

Kriminalistik

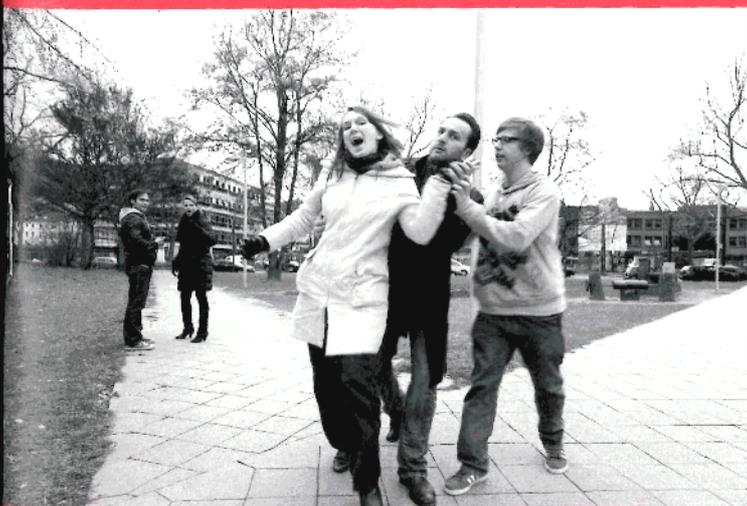
Unabhängige Zeitschrift für die kriminalistische Wissenschaft und Praxis

- Belegexemplar

8-9/2011

73. Jahrgang

-  *Klimawandel und Gewalt*
-  *Islamistischer Terrorismus*
-  *Zivilcourage*
-  *Onlineticket-Betrug*



Kriminalistik

www.kriminalistik.de

Spektroskopische Analyse von Papier

Möglichkeiten für die detaillierte Charakterisierung, Differenzierung und Datierung

Von Enrico Pigorsch und Antje Harling

Infrarot (IR)- und Raman-spektroskopische Messungen ermöglichen eine schnelle, zerstörungsfreie und sehr stoffspezifische chemische Analyse von Papier. Insbesondere die moderne Raman-Mikroskopie bietet dabei neue Möglichkeiten für eine detaillierte Charakterisierung, Differenzierung und Datierung. Auf der Grundlage von Raman-Mapping-Messungen lassen sich die Inhaltsstoffe im Papier bis in den Spurenbereich hinein detektieren, identifizieren und in einem sogenannten Raman-Bild visualisieren, praktisch als chemischen „Fingerabdruck“ des Papiers.

Einleitung

Papier kann als Beweismittel oder Spur bei unterschiedlichen Delikten eine Rolle spielen. So kann es Träger von möglicherweise gefälschten Verträgen, Testamenten oder anderen Dokumenten sein. Papiere treten auch als Spuren auf, die mit Tätern oder Opfern in Verbindung gebracht werden können. Nicht zuletzt ist Papier oft ein wesentliches Element bei der Aufklärung von Kunstfälschungsdelikten.

Bei der kriminal- bzw. materialtechnischen Untersuchung von Papier stehen im Wesentlichen die folgenden Fragestellungen im Vordergrund [1]. Welche Art von Papier liegt vor? Ist ein Papier mit einer

anderen Papierspur oder mit anderen Papierblättern eines mehrblättrigen Dokuments identisch oder verschieden? Wie alt ist das Papier?

In manchen Fällen kann eine Differenzierung zwischen einzelnen Papieren bereits über grundsätzliche Charakteristiken, wie flächenbezogene Masse, Dicke, optische Eigenschaften oder Papierstrukturmerkmale vorgenommen werden. Wenn jedoch diese Parameter keine ausreichende und sichere Differenzierung ermöglichen oder auf Grund des Zustands der Papiere nicht mehr genau bestimmt werden können, müssen weitergehende Charakterisierungen vorgenommen werden.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung von Papier kann wichtige und entscheidende Informationen zur Beantwortung der drei genannten Fragen geben. Anhand der stofflichen Zusammensetzung eines Papiers lässt sich sehr genau die Papierart bestimmen, z. B. ob es sich um ein Papier aus Frischfasern oder um ein Recyclingpapier handelt oder ob und mit was das Papier beschichtet ist. Die Anwesenheit von bestimmten Inhaltsstoffen kann auch Hinweise zum Alter bzw. zum möglichen Herstellungszeitraum des Papiers geben. Die Herstellungstechnologien von Papier haben sich im Laufe der Zeit geändert und der erstmalige Einsatz von bestimmten Stoffen bzw. Verfahren ist sehr gut dokumentiert [2]. Durch die Identifizierung einzelner Stoffe oder Papierzusammensetzungen lässt sich so der früheste Zeitpunkt bestimmen, zu dem ein Papier hergestellt worden sein kann [3,4]. Sicherlich ist auf diese Weise nur eine Eingrenzung des Zeitpunkts der Papierherstellung auf mehrere Jahrzehnte möglich. In manchen Fällen jedoch, insbesondere bei Kunstfälschungsdelikten, kann auch dann die Papierzusammensetzung entscheidende Hinweise und Indizien für Fälschungen erbringen [5,6].

