PARTIKEL WELT

Aktuelle Fachbeiträge
von 3P Instruments
AUSGABE 21
SEPTEMBER 2020

Bestimmung von Partikelgröße und -form
am Beispiel von Sandproben

Wann ist ein Material „Nano"? –
Nanomaterialtest nach EU-Definition

Untersuchungen zur adsorptiven CO_2-Entfernung

30-jähriges Firmenjubiläum –
jetzt am Gewinnspiel teilnehmen!

Inhalt

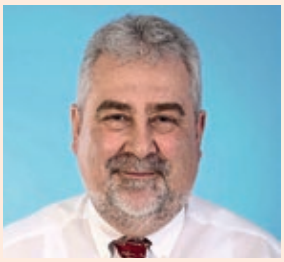
- Gewinnspiel zum 3P-Firmenjubiläum 3
- Service von Analysegeräten der Hersteller Cilas, Quantachrome und Altamira 4
- Untersuchung verschiedener Sande mit dem Bettersizer S3 Plus hinsichtlich ihrer Eignung zur Betonproduktion 5
- Nanomaterialidentifikation entsprechend EU-Definition (2011/696/EU) 9
- Komplette Charakterisierung von Formulierungen in vier Schritten – ein Überblick 13
- Das akustische Spektrometer DT-1210 zur Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung an Kleinstmengen konzentrierter Dispersionen 16
- Über die Anwendung von Stoffdaten für Sorptionsuntersuchungen von Adsorptiven bei unterschiedlichen Temperaturen 21
- Untersuchungen zur adsorptiven CO_2-Entfernung aus Stickstoff bei unterschiedlichen Feuchten 25
- Hochselektive Materialien für die Festphasenextraktion von Edelmetallen aus Prozess- und Recyclingwässern 29
- Eine neue Entwicklung in der Chemisorption: Kombinierte Detektoren für einen optimalen Einblick in Katalysatoren 32

Impressum

Herausgeber:
3P Instruments GmbH & Co. KG
Rudolf-Diesel-Straße 12
85235 Odelzhausen | Germany
Tel. +49 8134 9324 0
info@3P-instruments.de
www.3P-instruments.de

Redaktion:
Dr. Denise Schneider

Abbildungen:
3P Instruments, Adobe Stock, unsplash



Liebe Leserinnen und Leser,

mit der Partikelwelt 21 möchten wir Sie mit Neuigkeiten im Bereich Charakterisierung von Pulvern, Partikeln und Poren auf dem Laufenden halten. 3P Instruments begeht in diesem Jahr seinen 30. Gründungstag. Unsere Firma wurde im Jahr 1990 als Quantachrome GmbH gegründet, ist als Firma seit langem selbständig und wurde vor zwei Jahren in 3P Instruments umbenannt. Wir freuen uns über die vielen guten Wünsche zu unserem Jubiläum, z. B. von unserem Kooperationspartner INC e.V., mit dem uns seit Jahren eine intensive Projektarbeit verbindet, von Altamira Instruments, unserem Partner im Bereich Chemisorption, oder von Bettersize Instruments, dem Innovator im Bereich Partikelgröße und Partikelform. Lesen Sie Fachbeiträge aus diesen und weiteren Fachgebieten, welche die Palette von unterschiedlichen 3P-Problemlösungen beispielhaft darstellen:

- mit einer anerkannten Methode identifiziert unser LabSPA (Lab for Scientific Particle Analysis) bereits seit Jahren die Nanomaterialien vieler Unternehmen entsprechend der EU-Definition 2011/696EU;
- mit der mixSorb-Geräteserie zur Adsorption von Gas- und Dampfgemischen ist 3P Instruments weltweit führend und ermöglicht unter Realbedingungen die Untersuchung der CO_2-Reduktion u.a. global relevanter Trenn- und Reinigungsprobleme;
- mit der akustischen Spektroskopie von Dispersion Technology und der Turbiscan-Technologie von Formulaction werden Dispersionen (Emulsionen und Suspensionen) in Originalkonzentration charakterisiert; der Bettersizer S3 Plus mit seiner Kombination von Laserbeugung und dynamischer Bildanalyse ermöglicht die Partikelanalyse deutlich realitätsnäher als dies bisher möglich war;
- im Bereich Gasadsorption bietet 3P Instruments mit der cryoTune- und 3P-Sorptionsgeräteserie neue Möglichkeiten für die Untersuchung von Materialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften.

Zu unserem 30. Firmenjubiläum schauen wir auf viele erfolgreiche Jahre zurück, in denen uns zahlreiche Kunden einen hervorragenden Service bescheinigten. Hochwertiger technischer Service, fachkundige Labormessungen mit aussagekräftigen Ergebnisberichten und freundlich-kompetente Verwaltungsarbeit gehören dazu. Eine Namensänderung und Umstrukturierung, der erfolgreiche Beginn der Zusammenarbeit mit den Geräteproduzenten Bettersize, JWGB und Altamira sowie eine Verstärkung unserer Kundenbeziehungen standen in den letzten Jahren im Mittelpunkt. Für die Bewältigung dieser Anforderungen bin ich sowohl unseren 3P-Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern als auch unseren vielen Kunden, die uns fast ausnahmslos treu geblieben sind, sehr dankbar. Wir werden weiterhin daran arbeiten, unsere Gerätenutzer und Labor-Kunden mit Innovationen und hochwertigem Service zu überzeugen.

Aber nun viel Spaß beim Lesen der Partikelwelt 21, viel Gesundheit, Erfolg und persönlich alles Gute!

D. Klank

Dr. Dietmar Klank

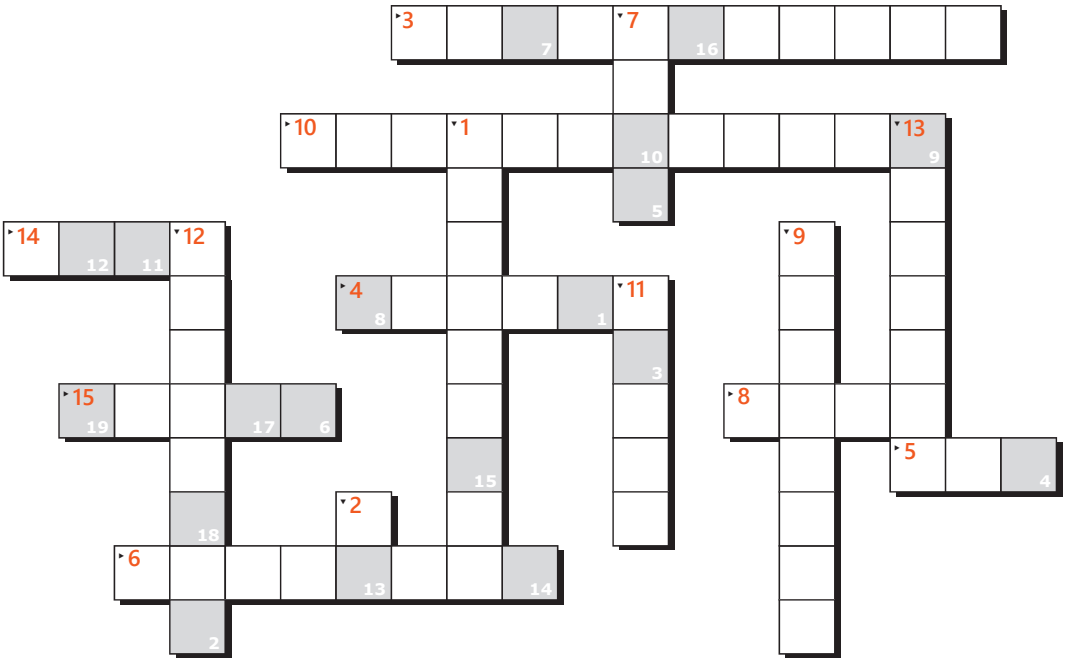
Gewinnspiel zum 3P-Firmenjubiläum

Feiern Sie mit uns und gewinnen Sie tolle Preise!

Schicken Sie einfach das Lösungswort per E-Mail an **info@3P-instruments.com.** Wir verlosen unter den richtigen Einsendungen zehn Gewinner für folgende Preise:

- **Gutschein für**
  - eine kostenfreie Teilnahme am 3P-Weiterbildungsseminar (deutschsprachig) zur Charakterisierung von Dispersionen und Pulvern und/oder Pulvern und porösen Materialien (November 2021)
  - eine kostenfreie Teilnahme an der 3P-Adsorptionswoche (englischsprachig) am 12.04. und/oder 13.04.2021 (Programm: siehe https://www.3p-instruments.com/de/adsorption-week/)
- **Gutschein in Höhe von 250 €** für Auftragsmessungen im 3P-Auftragslabor (https://www.3p-instruments.com/de/contract-analyses/)
- **kostenfreies Standardmaterial nach 3P-Liste** (Wert ca. 250 Euro)
- **Buchpreise, zur Auswahl stehen:**
  - „Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications" (Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol, Kenneth Sing)
  - „Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound" (Andrei S. Dukhin, Philip J. Goetz)
  - „Vom Energieinhalt ruhender Körper – ein thermodynamisches Konzept von Materie und Zeit" (Grit Kalies)
  - „Kunstformen der Natur" (Ernst Haeckel)
  - ein Büchergutschein über 100 Euro

Alle Antworten auf die Fragen finden Sie übrigens in dieser Partikelwelt. Einsendeschluss ist der **31.12.2020**. Die zehn Gewinner werden per E-Mail benachrichtigt, können sich dann **einen der Preise auswählen** und dabei die Lieferadresse angeben. Der Versand der Gewinne erfolgt kostenfrei per Post an die vom Gewinner angebende Adresse.*



Lösungswort:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19

1. Technologie zur Charakterisierung von Formulierungen
2. Abkürzung für „Dispersion Technology"
3. Ort des Hauptsitzes von 3P Instruments
4. Abkürzung für das 3P-Auftragslabor „Laboratory for Sientific Particle Analysis"
5. Kurzform für Messmethode zur Bestimmung spezifischer Oberflächen
6. Option zur Temperierung für Sorptionsmessungen im Bereich 82-323 K
7. Anzahl an CCD-Kameras im Bettersizer S3 Plus
8. Anzahl an Schritten bei der Charakterisierung von Formulierungen
9. Welchen Geburtstag feiert 3P Instruments im Jahr 2020?
10. Was misst der Bettersizer S3 Plus neben der Partikelgröße?
11. Welches Edelgas wird für Adsorptionsmessungen bei 87 K empfohlen?
12. Hersteller von Chemisorptions-Analysatoren
13. Gerätefamilie für Gemischgasadsorption und Durchbruchskurvenmessungen
14. Abkürzung für "Volume Specific Surface Area"
15. Nachnahme des Geschäftsführers von 3P Instruments

* Der Veranstalter weist darauf hin, dass sämtliche personenbezogenen Daten der Teilnehmer nicht an Dritte weitergegeben werden. Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.

Service von Analysegeräten der Hersteller Cilas, Quantachrome und Altamira

Als ehemalige Quantachrome GmbH betreuen wir weiterhin die von uns gelieferten Analysegeräte der Hersteller Cilas und Quantachrome sowie die AMI-Altgeräte (für Chemisorptionsexperimente und temperaturprogrammierte Reaktionen) unseres neuen Partners Altamira.

Unsere erfahrenen Servicetechniker kümmern sich weiterhin um den Service der folgenden von 3P Instruments (ehemals Quantachrome GmbH) gelieferten Analysegeräte:

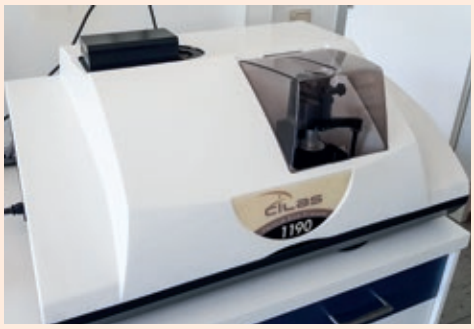
- Cilas 920, 930, 990, 1064, 1180, 1090, 1190
- Quantachrome-Geräte wie z. B. Monosorb, NOVA, Autosorb, Gaspyknometer u.v.m.

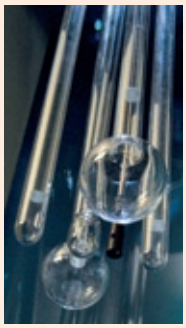
Bevor Sie annehmen, dass Ihr älteres Cilas- oder Quantachrome-Gerät nicht mehr reparierbar ist, kontaktieren Sie uns unbedingt für eine kostenfreie Beratung unter **service@3P-instruments.com**. 3P Instruments bietet nach wie vor Service und Wartungsverträge sowie Ersatzteile, Zubehör und Verbrauchsmaterialien (Messzellen, Füllstäbe, Heizmäntel, Dewars u.v.a.) für Cilas- und Quantachrome-Geräte an! Auch Standardmaterialien und Ersatzteilkataloge zu den Geräten können Sie bei uns anfordern.

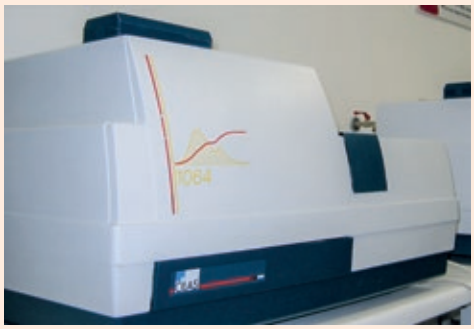
Außerdem kann sich der Erwerb von Cilas- und Quantachrome-Gebrauchtgeräten durch unseren kundenfreundlichen 3P-Service rentieren. Hier ein paar Beispiele aus unserer Second-hand-Geräte-Liste:

- Autosorb-1-MP für 15.000 Euro
- Cilas 920 oder Cilas 930 für 12.000 Euro
- Bettersize Nanoptic (DLS-Gerät für Nanopartikel) für 14.000 Euro

Unsere Service-Angebote und Gebrauchtgeräte sind ökonomisch und ökologisch sinnvoll: Prüfen Sie bei 3P Instruments, ob sich der Weiterbetrieb Ihres Lasergranulometers oder Gassorptionsgerätes lohnt! Schonen Sie Ressourcen und ersparen Sie sich eine möglicherweise unnötige Geräteumstellung im Labor.

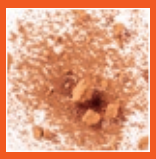






Untersuchung verschiedener Sande mit dem Bettersizer S3 Plus hinsichtlich ihrer Eignung zur Betonproduktion

Dr.-Ing. Christian Oetzel, christian.oetzel@3P-instruments.com



Einleitung

Sand ist ein wesentlicher Rohstoff zur Herstellung von Beton für die Bauindustrie. Laut einer Studie der UNEP /1/ (United Nations Environment Programme) werden derzeit mehr als 30 Milliarden Tonnen Bausand pro Jahr zur Herstellung von Beton verbraucht. Verwendet wird dabei hauptsächlich Meeressand, teilweise Flusssand, deren Abbau langfristig Probleme für Umwelt und Tierwelt wie Lebensraumzerstörung von Tieren, Landverknappung etc. mit sich bringt. Aus diesem Grund wird schon seit längerem nach Alternativen gesucht. Eine Möglichkeit ist das Recyceln von Bauschutt und daraus resultierende Rohstoffe, z.B. Ziegelmehle. Darüber hinaus stünde mit Wüstensand eine nahezu in unbegrenzter Menge vorhandene Ressource zur Verfügung. Allerdings zeigten u. A. Untersuchungen der Bundesanstalt für Geowissenschaften in Hannover, dass Wüstensand aufgrund des Fehlens bestimmter Größenfraktionen wie Grob- und Mittelkörnung nicht als Bausand geeignet ist /1/.

Für die letztendliche Eignung eines Sandes als Betonrohstoff gibt es im Wesentlichen folgende Kriterien:

1. Wirtschaftlichkeit (Herstellungskosten) und Nachhaltigkeit (Umweltverträglichkeit)
2. Morphologie der Sandkörner (Größenverteilung, Kornform)

Für die Überprüfung von Punkt 2., also der Pulvermorphologie, eignen sich für Sande vor allem zwei physikalische Messverfahren, die statische Lichtstreuung /2/ und die dynamische Bildanalyse /3/. Der Bettersizer S3 Plus kombiniert beide Methoden in einzigartiger Weise und ist daher für diese Aufgabenstellung hervorragend geeignet.

Der Bettersizer S3 Plus

Der messtechnische Aufbau des Bettersizer S3 Plus ist in Abb.1 (S.6) gezeigt: Während der Messung werden die in einem flüssigen Medium dispergierten Partikel durch ein Doppelküvettensystem gepumpt. Dabei trifft in der ersten Küvette Laserlicht (532 nm) auf die Teilchen und wird in Abhängigkeit von der Größenverteilung charakteristisch gestreut. Das Streulicht wird über einen Winkelbereich von 0,02 – 165° zuverlässig detektiert. Dieser extrem breite Winkelbereich wird durch das DLOIOS-System, einer patentierten Einlasertechnik mit Doppellinsensystem und schrägem Lichteinfall, ermöglicht.

In der zweiten Küvette werden die Teilchen von zwei Hochgeschwindigkeits-CCD-Kameras kontinuierlich mit einer Rate von bis zu 10.000 Partikel/Minute in Echtzeit fotografiert, ausgewertet und statistisch klassifiziert. Die Kameras ermöglichen dabei eine 15- (0,5X Objektiv) und 300-fache (10X Objektiv) Vergrößerung und decken einen Größenbereich von 2 – 3.500 µm ab. Zusammengefasst ermöglicht der Bettersizer S3 Plus durch diesen einzigartigen Aufbau

- die exakte Partikelgrößenmessung sehr kleiner Teilchen ab 10 nm (DLOIOS-Technologie)
- echte Anzahl- und Volumenverteilungen mit passenden Äquivalentgrößendurchmessern (CCD-Kameratechnik)
- höhere Genauigkeit im Grobbereich als herkömmliche statische Lichtstreugeräte (Kombinationsverfahren DLOIOS- und CCD-Kameratechnik)
- Detektion einzelner Überkörner, Agglomerate, Luftblasen (CCD-Kameratechnik)
- Formanalyse mit mehr als 20 spezifischen Formparametern

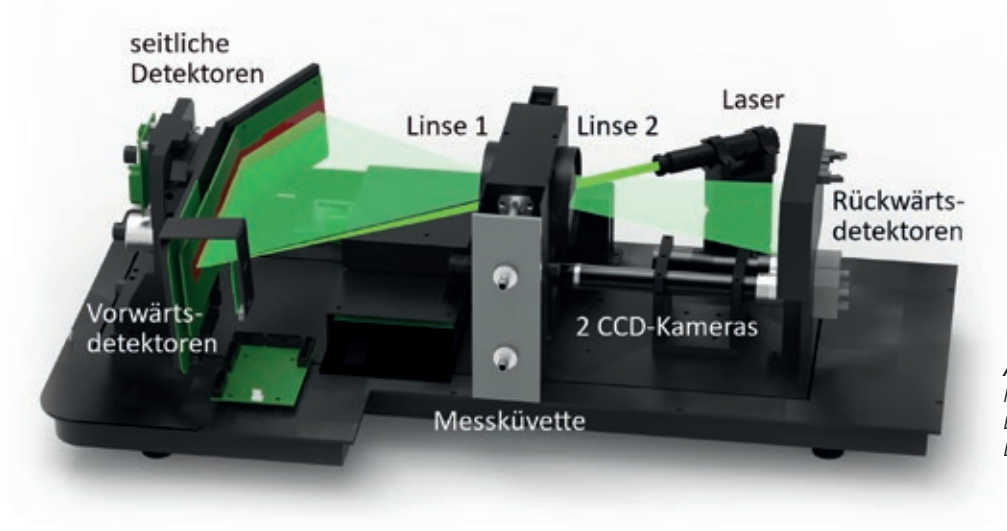


Abbildung 1
Messtechnischer Aufbau Systems des Bettersizer S3 Plus (Doppelküvettensystem mit DLOIOS-Technologie und CCD-Kameraeinheit)

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Materialien, Probenvorbereitung und Experiment

Für die Untersuchungen wurde ein in der Baubranche handelsüblicher Normsand (CEN-Normsand DIN EN 196-1) als Referenz verwendet. Er erfüllt dementsprechend die Anforderungen an die Verarbeitungseigenschaften des flüssigen Zementleims und die mechanischen Eigenschaften des fertigen Betons.

Als Testsande wurden zwei Ziegelbrechsande sowie ein Wüstensand (unbehandelt und „mechanisch aufgeraut") eingesetzt. Alle Proben wurden vorab über mehrere Stufen bis zur erforderlichen repräsentativen Testmenge (ca. 2 g) geriffelt. Tab. 1 gibt einen Überblick über alle Proben.

Es wurde jeweils die repräsentative Probe eines Sandes in das Dispergierbad eines Bettersizer S3 Plus gegeben. Nach einer zweiminütigen Beschallung mit dem internen Ultraschalldispergiersystem (50 W) wurde die Probe mittels statischer Lichtstreuung, dynamischer Bildanalyse und dem Kombiverfahren gemessen /4/. Alle Messungen wurden an mindestens zwei verschiedenen Proben durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu testen.

Ergebnisse

Es konnte festgestellt werden, dass alle Messungen reproduzierbar waren. Darüber hinaus erwies sich für die Partkelgrößenmessung die Bildanalyse mithilfe der beiden CCD-Kameras 0,5X und 10X in Kombination als am besten geeignet.

Abb. 2 zeigt die mittels dynamischer Bildanalyse des Bettersizer S3 Plus /4/ gemessene Partikelgrößenverteilung der fünf Sande. Als Größenparameter wurde der CE-Flächenäquivalentdurchmesser und als Verteilungsart die Volumenverteilung verwendet. Tab. 2 gibt die wichtigsten Durchmesserwerte der in Abb. 2 gezeigten Kurven im Überblick wieder.

Im Vergleich zum Normsand besitzen alle Testsande andere Verteilungscharakteristiken: Der Normsand ist polymodal mit verschiedenen Maxima bei etwa 200, 300, 800 und 1.500 µm. Die Wüstensande dagegen zeigen eine nahezu monomodale Verteilung mit einem Maximum bei etwa 350 – 450 µm. Auch kann festgehalten werden, dass die Behandlung des Wüstensandes zu einer Absenkung des Maximums und zur Bildung eines geringen Feinanteils (< 100 µm) geführt hat, der vorher (im unbehandelten

Tabelle 1 *Überblick über die gemessenen Sande*

Bezeichnung	Beschreibung
Normsand (CEN-Normsand DIN EN 196-1)	als Betonsand eingesetzter Normsand
Ziegelbrechsand 1	üblicher gemahlener Ziegelbrechsand
Ziegelbrechsand 2	üblicher gemahlener Ziegelbrechsand
Wüstensand unbehandelt	unbehandelter Wüstensand
Wüstensand behandelt	durch mechanische Bearbeitung aufgerauter Wüstensand WS 1

Tabelle 2 *Wichtige Durchmesserwerte aller Sande in µm (CE-Äquivalentflächendurchmesser)*

Bezeichnung	D3	D10	D16	D25	D50	D84	D90	D99
Normsand (CEN-Normsand DIN EN 196-1)	150,90	216,80	298,60	461,40	958,90	1.678	1.828	2.422
Ziegelbrechsand 1	14,50	24,91	37,25	78,17	227,00	854,40	1.129	1.974
Ziegelbrechsand 2	10,95	16,48	20,93	28,74	83,24	364,90	569,70	1.164
Wüstensand unbehandelt	145,90	223,10	263,10	316,80	433,60	656,90	740,80	1.544
Wüstensand behandelt	80,78	138,20	178,40	227,60	335,60	516,20	576,20	743,70

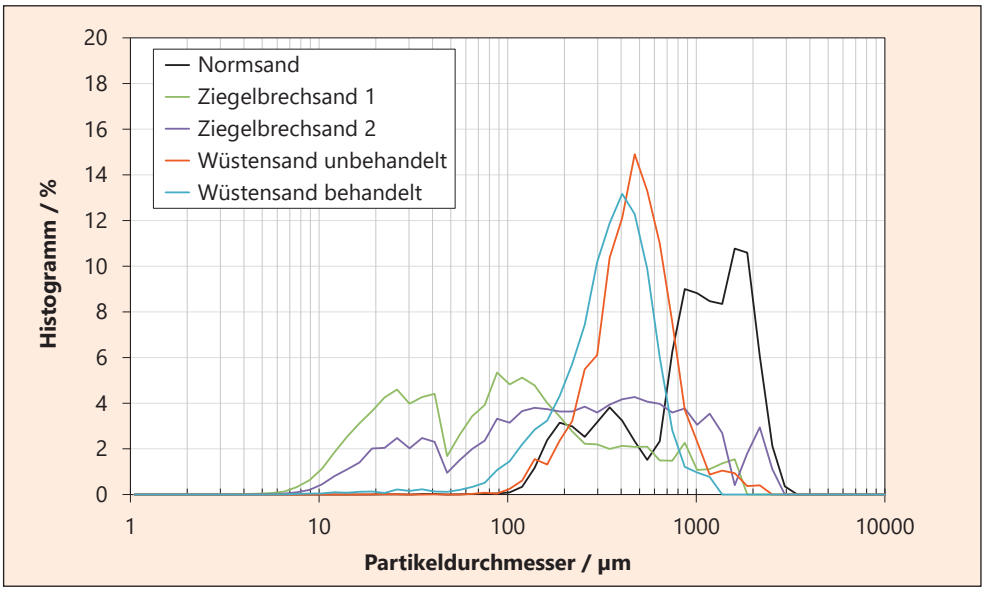


Abbildung 2
Partikelgrößenverteilung der Sande, gemessen mit dem Bettersizer S3 Plus und Verwendung der Kombinationsmethode „statische Lichtstreuung und dynamische Bildanalyse".

