



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 01 701 B4 2006.03.30**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 01 701.0**
 (22) Anmeldetag: **18.01.2000**
 (43) Offenlegungstag: **26.07.2001**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **30.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 15/02 (2006.01)**
G01N 21/49 (2006.01)
G01N 21/59 (2006.01)
G01N 21/05 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

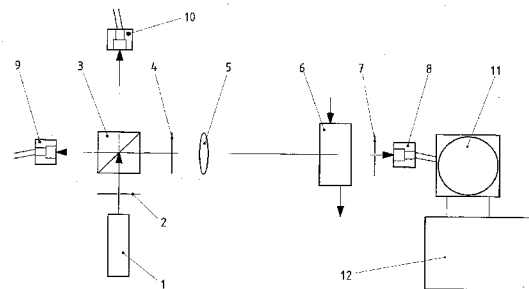
(73) Patentinhaber:
Topas GmbH, 01279 Dresden, DE; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

(72) Erfinder:
Stintz, Michael, Dr.-Ing., 01324 Dresden, DE;
Stephan, Michael, Dr.-Ing. habil., 01239 Dresden, DE;
Rudolph, Andreas, Dr.-Ing., 01277 Dresden, DE;
Wessely, Benno, Dr.-Ing., 01326 Dresden, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 197 11 494 C1
DE 34 12 620 A1
US 54 26 501 A
EP 05 82 320 A2
GREGORY J. "Turbidity Fluctuations in Flowing Suspensions" in: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 105/No.2 (1985) S.357-371;
LESCHONSKI K., BOECK T. "Photometric On-line Measurement of Surface Area of Powders" in: Part. Character., Vol.2 (1985) S.81-90;

(54) Bezeichnung: **Fotometer**

(57) Hauptanspruch: Fotometer zur Messung von Größe und/oder Konzentration sowie zur Analyse kleiner Partikel im Mikro- und Submikrometerbereich mit einer Beleuchtungsquelle (1), einer Messkammer (6), wenigstens einem Fotodetektor (8 oder/und 9), einer Optik sowie Mitteln zur Messung und Analyse des elektrischen Signals des wenigstens einen Fotodetektors (8 oder/und 9), wobei in der Messkammer (6) eine Messzone ausgebildet ist, deren ausgeleuchtete bzw. von der Optik in den Fotodetektor (8 oder/und 9) abgebildete Größe in etwa der maximalen Partikelgröße entspricht und wobei das elektrische Signal des wenigstens einen Fotodetektors (8 oder/und 9) am Eingang eines mit hoher Frequenz zeitgetakteten Speichers (11) anliegt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Fotometer zur Messung von Größe und/oder Konzentration sowie zur Analyse kleiner Partikel im Mikro- und Submikrometerbereich, die sich in einer Suspension, Emulsion oder einem Aerosol befinden und durch eine Durchflussskivette oder einen anderen Messraum (im folgenden Messkammer) geleitet werden bzw. sich in diesem befinden, durch Messung der Transmission bzw. Extinktion von Licht durch die Messkammer sowie gegebenenfalls der Rückstreuung aus der Messkammer.

Stand der Technik

[0002] Fotometer der genannten Art sind grundsätzlich bekannt. Sie haben eine Lichtquelle und wenigstens eine Fotodiode oder einen anderen Sensor zur Messung der Lichtleistung (im folgenden Fotodetektor) sowie wenigstens eine Optik zur Bündelung der Strahlen.

[0003] In DE 197 11 494 wurde festgestellt: "Es sind bereits Verfahren zur Partikelgrößenmessung bekannt, die statistische Daten aus einer Transmissionsmessung nutzen. Dabei wird eine Messung der mittleren Transmission (diese ist nur abhängig von der Partikel-Projektionsflächen-Konzentration bzw. von der Volumenkonzentration und der mittleren Partikelgröße) in Beziehung gesetzt zur Standardabweichung der Transmission, die bei einem festen Strahldurchmesser gemessen wird. Die Standardabweichung ist abhängig von der Volumenkonzentration, wobei aber keine eindeutige Funktion besteht (Gregory in Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 105, No. 2, 1985, S. 357) und von der mittleren Partikelgröße. Auf diese Weise können für einen bestimmten Wertebereich die Konzentration und die mittlere Partikelgröße bestimmt werden; die Messung einer Partikelgrößenverteilung ist jedoch nicht möglich."

