

25 Chemische Papieruntersuchung 2 (physikalisch-apparative Methoden)

25.1 Untersuchung der chemischen Komponenten im Papier mit physikalischen Methoden

Die „Chemie“ des fertigen Papiers bedeutet nichts anderes als seine stoffliche Zusammensetzung. Diese kann man natürlich auch auf klassisch chemischem Wege durch Stofftrennungen und Identifizierungsreaktionen aufklären, wie im Vorlesungsbaustein 24 gezeigt wurde. Solche chemische Laboruntersuchungen sind aber insofern recht aufwändig, als sie nur von erfahrenen, geschulten Mitarbeitern zu bewältigen sind. Das Hantieren mit in der Regel gefährlichen Analysechemikalien will gelernt sein.

Die moderne Analytik bedient sich heute aber einfacher physikalischer Methoden, die leicht durchzuführen sind. Dafür sind aber komplizierte (und meistens recht teure) elektronische Apparate erforderlich. Die Probe (z.B. ein Stück Papier) kann mitunter direkt in den Analyse-Apparat eingebracht werden, oder man muss zuerst eine – in der Regel einfache - Probenvorbereitung machen.

Die Methoden selbst funktionieren nach unterschiedlichen Prinzipien:

Kinetische Methoden:

Dabei handelt es sich um Methoden, bei denen die Probe in Bestandteile zerlegt wird, die dann aufgrund ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit unter den angelegten Bedingungen identifiziert werden.

Zu diesen Methoden gehören:

- ◆ Gaschromatographie
- ◆ Größenausschluss-Chromatographie
- ◆ Massenspektroskopie

Spektroskopische Methoden:

Diese Verfahren „tasten“ die Proben mit bestimmten elektromagnetischen Strahlen ab.

Zu den wichtigsten derartigen Methoden gehören:

- ◆ UV/VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie
- ◆ IR-Spektroskopie
- ◆ Atom-Absorptions- und Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben. Auch wenn man selbst vielleicht nie in die Lage kommt, eine solche Analyse machen zu müssen, so ist es doch ganz nützlich, zu wissen, auf welche Weise ein Ergebnis eines an ein Labor vergebenen Auftrags zustande gekommen ist. Auch wird in der Literatur oft auf diese Methoden Bezug genommen.

25.2 Gaschromatographie (GC)

25.2.1 Wie funktioniert diese Methode?

Mit dieser Methode werden gasförmige (z.B. Gerüche) oder lösliche Bestandteile (z.B. organische Extrakte von Harzen) untersucht.

Das Kernstück eines GC-Apparats (Abbildung 1) ist ein langes, dünnes, aufgewickeltes Rohr („Kapillare“), das in einem thermostatisierten Ofen auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird.

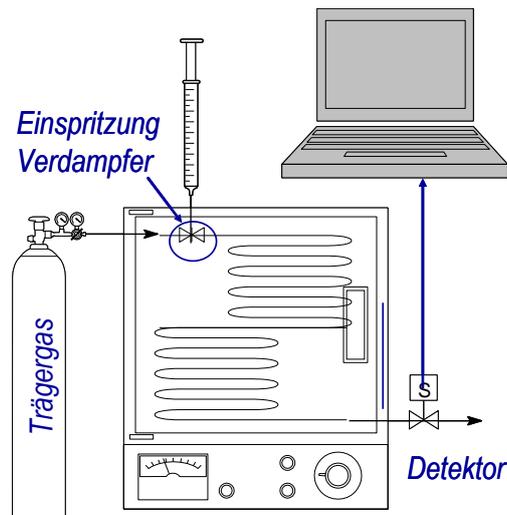


Abbildung 1: Apparatur zur Gaschromatographie

Ein nicht reaktives (inertes) Trärgas durchfließt die Kapillare im Heizofen.

Bei der Messung wird eine verdampfende Probe in den Gasstrom gespritzt. Weil die Temperatur des Gases in der heißen Kapillare so hoch ist, bleibt die Probensubstanz gasförmig und verteilt sich gleichmäßig im Trärgas.

Substanzen, die nicht flüchtig sind, müssen zuvor chemisch verändert (derivatisiert) werden. So werden z.B. Kohlenhydrate in leicht verdampfbare Silanolderivate überführt.

Die gasförmigen chemischen Komponenten werden beim Vorbeiströmen an der Kapillarenwandung mehr oder weniger lang adsorbiert, sie erscheinen dann nach unterschiedlicher Verweildauer am Ausgang des Ofens und werden dort detektiert. Der Detektor arbeitet meistens nach dem Prinzip der Flammenionisation. Kommt eine brennbare, organische Verbindung in die reine Wasserstoffflamme, werden beim Verbrennen Ionen gebildet, die elektrisch gemessen werden können. So ein Detektor kann nur feststellen ob eine Fremdsubstanz im Gasstrom ist, aber er erkennt nicht, worum es sich handelt. Wir müssen bei dieser einfachen Ausführung der Methode aus der gemessenen Verweilzeit in der Kapillare erschließen, um welche Substanz es sich handelt. Dazu wird das Gerät mit bekannten Substanzen geeicht.