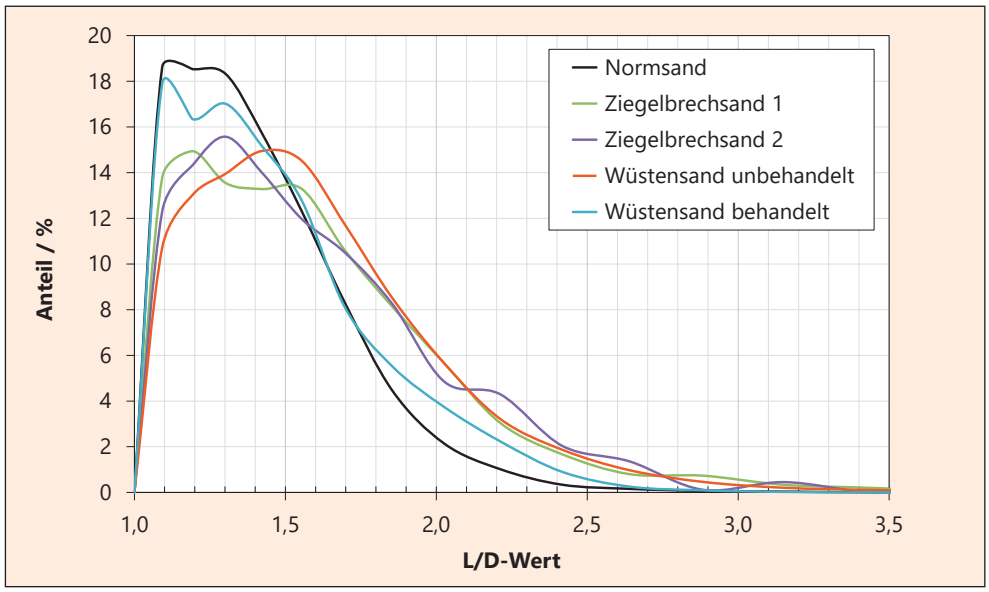


Abbildung 3
L/D-Wertverteilungskurven der fünf Sande (dynamische Bildanalyse mit dem Bettersizer S3 Plus)

Zustand) nicht existent war. Die Ziegelbrechsande sind sehr breit zwischen etwa 10 µm und 2 – 3 mm verteilt und haben den mit Abstand höchsten Feinanteil (< 100 µm) von allen Sanden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keiner der Ziegelbrech- oder Wüsten-Testsande eine annährend ähnliche Partikelgrößenverteilung wie der Normsand zeigt.

Als Maß für die Ausdehnung der Sandkornpartikel wird der sogenannte L/D-Wert herangezogen: Dieser stellt das Verhältnis von maximalem (L) zu minimalem Feret-Durchmesser (D) dar /5/. Der Parameter variiert zwischen 1 und annähernd unendlich. Je größer sein Betrag ist, desto langgestreckter ist das Teilchen, ein L/D-Wert von 1 repräsentiert eine ideale Kugelform.

Um die Sande gut miteinander vergleichen zu können, wurden die L/D-Werte ab einem Äquivalentdurchmesserwert von 300 µm berücksichtigt. Tab. 3 (S. 8) zeigt exemplarisch aus den Einzelteilchenlisten der Sande Normsand, Wüstensand unbehandelt und Ziegelbrechsand 2 die 2D Fotografie, den Äquivalentdurchmesser und den L/D-Wert. Abb. 3 gibt die L/D-Wertverteilung der Sande im Vergleich wieder, in Tab. 4 (S. 8) sind die charakteristischen Prozentwerte dieser Kurven dargestellt.

Die unbehandelten Wüstensandteilchen zeigen die größten L/D-Werte, d. h. diese Sandteilchen haben die größte Ausdehnung und sind im Durchschnitt eher ellipsen- als kugelförmig ausgeprägt. Der Normsand besitzt die kleinsten Ausdehnungswerte, ist also eher kompakt und nicht länglich. Interessanterweise kommt der behandelte Wüstensand dem Normsand bei diesem Parameter am nächsten. Die Ziegelbrechsande dagegen sind – ebenso wie der unbehandelte Wüstensand – wesentlich inhomogener bzgl. der Ausdehnung der Partikel.

Tabelle 3 Auszug aus der Einzelteilchenliste von Normsand, Wüstensand unbehandelt und Ziegelbrechsand 1 mit 2D Fotografie, Äquivalentdurchmesser und L/D-Wert

	Normsand		Wüstensand unbehandelt		Ziegelbrechsand 2	
Durchmesser / µm	2.576	2.320	1.986	1.872	1.452	1.405
L/D-Wert	1,537	1,255	2,554	1,662	1,757	1,499
Durchmesser / µm	1.555	1.543	1.464	1.312	1.089	1.186
L/D-Wert	1,197	1,470	2,130	1,518	1,214	1,544
Durchmesser / µm	1.032	1.028	994,3	988,2	889,5	796,4
L/D-Wert	1,014	1,034	1,463	1,849	1,482	1,050

Tabelle 4 Charakteristische L/D-Werte von Normsand, Ziegelbrechsand und Wüstensand

	L/D 3	L/D 10	L/D 25	L/D 50	L/D 75	L/D 90	L/D 97	Durchschnitt L/D	Partikelzahl > 300 µm	Partikelzahl gesamt
Normsand > 300 µm	1,014	1,049	1,126	1,270	1,463	1,667	1,918	1,322	25.601	400.000
Ziegelbrechsand 1 > 300 µm	1,020	1,066	1,167	1,372	1,638	1,929	2,306	1,440	3.004	900.000
Ziegelbrechsand 2 > 300 µm	1,022	1,074	1,181	1,369	1,648	1,963	2,308	1,453	886	900.000
Wüstensand unbehandelt > 300 µm	1,025	1,085	1,202	1,401	1,650	1,933	2,294	1,470	81.791	400.000
Wüstensand behandelt > 300 µm	1,015	1,030	1,135	1,294	1,511	1,776	2,067	1,359	17.424	400.000

Zusammenfassung

Die Partikelgrößen- und L/D-Wertmessungen mit dem Bettersizer S3 Plus zeigen, dass die vier Testsande in der Kornmorphologie wesentliche Unterschiede im Vergleich zum polymodalen Normsand aufweisen. Keiner der Testsande hat eine ähnliche Partikelgrößenverteilung wie das Standardmaterial. Die Wüstensande sind monomodal verteilt, der Hauptvolumenanteil der Partikel ist deutlich feiner. Die Ziegelbrechsande sind zwar polymodal verteilt, es fehlen aber wesentlich die Grobanteile und sie besitzen einen volumenmäßig sehr großen Feinanteil < 100 µm, der beim Normsand fast nicht vorhanden ist.

Bei der Kornausdehnung (L/D-Wert) ist lediglich der behandelte Wüstensand dem Normsand ähnlich, der unbehandelte Wüstensand sowie die Ziegelbrechsande haben eine wesentlich stärkere Ausdehnung, sind also eher ellipsen- statt kugelförmig.

Die Wüstensande und Ziegelbrechsande werden sich daher beim Einsatz als Betonsand anders als der Normsand verhalten: Die Verarbeitungseigenschaften werden unterschiedlich sein und die mechanischen Eigenschaften des festen Baustoffes werden variieren.

Literatur

/1/ Pressemitteilung BGR; https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Nachrichten/Aktuelles/2019/2019-08-06_wuestensand.html

/2/ ISO 13320 Particle size analysis - Laser diffraction methods

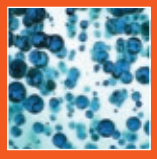
/3/ ISO 13322-2 Particle size analysis - Image analysis methods - Part 2: Dynamic image analysis method

/4/ Partikelwelt Ausgabe 19, Februar 2018, 4-8, 3P Instruments https://www.3p-instruments.com/wp-content/uploads/PDF/partikelwelt/PW-19/Partikelwelt-19.pdf

/5/ ISO 9276-6 Representation of results of particle size analysis - Part 6: Descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology

Nanomaterialidentifikation entsprechend EU-Definition (2011/696/EU)

Dr. Marion Ferner, marion.ferner@3P-instruments.com



Nanomaterialien – Chancen und Schwierigkeiten

Nanomaterialien unterscheiden sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften häufig von den makroskopischen Eigenschaften größerer Teilchen desselben Stoffes. Deshalb ist die Nanotechnologie die Basis für die Entwicklung zahlreicher neuer und innovativer Produkte in unterschiedlichen Branchen (z. B. Medizin / Pharma, Kosmetik, Lebensmittel, Farbstoffe, Elektronik etc.) und erfährt in jüngster Zeit ein rasches Wachstum /1/. Allerdings stellt sich schon länger die Frage, ob Nanomaterialien negative Effekte auf die Umwelt haben und somit möglicherweise eine Gefahr für die Gesundheit von Mensch und Tier darstellen. Hersteller aus verschiedenen Branchen sind sich der Gefahr bewusst. Die Identifikation, Charakterisierung und Risikoabschätzung von Nanomaterialien ist in zahlreichen Verordnungen geregelt und stellt die Produzenten solcher Systeme vor große Herausforderungen.

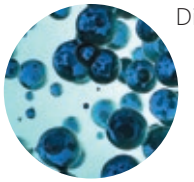
Die Grundlage dafür, ob ein Material tatsächlich als ein Nanomaterial anzusehen ist, liefert die von der EU-Kommission 2011/696/EU am 18.10.2011 publizierte Empfehlung /2/ (EU NM Definition):

„Nanomaterial ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50% der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben."

Bislang existiert kein allgemein gültiges Messverfahren zur Einteilung eines Materials als Nanomaterial oder Nicht-Nanomaterial. Häufig ist die Kombination unterschiedlicher Messmethoden erforderlich /3/. Die Schwierigkeit dieser Definition liegt in folgenden Anforderungen:

Anforderung Dispergierung:

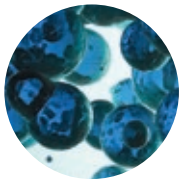
Viele analytische Messverfahren, darunter die Partikelgrößenmessung aus statischer oder dynamischer Lichtstreuung, erfordern die Überführung trockener Pulver in stabilisierte Dispersionen, ohne die Grundstruktur des Materials (Einzelpartikel, Aggregat oder Agglomerat) zu verändern. Dies benötigt eine Etablierung materialspezifischer Dispergiervorschriften.



Anforderung Anzahlverteilung:

Es gibt kein Messverfahren, welches die Anzahlverteilung von Partikelkollektiven über einen breiten Messbereich mit notwendiger Statistik in angemessenen Zeiten für die Klassifizierung des Stoffes nach dieser Definition ausreichend genau messen könnte.

Makroskopische Fitverfahren, d. h. Methoden wie statische Lichtstreuung, dynamische Lichtstreuung, akustische Spektrometrie etc., die eine bestimmte physikalische Größe einer Dispersion messen und dieses Ergebnis zum Zweck der Bestimmung einer Größenverteilung anfitten, liefern in erster Linie Volumenverteilungen. Die Umrechnung in eine Anzahlverteilung gestaltet sich aufgrund mangelnder Genauigkeit für Einzelpartikel in den Randbereichen der Größenverteilung schwierig.



Zählverfahren wie die Bildanalyse bieten entweder nicht den erforderlichen Messbereich bei kleinen Partikelgrößen oder sind statistisch nicht sehr aussagekräftig.

Anforderung Statistik:

Pulver mit einer breiten Größenverteilung stellen verschiedene Methoden vor das Problem einer guten, statistischen Erfassung. Die meisten Messverfahren sind optimiert für idealisierte Proben oder sind begrenzt auf einen definierten Größenbereich. So lassen sich z. B. durch dynamische Lichtstreuung kleine Partikel (< 100 nm) kaum neben großen (> 500 nm) darstellen, da deren Signal von jenem der großen Partikel überlagert wird. Der Nachweis polydisperser Proben gestaltet sich somit schwierig.

Anforderung Dimension:

Plättchen oder Stäbchen / Fasern mit einem Außenmaß bzw. zwei Außenmaßen im Bereich 1 nm bis 100 nm werden durch gängige Analysemethoden nicht korrekt erfasst. Viele Messmethoden liefern als Ergebnis Äquivalentdurchmesser. Dies führt bei Plättchen und Stäbchen / Fasern zu Überkalkulation des minimalen externen Durchmessers und somit zu Fehlinterpretationen.

LabSPA – Identifikation von Nanomaterialien

In Abhängigkeit von der zu analysierenden Probe (Pulver oder Dispersion) bietet das Labor von 3P Instruments „LabSPA" (Laboratory for Scientific Particle Analysis) zwei unterschiedliche Methoden zur Einteilung eines Materials als Nanomaterial oder Nicht-Nanomaterial an:

- **LabSPA-Nanotest:**
  speziell von 3P Instruments entwickeltes Verfahren für Partikel in Dispersion, auch für breit verteilte Proben
- **VSSA-Nano-Screening** für Pulverproben

Eine Übersicht zeigt Abb. 1. Beide Methoden sind im Folgenden näher beschrieben:

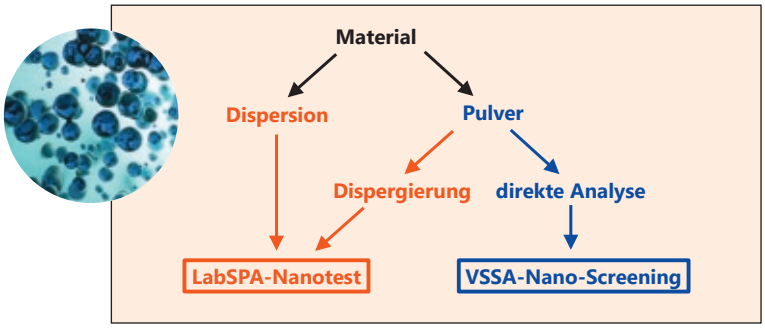


Abbildung 1 LabSPA-Nanomaterialidentifikation

Der LabSPA-Nanotest

Der LabSPA-Nanotest dient der Bestimmung der Anzahlverteilung und folgt der Anforderung der EU NM Definition. Eine Zusammenfassung zeigt Abb. 2.

1. Voraussetzung: Partikel in Dispersion

Der LabSPA-Nanotest ist beschränkt auf Partikel in flüssiger Dispersion. Für Pulverproben sind deshalb optimale, materialspezifische Dispergierbedingungen erforderlich. Auch hierfür ist das LabSPA der ideale Ansprechpartner. Bei der Erstellung einer Dispergiervorschrift stehen folgende Parameter im Fokus:

- Wahl eines geeigneten Dispergiermediums (+ eventuell stabilisierendes Additiv)
- optimaler Feststoffgehalt
- Deagglomeration durch Energieeintrag (z. B. durch Ultraschall und/oder high speed Dissolver)
- Stabilität der Dispersion

Die Dispergierung sollte möglichst ohne die Verwendung längerkettiger Additive erfolgen, da diese den Partikeldurchmesser unter Umständen ändern können. Eine elektrostatische Stabilisierung ist deshalb zu bevorzugen.

2. Probentrennung in verschiedene Größenfraktionen

Partikel im Submikronbereich, insbesondere im Bereich < 200 nm werden durch gängige Analysemethoden häufig nicht korrekt neben großen Partikeln erfasst. Im LabSPA-Nanotest erfolgt

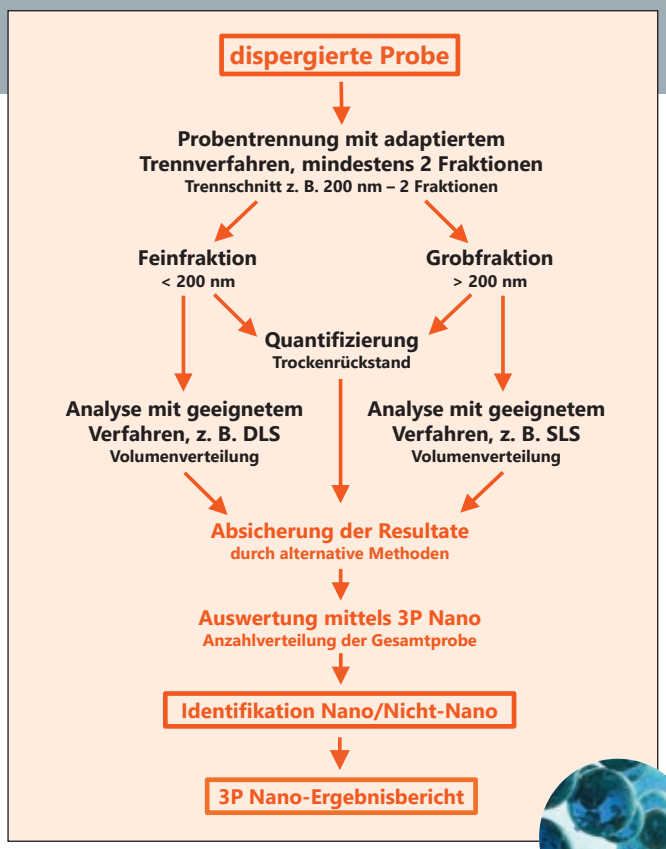


Abbildung 2 Der LabSPA-Nanotest

deshalb eine quantitative Trennung der dispergierten Probe in mindestens zwei Größenfraktionen (z. B. Grob- und Feinanteil) durch ein geeignetes Trennverfahren (z. B. Zentrifugation). Die Fraktionen werden dann separat bzgl. ihrer Partikelgrößenverteilung analysiert (s. u.). So kann jeweils eine Signalüberlagerung durch große Partikel (insbesondere bei breit verteilten Proben) und damit das Problem der statistischen Erfassung kleiner Teilchen vermieden werden. Ein Trennschnitt wird dabei nahe, aber oberhalb 100 nm (z. B. 200 nm) gesetzt. Bei Verwendung einer Zentrifuge als Trennverfahren erfolgt deren Einstellung (Drehgeschwindigkeit, Drehdauer) auf Basis einer modifizierten Stokes'schen Gleichung. Die Separation des Feinanteils (z. B. < 200 nm) vom Grobanteil (z. B. > 200 nm) erfolgt durch Abtrennung des Überstandes vom Sediment.

3. Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen (Volumenverteilungen) der Einzelfraktionen

Die durch Probentrennung erhaltenen Fraktionen werden im LabSPA-Nanotest getrennt voneinander bzgl. ihrer Partikelgrößenverteilung analysiert: Dabei werden jeweils für den vorliegenden Probentyp passende Messverfahren verwendet. Hierzu zählen vorzugsweise dynamische Lichtstreuung (DLS) und akustische Dämpfungsspektroskopie für submikrone und nanoskaline Partikel sowie die statische Lichtstreuung (SLS) für mikroskaline Teilchen.

4. Quantitative Bestimmung der Einzelfraktionen (Trockenrückstand)

Für die Auswertung der erhaltenen Partikelgrößenverteilungen im LabSPA-Nanotest ist die Bestimmung der quantitativen Anteile der verschiedenen Fraktionen zwingend notwendig. Dies erfolgt durch Eindampfen und anschließender Massebestimmung.

5. Teilchenzahlbestimmung mittels Spezialsoftware „3P Nano“ und Bericht

Nach EU NM Definition ist ein Material im LabSPA-Nanotest dann ein Nanomaterial, wenn die Teilchenzahl $d_{< 100\ nm}$ > Teilchenzahl $d_{> 100\ nm}$ ist, entsprechend folgendem Verhältnis:

$$d_{< 100\ nm} > d_{> 100\ nm}\ (\text{Überstand}) + d_{> 100\ nm}\ (\text{Sediment}) \quad (1)$$

Um dieser anzahlbasierten Anforderung zur Identifikation von Nanomaterial gerecht zu werden, wurde von 3P Instruments eine Spezialsoftware (3P Nano) entwickelt, die eine Umrechnung volumenbasierter Verteilungen in Anzahlverteilungen, auch aus unterschiedlichen Analyseverfahren, ermöglicht. Unter Einbeziehung der ermittelten Gewichtsanteile der verschiedenen Fraktionen liefert 3P Nano durch Kombination der Verteilungskurven als Ergebnis die Anzahlverteilung der Gesamtprobe und infolge dessen eine eindeutige Identifikation, ob es sich bei dem im LabSPA-Nanotest untersuchten Material um ein Nanomaterial entsprechend EU NM Definition handelt oder nicht. Im 3P Nano-Ergebnisbericht werden die Ergebnisse des LabSPA-Nanotests zusammengefasst (Abb. 5).