[0004] Sowohl das in dieser DE beanspruchte Verfahren als auch die dort als bekannt beschriebenen Verfahren setzen voraus, dass alle Partikelgrößen Signalfluktuationen der Transmission verursachen können.

[0005] Bei der in der DE 34 12 620 A1 beschriebenen laseroptischen Anordnung liegt deshalb die Größe der durch Beleuchtungsstrahl bzw. Optik gebildeten Messzone im Größenbereich der Partikel und/oder Partikelverbände. In der US 5,426,501 A ist die maximal messbare Partikelbreite auf die eingestellte Breite des Beleuchtungsstrahls beschränkt. Das Fotometer nach EP 0 582 320 A2, bei dem das Messsignal am Eingang eines Speichers anliegt, erfordert zur getrennten Erfassung der Partikel, dass der Querschnitt des Beleuchtungsstrahls in etwa

dem Zwischenraum zwischen den größten Partikeln entspricht und die Taktfrequenz des Speichers so hoch ist, dass in einer Messperiode wenigstens ein Peakwert erfasst wird.

[0006] Diese Lösungen sind auf Messungen von Partikeln im Mikrometerbereich beschränkt. Sie sind nicht mehr anwendbar, wenn sich nicht zu vernachlässigende Mengen an Nanometerpartikeln in der zu untersuchenden Dispersion befinden, da diese nur zur Erhöhung der mittleren Transmission beitragen.

[0007] Außerdem ist die fotometrische Bestimmung einer mittleren Partikelgröße in Suspensionen mit Nanometerpartikeln durch ein weiteres Phänomen beschränkt. Mit zunehmender volumenspezifischer Oberfläche der Partikel, d.h. kleiner werdender mittlerer Partikelgröße, nimmt die durch den Extinktionskoeffizienten beschriebene optische Wirkung eines Partikels stark ab. Deshalb kann bei konstanter Volumenkonzentration der Partikel durch sehr viele kleine Partikel (vorzugsweise $< 1 \mu\text{m}$) die gleiche optische Wirkung wie durch wenige große Partikel auftreten. Diese Mehrdeutigkeit stellt bei der fotometrischen Messung der spezifischen Oberfläche von Aerosolen kein Hindernis dar, da wegen des großen relativen Brechungsindex von Partikeln in Gasen die beiden möglichen Lösungen um Größenordnungen auseinander liegen und deshalb nur ein Wert plausibel ist (K. Leschonski und T. Boeck: Photometric On-line Measurement of Surface Area of Powders. In Part. Charact. 2(1985) 81-90). An gleicher Stelle wird darauf hingewiesen, dass bei Suspensionen wegen des kleineren relativen Brechungsindex in Flüssigkeiten der kritische Bereich der Mehrdeutigkeiten sich zu feineren Partikeln in den Submikrometerbereich verschiebt und die fotometrische Messung in Suspensionen daher weniger zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche geeignet ist.

Aufgabenstellung

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Fotometer für genaue Messungen bzw. Analysen von Partikeln im Mikro- und Submikrometerbereich in Suspensionen und Aerosolen anzugeben.

[0009] Die Aufgabe wird durch ein Fotometer mit den Merkmalen in Anspruch 1 gelöst.

