kann M entsprechend reduzieren. Initiale Werte für $G(\Gamma_j)$ und für $\Gamma_{\min}$ und $\Gamma_{\max}$, die den Start und das Ende des Bereichs des Histogramms signalisieren, sind unwichtig. Das Verfahren endet, wenn die Fehlergrenzen innerhalb des statistischen Fehlers der gemessenen Daten liegen. Verteilungen, die durch dieses Verfahren erhalten werden, neigen dazu, breit zu sein und dazugehörige Spitzen zu haben.

9.2.2.4 Andere Algorithmen

Es gibt eine Vielzahl anderer Algorithmen und Programme, einschließlich L-Kurve [12][13], regulierte positive Exponentialsumme [14] und andere mit diversen Bezeichnungen [15][16], die ebenfalls auf der NNLS Analyse beruhen. Im Allgemeinen ist der Unterschied zwischen diesen Algorithmen die Optimierung von Variablen (z. B. der „Regulierer“ oder Alpha-Parameter und das implementierte Gewichtungsschema) innerhalb der NNLS Analyse, um sie für eine vorgegebene Reihe von Geräte- und Probenbedingungen zu optimieren.

9.3 Frequenzanalyse

Bei der Frequenzanalyse wird das Signal vom Detektor in regelmäßigen Zeitabständen und mit einer Frequenz erhoben, mit der die Analyse bis zur höchsten erforderlichen Frequenz möglich ist. Die gesammelten Werte werden dann einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) ausgesetzt, um ein Frequenz-Leistungsspektrum zu ergeben.

Die Basis für die Berechnung ist die iterative Anpassung des experimentell erreichten Leistungsspektrums unter Verwendung einer Anzahl von vordefinierten Größen- und Frequenzkanälen, um die vollständige Partikelgrößenverteilung zu erreichen. Zum Beispiel benötigt ein Größenbereich von 1 nm bis 6 500 nm ein 16K-lineares Leistungsspektrum. Die 16K-linearen Kanäle werden dann in 80 Kanäle mit einer logarithmisch fortschreitenden Kanalbreite konvertiert. Größenkanäle werden mit dem gleichen Fortschritt bestimmt. Aus dieser Verteilung können mittlerer Durchmesser, PI und andere Messgrößen berechnet werden:

- Schritt 1: Größenkanäle 1-N werden logarithmisch fortschreitend festgelegt. Frequenzkanäle 1-N werden mit dem gleichen logarithmischen Fortschritt festgelegt, und das gemessene lineare Leistungsspektrum wird in logarithmische Kanäle konvertiert.
- Schritt 2: Für jeden der N Frequenzkanäle wird eine Antwort unter Verwendung der Gleichung (A.25) berechnet, die eine erste Annäherung an die Partikelgrößenverteilung ergibt.
- Schritt 3: Die berechnete und die gemessene Antwort werden verglichen und eine Korrektur zur ungefähren Partikelgrößenverteilung gemacht.

Schritte 1 bis 3 werden wiederholt, bis der Fehler zwischen der berechneten und der gemessenen Antwort minimiert wird und sich so die am besten passende Partikelgrößenverteilung ergibt. üblicherweise werden 80 Größenkanäle zwischen 1 nm und 6 500 nm verwendet. Die iterative Entfaltung führt zu einer vollständigen Partikelgrößenverteilung gemäß ISO 9276 (all parts), bei der alle Größenkanäle eine gleichmäßige Streuintensitätsgewichtung haben.

10 Systemqualifikation und Qualitätskontrolle

10.1 Systemqualifikation

Da Partikelgrößenbestimmung durch DLS ein absolutes Verfahren ist, das auf den Grundprinzipien basiert, ist eine Kalibrierung der Partikelgrößenskala mit einem Partikelgrößen-Kalibrierer nicht nötig. Um SI-nachweisbare Ergebnisse sicherzustellen, sollte eine Anzahl der Geräte- oder Testparameter mit nachweisbaren kalibrierten Werkzeugen gemessen werden (so wie die Testtemperatur durch den Nutzer oder Laserwellenlänge und Streuwinkel durch den Hersteller bei der Produktion des Geräts). Zusätzlich sollte die Geräteleistung mit Suspensionen von Partikeln zertifizierter Größe nach der Installation des Geräts und anschließend in regelmäßigen Zeitintervallen oder bei Zweifeln verifiziert werden.

Die Geräteleistung kann durch Verwendung einer Suspension von Partikeln zertifizierter Größe nach der Erstinstallation des Geräts und später in regelmäßigen Zeitabständen qualifiziert werden.

Ein Scheitern der Qualifikation deutet auf ein Problem mit der Partikelsuspension, der Vorbereitung der Prüfprobe oder dem Gerät hin.