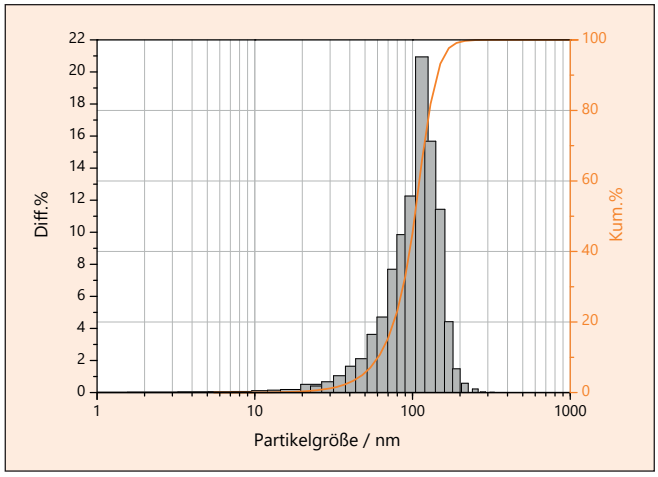


Abbildung 3 *LabSPA-Nanotest mit Trennung in zwei Fraktionen - Volumenverteilung der Feinfraktion < 200 nm einer breit verteilten Probe (dynamische Lichtstreuung, Bettersize Nanoptic 90)*

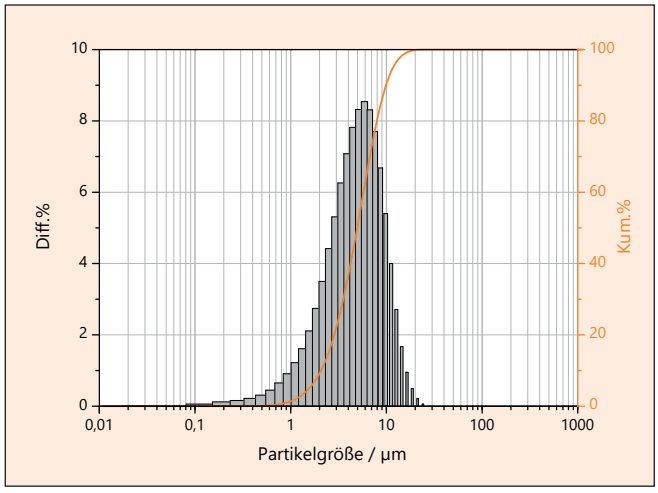
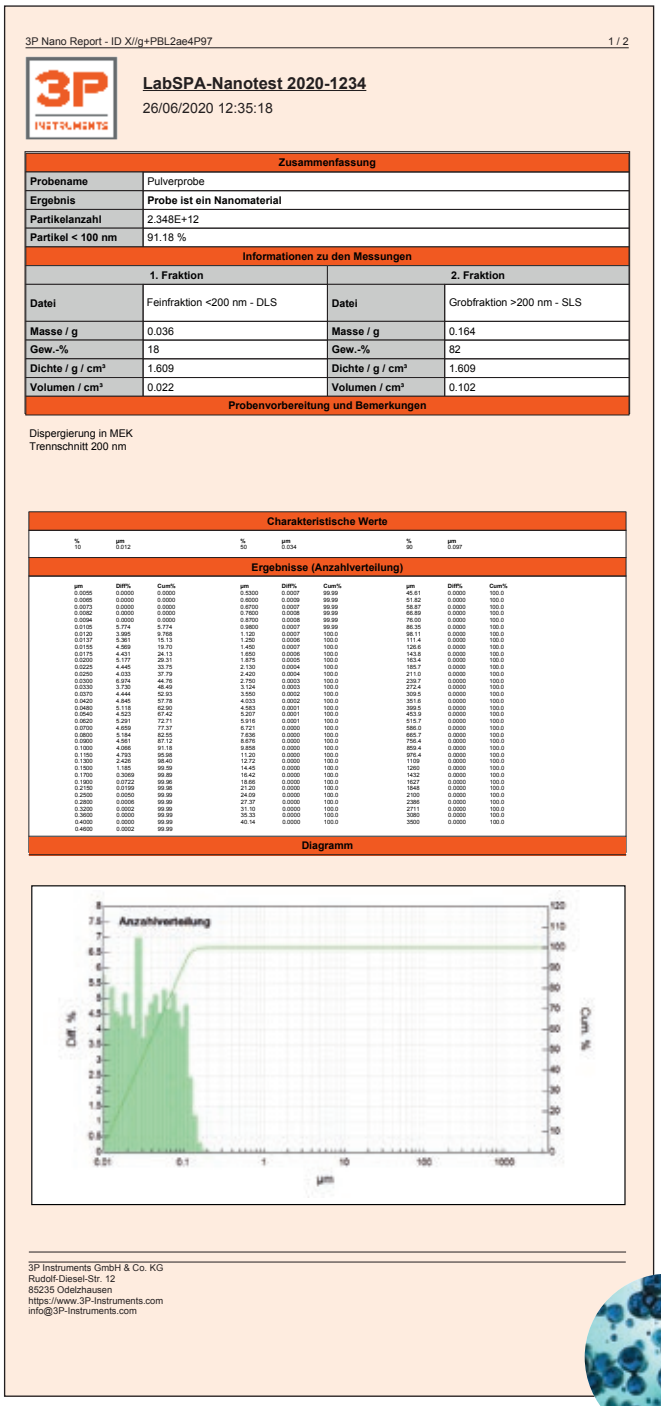


Abbildung 4 *LabSPA-Nanotest mit Trennung in zwei Fraktionen - Volumenverteilung der Grobfraktion > 200 nm einer breit verteilten Probe (statische Lichtstreuung, Bettersizer S3 Plus)*

LabSPA-Nanotest am Beispiel einer breit verteilten Pulverprobe

Eine breit verteilte Pulverprobe wurde nach Etablierung einer geeigneten Dispergiervorschrift in Dispergiermedium dispergiert und im LabSPA-Nanotest analysiert. Die Probentrennung in Fein- und Grobanteil erfolgte bei einem Trennschnitt von 200 nm durch Zentrifugation. Beide Fraktionen wurden bzgl. Partikelgrößenverteilung getrennt voneinander analysiert (Abb. 3 und 4) und quantifiziert. Die Ergebnisse wurden mittels 3P Nano-Software ausgewertet. Mit Hilfe von 3P Nano werden so unter Einbeziehung der entsprechenden Massenanteile beide Volumenverteilungen kombiniert und in eine Anzahlverteilung transferiert.



3P Nano Report - ID X//g+PBL2ae4P97 1 / 2

LabSPA-Nanotest 2020-1234
26/06/2020 12:35:18

Zusammenfassung	
Probename	Pulverprobe
Ergebnis	Probe ist ein Nanomaterial
Partikelanzahl	2.348E+12
Partikel < 100 nm	91.18 %

Informationen zu den Messungen			
1. Fraktion		2. Fraktion	
Datei	Feinfraktion <200 nm - DLS	Datei	Grobfraktion >200 nm - SLS
Masse / g	0.036	Masse / g	0.164
Gew.-%	18	Gew.-%	82
Dichte / g / cm³	1.609	Dichte / g / cm³	1.609
Volumen / cm³	0.022	Volumen / cm³	0.102

Probenvorbereitung und Bemerkungen

Dispergierung in MEK
Trennschnitt 200 nm

Charakteristische Werte

%	µm	%	µm	%	µm
10	0.012	50	0.034	90	0.097

Ergebnisse (Anzahlverteilung)

µm	Diff%	Cum%	µm	Diff%	Cum%	µm	Diff%	Cum%
0.0055	0.0000	0.0000	0.5300	0.0007	99.99	45.81	0.0000	100.0
0.0065	0.0000	0.0000	0.6200	0.0009	99.99	51.82	0.0000	100.0
0.0073	0.0000	0.0000	0.6700	0.0007	99.99	58.87	0.0000	100.0
0.0082	0.0000	0.0000	0.7600	0.0008	99.99	66.89	0.0000	100.0
0.0094	0.0000	0.0000	0.8700	0.0008	99.99	76.00	0.0000	100.0
0.0105	5.774	5.774	0.9800	0.0007	99.99	86.35	0.0000	100.0
0.0120	3.995	9.768	1.120	0.0007	100.0	98.11	0.0000	100.0
0.0137	5.361	15.13	1.250	0.0006	100.0	111.4	0.0000	100.0
0.0155	4.569	19.70	1.450	0.0007	100.0	126.6	0.0000	100.0
0.0175	4.431	24.13	1.650	0.0006	100.0	143.8	0.0000	100.0
0.0200	5.177	29.31	1.875	0.0005	100.0	163.4	0.0000	100.0
0.0225	4.445	33.75	2.130	0.0004	100.0	185.7	0.0000	100.0
0.0250	4.033	37.79	2.420	0.0004	100.0	211.0	0.0000	100.0
0.0300	6.974	44.76	2.750	0.0003	100.0	239.7	0.0000	100.0
0.0330	3.730	48.49	3.124	0.0003	100.0	272.4	0.0000	100.0
0.0370	4.444	52.93	3.550	0.0002	100.0	309.5	0.0000	100.0
0.0420	4.845	57.78	4.033	0.0002	100.0	351.6	0.0000	100.0
0.0480	5.118	62.90	4.583	0.0001	100.0	399.5	0.0000	100.0
0.0540	4.903	67.80	5.207	0.0001	100.0	453.9	0.0000	100.0
0.0620	5.241	72.72	5.917	0.0001	100.0	515.7	0.0000	100.0
0.0700	4.659	77.37	6.721	0.0000	100.0	586.0	0.0000	100.0
0.0800	5.164	82.52	7.636	0.0000	100.0	665.7	0.0000	100.0
0.0900	4.561	87.12	8.676	0.0000	100.0	756.4	0.0000	100.0
0.1000	4.066	91.18	9.858	0.0000	100.0	859.4	0.0000	100.0
0.1150	4.793	95.98	11.20	0.0000	100.0	976.4	0.0000	100.0
0.1300	2.426	98.40	12.72	0.0000	100.0	1109	0.0000	100.0
0.1500	1.185	99.59	14.45	0.0000	100.0	1260	0.0000	100.0
0.1700	0.3069	99.89	16.42	0.0000	100.0	1432	0.0000	100.0
0.1900	0.0722	99.96	18.66	0.0000	100.0	1627	0.0000	100.0
0.2150	0.0199	99.98	21.20	0.0000	100.0	1848	0.0000	100.0
0.2500	0.0050	99.99	24.09	0.0000	100.0	2100	0.0000	100.0
0.2800	0.0006	99.99	27.37	0.0000	100.0	2386	0.0000	100.0
0.3200	0.0002	99.99	31.10	0.0000	100.0	2711	0.0000	100.0
0.3650	0.0000	99.99	35.33	0.0000	100.0	3080	0.0000	100.0
0.4000	0.0000	99.99	40.14	0.0000	100.0	3500	0.0000	100.0
0.4600	0.0002	99.99						

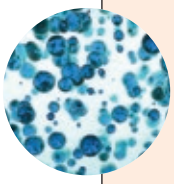
Diagramm

3P Instruments GmbH & Co. KG
Rudolf-Diesel-Str. 12
85235 Odelzhausen
https://www.3P-Instruments.com
info@3P-Instruments.com

Abbildung 5 *LabSPA-Nanotest mit Trennung in zwei Fraktionen - 3P Nano-Ergebnisbericht zum LabSPA-Nanotest einer breit verteilten Pulverprobe*

VSSA-Nano-Screening

Der LabSPA-Nanotest ist beschränkt auf Dispersionen. Häufig existiert jedoch kein geeignetes Dispersionsverfahren für ein Pulver oder die direkte Analyse eines Pulvers ist zwingend erforderlich. Hier bietet das VSSA (Volume Specific Surface Area)-Nano-Screening durch Bestimmung der BET-Oberfläche und der Dichte einen Lösungsansatz. Eine Übersicht zum VSSA-Nano-Screening zeigt Abb. 6.



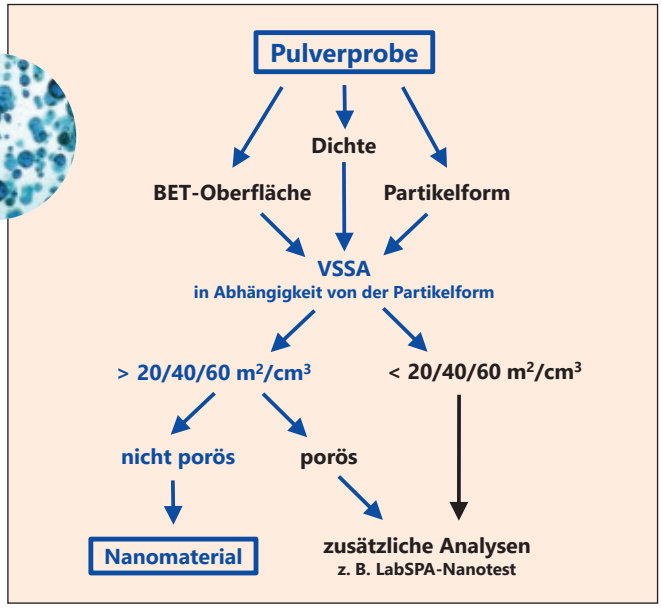


Abbildung 6 VSSA-Nano-Screening

Alternative EU NM-Identifikation für Pulverproben

Das VSSA Nano-Screening ist beschränkt auf trockene Pulver und stellt entsprechend EU NM Definition eine zur Bestimmung der Anzahlverteilung alternative Methode zur Einteilung eines Materials als Nanomaterial dar /2/:

„Sofern technisch machbar und in spezifischen Rechtsvorschriften vorgeschrieben, kann die Übereinstimmung mit der Definition ... anhand der spezifischen Oberfläche/Volumen bestimmt werden. Ein Material mit einer spezifischen Oberfläche/Volumen von über 60 m^2/cm^3 ist als der Definition ... entsprechend anzusehen. Allerdings ist ein Material, das aufgrund seiner Anzahlgrößenverteilung ein Nanomaterial ist, auch dann als der Definition ... entsprechend anzusehen, wenn seine spezifische Oberfläche kleiner als 60 m^2/cm^3 ist."

Entsprechend dieser Definition ist unter Berücksichtigung von Gleichung 2 ein Material dann ein Nanomaterial, wenn gilt: spezifische Oberfläche/Volumen (= VSSA) > 60 m^2/cm^3

$$VSSA = SSA \cdot \rho \qquad (2)$$

mit: VSSA...Volume Specific Surface Area, Oberfläche/Volumen / m^2/cm^3
SSA...Surface Specific Area, BET-Oberfläche / m^2/g
ρ...Dichte / g/cm^3

Die spezifische Oberfläche darf jedoch nicht zum Nachweis dafür verwendet werden, dass ein Material kein Nanomaterial ist. Insbesondere Fasern oder Plättchen, die nur zwei bzw. eine Dimension zwischen 1 und 100 nm aufweisen, liefern hierbei falsch negative Ergebnisse. Für VSSA < 60 m^2/cm^3 sind zusätzliche Untersuchungen, z. B. Bildanalyse mittels Elektronenmikroskopie, notwendig /3/.

VSSA in Abhängigkeit von der Partikelform

Bildanalyseverfahren liefern wichtige Informationen zur Partikelform. Eine Anpassung der VSSA-Methode an nichtsphärische Partikel ist zwingend erforderlich /4/. Dies wird auch von der EU-Kommission empfohlen /3/. Zur Einteilung eines Materials als Nano oder Nicht-Nano wird die Partikelform in Gleichung 3 bei der Bestimmung des VSSA-Grenzwertes berücksichtigt:

$$VSSA_{cutoff} = 60\ m^2/cm^3 \cdot \frac{D}{3} \qquad (3)$$

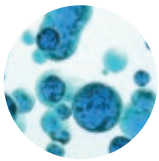
mit: $VSSA_{cutoff}$...Untergrenze für die Einteilung eines Materials als Nanomaterial
D...Anzahl der Dimensionen 1-100 nm (D = 3 für sphärische Partikel, D = 2 für Fasern/Stäbchen, D = 1 für Plättchen)

Somit ist ein Material unter Einbeziehung der Partikelform dann ein Nanomaterial, wenn gilt:

- sphärische Partikel: VSSA > 60 m^2/cm^3
- Fasern/Stäbchen: VSSA > 40 m^2/cm^3
- Plättchen: VSSA > 20 m^2/cm^3

Die oben genannten Grenzwerte sind nur für unporöse Materialien gültig. Für poröse Materialien ist die VSSA-Methode ungeeignet. Aufgrund der in porösen Materialien zusätzlichen Oberfläche der Poren liefert die VSSA-Methode falsche positive Ergebnisse. Die BET-Messmethode, die Grundlage zur Bestimmung der SSA ist, kann nicht zwischen Porenoberfläche und äußerer Oberfläche unterscheiden. Bei Überschreiten der Grenzwerte muss entweder die Porosität des untersuchten Materials ausgeschlossen oder durch geeignete Messverfahren die interne Oberfläche der Poren von der BET-Oberfläche abgezogen werden, um die VSSA-Methode zur Nanomaterialidentifikation anwenden zu können.

Bei Unterschreiten der oben genannten Grenzwerte ist die Schlussfolgerung unzulässig, dass es sich bei dem untersuchten Material um kein Nanomaterial handelt /3/. Das VSSA-Screening wird zur Nanomaterialidentifikation kritisch bewertet /3/. Im Zweifelsfall ist der LabSPA-Nanotest zur anzahlbasierten NM-Identifikation zu bevorzugen.



Literatur

/1/ https://nanodata.echa.europa.eu/index php?r=product%2Foverview

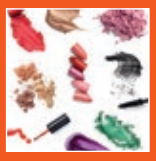
/2/ European Commission, Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, Off. J. Eur. Union L 275, p. 38–40, 2011.

/3/ H. Rauscher, A. Mech, N. Gibson, D. Gilliland, A. Held, V. Kestens, R. Koeber, T.P.J. Linsinger, E.A. Stefaniak: Identification of nanomaterials through measurements, JRC Science for Policy Report EUR 29942 EN (2019)

/4/ W. Wohlleben, J. Mielke, A. Bianchin, A. Ghanem, H. Freiberger, H. Rauscher, M. Gemeinert, V. Hodoroaba, Reliable nanoparticle classification of powders using the volume-specific surface area method, Journal of Nanoparticle Research (2017) 19: 61

Komplette Charakterisierung von Formulierungen in vier Schritten – ein Überblick

Dipl.-Ing. Matthias Lesti,
matthias.lesti@3p-instruments.com



Unter Formulieren versteht man die Wissenschaft des Mischens verschiedener Komponenten mit dem Zweck, gewünschte Eigenschaften oder Spezifikationen eines Produktes zu erzielen. Die Inhaltsstoffe sind oft nicht kompatibel und müssen nach einem bestimmten, strengen Verfahren gemischt werden, um eine einheitliche und dauerhafte Struktur zu erhalten. Diese Aufgabe ist bei Formulierungen mit natürlichen Inhaltsstoffen noch schwieriger. Die ständige Notwendigkeit, neue Formulierungen zu erstellen oder bestehende Formlierungen neu zu entwickeln, erfordert eine gründliche Überwachung der Formulierungseigenschaften.

Stabilität

«Ist die Formulierung stabil?»

«Haltbarkeit?»

«Erfüllt sie meine Stabilitätskriterien?»

Dispergierung

«Wie muss ich meine Phasen dispergieren?»

«Welche kontinuierliche Phase?«

«Welche Additive oder Tenside verwenden?»

Redispergierbarkeit

«Kann das System rehomogenisiert werden?»

«Ist Schütteln/Rühren ausreichend?»

Partikelgröße

«Wie groß sind meine Partikel?»

«Sind sie nano?»

«Agglomerieren sie in der Originalkonzentration?»

Die Formulierungszusammensetzung kann wie folgt zusammengefasst werden:

- **Flüssige, kontinuierliche Phase:** hierbei sind alle Flüssigkeiten denkbar – Wasser ist jedoch das am häufigsten verwendete Lösungsmittel.
- **Disperse Phase:** flüssig, fest oder gasförmig. Die Besonderheit dieser Phase besteht darin, dass sie mit der kontinuierlichen Phase nicht kompatibel ist. Die Partikel- bzw. Tröpfchengröße kann von wenigen Nanometern bis zu sichtbaren Partikeln variieren und die Konzentration reicht von ppm bis zu 95 %. Diese Phase bietet der Formulierung die gewünschten Eigenschaften für den Endverbraucher (Feuchtigkeitscreme, Beschichtungseigenschaften, Arzneimittel, Ernährung u.a.).
- **Stabilisatoren:** sind eine der Schlüsselkomponenten der Formulierung. Stabilisatoren sind wichtig, um die Dispersion zu kontrollieren, die gewünschte Partikelgröße zu erreichen und eine "stabile" Formulierung aufrecht zu erhalten. Heutzutage ist die Anzahl der Möglichkeiten sehr groß und hängt von der Anwendung ab. Tenside waren und sind die am häufigsten verwendeten Stabilisatoren. Sie stammen entweder aus der chemischen Synthese oder aus natürlichen, erneuerbaren Ressourcen. Jüngste Studien zielen darauf ab, Polymere und Biopolymere, Proteine und sogar andere Partkel als Stabilisatoren zu verwenden.
- **Additive:** werden hinzugefügt, um die sekundären Eigenschaften einzustellen, die dennoch für die Bewertung durch den Anwender wesentlich sind, zum Beispiel Viskosität, Geruch, Farbe, Textur. Ein Additiv kann entweder eine Affinität zur kontinuierlichen Phase, zur dispergierten Phase oder zur Grenzfläche aufweisen.

Produkte können über 50 verschiedene Inhaltsstoffe enthalten. Dabei ist das Fine Tuning der Zusammensetzung ist der Schlüssel zu einer perfekten Formulierung. Während der Formulierungsentwicklung ist es ebenso von großer Bedeutung, Prozess-, Verpackungs- und Lagerbedingungen zu berücksichtigen. Die endgültige Formel muss an all diese externen Parameter angepasst werden.

Schritte der Formulierungscharakterisierung

Unabhängig davon, ob man Farben, elektronische Slurries, Kosmetika, Lebensmittel oder pharmazeutische Suspensionen formuliert, müssen vier entscheidende Schritte für eine vollständige Charakterisierung Ihrer Formel berücksichtigt werden:

Dispergierbarkeit

Dispergierbarkeit ist die Fähigkeit, Partikel (entweder fest, flüssig oder gasförmig) in der kontinuierlichen Phase so zu dispergieren, dass sie gleichmäßig über das gesamte Volumen verteilt sind und ihre ursprüngliche Größe beibehalten. Dies kann als Grundvoraussetzung des Formulierungsprozesses angesehen werden.

Beeinflusst wird die Dispergierbarkeit von folgenden Faktoren:

- Lösungsmittelaffinität zu den Partikeln (Benetzbarkeit)
- Wechselwirkungen zwischen kontinuierlicher Phase und Stabilisatoren
- Wechselwirkungen zwischen den Stabilisatoren und Partikeln
- Grenzflächenaktivität der Stabilisatoren (Adsorptionsgrad)
- Vorbereitungsprozess: verwendetes Mischwerkzeug, Zeit und Geschwindigkeit des Mischens

Eine schlechte Dispergierbarkeit hat einen erheblichen Einfluss auf die Endproduktspezifikation, da die Partikel- bzw. Tröpfchengröße und Homogenität die Gesamtstabilität und damit z. B. die Haltbarkeit der Farben für Tinten, die Poliereffizienz für CMP-Slurries (Chemical Mechanical Polishing) oder den Geschmack für aromatisierte Lebensmittelemulsionen beeinflussen.

Die Überwachung der Dispergierbarkeit spart Zeit bei der Entwicklung und Entscheidungsfindung von Formulierungen. Das Verhältnis von realer zu theoretischer Partikelgröße, das sog. Dispersibility Ratio (DR), ist der am besten geeignete Parameter, um zu bewerten, ob die Partikelgröße in Dispersion der sogenannten primären Partikelgröße entspricht.

Partikelgröße

Sobald die Partikel gut dispergiert sind, ist die Charakterisierung der Partikelgröße maßgeblich. Jüngste Studien (ISO-Normen, Application Notes von Formulaction) zeigen die Bedeutung für die Messung der Partikelgröße in der realen Probe (d. h. ohne Verdünnung oder mechanische Beanspruchung), um das Verhalten der Partikel in Gegenwart anderer Inhaltsstoffe und nach dem verwendeten Verfahren zu verstehen.

Die Fähigkeit, die Partikelgröße ohne Probenverdünnung bestimmen zu können, kann entscheidend sein. So kann bei der Arbeit mit Nanopartikeln eine Verdünnung einen großen Einfluss auf die Partikelgröße haben, indem sie z. B. eine Agglomeration auslösen kann.

Stabilität und Haltbarkeit

Gut dispergierte Partikel innerhalb des erforderlichen Größenbereichs müssen für die Zeit der Anwendung der Formulierung in diesem Zustand bleiben. Daher ist Stabilität der nächste wichtige Parameter, der berücksichtigt werden muss. Stabilität ist die Fähigkeit eines Produktes, in Bezug auf vordefinierte Kriterien über einen bestimmten Zeitraum unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen, unverändert zu bleiben. Die meisten Dispersionen sind thermodynamisch instabil und mit der Zeit ist eine Destabilisierung zu erwarten.

Es gibt verschiedene Destabilisierungsphänomene unterschiedlichen Ursprungs. Diese können in zwei Kategorien eingeteilt werden:

- Größenwachstum: Agglomeration bzw. Aggregation, Koaleszenz, Ostwaldreifung
- Partikel- bzw. Tröpfchenmigration: Sedimentation, Aufrahmung, Phasentrennung, Entmischung u.a.