[0010] Durch die bewusste Verkleinerung des Messraums und die schnelle Abtastung des gemessenen Signalverlaufs, vorzugsweise beträgt die Taktzeit des Speichers etwa 1/10 der mittleren Verweildauer der Partikel in der Messzone, wird die verschiedene optische Wirkung unterschiedlich großer Partikel im Mikro- und Submikrometerbereich beim Durchgang durch die Messzone differenziert erfasst. Aus den aufgezeichneten, vorzugsweise digitalisierten Signalverläufen werden sowohl charakteristische

Impulsverläufe großer Partikel als auch schwankende Elongationen (Fluktuationen) größerer Partikel als auch konstante geringe Trübungen durch viele kleine Partikel sichtbar bzw. über die Auswertung mit einem Rechner, der vorzugsweise an den zeitgetakteten Speicher angeschlossen ist, sichtbar gemacht.

[0011] Die Trübungsmessung ergibt sich nicht mehr durch Integration der Lichtleistung über einen gegenüber den Partikelabmessungen großen Querschnitt, sondern durch Mittelwertbildung über viele, getrennt aufgezeichnete Einzelsignale. Diese Besonderheit ist an sich noch kein Vorzug.

[0012] Die Vorteile ergeben sich dadurch, dass dieselben Einzelsignale, wie im Ausführungsbeispiel noch gezeigt wird, auch anderweitig auswertbar sind und hierdurch die Partikel umfangreich und eindeutig analysiert werden können.

[0013] Als Beleuchtungsquelle wird vorzugsweise eine Laserdiode eingesetzt. Mit ihr kann die kleine Messzone sehr lichtstark ausgeleuchtet werden. Die Detektionsoptiken von Transmission und Rückstreuung sind auf die beleuchtete Messzone mit Dimensionen von wenigen Mikrometern ausgerichtet.

[0014] Die eingestrahlte Lichtleistung wird vorzugsweise geregelt bzw. nachgesteuert. Hierzu wird sie mit einem Referenzdetektor gemessen und mit den Detektorsignalen verglichen. Wird das Transmissionsignal gegenüber dem Referenzsignal infolge zunehmender Konzentration an Nanometerpartikeln zu gering, so kann die Lichtleistung auf Werte erhöht werden, die bei partikelfreiem Messraum zu einer Übersteuerung des Transmissionsdetektors führen würden. Ist trotz der Leistungserhöhung keine Transmission mehr messbar, dann liefert die Rückstreuung signifikante Werte. Auf diese Weise können in einem Partikelkonzentrationsbereich von etwa 0,1 bis etwa 20 Vol% Momentanwerte von Extinktion und/oder Rückstreuung gemessen werden.

[0015] Der mit hoher Auflösung aufgezeichnete Signalverlauf der Transmission oder Rückstreuung kann verschieden ausgewertet werden:

- integral (vorzugsweise Mittelwertbildung)
- statistisch (vorzugsweise die Ermittlung der Standardabweichung)
- stochastisch (insbesondere durch Vergleich der digitalisierten Signalfolge mit vorgegebenen charakteristischen Impulsverläufen)

[0016] Da jede der drei verschiedenen Auswertungen auf dieselben Primärdaten zugreift, entspricht das Ergebnis quasi einer simultanen Messung verschiedener Parameter. Mit moderner Rechentechnik kann die Auswertung parallel und in Echtzeit erfolgen und zwar sowohl in Transmission als auch in Rückstrahlung.

[0017] Die Signalverläufe können über die gesamte Messzeit aufgezeichnet und ausgewertet werden. Es ist aber ebenso möglich, während der Messung nur jeweils kurze Intervalle zu speichern, auszuwerten und den Speicher auf Null zurückzusetzen. Zur Auswertung kann beispielsweise von den gespeicherten Werten jedes Intervalls der Intervallmittelwert gebildet und dieser getrennt gespeichert werden, um letztlich aus den Intervallmittelwerten den Mittelwert der Messung zu bilden.

[0018] Bei gleichem elektronischen Aufwand erhöht sich die Genauigkeit der Messung. Bei industriellen Messungen kann der Prozess nach vorgegebenem Zeitregime über einen langen Zeitraum messtechnisch begleitet werden.

