

Erfahrungen mit einem neuen Gerät zur Messung von Partikelgrößenverteilungen aus Beugungsspektren

M. Heuer und K. Leschonski*

Vortrag auf dem 3. Europäischen Symposium Partikelmeßtechnik
9. bis 11. Mai 1984, Nürnberg

Veröffentlicht in den Preprints zum 3. Europäischen Symposium
„Partikelmeßtechnik“, S. 515–538
Herausgeber: NMA, Nürnberg

1 Einführung

Optische Verfahren werden seit einigen Jahren in großer Zahl für die Messung von Partikelgrößenverteilungen verwendet. Meßgröße ist das von einer einzelnen Partikel oder einem Partikelkollektiv ausgehende in einem bestimmten Raumwinkel erfaßte Streulicht. Moderne Elektronik und Computertechnologie haben bei vielen auf dem Markt befindlichen Geräten zu einer bisher selten erreichten Schnelligkeit der Messung und Reproduzierbarkeit geführt.

Andererseits läßt sich aber die Lücke zwischen der auf kugelförmige Partikel aufbauenden Theorie dieser Geräte und der Messung meist unregelmäßig geformter Partikel bis jetzt noch nicht befriedigend schließen, so daß Vergleiche mit anderen Meßverfahren zumindest bei nichtindustrieller Nutzung nicht immer befriedigend ausfallen.

In vielen Anwendungsfällen wird außerdem der Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit einer Messung Vorrang gegenüber hoher absoluter Genauigkeit gegeben.

Wir haben uns am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal mit der Entwicklung eines eigenen Gerätes zur Berechnung von Partikelgrößenverteilungen aus Fraunhoferschen Beugungsbildern beschäftigt, um störungsfreie on-line Messungen vor allem in Zweiphasenströmungen vornehmen zu können. Derartige Messungen sind für uns beim Studium des Beugungsverhaltens feiner Partikel in Gas- und Flüssigkeitsströmungen, in Klassierern, Abscheidern und Trocknern von Interesse. Da sich kommerziell verfügbare Geräte nur bedingt auf unsere Meßaufgaben umrüsten ließen, wurde ein Beugungsspektrometer mit hoher Auflösung entwickelt.

2 Prinzip und Grundgleichung der Beugungsspektroskopie

Das physikalische Prinzip eines Beugungsspektrometers zur Partikelgrößenanalyse ist seit langem bekannt. So beschrieb Fraun-

hofer [1] 1817 eine Anordnung zur Erzeugung von Beugungsbildern, die der heute benutzten und in Abb. 1 dargestellten Anordnung bis auf die Art der Lichtquelle im Prinzip gleich ist.

Werden gleichgroße kreis- bzw. kugelförmige Partikel in der in Abb. 1 dargestellten optischen Anordnung entweder in einen aufgeweiteten Laserstrahl gebracht oder durch diesen in einem Gas oder einer Flüssigkeit dispergiert, bewegt, so erzeugen sie in der Brennebene der nachgeschalteten Linse ein radialsymmetrisches Fraunhofersches Beugungsbild. Dieses besteht bei gleichgroßen kreis- oder kugelförmigen Partikeln aus einem sehr hellen zentralen Kreis, der von konzentrischen dunklen und hellen Ringen umgeben ist.

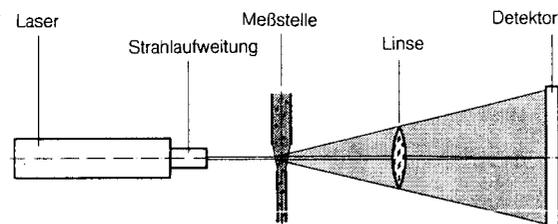


Abb. 1: Optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren

Die von Radius r und dem Kugeldurchmesser x abhängige Verteilung der Lichtintensität I des Beugungsbildes wurde erstmals 1835 von Airy [2] mit einer der Gl. 1 ähnlichen Formel beschrieben. Sie stellt die Fraunhofer'sche Näherung $\theta < 8^\circ$ mit $\tan \theta = r/f$.

$$I(r, x) = I_0 (kx^2/2)^2 (J_1(krx)/(krx))^2 \quad (1)$$

Dabei ist

$$k = (\pi/\lambda f) \quad (2)$$

f ist die Brennweite der verwendeten Linse, λ die Wellenlänge des monochromatischen Lichtes, I_0 die Intensität des einfallenden

* Dipl.-Ing. Michael Heuer, Prof. Dr.-Ing. Kurt Leschonski, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, TU Clausthal, Leibnizstraße 15, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

Lichtstrahls und J_1 die Besselfunktion erster Art und erster Ordnung. Die Beugungstheorie zeigt, daß der Radius r_0 des dem hellen Zentrum benachbarten ersten dunklen Ringes umso größer ist, je kleiner die kreisförmigen Körper sind. Es gilt die Beziehung

$$r_0 = 1.22 \frac{\lambda f}{x} . \quad (3)$$

Sind die im Lichtstrahl befindlichen Kugeln nicht monodispers, sondern folgen sie einer Anzahldichteverteilung $q_0(x)$, so überlagern sich die Beugungsbilder der einzelnen Durchmesser und es entsteht ein radialsymmetrisches, diffuses Beugungsbild mit der Intensitätsverteilung $I(r)$.

Ist die Anzahldichteverteilung $q_0(x)$ eine stetige Funktion, so läßt sich deren radiale Intensitätsverteilung durch Gl. 4 beschreiben:

$$I(r) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} N_{\text{ges}} q_0(x) I(r, x) dx . \quad (4)$$

Gl. 4 hat die Form einer Fredholmschen Integralgleichung *erster Art und erster Ordnung*, die in dieser Form z.B. auch bei der Berechnung der spektralen Extinktion von Partikelkollektiven und der winkelabhängigen Streulichtintensität auftritt.

Die Lösung dieser Integralgleichung ist die implizit enthaltene Anzahlverteilungsdichtekurve $q_0(x)$ der Partikel. Gl. 4 wurde offenbar erstmals 1955 von Chin et al [3, 4] und 1956 von Schiffrin [5] durch Anwendung der 1924 von Titchmarsh [6] angegebenen Mellin-Transformation gelöst. Ähnliche, jedoch etwas anders hergeleitete Lösungen wurden von Shiffrin und Kolmakov [7] angegeben.