Durch Kombination mit einem Analysegerät, das die einzelnen Verbindungen qualitativ unterscheiden kann, können die einzelnen Komponenten direkt identifiziert werden. Zur direkten Identifizierung ist z.B. die Massenspektroskopie geeignet.

25.2.2 Was sucht und bestimmt man bevorzugt durch Gaschromatographie?

Die GC-Methode eignet sich am besten, um folgende Komponenten im Papier zu bestimmen:

- Flüchtige organische Substanzen (Aldehyde, Ketone, Alkohole, organische Säuren, organische Schwefelverbindungen)
- Gerüche (meist mikrobiologischen Ursprungs)
- Lösungsmittel (aus Additivformulierungen)
- Harze (werden zunächst chemisch zu flüchtigen Derivaten umgesetzt)
- Zersetzungsprodukte von Additiven (z.B. Formaldehyd)

25.2.2.1 Kombination mit Massenspektroskopie (MS)

Durch Kombination mit Massenspektroskopie können die einzelnen chemischen Komponenten einer Probe direkt identifiziert werden. Abbildung 2 zeigt ein Gaschromatogramm, dessen einzelne Signale mit Hilfe der Massenspektroskopie identifiziert wurden.

Beispiel: Inhaltsstoffe eines Holzschliff-Filtrats

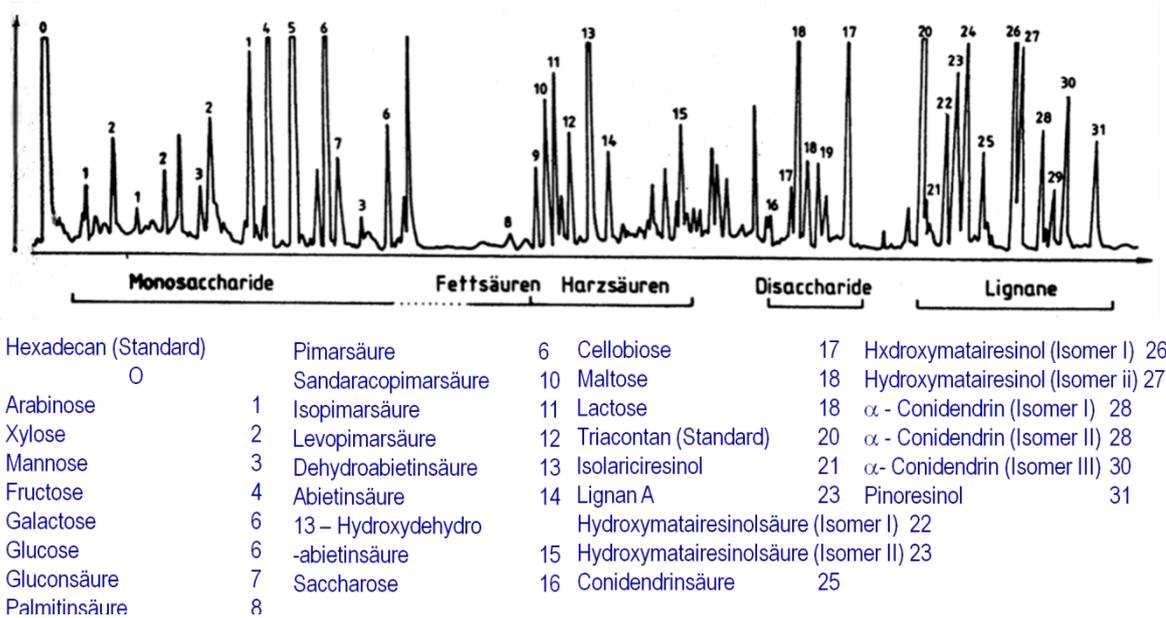


Abbildung 2: Gaschromatogramm eines Holzschliff-Filtrats. Die Verbindungen wurden durch Silanisierung in flüchtige Derivate überführt worden. Identifizierung der Peaks (=Zacken) mit Hilfe der Massenspektroskopie

Wie funktioniert die Massenspektroskopie?

Ein Massenspektrometer ist ein Apparat, mit dem man die die Masse von Ionen bestimmen kann. Abbildung 3 zeigt das Schema einer solchen Messanordnung.