Thermodynamisch gesehen gibt es keine stabile Formulierung (außer einige Mikroemulsionen). Für Emulsionen wird jedoch ein gewisser Grad an Destabilisierung (normalerweise nicht visuell beobachtet) über einen bestimmten Zeitraum akzeptiert. Daher besteht die Notwendigkeit, die Größe der auftretenden Phänomene zu ermitteln. Dies kann unter Verwendung des sog. Turbiscan-Stabilitätsindex (TSI) erfolgen, der Formulierungen entsprechend ihrer Destabilisierung zu einem bestimmten Zeitpunkt quantifizieren und einstufen kann. Diese akzeptable Variationsmenge und Periode wird abhängig von der endgültigen Anwendung der Formulierung definiert und kann von Minuten (z.B. Inhalator, Impfstoffe) bis zu mehreren Jahren (z.B. Kosmetika, Farben) variieren.

Redispergierung – Die „Vor Gebrauch schütteln"-Strategie

Bei einigen Anwendungen sind Destabilisierungen unvermeidlich, aber reversibel. Farben, injizierbare Medikamente und Milchgetränke sind nur einige Beispiele für solche Formulierungen und müssen vor der Verwendung geschüttelt werden.

- Reicht manuelles Schütteln aus, um die Formulierung gut zu redispergieren?
- Wie lange sollte geschüttelt werden?
- Welche Methode ist anzuwenden: Rühren, Schütteln, Mischen, Ultraschallbad?
- Kann die Formulierung ihren anfänglichen Dispersionszustand wiedererlangen?

All diese Fragen müssen berücksichtigt und die Empfehlungen an den Anwender weitergegeben werden. Sobald die Redispergierung der Probe erreicht ist, wird die Formulierung erneuert und Parameter wie Größe, Stabilität und Re-Redispergierung

können immer wieder untersucht werden. Es ist von großem Interesse zu verstehen, ob die Formulierung ihren ursprünglichen Zustand und ihre ursprünglichen Eigenschaften wiedererlangen kann. Wie viele dieser Lebenszyklen kann die Formulierung durchlaufen, bevor die Destabilisierung irreversibel ist (und unter welchen Lagerbedingungen)?

Turbiscan: Der globale Ansatz

Die Turbiscan®-Technologie ist das umfassendste Werkzeug zur Charakterisierung von Formulierungen: von der Dispergierbarkeit, der mittleren Partikelgröße ($d_{3,2}$), der Quantifizierung und Überwachung der Stabilität bis hin zu Redispersionsstudien. Dispergierbarkeit und Partikelgröße werden mit einer einzigen Messung (weniger als 30 Sekunden) ohne Verdünnung oder Probenvorbereitung gemessen. Die Stabilität ist bis zu 200-mal schneller als mit bloßem Auge und bietet ein umfassendes Verständnis des Destabilisierungsmechanismus und des Stabilitätsrankings der Formulierung.

Die Turbiscan-Technologie ist ein einzigartiges Werkzeug, das eine vollständige Charakterisierung von Formulierungen mit einem extrem breiten Anwendungsbereich ermöglicht:

- Elektronik
- Polymere
- Rohmaterialien
- Pharmazeutische Produkte
- Haushalts- und Körperpflegeprodukte
- Nahrungsmittel und Getränke
- Agrochemie
- Tinten und Farben

Sie haben eine Fragestellung zur Charakterisierung von Formulierungen? Schreiben Sie gerne Ihre Frage an **info@3P-instruments.com**, wir melden uns umgehend bei Ihnen!

Das akustische Spektrometer DT-1210 zur Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung an Kleinstmengen konzentrierter Dispersionen

Dr.-Ing. Christian Oetzel,
christian.oetzel@3P-instruments.com

Einleitung

Zetapotential und Partikelgrößenverteilung flüssiger Suspensionen und Emulsionen sind wichtige Parameter zur Beurteilung der Dispersionsgüte. Bei vielen auf dem Markt befindlichen Verfahren muss zur Bestimmung dieser Größen die vorliegende Probe verdünnt und speziell präpariert werden, was fast immer die tatsächlichen Eigenschaften der Suspension oder Emulsion verändert. Bei der Verwendung akustischer Verfahren dagegen ist in den meisten Fällen eine Messung an der original konzentrierten Probe möglich.

Die akustischen Spektrometer der DT-Serie in den Versionen DT-1200, DT-1201 und DT-1202 sind bereits seit vielen Jahren in unterschiedlichen Branchen wie z. B. in der Keramik- und Baustoffindustrie etabliert. Die Systeme sind so konzipiert, dass sie das Zetapotential und die Partikelgrößenverteilung an Dispersionen innerhalb eines sehr breiten Konzentrationsbereiches (0,1-60 vol.-%) bestimmen können: Auch pastenartige oder sedimentierende Slurries können dabei gemessen werden.

Ein limitierender Umstand für die Partikelgrößenmessung war bisher die erforderliche Mindestprobenmenge von etwa 30 ml. Aus diesem Grund wurde von Dispersion Technology in jüngerer Zeit das DT-1210 entwickelt, welches auf der gleichen Technik wie das aktuelle Standardgerät DT-1202 basiert, allerdings deutlich weniger Probenmenge (> 3 ml) benötigt. Im Folgenden werden dieses Gerät und die Messmöglichkeiten vorgestellt.

DT-1210

Partikelgrößenmessung mit akustischer Dämpfungsspektroskopie

Das Messprinzip der akustischen Dämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenmessung, welches die Grundlage für das DT-1210 bildet, ist in Abb. 1 zu sehen: Es handelt sich um ein Transmissionsverfahren, d. h. Sender und Detektor befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten der zu messenden Dispersion. Die Probe wird dabei in originalem Zustand in die Probenkammer gegeben. Direkt in die Dispersion werden bei Start der Messung kurze Ultraschallimpulse (Bursts, Intensität I_0) mit genau definierter Frequenz und Amplitude eingekoppelt und erfahren bei Durchgang durch die Probe eine Schwächung (Dämpfung, Intensität I_0). Die gedämpften Impulse werden in 180° detektiert – dabei wird ein komplettes Frequenzspektrum (f = 1 – 100 MHz) gemessen. Für die akustische Dämpfung A (dB/cm MHz) gilt dabei:

$$A\left(\mathrm{dB}/\mathrm{cm}/\mathrm{MHz}\right) = \frac{10}{fL}\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (1)$$

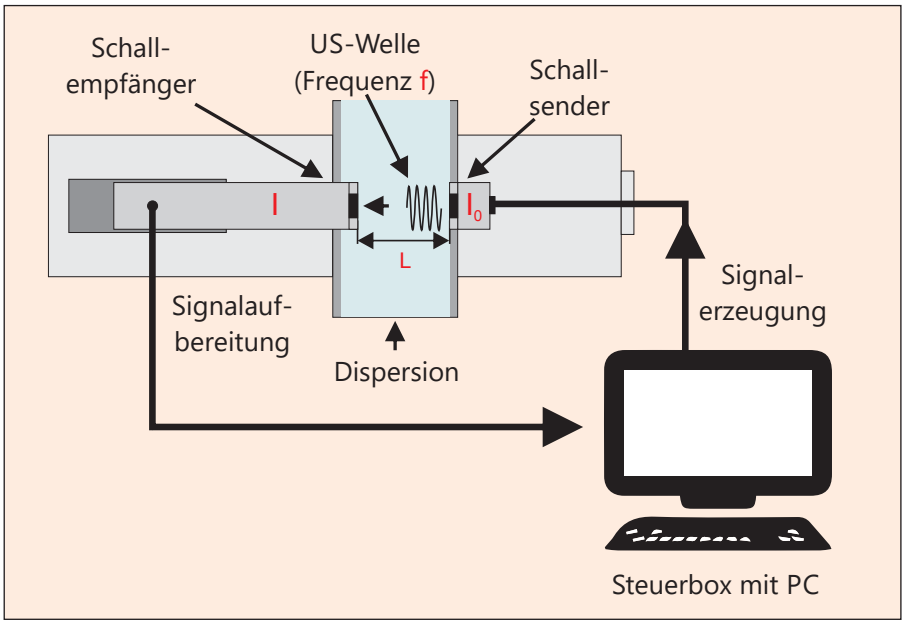


Abbildung 1 *Messprinzip der akustischen Dämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung (DT-1210)*

Dabei ist f die Frequenz, L der Abstand zwischen Sender und Detektor, I_0 die Intensität der der Ausgangswelle und I die Intensität der gedämpften Welle.

Der breite Konzentrationsanwendungsbereich (0,1 – 60 vol.-%) resultiert aus der einzigartigen Gap-Technik: Jedes Frequenzspektrum wird bei mehreren Sender-Detektor-Abständen bestimmt, um für niedrige und hohe Partikelkonzentration ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Aus der Frequenzabhängigkeit der akustischen Dämpfung wird die Partikelgrößenverteilung mittels einer geeigneten mathematischen Fitprozedur berechnet. Berücksichtigt werden dabei Effekte wie viskose Reibung, Schallstreuung, thermische Verluste und Struktureffekte. Details hierzu finden sich in /1/und /2/.

Die hardwaretechnische Umsetzung im DT-1210 zeigt Abb. 2: Die kleine Standzelle ist etwa 25 cm breit und 15 cm hoch. Die flexible Silikonmesszelle wird einfach zwischen Ultraschallsender und –detektor gespannt. Die Probe wird von oben zugegeben, das System ist insbesondere auch für pastöse Systeme hervorragend geeignet und sehr leicht zu reinigen, da es offen zugänglich ist. Voraussetzung für die Messung sehr kleiner Probenvolumina ist die Nichtsedimentation der Probe während der Messung (8-12 min). Für nichtstabile Proben empfiehlt sich die Verwendung des DT-1202 in Verbindung mit einer Peristaltik-Pumpe (minimales Probenvolumen ca. 40 ml).

Einige Anwendungsbeispiele zur Partikelgrößenmessung mit dem DT-1210 finden sich im Abschnitt Anwendungen.

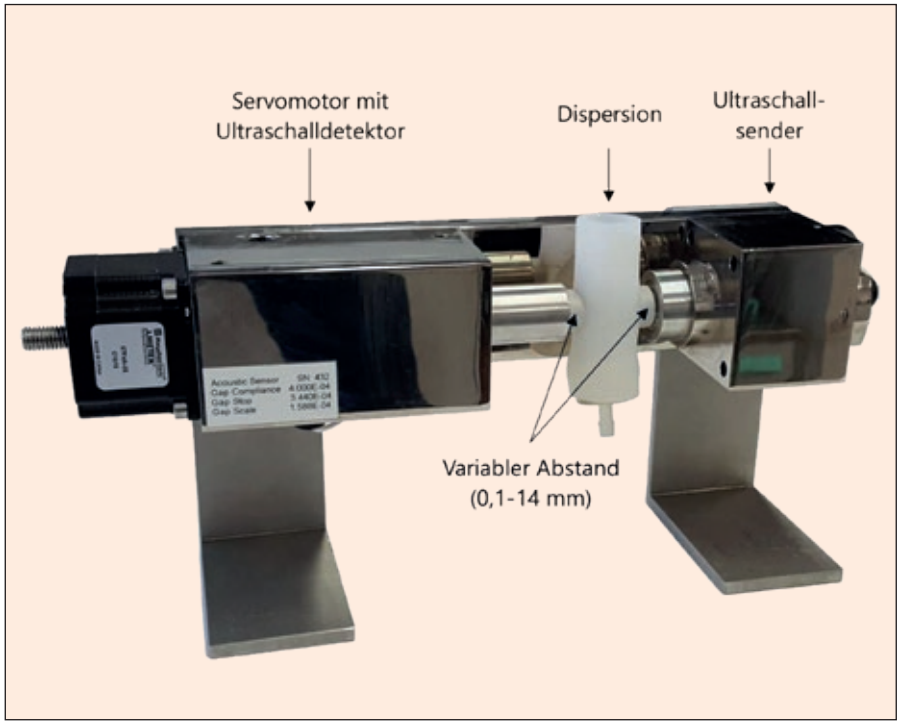


Abbildung 2 *DT-1210 - Hardware*

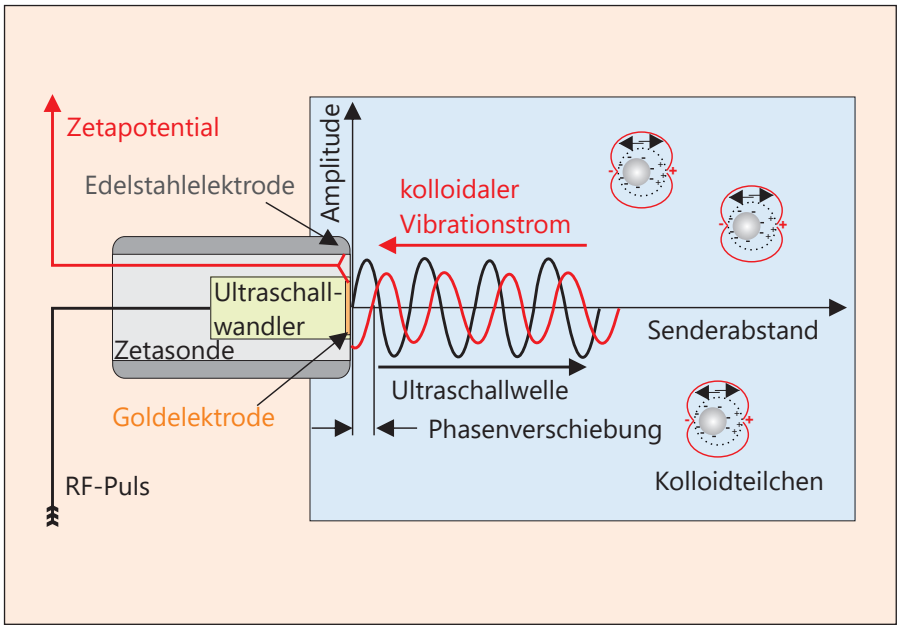


Abbildung 3 *Messprinzip der Elektroakustik zur Zetapotentialmessung (DT-1210)*

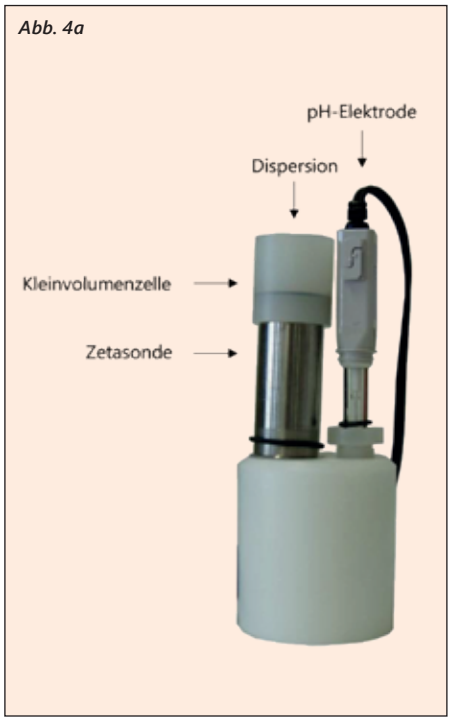
Zetapotentialmessung mit Elektroakustik

Das elektroakustische Verfahren ist im Gegensatz zur akustischen Dämpfungsspektroskopie ein Puls-Echo-Verfahren bei einer bestimmten Frequenz. Abb. 3 zeigt das Messprinzip: Der Elektroakustik-Sensor generiert mithilfe eines Piezokristalls über ein hochfrequentes Signal (RF-Puls) eine Ultraschallwelle diskreter Frequenz, welcher in die zu untersuchende Dispersion eingekoppelt wird. Dies führt zu einer frequenten Bewegung der kolloidalen Teilchen im flüssigen Medium und somit zu einer Verschiebung dieser zu deren diffus gebundenen Ladungsträger.

Es entstehen kurzzeitige Dipole, die einen messbaren Wechselstrom erzeugen, den kolloidalen Vibrationstrom. Dieser wird als Potential zwischen den beiden Elektroden der Zetasonde (Edelstahl und Gold) gemessen. Es handelt sich um ein Puls-Echo-Verfahren. Aus dem Signal lässt sich direkt das Zetapotential ζ der Teilchen in der Dispersion bestimmen über die folgende Gleichung:

$$CVI = A\phi \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m \zeta K_s}{\eta K_m} \frac{\rho_P - \rho_S}{\rho_S} \qquad (2)$$

Dabei ist ζ das Zetapotential, ε_m die relative Permittivität der Flüssigkeit, ε_0 die dielektrische Konstante, φ der Volumenanteil der Teilchen, K_s die elektrische Leitfähigkeit der Dispersion, K_m die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, ρP;S jeweils die Teilchen und Dispersionsdichte, η die dynamische Viskosität der Flüssigkeit und A eine Kalibrierkonstante. Nähere Angben zum Verfahren finden sich in /1/ und /2/.



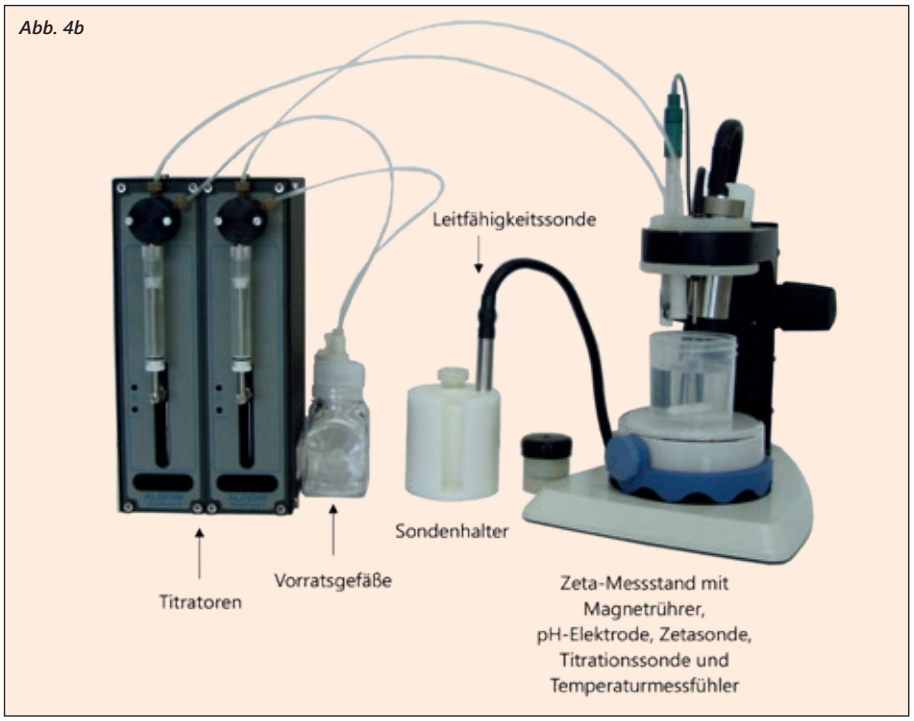


Abbildung 4 *links: Setup Zetapotentialmessung von Kleinstmengen; rechts: Messplatz für Titrationsexperimente (DT-1210)*

Tabelle 1 *DT-1210 Gerätespezifikationen*

	DT-1210, Partikelgrößenmessung und Zetapotential
Gemessene und berechnete Parameter	
Partikelgröße / µm	0,001 – 1000
Zetapotential / mV	± (0,5% + 0,1)
pH	0,5 – 13,5 ± 0,1
Elektrische Leitfähigkeit / S/m	10^{-11} – 10^{1} ± 1% OP
Temperatur / °C	0 – 100 ± 0,1%
Schallgeschwindigkeit / m/sec	500 – 3000 ± 0,1%
Frequenzbereich / MHz	1 – 100
Messzeit	
Partikelgröße / min	1 – 10
Zetapotential / min	0,5 (Wasser); 0,5-10 (sonstige Lösungsmittel)
Probenanforderungen	
Probenvolumenbereich / ml	3 – 40
Konzentrationsbereich / vol.-%	0,1 – 60
Temperatur	7 – 50
Viskosität des Mediums, Kolloids / cp	bis 20.000

Abb. 4 zeigt links die Zetapotentialmesssonde mit Kleinvolumenaufsatz (> 0,1 ml), rechts den Messplatz für Titrationsexperimente im DT-1210 (> ca. 40 ml). Tab. 1 gibt die Gerätespezifikationen des DT-1210 im Überblick wieder.

Anwendungsbeispiel – DT-1210

Kohlenstoff- bzw. Platin-Kohlenstoff-Dispersionen finden z. B. in der Katalysatortechnik im Automobilbereich ihre Anwendung. Für die Verarbeitung des Slurries oder der Paste ist der Dispergierzustand der Partikel im System essentiell für die Qualität des resultierenden Produktes. Partikelgrößenverteilung und Zetapotential – gemessen im originalen, unveränderten System – sind wichtige Parameter, mit dessen Hilfe sich solche Dispersionen qualitativ beurteilen lassen. Im Forschungsbereich sind dabei oftmals nur geringe Probenmengen vorhanden: Genau hier kommt das DT-1210 zum Einsatz, da Probenvolumina von weniger als 5 ml zur Partikelgrößenmessung ausreichen. Darüber hinaus ist die Messzellenbefüllung und Reinigung nach der Messung durch die einfach herausnehmbare Silikonmesszelle (Abb. 2) sehr komfortabel.

In der ersten Applikation wurde die Partikelgrößenverteilung und die Abhängigkeit des Zetapotential vom pH-Wert einer

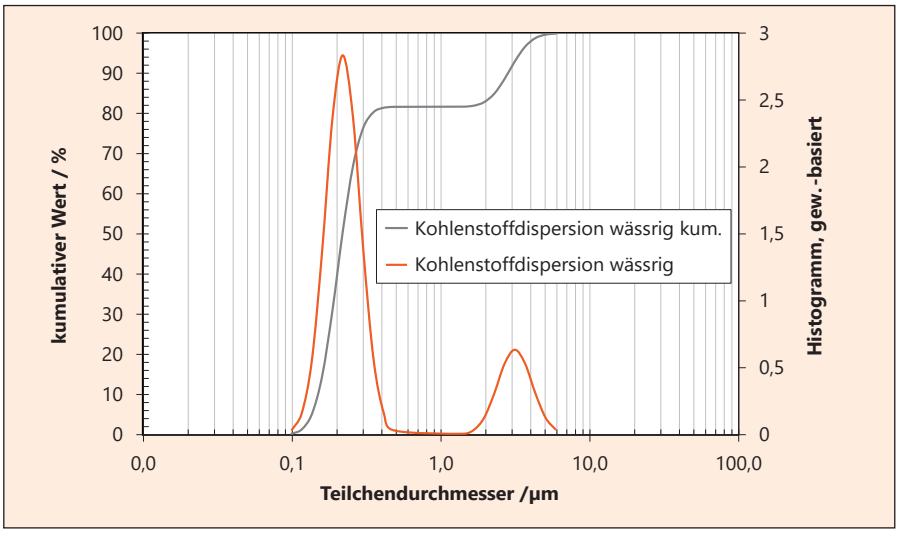


Abbildung 5 *Partikelgrößenverteilung der Kohlenstoffpartikel in der wässrigen, 10 Ma.%igen Suspension*

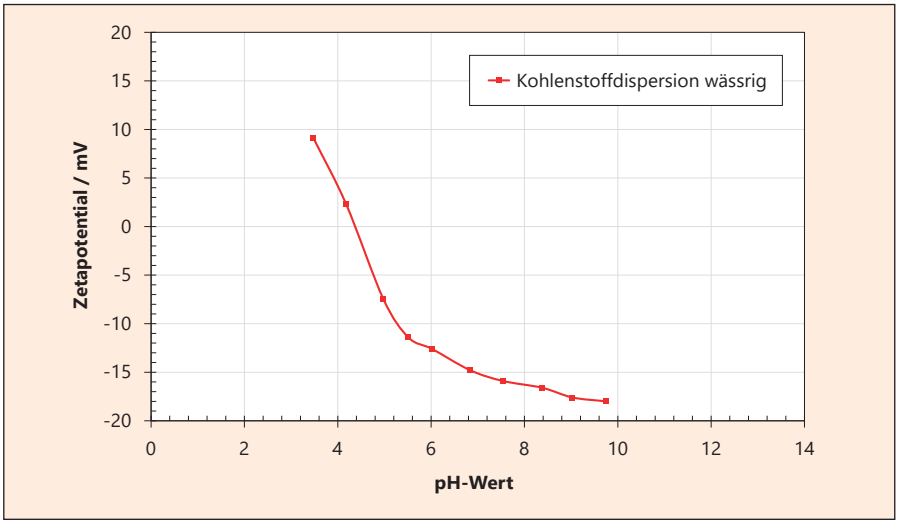


Abbildung 6 *Zetapotential vs. pH-Wert der 10 Ma.%igen Kohlenstoffsuspension*

wässrigen, 10 Ma.%igen Kohlenstoffsuspension untersucht. Verwendet wurde das DT-1210: Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte in der in Abb. 2 gezeigten Messzelle, die Messung des Zetapotentials wurde automatisch in einem kleinvolumigen, externen Becherglas (siehe Abb. 4b) durchgeführt. Zur Einstellung des pH-Wertes wurden jeweils 1-molare Ameisensäure bzw. Natronlauge verwendet. Das Ergebnis der Partikelgrößenverteilung zeigen Abb. 5 und Tab. 2. Die Titrationskurve der Kohlenstoffdispersion ist in Abb. 6 zu sehen, die Werte sind in Tab. 3 zusammengefasst.