Eine näherungsweise Lösung von Gl. 4 gelingt z.B. durch die sogenannte numerische Quadratur, wie sie von Twomey 1963 [8] beschrieben wurde. Die Fredholmsche Integralgleichung wird dabei in ein lineares Gleichungssystem überführt, das z.B. wie im folgenden Abschnitt beschrieben zu lösen ist.

3 Numerische Quadratur der Integralgleichung und Aufstellung des Gleichungssystems

Das radialsymmetrische Beugungsbild muß für die spätere numerische Auswertung mit einem speziell ausgebildeten Photodetektor ausgemessen werden. Dies kann z.B. mit einem Multielementdetektor geschehen, der aus konzentrischen, nach außen immer breiter werdenden Kreisringen besteht. Der für unsere Messungen verwendete, aus 31 konzentrischen Halbkreisen bestehende Multielementdetektor ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

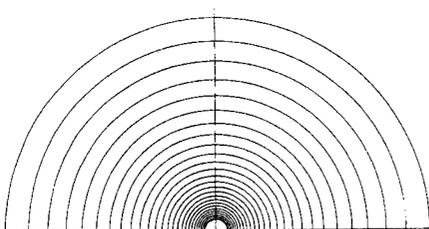


Abb. 2: Multielementdetektor zur Aufnahme eines radialsymmetrischen Beugungsbildes

Die in den Kreisringen Δr_j , d.h. zwischen den Radien r_j und r_{j+1} , meßbaren Lichtleistungen $L(\Delta r_j)$ lassen sich durch Integration der Intensitätsverteilung $I(r)$ (Gl. 4) über die Fläche des jeweiligen Kreisringes bestimmen. Man erhält:

$$L(\Delta r_j) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} N_{\text{ges}} q_0(x) L(\Delta r_j, x) dx . \quad (5)$$

$L(\Delta r_j, x)$ stellt dabei die von einer Partikel des Durchmessers x im Kreisring Δr_j erzeugte Lichtleistung dar:

$$L(\Delta r_j, x) = (\pi/2) I_0 x^2 (J_0^2(kxr_j) + J_1^2(kxr_j) - J_0^2(kxr_{j+1}) - J_1^2(kxr_{j+1})) . \quad (6)$$

Gl. 5 ist für beliebige Verteilungsdichtekurven $q_0(x)$ nicht geschlossen lösbar. Eine Lösung läßt sich jedoch unter folgenden Annahmen finden: In einem ersten Schritt wird das Integral von Gl. 5 in M Partikelgrößenintervalle aufgespalten:

$$L(\Delta r_j) = \sum_{i=1}^M \int_{x_i}^{x_{i+1}} N_{\text{ges}} q_0(x) L(\Delta r_j, x) dx . \quad (7)$$

Sind die Partikelgrößenintervalle genügend schmal, so kann die Verteilungsdichte $q_0(x)$ im Intervall als konstant angenommen werden, und die stetige Anzahlverteilungsdichtekurve wird durch ein Histogramm ersetzt. $\bar{q}_0(\bar{x}_i)$ kann dann als konstant vor das Integralzeichen gesetzt werden, und man erhält:

$$L(\Delta r_j) = \sum_{i=1}^M N_{\text{ges}} \bar{q}_0(\bar{x}_i) \int_{x_i}^{x_{i+1}} L(\Delta r_j, x) dx . \quad (8)$$

\bar{x}_i ist dabei das arithmetische Mittel der Intervallgrenzen x_i und x_{i+1} . Mißt man in M unterschiedlichen Kreisringen, so läßt sich Gl. 8 für jeden der M Kreisringe angeben. Man erhält ein lineares Gleichungssystem mit den unbekanntenen Werten der Anzahlverteilungsdichtekurve $q_0(x_i)$. Die Koeffizienten des Gleichungssystems sind die nach Gl. 6 berechenbaren Einzelleistungen $L(\Delta r_j, x_i)$.

4 Spezielle Vorgehensweise zur Lösung des Gleichungssystems

Versucht man das aufgestellte Gleichungssystem mit konventionellen mathematischen Methoden zu lösen, so zeigt sich, insbesondere bei der angestrebten hohen Auflösung, daß schon kleinste Schwankungen des Meßsignals zu physikalisch nicht mehr sinnvollen Ergebnissen führen. Man erhält nämlich als Lösung des Gleichungssystems eine stark oszillierende Kurve, die mit der exakten Lösung nur noch entfernt Ähnlichkeit besitzt. Die Oszillationen werden umso stärker, je größer die Anzahl der Gleichungen, d.h. je höher die angestrebte Auflösung und je größer der Meßfehler bei der Aufnahme von $L(\Delta r_j)$ ist.

In Abb. 3 ist ein Beispiel dargestellt. Die Oszillationen ergaben sich durch Rückrechnung unter Benutzung von Gleichung (10) einer in 31 Klassen unterteilten logarithmischen Normalverteilung aus der vorher berechneten Intensitätsverteilung.

Es läßt sich theoretisch und experimentell nachweisen, daß meßtechnische Maßnahmen zur Verminderung der Schwankungen (Fehler) des Meßsignals nicht ausreichen, um zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die

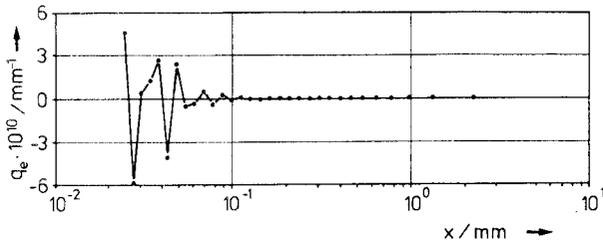


Abb. 3: Oszillationen bei Rückrechnung einer logarithmischen Normalverteilung

Ursache der dargestellten Oszillationen primär in der großen Instabilität des aus der Integralgleichung (2) abgeleiteten Gleichungssystems zu suchen ist.