Darin werden die zu untersuchenden Ionen in einer Vakuumkammer („Trennröhre“) elektrisch beschleunigt und durch ein starkes Magnetfeld in ihrer Bahn abgelenkt. Ionen gleicher Ladung, aber unterschiedlicher Masse werden verschieden stark abgelenkt und treffen an verschiedenen Punkten an der Kammerwand auf. Die dort angebrachten Detektoren signalisieren das Auftreten der Teilchen. Aus der Größe der Ablenkung kann auf das Verhältnis Masse zu Ladung geschlossen werden.

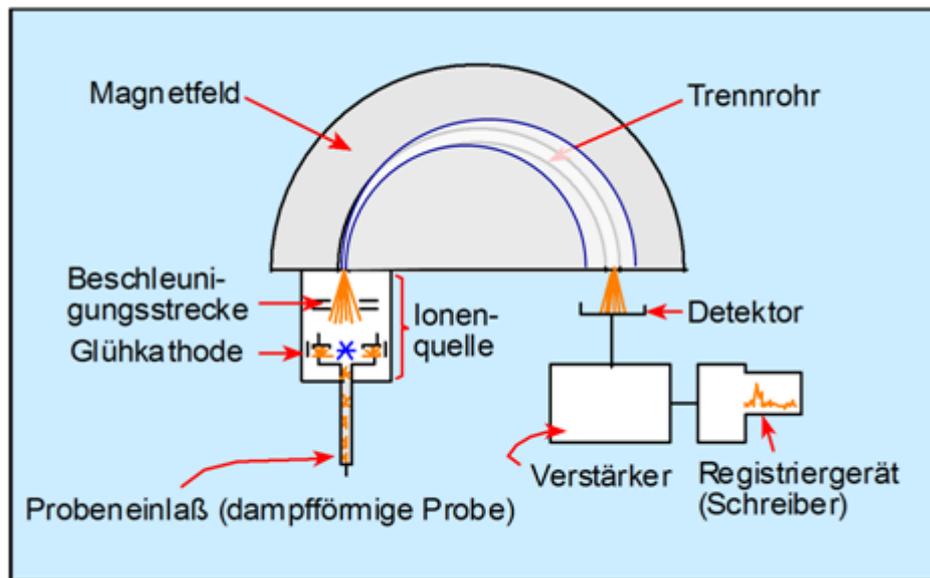


Abbildung 3: Schema eines Massenspektrometers

Durchführung:

Die ursprünglich ungeladenen Moleküle werden in einer Glühkathode verdampft. Dabei zerfallen sie z.T. in Fragmente und erhalten Ladungen (Ionisierung). Diese Fragment-Ionen werden im elektrischen Feld beschleunigt (je höher ihre spezifische Ladung, desto schneller) und im Magnetfeld abgelenkt (umso stärker, je geringer ihre Masse).

25.3 Größenausschluss-(SIZE EXCLUSION) -Chromatographie bzw. Gel-Chromatographie (SEC bzw. GPC)

Diese Methode eignet sich dazu, einzelne Substanzen in einer Lösung zu identifizieren. Das Substanzgemisch wird ähnlich wie bei der Gaschromatographie in einzelne Komponenten aufgetrennt, indem die Lösung gleichmäßig durch ein Rohr („Trennsäule“) fließt, in dem die verschiedenen Verbindungen mehr oder weniger stark zurückgehalten werden und daher nach unterschiedlicher Verweilzeit am Säulenausgang erscheinen.

Abbildung 4 zeigt, aus welchen Komponenten sich eine solche Messanordnung zusammensetzt.

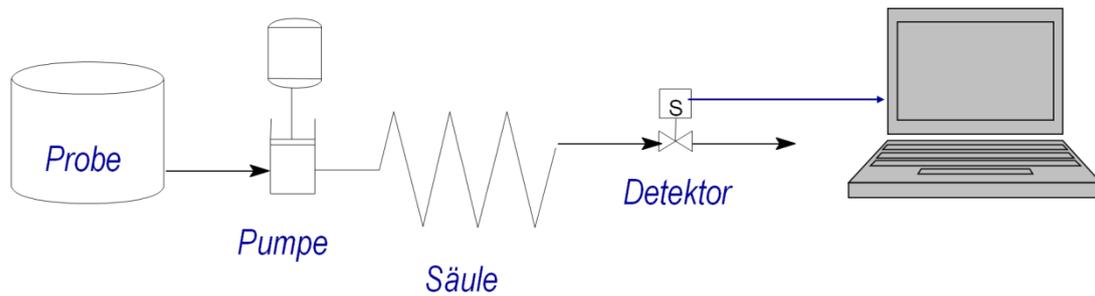


Abbildung 4: Schema einer Gelpermeationschromatographie (die „Säule“ ist ein langes Rohr, gefüllt mit gequollenen Gelkörpern)

