

NEUE MÖGLICHKEITEN DER PAPIER-ANALYSE DURCH RAMAN-SPEKTROSKOPISCHE MESSMETHODEN

Die PTS betreut in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bioanalytische Chemie der TU Dresden eine Diplomarbeit zur Anwendung der Raman-Spektroskopie in der Papieranalyse. Ziel der Untersuchungen ist es, die Verteilung von Inhaltsstoffen entlang des Papierquerschnitts zu analysieren. Die Raman-Spektroskopie bietet dabei die Möglichkeit, chemische Verbindungen sehr gut selektiv und mit einer hohen räumlichen Auflösung von wenigen Mikrometern nachzuweisen.

Papier ist, von einigen Ausnahmen abgesehen, ein sehr komplex aufgebautes Produkt. Neben dem Faserstoff enthält es viele verschiedene Komponenten, wie Füllstoffe, Pigmente, Leimungs- und Nassfestmittel sowie andere chemische Additive, die für die Gebrauchseigenschaften und die Qualität des Papiers wichtig sind. Auch die Papieroberfläche besteht oft aus Beschichtungen, die mehrere Komponenten enthalten und mehrlagig sein können. Diese komplizierte Zusammensetzung von Papieren stellt immer wieder eine große Herausforderung an die Papieranalyse dar, insbesondere dann, wenn Inhaltsstoffe in geringen Konzentrationen vorliegen und deren mikroskopische Verteilung im Papier untersucht werden soll. Zur Lösung dieser Aufgaben bietet die Anwendung der Raman-Spektroskopie neue Möglichkeiten.

PTS betreut Diplomarbeit an der TU Dresden

Die PTS wird in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bioanalytische Chemie der TU Dresden eine Diplomarbeit zum Thema „Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Verteilung von Inhaltsstoffen entlang des Papierquerschnitts“ betreuen. Diese Arbeit soll die neuen analytischen Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie demonstrieren. Ziel ist es, die Verteilung von Leimungsmitteln in Photo-Inkjet-Papieren und Dekorpapieren zu untersuchen. Des Weiteren sollen der Schichtaufbau von Photo-Inkjet-Papieren und die Eindringtiefe von Druckfarben analysiert werden. Dabei wird bei den Raman-Messungen unter einem Mikroskop eine höchstmögliche räumliche Auflösung von 1 µm angestrebt. Zur Durchführung der Messungen verfügt das Institut für Bioanalytische Chemie der TU Dresden über ein modernes Raman-Spektrometersystem von Kaiser Optical Systems Inc. mit einem 785 nm Diodenlaser, einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Detektor und einem Raman-Mikroskop mit Präzisions-xy-Tisch.

Raman-Spektroskopie

Die Infrarot (IR)- und die Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie werden in der PTS seit langem für die Papieranalyse angewendet. Beide Methoden haben mit der Raman-Spektroskopie gemeinsam, dass mit ihnen Molekülschwingungen beobachtet werden. Während jedoch die Infrarotspektroskopie auf der Absorption von (infraroter) Strahlung beruht, entsteht das Raman-Spektrum durch ein Streuphänomen. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht (Laser) bestrahlt. Gemessen wird die Strahlung, die von der Probe (den Molekülen) zurückgestreut wird. Der Hauptanteil dieser Streustrahlung ist die sogenannte Rayleigh-Streuung. Sie besitzt die gleiche Wellenlänge (Energie) wie die Erregerstrahlung, d. h. diese Strahlung ist keine Wechselwirkung mit den Molekülen eingegangen. Es ist aber auch möglich, dass

RAMAN SPECTROSCOPY PROVIDES NEW OPTIONS OF PAPER ANALYSIS

In cooperation with the Institute of Bioanalytical Chemistry at the Dresden University of Technology (TU Dresden), PTS is supervising a diploma thesis on the application of Raman spectroscopy in paper analysis. The studies are aimed at analysing the distribution of components along the paper cross-section. Raman spectroscopy is capable of effectively detecting chemical compounds selectively and with a high spatial resolution of a few micrometers.

With a few exceptions, paper is a product with a highly complex structure. Apart from fibrous materials, it contains a multitude of different components such as fillers, pigments, sizing and wet strength agents in addition to other chemical additives influencing the properties and the quality of paper. The paper surface, too, often carries coatings containing a number of components and which may include several layers. This complex composition of papers still today presents a high challenge to paper analysis – especially if paper components are present in low concentrations and have to be studied for their microscopic distribution in the paper. Raman spectroscopy with its specific capabilities provides new possibilities in this context.

