

© fotoliaxrender - Fotolia.de

Probenvorbereitung zur Bestimmung von Partikelgrößen

Desagglomeration mit Ultraschallhomogenisatoren

Morten Schonert¹, Richard Winterhalter², Kirsten Siebertz³

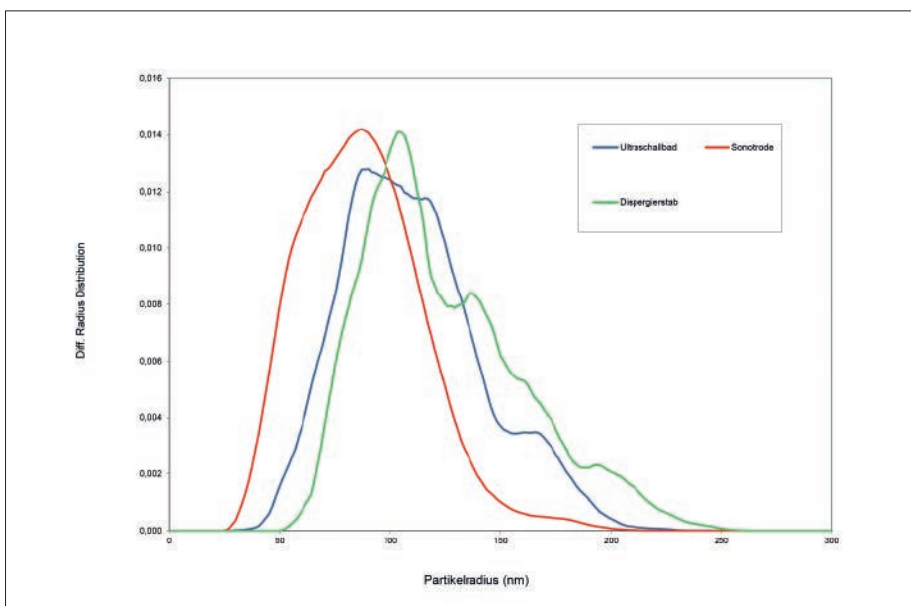


Abb. 1: Einfluss der Dispersionsmethode auf die Größenverteilung von in Wasser dispergierter pyrogenen Kieselsäure (SiO₂). Dauer der Anwendung: jeweils 5 Minuten.

Die vollständige Desagglomeration von partikulären Materialien ist eine Voraussetzung für gute Ergebnisse bei der Analyse der Partikelgrößen. Die Behandlung in Ultraschallbädern ist vielfach nicht ausreichend. In diesem Artikel werden mehrere Methoden zur Desagglomeration verglichen.

Da Partikel oft als Agglomerate vorliegen, ist es notwendig, Homogenisierungsverfahren anzuwenden, die eine vollständige Dispersion der Partikel ermöglichen. Im Vergleich mit den verbreiteten Ultraschallbädern kön-

Probenbehandlung	d50 / μm	d99 / μm
ohne USH	1,5	9,9
mit USH	1,5	5,6

Tab. 1: Einfluss der Dispersionsmethode auf die mittlere Partikelgröße von pyrogenen Kieselsäure (SiO₂)

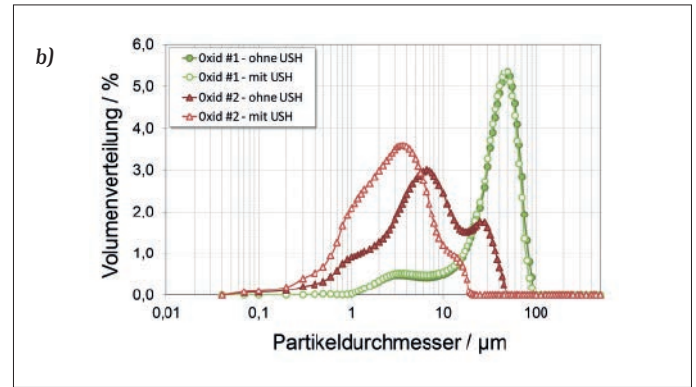
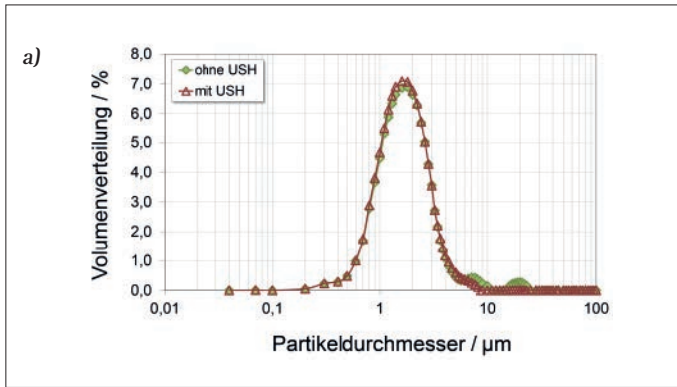