In einer anderen Applikation wurde die Partikelgrößenverteilung einer 10 Ma.%igen Platin-Kohlenstoff-NMP(N-Methyl-2-pyrrolidon)-Paste im DT-1210 gemessen: Zu diesem Zweck wurde zunächst die reine NMP-Flüssigkeit (ohne disperse Phase) hinsichtlich akustischer Dämpfung und Viskosität charakterisiert. Die einmalige Messung ist erforderlich und wird dann für alle späteren Messungen in diesem Medium in der Datenbank gespeichert. Nach Bestimmung der Eigenschaften der Backgroundflüssigkeit wurde die Paste gemessen. Abb. 7 (S. 20) zeigt die Dämpfungsspektren der NMP-Flüssigkeit, der Paste und der besten von der Software berechneten Fitfunktion. In Abb. 8 (S. 20) ist die aus der Fitfunktion bestimmte Partikelgrößenverteilung zu sehen, Tab. 4 (S. 20) gibt die wichtigsten Resultate der Messung wieder.

Tabelle 2 *Ergebnisse der Partikelgrößenmessung der wässrigen Kohlenstoffdispersion*

Probe	D10 / µm	D50 / µm	D90 / µm	Häufigster Wert fein / µm	Häufigster Wert grob / µm	Grobanteil / %
Wässrige Kohlenstoffsuspension	0,11	0,22	0,39	0,22	3,13	18

Tabelle 3 *Ergebnisse der Zetapotentialmessung der wässrigen Kohlenstoffdispersion*

Zugegebene Menge Säure / Base / ml / l Dispersion	pH-Wert	Zeta-Potenzial / mV
1,80	9,75	-18
1,43	9,03	-17,6
1,17	8,38	-16,6
0,89	7,54	-15,9
0,56	6,84	-14,8
0,21	6,02	-12,6
0	5,51	-11,4
0,27	4,98	-7,5
0,91	4,18	2,3
5,74	3,48	9,1

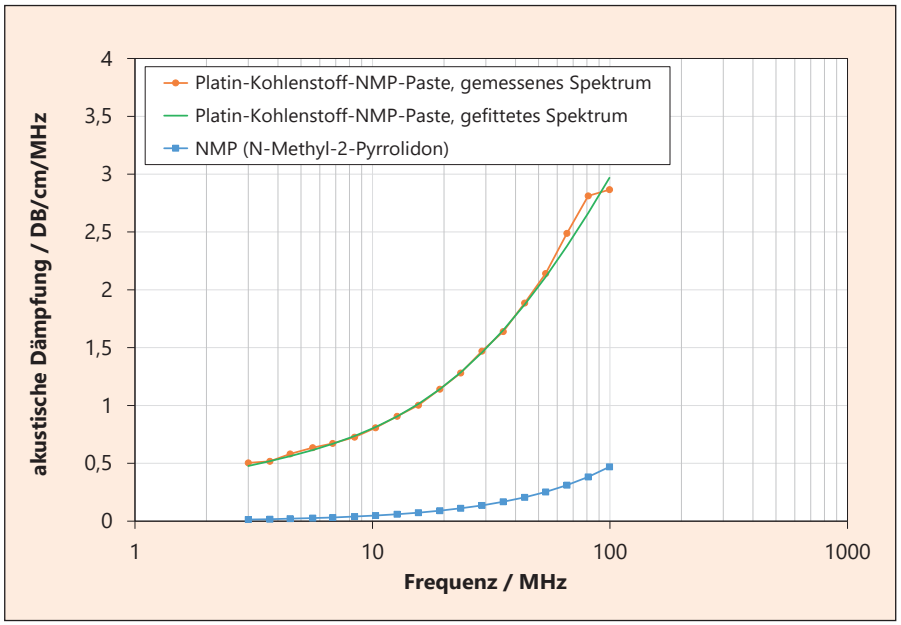


Abbildung 7 *gemessene akustische Dämpfungsspektren der Backgroundflüssigkeit NMP und der Platin-Kohlenstoff-NMP-Paste sowie der berechneten Fitfunktion für die Paste*

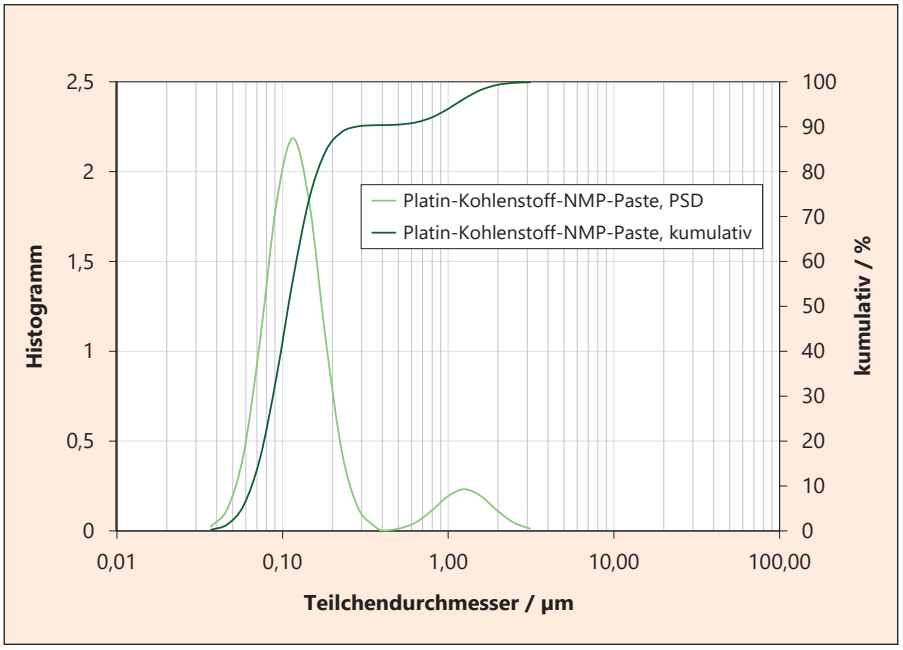


Abbildung 8 *Partikelgrößenverteilung der Platin-Kohlenstoff-NMP-Paste, bestimmt aus der in Abb. 7 gezeigten Fitfunktion*

Zusammenfassung

Das DT-1210 bietet mit der herausnehmbaren Silikonmesszelle erstmals die Möglichkeit, original konzentrierte Dispersionen und sogar Pasten mit sehr geringem Probenvolumen hinsichtlich Zetapotential und Partikelgrößenverteilung zu charakterisieren. Gezeigt wurde dies an verschiedenen Kohlenstoffsystemen, die für die Katalysatorherstellung eine wichtige Rolle spielen.

Sie wünschen eine Gerätedemonstration? Melden Sie sich einfach unter **info@3P-instruments.com** oder **+49 8134 93240**.

Literatur

/1/ Partikelwelt, Ausgabe 8, Dezember 2008, Fachbeiträge von Quantachrome

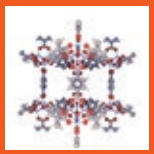
/2/ Andrei S. Dukhin, Philip J. Goetz, "Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound", 3. Auflage, ISBN-13: 978-0444639080, 2017, Elsevier

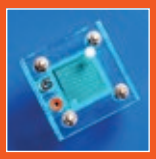
Tabelle 4 *Ergebnisse der Partikelgrößenmessung der Platin-Kohlenstoff-NMP-Paste mit dem DT-1210*

Probe	D10 / µm	D50 / µm	D90 / µm	Häufigster Wert fein / µm	Häufigster Wert grob / µm	Grobanteil / %
Platin-Kohlenstoff-NMP-Paste	0,06	0,11	0,283	0,12	1,25	10

Über die Anwendung von Stoffdaten für Sorptionsuntersuchungen von Adsorptiven bei unterschiedlichen Temperaturen

Dr. Dietmar Klank,
dietmar.klank@3P-instruments.com





Die jüngsten Entwicklungen bei Adsorptionsmessungen verschiedenster Materialien führen verstärkt zur Anwendung unterschiedlicher Messgase, um poröse und unporöse Oberflächenstrukturen besser charakterisieren zu können. Hierbei zeigt sich, dass den Nutzern von Sorptionsmesstechnik bisher oft nur unzureichende Parameter zur Messdurchführung und Datenauswertung zur Verfügung stehen. In der Literatur finden sich widersprüchliche oder zumindest nicht nachvollziehbare Stoffdaten als Grundlage für Sorptionsmessungen und deren Datenauswertungen. Sogar Stoffdaten in ISO-Normen sind durch fehlende Erläuterungen für Messdatenauswertungen inkonsistent. Im Folgenden werden solche Beispiele benannt, Lösungsansätze aufgezeigt und daraus abgeleitet, wie die Vergleichbarkeit von Messdaten bei texturbeschreibenden Sorptionsmessungen verbessert werden kann.

Edelgase als Adsorptive zur Oberflächen- und Porencharakterisierung

Immer mehr Forschungsgruppen erweitern ihre Messmöglichkeiten für die Anwendung von Edelgasen zur Texturbeschreibung, allem voran mittels Argonsorption bei 87 K. In der Literatur sind wesentliche Problemstellungen von Gassorptionsmessungen und der Anwendung von Auswertemodellen beschrieben /1-4/.

Edelgase besitzen gegenüber Stickstoff und anderen molekularen Adsorptiven wie Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff oder *n*-Butan die Vorteile, dass

- sich kugelförmige Edelgasatome nicht in unterschiedlichen Positionen an Feststoffe anlagern können
- der Platzbedarf eines Edelgasatoms nicht von seiner Lage abhängt
- Edelgasatome weder ein permanentes Dipol- noch ein Quadrupolmoment besitzen und sich somit nicht wie andere dipol- oder quadrupolare Adsorptivmoleküle auf unterschiedliche Weise zu den Oberflächengruppen der Feststoffe ausrichten.

Betrachtet man die Adsorptionswechselwirkungen für Mikro-, Meso- und Makroporen sowie unporöse Oberflächen, so ergeben sich die folgenden Mechanismen:

a) Bei niedrigen Relativdrücken wechselwirken die Adsorptive direkt mit der Feststoffoberfläche in den Mikroporen, d. h. das Quadrupolmoment des N_2-Moleküls nimmt wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis. Daher wird als Adsorptiv Argon 87 K empfohlen /5/.

b) Bei steigenden Relativdrücken, vor allem im BET-Bereich (p/p_0 = 0,05-0,30), wechselwirken die Adsorptive direkt mit der Feststoffoberfläche in den Meso- und Makroporen sowie an der externen Partikeloberfläche, d. h. auch hier wirken die genannten Eigenschaften des N_2-Moleküls negativ auf die Exaktheit der Ergebnisse ein. In ISO 9277 wird deshalb Argon 87 K nahe gelegt /1/.

c) Bei weiter steigenden Relativdrücken bildet sich eine mono- oder multimolekulare Adsorbatschicht auf der Feststoffoberfläche in Meso- und Makroporen sowie auf der externen Partikeloberfläche aus. Das heißt, weitere Adsorptivmoleküle kommen nicht mehr direkt mit polaren Spezies der Feststoffoberfläche in Kontakt. Somit sollten die verschiedenen Adsorptive bei Mesoporenauswertungen, z. B. mit der BJH-Methode, zu annähernd gleichen Ergebnissen führen, da nur der Aufbau der Monoschicht, nicht jedoch die Kapillarkondensation in Mesoporen und kleinen Makroporen durch die Feststoffpolarität beeinflusst wird.

Der Platzbedarf der Adsorbate zur Berechnung von BET-Oberflächen

Im Folgenden soll die Thematik ungeklärter Stoffdaten für die Bestimmung spezifischer Oberflächen (BET-Oberflächen) dargestellt werden. Hierzu wurden unter anderem Messungen mit verschiedenen Adsorptiven bei deren Siedetemperaturen an einem mesoporösen Standardmaterial durchgeführt (Abb. 1, /6/). Es handelt sich um ein nichtmikroporöses Referenzmaterial, um mögliche Mikroporeneffekte wie z. B. Porenausschlusseffekte oder kinetisch gehemmte Diffusion in Ultramikroporen auszuschließen.

Da das untersuchte Material (Adsorbens) keine Mikroporen besitzt, sind die einzigen direkten Kontaktflächen von Adsorbat und Adsorbens die bei der Monoschichtbedeckung im BET-Auswertebereich betroffenen Oberflächenbereiche. In Tab. 1 sind die BET-Oberflächen in Abhängigkeit von Adsorptiv und Messtemperatur sowie einige Parameter der Adsorptive aufgeführt.

Der Platzbedarf eines Adsorbatatoms oder -moleküls kann nach Gl. 1 berechnet werden /7/ und wurde für alle Adsorptive zur Berechnung der BET-Oberflächen in Tab. 1 angewendet:

$$a_m = 1{,}091 \cdot \left(\frac{M}{N_A \cdot \rho_l}\right)^{2/3} \qquad (1)$$

wobei a_m der Platzbedarf eines Adsorbatatoms bzw. –moleküls, M die molare Masse, N_A die Avogadrozahl und ρ_l die Dichte der flüssigen Adsorbatphase sind.

Die ermittelten BET-Oberflächen aus Tab. 2 lassen folgende Interpretationen zu:

- Bei der Anwendung der aus den Flüssigdichten ermittelten Adsorbat-Platzbedarfe führt die N_2 77 K-Methode zu mehr als 30 % größeren BET-Oberflächen als alle anderen Adsorptive.
- Dies kann aus einer höheren reduzierten Messtemperatur (letzte Spalte Tab. 1), aus dem Quadrupolmoment oder aus einem nicht zutreffenden Platzbedarf des nichtsphärischen N_2-Moleküls an dem untersuchten Silikamaterial resultieren.

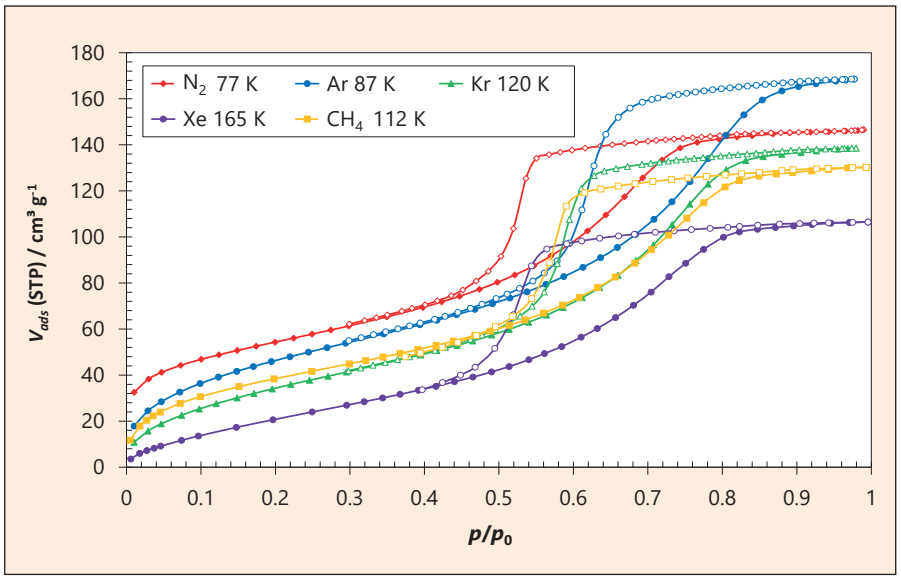


Abbildung 1 *Sorptionsisothermen eines mesoporösen Standardmaterials (BAM P-105) von Adsorptiven bei deren Siedepunkten*

Tabelle 1 *Messbedingungen und BET-Oberflächen der Isothermen aus Abb. 1 für das mesoporöse Standardmaterial BAM P-105*

Adsorptiv und Temperatur	A_{BET} / $m^2 g^{-1}$	a_m / nm^2	Polarisierbarkeit α / 10^{-24} cm^3	Quadrupolmoment / 10^{-40} C m^2	$T_{red} = T/T_{crit.}$
N_2 77 K	200	0,162	1,74	- 4,72	0,611
Ar 87 K	150	0,142	1,63	0	0,576
Kr 120 K	140	0,162	2,46	0	0,574
Xe 165 K	120	0,192	4,09	0	0,569
CH_4 112 K	150	0,174	2,59	0	0,586

mit: A_{BET}...BET-Oberfläche; a_m...Platzbedarf eines Adsorbatatoms bzw. -moleküls

- Die fallenden BET-Oberflächen in der Reihe der Edelgase könnten durch die Polarisierbarkeiten dieser Atome begründet sein. Es bleibt zu untersuchen, ob diese Abhängigkeit durch weitere Studien auch bei anderen Materialien gefunden wird.

Zum Thema Platzbedarf von Adsorbaten wird in der Literatur /1 – 3/ sehr oft auf McClellan und Harnsberger /7/ Bezug genommen, die bereits im Jahr 1967 einen umfassenden Vergleich von Messergebnissen mit entsprechenden Empfehlungen veröffentlichten. Davon ausgehend, dass die BET-Methode ursprünglich nur für die Charakterisierung von Katalysatoren entwickelt wurde, stellten ihre seinerzeitigen Empfehlungen einen wesentlichen Fortschritt für die Verbreitung der Gassorptionsmethode zur Charakterisierung von anderen Materialienarten dar. McClellan und Harnsberger /7/ schreiben über ihre eigene Herangehensweise bzgl. der traditionellen Anwendung von N_2 bei 77 K unmissverständlich: "Most workers use 16.2 A^2, and we have chosen this as our working standard." Dieser Bezug aus vor allem praktischen Erwägungen (leicht verfügbares N_2-Messgas und Flüssigstickstoff zur Temperierung) für die Nutzung von N_2 77 K als Bezugssystem bedeuten, dass wesentliche Annahmen für andere Adsorptive nach wie vor auf dem Vergleich mit N_2 77 K-Messungen basieren, d. h. auf der Adsorption eines nichtsphärischen Moleküls mit signifikantem Quadrupolmoment. Denn so wie McClellan und Harnsberger bei ihren umfangreichen Datenanalysen N_2 77 K als Bezugssystem beibehielten, zieht sich diese Herangehensweise durch die Jahrzehnte von Adsorptionsliteratur bis hin zu den Angaben in aktuellen Normen. Lowell et. al. /3/

Tabelle 2 Vergleich des Platzbedarfs von Adsorbaten aus ISO 9277 /3/ mit den Werten einer kommerziellen Gerätesoftware /5/ und konsistenten Werten aus Gl. 1

Adsorptiv	T / K	Platzbedarf / nm²				
		empfohlen in /1/	Werte nach /2/	Werte nach /3/	Werte nach /4/	berechnet aus Gl. 1
N_2	77	0,162	0,162	0,162	0,162	0,1626
Ar	77	0,138	0,138	0,138	0,1385	0,1411
Ar	87	0,142	n.a.	0,142	0,142	0,1433
Kr	77	0,202	0,202	0,202	0,205	0,1522
Kr	87	n.a.	n.a.	n.a.	0,205	0,1550
Kr	120	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1577
Xe	77	0,168	0,170	0,168	n.a.	0,1694
Xe	165	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1923
CO_2	195	0,195	0,210	0,195	n.a.	0,1636
CO_2	273	0,210	n.a.	0,210	0,210	0,2009
O_2	77	0,141	0,141	0,141	n.a.	0,1354
O_2	90	n.a.	n.a.	n.a.	n.a	0,1412

mit T...Temperatur, A_{BET}...BET-Oberfläche

schreiben z. B. bezüglich der Anwendung der Kryptonadsorption bei 77 K zur Bestimmung kleiner spezifischer Oberflächen: "The cross-sectional area calculated from the density of the supercooled liquid krypton is 0.152 nm²... but the higher cross-sectional area of 0.202 nm²... is commonly used." Interessanterweise übernahmen Lowell et. al. /3/ sowie die ISO-Norm 9277 /1/ und andere Autoren diesen Platzbedarf von 0,202 nm² für Krypton bei 77 K, obwohl dieser Wert von McClellan und Harnsberger /7/ nicht für Kr 77 K, sondern für Kr bei 195 K empfohlen wurde. Die Temperaturabhängigkeit des Platzbedarfs von Adsorbaten wird damit negiert, sollte aber ebenfalls bei Datenauswertungen von Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen berücksichtigt werden. Hier ergänzen sich seit Jahrzehnten bekannte Erkenntnisse mit neuesten Computersimulationen, unter anderem in /7/ wird anhand solcher Simulationen die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichte und damit des gemittelten Platzbedarfs der Adsorbatteilchen dargestellt. Insbesondere wenn neue Untersuchungen die bisher schon bekannten Annahmen wie die Temperaturabhängigkeit des Adsorbatplatzbedarfs bestätigen, sollten sie in Normen und Empfehlungen umgesetzt oder die dortigen Stoffdaten zumindest

Tabelle 3 BET-Oberfläche von Porenbeton in Abhängigkeit vom Adsorptiv

Adsorptiv und Temperatur	A_{BET} / m² g⁻¹	Vergleich. A_{BET} vs. A_{BET} von Ar 87 K / %	Quadrupolmoment / 10^{-40} C m²
Ar 87 K	42,0	0	0,00
O_2 90 K	49,4	+ 18	- 1,03
N_2 77 K	65,9	+ 57	- 4,72
CO_2 195 K	111,1	+ 165	- 13,40

erläutert werden. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, gibt es in etlichen Publikationen nicht weiter erklärte Annahmen, die z. B. zu Sonderregelungen für Krypton 77 K- und CO_2 195 K- Auswertungen führen. Wie in Tab. 2 gezeigt wird, gelangten solche Inkonsistenzen in den Anhang 1 der ISO 9277, wo dem Xenonatom ein Platzbedarf von 0,168 nm² zugewiesen wird, für das kleinere Kryptonatom jedoch ein deutlich größerer Platzbedarf von 0,202 nm² angegeben wird.

Weiterhin sind die in Tab. 2 Spalte 4 von der kommerziellen Software /4/ angegebenen Werte für Krypton nicht temperaturabhängig, wie es physikalisch sinnvoll wäre, d. h. für den Krypton-Platzbedarf bei 77 K und 87 K wird ein konstanter Wert von 0,205 nm² postuliert. Der Wert von Sauerstoff in Tab. 2 Spalte 3 (ISO 9277) entspricht sicher nicht zufällig dem Wert der letzten Tabellenspalte für Sauerstoff bei 90 K. Dies sind nur einige Beispiele, wie sich Ungereimtheiten durch die Literatur und Laborpraktiken ziehen und so die Bewertung der Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Sorptionsergebnissen erschweren.