[0019] Die in der Erfindung enthaltenen Eigenschaften des Fotometers, in Echtzeit mittlere Partikelgrößen und die Größenordnung ihrer Integrationsgrenzen zu messen sowie seltene Partikel zu überwachen bzw. zu identifizieren, bieten in Verbindung mit dem breiten Partikelkonzentrationsbereich alle Voraussetzungen für eine Online-Prozessmessung (ohne Probenahme und Verdünnung).

Ausführungsbeispiel

[0020] Die Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel näher erklärt. In der Zeichnung ist ein erfindungsgemäß ausgebildetes Fotometer schematisch dargestellt.

[0021] Der Strahl einer Laserdiode **1** fällt durch eine Blende **2** auf einen halbdurchlässigen Spiegel **3**. In Strahlrichtung trifft er auf einen Referenzfotodetektor **10**. Senkrecht hierzu bildet er den Beleuchtungsstrahl durch die Messkammer **6** (hier eine Durchflussküvette). Er durchläuft eine Lambda-Viertel-Platte **4**, eine Optik **5**, die Durchlaufküvette **6** sowie eine Blende **7**. In der Achse des Beleuchtungsstrahls ist ein Fotodetektor **8** zur Messung der Transmission angeordnet. Das von den Partikeln in der Durchflussküvette **6** rückgestreute Licht wird mit einem weiteren Fotodetektor **9** gemessen. Die Lambda-Viertel-Platte **4** trennt dabei durch Phasenverschiebung hin- und rückgestrahltes Licht.

[0022] Der mit den Fotodetektoren **8** und **9** gemessene Signalverlauf wird mit einem digitalen Speicheroszilloskop **11** gespeichert und mit einem Computer **12** ausgewertet. (In der Darstellung ist nur der Fotodetektor **8** an den Speicheroszillografen **11** angeschlossen.)

[0023] Die auszumessenden Partikel befinden sich in Suspension, die in bekannter Weise die Durchflussküvette durchströmt (hier mit zwei Pfeilen senkrecht zum Beleuchtungsstrahl angedeutet).

[0024] Der bereits stark gebündelte Laserstrahl wird mit der Optik **5** auf die Küvette fokussiert. Die Optiken der Fotodetektoren **8** und **9** sind in der Messebene (in Höhe der Küvette **6**) auf einen Teil des Querschnitts des Beleuchtungsstrahls gerichtet und erfassen jeweils eine beleuchtete Messzone von wenigen Mikrometern. Deren Größe ist in etwa auf die maximale Partikelgröße eingestellt.

[0025] Mit den bereits oben beschriebenen verschiedenen Auswertungen (integral, statistisch und stochastisch) können folgende Fälle unterschieden werden:

1. Es befinden sich ausschließlich Nanometerpartikel in der Küvette. Dann wird ein Mittelwert von Transmission und/oder Rückstreuung gemessen, es werden jedoch keine signifikanten Fluktuationen registriert. Das Signifikanzkriterium kann abhängig von dem Mittelwert festgelegt sein. Bei bekannter Volumenkonzentration und bekanntem Brechungsindex werden durch das mathematische Modell zwei mögliche Lösungen für die mittlere Partikelgröße berechnet und wegen der fehlenden Fluktuationen die Nanometerlösung ausgewählt.
2. Es befinden sich Nanometer- und Mikrometerpartikel in der Küvette. Dann werden ein Mittelwert von Transmission und/oder Rückstreuung und signifikante Fluktuationen gemessen. Bei bekannter Volumenkonzentration und bekanntem Brechungsindex werden durch das mathematische Modell zwei mögliche Lösungen für die mittlere Partikelgröße berechnet. Für beide Partikelgrößen wird die Standardabweichung der Fluktuationen ausgewertet und jeweils eine hypothetische Partikelanzahlkonzentration berechnet. Durch Multiplikation mit der zugehörigen Partikelgröße zur dritten Potenz werden zwei hypothetische Volumenkonzentrationen berechnet und mit der tatsächlichen Volumenkonzentration verglichen. Die Mehrdeutigkeit wird zugunsten der Partikelgröße mit der plausiblen Volumenkonzentration entschieden.
3. Es befinden sich ausschließlich Mikrometerpartikel in der Küvette. Dann wird die unter 2. beschriebene Methode eine Entscheidung zur größeren Partikelgröße liefern und außerdem eine berechnete Volumenkonzentration an Partikeln, die sehr gut mit der tatsächlichen übereinstimmt.

