

Die Anwendung der Laserbeugung zur Partikelgrößenanalyse

Stephan Röthele, Ulrich Kesten

SYMPATEC GmbH, System-Partikel-Technik,
Burgstätter Straße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

INHALT

0	Einleitung
1	Grundlagen
2	Position in der Partikelmeßtechnik
3	Die Anwendung der Laserbeugung
3.1	Einführungsphase
3.2	Ausdehnung der Anwendungsgrenzen
3.3	Entfaltung der Anwendungsmöglichkeiten
3.4	on-line Analyse, z.B. mit SAFIR
4	Zusammenfassung
5	Nomenklatur
6	Literatur

ausführliche deutsche Fassung des Posterbeitrages
"The Application of Laser Diffraction Technology",
2nd World Congress of Particle Technology 1990,
19. - 22. September 1990 in Kyoto (Japan)

0 Einleitung

Die Entwicklung der Laserbeugungstechnik ist die Geschichte einer schnellen Evolution in den letzten zwei Jahrzehnten. Inzwischen ist diese moderne Analysetechnik zur schnellen Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen weltweit zur wichtigsten Methode im Gebiet der Partikelmeßtechnik geworden. Heute steht die Laserbeugung an der Schwelle zum dominierenden Standardmeßverfahren bei den off-line-Anwendungen in allen Bereichen und eröffnet gleichzeitig erstmals realistische Chancen, on-line-Erwartungen erfüllbar zu machen.

1 Grundlagen

Beugungsspektrometer benutzen in der Regel eine optische Anordnung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist.

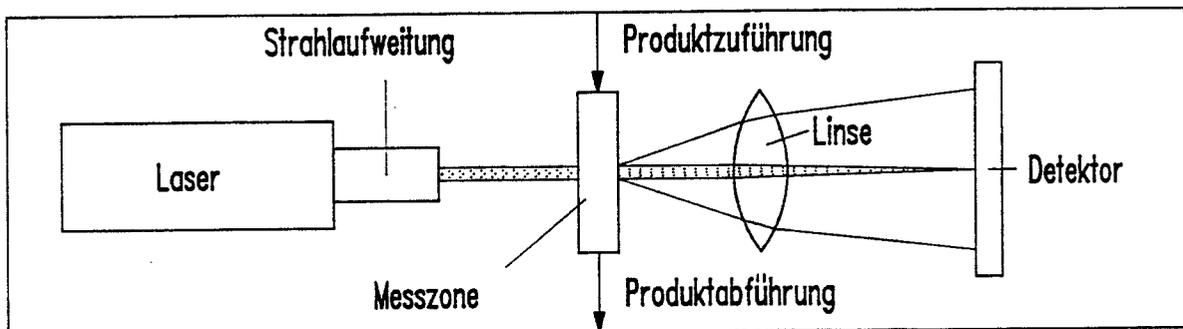


Abb. 1: Optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren

Die Beugungsspektren werden von den in den Laserstrahl gebrachten Partikeln in der Brennebene der nachgeschalteten Linse erzeugt und von einem speziellen Sensor detektiert. Die Auswertung basiert auf der Fredholmschen Integralgleichung, die die Intensitätsverteilung $I(r)$ eines Partikelkollektives durch seine Anzahldichteverteilung $q_0(x)$ beschreibt.

Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen der Methode findet sich bei HEUER und LESCHONSKI [1] und eine Zusammenfassung der Lösungswege bei RÖTHELE et al. [2].

2 Position in der Partikelmeßtechnik

Die Laserbeugung steht am Ende dieses Jahrhunderts als Höhepunkt einer Entwicklung, die enorme Fortschritte im methodenkonform abdeckbaren Meßbereich Δx , bei den erreichten feinsten Partikelgrößen x_{\min} und bei den erzielbaren Analysenzeiten t_A hervorgebracht hat. Obwohl ein durchgängiger Methodenvergleich an prinzipielle Grenzen stößt, soll mit Kennziffern der Versuch gewagt werden, den erreichten Stand darzustellen.

Der Vergleich beschränkt sich dabei auf Siebmethoden, Sedimentationsverfahren und die Laserbeugungstechnik. Signifikant verläuft die Entwicklung in den letzten 30 Jahren, wo zunächst mit der X-Ray-Sedimentation die Verdopplung des relativen Meßbereichsintervalls bei gleichzeitig deutlicher Steigerung der Analysengeschwindigkeit und beginnendem Eindringen in den Submicron-Bereich gelang. Wenn man zur Vergleichskennzeichnung die wichtigsten Einflußgrößen Meßbereich Δx [μm], Analysenzeit t_A [s] und feinste Partikelgröße x_{\min} [μm] ihrer Leistungswirkung entsprechend zusammenfaßt, resultiert z.B. die auf die feinste Partikelgröße bezogene, dynamische Meßbereichsrate

$$\Omega = \frac{(\Delta x / x_{\min})}{x_{\min} \cdot t_A} \quad [(\mu\text{m} \cdot \text{s})^{-1}],$$

mit

Δx = Meßbereich [μm]
 t_A = Analysenzeit [s]
 x_{\min} = minimale Partikelgröße [μm]

Bis zur Mitte des Jahrhunderts konzentrierten sich die Fortschritte auf die Analysenzeiten und die Erschließung der Meßbereiche bis zu $1\mu\text{m}$ durch unterschiedliche Methoden.