Nennt man den Vektor der in den Ringen gemessenen Strahlungsleistungen L mit den Elementen L_j , die Matrix der über das Partikelgrößenintervall integrierten Einzelleistungen A mit den Elementen A_{ij} und den Vektor der gesuchten Funktionswerte der Anzahlverteilung q mit den Elementen q_i , so läßt sich Gl. 8 vereinfacht als Matrixgleichung schreiben:

$$Aq = L \quad (9)$$

Die exakten, aber stark oszillierenden Lösungen q_e von Gl. 9 erhält man aus:

$$q_e = A^{-1}L_f \quad (10)$$

Dabei stellt L_f die Matrix der fehlerbehafteten Meßwerte dar. Die beschriebenen Oszillationen werden umso geringer, je weniger Gleichungen bei der Aufstellung des lineären Systems benutzt werden. Begrenzt man beispielsweise die Zahl der Gleichungen auf etwa acht bis zehn, so lassen sich sinnvolle Rechenergebnisse mit in vielen Fällen ausreichender Auflösung erzielen. Die Koeffizientenmatrix A muß jedoch über relativ breite Partikelgrößenintervalle gemittelt werden.

Verwendet man eine größere Zahl von Gleichungen, so lassen sich die genannten Oszillationen auf zweierlei Weise unterdrücken. Im ersten Fall gibt man als Lösung für die gesuchte Verteilungssummenkurve Q eine analytische Funktion vor, deren Parameter mit der Methode der Minimierung der Fehlerquadrate ermittelt werden. Bei der Messung von Partikelgrößenverteilungen kann man z.B. die bekannten Verteilungsfunktionen der Potenz-, RRSB- oder logarithmischen Normal-Verteilung verwenden. Man erhält dann eine sinnvolle Lösung. Das Feld der möglichen Lösungen wird jedoch unzulässig stark eingeschränkt, da keine allgemeine parameterfreie Lösung mehr zugelassen wird. Besonders krass können die Abweichungen werden, wenn die analytische Funktion eine monomodale Verteilung vortäuscht, in Wirklichkeit aber bi- oder multimodale Verteilungen vorliegen.

Diesem Lösungsverfahren vorzuziehen sind deshalb solche Verfahren, die sowohl allgemeine parameterfreie Lösungen zulassen, andererseits aber auch die beschriebenen Oszillationen unterdrücken. Ein derartiges Verfahren wurde 1962 von Phillips [9] vorgeschlagen und 1963 von Twomey [10] verbessert. Über die Anwendung dieses Verfahrens auf die Berechnung von Partikelgrößenverteilungen aus Beugungsspektren hat Heuer [11] 1983 ausführlich berichtet.

Bei diesem Lösungsverfahren läßt man bei der Messung der Lichtleistung L einen bestimmten Fehler e zu und erhält:

$$Aq_g - L_f = e \quad (11)$$

Um für diesen Ansatz eine geeignete Lösung für q_g auswählen zu können, kann man wie folgt vorgehen: In einem ersten Schritt bildet man die Summe aller Fehlerquadrate e^2 :

$$(Aq_g - L_f)^T (Aq_g - L_f) = e^2 \quad (12)$$

Durch Minimierung der Fehlerquadrate würde man eine exakte, jedoch oszillierende Lösung für q_e finden. Um eine geglättete Lösung zu erhalten, führt man deshalb die in Gl. 13 definierte Abweichung a ein.

$$a_i = -\frac{1}{2}q_{i-1} + q_i - \frac{1}{2}q_{i+1} \quad (13)$$

Sie stellt die Abweichung der Ordinate eines Punktes P_i (vgl. Abb. 4) von der Ordinate der Verbindungsgeraden zweier benachbarter Punkte P_{i-1} und P_{i+1} bei der Partikelgröße x_i dar. Für die Summe der Quadrate dieser Abweichungen a erhält man:

$$a^2 = \sum a_i^2 = \sum \frac{1}{4} (2q_i - q_{i-1} - q_{i+1})^2 \quad (14)$$

In vektorieller Schreibweise ist a:

$$a = Kq \quad (15)$$

mit der Matrix für K:

$$K = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (16)$$

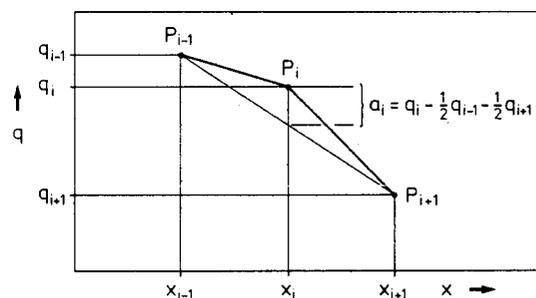


Abb. 4: Definition der Abweichung a

a^2 erhält man aus:

$$a^2 = q^T K^T K q = q^T H q \quad (17)$$

mit

$$H = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 5 & -4 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (18)$$

Für die Summe der Quadrate der Fehler und der Abweichung wählt man den Ansatz nach Gl. 19 mit dem Wichtungsfaktor γ für die Abweichungsquadrate.

$$\sum e_i^2 + \gamma \sum a_i^2 = e^2 + \gamma a^2. \quad (19)$$

Oder nach Einsetzen der Gl. 12 und 17:

$$(Aq_g - L_r)^T (Aq_g - L_r) + \gamma q_g^T H q_g = e^2 + \gamma a^2. \quad (20)$$

Die Minimierung von Gl. 20 führt nach dem Ableiten, Transponieren (T) und einer umfangreichen Umformung auf:

$$q_g = (A^T A + \gamma H)^{-1} A^T L_r. \quad (21)$$

Dieses Verfahren ist formal analog zum Vorgehen bei der linearen Optimierung und der eingeführte Faktor γ wird daher auch Lagrange'scher Multiplikator genannt. Er ist ein Maß für die erfolgte Glättung. Zur Überprüfung dieses Verfahrens wurden von Heuer [11] umfangreiche mathematische Simulationen durchgeführt.

In Abb. 5 ist eine logarithmische Normalverteilung mit einem Medianwert von 200 μm und einer Standardabweichung von $s = 0,5$ dargestellt. Die damit berechnete radiale Intensitätsverteilung wurde in Gl. 21 eingeführt und mit unterschiedlichen Zahlenwerten für γ nach $q_0(x)$ aufgelöst. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb. 6 dargestellt.