Die Säulen sind gefüllt mit unlöslichen, stark gequollenen Gelkörpern, z.B. mit Sephadex, einem vernetzten Polysaccharid. Diese Gele sind mehr oder weniger durchlässig („porös“), die Porengröße kann durch den Hersteller über den Vernetzungsgrad eingestellt werden. Bei Makromolekülen können die großen nur ganz wenig in die Gele eindringen und werden daher kaum zurückgehalten. Die kleineren Moleküle dringen tiefer in die Gelkörper ein, werden dadurch länger drinnen festgehalten und kommen daher erst später am Säulenausgang an. Diese Vorgänge werden in Abbildung 5 veranschaulicht.

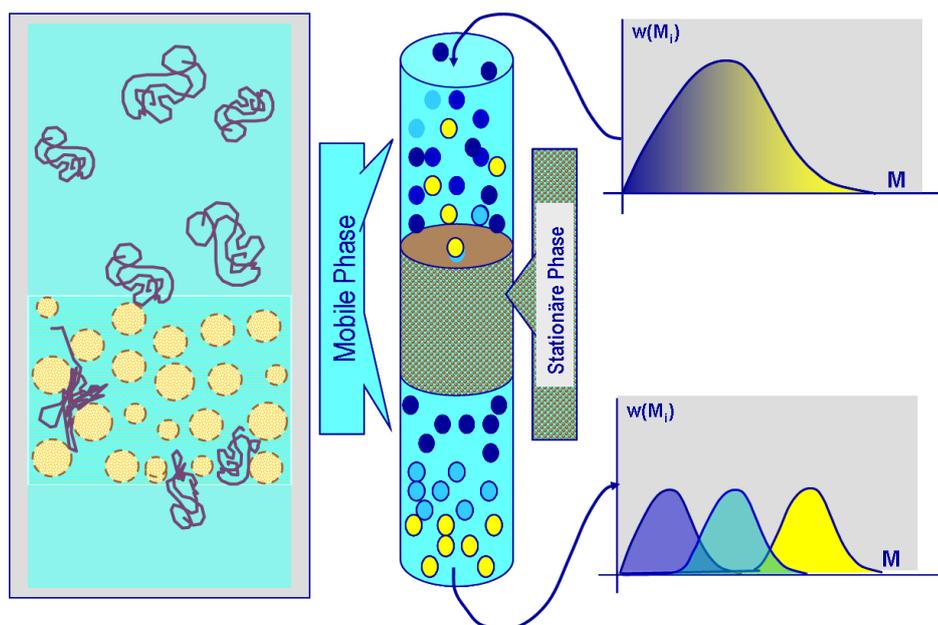


Abbildung 5: Funktionsweise der Gelpermeationschromatographie

Auf diese Weise kommt es zu einer Auftrennung eines Substanzgemisches nach Molmassen. Die einzelnen, zeitlich hintereinander austretenden, Volumina (Fraktionen) der behandelten Probe enthalten verschieden große Makromoleküle, mit einer engeren Molmassenverteilung als die Ausgangsprobe.

Man kann entweder aus der Verweilzeit auf die Molmasse schließen (nach Eichung mit bekannten Molekülen) oder man kann die Molmasse in der Fraktion mit einer anderen unabhängigen Methode bestimmen.

25.4 Elektromagnetische Spektroskopie

Bei jeder Spielart der elektromagnetischen Spektroskopie wird das Spektrum des Lichts (Röntgen, UV, sichtbar, IR oder Radiowellen) analysiert, das von der Probe verschluckt (absorbiert) oder nach energetischer Anregung ausgesandt (emittiert) wird. Dass wir aus der Wellenlängen-Funktion des austretenden Lichts eine Information über die getroffenen Moleküle ableiten können, liegt an der sehr spezifischen Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen. Licht regt besondere Bewegungen im Molekül an, z.B. den Sprung eines Elektrons auf ein Orbital mit höherem Energieinhalt oder eine bestimmte Molekülschwingung. Dabei verschmilzt jeweils ein Photon mit der passenden Energie (entsprechend einer ganz bestimmten Wellenlänge) mit einem Elektron, das dadurch zu einem angeregten Elektron wird. Das entsprechende Photon verschwindet, es wird adsorbiert. Im durchfallenden Licht fehlen diese Wellenlängen und wir erhalten ein charakteristisches Wellenlängenspektrum.

Spektren werden entweder in Transmissionsform (z.B. IR-Spektren) oder Absorptionsform (z.B. UV-Spektren) dargestellt.

AAS (Atomabsorptionsspektroskopie)

Die AAS wird vorzugsweise zur Bestimmung des Gehalts einzelner Elemente (z.B. Si; Al; Fe; Mn), der Leitelemente der anorganische Bestandteile, eingesetzt.

Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie (XFS)

Die XFS benutzt Röntgenlicht zur Anregung der anorganischen Atome, die dann etwas langwelligeres Licht abstrahlen. Ihre Anwendung ist ähnlich wie die von AAS.

UV/VIS (Lichtspektroskopie)

Dient überwiegend zur Bestimmung gefärbte Bestandteile (z.B. Lignane), Farbstoffe (z.B. Nuancierung).

Fluoreszenz-Spektroskopie

Einstrahlung von UV-Licht, Messung des sichtbaren Fluoreszenzlichts. Die Methode dient vor allem zur Bestimmung optischer Aufheller.

IR-Spektroskopie (Infrarot)

Mit IR werden vorwiegend organische Verbindungen und funktionelle Gruppen erfasst. Diese spektroskopische Methode dient vor allem zur Identifizierung von Additiven und Verunreinigungen.

25.4.3 UV- / VIS-Spektroskopie

Die Mechanismen, nach denen sichtbares („VIS“) und ultraviolettes („UV“) Licht absorbiert wird sind gleich. Daher wird die Analysemethode, die auf der Absorption dieser Lichtarten basiert UV/VIS. Spektroskopie bezeichnet.



Abbildung 6: Spektralbereich der UV / VIS Spektroskopie

Abbildung 1 und Tabelle 1 zeigen die Wellenlängenbereiche des zum Einsatz kommenden Lichts auf. :

Tabelle 1: Benutzte Wellenlängenbereiche des Lichts der UV / VIS Spektroskopie

<i>Name</i>	<i>Wellenlängenbereich</i>
Sichtbar (VIS)	700-400 nm

Name	Wellenlängenbereich
Nahes UV (NUV)	400–200 nm
UV-A oder „Schwarzlicht“	380–315 nm
UV-B oder Dornstrahlung	315–280 nm
UV-C	280–100 nm

Atomarer Vorgang: Anregung von Elektronen (Verschmelzung mit Photon und Sprung auf ein höheres Energieniveau). Je nach Zusammensetzung einer Substanz werden hierzu ganz bestimmte diskrete Energiebeträge benötigt. Das durchfallende Licht verliert dadurch an Intensität. Gemessen wird die Extinktion E als Maß für den Intensitätsverlust.

$E = \log(I/I_0)$ I ...Intensität des einfallenden Lichts

I_0 ...Intensität des durchfallenden Lichts.

Die Probenlösung befindet sich in einem UV-durchsichtigen Glas (Küvette). Die Extinktion ist proportional der Konzentration, der Schichtdicke d und einem substanzspezifischen Faktor ϵ (Extinktionskoeffizient) (*Lambert-Beer sches Gesetz*).

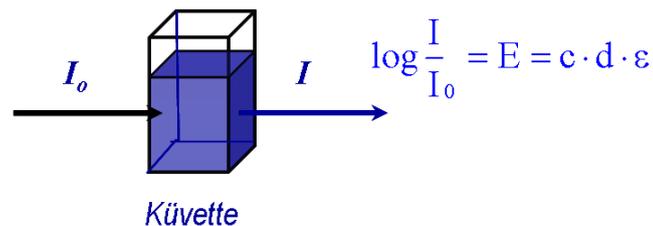


Abbildung 7: Messanordnung der Durchstrahlungsspektroskopie

Trägt man die bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmten Extinktionen gegen die Wellenlänge auf, erhält man das UV-Spektrum (Abbildung 8) mit einem für die gelöste Substanz charakteristischem Absorptionsmaximum, aus dem man deren Konzentration berechnen kann.

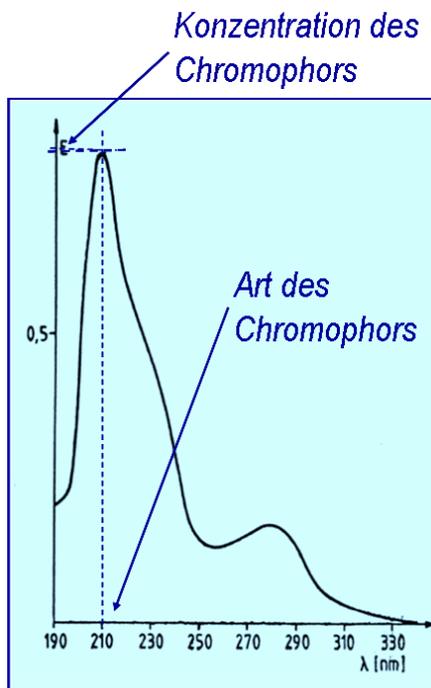


Abbildung 8: UV-Spektrum des Lignins

25.4.4 IR (Infrarot-)-Spektroskopie

Infrarot-Licht weist eine längere Wellenlänge als sichtbares Licht auf. Wir unterscheiden, nahes, mittleres und fernes IR (siehe Abbildung 9):