PTS supervises diploma thesis at TU Dresden

In collaboration with the Institute of Bioanalytical Chemistry at the TU Dresden, PTS will be supervising a diploma thesis entitled “Raman spectroscopic studies of the distribution of components along the paper cross-section”. This study will demonstrate the new analytical options provided by Raman spectroscopy. The main objectives of the work are to study the distribution of sizing agents in inkjet photo papers and décor papers along the paper cross-section, to analyse the layered structure of inkjet photo papers and the penetration depth of printing inks. The Raman measurements will be done under a microscope at a maximum possible spatial resolution of 1 µm. The Institute of Bioanalytical Chemistry at the TU Dresden is equipped with an advanced Raman spectrometer system of Kaiser Optical Systems Inc. comprising a 785 nm diode laser, a liquid nitrogen cooled CCD detector and a Raman microscope with precision XY table.

Raman spectroscopy

At PTS laboratories, infrared (IR) and near-infrared (NIR) spectroscopy have long been applied to paper analysis. What both methods have in common with Raman spectroscopy is their capacity of identifying molecular vibrations. Infrared spectroscopy is based on the absorption of (infrared) radiation whereas the Raman spectrum is created by a scattering phenomenon: as a specimen is irradiated with monochromatic light (laser), the radiation backscattered from the sample (the molecules) is measured. The principal component of this scattered radiation is the so called Rayleigh scattering. Showing an identical wavelength (energy) to the exciting radiation, this scattered radiation had not interacted with the molecules. However, it may also happen that in the scattering process, the molecules take up energy from the exciting radiation which causes them to vibrate. In this case, the scattered radiation is characterised by a lower energy level (higher wavelength). Energy shifts of

bei dem Streuvorgang die Moleküle Energie aus der Erregerstrahlung aufnehmen und zu Schwingungen angeregt werden. Dadurch besitzt dann die Streustrahlung eine geringere Energie (größere Wellenlänge). Diese Energieverschiebungen (Raman-Verschiebung) werden als Ramanspektrum registriert. Die Ramanbanden können also, wie die Infrarotbanden, bestimmten Molekülschwingungen zugeordnet werden.

Die zur Anregung der Raman-Streuung genutzten Laser und die Verwendung eines Mikroskops erlauben eine hohe räumliche Auflösung (Messpunktabstand) der Messung von bis zu 1 μm . Die Messungen können ohne Probenvorbereitung direkt an den Papieren erfolgen. Bei den Raman-Messungen werden Eindringtiefen, ähnlich wie bei den IR-Messungen, von wenigen μm erreicht. Da die Eindringtiefe mit der Fokussierung am Mikroskop geregelt werden kann, sind mit der Raman-Spektroskopie auch bis zu einem gewissen Grad Untersuchungen in z-Richtung, d.h. in die Tiefe des Papiers, möglich (konfokale Raman-Spektroskopie).

Zur Untersuchung der Verteilung von Inhaltsstoffen im Papier und im Strich werden auf der Papieroberfläche oder entlang des Papierquerschnitts Punkt für Punkt Spektren registriert und so eine bestimmte Fläche abgerastert (Mapping). Mit der erhaltenen Spektrenmatrix lassen sich dann farbige spektrale Verteilungsbilder erzeugen, wobei die farbliche Abstufung in Abhängigkeit von der Intensität einer charakteristischen Schwingungsbande des zu betrachtenden Inhaltsstoffes oder von Bandenintensitätsverhältnissen erfolgt.

Ein Beispiel für eine Messung am Papierquerschnitt zeigt die Grafik. Links ist das Videobild des Querschnitts eines Photo-Inkjet-Papiers mit eingezeichnetem Messpunktraster zu sehen. Daneben steht das erhaltene farbige spektrale Raman-Bild. Das Bild darunter zeigt ein einzelnes Raman-Spektrum der Polyethylen(PE)-Schicht des Photopapiers, wobei die beiden Raman-Banden bei 610 und 445 cm^{-1} die Anwesenheit des Weißpigments Titandioxid in der Rutilform anzeigen.