Es gibt inzwischen eine Vielzahl von Messergebnissen, welche die Anwendung von N_2 77 K mit einem Platzbedarf von 0,162 nm² wissenschaftlich mehr als fragwürdig erscheinen lassen. Betrachtet man weitere Adsorptivmoleküle mit Quadrupolmomenten, so ergibt sich ein zusätzliches Indiz für den wesentlichen Einfluss des Quadrupolmoments auf BET-Oberflächen aus Messergebnissen, die aus Ar, O_2, N_2 und CO_2-Messungen bei den entsprechenden Siedetemperaturen erhalten wurden und in Tab. 3 dargestellt sind. Beim untersuchten Porenbeton ist eine sehr deutliche Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Quadrupolmoment des Adsorptivs zu erkennen.

Die praktische Anwendung verschiedener Adsorptive und Messtemperaturen

Die relevanten Adsorptive zur Oberflächen- und Porencharakterisierung haben unterschiedliche Siedetemperaturen und erfordern entsprechende Messtemperaturen, wie z. B. in Tab. 2 (S. 23) aufgeführt. Durch die jüngsten technologischen Entwicklungen von 3P Instruments ist es einfach geworden, solche variablen Messtemperaturen für Gassorptionsmessungen zu realisieren.

Das cryoTune (Abb. 2) ist ein externer Temperaturcontroller, der nur flüssigen Stickstoff zur Kühlung benötigt und den Temperaturbereich 82 K – 323 K für Sorptionsmessungen abdeckt. Es ist prinzipiell einsetzbar in Kombination mit Adsorptionsgeräten beliebiger Gerätehersteller. 3P Instruments besitzt dafür umfangreiche Erfahrungen, bietet die entsprechenden Anschlüsse sowohl an eigene als auch an Geräte anderer Hersteller und unterstützt die Nutzung von cryoTune-Anwendern mit Bedienervideos. Die Temperaturkalibrierung eines cryoTune ist durch den Gerätenutzer sehr einfach möglich, so dass eine enorme Service- und Wartungsfreundlichkeit gewährleistet ist.

Schlussfolgerungen

Die sehr aufwendige Arbeit von McClellan und Harnsberger /7/ und die heutzutage hohe Flexibilität für die Anwendbarkeit von Adsorptiven und variablen Messtemperaturen bedarf einer neuen Bewertung dahingehend, dass auf N_2 77 K basierende Aussagen und Empfehlungen kritisch zu hinterfragen sind. Eine wissenschaftlich sinnvollere Grundlage zum nichtsphärischen und quadrupolaren N_2 77 K scheint das in der Literatur /1 – 6/ oft erwähnte, aber bisher für Texturcharakterisierungen noch nicht konsequent angewendete, sphärische und unpolare Ar 87 K zu sein. Oberflächenpolaritäten sollten verstärkt durch die kombinierte Anwendung von unpolaren (Ar, Kr, Xe, CH_4) und quadrupolaren (O_2, N_2, CO_2) Adsorptiven untersucht werden. Mit Hilfe der cryoTune-Serie sind solche Messungen und Vergleiche für (fast) jeden Nutzer eines modernen Sorptionsgerätes möglich.

Für die Verwendung des Platzbedarfs der Adsorbate wird eine Konsistenz in der Herangehensweise empfohlen. Bereits in der umfassenden Arbeit von McClellan und Harnsberger /7/ vor mehr als 50 Jahren wurde die Bestimmung des Platzbedarfs aus den Flüssigdichten in den Mittelpunkt gestellt. Wenn man diese Werte (Tab. 2, rechte Spalte) konsequent verwendet, so kann man die Unterschiede in den ermittelten BET-Oberflächen oft auf spezielle Wechselwirkungen der verschiedenen Adsorptive zum Feststoff zurückführen, wie in Tab. 1 und 3 gezeigt wird. Zusätzlich sind diese Parameter dann auch temperaturabhängig anzuwenden, wie in Tab. 2 (rechte Spalte) z. B. für Kryptonmessungen bei 77 K, 87 K und 120 K aufgeführt.

Neben dem im Beitrag diskutierten Platzbedarf von Adsorbaten sind für Datenauswertungen weitere Adsorptivparameter wie Sättigungsdampfdrücke, Nichtidealitätskoeffizienten und Adsorbatdichten notwendig. Auch diese sind teilweise in der Literatur widersprüchlich dargestellt. Deshalb stellt 3P Instruments neue Ergebnisse und Empfehlungen dazu auf dem nächsten Adsorptionsworkshop am 13. April 2021 vor. Mehr Informationen zum Workshop und den weiteren Veranstaltungen in der 3P-Adsorptionswoche 2021 finden Sie hier:

https://www.3p-instruments.com/de/adsorption-week/

Wenn Sie aber schon vorher an einem Erfahrungsaustausch zur Anwendung alternativer Adsorptive und der Stoffdaten interessiert sind oder Ihre Materialien im Rahmen von Projekten bzw. Auftrags-, Test- oder Vergleichsmessungen besprechen möchten, melden Sie sich gerne bei **info@3P-instruments.com**!

Literatur

/1/ ISO 9277:2010: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method

/2/ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing "Adsorption by powders & porous solids", Academic Press 1999

/3/ S. Lowell et. al. „Characterization of porous solids and powders", Kluwer 2004

/4/ Quantachrome software, version ASiQwin 5.21, 2017

/5/ IUPAC recommendation, Pure Appl. Chem. 87(9-10), 2015, 1051-1069

/6/ S. Dantas et. al, Langmuir 2019, 35, 11291–11298

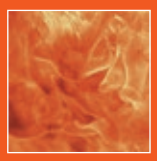
/7/ A. L. McClellan, F. Harnsberger, Journal of Colloid and Interface Science 23 (1967), 577-599

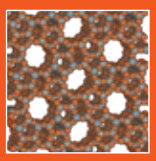
/8/ C. Reichenbach, D. Klank, Vortrag Fachgruppe Adsorption, Berchtesgaden 2020

Abbildung 2 *Das cryoTune: platz- und energiesparend sowie völlig geräuschlos (kein Kompressor) werden Messtemperaturen für Sorptionsmessungen im Temperaturbereich von 82 K bis 323 K realisiert. In Verbindung mit dem Sorptionsgerät 3P micro 300 kann man alle drei Messstationen mit verschiedenen Messgasen betreiben, z. B. kann man parallel ein Material mit Ar 87 K, N_2 77 K und CO_2 195 K vermessen.*

Untersuchungen zur adsorptiven CO_2-Entfernung aus Stickstoff bei unterschiedlichen Feuchten

Dr. Andreas Möller, Konrad Eisinger, Dr. Carsten Blum
andreas.moeller@3P-instruments.com





Einleitung

Um die Klimaziele der EU zu erreichen, werden verschiedene Strategien verfolgt. Neben der Einsparung von fossilen Brennstoffen werden auch Möglichkeiten der aktiven Entfernung von CO_2 aus der Luft oder Abgasen durch Adsorption untersucht /1, 2/. Diese Verfahren sind nur dann sinnvoll, wenn akzeptable Abscheideraten erzielt werden und diese energieeffizient arbeiten /3/. Solche Methoden müssen robust gegenüber Störkomponenten, welche mit schwankender Konzentration auftreten können, ausgelegt sein und eine gute Langzeitstabilität aufweisen. Als Störkomponente spielt hauptsächlich Wasser eine Rolle /4/.

In dieser Arbeit wurden Materialien auf ihre Eignung in adsorptiven Anlagen zur CO_2-Abscheidung aus Luft untersucht. Die porösen Materialien müssen hohe Sorptionskapazitäten, hohe Selektivitäten für CO_2, eine schnelle Sorptionskinetik, gute Regenerierbarkeit und eine hohe Zyklenstabilität besitzen. Studiert wurde auch der Einfluss von Feuchte auf die Sorptionskapazitäten an den Zeolithen 4A und 5A und an einem aminfunktionalisierten Polymer. Um auf die Anwendung übertragbare Ergebnisse zu erzielen, wurde eine dynamische Messmethode verwendet und die erhaltenen Durchbruchskurven bezüglich der Sorptionskapazitäten und hinsichtlich der Sorptionskinetiken diskutiert. Zusätzlich zu den CO_2-Durchbruchskurven wurden Durchbruchskurven von Wasserdampf und deren Temperaturverläufe bei 50 % relativer Feuchte und 313 K bei 1 bar aufgenommen.

Experimentelles

Materialien und Probenvorbereitung

Für die Untersuchungen wurden zwei engporige Zeolithe, 4A und 5A, und ein aminfunktionalisiertes makroporöses Polymer, Lewatit VP OC 1065, ausgewählt. Die Zeolithe haben Partikelgrößen von ca. 1,5 bis 2,5 mm, das Polymer weist kleinere Partikel von ca. 0,5 mm auf. Als Fluide kamen CO_2 mit einer Reinheit von 99,995 % und N_2 mit 99,999 % zum Einsatz. Für die Untersuchungen in Gegenwart von Feuchte wurde der geräteinterne Verdampfer mit destilliertem Wasser betrieben. Beide Zeolithe wurden nach Einbau in einem N_2-Gasstrom von 300 ml·min^{-1} in-situ ausgeheizt. Das Aufheizen der Materialien wurde mit einer Rampe von 2 K·min^{-1} realisiert und die Temperatur von 673 K für 300 min gehalten. Das Polymer wurde mit 10 K·min^{-1} auf 383 K ausgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur belassen. Für dieses Material wurde ebenso ein N_2-Gasstrom von 300 ml·min^{-1} als Schleppgas eingestellt.

Durchbruchskurven

Alle Kurven wurden am Durchbruchskurvenanalysator mixSorb L von 3P Instruments gemessen. Der Adsorber besitzt einen Durchmesser von 3 cm und eine Höhe von 20 cm. Er ist mit vier Temperatursensoren ausgestattet und aus Edelstahl gefertigt. Die Gasphasenzusammensetzung am Adsorberausgang wurde durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor und zusätzlich mit einem Massenspektrometer analysiert. Alle Auswertungen erfolgten mit dem Datensatz des Massenspektrometers.

Nach der Probenvorbereitung wurde der Adsorber mit dem Trägergas gespült und auf die Messtemperatur von 313 K thermostatisiert. Im Fall der Messungen ohne Feuchte wurde als Trägergas Stickstoff genutzt, wohingegen für die Messungen mit Feuchtigkeit vorbefeuchteter Stickstoff mit einer relativen Feuchte von 50 % verwendet wurde. Nach Erreichen konstanter Bedingungen (Temperatur, Signale der Analysatoren etc.) wurde Kohlenstoffdioxid hinzudosiert. Der Gesamtgasstrom lag während

der Messungen bei 5.000 ml·min^{-1} (STP). Dies entspricht einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,135 m·s^{-1}. Die Messungen wurden nach Erreichen des steady-state Zustandes beendet. Dieser Zustand ist durch konstante Temperaturen im Festbett und einer gleichbleibenden Gaszusammensetzung am Adsorberausgang gekennzeichnet. Nach Beendigung der jeweiligen Aufnahme der Durchbruchskurven mit CO_2 aus trockenem Trägergas wurden die Proben nochmals auf 523 K im Fall der Zeolithe und 383 K im Fall des Polymers ausgeheizt, um CO_2 zu desorbieren. Der Fortschritt des Desorptionsprozesses wurde analytisch überwacht. Anschließend wurden Durchbruchskurven von Wasserdampf mit einer relativen Feuchte von 50 % bei 313 K und 1 bar absolut gemessen. Nach Erreichen des Gleichgewichts wurde wiederum eine CO_2-Durchbruchskurve an jeder Probe ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Unter trockenen Bedingungen weisen die Zeolithe eine gute Sorptionskapazität und Kinetik auf. Die höchste Sorptionskapazität wurde am Zeolith 4A mit 0,768 mmol·g^{-1} erhalten. Für den Lewatit ergibt sich eine Sorptionskapazität von 0,605 mmol·g^{-1}, für den Zeolith 5A wurde eine Kapazität von 0,341 mmol·g^{-1} ermittelt. Die geringere Aufnahmekapazität des Zeolith 5A gegenüber Zeolith 4A bei geringem CO_2-Partialdruck lässt sich mit der größeren Porenweite und dadurch geringeren Wechselwirkungen erklären. Die hohe Kapazität des makroporösen Polymers ist nicht auf das Porensystem, sondern auf die Aminfunktionalisierung der Oberfläche und damit verbundener hoher Affinität dieser Gruppen gegenüber CO_2 zurückzuführen. Die Durchbruchskurven unter trockenen Bedingungen sind in Abb. 1 dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Temperatur verzichtet.

Auf den ersten Blick stellt man eine Abweichung zwischen den erhaltenen Beladungen und den Durchbruchszeiten fest. Im Vergleich zur hohen Beladung des Polymers ist die Fläche vor der Durchbruchskurve gering. Dies ist begründet durch den Bezug auf das Volumen des Adsorbers. Aufgrund der geringen Schüttdichte fällt das Polymer volumenbezogen zurück. Der Zeolith 4A bietet bezogen auf das Adsorbervolumen die beste Sorptionskapazität der drei Materialien. Solche Effekte müssen in der Auslegung großtechnischer Anlagen berücksichtigt werden. Eine weitere Beobachtung aus Abb. 1 ist die stärker verrauschte Kurve am Lewatit. Dies lässt sich über die starke Volumenverringerung durch Trocknung begründen, wodurch der Adsorber nicht mehr über das ganze Volumen gefüllt ist. Durch leichte Partikel kommt es dann zu Bewegungen in der Schüttung, d. h. es liegt streng genommen kein Festbett vor. Auch diese Tatsache ist bei der Gestaltung von großtechnischen Anlagen zu beachten. Aus den Durchbruchskurven lassen sich Aussagen über die Sorptionskinetik ableiten. Der Zeolith 5A weist die beste Kinetik auf, da die Durchbruchskurve einen steilen Anstieg zeigt. Das Polymer und der Zeolith 4A zeigen breite, langsam steigende Durchbruchskurven, was auf Limitierungen dieser Materialien hindeutet. Im Falle des Zeolith 4A ist die langsamere Kinetik wahrscheinlich auf das engere Porensystem zurückzuführen, auch ein Einfluss des Binders kann nicht ausgeschlossen werden. Es handelt sich beim Zeolithen eher um Transportlimitierungen. Bei dem makroporösen Polymer ist ein limitierender Effekt an der aminfunktionalisierten Oberfläche als Transportlimitierung zu vermuten. Die Kinetik am Polymer ist auch ein Grund für geringere Beladungen in dynamischen Experimenten verglichen zu Gleichgewichtsdaten aus der Literatur /5/. Diese Limitierung muss bei der Dimensionierung technischer Anlagen beachtet werden, da häufig in solchen Anlagen noch höhere Leerrohrgeschwindigkeiten erreicht werden /6/.

In den Abb. 2 bis 4 sind die Durchbruchskurven von Wasser bei einer Feuchte von 50 % aus einem Stickstoffstrom bei 313 K und Umgebungsdruck sowie deren Temperaturprofile gezeigt. Diese sind insofern wertvoll, weil die Temperaturverläufe einen zusätzlichen Hinweis zur Affinität der Materialien gegenüber Wasser bieten. Für einen besseren Vergleich der Materialien sind alle Abbildungen gleich skaliert.

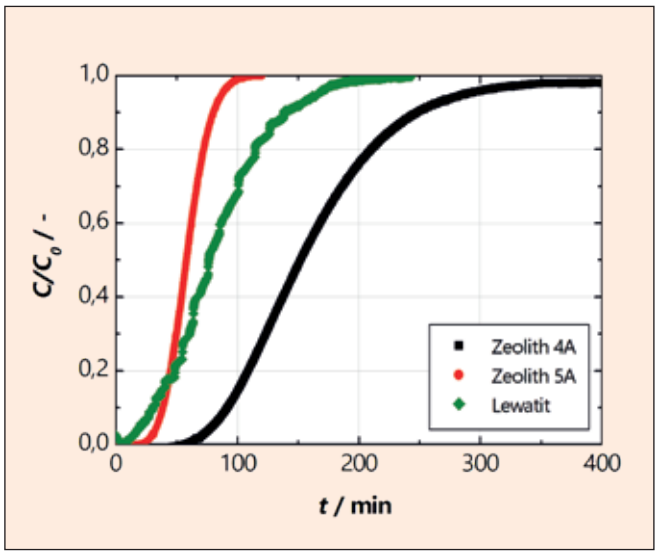


Abbildung 1 Durchbruchskurven von 2.000 ppm CO_2 aus trockenem Stickstoff an Zeolith 4A, 5A und Lewatit VP OC 1065 bei 313 K, 1 bar, 5.000 cm^3·min^{-1}

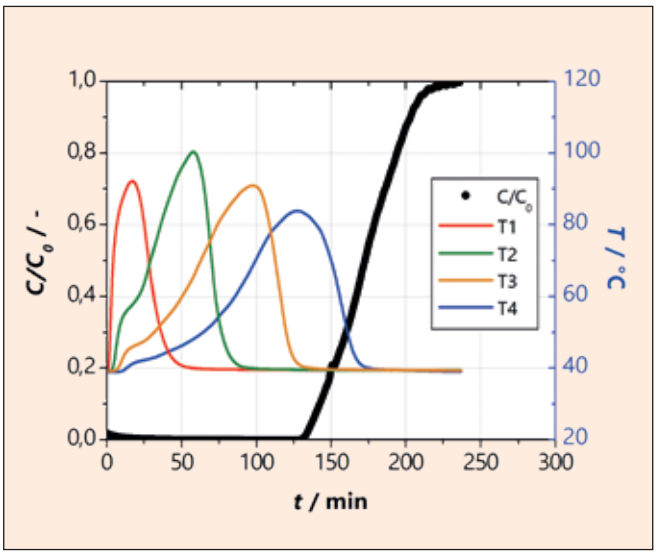


Abbildung 2 Durchbruchskurve von Wasser an Zeolith 4A bei 313 K, 1 bar, 5.000 cm^3·min^1, rel. Feuchte 50 %

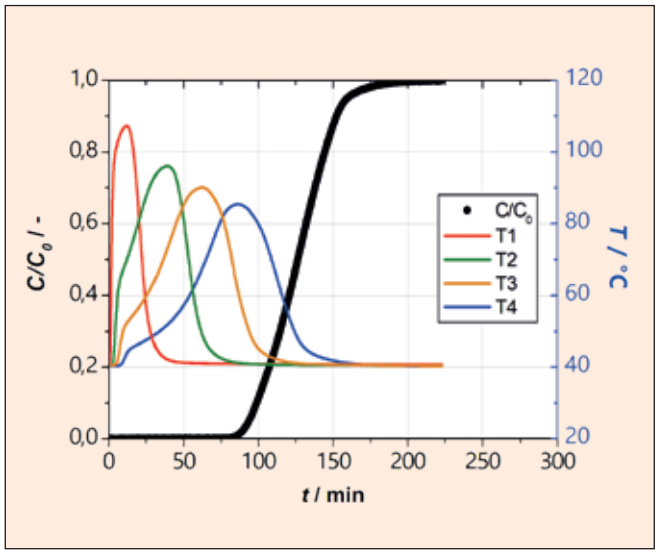


Abbildung 3 *Durchbruchskurve von Wasser an Zeolith 5A bei 313 K, 1 bar, 5.000 cm³·min¹, rel. Feuchte 50 %*

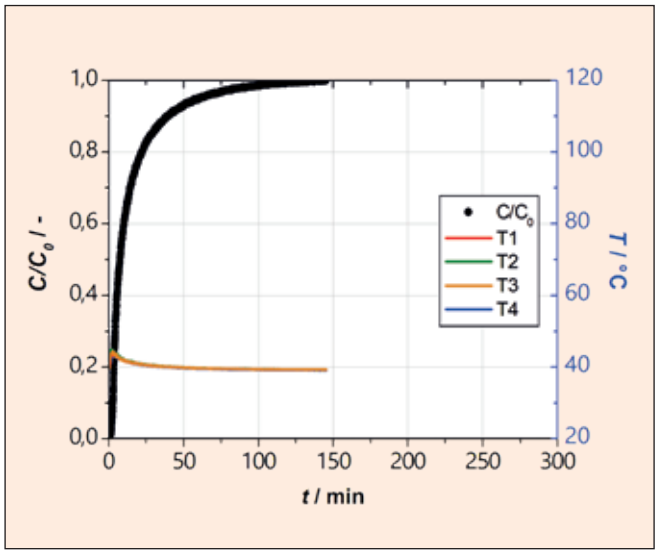


Abbildung 4 *Durchbruchskurve von Wasser an Lewatit VP OC 1065 bei 313 K, 1 bar, 5.000 cm³·min⁻¹, rel. Feuchte 50 %*

Anhand der Durchbruchszeiten und der Temperaturverläufe kann von sehr hohen Sorptionskapazitäten und Affinitäten für beide Zeolithe ausgegangen werden. Durch die Sorptionswärme werden Temperaturspitzen von ca. 373 K im Bett erreicht. Hingegen zeigt das Polymer nur geringe Temperaturanstiege, einhergehend mit einer geringen Sorptionskapazität. Es ist davon auszugehen, dass vor allem die primären Amingruppen mit dem Wasser wechselwirken.

Die Durchbruchskurven von CO_2 in Gegenwart von Feuchte sind in Abb. 5 dargestellt. Aufgrund der konstanten Wasserdampfkonzentration und der niedrigen CO_2-Konzentration und damit geringer Verdrängungseffekte während der Versuche wurden die Wasserdampfsignale der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Es zeigt sich, dass für die Zeolithe Spontandurchbrüche detektiert werden. Die Beladung ist in beiden Fällen nahezu Null. Wasser wird im zeolithischen Porensystem so stark adsorbiert, dass es zu keiner merklichen Verdrängung durch CO_2 kommt.

Beide Zeolithe sind daher für die CO_2-Abtrennung aus feuchten Gasströmen, wie es bei Direct Air Capturing Anwendungen der Fall wäre, kaum geeignet. Für die Aufreinigung trockener Gasströme zeigen sie jedoch Vorteile aufgrund besserer Kinetik. Für das Polymer wurde eine Sorptionsbeladung von 0,819 mmol·g^{-1} erhalten. Dieses Adsorbens ist von den gewählten Materialien am besten befähigt, CO_2 im Bereich niedriger Konzentrationen in Gegenwart von Feuchte zu adsorbieren, und damit für die Anwendung Direct Air Capturing prädestiniert. Alle erhaltenen Beladungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Aufgrund der langsamen Kinetik wurde auch bei Lewatit kurz nach Start des Versuches CO_2 am Adsorberausgang detektiert, was sich in einer schnell ansteigenden CO_2-Konzentration äußert. Unter den gewählten Bedingungen wird demnach nur eine Verringerung und keine vollständige Entfernung von CO_2 im Gasgemisch erreicht. Schwerpunkt der Materialentwicklung könnte die Verbesserung der Kinetik des Polymers darstellen. Interessant ist die Beobachtung, dass die Schwankungen der Durchbruchskurve für das Polymer in Gegenwart von Feuchte geringer ausgeprägt sind als im trockenem Zustand, was vermutlich auf eine Quellung des Harzes durch Befeuchtung mit Wasser zurückzuführen ist /7/.