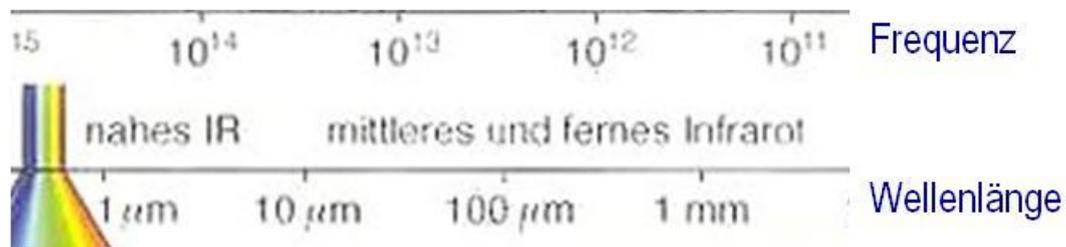


Abbildung 9: Spektralbereich des Infrarot-Lichts

Tabelle 2: Wellenlängen der verschiedenen IR-Bereiche

Infrarot-bereiche	Englische Bezeichnung	Abkürzung	Wellenlängen
Infrarot	Infrared	IR	0,78 μm ... 1 mm
Nahes Infrarot	Near Infrared	NIR, IR-A	0,78 μm ... 1,4 μm
Kurzwelliges Infrarot	Short Wavelength Infrared	SWIR, IR-B	1,4 μm ... 3,0 μm
Mittelwelliges Infrarot	Mid Wavelength Infrared	MWIR, IR-C	3,0 μm ... 5,0 μm
Langwelliges Infrarot	Long Wavelength Infrared	LWIR, IR-C	5,0 μm ... 15 μm
Fernes Infrarot	Far Infrared	FIR, IR-C	15 μm ... 1 mm

Zu analytischen Zwecken wird normalerweise das mittlere, neuerdings auch das nahe IR benutzt. Von Licht dieser Wellenlänge werden geometrische Schwingungen des Molekülgerüsts und von funktionellen Gruppen im Molekül angeregt. Jede Schwingung hat eine bestimmte Eigenfrequenz, Licht eben dieser Frequenz wird auch absorbiert.

Ein IR-Spektrum enthält im Unterschied zu UV/VIS in der Regel sehr viele Banden („Fingerprint“), die alle zusammen für ein bestimmtes Molekül charakteristisch sind.

Abbildung 10 zeigt die Molekül-Schwingungsarten (einfache Grundtypen) in einem kleinen, organischen Molekül.

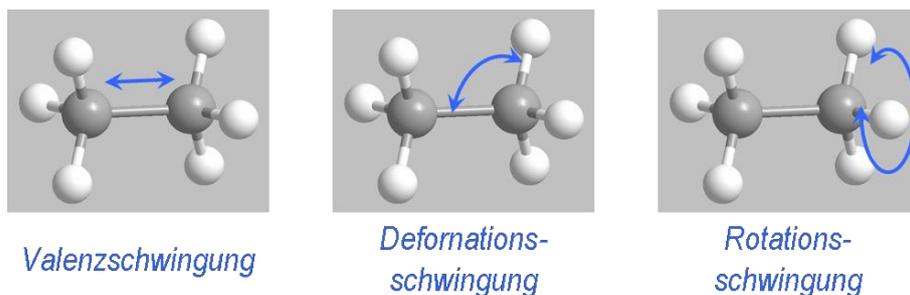
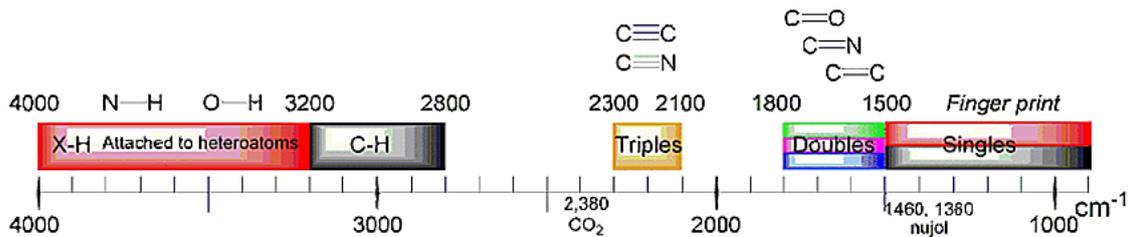


Abbildung 10: Grundtypen von IR-aktiven Schwingungen eines einfachen organischen Moleküls

Bei komplexeren Molekülen existieren noch viel mehr Schwingungsarten, was die Ursache für die Komplexität der IR-Spektren ist.

