

# Statische und Dynamische Laserstreulichtanalyse im Vergleich Partikelanalytik im Nanometerbereich

Gerhard Raatz

Retsch Technology GmbH

In vielen Industrien wird die Laserbeugung zur Partikelcharakterisierung im Rahmen der Qualitätskontrolle eingesetzt. Man unterscheidet dabei im Wesentlichen zwischen zwei Verfahren, der dynamischen Laserstreulichtanalyse (DLS) und der statischen Laserstreulichtanalyse (SLS). Beide Methoden erlauben eine schnelle und einfache Charakterisierung von Dispersionen. In dem folgenden Artikel werden beide Methoden anhand ihrer wesentlichen Charakteristika gegenübergestellt. Bei der dynamischen Lichtstreuung existieren verschiedene Mess- und Auswertmöglichkeiten. Dieser Beitrag beschäftigt sich ausschließlich mit der sogenannten Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), der am weitesten verbreiteten Methode der dynamischen Streulichtmessung. Die hier vorgestellten Analysen wurden mit dem HORIBA LA-950 (SLS, Abbildung 1) und einem HORIBA SZ-100 (DLS, Abbildung 1) durchgeführt. Beide Analysemethoden sind in ISO-Standards beschrieben: ISO 13320 (SLS) und ISO 13321 (DLS).



Abb. 1: HORIBA SZ-100 (links): Photonenkorrelationsspektrometer, Messbereich 0,3 nm bis 8 µm, mit Option für Zeta-potentialmessung und HORIBA LA-950 (rechts): SLS Gerät für Nass- und Trockenmessung, Messbereich 10 nm bis 3000 µm

## Methodenvergleich

Bei der statischen Lichtstreuung wird die Dispersion von einem Laserstrahl erfasst, und das an den Partikeln gestreute Licht wird von mehreren Detektoren aus verschiedenen

Winkeln gemessen. Aus dem entstehenden Streulichtmuster wird auf die Partikelgrößenverteilung zurückgerechnet. Je kleiner die Partikel, desto

- größer der Streuwinkel
- geringer die Streuintensität
- schwächer ausgeprägte Maxima.

Ein Messgerät, das statische Lichtstreuung nutzt besteht aus einem Dispergiersystem, einer oder mehreren (Laser-)Lichtquellen, sowie Detektoren, die das entstehende Streulicht über einen möglichst großen Winkelbereich aufzeichnen (Abbildung 2). Die Auswertung der Streulichtdaten geschieht nach der Mie-Theorie, hierfür ist jedoch die Kenntnis der optischen Eigenschaften der Partikel notwendig (Brechung, Absorption). Für die meisten Materialien sind diese Kenngrößen tabelliert. Für Proben >10 µm (und nur dann) kann mit der Fraunhofer-Näherung gearbeitet werden.

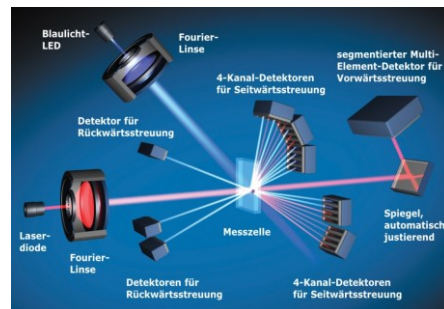


Abb. 2: Das LA-950 verfügt über zwei Lichtquellen und 87 Detektoren, um Streulicht über den gesamten Winkelbereich zu erfassen. Das nach vorn gestreute Licht wird über einen Spiegel gefaltet und auf den Multi-Element-Detektor geleitet. Hierdurch wird der Strahlengang verlängert, was bessere Auflösung für kleine Winkel garantiert.