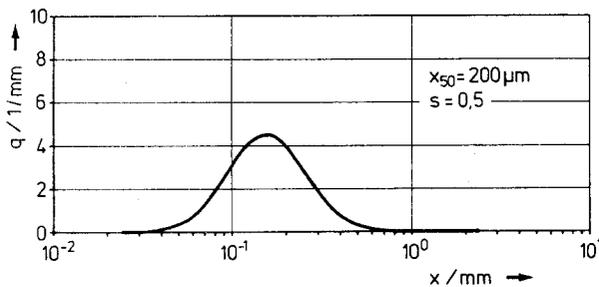


Abb. 5: Logarithmische Normalverteilung mit $x_{50} = 200 \mu\text{m}$ und $s = 0,5$.

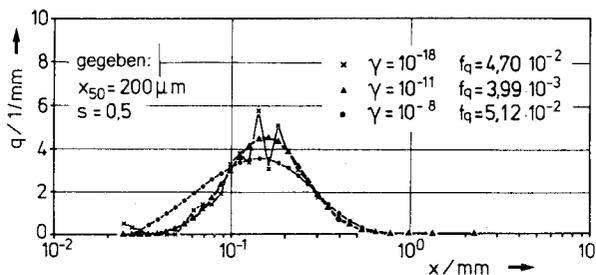


Abb. 6: Mit unterschiedlichen γ -Werten zurückgerechnete logarithmische Normalverteilung mit den zugehörigen Fehlern f_q .

Man erkennt, daß die beste Wiedergabe der vorgegebenen logarithmischen Normalverteilung für $\gamma = 10^{-11}$ erreicht wird. Die

zum quantitativen Vergleich von zurückgerechneter und vorgegebener Verteilung verwendete Fehlerquadratsumme f_q

$$f_q = \sqrt{\sum (\Delta q_i \Delta x_i)^2} \quad (22)$$

betrug in diesem Fall $f_q = 3,99 \cdot 10^{-3}$. Bei den Rechnungen wurde festgestellt, daß als obere Fehlergrenze $2 \cdot 10^{-2}$ angenommen werden kann. Liegt f_q unter 10^{-2} , so liegen die Abweichungen im Bereich der in Abb. 6 verwendeten Strichstärken.

Heuer [11] konnte zeigen, daß die Kurven $f_q(\gamma)$ ausgeprägte Minima im Bereich $10^{-13} \leq \gamma \leq 10^{-9}$ aufweisen, wenn man z.B. den Medianwert der vorgegebenen logarithmischen Normalverteilung verändert. Bzgl. weiterer Ergebnisse der Simulationsrechnungen sei auf die zitierte Publikation verwiesen.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen und der experimentellen Überprüfung zeigten, daß man offenbar über weite Bereiche der Partikelgrößen mit einem einmal festgelegten γ -Wert arbeiten kann. Dieser γ -Wert wird z.B. experimentell bestimmt und dann beibehalten.

Eine entscheidende Verringerung der nötigen Glättung gelang jedoch weiterhin durch eine Strukturverbesserung der gesamten Matrix. Es ist bekannt, daß ein Gleichungssystem umso stabiler ist, je größer der Wert der Determinante der Koeffizientenmatrix wird. Dies ist der Fall, wenn die Zahlenwerte der Matrix um die Hauptdiagonale am größten sind und sich untereinander nicht allzu sehr unterscheiden. Die Struktur der Koeffizientenmatrix ist jedoch durch $L(\Delta r_j, x_i)$ vorgegeben. Eine Änderung ist nur möglich, wenn man unter dem Integral die Anzahlverteilung in eine Verteilung mit anderer Mengenart umrechnet.

Die Mengenart von Dichteverteilungen läßt sich gemäß Gl. 23 umrechnen [12]:

$$q_t(x) = \frac{x^{t-r} q_r(x)}{M_{t-r,r}}. \quad (23)$$

Dabei ist $M_{t-r,r}$ das vollständige $(t-r)$ -te Moment der $Q_r(x)$ -Verteilung und gemäß Gl. 24 definiert.

$$M_{t-r,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^{t-r} q_r(x) dx. \quad (24)$$

Mit $t = 0$ erhält man:

$$q_0(x) = \frac{x^{-r} q_r(x)}{M_{-r,r}}. \quad (25)$$

Setzt man Gl. 25 in Gl. 5 ein, so ist:

$$L(\Delta r_j) = N_{\text{ges}} M_{-r,r}^{-1} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^{-r} q_r(x) L(\Delta r_j, x) dx. \quad (26)$$

Im folgenden wird die Konstante $N_{\text{ges}}/M_{-r,r}$ nicht weiter verfolgt, da sie bei der Normierung der Rechnung herausfällt. In Gl. 26 ist für die Berechnung einer Volumendichteverteilung $r = 3$ einzusetzen. Bei einer Oberflächenverteilung ist $r = 2$, einer Längenverteilung $r = 1$.

Für $r = 3$ wird aus Gl. 26:

$$L(\Delta r_j) = N_{\text{ges}} M_{-3,3}^{-1} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^{-3} q_3(x) L(\Delta r_j, x) dx. \quad (27)$$

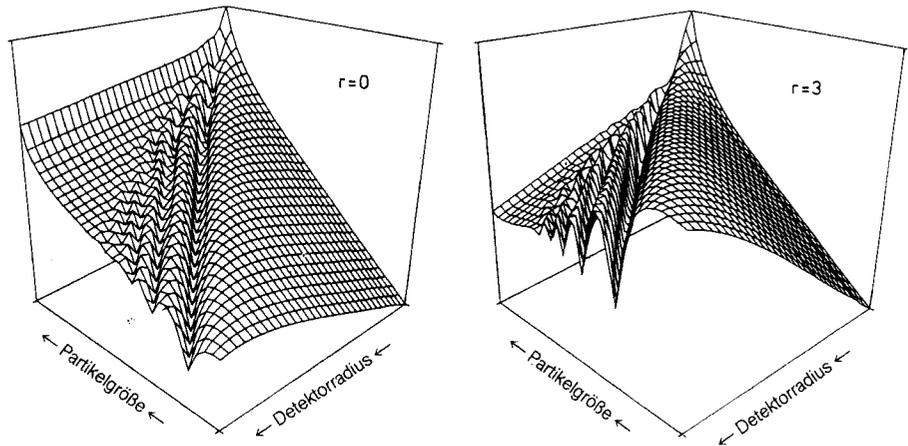


Abb. 7: Koeffizientenmatrizen unter Vorgabe der Mengenarten 0 und 3 über den gleichen Raum aufgespannt.