Zertifizierte Referenzmaterialien (en: certified reference materials, CRM) mit Werten, die für DLS angegeben wurden und den gleichen Bewertungsalgorithmus nutzen, sollten verwendet werden. Idealerweise sollten die Chemie und Morphologie der Partikel so weit wie möglich den Prüfproben entsprechen.

Alternativ können zertifizierte Suspensionen von Polystyrol-Latex mit einer engen Verteilung wie 5 % CV (= Standard Abweichung/mittlerer Durchmesser, en: standard deviation/average diameter) mit einem mittleren Partikeldurchmesser, wie der durch DLS oder Elektronenmikroskop gemessene, verwendet werden.

Um potentielle Verzerrung zu bewerten, sollte die Unsicherheit für den mittleren Wert des CRM mit einer Toleranz der Messunsicherheit kombiniert werden und um einen Faktor 2 erweitert werden, um eine erweiterte Unsicherheit zu erhalten. Die absolute Differenz zwischen dem zertifizierten Wert und dem mittleren von 5 Ergebnissen muss kleiner sein als die kombinierte Unsicherheit.

Für Suspensionen von Partikeln mit etwa 100 nm Durchmesser muss die Toleranz für die Messunsicherheit 1,5 % und die Standardabweichung von 5 Wiederholungen besser als 2 % sein; der PI muss kleiner als 0,1 sein.

BEISPIEL Ein Polystyrol-Latex CRM mit einem zertifizierten Mittelwert von (102 ± 3) nm (erweiterte Unsicherheit; $k = 2$) wurde fünf Mal gemessen. Der mittlere Wert dieser fünf Messungen war 105,9 nm, die Standardabweichung war 1,4 nm. Die Prüfung der akzeptierten Verzerrung und Präzision wurde wie folgt durchgeführt [26]:

- 1) Konvertieren der erweiterten Unsicherheit des CRM in eine Standard-Unsicherheit durch Division um den k -Faktor, der auf dem Zertifikat angegeben ist: $u_{\text{CRM}} = 3 \text{ nm} / 2 = 1,5 \text{ nm}$.
- 2) Berechnung der Toleranz der Messunsicherheit für den gemessenen mittleren Wert. Da der gemessene Wert nahe an 100 nm liegt, wird eine Toleranz von 1,5 % verwendet: $u_{\text{meas}} = 1,5 \% \times 105,9 \text{ nm} = 1,6 \text{ nm}$.
- 3) Quadratische Kombination der Ergebnisse aus Schritt 1 und 2 und Erweiterung um den k -Faktor 2, um die erweiterte Unsicherheit U zu erhalten:

$$U = 2 \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2} = 2 \cdot \sqrt{1,5^2 + 1,6^2} = 4,4 \text{ nm}$$

- 4) Die absolute Differenz zwischen dem gemessenen mittleren Wert und dem zertifizierten Wert ist $105,9 \text{ nm} - 102 \text{ nm} = 3,9 \text{ nm}$. Da diese Differenz kleiner als U ist, erfüllt die Messung den Test für Verzerrung.
- 5) Die relative Standardabweichung von 5 Messungen ist 1,3 %, also kleiner als die erforderlichen 2 %.

10.2 Qualitätskontrolle der gemessenen Ergebnisse

10.2.1 Ein gültiges Messergebnis sollte die folgenden Bedingungen erfüllen:

- a) Partikelgrößenverteilung unabhängig vom Verzögerungszeitbereich, solange der kleinste Bereich die Reihe der Verzögerungszeiten abdeckt;
- b) Lage der Maxima der Partikelgrößenverteilung unabhängig vom gewählten Bereich der Partikelgrößen;
- c) keine Maxima bei den Extremen des gewählten Größenbereichs;
- d) plausibel und konsistent mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel;
- e) plausibel im Vergleich zu anderen Größenbestimmungstechniken.

10.2.2 Für Messungen, die auf der Autokorrelationsanalyse basieren, kann der maximale Wert des Achsenabschnitts der Korrelationsfunktion wie folgt bestimmt werden.

- a) Wenn nötig und möglich Auswahl einer Empfängerapertur, für die ein Wert $B_{\max}$ verfügbar ist.
- b) Bestimmung des Achsenabschnitts B (siehe Anhang A) mit Polystyrol-Latex-Suspensionen (Durchmesser etwa 100 nm) mit mindestens zwei verschiedenen Konzentrationen, die die Anforderungen aus 7.3 c) und d) erfüllen;

Wenn B auf systematische Art von der Partikelkonzentration abhängt, werden die Ergebnisse bis zur unendlichen Verdünnung extrapoliert.