Die Dynamische Laserstreulichtanalyse (DLS) leitet die Partikelgröße aus der Bewegungsgeschwindigkeit (Brown'sche Bewegung) der Partikel in einer Suspension oder

Emulsion ab, wobei größere Partikel eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit haben als kleine. Diese Bewegung wird durch Stöße verursacht, die die Partikel von den Molekülen der umgebenden Flüssigkeit erhalten und lässt sich durch eine Diffusionskonstante ausdrücken, in Abhängigkeit von Viskosität, Temperatur und Partikelgröße (Stokes-Einstein Gleichung). Gelingt es, die Diffusionskonstante zu bestimmen, kann man die Partikelgröße berechnen.

$$D = \frac{k T}{3 \pi \eta d_p}$$

Stokes-Einstein Gleichung

Bei der DLS Analyse wird die Probe mit Laserlicht bestrahlt und das entstehende Streulicht in einer Richtung (meist 90° oder 173°) von einem Detektor aufgezeichnet. Da die Partikel nicht ortsfest sind, ändert sich die Interferenz innerhalb des Streulichtes mit der Zeit, sodass das Signal leicht fluktuiert. Je schneller das Signal fluktuiert, desto schneller bewegen sich die Partikel, desto kleiner ist die Partikelgröße. Das Signal wird über einen Zeitraum von 1-2 Minuten aufgezeichnet, die Auswertung erfolgt über eine Autokorrelation, die es erlaubt, die Fluktuation zu quantifizieren und die Diffusionskonstante zu ermitteln.

## Messbereich

SLS deckt einen extrem breiten Messbereich von 10 nm bis 3 µm ab. Die Stärken der Methode liegen jedoch im Bereich über 100 nm bis 1000 µm. Für sehr feine Partikel nimmt sowohl die Streulichtintensität als auch die Winkelabhängigkeit stark ab. Durch die Verwendung kurzweiliger Lichtquellen kann die Performance im Feinbereich nochmals verbessert werden. DLS deckt einen Größenbereich von 0,3 nm bis 8 µm ab. Die Stärke der Methode liegt im Größenbereich kleiner 100 nm, wo SLS zunehmend schwierig wird.

## Probenzufuhr

SLS zeichnet sich durch große Flexibilität aus. Es können Suspensionen, Emulsionen und trockene Pulver oder Granulate vermessen werden. Eine Vielzahl von Modulen und Samplern stehen zur Verfügung, um die Analysen weitgehend zu automatisieren. Bei DLS ist die Probenvorbereitung in der Regel aufwändiger. Sie beinhaltet unter anderem Verdünnung, Filtration der Medien, Einsatz von Dispergierhilfen. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass sauber gearbeitet wird, denn schon eine geringe Menge an Kontamination mit großen Partikeln führt zur Überlagerung des schwachen Signals der Nanopartikel durch das viel stärkere Signal der Kontamination, sodass keine Messung mehr möglich ist. Die Messung erfolgt in Küvetten aus Quarzglas oder Kunststoff, das Probenvolumen liegt zwischen 12 µl bis 3 ml.

## Messergebnisse

Alle Streulichtmethoden bestimmen einen sogenannten Äquivalentdurchmesser, das heißt die Größe von Kugeln, die das gleiche Signal erzeugen wie die realen Partikel. Eine Besonderheit von DLS ist die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers, das heißt der Durchmesser einer Kugel mit den gleichen Diffusionseigenschaften wie das reale Partikel. Ein weiterer wichtiger Unterschied liegt in der Ausgabe der Größenverteilungen: bei SLS ist diese volumenbezogen, bei DLS hingegen intensitätsbasiert. Bei Volumenverteilungen werden die Partikel ihrem Volumen nach gewichtet (wenn z. B. 50 % größer 100 nm ausgegeben werden, so heißt dies, dass 50 % des Probenvolumens aus Partikeln besteht, die größer 100 nm sind).

Bei der intensitätsbasierten Verteilung werden die Partikel gemäß Ihres Streuvermögens gewichtet. Da große Partikel sehr viel mehr Licht streuen als kleine (ein 100 nm Partikel streut  $10^6$  Mal mehr Licht als ein 10 nm Partikel), werden große Partikel in dem Ergebnis stärker gewichtet als bei der SLS. Abbildung 3 zeigt einige Messergebnisse von SLS und DLS im Vergleich: die mittlere Partikelgröße wird unterschiedlich ausgegeben, beide Methoden zeigen aber den gleichen Trend.