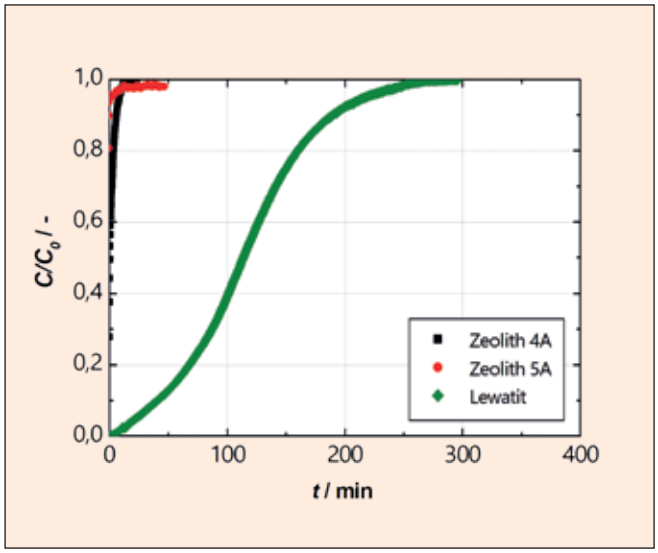


Abbildung 5 *Durchbruchskurven von 2.000 ppm CO_2 aus einem feuchten Stickstoffstrom an Zeolith 4A, 5A und Lewatit VP OC 1065 bei 313 K, 50 % relative Feuchte, 1 bar und 5000 cm³·min⁻¹*

Tabelle 1 *Beladungen aus Durchbruchsversuchen von 2.000 ppm CO_2 aus trockenem und feuchtem (50 % RH) Stickstoff bei 313 K, 1 bar, Volumenstrom 5.000 cm³·min⁻¹*

Probe	CO_2-Beladung aus trockenem N_2	CO_2-Beladung aus feuchtem N_2
Zeolith 4A	0,768 mmol·g^{-1}	< 0,010 mmol·g^{-1}
Zeolith 5A	0,341 mmol·g^{-1}	< 0,010 mmol·g^{-1}
Lewatit VP OC 1065	0,605 mmol·g^{-1}	0,819 mmol·g^{-1}

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass der Zeolith 4A bei Abwesenheit von Feuchte die beste Abscheideleistung unter den vorgegebenen Bedingungen aufweist. Dies liegt hautsächlich an der volumenbezogenen Betrachtung der Ergebnisse. Aufgrund geringerer Schüttdichte erreicht der mit Lewatit gefüllte Adsorber eine geringere Abscheideleistung, obwohl die massebezogenen Beladungen des Polymers ähnlich hoch liegen. Diese Effekte müssen bei der Auslegung von Anlagen berücksichtigt werden.

Die Durchbruchskurven von Wasserdampf zeigen erwartungsgemäß sehr starke Affinitäten beider Zeolithe, welche sich in ausgeprägte Temperaturspitzen bis ca. 373 K im Adsorber äußern. Das Polymer weist zwar auch eine gewisse Sorptionskapazität gegenüber Wasser auf, diese ist jedoch mit einem viel geringeren Temperaturprofil verknüpft. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass für das Polymer eine geringere Affinität bezüglich Wasser vorliegt. Die Sorptionskapazität gegenüber Wasser ist hier ebenfalls geringer.

Für die Durchbrüche von 2.000 ppm CO_2 aus einem feuchten Trägergasstrom an mit Wasser konditionierten Proben kann ein vollständiger Zusammenbruch der Sorptionskapazität für die Zeolithe beobachtet werden, während die Sorptionskapazität am aminfunktionalisierten Polymer sogar noch zunimmt. Aufgrund der orientierenden, praxisnahen Versuche kann Lewatit für die Anwendung im Direct Air Capturing empfohlen werden. Für die Materialentwicklung zeigen die Experimente den wertvollen Hinweis, dass eine Verbesserung der Sorptionskinetik des Polymers wünschenswert erscheint.

Lassen Sie sich von der Leistungsfähigkeit unserer mixSorb-Systeme gerne persönlich überzeugen, für größere Probemengen gibt es die mixSorb L- und für sehr kleine Probemengen die mixSorb-S-Serie. Gerätedemonstrationen oder Testmessungen Ihrer Proben in unserem Analyselabor gehören zu unserem Service.

Sie erreichen uns unter **info@3P-instruments.com** oder **+49 8134 93240**.

Literatur

/1/ C.H. Yu, C.H. Huang, C.S. Tan, Aerosol Air Qual. Res., 2012, 12, 745-769

/2/ T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, J. of Membrane Science, 2010, 359 (1-2), 126-139

/3/ A. Goeppert, H. Zhang, M. Czaun, R.B. May, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, S.R. Narayanan, ChemSusChem, 2014, 7 (5), 1386-1397

/4/ A. Kumar, D.G. Madden, M. Lusi,K.-J. Chen, E.A. Daniels, T. Curtin, J.J. Perry, M.J. Zaworotko, Angewandte Chemie, 2015, 54 (48), 14372-14377

/5/ W. Buijs, S de Flart, Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 12297-12304

/6/ H.W. Kajszika, Adsorptive Abluftreinigung und Lösungsmittelrückgewinnung durch Inertgasregenerierung, Herbert Utz-Verlag, München 1998.

/7/ M. Parvazinia, S. Garcia, M. Maroto-Valer, Chemical Engineering Journal, 2018, 331, 335–342

Einladung zur Online-3P-Adsorptionswoche im April 2021

Der **Workshop am 13.04.2021** befasst sich mit den jüngsten Entwicklungen und Trends bei der Charakterisierung poröser und feindisperser Materialien mit Hilfe von Gassorption und ergänzenden Techniken.

Der Schwerpunkt liegt auf aktuellen technischen und theoretischen Ansätzen bei der Analyse klassischer Adsorbenzien sowie neuartiger poröser Systeme von A wie Aktivkohle bis Z wie Zeolithe!

LEIPZIGER SYMPOSIUM on dynamic sorption

Das **Symposium am 14.04.2021** wird das weite Feld zwischen Modellierung, Materialien und Anwendungen abdecken.
Im Anschluss dient die Veranstaltung dem Austausch von Nutzererfahrungen und regt die Entwicklung neuer Messtechniken auf der Basis dynamischer Sorption an.

Das Symposium gibt einen Überblick über die Modellierung dynamischer Sorptionsprozesse.
Dabei wird die Methodik moderner experimenteller Technologien von Experten auf diesem Gebiet vermittelt.

Registrierung & Information:
https://www.3p-instruments.com/de/adsorption-week/

Hochselektive Materialien für die Festphasenextraktion von Edelmetallen aus Prozess- und Recyclingwässern

Dr. Hans Uhlig, Institut für Nichtklassische Chemie e.V. (INC)
uhlig@inc.uni-leipzig.de

Problem- und Zielstellung

Die selektive Abtrennung von Edelmetallen aus Recyclinglösungen gewinnt aufgrund der stetig steigenden Rohstoffpreise, dem sinkenden Metallgehalt der Erze und der hohen Wertschöpfung zunehmend an Interesse. Edelmetalle wie Platin, Palladium und Ruthenium aus Katalysatoren oder anderen Quellen z. B. aus der Elektronikindustrie sind in den entsprechenden Recyclinglösungen nur in geringen Prozentsätzen enthalten. Die Aufarbeitung derartiger Recyclinglösungen geht daher immer mit Anreicherungsverfahren einher. Neben den Standardverfahren wie Klassieren, Elektrolyse oder dem Ausfällen als schwerlösliche Verbindung wird vor allem die Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Rückgewinnung von Platinmetallen aus Primär- und Sekundärrohstoffen verstärkt genutzt.

Für die Abtrennung von Edelmetallen aus wässrigen Lösungen sind Materialien nötig, die sowohl hohe Kapazitäten als auch hohe Selektivitäten besitzen. Diese Eigenschaften können neuartige organische Ankergruppen vorweisen. Komplexbildende organische Moleküle erlauben ein effizientes Abtrennen von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen mit hoher Selektivität. Diese Ankergruppen verfügen über definierte Bereiche innerhalb des Moleküls, die aufgrund der Größe des Metallions, der Wertigkeit des Ions und/oder den Koordinationseigenschaften nur von dem entsprechenden abzutrennendem Metallion besetzt werden können.

Das Ziel der hier vorgestellten Arbeiten bestand in der Synthese neuartiger hochselektiver Materialien, die für die Abtrennung von Edelmetallen aus Prozesswässern Anwendung finden können. Die Untersuchungen wurden in einem gemeinsamen Projekt zwischen dem Institut für Nichtklassische Chemie e.V. in Leipzig (INC) und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Potsdam, gefördert durch die AiF (BMWi AiF-IGF 18743 BR), realisiert.

Trägermaterialien auf Basis silikatischer Formkörper

Als Trägermaterialien wurden ein poröses Silikagel (Millipore-PrepPak®-500/Silica) sowie speziell synthetisierte poröse Glasmaterialien mit definierten Porengrößen verwendet. Eine Anbindung von funktionellen Oberflächengruppen wie z. B. dem 3-Chloropropyltrimethoxysilan gelang mit unterschiedlichen Beladungskapazitäten. Neben den bereits etablierten und verwendeten Charakterisierungstechniken wie Stickstofftieftemperatursorption und Quecksilber-Porosimetrie zur Texturanalytik, Partikelgrößenanalytik sowie alternativer Techniken wie Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS), ICP-OES, AAS oder REM-EDX für die Analytik der Modifizierung wurde eine Methode zur Erfassung der frei zugänglichen Oberflächenfunktionalitäten auf dem Trägermaterial entwickelt. Diese dienen der Ermittlung einer möglichen Beladung mit den jeweiligen Liganden in Abhängigkeit von Porenweite und Oberfläche des Trägermaterials.

Im Rahmen des Projektes konnten Trägermaterialien mit definiertem Verhältnis von zugänglicher Oberfläche zu Porenvolumen bei gleichzeitig konstantem Porenvolumen synthetisiert und bereitgestellt werden. Die einstellbaren Porengrößen liegen dabei im Bereich von 4 bis 30 nm. Eine weitere Oberflächenmodifizierung erbrachte eine Selektivgruppendichte von bis zu 2,5 mmol/g bei sehr guter Zugänglichkeit. Kinetische Untersuchungen in der flüssigen Phase rundeten die Charakterisierung ab.

Untersuchungen zur Aufnahme ausgewählter Edelmetalle und deren Rückgewinnung

Einige der speziell hergestellten oberflächenmodifizierten Materialien wurden hinsichtlich ihrer Aufnahmeeigenschaften gegenüber Edelmetallen wie Platin, Palladium und Ruthenium untersucht. Zunächst wurden die maximalen Beladungskapazitäten für die einzeln vorliegenden Metalle in flüssiger Phase ermittelt (vgl. Abb. 1). Anschließend wurden gezielt Untersuchungen an Stoffgemischen vorgenommen. Hierzu wurde eine am INC aufgebaute Apparatur zur Untersuchung des dynamischen Anbindungsprozesses von Metallionen an eine stationäre Phase mit automatischer Probenentnahme verwendet.

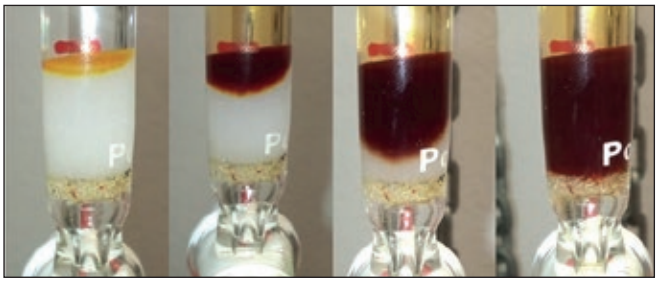


Abbildung 1 *Glasreaktor ohne Doppelwand als Reaktor gefüllt mit stationärer Phase unterschiedlicher Beladung*

In einer ersten Versuchsreihe wurden wässrige Lösungen mit Palladium- und Platinsalzen versetzt und definierte Bedingungen in Bezug auf Konzentrationen und pH-Wert eingestellt. Anschließend wurde dieses Stoffgemisch in kontinuierlicher Verfahrensweise durch ein Schüttbett mit oberflächenimmobilisierter fester Phase geleitet (siehe Abb. 1). Durch die Detektion der Austrittskonzentration von Palladium und Platin über die Zeit kann eine Durchbruchscharakteristik für beide Komponenten erstellt werden (siehe Abb. 2). Wie deutlich zu erkennen ist, wird bevorzugt Palladium auf der Oberfläche gebunden, während Platin einen frühen zeitlichen Durchbruch bis hin zum Erreichen der Eingangskonzentration der Ausgangslösung zeigt. Nach Abschluss des Experimentes konnte die stationäre Phase entnommen und mittels ICP-OES die Konzentration der Metalle auf der Oberfläche vor und nach der Sorption erhalten werden. Eine Abtrennung der Metalle von der Oberfläche der stationären Phase wurde mit salzsaurer Thioharnstofflösung erfolgreich durchgeführt. Eine Zyklisierung der Versuche bestehend aus Aufnahme der Metalle und erneuter Lösung von der Oberfläche konnte ebenfalls realisiert werden. Durch eine gesamtheitliche Stoffbilanz vor und nach der Anbindung der Metalle an der Oberfläche sowie nach Regeneration der stationären Phase können die Beladungen der jeweiligen Metalle bezogen auf die Masse der festen Phase ermittelt werden.

So enthält die verwendete stationäre Phase nach dem Beladungsschritt ca. 7,2 Ma.-% Palladium und 0,4 Ma.-% Platin (siehe Abb. 3). Durch das Regenerieren können ca. 5,0 Ma.-% Palladium und 0,2 Ma.-% Platin von der stationären Phase gelöst werden. Zyklisierungsversuche zeigen bereits nach dem ersten Aufnahme-Regenerationswechsel einen konstanten Arbeitshub. Die Restbeladung auf der Oberfläche bleibt nach der ersten Beladung konstant. Palladium kann mit einer Selektivität von 14,5 von Platin getrennt werden, bei gleicher Eingangskonzentration der Metallsalze, d. h. ein Abtrennen von Palladium aus einer Palladium- und Platin-beinhaltenden Lösung ist möglich.

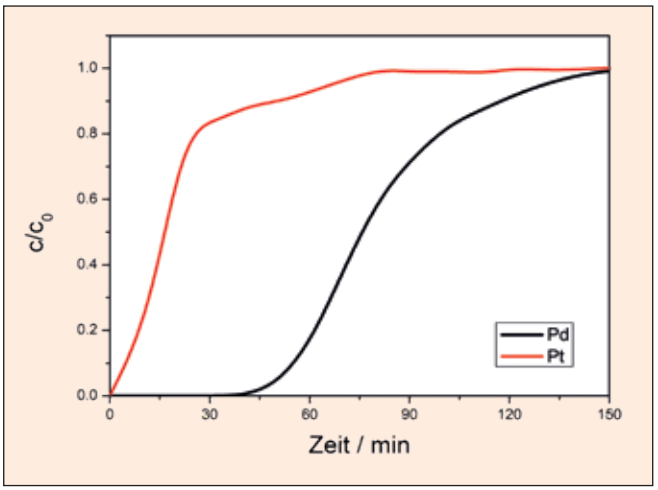


Abbildung 2 *Durchbruchscharakteristik für Palladium und Platin an der stationären Phase von oberflächenimmobilisiertem Silikagel bei 25 °C aus salzsaurer Lösung (pH-Wert = 1)*

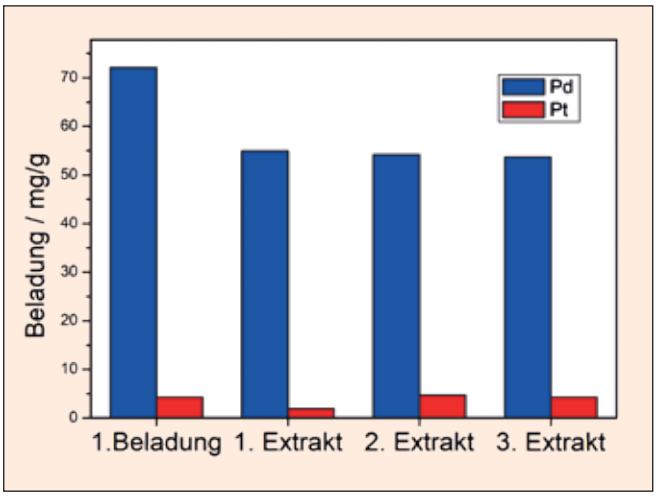


Abbildung 3 *Ergebnisse der Beladungen von Palladium und Platin (ermittelt aus ICP-OES-Messungen) des extrahierten oberflächenimmobilisierten Silikagels*

Fazit

Im Rahmen des Projektes wurden hochselektive, poröse Materialien auf Basis silikatischer Formkörper bzw. poröser Gläser erfolgreich hergestellt und für ihren Einsatz hinsichtlich der Abtrennung von Edelmetallen aus wässrigen Lösungen untersucht. Einige der hergestellten Festphasenmaterialien zeigten sehr gute Regenerationseigenschaften und konnten auch im zyklischen Betrieb überzeugen.

Dies zeigt, dass im Rahmen des Projektes eine Technologie am INC entwickelt werden konnte, mit der die Abtrennung und/oder Aufkonzentrierung von Palladium bereits jetzt möglich ist.

Sollten Sie Interesse an der Umsetzung Ihrer Idee vom Material bis zum Prozess haben, so können Sie uns gern kontaktieren:

E-Mail: **uhlig@inc.uni-leipzig.de**
office@inc.uni-leipzig.de
Telefon: **+49 341 235 2405**
Homepage: **https://research.uni-leipzig.de/inc/**

Das Institut für Nichtklassische Chemie e.V. – Ihr Partner für anwendungsorientierte Forschung und Dienstleistungen

Dr. Jens Möllmer, moellmer@inc.uni-leipzig.de

Das Institut Nichtklassische Chemie e.V. fungiert mit seinen derzeit 20 Wissenschaftlern seit mehr als 20 Jahren als kompetenter Projektpartner oder Dienstleister im Bereich der anwendungsorientierten Entwicklung auf dem Gebiet der Chemie sowie chemischen Verfahrenstechnik und ist Mitglied der Deutschen Industrieforschungsgemeinschaft Konrad Zuse.

Schwerpunkte der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des nach DIN ISO 9001 zertifizierten Instituts sind:

- funktionalisierte Materialien: Neuentwicklung und Charakterisierung von Legierungen, Katalysatoren und Adsorbentien wie z. B. Aktivkohlen, Zeolithe, Silikagele, metall-organische Gerüstverbindungen
- Biogas und Biomethan: Untersuchungen zur Reinigung, insbesondere Entschwefelung, von Biogas und Veredelung zu Biomethan; Bestimmung von chemisch-physikalischen Einflussparametern auf die Biogaserzeugung wie Aufschlussverfahren und prozessinhibierende Inhaltsstoffe (Ammoniak)
- Abluft-, Abgas- und Abwasserreinigung: Entwicklung und Testung von physikalischen und chemischen Verfahren (Adsorption, Absorption, Membrantrennung, katalytische Oxidation)
- Anorganische Monolithe und Membranen: Herstellung und Charakterisierung von porösen Gläsern und Keramiken
- Aufarbeitung von Erdölfraktionen und Reststoffen durch extraktive Verfahren mit Flüssiggas und überkritischen Medien
- Entwicklung von neuen Analysentechniken und Messverfahren zur Charakterisierung von Prozessen und Materialien
- Aufbau und Betrieb von Pilotanlagen

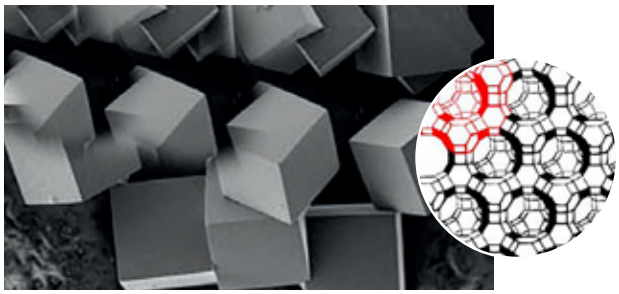
Unsere Industriepartner sind vorwiegend klein- und mittelständische Unternehmen aus Mitteldeutschland, die die erzielten Forschungsergebnisse zu technischen Verfahren umsetzen. Die Wissenschaftler und Mitarbeiter des INC beeinflussen somit den Stand der Technik durch innovative Verfahrens- und Produktentwicklung maßgeblich.

Eine enge Kooperation besteht seit einigen Jahren mit der Firma 3P Instruments GmbH & Co. KG. Dies mündete in der Etablierung einer jährlich stattfindenden gemeinsamen Adsorptionswoche inkl. Fachsymposium zu dynamischen Sorptionsprozessen. Gemeinsame Projekte führten in jüngster Vergangenheit zur Etablierung des Instituts als Kompetenzzentrum Adsorptionstechnik und zur Erweiterung des Produktportfolios von 3P Instruments.

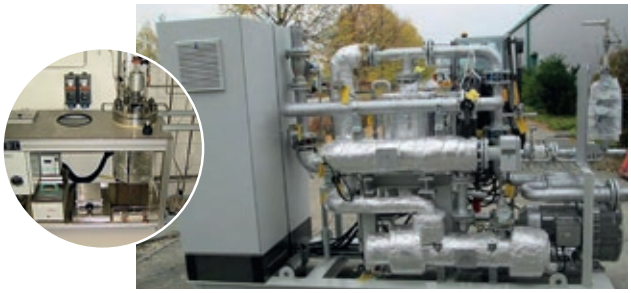
Wir bedanken uns für die erfolgreiche Zusammenarbeit, freuen uns auf zukünftige Kooperationen und wünschen dem Geschäftsführer Dr. Dietmar Klank und seinem Team der 3P Instruments GmbH & Co. KG alles Gute zum 30-jährigen Firmenjubiläum!

Erneuerbare Energien / Biomethan

Funktionalisierte Materialien



Scale-down, Scale-up, Pilotierung



Verfahrensentwicklung

Methoden

- Adsorption
- Katalyse
- Oxidationstechnologien
- Hochdrucktechnik
- Hochtemperatur
- Nichtklassische Energien

Eine neue Entwicklung in der Chemisorption: Kombinierte Detektoren für einen optimalen Einblick in Katalysatoren

Gary Deger, gdeger@altamirainstruments.com

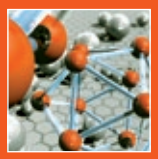


Abbildung 1 *AMI-300 mit kundenspezifischer IR-Transmissionszelle in einem FTIR-Instrument*

Zu den traditionellen Chemisorptionsverfahren zur Katalysatorcharakterisierung gehören die temperaturprogrammierte Desorption (TPD), die temperaturprogrammierte Reduktion/Oxidation (TPR/O) und die gepulste Chemisorption. Der am häufigsten für die Analyse verwendete Detektor ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) oder ein Massenspektrometer, falls mehrere relevante Reaktionsprodukte entstehen. Diese Techniken beruhen ausschließlich auf der Beobachtung der von einer Katalysatoroberfläche freigesetzten Gase. Die Ergebnisse liefern Anzahl und Stärke der Zentren, aber nicht die Art der Zentren, den Adsorptionstyp oder ob es mehrere Arten von Zentren gibt.

Um die Art der chemischen Bindung an diesen Zentren zu untersuchen, müsste eine in-situ-Analyse durchgeführt werden. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist aufgrund ihrer Analysegeschwindigkeit und der spektralen Unterscheidung der verschiedenen Arten chemischer Bindungen, die zwischen Katalysatoren und den adsorbierenden Gasen auftreten, eine ideale Wahl für eine solche Analyse. Die Verwendung von FTIR hat jedoch nur begrenzte Möglichkeiten die Stärke dieser Zentren zu bestimmen und die Quantifizierungsergebnisse sind begrenzt.

Um die Vorteile von beiden zu kombinieren, benötigte man früher in der Regel zwei separate Instrumente sowie Datenanalysesoftware in zwei Formaten. Altamira hat deshalb das AMI-300IR entwickelt, das alle Standard-AMI-Techniken (TPD, TPR/O und gepulste Chemisorption) mit der Echtzeit-Beobachtung der Katalysatoroberfläche durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und der Quantifizierung absorbierender Gase durch TCD vereint. Diese Kombination von Techniken ermöglicht sowohl die direkte Beobachtung der adsorbierten Spezies als auch die Quantifizierung der Katalysatoraufnahme und -desorption.