Den entsprechenden Molekülschwingungen entsprechen ganz charakteristische Absorptionswellenlängen, die sich im IR-Spektrum zeigen. Die Bandenlage für einige häufige Gruppen wird in gezeigt:



◆ *Abbildung 11: Zuordnung Schwingungsart ↔ Schwingungsfrequenz (-wellenlänge) einzelner Molekülgruppen*

Die Messung erfolgt in einem IR-Spektrometer (Abbildung 12), in dem z.B. durch einen Glühstab IR-Licht erzeugt und durch Beugungsgitter in das Spektrum aufgefächert wird.

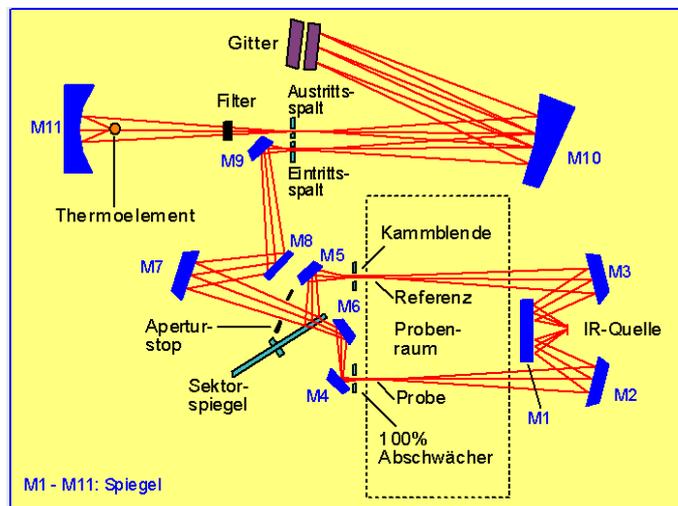


Abbildung 12: Prinzip eines 2-Strahl-IR-Gitterspektrometers

fein verteilter Proben oder in Reflexion an einer Probenoberfläche erfolgen. Bei Messungen im mittleren IR muss sowohl die Probensubstanz als auch der ganze Probenraum frei von Wasser

bzw. Wasserdampf sein, weil Wasser in diesem Wellenlängenbereich selbst sehr stark absorbiert.

Für die Proben bedient man sich verschiedener Mess- und Präparations-Methoden.

Für Durchstrahlung sind geeignet: KBr-Pressling (fein verteiltes Probenpulver in einer durchsichtigen KBr-Tablette), Film, nicht-wässrige Lösung

Messung der Reflexion: Mehrfachreflexion (ATR-Technik) an einer ebenen Probenoberfläche

Auswertung:

Für qualitative Analyse vergleicht man die Spektren mit bekannten Musterspektren (Fingerprintverfahren).

Für die quantitative Analyse: Auswertung der Intensität einer oder mehrerer charakteristischer (gruppenspezifischer) Absorptionsbanden analog UV/VIS.

Im Gegensatz zu UV/VIS-Spektren wird bei IR normalerweise nicht die Extinktion, sondern die Transmission aufgetragen, sodass die Absorptionsbanden nach unten weisen. (Abbildung 13).

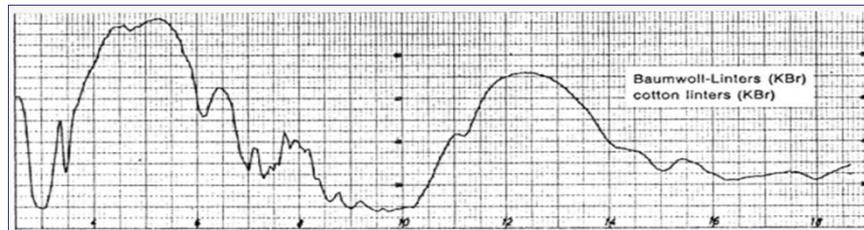


Abbildung 13: Beispiel einer IR-Spektrens (Cellulose)

FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transform)

Diese Variante benutzt zur Erzeugung monochromatischen IR-Lichts eine Interferenzanordnung, die nach dem Dopplerprinzip (Interferenz gegeneinander bewegter Schwingungsquellen) funktioniert. Die Spektren werden mit Hilfe des mathematischen Verfahrens einer Fourier-Transformation analysiert, daher der Name.