Berücksichtigt man außerdem $L(\Delta r_j, x)$ gemäß Gl. 6, so ist schließlich:

$$L(\Delta r_j) = C \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q_3(x) x^{-1} (J_0^2(kxr_j) + J_1^2(kxr_j) - J_0^2(kxr_{j+1}) - J_1^2(kxr_{j+1})) dx \quad (28)$$

In Abb. 7 sind die Matrizen für die Mengenarten $r = 0$ und $r = 3$ in räumlicher Darstellung gegenübergestellt. Die Zahlenwerte der Koeffizienten entsprechen der dargestellten Linien. Beide Matrizen sind in Abhängigkeit vom Radius r und der Partikelgröße x bei logarithmisch geteilten Achsen aufgetragen. Bei beiden Matrizen ist rechts von der Hauptdiagonalen (in Abb. 7 jeweils die mittlere Bilddiagonale) eine glatte Fläche und links eine Wellenstruktur erkennbar. Im Bereich der glatten Fläche liegen die Detektorradien innerhalb des Hauptmaximums d.h. der nullten Ordnung des Beugungsbildes der Partikel. Die Wellenstruktur links der Hauptdiagonalen wird durch die Minima und Maxima der Beugungsbilder außerhalb der nullten Ordnung verursacht. Die Glättung am Rand der Matrix bei großen Partikeln entsteht durch die immer größer werdenden Partikelgrößenintervalle der Integration bei logarithmischer Teilung.

Die Berge und Täler werden umso ausgeprägter, je kleiner die Integrationsintervalle d.h. je mehr Gleichungen und Detektorelemente benutzt werden. Die Werte für große Partikel und kleine Radien fallen etwas aus der Darstellung heraus, da die inneren Kreistringe des Detektors aus fertigungstechnischen Gründen überproportional breit sind.

Man erkennt, daß die Matrix der Mengenart Null ihre größten Werte an ihrem äußeren Rand bei großen Partikeln hat. Dagegen weist die Matrix der Mengenart drei die gewünschte Form auf. Die größten Werte liegen nahe der Hauptdiagonalen und sind nahezu gleich groß.

In Abb. 8 sind die Matrizen für die vier Mengenarten $r = 0$ bis 3 in einer etwas anderen Darstellung räumlich übereinander unverzerrt dargestellt. Betrachtet man die Verformung der Flächen mit steigender Mengenart, so erkennt man die Wandlung von einer seitlich, zu großen Partikeln hin betonten Matrix bei $r = 0$, zu gleichmäßigeren Matrix bei $r = 3$, deren Werte im Bereich der Hauptdiagonalen in etwa gleich groß sind. Die Fläche fällt beidseitig der Hauptdiagonalen ab.

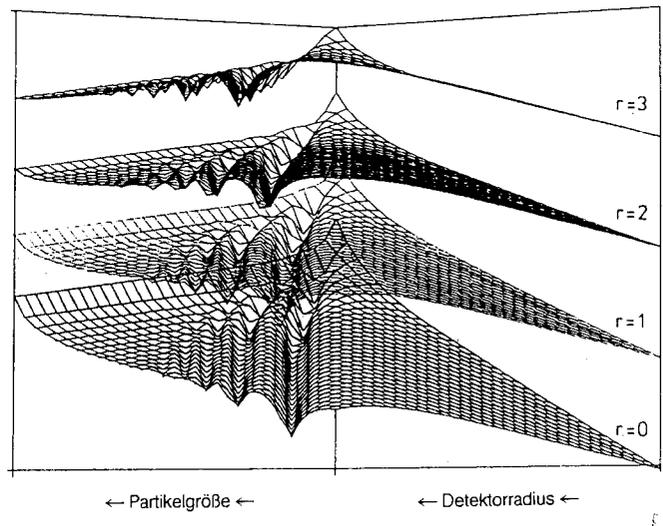


Abb. 8: Koeffizientenmatrizen unter Vorgabe unterschiedlicher Mengenarten von unten nach oben 0 - 3.

5 Beschreibung des Meßgerätes

Zur Durchführung der Messungen wurde ein Beugungsspektrometer gebaut, das modular ist und aus den folgenden Hauptkomponenten besteht:

1. Das Meßwertersfassungssystem. Es ist auf einer optischen Bank aufgebaut und enthält alle Komponenten zur Erzeugung und Erfassung der Beugungsspektren, wie:
 - Laser
 - Aufweitungsoptik
 - Spiegelsystem
 - Sammellinse
 - Multielementdetektor
 - Suspensionszelle oder das Dosier-Dispergiersystem für trockene Pulver.
2. Das Meßwertverarbeitungssystem. Es besteht aus einem Microrechner PSI 82 der Firma Kontron, in dem alle Komponenten zur Aufnahme, Verstärkung und Verarbeitung der Meßwerte integriert sind. Es ermöglicht außerdem die Steuerung der Messung und der Datenausgabe.
3. Die Ausgabeinheiten Drucker und Plotter.

Die Meßwerte werden vom Rechner mittels einer „sample and hold“-Schaltung erfaßt, so daß Schwankungen des Meßsignals, verursacht durch Konzentrations- und Laserleistungsschwankungen, ausgeglichen werden.