## Zusatznutzen: Zetapotentialmessung

PCS-Geräte wie das HORIBA SZ-100 bieten als Zusatznutzen die Möglichkeit der Zetapotentialmessung. Kolloide und kleine Partikel, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, tragen an ihrer Oberfläche entweder eine positive oder eine negative Ladung. Das elektrische Potential zwischen Partikeloberfläche und umgebendem Dispergiermedium

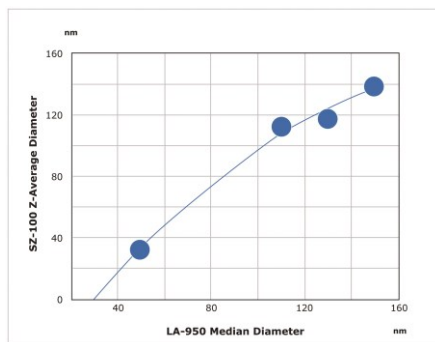


Abb. 3: Gegenüberstellung der beiden Messprinzipien: Mittlere Partikelgröße (DLS = Z-Average Wert) gemessen mit dem SZ-100 als Funktion der mittleren Partikelgröße des LA-950 (SLS) für vier Emulsionen. Beide Methoden liefern unterschiedliche Partikelgrößen, zeigen aber den gleichen Trend.

wird als Zetapotential bezeichnet. Das SZ-100 misst das Zetapotential, indem die Mobilität der geladenen Partikel in einem elektrischen Feld gemessen wird. Dies geschieht mit dem Verfahren der Laser-Doppler-Elektrophorese. Die Probe wird hierfür in spezielle Elektrodenzellen eingebracht.

Im SZ-100 werden erstmals die neu entwickelten AGILE Zellen mit Carbon-Elektroden eingesetzt (Advanced Graphite Improved Lifetime Electrode). Diese haben eine wesentlich längere Lebensdauer als die üblicherweise verwendeten Goldelektroden. Bei einem Dauertest wurden in einer Carbon-elektrodenzelle 700 Messungen einer Emulsion durchgeführt. Trotz extrem kurzer Messzeit von 10 Sekunden lag die Wiederholbarkeit der Messergebnisse bei  $\pm 5\%$ , was für Zetapotentialbestimmungen mit Laser-

Doppler- Elektrophorese ein guter Wert ist. Die Elektrodenzelle wurde nach diesem Dauertest für die Zetapotentialbestimmungen von Proteinen weiterverwendet. Setzt man hierfür Goldelektroden ein, kommt es oft zu einer unerwünschten Aufheizung der Probe, was die Zelle beschädigen und das Messergebnis beeinflussen kann. Im schlimmsten Fall setzt sich das Probenmaterial als schwarzer Belag auf den Elektroden ab, die danach unbrauchbar sind. Zunächst wurden 100 Analysen der Proteinprobe mit einer Messzelle durchgeführt, dann weitere 100 Messungen mit einer frischen Zelle. Beide Zellen sind weiter verwendbar, die Resultate waren über die gesamte Messreihe stabil.

## Zusammenfassung

Die Statische Laserlichtstreuung eignet sich aufgrund der hohen Flexibilität und des breiten Messbereichs für eine große Anzahl verschiedener Probenmaterialien. Die Dynamische Laserlichtstreuung ist die Methode der Wahl bei der Analyse extrem feiner Partikel  $<100$  nm wie beispielsweise Proteine, Liposome, kolloidale Metalle und Metalloxide. Tabelle 1 stellt die wesentlichen Merkmale der beiden Methoden gegenüber:

Tabelle 1: Vergleich Statische und Dynamische Laserlichtstreuung

	SLS	DLS
<b>Messbereich</b>	10 nm – 3 mm	0,3 nm – 8 µm
<b>Probenmaterialien</b>	Suspensionen und Emulsionen, Pulver, Granulate	Suspensionen und Emulsionen
<b>Messdauer</b>	1 Minute für gesamte Analyse, Probenvorbereitung oft nicht erforderlich	Analyse ca. 2 min, Probenvorbereitung evtl. aufwändig
<b>Konzentration</b>	Generell stark verdünnt	Breiter Konzentrationsbereich (größen- und materialabhängig von wenigen ppm bis zu einigen Vol%)
<b>Messgröße</b>	Volumenbasiert, Partikeldurchmesser	Intensitätsbasiert, hydrodynamischer Durchmesser
<b>Zusatznutzen</b>	-	Zetapotentialmessung
<b>ISO-Standard</b>	ISO 13320	ISO 13321 (PCS)