Am Anfang konnte die Sedimentation als die ideale Ergänzung der Siebung im Feinen angesehen werden. Es galt die klassische Erkenntnis, daß eine Methode nur zwei Zehnerpotenzen abdecken kann.

Die Analysengeschwindigkeiten blieben klein. Daß eine Analyse ein Tagwerk ist, war die Regel. Bei der Sedimentationsanalyse unter Einschluß des 1 μ m-Bereiches konnte es auch die biblische Zeitspanne werden, in der Gott die Welt erschuf.

Jahr	Methode	tr.	nass	x_{\min} (μ m)	x_{\max} (μ m)	Δx (μ m)	$\Delta x/x_{\min}$	t_A (s)	$\Delta x/t_A$ (μ m/s)	Ω (μ ms) ⁻¹
1990	Siebturm	X		100	10.000	9.900	99	3.600	2,75	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$
1925	Sediwaage		X	1	100	99	99	150.000	0,0007	$\sim 7 \cdot 10^{-4}$
1930	Pipette		X	1	100	99	99	50.000	0,002	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$
1950	Nassiebung		X	5	200	195	39	30.000	0,006	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$
1960	Strahlsiebung	X		30	1.000	970	32	10.000	0,1	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$
1965	X-Ray-Sedim.		X	0,5	100	99	200	7.200	0,01	$\sim 1 \cdot 10^{-1}$
1972	Laserbeugung		X	1	200	199	200	1.500	0,1	$\sim 1 \cdot 10^{-1}$
1985	Laserbeugung	X		0,5	1.750	1.750	3.500	100	17,5	$\sim 7 \cdot 10^{+2}$
1987	Laserbeugung		X	0,1	100	100	1.000	60	1,7	$\sim 2 \cdot 10^{+2}$
1988	X-Ray-Sedim.		X	0,1	300	300	3.000	2.500	0,12	$\sim 1 \cdot 10^{+1}$
1988	Laserbeugung		X	0,1	700	700	17.000	200	3,5	$\sim 4 \cdot 10^{+2}$
1990	Laserbeugung	X		0,5	2.625	2.625	5.250	10	262,5	$\sim 1 \cdot 10^{+3}$

Tabelle 1: Kennziffern zum Methodenvergleich

Zieht man die Meßbereichsrate Ω zur Beurteilung hinzu so wird deutlich, daß die Siebung in Jahrzehnten nicht mehr vorangekommen ist. Sie kann als zu Ende entwickelt gelten.

Die Sedimentation hingegen hat sich deutlich weiterentwickelt und in Schritten bis zur X-Ray-Automatisierung zunächst um mehr als drei Zehnerpotenzen gesteigert. Nach der Umstellung auf digitale Rechentechnik gelang ein weiterer Sprung, wobei die Meßzeiten prinzipbedingt im vierstelligen Sekundenbereich verharren.

Entscheidende Dynamik bekam die eingeleitete signifikante Entwicklung zusätzlich in den letzten 20 Jahren mit der Verfügbarkeit der Laserbeugung.

Zuerst konnte bei vergleichbarem Meßbereichsintervall Δx die Analysenzeit t_a gegenüber der X-Ray-Sedimentation um einer Zehnerpotenz verkürzt werden. Bei der Meßbereichsrate stellen sich die Methoden noch als gleichwertig dar. Mit der Erschließung der trockenen Dispergierung konnte dann das Meßbereichsintervall um mehr als den Faktor 10 erweitert und parallel die Analysenzeit in der gleichen Größenordnung verkürzt werden. In der Meßbereichsrate drückt sich dieser Schub entsprechend deutlich als Innovationssprung aus.

In der Folge gelang es, den Submicron-Bereich mit der Fraunhofer-Methode in die Laserbeugung einzuschließen und für die letzte Dekade des Jahrhunderts gibt es Hinweise, daß man bei der Suspensionsanalyse in den zweistelligen und bei den trockenen Applikationen bei der Analysenzeit in den einstelligen Sekundenbereich vordringt.

3 Die Anwendung der Laserbeugung

Bis hierher beschränkte sich die Klassifizierung der Laserbeugung auf den Leistungsvergleich der Sensorik und auf die Meßbereiche.

Die Laserbeugung hat aber eine zusätzliche Dimension, die in die Anwendungsaspekte einzubeziehen ist, um die volle Leistungsfähigkeit darstellen und entfalten zu können.