6 Versuchsergebnisse

6.1 Messung von Latices

Um die Übereinstimmung der berechneten Verteilungskurven mit kugelförmigen Partikeln zu überprüfen, wurden Latexsuspensionen im Partikelgrößenbereich von 2 µm bis 42 µm mit dem Gerät vermessen. Dazu wurden Latexsuspensionen der Firma Coulter Electronics Luton, Beds. England, verwendet. Die Proben wurden nach Schütteln der Probeflaschen zu der im Vorratsbecher befindlichen Flüssigkeit gegeben und 30 Sekunden mit Ultraschall behandelt. Als Meßzeit wurden 20 Sekunden gewählt. In dieser Zeit wurde das Beugungsspektrum 6666 mal abgetastet. In Abb. 9 sind die für den jeweiligen Latex bekannten Daten $x_{50,V}$ (weight peak split = häufigster Wert von $q_3(x)$) und $x_{nenn} = x_{50,0}$ (singlet number median diameter) den mit dem Beugungsspektrometer gemessenen Werten x_{q3max} und $x_{50,3}$ gegenübergestellt.

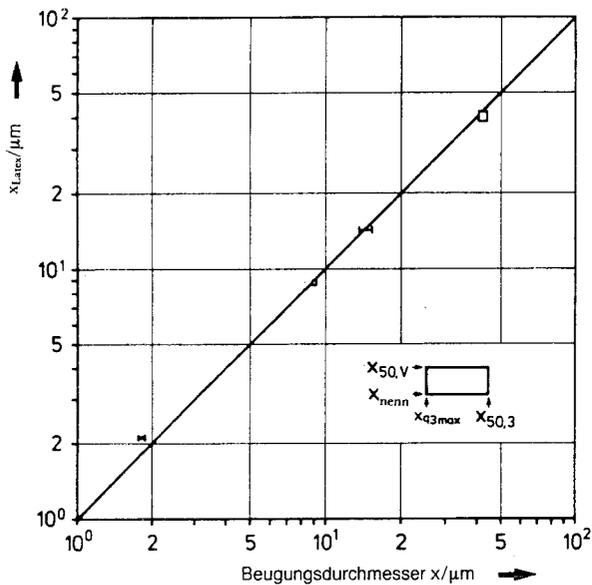


Abb. 9: Vergleich der Meßergebnisse des Beugungsspektrometers mit den angegebenen Werten der Latices

Die häufigsten Werte x_{q3max} der Beugungsspektrenanalysen stimmen mit den $x_{50,V}$ der mit 8,7 µm, 14,1 µm und 39,4 µm bezeichneten Latices auf 1,5 % überein. Der mit 2,11 µm angegebene Latex wurde zu fein gemessen, was im Bereich der Fraunhoferschen Beugung zu erwarten war.

6.2 Untersuchungen der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der mit dem Beugungsspektrometer erhaltenen Ergebnisse wurden Messungen an einer Kalkstein-Partikelgrößenverteilung durchgeführt, deren Partikelgrößen zwischen 2 und 40 µm lag. In Abb. 10 sind die Ergebnisse von Mehrfachmessungen an einer und an mehreren probegeteilten Proben gegenübergestellt. Die auf der linken Seite der

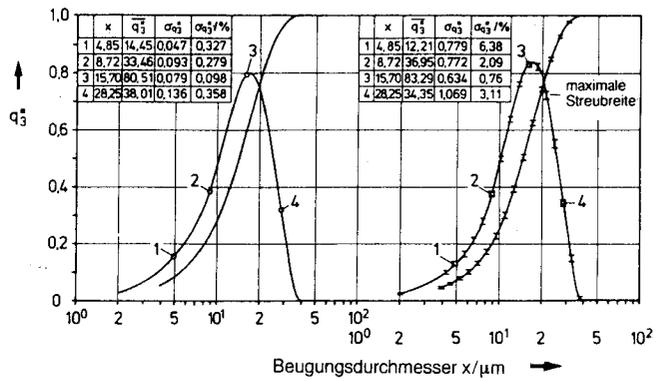


Abb. 10: Mehrfachmessungen an einer und an mehreren Proben von Kalkstein

Abb. 10 dargestellten Mehrfachmessungen an ein und derselben Probe ergaben Standardabweichungen von weniger als 0,36 %. Diese Abweichungen sind in Abb. 10 für vier Punkte der Dichteverteilung angegeben.

Die Standardabweichung der Messungen der unterschiedlichen Proben um etwa eine Zehnerpotenz größer. Auf der rechten Seite von Abb. 10 ist dieselbe Partikelgrößenverteilung um zwei Zehnerpotenzen gegenüber der links dargestellten verschoben eingezeichnet. Die an verschiedenen Punkten eingezeichneten vertikalen Striche geben die maximale Streubreite, d.h. den Fehler der Probeileitung an.

Bei der Messung von Partikelgrößenverteilungen müssen sich, um eine ausreichend statistisch gesicherte Aussage zu erhalten, im Laserstrahl eine gewisse Mindestanzahl von Partikeln befinden. Andererseits darf die Feststoffkonzentration nicht zu hoch sein, um den Einfluß der Mehrfachstreuung des Lichtes an den Partikeln klein zu halten.

Auf der linken Seite der Abb. 11 sind die Dichte- und Summenverteilungskurven bei optischen Konzentrationen zwischen 0,275 und 0,541 dargestellt. Man erkennt, daß sich mit wachsender Feststoffkonzentration im feinen Bereich eine leichte Verschiebung zu kleineren Partikeln einstellt. Die Abweichung ist insgesamt sehr gering und voraussichtlich auf bereits einsetzende Mehrfachstreuung und -beugung zurückzuführen ist.

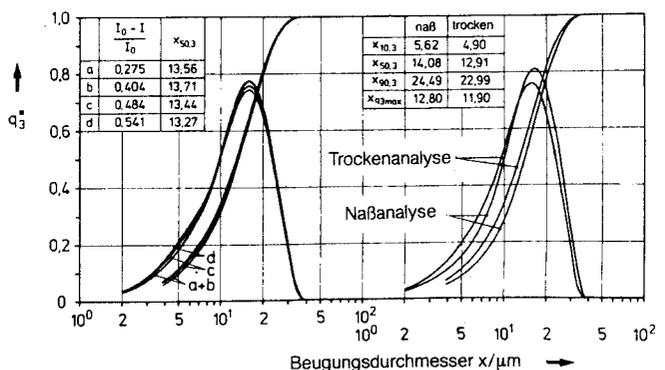


Abb. 11: Messung bei unterschiedlichen Konzentrationen und unterschiedlichen Meßanordnungen (Vergleich Naß- Trockenmessung)