Abb. 2: a) Einfluss der Vorbehandlung mittels Ultraschallhomogenisator (USH) auf die d_{50} - und d_{99} -Werte aus der Partikelanalyse; b) Einfluss der Vorbehandlung mittels Ultraschallhomogenisator (USH) auf die Partikelverteilung von partikulären Rohstoffen in Abhängigkeit von der Härte der Materialien.

nen mit Ultraschallhomogenisatoren höhere Energiedichten in das Medium übertragen werden (bis zu 1500 W/cm^2 gegenüber $1\text{-}5 \text{ W/cm}^2$). Für zwei Matrices (Nahrungsergänzungsmittel und Katalysatoroxide) wurden beispielhaft die Erfahrungen im Detail beschrieben.

Methoden

Die Homogenisierung in den folgenden Experimenten erfolgte mit einem Ultraschallgerät (Sonopuls HD 3100, Bandelin). Als Sonotroden dienen die Mikrospitze MS 73 und die Kegelspitze KE 76. Amplitude 50-100%, Beschallungszeit 1-15 min ohne Pulsierung. Teilweise wurden die Proben während der Behandlung gekühlt.

Nahrungsergänzungsmittel

Bei der Methodenentwicklung zur Desagglomeration von SiO_2 -haltigen Nahrungsergänzungsmitteln wurden drei unterschied-

liche Verfahren (mechanischer Dispergierstab, Ultraschallbad und Ultraschallsonotrode) zur Homogenisierung von Pulvern in wässriger Lösung getestet und miteinander verglichen.

Dazu wurden jeweils $0,15 \text{ mg SiO}_2$ in 2 mL Wasser dispergiert, wobei die Zeiten und etwaige Intensitäten der Homogenisierung variiert wurden. Zur Abtrennung größerer Aggregate und Agglomerate durch Sedimentation wurden die Dispersionen einige Stunden stehen gelassen. Danach erfolgte die Messung der Partikelgrößenverteilung mit asymmetrischer Fluss-Feldfluss-Fraktionierung (AF4) in Verbindung mit UV- und Lichtstreu-Detektoren.

Es zeigte sich, dass die effektivste Homogenisierung mit der Ultraschallsonotrode erreicht werden kann (Tab. 1 und Abb. 1). Bei Verwendung eines Dispergierstabs oder eines Ultraschallbades sind noch größere Partikelagglomerate vorhanden.

Mit einem festen Nahrungsergänzungsmittel wurde die notwendige Dauer der Beschallung

für eine ausreichende Homogenisierung mit der Ultraschallsonotrode ermittelt. Dabei zeigte sich, dass 15 min ausreichend sind. Je nach Beschallungsdauer ist eine Kühlung empfehlenswert. Die Sonotroden sind regelmäßig auf Erosion (Metallteilchenabtrag) zu prüfen und ggf. zu ersetzen.

Oxydische Katalysatormaterialien

Integraler Bestandteil von Fahrzeugkatalysatoren sind oxydische Materialien. Da die Ausgangspartikelgröße der Oxide für die Verwendung angepasst werden muss, ist die sichere Bestimmung der Partikelgrößen-

Dispersionsmethode	Mittlerer anzahlgewichteter Partikelradius (nm)
mechanischer Dispergierstab 5 min, 50 % der maximalen Geschwindigkeit	124
mechanischer Dispergierstab 5 min, maximale Geschwindigkeit	110
5 min Ultraschallbad	110
5 min Sonotrode, Intensität 50%	87
5 min Sonotrode, Intensität 90%	85

Tab. 2: Einfluss der Vorbehandlung mittels Ultraschallhomogenisator (USH) auf die d_{50} - und d_{99} -Werte aus der Partikelanalyse



Die Desagglomeration von Partikeln kann mit der Ultraschallbadbehandlung oft nicht sichergestellt werden.

verteilung von großer Wichtigkeit. Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt hier durch statische Lichtstreuung.