Idealerweise sollten trocken hergestellte Produkte auch trocken analysiert werden und nasse entsprechend in Suspension. Diese Erkenntnis läßt sich umsetzen, wenn sie als Forderung an die Technik weitergereicht wird. Die Lösung liegt in der Anpassung der Sensorik an das fallweise zu analysierende Produkt mit einem geeigneten Dispergiergerät.

Es resultieren flexible, modulare Analysensysteme aus Lasersensor und Dispergiergerät, mit denen aussagekräftige Informationen zur Primärgrößenverteilung gewonnen werden, die auch im Hinblick auf den Produktionsprozeß mit großer Wahrscheinlichkeit relevant sind.

Das Konzept ist von hohem Produktbewußtsein geprägt.

Die Verbindung zum Produktionsprozeß mit dem Ziel der Bereitstellung einer analysenfähigen Probe ist danach im letzten Schritt prozeßgerecht sicherzustellen.

Diese technische Abgrenzung der Einzelaufgaben und ihre konsequente gerätetechnische Ausbildung in drei aufeinander folgenden Epochen wird in folgender Tabelle sichtbar:

Epoche	Sensor und Meßbereiche	Dispergiersystem und Produktbewußtsein	Probenahme und Prozeßverknüpfung
1970	Basisanwendung 1 bis 200µm	Suspensionszeit	konventionell zur ausschließlichen Laboranalyse
1980	Ausweitung zu Submicron und Extramillimeter 0,1 bis 2000µm	fruchtbare Trockenzeit	Anbindung mit Transportsystemen und Probenehmern
1990	Vertiefung der Durchdringung 0,1 bis 3000µm	Robotik	Erschließung mit Probenkopplern

Tabelle 2: Anwendungsepochen der Laserbeugung

3.1 Einführungsphase

Die siebziger Jahre können als die Zeit der Einführung der Basisanwendung mit einem zwischen $1\mu\text{m}$ und $200\mu\text{m}$ beschränkten Meßbereich eingeordnet werden. Zunächst beanspruchten die erreichbaren Meßergebnisse keine methodische Eigenständigkeit, sondern waren z.B. an die Sedimentationsanalyse angelehnt oder folgten vorgegebenen Verteilungstypen.

Abb. 2 belegt diese Situation anhand eines standardisierten Portlandzementes.