[0026] Zusätzlich zu den mittleren Partikelgrößen liefert die Signalauswertung Aussagen zu den Integrationsgrenzen der integral gemittelten Partikelgrößen. Die Varianten 1 bis 3 liefern die Information, ob die untere Integrationsgrenze im Nanometerbereich liegt und ob die obere im Nano- oder Mikrometerbereich liegt. Bei dieser Aussage ist der Mikrometerbereich nach oben durch die Messzonengröße begrenzt. Ein Überschreiten liefert signifikante Einzelimpulse im Ergebnis der bisher noch nicht behandel-

ten stochastischen Einzelimpulsauswertung.

[0027] Durch Vergleich des digitalisierten Signalverlaufs mit vorprogrammierten Impulsformen liefert die stochastische Einzelimpulsauswertung die Möglichkeit, beispielsweise seltene grobe Verunreinigungspartikel ("Stippen", Spritzkorn), Luftblasen oder grobe Partikelflocken (poröse Agglomerate) voneinander zu unterscheiden.

Patentansprüche

1. Fotometer zur Messung von Größe und/oder Konzentration sowie zur Analyse kleiner Partikel im Mikro- und Submikrometerbereich mit einer Beleuchtungsquelle (**1**), einer Messkammer (**6**), wenigstens einem Fotodetektor (**8** oder/und **9**), einer Optik sowie Mitteln zur Messung und Analyse des elektrischen Signals des wenigstens einen Fotodetektors (**8** oder/und **9**), wobei in der Messkammer (**6**) eine Messzone ausgebildet ist, deren ausgeleuchtete bzw. von der Optik in den Fotodetektor (**8** oder/und **9**) abgebildete Größe in etwa der maximalen Partikelgröße entspricht und wobei das elektrische Signal des wenigstens einen Fotodetektors (**8** oder/und **9**) am Eingang eines mit hoher Frequenz zeitgetakteten Speichers (**11**) anliegt.

2. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Taktzeit des Speichers (**11**) kleiner als die mittlere Verweildauer der Partikel in der Messzone ist.

3. Fotometer nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Taktzeit des Speichers (**11**) in der Größenordnung von etwa 1/10 der mittleren Verweildauer der Partikel in der Messzone liegt.

4. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Größe der Messzone einstellbar ist.

5. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Frequenz des zeitgetakteten Speichers (**11**) einstellbar ist.

6. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Leistung der Lichtquelle (**1**) einstellbar ist.

7. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass als Lichtquelle (**1**) eine Laserdioden vorgesehen ist.

8. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass der zeitgetaktete Speicher (**11**) ein digitales Speicheroszilloskop ist.

9. Fotometer nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass der zeitgetaktete Speicher (**11**) an eine

Rechen- und Steuereinheit (**12**), wie insbesondere einen Computer, angeschlossen ist.

10. Fotometer nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, dass der zeitgetaktete Speicher (**11**) während einer Messung in Intervallen an die Rechen- und Steuereinheit (**12**) zugeschaltet und nach jeder Intervallanalyse auf Null zurückgesetzt ist.

11. Fotometer nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, dass in der Rechen- und Steuereinheit (**12**) sowohl Programme zur Ermittlung der Mittelwerte als auch der Standardabweichungen der gespeicherten Detektorsignale vorgesehen sind.

12. Fotometer nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, dass in der Rechen- und Steuereinheit (**12**) Impulsmuster zur vergleichenden Analyse gespeichert sind.

13. Fotometer nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, dass in der Rechen- und Steuereinheit (**12**) aus den Breiten gespeicherter Impulse bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit einzelne Partikelgrößen berechnet werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