Die Desagglomeration der Partikel kann mit der Ultraschallbadbehandlung oft nicht sichergestellt werden, zumal diese Behandlung bei in hoher Verdünnung vorliegender Probe durchgeführt wird. Es empfiehlt sich daher der Einsatz eines externen Ultraschallhomogenisators (USH). Exemplarisch ist der Einfluss des USH in Abbildung 3 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass durch die Ultraschallbehandlung die beiden Peaks auf der rechten Seite der Verteilungskurve verschwinden. Was in der volumenbasierten Verteilungskurve wenig relevant erscheint, ändert die d_{99} -Werte jedoch deutlich (siehe Tab. 2). Im gezeigten Beispiel wird bezüglich der Partikelgröße der d_{99} als Grenzwert betrachtet. Es ist erkennbar, wie unterschiedlich die Werte bei 7 μm mit und ohne US-Behandlung sind.

Durch einen Ultraschallhomogenisator kann man auch Messwerte für die Härte von partikulären Rohstoffen ermitteln. Die Proben müssen dafür hinsichtlich Feststoffgehalt, Volumen, Probengefäß, Sonotrodentyp und Beschallungszeit bzw. -intensität gleich sein. Exemplarisch ist in Abbildung 3b ein Ergebnis gezeigt. Es handelt sich um zwei verschiedene Oxide mit unterschiedlichen Korngrößen und unterschiedlichem Verhalten gegenüber der Behandlung im Ultraschallhomogenisator.

Das größere Oxid (1) zeigt keine Änderung der Partikelgrößenverteilung durch die Ultraschallbehandlung. Das feinere Oxid (2) zeigt eine deutliche Abnahme der Partikelgröße.

Die mögliche Relevanz ist immer von der Verwendung oder vom Prozess abhängig. Wird beispielsweise eine Mahlung angeschlossen, so ist zu vermuten, dass Oxid (2) als „weicherer“ Material schneller verkleinert wird als Oxid (1).

Praktische Vorgehensweise

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, empfiehlt es sich, die zu dispergieren-

de Menge an Probe immer abzuwiegen und in einer sogenannten Rosettenzelle mit Ultraschall zu behandeln. Die Feststoffkonzentration sollte nicht zu hoch sein, so dass die Beweglichkeit der Partikel nicht eingeschränkt wird.

Es hat sich gezeigt, dass bei Oxiden eine Sonotrode mit größerer Querschnittsfläche zu besseren Ergebnissen hinsichtlich der Dauer der Dispergierung führt. Die Beschallung selber findet dabei kontinuierlich statt. Bei wärmeempfindlichen Proben kann die Zelle in ein Wasserbad platziert werden. Die Dispergierung sollte dann gepulst stattfinden, um die Wärmeabfuhr zu begünstigen.

Die Sonotrode wird so platziert, dass sich die Spitze im oberen Drittel des Füll-



Abb. 3: Ultraschall-Sonotrode

stands befindet. Der Füllstand selber sollte so hoch sein, dass die „Arme“ der Rosettenzelle gerade überdeckt sind.

Je nach ihrer Dichte und Partikelgröße neigen Partikel zur Sedimentation. Die Probenahmen für die Partikelgrößenbestimmung sollte daher möglichst schnell nach der Dispergierung erfolgen, um einer Entmischung vorzubeugen.

Fazit

Bei der Probenvorbehandlung mit dem Ultraschallhomogenisator ist es möglich, reproduzierbarere Messergebnisse zu erhalten, die die tatsächliche Partikelstruktur der Proben abbilden. Bei unbekanntem Proben sollte die Messung vorerst immer mit und ohne vorangestellte Ultraschallbehandlung erfolgen, um den Einfluss und die generelle Notwendigkeit des Verfahrens zu überprüfen. Die einfache Handhabung und Reinigung des glatten Stabes (Abb. 3) sind weitere Vorteile von Ultraschallsonotroden (Arbeitsspitzen). Neben dem Desagglomerieren sind auch das Homogenisieren, Emulgieren, Suspendieren verschiedenster Substanzen, das Beschleunigen chemischer Reaktionen oder das Aufschließen von Zellen im Bereich der Probenvorbereitung und -aufbereitung erprobte Einsatzgebiete.

Zugehörigkeiten

¹Umicore AG & Co. KG,

Automotive Catalyst, Hanau, Deutschland

²Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Chemikaliensicherheit und Toxikologie, Bayern, Deutschland

³TDCLAB Dr. Siebertz GmbH, Nidderau, Deutschland

KONTAKT |

Dr. rer. nat. Kirsten Siebertz

TDCLAB Dr. Siebertz GmbH

Nidderau, Deutschland