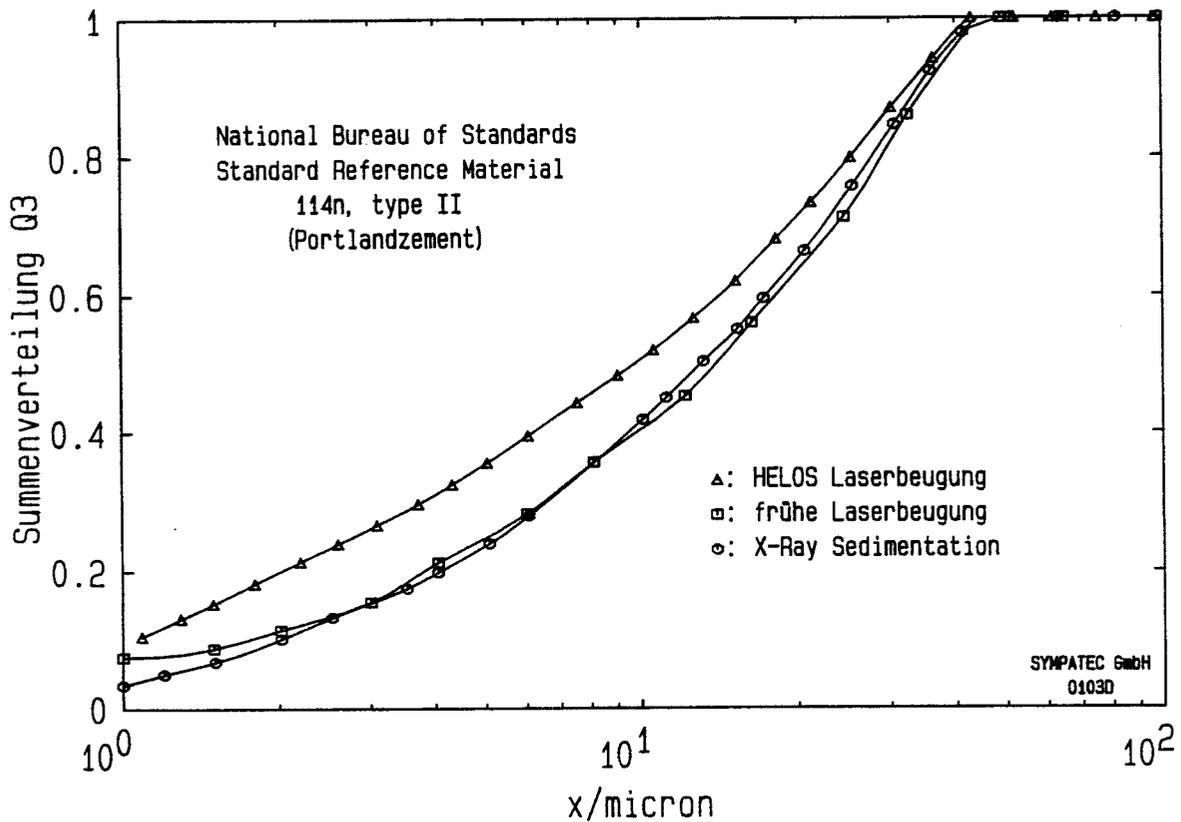


Abb. 2: Vergleich verschiedener Meßprinzipien

In dieser Epoche war bei den Dispergiergeräten kein ausgebildetes Produktbewußtsein erkennbar. Diese Phase kann als monostrukturierte Suspensionszeit gelten, die auch bei der Probenahme und Prozeßanbindung noch keine on-line Ambitionen ausgebildet hat.

3.2 Ausdehnung der Anwendungsgrenzen

In der folgenden Dekade sind die Leistungsmerkmale der Sensoren stark ausgedehnt und die Anwendungsgrenzen jeweils um eine Zehnerpotenz nach unten und oben zu

$$0,1\mu\text{m} < x < 2000\mu\text{m}$$

hinausgeschoben worden. Gleichzeitig wurde die Eigenständigkeit der Laserbeugungsergebnisse im Vergleich zu anderen Methoden durchgesetzt und etabliert. Dies gelang durch die Erschließung neuer mathematischer Lösungswege und die anwenderorientierte Einbindung der Fraunhofer-Streufunktion für α -Werte, die vorher nicht zulässig erschienen [2].

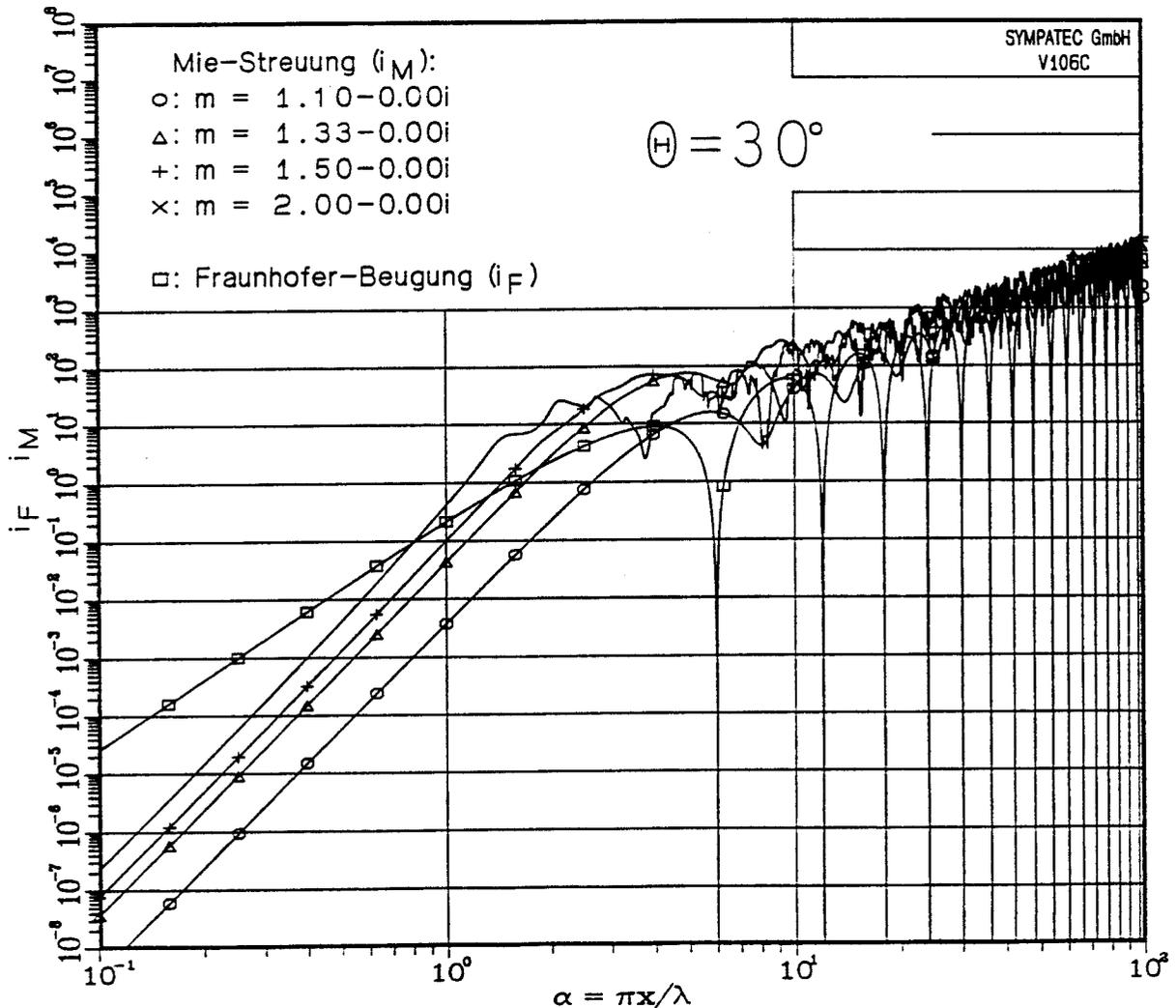


Abb. 3: Vergleich der Fraunhofer Streufunktion mit den Mie-Streufunktionen nach [2]