Der Vergleich von Papieren und deren Differenzierung sowie die Eingrenzung des Papieralters gelingen umso besser und genauer, je detaillierter die Papierzusammensetzung bestimmt werden kann. Insbesondere spektroskopische Messmethoden, wie die Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie sind dafür sehr gut geeignet [7,8]. Die wesentlichen Vorteile der beiden Messmethoden sind: Sie können zerstörungsfrei bzw. minimalinvasiv eingesetzt werden, die Ergebnisse einer Analyse liegen relativ schnell vor und die Analyse ist sehr stoffspezifisch.



Dr. Enrico Pigorsch,
Projektleiter
Spektroskopie,
Papier-
technische
Stiftung,
Heidenau



Dr. Antje Harling,
Geschäfts-
bereichsleiterin
Materialprüfung & Ana-
lytik, Papier-
technische
Stiftung,
Heidenau

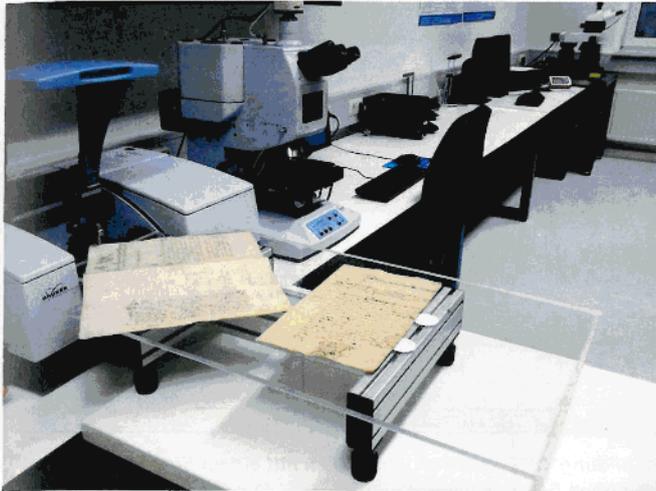


Abbildung 1: FT-IR-Spektrometer mit Probentisch



Abbildung 2: Raman-Mikroskop mit Monitoren für Mess- und Auswertsoftware

Besonders die Raman-Mikroskopie erlaubt eine sehr detaillierte und hoch ortsaufgelöste Analyse, die es ermöglicht nicht nur einzelne Inhaltsstoffe zu detektieren und zu identifizieren, sondern auch deren Verteilung und somit die chemische Papierstruktur darzustellen [4,9].

Im Folgenden werden die Anwendungsmöglichkeiten und die Aussagekraft von IR- und Raman-Messungen bei der chemischen Papieranalyse dargestellt und anhand von Beispielen demonstriert. Dabei handelt es sich um Ergebnisse aus Forschungsprojekten [3,4] sowie aus dem Dienstleistungs- und Prüfalltag der Papiertechnischen Stiftung.

Schwingungsspektroskopische Messmethoden

Die IR- und die Raman-Spektroskopie gehören zu den sogenannten schwingungsspektroskopischen Messmethoden. Beide Methoden beruhen auf der Anregung von Molekülschwingungen in chemischen Verbindungen durch elektromagnetische Strahlung und der Registrierung der entsprechenden Schwingungsspektren. Die Lage der Schwingungsbanden ist charakteristisch für bestimmte Molekülgruppen und somit für chemische Verbindungen. Die Intensität der Banden hängt ab vom quantitativen Anteil eines chemischen Stoffes. Die wesentlichen Unterschiede zwischen der IR- und Raman-Spektroskopie liegen in der Art der Anregung und in der Beobachtbarkeit von bestimmten Molekülschwingungen. Beide Messverfahren ergänzen sich daher und sind komplementär.

IR-Spektroskopie

Bei der IR-spektroskopischen Papieranalyse kommt hauptsächlich die ATR-Technik

(Attenuated Total Reflection) zum Einsatz. Sie erlaubt eine relativ schnelle und zerstörungsfreie Messung von Papier. Dabei wird die Papierprobe auf einen ATR-Kristall (z. B. Diamant oder ZnSe) gelegt und angedrückt. Der Messfleckdurchmesser auf dem ATR-Kristall beträgt ca. 2 mm.

Bei der Auswertung bzw. Bewertung der so gemessenen Spektren muss man beachten, dass die Eindringtiefe der IR-Strahlung nur ca. 2 μm beträgt. Dies bedeutet, dass nur die äußerste Oberfläche des Papiers analysiert wird. Das ist von Vorteil, wenn man Beschichtungen oder auch Materialspuren auf dem Papier untersuchen möchte. Für eine vollständige stoffliche Charakterisierung ist es jedoch manchmal notwendig, das Papier zu spalten, um auch das Innere des Papiers messen zu können.