Die bisher dargestellten Messungen wurden an Suspensionen durchgeführt. In vielen Fällen ist es jedoch nicht möglich für einen bestimmten Feststoff eine geeignete Flüssigkeit und/oder ein geeignetes Dispergiermittel zu finden. In anderen Fällen ist man an der sich im trockenen Zustand einstellenden Agglomeratgrößenverteilung interessiert. Leschonski, Röthele und Menzel [13] haben deshalb eine trockene Dosier-Dispergiereinheit entwickelt und untersucht, mit der ein disperser Feststoff in Luft dispergiert als Freistrahls durch den Laserstrahl geblasen wird. Vergleicht man die mit dieser Trockenanalyse gemessenen Dichte- bzw. Summenverteilungskurven so erhält man z.B. das auf der rechten Seite von Abb. 11 dargestellte Ergebnis. Man stellt eine geringe Verschiebung der Verteilungskurven der trockenen gemessenen Probe ins Feine gegenüber der in Suspension gemessenen fest. Diese Verschiebung kann unterschiedliche Ursachen haben. So kann es zum Beispiel vorkommen, daß die in der Dispergiereinheit des Dosierers gewählte Luftgeschwindigkeit zu groß war und zu einer geringfügigen Zerkleinerung führte. Andererseits können unterschiedliche, partikelgrößenabhängige Austrittsgeschwindigkeiten zu Abweichungen führen. In allen bisher untersuchten Fällen sind die Abweichungen, auch bei feineren Körnungen als hier dargestellt, nur geringfügig höher als die Schwankungen infolge des Probenahmefehlers.

Da auch die mit der Trockenmeßeinrichtung gewonnenen Werte die in Abb. 10 dargestellten geringen Standardabweichungen aufwiesen ist der Anwendungsbereich des Beugungsspektrometers durch Kombination mit der Dosier- und Dispergiereinheit auch auf den Bereich von nur trocken zu messenden Materialien ausgedehnt worden.

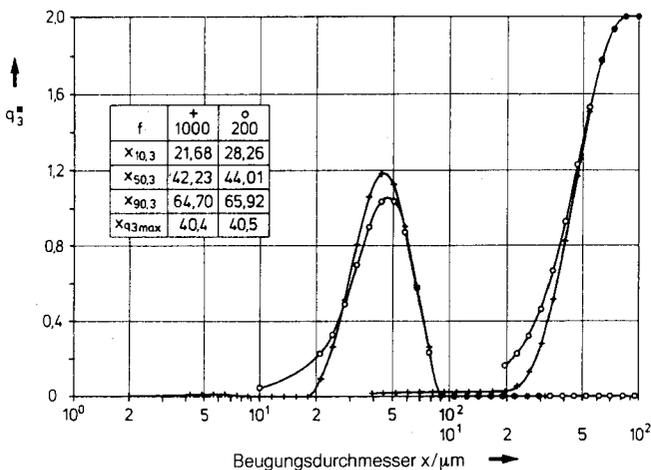


Abb. 12: Vergleich der Ergebnisse von Latexmessungen ($x_{nenn} = 39,4 \mu\text{m}$) mit den Brennweiten 1000 und 200 mm.

Das untersuchte Meßgerät ließ sich mit unterschiedlicher Brennweiten f von 50 mm, 200 mm und 1000 mm betreiben. Dadurch ließen sich Messungen in den Partikelgrößenbereichen unterhalb $100 \mu\text{m}$, $400 \mu\text{m}$ oder $2000 \mu\text{m}$ durchführen. In Abb. 12 wurde die gleiche Latexverteilung mit einer Brennweite von 200 mm und 1000 mm ausgemessen. Im unteren Bereich der Kurven ist eine geringe Verschiebung der mit der größeren Brennweite gemessenen Verteilung ins Grobe zu erkennen. Im oberen Bereich stimmen die Dichtekurven überein. Zurückgeführt wird dieser Effekt auf die geringere Auflösung der Hauptvorwärtskeule und das Auffangen von mehreren Nebenmaxima der Intensitätsverteilungen der Partikel bei der kleineren Brennweite.

6.3 Ergebnisse von Mischungsmessungen

Ein besonders schwieriger Test für Meßgeräte der Partikelgrößenanalyse ist die Messung von bimodalen Verteilungen. Dazu wurden zwei Primärverteilungen im Partikelgrößenbereich von etwa $2 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ und von etwa $5 \mu\text{m}$ bis $40 \mu\text{m}$ zuerst getrennt und anschließend in Mischungsverhältnissen von 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 und 90:10 ausgemessen. Die gemessenen Kurven wurden mit den aus den Primärverteilungen berechneten Mischungskurven verglichen. In Abb. 13 sind die gemessenen Summenverteilungen der Primärkomponenten und der Mischungen mit den aus den Messungen der reinen Primärkomponenten errechneten Mischungsverteilungen verglichen. Der Feststoff war Kalkstein. Die gemessenen 10:90, 30:70 und 50:50 Mischungsverteilungen stimmen innerhalb der dargestellten Strichstärke (etwa 0,5 % absolut von Q_3) mit den aus den Primärverteilungen berechneten Kurven überein. Die gemessene 70:30 Verteilung stimmt im oberen und unteren Bereich überein und zeigt im mittleren Bereich eine leichte Abweichung (die maximale Abweichung beträgt 2,67 % absolut von Q_3) zum Feinen hin. Die gemessene 90:10 Verteilung liegt im gesamten Bereich über der errechneten (maximalen Abweichung 4 % absolut von Q_3). Es ist anzunehmen, daß diese Abweichungen auf die bei diesen Mischungsverhältnissen zu geringe Anzahl grober Partikel zurückzuführen sind. Bei einer Probenmenge von ca. 0,1 g kann es vorkommen, daß sich so wenig grobe Partikel in