Der direkte Vergleich in Abb. 3 zeigt, daß im entscheidenden Grenzbereich

$$1 < \alpha < 10$$

die Fraunhofer-Streufunktion mitten durch den Bereich verläuft, der durch die variierten Brechungsindices mittels der Mie-Lösung aufgespannt wird.

Die praktische Anwendung bestätigt inzwischen die Zulässigkeit der Überlegung, daß ein fehlerhaft angenommener oder nur bedingt bekannter Brechungsindex für den Anwender erheblich größere Unsicherheiten und Fehler mit sich bringen kann, als die Abstützung auf eine dort zwar vorher nicht für anwendbar gehaltene, aber äußerst zuverlässige Auswertemethode.

Der entscheidende Entwicklungsschub dieser Epoche ging aber von den Dispergiergeräten aus. Aus heutiger Sicht können die 80er Jahre als die fruchtbare Trockenzeit eingeordnet werden.

Erschlossen wurde die Laserbeugung im gesamten anwendbaren Meßbereich $> 0,5\mu\text{m}$ für die trockene Dispergierung mit einem Gerät, wie es in Abb. 4 dargestellt ist. Die zuverlässige, reproduzierbare Dispergierleistung resultiert aus einer aufwendigen Dosiereinheit, mit der ein hoher Massenstrom bei geringen Schwankungsanteilen erzeugt und in einer anschließenden zweistufigen Dispergierstrecke als Gas-Feststoff-Freistrahl durch den Lasersensor geblasen wird.

Eine ausführliche Dokumentation findet sich bei LESCHONSKI, RÖTHELE und MENZEL [3].

Ebenfalls in dieser Epoche sind erste on-line Anbindungen mit konventionellen Transportsystemen und Probenehmern bekannt geworden. Aus heutiger Sicht handelt es sich um die Periode der "on-line Saurier".