Die IR-Spektren von Papier werden durch die intensiven Banden der OH- und C-O-Molekülgruppen der Cellulose dominiert. Dadurch werden in den meisten Fällen die charakteristischen Banden anderer Papierinhaltsstoffe verdeckt und sind nur schwer detektierbar. Um diese Banden und andere kleinere spektrale Unterschiede in den IR-Spektren trotzdem sichtbar und für die Bestimmung der chemischen Papierzusammensetzung bzw. für die Papierdifferenzierung nutzbar zu machen, können die IR-Spektren mathematisch bearbeitet werden, z. B. durch Differenzbildung oder durch die Bildung der 2. Ableitung.

Raman-Mikroskopie

Die Raman-Spektroskopie hat sich seit ca. 15 Jahren dank der technologischen Entwicklung der ihr zu Grunde liegenden Messtechnik, von einer rein wissenschaft-

lich nutzbaren Analysenmethode zu einer routinemäßig im Labor anwendbaren Methode entwickelt [10]. Insbesondere die moderne Imaging-Technik unter Verwendung von Raman-Mikroskopen erlaubt eine hoch ortsaufgelöste chemische Analyse (bis unter 1 μm) von Papier, auf der Oberfläche und entlang des Querschnitts [4,9,11,12]. Dabei werden die zu messenden Flächen Punkt für Punkt mit einem Laser abgerastert (Mapping). Die so gemessenen Mapping-Dateien können dann als chemische Raman-Bilder dargestellt werden, die das Vorhandensein und die Verteilung von Papierinhaltsstoffen visualisieren, praktisch als chemischen „Fingerabdruck“ eines Papiers.

Ein wesentlicher Vorteil der Raman-Spektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie besteht darin, dass die Banden der OH- und C-O-Schwingungen der Cellulose in den Raman-Spektren nicht vorhanden sind. Dadurch sind die charakteristischen Banden der anderen Papierinhaltsstoffe wesentlich besser beobachtbar und analysierbar. Des Weiteren wird durch die hohe örtliche Auflösung der Raman-Messung die Detektion von gering konzentrierten Papierinhaltsstoffen erheblich verbessert, da die Messung genau an den Substanzablagerungen erfolgt, z. B. auf einer Faser oder in Hohlräumen des Fasernetzwerkes.

Geräte und Messparameter

Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten mit einem FT-IR-Spektrometer Tensor 27 (Bruker) mit einer ATR-Einheit MIRacle (PIKE Technologies) im Spektralbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} und mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} . Für jedes Spektrum wurden 32 Scans akkumuliert. Die Spektrenauswertung bzw.

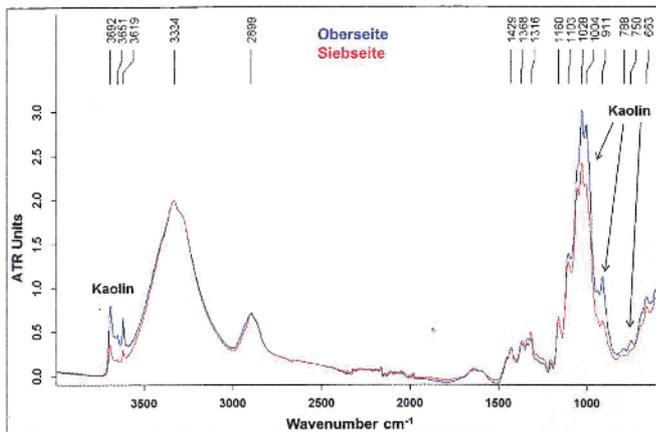


Abbildung 3: IR-Spektren der beiden Seiten eines Papiers mit deutlicher Zweiseitigkeit

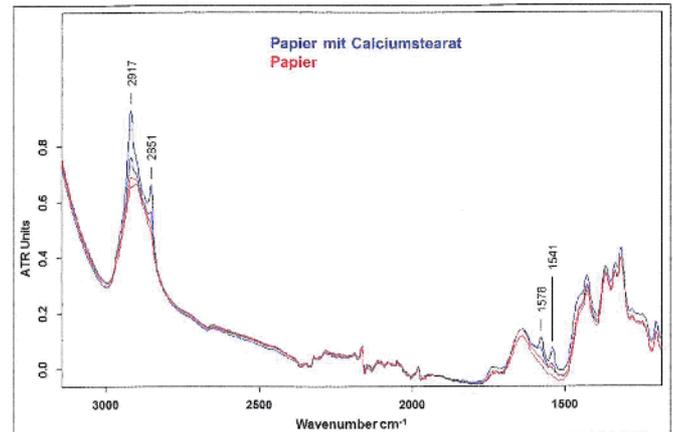


Abbildung 4: IR-Spektren von Stellen auf einem Briefumschlag mit und ohne Calciumstearat-Spuren

-bearbeitung erfolgte mit der OPUS-Software von Bruker. (Abbildung 1).

Die Raman-Messungen wurden mit einem Raman-Mikroskop alpha 300M+ (WITec GmbH) durchgeführt. Dabei wurde ein 532 nm Laser verwendet. Die Laserleistung an der Probe betrug zwischen 5 und 10 mW. Die Auswertung der Raman-Messungen und die Erzeugung der Raman-Bilder erfolgten mit einer PTS eigenen Spectral-Imaging-Software auf der Basis von MATLAB (Abbildung 2).