Dr. Enrico Pigorsch

☎ 0049 3529 551 678

✉ enrico.pigorsch@ptspaper.de

this kind (Raman shifts) are recorded as Raman spectrum. Similar to infrared bands, the Raman bands can thus be assigned to certain molecular vibrations.

The practice of using laser light to excite Raman scattering and the use of a microscope allow measurements with a high spatial resolution (spacing of measuring points) of up to 1 μm . The papers can be measured directly without sample preparation. Raman measurements – similar to IR measurements - achieve penetration depths of a few micrometers. Since the penetration depth may be regulated via the focussing function of the microscope, Raman spectroscopy to a certain extent can also be used for studies in z-direction – i.e. in the depths of the paper (confocal Raman spectroscopy).

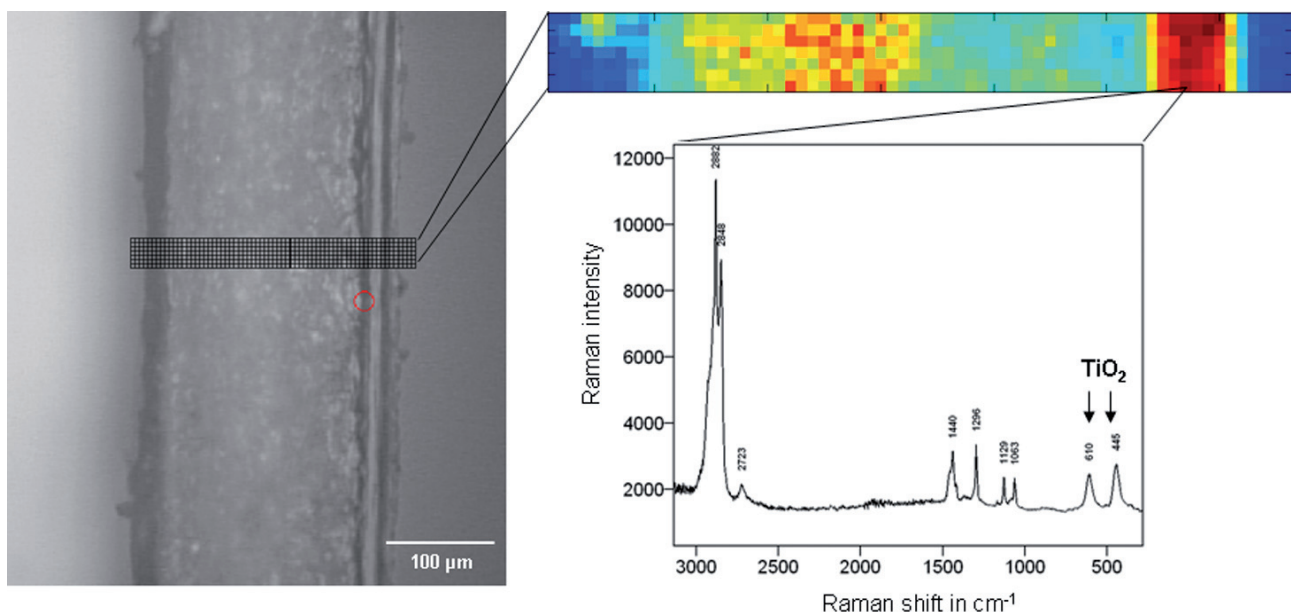
To investigate the distribution of paper and coating components, Raman spectra are recorded point by point on the paper surface or along the paper cross-section, thus mapping a specific area. The spectra matrix obtained enables coloured spectral distribution images to be generated. The colour shades can reflect either the intensity of a characteristic vibration band of the studied component or the ratios of band intensities.

The figure shows, by way of example, the measurement of a paper cross-section. The illustration on the left is a video picture of the cross-section of an inkjet photo paper with mapping grid. Shown on top right is the resulting coloured spectral Raman image. The diagram beneath includes an individual Raman spectrum of the polyethylene (PE) layer on the photo paper with the two Raman bands at 610 and 445 cm^{-1} indicating the presence of the white pigment titanium dioxide in the rutile phase.

Dr. Enrico Pigorsch

☎ 0049 3529 551 678

✉ enrico.pigorsch@ptspaper.de



Video picture of the cross-section of an inkjet photo paper with mapping grid; map of Raman spectra and single Raman spectrum of the PE coating with titanium dioxide (rutile)