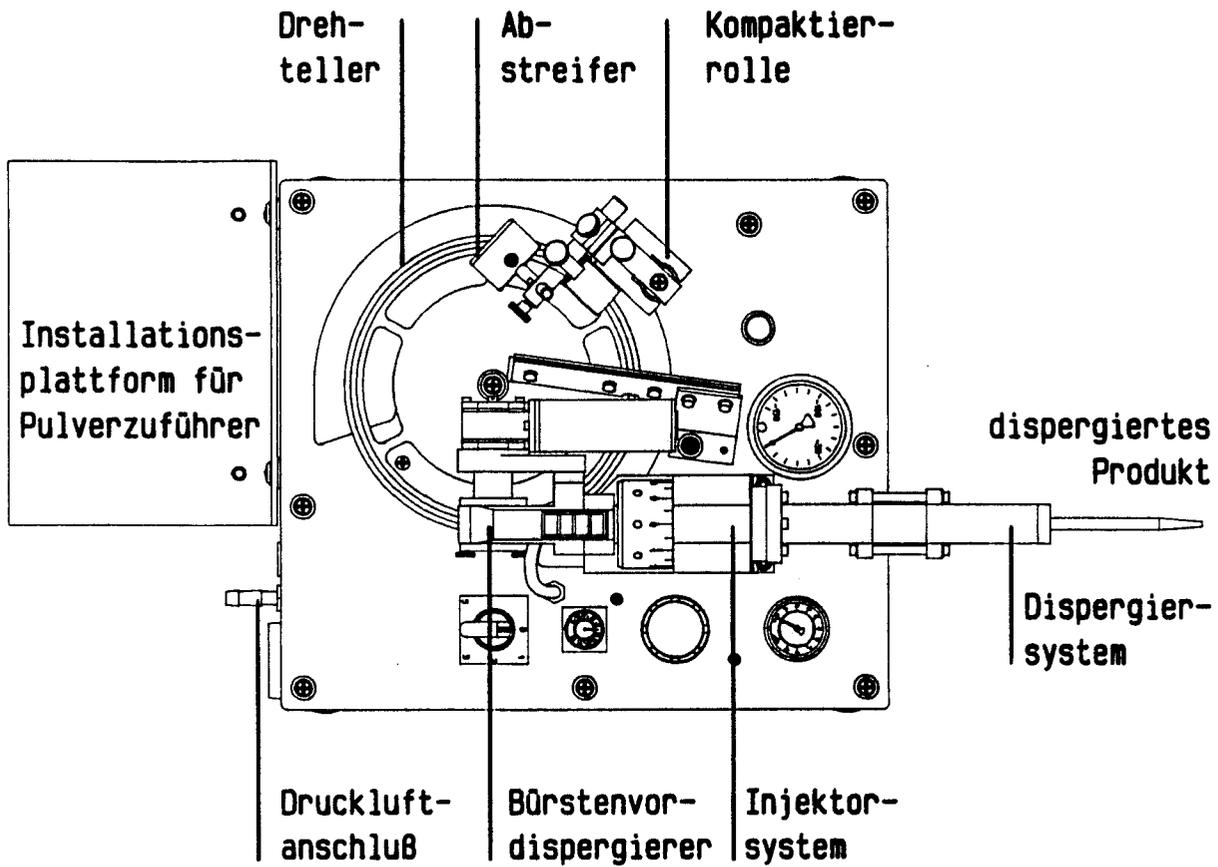


Abb. 4: Dosier-Dispergier-Einheit RODOS [3]

3.3 Entfaltung der Anwendungsmöglichkeiten

Bis zur Wende des Jahrtausends können Vertiefungen und die vollständige Entfaltung der Anwendungsmöglichkeiten erwartet werden. In den drei Bereichen Lasersensor, Dispergiergerät, Prozeßanbindung wird die Entfaltung unterschiedlich intensiv ablaufen.

Die Anwendungsgrenzen der Lasersensoren können als erreicht gelten und werden nur noch geringfügig auszudehnen sein. Die Eigenständigkeit der Fraunhofer-Methode und der damit erzielbaren Ergebnisse wird sich weiter durchsetzen und festigen.

Die Integration von intelligenten Elementen wird die etablierte Methode abrunden und die kürzestmöglichen Analysenzeiten sichern helfen.

Dies zeichnet sich bei den Dispergiersystemen bereits ab. Erste, vollständig automatisierte Prototypen sind so weit entwickelt, daß sie mit handelsüblichen Robotern routinemäßig zusammenarbeiten können.

Der Hauptakzent der Entwicklungen wird aber bei sogenannten kompakten Probenkopplern liegen. Deren Aufgabe ist die prozeßgerechte Verbindung zur Produktionsanlage und die analysengerechte Vorbereitung der entnommenen Prozeßprobe für das nachgeschaltete Analysensystem. Das Konzept der Probenkoppler und deren technische Ausführung ist von RÖTHELE, NAUMANN und BRANDIS [4] eingeführt und vorgestellt worden.

Als Beispiel für eine on-line Suspensionsanlage steht der Sampling Finger Robot SAFIR.

3.4 on-line Analyse, z.B. mit SAFIR

SAFIR ist ein kompakter Probenkoppler zur Durchführung der on-line-Analyse für Suspensionen.

Mit SAFIR werden rechnergesteuert Proben auch aus hochkonzentrierten Suspensionen entnommen und für die angeschlossene Partikelgrößenanalyse mit einem Laserbeugungssensor vollautomatisch aufbereitet.

Der Probenkoppler ist in den Meßintervallen flexibel durch den wählbaren Zyklenabstand, der größer als 5 Minuten sein muß. Die Anpassung an die Suspensionskonzentration in der Produktion erfolgt über die Entnahmefrequenz.

Die Bedieneraufgaben reduzieren sich auf die individuelle Konfigurierung des produkt- und prozeßabhängigen Ablaufs und