Zweiseitigkeit von Papier

Ein wesentliches Charakteristikum von Papier, das auch für die Differenzierung genutzt werden kann, ist die sogenannte Zweiseitigkeit. Das bedeutet, dass die Konzentration von Papierinhaltsstoffen, insbesondere der Füllstoffe, auf beiden Seiten eines Papierblatts unterschiedlich sein kann. Der Unterschied kommt dadurch zustande, dass die Papierbahn in der Papiermaschine über ein Sieb entwässert wird und auf der Siebseite eine Anreicherung von Stoffen stattfindet. In der Abbildung 3 sind die IR-Spektren von den

zwei Seiten eines Papiers dargestellt, das den Füllstoff Kaolin enthält. Deutlich sind die Intensitätsunterschiede der Kaolin-Banden für die Ober- und die Siebseite des Papiers erkennbar. Die Zweiseitigkeit kann bei verschiedenen Papieren unterschiedlich ausgeprägt sein. In modernen Papiermaschinen werden die Papiere oft auch beidseitig entwässert.

Spuren auf Papier

Mittels der ATR-Technik können auch nicht sichtbare Spuren auf dem Papier detektiert und identifiziert werden. In dem hier vorliegenden Beispiel wurden verschiedene Briefumschläge daraufhin untersucht, ob sie mit dem Briefumschlag eines Beleidigungsschreibens identisch waren. Der entsprechende Brief war mit der Post versendet worden. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung zeigten sich an mehreren Stellen der Umschlagoberfläche die charakteristischen IR-Banden von Calciumstearat (Abbildung 4). Calciumstearat ist eine wachsartige Substanz, die auch als Schmiermittel eingesetzt wird und sehr wahrscheinlich von der Sortier-

maschine bei der Post auf den Umschlag übertragen wurde. Dieser Befund konnte in dem vorliegenden Fall natürlich nicht als Differenzierungskriterium herangezogen werden. Man kann sich aber vorstellen, dass in einem anderen Fall mehrere Teile eines zerrissenen Briefumschlages vorliegen und einander zugeordnet

Identifizierung von Papierfaserstoffen

Die Faserstoffzusammensetzung ist ein wichtiges Kriterium beim Vergleich und bei der Altersbestimmung von Papieren. Mit der konventionellen mikroskopischen Faserstoffanalyse kann die Faserstoffzusammensetzung eines Papiers zwar sehr genau qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Dazu wird jedoch ein Teil des Papiers verbraucht. IR- und Raman-spektroskopische Messungen können relativ schnell und zerstörungsfrei detaillierte Hinweise zur Faserstoffzusammensetzung eines Papiers geben. In der Abbildung 5 sind die IR-Spektren von verschiedenen Faserarten in dem für die Fasern charakteristischen Spektrenbereich dargestellt. Da die spektralen Unterschiede sehr gering sind, wurden die 2. Ableitungen der Spektren berechnet. (Anmerkung: In der 2. Ableitung zeigen die IR-Banden nach unten.) Es sind deutlich signifikante Unterschiede in der Bandenlage und -form erkennbar, die jeweils für Laubholz- und Nadelholz Zellstoff sowie für Baumwollfasern charakteristisch sind.

Da der Messfleck bei der IR-ATR-Messung ca. 2 mm groß ist wird bei einer Messung am Papier immer ein Gemisch aus verschiedenen Fasern erfasst. Deshalb kann anhand der IR-Bandenform nur auf den mehrheitlichen Anteil der entsprechenden Faserart im Papier geschlossen werden.

Im folgenden Beispiel wurden zwei verschiedene Papiere bezüglich der Faserstoffzusammensetzung IR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren zeigen geringe aber signifikante

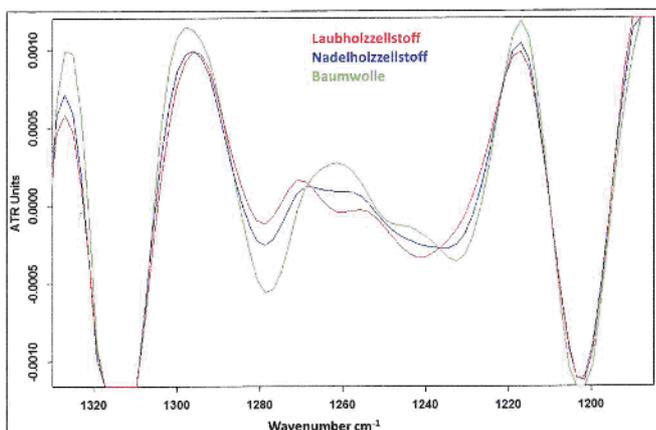


Abbildung 5: IR-Spektren (2. Ableitung) von verschiedenen Faserarten im für Fasern charakteristischen Spektrenbereich