10.3 Verfahrenspräzision und Messunsicherheit

Die erreichbare Präzision hängt von der Art der Proben und dem Bewertungsalgorithmus ab. Im Allgemeinen werden die Ergebnisse, die homogene, monodisperse Proben erreichen, weniger Variabilität aufweisen als Ergebnisse, die stark polydisperse Proben erreichen.

- **Wiederholbarkeit:** Bei monodispersen Material mit Durchmessern zwischen 50 nm und 200 nm sollte die relative Standardabweichung der Wiederholbarkeit von $\bar{x}_{\text{DLS}}$ weniger als 2 % betragen.

ANMERKUNG Auch innerhalb eines Labors können zusätzliche Variationen zwischen den Durchläufen, Operatoren, Geräten, Standorten, usw. auftreten.

- **Reproduzierbarkeit:** Bei monodispersen Material mit Durchmessern zwischen 50 nm und 200 nm ist eine Interlabor-Standardabweichung von 5 % erreichbar.
- **Richtigkeit:** Durch DLS erhaltene Ergebnisse hängen von vielen Faktoren ab, einschließlich Streuwinkel und Bewertungsalgorithmus, deswegen gelten Ergebnisse für polydisperses Material nur für das verwendete Gerät und den speziellen Bewertungsaufbau. Bei monodispersen Proben kugelförmiger Partikel können die unteren Grenzen des Anteils der Richtigkeit an der Messunsicherheit geschätzt werden (siehe Referenz [17]).

Die Messunsicherheit jedes Ergebnisses sollte mindestens Anteile der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit enthalten.

11 Prüfbericht

Der Untersuchungsbericht muss zumindest die folgenden Informationen enthalten [Punkte k) bis r) stammen aus ISO/IEC 17025]:

- a) die mittlere Partikelgröße $\bar{x}_{DLS}$ und ihre Unsicherheit;
- b) eine Angabe zur Polydispersität der Probe (z. B. der Polydispersitätsindex);
- c) die Anzahl der individuellen Messungen, auf denen die angegebenen mittleren Werte basieren;
- d) wenn der Mittelwert von $\bar{x}_{DLS}$ und PI von der Konzentration abhängen, ihre bis zur unendlichen Verdünnung extrapolierten Werte oder der bei der geringsten Konzentration erhaltene Wert;
- e) alle Informationen, die für die vollständige Identifizierung der Probe benötigt werden, einschließlich Details zu Partikelform und -Homogenität;
- f) Referenz des Probenahmeplan und der Verfahren, die vom Labor oder anderen Organen verwendet wurden, wenn sie für die Gültigkeit oder Anwendung der Ergebnisse relevant sind;
- g) der verwendete Bewertungsalgorithmus mit Verweis auf dieses Dokument, wenn der Algorithmus zum Umfang dieses Dokuments gehört. Es sollte auch die Art des Mittelwerts (arithmetischer, geometrischer oder harmonischer Mittelwert, Medianwert oder Modalwert), der Skala (linear oder logarithmisch) und des abgedeckten Partikelgrößenbereichs angegeben werden;
- h) die Suspensionsbedingungen:
 - Dispergierflüssigkeit und ihr Filterungsverfahren (falls anwendbar),
 - Konzentration des Partikelmaterials (falls bekannt),
 - Dispergiermittel und seine Konzentration,
 - Dispergierv Verfahren, einschließlich Beschallungsbedingungen: Zeit, Frequenz und angewandte Leistung (falls vorhanden) und
 - Viskosität und refraktiver Index der Suspensionsflüssigkeit;
- i) die Messbedingungen:
 - tatsächlich untersuchte Konzentrationen, falls bekannt,
 - Messdauer und
 - Temperatur der Probe;
- j) alle Versuchsdetails, die nicht oder optional in diesem Dokument angegeben werden, zusammen mit den Details der Versuchsbedingungen, die die Ergebnisse beeinflusst haben könnten;
- k) eine Bezeichnung (z. B. "Prüfbericht");
- l) Name und Anschrift des Labors sowie der Ort, an dem die Prüfungen durchgeführt wurden, wenn er von der Anschrift des Labors abweicht;

- m) eindeutige Kennzeichnung des Prüfberichts (z. B. eine Seriennummer) und auf jeder Seite eine Kennzeichnung, damit sichergestellt wird, dass die Seite dem Prüfbericht zugeordnet wird, sowie eine eindeutige Kennzeichnung am Ende des Versuchsberichts;
- n) Name und Anschrift des Kunden;
- o) eine Beschreibung des Zustands und eine unmissverständliche Kennzeichnung des Prüfgegenstandes bzw. der Prüfgegenstände;
- p) Datum, an dem der/die Prüfgegenstände empfangen wurden, wenn dies für die Validierung und Anwendung der Ergebnisse wichtig ist, sowie Datum der Prüfung
- q) Name(n), Position(en) und Unterschrift(en) oder ähnliche Angaben zu der/den Person(en), die den Versuchsbericht genehmigen;
- r) falls erforderlich ein Hinweis, dass die Ergebnisse nur für die geprüften kalibrierten Gegenstände gelten;
- s) alle relevanten Bewertungs- und Messparameter — diese müssen allerdings nicht dem Versuchsbericht hinzugefügt werden.