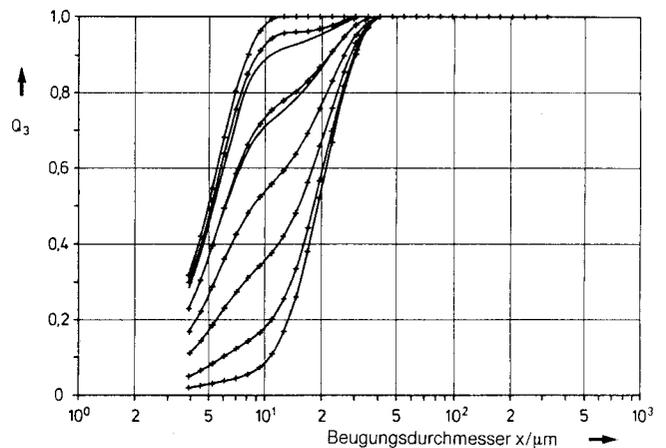


Abb. 13: Ergebnisse der Messung von Mischungsverteilungen zweier Kalksteinfraktionen

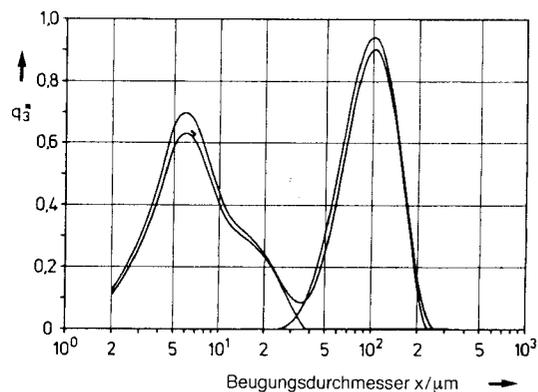


Abb. 14: Primär- und 50:50-Verteilungen von Quarzfraktionen

der Suspension befinden, daß die Gesamtanzahl keine repräsentative Probe mehr garantiert. Die Mittelwertbildung führt dann zur scheinbaren Unterrepräsentierung der groben Partikel. In Abb. 14 sind als weiteres Beispiel die Primärverteilungen zweier Quarzfraktionen und deren 50:50 Mischungen gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich die außerordentlich gute Qualität der Messungen.

6 Zusammenfassung

Verwendet man bei der Messung einer Partikelgrößenverteilung aus Beugungsspektren eine große Zahl von Stützstellen, so ist die Anwendung eines speziellen Verfahrens zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung unumgänglich. Die auf Phillips [9] und Twomey [10] zurückzuführende Lösungsmethode beinhaltet keine Vorgaben, die die Menge der möglichen Lösungen unzulässig stark einschränken. Es wurde gezeigt, daß das Maß der einzuführenden Glättung der Meßergebnisse umso geringer sein kann, je genauer die Messung durchgeführt wird. Die Glättung kann jedoch auch bei noch so genauen Messungen nicht ganz unterbleiben. Das beschriebene Verfahren eignet sich auch für on-line Messungen.

7 Literatur

- [1] *Fraunhofer, J.*: Bestimmung des Brechungs- und Farbzertreuungsvermögens verschiedener Glasarten. *Gilberts Annalen der Physik* 56 (1817) S 193ff
- [2] *Airy, G.B.*: On the Diffraction of an Object-glass with Circular Aperture *Trans. Camb. Phil. Soc.* 5 (1835) S 283
- [3] *Chin, J.H., C.M. Sliepcevic and M. Tribus*: Particle Size distributions from angular variation of intensity of forward scattered light at very small angles. *J. Phys. Chem.* 59 (1955) S 841–844
- [4] *Chin, J.H., C.M. Sliepcevic and M. Tribus*: Determination of particle size distributions in polydispersed systems. *J. Phys. Chem.* 59 (1955) S 845–848
- [5] *Shifrin, K.S.* (1956) *Trudy VZLTI (Leningrad)* No 2 S 153–62
- [6] *Titchmarsh, E.C.*: *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*, Oxford 1924.
- [7] *Shifrin, K.S. and Kolmakov, I.B.*: *Izvestiya, USSR Academy of Sciences, Atmospheric and Oceanic Physics*, 2 (1966) 851–57 (Engl. transl.)
- [8] *Twomey, S.*: On the numerical solution of Fredholm integral equations.
- [9] *Phillips, B.L.*: A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind. *J. ACM*, 9 (1962) 84
- [10] *S. Twomey*: "Introduction to the Mathematics of Inversion in remote Sensing and indirect Measurements", Elsevier, Amsterdam, 1977
- [11] *Heuer, M.*: Verfahren zur Berechnung von Partikelgrößenverteilungen aus Beugungsspektren. 3. Fachtagung „Granulometrie 1983“ 15. 12. 1983 Technische Hochschule Dresden.
- [12] *Leschonski, K., W. Alex und B. Koglin*: Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen. *CIT* 46 (1974) 1, 23–26
- [13] *Leschonski, K., S. Röthele und U. Menzel*: Entwicklung und Einsatz einer trockenen Dosier-Dispergiereinheit zur Messung von Partikelgrößenverteilungen in Gas-Feststoffreistrahlen aus Beugungsspektren. 3. Fachtagung „Granulometrie 1983“ 16. 12. 1983 Technische Hochschule Dresden.

8 Formelzeichen

a	Vektor der Abweichungen
a_i	Abweichung
A	Koeffizientenmatrix
e	Fehlervektor
f	Brennweite
f_q	Flächenfehler der Dichtekurve
H	Glättungsmatrix
I	Intensität des Lichtes
I_0	Ausgangsintensität des Lichtes
J_0	Besselfunktion nullter Ordnung
J_1	Besselfunktion erster Ordnung
$k = (\pi/\lambda f)$	Abkürzung
K	Abweichungsmatrix
L	Lichtleistung
M	Anzahl der Partikelgrößenintervalle
N_{ges}	Gesamtanzahl der Partikel
q	Verteilungsdichte
Q	Verteilungssumme
r	Radius
s	Standardabweichung
x	Partikeldurchmesser
x_{50}	50 %-Wert der Summenverteilung
$x_{q3\text{max}}$	häufigster Wert der q_3 -verteilung
γ	Lagrange'scher Multiplikator
Δr	Kreisringbreite
λ	Wellenlänge
θ	Beugungswinkel

Indices

e	exakt
f	fehlerbehaftet
g	geglättet
ges	gesamt
i	Laufvariable der Partikelgrößen
j	Laufvariable der Detektorradien
max	maximal
min	minimal
r	Mengenart
T	Transponiert