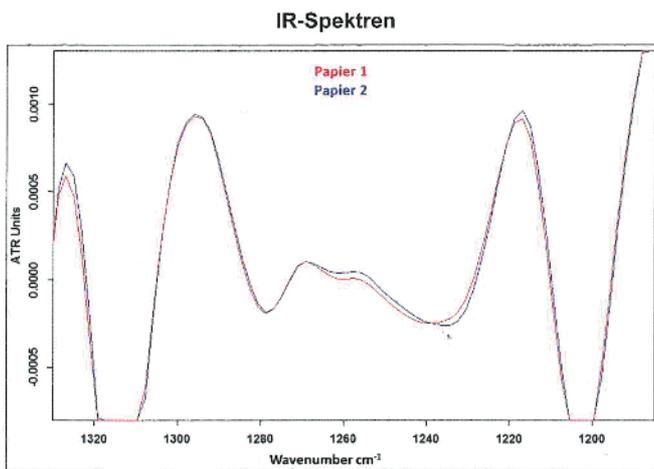


Abbildung 6: IR-Spektren (2. Ableitung) der Papiere 1 und 2 im für Fasern charakteristischen Spektrenbereich

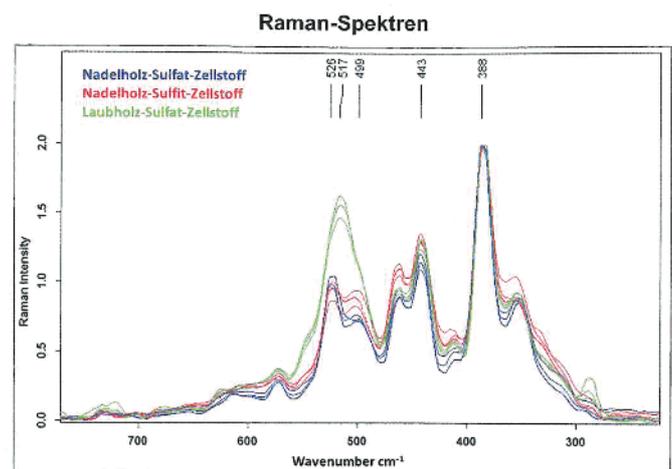


Abbildung 7: Raman-Spektren von einzelnen Fasern der Papiere 1 und 2 im für Fasern charakteristischen Spektrenbereich

Unterschiede im Bereich der charakteristischen Faserstoffbanden (Abbildung 6), was eine unterschiedliche Faserstoffzusammensetzung anzeigt.

Raman-mikroskopische Messungen am Papierquerschnitt erlauben auch die Detektion und Identifizierung von einzelnen Fasern. In der Abbildung 8 sind die Raman-Bilder von je zwei Messungen an den Querschnitten der beiden Papiere dargestellt. Die Identifizierung der einzelnen Faserarten erfolgte anhand der entsprechenden charakteristischen Banden in den Raman-Spektren (Abbildung 7). Aus den Raman-Bildern lässt sich ablesen, dass die Faserstoffzusammensetzung der beiden Papiere signifikant verschieden ist. Papier 1 enthält mehr Laubholz-Sulfat-Zellstoff. Papier 2 enthält mehr Nadelholz-Sulfit-Zellstoff.

Die Detektion und Identifizierung von einzelnen Fasern mit der Raman-Mikroskopie kann auch für die Datierung von Papieren bedeutsam sein. So könnten bei einem Papier aus dem 19. Jh. bereits wenige detektierte Holzzellstofffasern genügen, um ein angebliches Herstellungsjahr von vor 1870 unmöglich zu machen, da die ersten europäischen Zellstofffabriken erst nach 1870 errichtet wurden [13].

Vergleich und Differenzierung

Im nächsten Beispiel ging es um eine Reklamation bei einem Buchdruck. Es sollte nachgewiesen werden, ob für den Buchdruck auch tatsächlich das bestellte Papier verwendet wurde. Zum Vergleich lagen Papiere aus dem gedruckten Buch (Buchpapier), Proben aus dem Papiergroßhandel von der zu verwendenden Papiersorte (Referenzpapier 1) und einer weiteren Papiersorte (Referenzpapier 2) vor. Alle Papiere waren gestrichen (weiß beschichtet).

Zunächst wurden der Strich, das heißt die Beschichtung, und das Rohpapier IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren der Striche sind sich alle sehr ähnlich (Abbildung 9). Sie zeigen die charakteristischen IR-Banden des Weißpigments Calciumcarbonat und des Bindemittels. Am ähnlichsten sind sich die IR-Spektren vom Buchpapier und vom Referenzpapier 1. Beide Papiere enthalten im Strich einen Styrenbutadien-Binder. Das Spektrum vom Referenzpapier 2 zeigt zusätzliche Banden bei 2960 und 1732 cm^{-1} , die einem Styrenacrylat-Binder zugeordnet werden können.

Die IR-Spektren der Rohpapiere zeigen im Bereich der charakteristischen Faserstoffbanden signifikante Unterschiede in der Faserstoffzusammensetzung zwischen dem Referenzpapier 2 und den beiden anderen Papieren (Abbildung 10). Die Form der IR-Bande für das Referenzpapier 2 unterscheidet sich deutlich von den beiden anderen Banden, die wiederum sehr ähnlich sind.