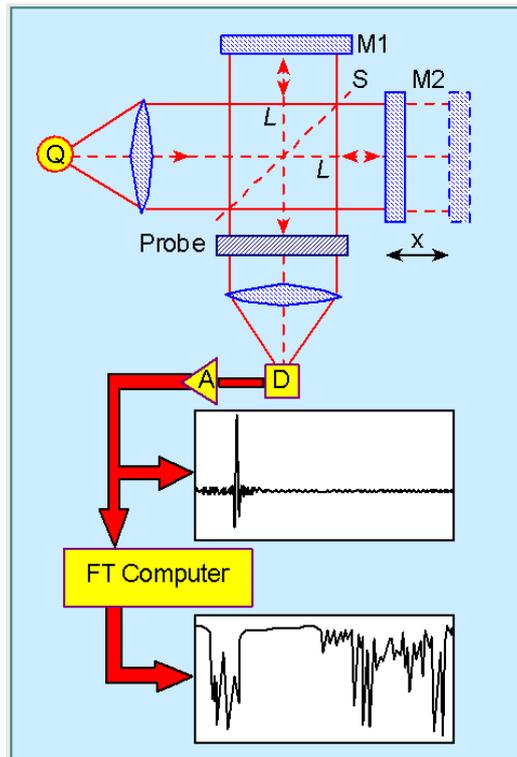


Abbildung 14: Prinzip eines FTIR (Fourier-Transform) Spektrometers

Q: Lichtquelle; M2: beweglicher Spiegel

Diese relativ aufwändige Methode liefert sehr genaue Ergebnisse, so dass häufig direkt eine halbquantitative Bestimmung der Hauptkomponenten möglich ist.

FTIR wird in Kombination mit TGA (Thermoanalyse der Verdampfung von Proben) oder GC zur Identifizierung von Verdampfungs- oder Abbauprodukten während des Erhitzens nutzen.

Die Vorteile liegen auf der Hand: man benötigt nur eine geringe Probenmenge. Die Bedienung ist einfach, das Ergebnis genau und verlässlich. Es sind verschiedene Präparations-Techniken möglich und es sind viele Referenzspektren für die Substanzidentifizierung vorhanden.

NIR-Spektroskopie („Nahes IR“).

NIR arbeitet im Wellenlängenbereich 680 nm bis 2,5 μm . In diesem Wellenlängen-Bereich gibt es normalerweise sehr viele Schwingungsbanden, die sich im Spektrum

überlagern, sodass man sehr stark verschmierte Spektren erhält, die nur über eine genaue mathematische Analyse zu identifizieren sind. Die Methode muss recht aufwändig mit bekannten Substanzen geeicht werden.

Dafür gewinnt man mit dieser Methode aber äußerst genaue Informationen. Es sind die kleinsten Probenunterschiede messbar (z.B. in Zellstoffen verschiedener Herkunft). Dies ist ideal für die Identifizierung von Rohstoffen und Produkten.

Die Messung selbst ist sehr einfach und kann auch mit einer Messsonde vor Ort durchgeführt werden. Wasser stört hier wesentlich weniger als im mittleren IR.

25.4.5 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Es handelt sich bei der AAS-Methode um eine Variante der Flammenspektroskopie. Sie arbeitet nach dem Prinzip: Gleiches reagiert auf Gleiches. Ein Element absorbiert das Licht am effektivsten, das es bei starker Anregung auch auszustrahlen vermag. Erhitzt man z.B. Silizium zum Glühen, sendet es ein bestimmtes Licht aus, das genau die richtige Wellenlänge besitzt, um seinerseits andere Si-Atome anzuregen, wobei es wieder absorbiert wird.

Bei dieser Methode sucht man gezielt nach einem bestimmten Element. Dafür erzeugt man monochromatisches Licht in einer mit diesem Element beschichteten Hohlkathodenlampe. Trifft das Licht mit Lichtquanten dieses bestimmten Elementes auf die thermisch zerstäubte Analysenprobe werden ausschließlich Atome desselben Elements angeregt. Die Absorption ist dann direkt von der Konzentration an diesem Element abhängig.

Nach diesem Prinzip lassen sich ca. 70 metallische oder halbmimetallische Elemente in hoher Genauigkeit (in Abwässern z.B. bis in den Bereich weniger $\mu\text{g/l}$) ohne Störung durch andere Elemente nachweisen

Bedeutung: Bestimmung von verschiedenen, in Zellstoffen, Papieren oder Wässern enthaltenen Elementen wie Ca, Mg, Cu, Mn, Fe, Hg, Cd, Pb

25.4.6 Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie

Diese Methode dient ebenfalls dazu, anorganische Elemente zu bestimmen. Sie benutzt die Tatsache, dass die Atome bei Bestrahlung mit Röntgenlicht fluoreszieren, d.h. länger-welliges Licht bestimmter, für das Element charakteristischer Wellenlänge aussenden. Dieses Licht wird im Röntgenspektrometer gemessen und daraus die Konzentration des fraglichen Elements berechnet.