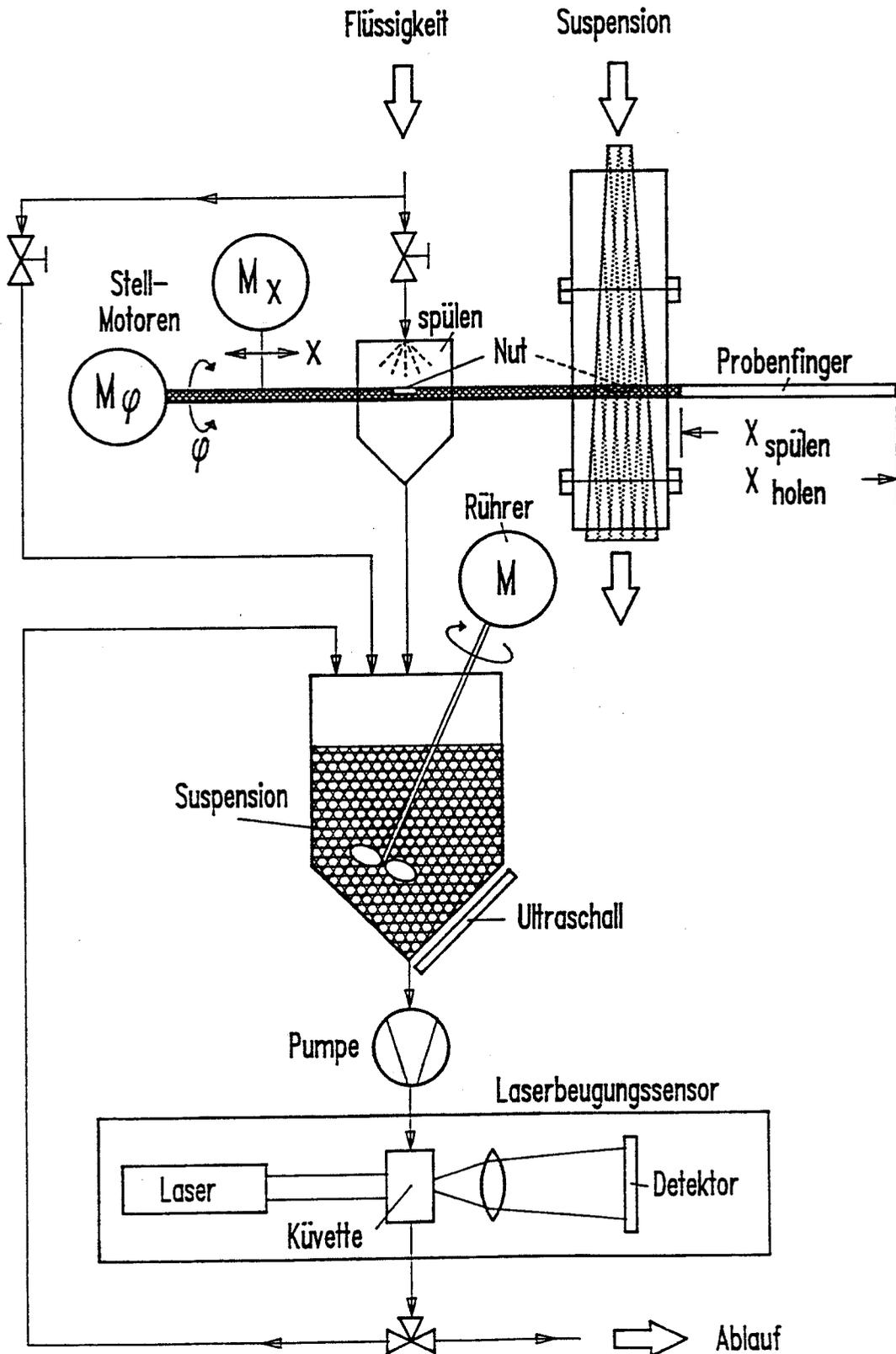


Abb. 5: SAFIR/HELOS-Funktionsprinzip

beschränken sich in der Regel auf Beginn und Ende von Analy-
senkampagnen und eventuell auf Kontrolloperationen.

Im letzten Bild (Abb.6) ist beispielhaft die Reproduzierbarkeit von SAFIR-gestützten Messungen dargestellt. Verglichen werden hier die Streuungsverläufe um den Q_3 -Mittelwert. Gezeigt werden 2 Meßserien, die bei unterschiedlichen Randbedingungen durchgeführt wurden.

Die erste Serie (Δ) repräsentiert das Resultat von sechs Wiederholungsmessungen der selben Probe. Das Ergebnis zeigt, daß der Lasersensor in jeder Größenklasse immer deutlich besser als mit einer Streuung von $< \pm 0,2\%$, überwiegend sogar besser als $< \pm 0,1\%$, die Partikelgrößenverteilung reproduziert.

Die zweite Serie (\square) zeigt die Streuungen mit sechs verschiedenen, nacheinander gezogenen Proben der selben Grundgesamtheit. Der Streuungsverlauf ist vergleichbar, so daß im Mischungseffekt aus Sensor und Probenkoppler der Einfluß der Probenahme nicht zu erkennen bzw. zu isolieren ist.