Ein weitergehender Vergleich zwischen dem Buchpapier und dem Referenzpa-

pier 1 wurde durch Raman-mikroskopische Aufnahmen an den Papier- bzw. Strichquerschnitten vorgenommen. Anhand dieser Messung lässt sich ein weiterer Vorteil der Raman-mikroskopischen Messungen darstellen. Auf Grund der relativ großen Datenmenge können bei der Auswertung der Mapping-Messungen chemometrische Klassifizierungsverfahren (z. B. Hauptkomponenten- oder Clusteranalyse) angewendet werden, mit deren Hilfe, ohne vorherige Informationen zur Papierzusammensetzung, die Papierinhaltsstoffe detektiert werden können. Dabei sucht die Software im Spektrendatensatz nach signifikanten spektralen Unterschieden. Die entsprechenden Bereiche werden in der Messfläche angezeigt und anhand der Raman-Spektren in diesen Bereichen lassen sich dann, die so detektierten Stoffkomponenten identifizieren. In der Abbildung 11 ist das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse für die Raman-Messung am Buchpapier dargestellt. Nacheinander wurden in den ersten vier Hauptkomponenten vier In-

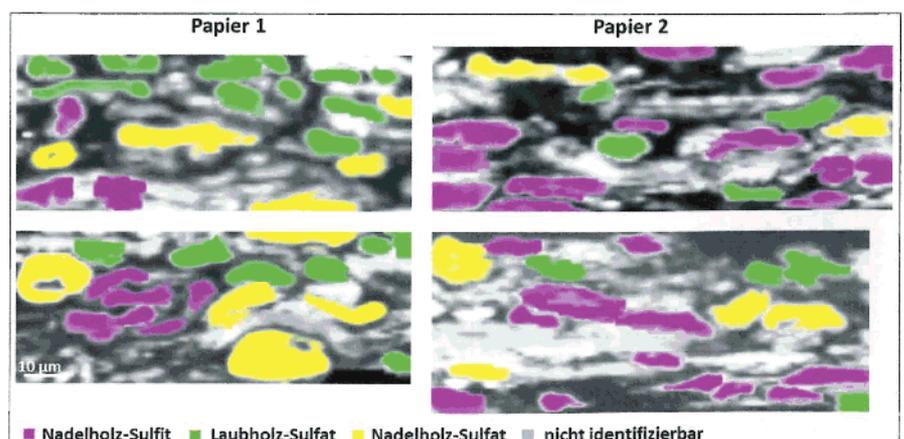


Abbildung 8: Raman-Bilder von Querschnitten der Papiere 1 und 2 mit den identifizierten Faserarten

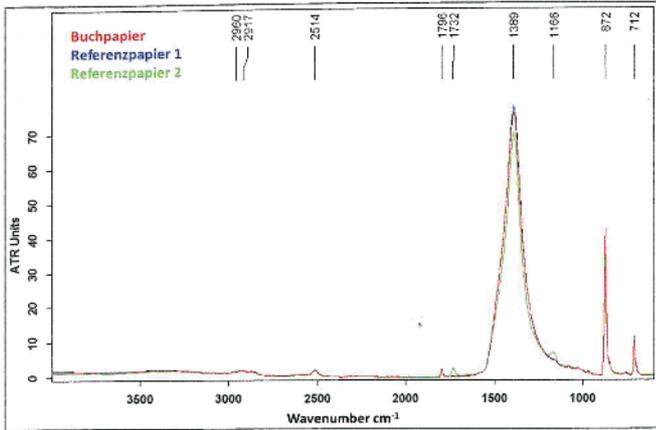


Abbildung 9: IR-Spektren der Striche von den drei zu vergleichenden Papieren

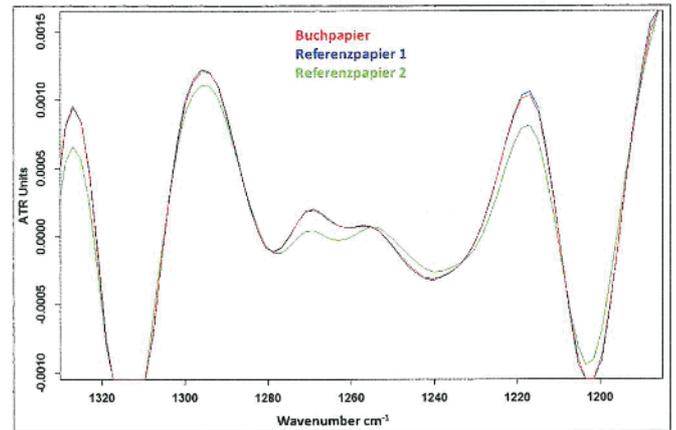


Abbildung 10: IR-Spektren (2. Ableitung) von den Rohpapieren der drei zu vergleichenden Druckpapiere im für Fasern charakteristischen Spektrenbereich

haltsstoffe des Strichs detektiert. Neben den Hauptbestandteilen Calciumcarbonat und dem Styrenbutadien-Binder wurden das violette Farbpigment PV23 und ein optischer Aufheller vom Blankophor-Typ gefunden. Beide Komponenten sowie das blaue Farbpigment PB15 sollen das Papier bzw. die Beschichtung für das menschliche Auge noch weißer erscheinen lassen. Die auf der Grundlage dieser Ergebnisse erzeugten Raman-Bilder für das Buchpapier und das Referenzpapier 1 (Abbildung 12) zeigen, dass beide Papiere bis in den Mikropartikelbereich hinein eine gleiche chemische Zusammensetzung bzw. sogar eine sehr ähnliche chemische Struktur aufweisen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass für

den Buchdruck auch wirklich das vorge-sehene Papier verwendet wurde.