Bei der FTIR-Lösung wird eine speziell entwickelte beheizte IR-Transmissionszelle in ein kommerzielles FTIR-Instrument eingebaut, das dann in den Ofeninnenraum eines Standard-AMI-300 passt (Abb. 1).

Die Probe wird in Form eines dünnen Katalysatorplättchens präpariert, indem etwa 100 mg Katalysatorpulver in eine Tablette gepresst und dann in einem Katalysatorhalter innerhalb der IR-Zelle befestigt wird. Auf diese Weise kann der IR-Strahl das Katalysatorplättchen durchdringen. Der Wafer kann in der IR-Zelle bis zu 500 °C erhitzt werden, wobei die Temperatur überwacht und nach Wunsch mittels Temperaturrampe erhöht werden kann. Abb. 2 zeigt ein Schema der IR-Zelle.

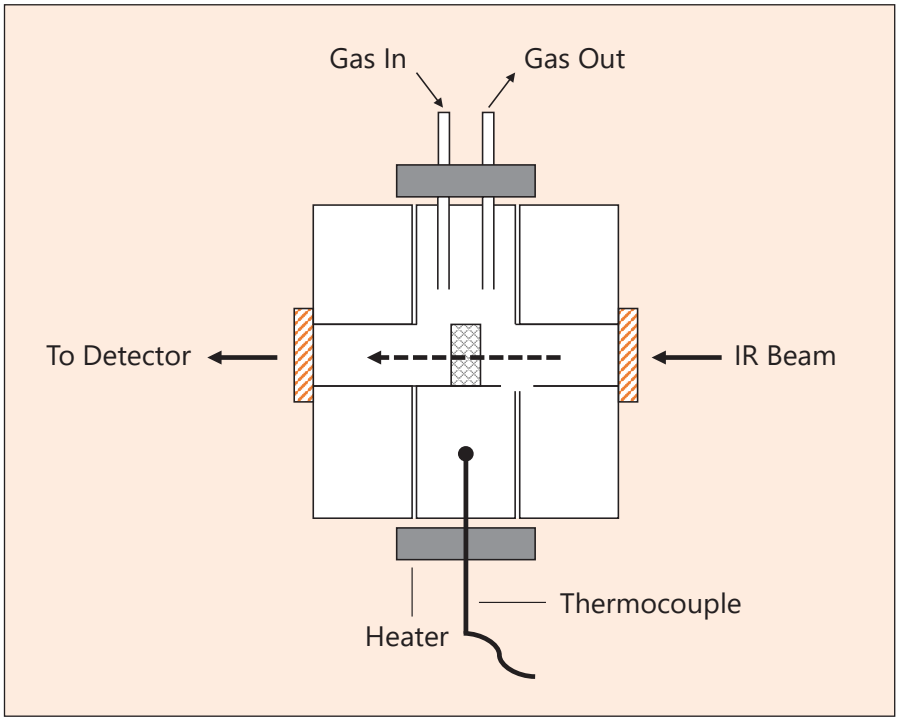


Abbildung 2 *Schema der IR-Zelle und des Mess-Setups*

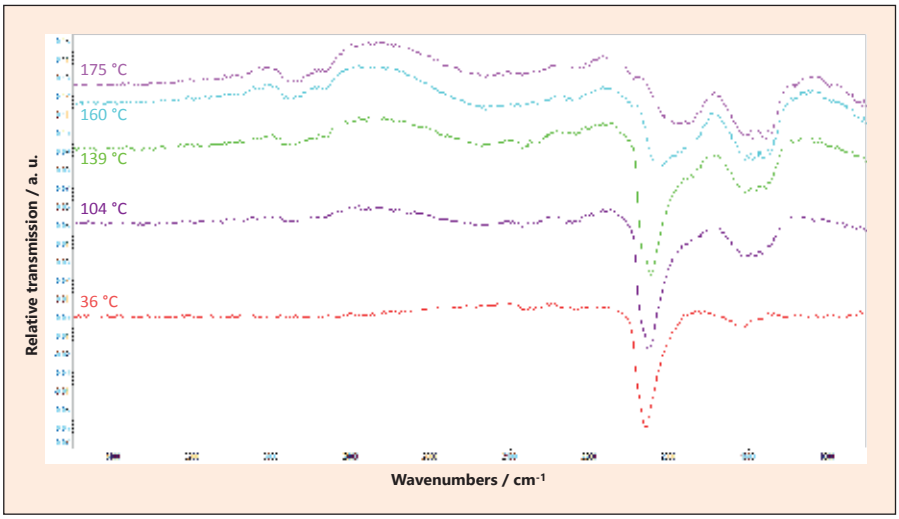


Abbildung 3 *CO-Signal als Funktion der Temperatur*

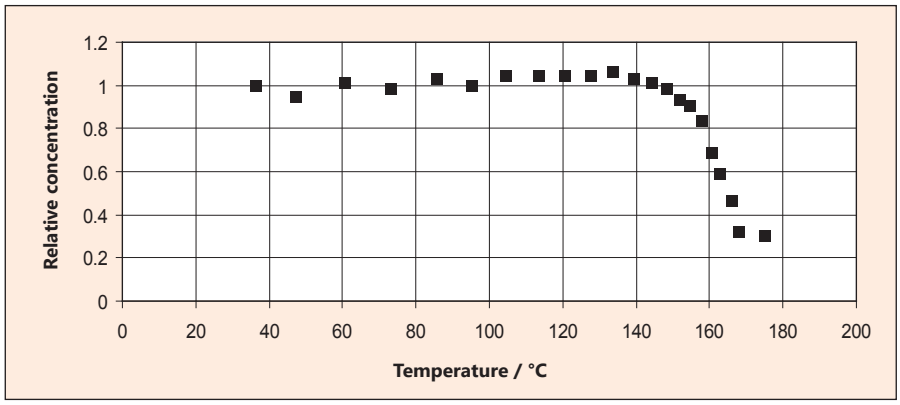


Abbildung 4 *Isobare von adsorbiertem CO an einem Katalysator der Zusammensetzung 1% Pt/Al_2O_3*

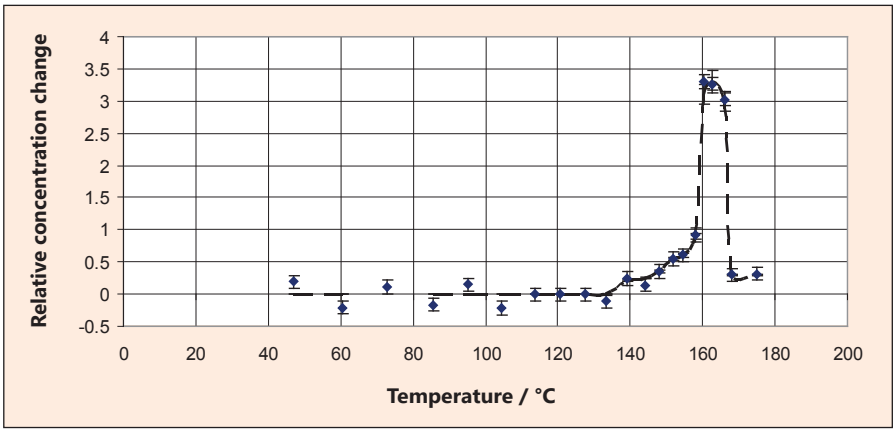
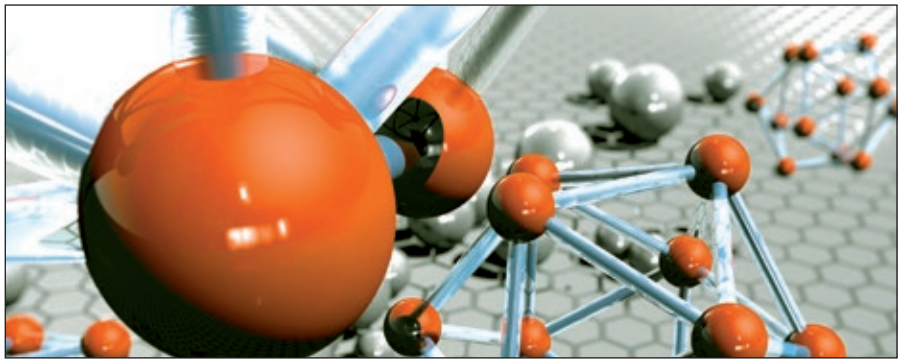
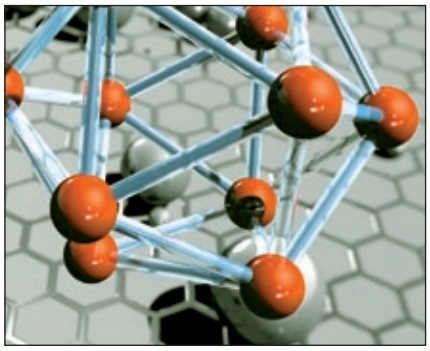


Abbildung 5 *Abgeleitete CO-TPD*





Die Probe kann dann allen üblichen Chemisorptionsbehandlungen, Erhitzungs- und Desorptionsverfahren unterzogen werden, während die Katalysatoroberfläche und die Adsorbate über das IR-Spektrometer überwacht werden.

Im Folgenden sind einige Beispiele für TPD und gepulste Experimente aufgeführt, bei denen sowohl FTIR- als auch TCD-Detektoren verwendet werden.

Untersuchung der CO-Adsorption an einem Pt-Katalysator

Ein Beispiel für die Informationen, die mit Chemisorption-FTIR gewonnen werden können, ist die Art der Adsorption und Desorption von CO auf einer Platinoberfläche. Ein 1 % Pt/Al_2O_3 -Katalysator wurde in ein Plättchen gepresst und in einer Transmissions-IR-Zelle platziert. Die Probe wurde mehrere Stunden lang in strömendem Wasserstoff bei 200 °C reduziert, auf Raumtemperatur abgekühlt, im CO-Strom behandelt und dann eine Stunde lang mit Inertgas gespült, um die Gasphase und das nicht fest gebundene CO zu entfernen. Das resultierende IR-Spektrum (mit subtrahiertem Hintergrund) zeigt Adsorptionspeaks bei etwa 2060 cm^{-1}, die linear adsorbiertem CO entsprechen (Abb. 3). Bei Verwendung eines TCD wäre lediglich die Aussage möglich gewesen, dass eine Adsorption vorliegt - aber nicht, ob die Adsorption linear oder verbrückt erfolgt ist.

Bei Erhöhung der Temperatur ist zu erkennen, dass die Transmission der CO-Bande mit steigender Temperatur abnimmt (Abb. 3). Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Absorption proportional zur Konzentration, so dass aus diesen Messungen eine Isobare erstellt und daraus eine abgeleitete TPD erhalten werden kann. Diese sind in Abb. 4 bzw. 5 dargestellt.

Unterscheidung von Brønsted- und Lewis-Säure-Zentren mittels Ammoniak-Chemisorption

Ammoniak kann als Sondenmolekül verwendet werden, um die Größe und Art der Säurezentren in einem Katalysator zu bestimmen. Abb. 6 zeigt ein Beispiel für Ammoniak, das an einem Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Material adsorbiert ist. Die zu dem adsorbierten Ammoniak gehörenden drei breiten Banden sind bei etwa 1760, 1480 und 1380 cm^{-1} identifiziert worden. Die Bande bei 1480 cm^{-1} kann den an Brønsted-Säure-Zentren adsorbiertem Ammoniak zugeordnet werden, die anderen beiden dem an Lewis-Zentren adsorbiertem Ammoniak /1/. Mittels einer temperaturprogrammierten Messung und der Verfolgung der Absorption der drei Banden in Abhängigkeit von der Temperatur ist es möglich, die Isobaren für jede Art von Adsorption zu messen und die Stärke jeder einzelnen Adsorption zu untersuchen (Abb. 7).

Aus den Daten geht hervor, dass die Adsorption, welche die 1380 cm^{-1}-Bande hervorruft, stärker ist als die beiden anderen, was möglicherweise auf eine intensivere Lewis-Bindung hinweist.

Für zusätzliche Informationen über die Aufnahmekapazität des Katalysators oder zur Desorptionsquantifizierung für die Gase kann der Benutzer zum TCD Detektor wechseln, indem er den FTIR herausnimmt und den Ofen-Teil einsetzt. Dieser Wechsel dauert am AMI-300 nur 5 Minuten, da dieses Standard-Chemisorptionsgerät über einen eingebauten TCD-Detektor am Ausgang des Reaktors verfügt.

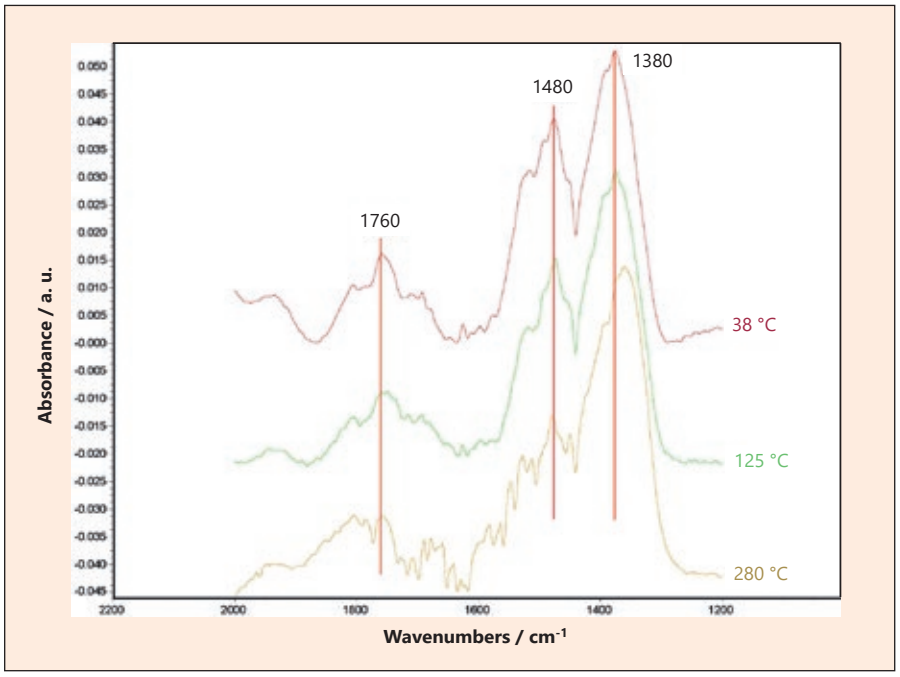


Abbildung 6 IR-Banden von Ammoniak auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bei drei verschiedenen Temperaturen

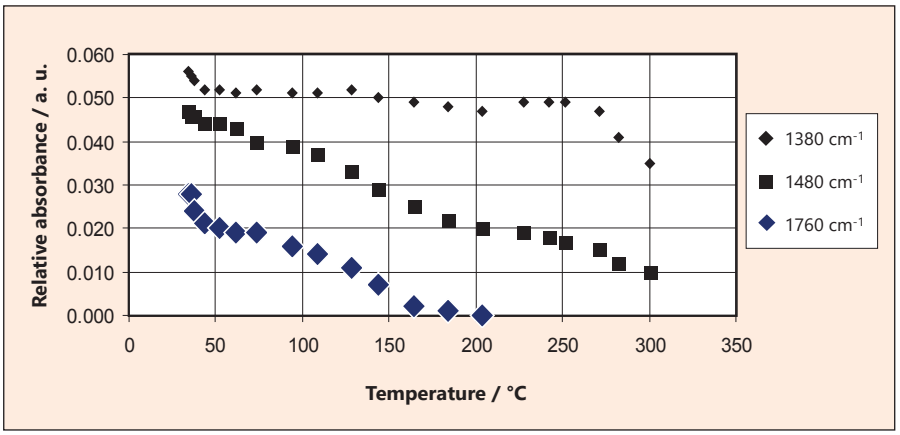


Abbildung 7 Isobaren für jede der drei Hauptbande von Ammoniak auf Siiliziumdioxid-Aluminiumoxid

TPD-Experiment mit NH_3 an einem Zeolithen unter Verwendung eines TCD

Es folgt ein Beispiel für eine TPD, aus der die zentrenspezifische Adsorption, Aktivierungsenergien und grundlegende Desorptionstemperaturprofile für einen Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Zeolithen (ZSM-5) berechnet werden kann /2/.

Die Ammoniak-Desorption von ZSM-5 verursacht mehrere Peaks von ca. 100 bis 500 °C /3/. Daher kann die Bestimmung von sauren Zentren durch die Adsorption von Ammoniak bei höheren Temperaturen erfolgen, wodurch das physisorbierte Ammoniak bei niedrigeren Temperaturbereichen eliminiert wird. Die vorliegende Fallstudie verwendet diesen Ansatz. Die Auswertung der TPD-Peaks liefert den Wert für die Ammoniakaufnahme.

Experimentelles

Der für diese Studie verwendete Katalysator hatte einen Aluminiumgehalt von 0,22 %, was ungefähr 80 µmol/g des Katalysators entspricht.

TPD Verfahren

Die Probe wurde zunächst mit Helium von Raumtemperatur bis 600 °C behandelt. Danach folgte die Adsorption von 10 % Ammoniak in Helium bei 30 °C. Dann wurde ein Heliumgasstrom über die Probe geleitet, um das lose gebundene Ammoniak zu entfernen. Darauf folgte der TPD-Schritt mit einem Helium-Trägerstrom und einer linearen Rampe von 30 bis 600 °C.

Eine 500 µl-Probenschleife wurde zur Durchführung der Kalibrierung verwendet, um die Menge des bei den Adsorptionstemperaturen adsorbierten Ammoniaks zu bestimmen.

Ergebnisse

Abb. 8 zeigt das aufgesplittete TCD-Signal der TPD-Kurve, die für das 30 °C-Ammoniak-Adsorptionsexperiment ermittelt wurde. Neben dem Gesamtpeak (% TCD) sind die Signale der aufgespalteten Peaks 1, 2 und 3 aufgetragen. Tab. 1 enthält die Zusammenfassung der integrierten Flächen

unter jedem aufgesplitteten Peak und die entsprechende Ammoniakaufnahme, die mit Hilfe der eingebauten Kalibrierschleife als Konzentration in µmol/g bezüglich Probe berechnet wurde. Die höchste Temperatur jedes Peaks ist ebenfalls in der Tabelle angegeben.

Ammoniak-TPD-Diagramme von ZSM-5 können mehrere Desorptionspeaks aufweisen. Das unterhalb von ca. 150 °C beobachtete Desorptionssignal entspricht physikalisch adsorbiertem Ammoniak. Physisorption kann nicht nur an der Katalysatoroberfläche, sondern auch an verschiedenen Komponenten des Versuchssystems auftreten. Sie kann eliminiert werden, indem die Sorption bei erhöhten Temperaturen über 100 °C durchgeführt wird. Die anderen Desorptionssignale entsprechen Ammoniak, das an sauren Stellen der Oberfläche adsorbiert wird, wobei mehrere Signale zwischen 200 und 500 °C unterschieden werden können. Die Art dieser Signale, insbesondere die der Hochtemperatursignale, kann direkt mit dem Aciditätsgrad des Katalysators in Verbindung gebracht werden.

Unter Verwendung der Aufnahmekapazität aus Tab. 1 für die nicht-physisorbierten Peaks (2 und 3) können mit der Software im AMI-300IR weitere Werte berechnet werden, z. B. die Bestimmung der Aktivierungsenergie (Abb. 9) bei der maximalen Desorptionstemperatur für Peak 3.

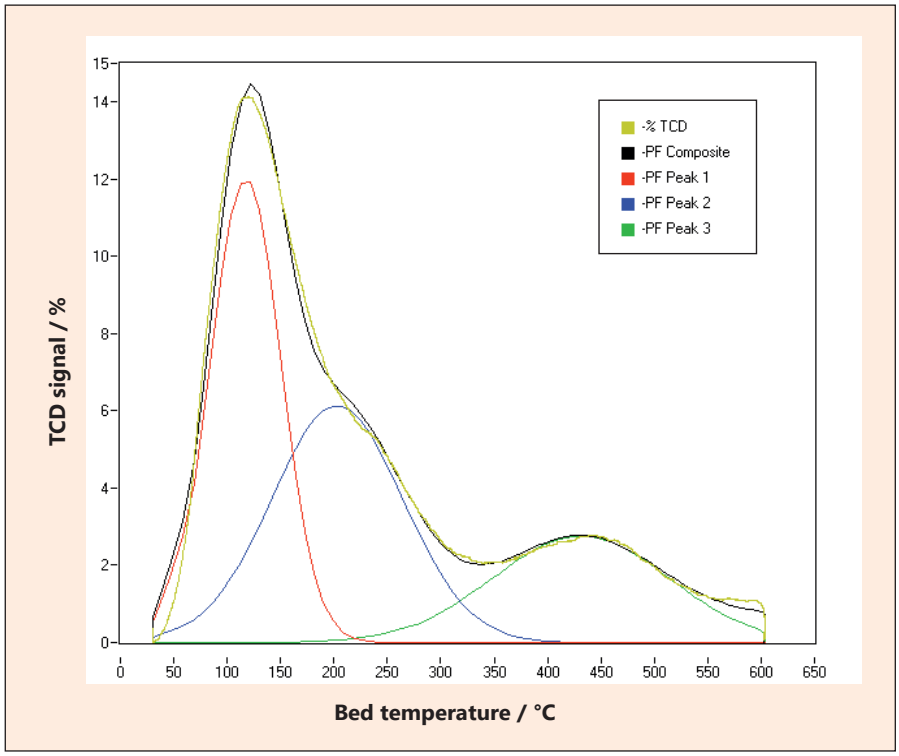


Abbildung 8 *Aufgespaltene Peak-Kurven der NH_3-TPD*

Tabelle 1 *Zusammenfassung der integrierten Ergebnisse der TPD-Kurve aus Abb. 8*

Peak Nummer	Integrierte Fläche	NH_3-Aufnahme / µmol/g	Peak-Temperatur / °C
Peak 1	29.013	157	122
Peak 2	28.006	152	220
Peak 3	17.133	93	441

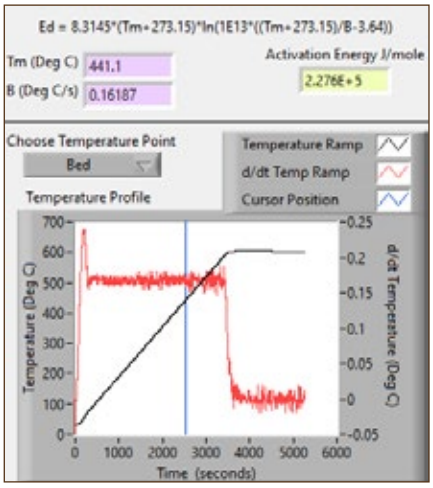


Abbildung 9 *Berechnung der Aktivierungsenergie bei der Maximaltemperatur für Peak 3*

Zusammenfassung

Das AMI-300IR stellt eine Erweiterung der AMI-Katalysator-Analysegeräte dar, die in verschiedenen Formen seit 1984 hergestellt werden. Die Verwendung von Echtzeit-FTIR, in Kombination mit anderen Standarddetektoren, kann dem Katalysatorforscher jetzt nicht nur die Anzahl und Stärke der Zentren, sondern auch die Art der Adsorption liefern.

Sind Sie an weiteren Informationen über die AMI-300IR-Serie interessiert? Kontaktieren Sie uns unter **info@3P-instruments.com** oder **+49 8134 93240!**

Literatur

/1/ M. Niwa et al., J. Phys. Chem. B, 110 (2006) p. 264

/2/ Altamira Application Note: Acid Site Determination on Zeolite Catalyst

/3/ S. B. Sharma et al., Applied Catalysis A: General, 102 (1993), 253-265

3P Instruments feiert 30-jähriges Firmenjubiläum

30th ANNIVERSARY

3P Instruments GmbH & Co. KG
Rudolf-Diesel-Straße 12
85235 Odelzhausen | Germany
Tel. +49 8134 9324 0
info@3P-instruments.com

www.3P-instruments.com