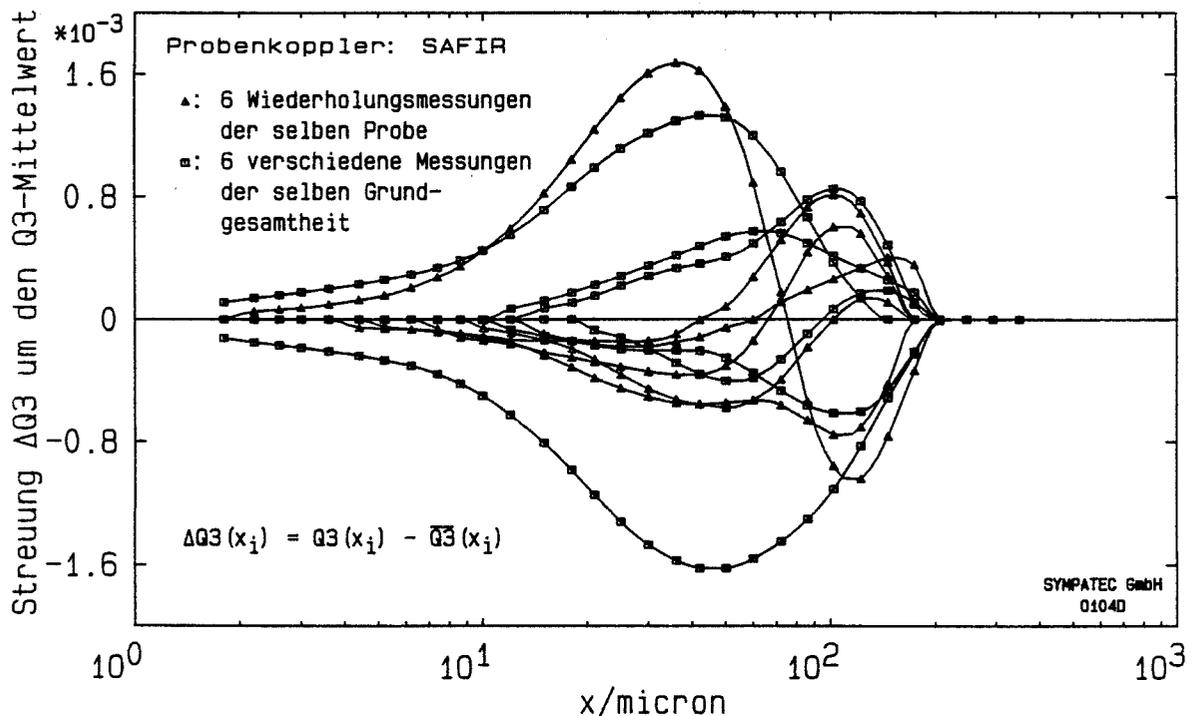


Abb. 6: Reproduzierbarkeit von Sensor und Probenkoppler

4 Zusammenfassung

Die Entwicklung der Anwendungen der Laserbeugung als modernes Verfahren zur schnellen und hochgenauen Analyse von Partikelgrößenverteilungen hat der Partikelmeßtechnik in den letzten zwanzig Jahren eine neue Dimension erschlossen.

Die Attraktivität der Methode resultiert aus dem Zusammenspiel unterschiedlicher und jeweils vorteilhafter Einzelmerkmale. Die wichtigsten sind:

- * schnelle Messung bei hoher Auflösung
- * Parameterunabhängigkeit
- * einfache Handhabung
- * methodenkonformer, breiter Meßbereich von $0,1\mu\text{m}$ bis ca. 3mm .

Die Überlegenheit der Anwendungsmöglichkeiten entsteht aus der produktbewußten Erschließung dieser Leistungsmerkmale. Dies gelingt in der Kombination der Laserbeugung mit entsprechend leistungsfähigen Dispergiergeräten. Trocken hergestellte Produkte, auch bei Feinheiten bis unter $1\mu\text{m}$, werden dabei zur Messung so vorbereitet, daß mit der Analyse im trockenen Freistrahle der Zugang zur Primärgrößenverteilung erschlossen wird. Suspensionsdispergiersysteme gewährleisten die adäquate Information bei Produkten, die in nassen Medien entstehen.

Die Laserbeugung wird mittels derartiger Dispergiergeräte an das jeweilige Produkt angepaßt. Es resultieren flexible, modulare Analysensysteme.

Der entscheidende Schritt in die industrielle Anwendung verlangt die direkte Verbindung derartiger Analysensysteme mit dem Produktionsprozeß. Standardisierte Projektlösungen gelangen mit Probenkopplern, einer neuen Geräteklasse zur Realisierung von on-line-Anwendungen bei der Partikelgrößenanalyse.

5 Nomenklatur

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Indices

$I(r)$	Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts
i_F	Streuungsfunktion der Fraunhofer-Lösung
i_M	Streuungsfunktionen der Mie-Lösungen
$Q_3(c)$	Volumensummenverteilung
$q_0(x)$	Anzahldichteverteilung
t_A	Analysenzeit
x	Partikelgröße
x_{min}	minimale Partikelgröße
x_{max}	maximale Partikelgröße
Δx	Meßbereich
α	Mie'scher Parameter
θ	Streuungswinkel
λ	Wellenlänge des Laserlichts
Ω	dynamische Meßbereichsrate

6 Literatur

- [1] HEUER, M.; LESCHONSKI, K.: Part. Charact., 2, 7 - 13 (1985)
- [2] RÖTHELE, S.; NAUMANN, H.; HEUER, M.: Preprint 1, 4. Europ. Symposium Partikelmeßtechnik, S.373 - 393 (1989)
- [3] LESCHONSKI, K.; RÖTHELE, S.; MENZEL, U.: Part. Charact. , 1, S.161 - 166 (1984)
- [4] RÖTHELE, S.; NAUMANN, H.; BRANDIS, U.: 6. Fachtagung Granulometrie, 1, (1989)