Untersuchung historischer Papiere

Bei der Aufklärung von Kunstfälschungen und der Fälschung von historischen Dokumenten kann die Papieranalyse entscheidende Hinweise und Indizien zum Nachweis von Fälschungen geben. Spektakuläre Beispiele dafür sind die Fälschungen der Hitler-Tagebücher [5] und des Buches „Sidereus Nuncius“ von Galileo Galilei (1610) [6]. Auch hier gilt, je detaillierte man die chemische Zusammensetzung der Papiere bestimmen kann, umso sicherer lassen sich Widersprüche zu angeblichen Datierungen oder Zuschreibungen nachweisen.

Bei genauerer Betrachtung der chemischen Zusammensetzung von Papier kann man feststellen, dass Papier nicht nur aus

den bewusst zugesetzten Inhaltsstoffen besteht. Daneben findet man im Papier Substanzen, die mit den Hauptbestandteilen hineingetragen werden, die während der Papierherstellung aus anderen Verbindungen entstehen oder beim Gebrauch bzw. bei der Alterung ins Papier gelangen. So ist bekannt, dass auch alte Papiere (vor 1800) kleine Mengen von Calciumcarbonat enthalten, die durch hartes Wasser oder durch die Verwendung von Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bei der Faserbereitung entstehen.

Wenn es gelingt, diese nur in Spuren vorkommenden Substanzen zu detektieren und zu identifizieren, können wichtige, aussagekräftige und letztendlich beweiskräftige Informationen zur Herstellungsart und -zeit oder der tatsächlichen Gleichheit von Papieren sowie zum Gebrauch der Papiere u. ä. gewonnen wer-

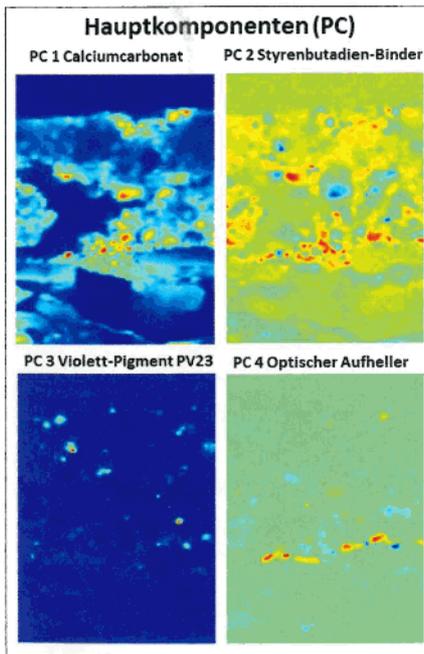


Abbildung 11: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse für die Raman-Messung am Querschnitt des Buchpapiers; die Hauptkomponenten sind jeweils gelb-rot angezeigt