Anhang A (informativ)

Theoretischer Hintergrund

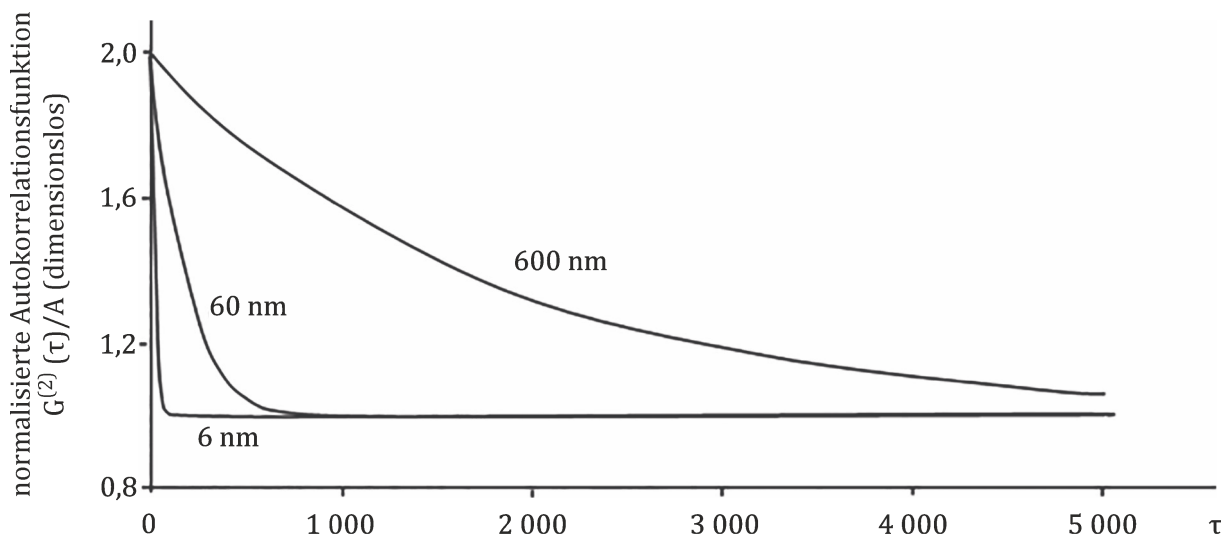
A.1 Korrelationsfunktionsanalyse

A.1.1 Autokorrelation und Kreuzkorrelation

In einem typischen DLS Versuch wird die untersuchte Suspension von einer dünnen monochromatischen und kohärenten Quelle beleuchtet, d. h. einem Laserstrahl mit einer einfachen Wellenlänge λ_0 . Das Streulicht der dispergierten Partikel wird in einem Winkel θ in Bezug zur einfallenden Strahlung kohärent nachgewiesen. Da sich die dispergierten Partikel in einer ständigen Brownschen Bewegung befinden, wird die beobachtete Streuintensität $I(t)$ mit der Zeit schwanken. Deswegen liefert eine Analyse als Funktion der Zeit dieser Intensitätsschwankungen Informationen zur Bewegung der dispergierten Partikel. Bei der Korrelationsanalyse wird die Zeitanalyse mit einem Korrelator durchgeführt, der die Autokorrelationsfunktion der Zeit $G^{(2)}(\tau)$ der Streulichtintensität wie in Gleichung (A.1) gezeigt, bildet:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (\text{A.1})$$

Diese Korrelationsfunktion hängt nur vom Zeitunterschied τ ab und ist von der willkürlichen Zeit t unabhängig, zu der die Bewertung von $G^{(2)}(\tau)$ begonnen wurde. Das Symbol $\langle \dots \rangle$ bezieht sich auf einen mittleren Produktwert $I(t) \cdot I(t + \tau)$ für verschiedene Zeiten t . In Bild A.1 wird ein Beispiel der Autokorrelationsfunktion gezeigt.



Legende

- A Ausgangsbasis
- $G^{(2)}(\tau)$ Autokorrelationsfunktion, willkürliche Einheiten
- τ Korrelationszeit in Mikrosekunden

Bild A.1 — Autokorrelationsfunktion (normalisiert)