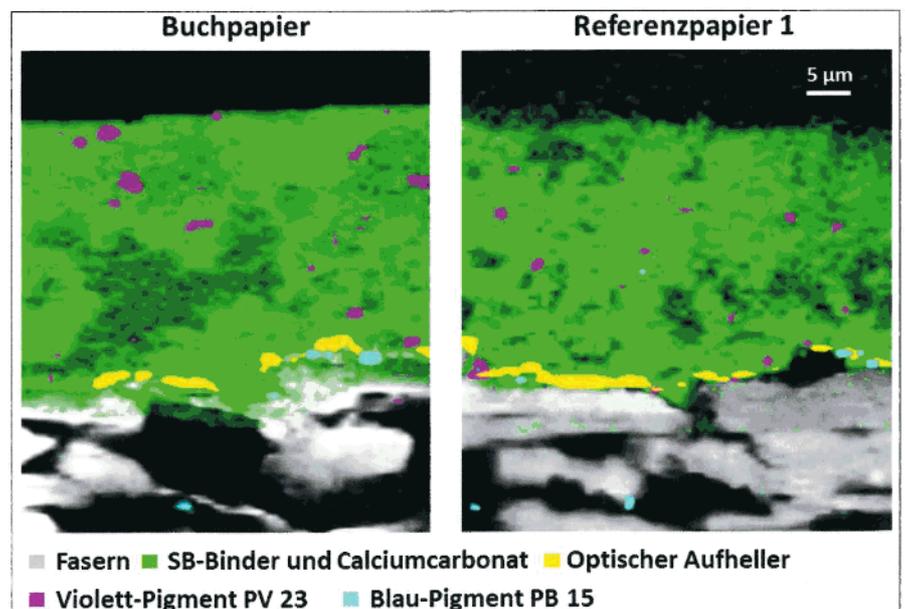
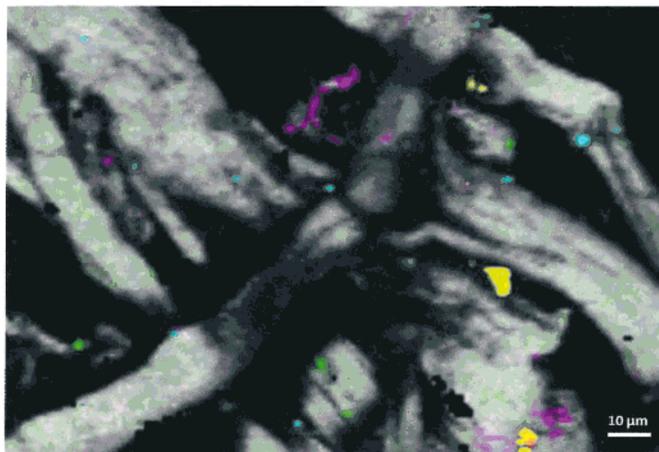
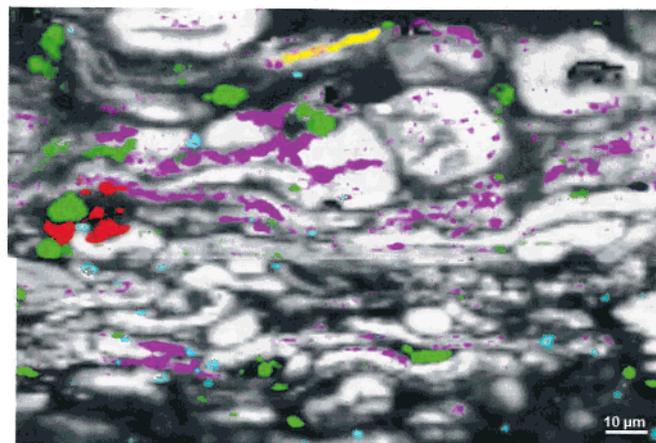


Abbildung 12: Raman-Bilder der Querschnitte vom Buchpapier und vom Referenzpapier 1 mit der Verteilung der einzelnen identifizierten Inhaltsstoffe im Strich und im Papier



■ Fasern ■ Tierleim ■ Calciumoxalat ■ Calciumcarbonat ■ Titandioxid

Abbildung 13: Raman-Bild von der Oberfläche eines Papiers aus dem 15. Jh. mit der Verteilung der verschiedenen Inhaltsstoffe und Spurenpartikel



■ Fasern ■ Harzleim ■ Kaolin ■ Ultramarin ■ Stärke ■ Orthoklas ■ Gips

Abbildung 14: Raman-Bild vom Querschnitt eines Papiers von 1886 mit der Verteilung der verschiedenen Inhaltsstoffe

den. Die folgenden zwei Beispiele sollen das demonstrieren.

Die Abbildung 13 zeigt das Raman-Bild der Oberfläche eines Papiers aus dem 15. Jh. Neben den Papierfasern und der Oberflächenleimung durch Tierleim findet man die bereits erwähnten Calciumcarbonat-Partikel. Des Weiteren befinden sich auf den Fasern Spuren von Calciumoxalat, welches durch mikrobiologische Aktivität, z. B. von Mikropilzen, entstanden ist. Ungewöhnlich sind die vielen Partikel von Titandioxid (Anatas), die darauf hinweisen, dass das Papier von einer Papiermühle gefertigt wurde, die ganz offensichtlich an einem tonmineralienreichen Fluss lag.

Die Abbildung 14 zeigt das Raman-Bild vom Querschnitt eines Papiers von 1886. Die Zusammensetzung des Papiers ist charakteristisch für Papiere aus dem 19. Jh. [4,14]. Die Hauptbestandteile neben den Fasern sind der Füllstoff Kaolin und Harzleim (Kolophonium) als Leimungsmittel. Dem Harzleim war auch Stärke zugemischt. Als Spurenpartikel finden sich zunächst Calciumsulfat (Gips)-Partikel, die bei der Harzleimung entstanden sind. Des Weiteren findet man im Papier das Blaupigment Ultramarin, das dem Papier zur optischen Aufhellung zugegeben wurde. Das Mineral Orthoklas ist als Verunreinigung durch Sand in das Papier gelangt. Anhand der Faser-Spektren lassen sich Leinenfasern und Holz-zellstofffasern nachweisen.

Zusammenfassung

Die angeführten Beispiele zeigen, dass IR- und Raman-spektroskopischen Messverfahren hervorragend für die chemischen Analyse von Papier geeignet sind. Insbesondere die Raman-Mikroskopie erlaubt eine umfassende und detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung und chemischen Struktur von Papier, wie es bisher nicht möglich war. Dadurch lassen sich Papiere besser charakterisieren, sicherer differenzieren und genauer datieren, was wiederum die Beweiskraft von Papieruntersuchungen wesentlich erhöht.

Kontakt:

enrico-pigorsch@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literatur

- 1 J. Grant, The Role of Paper in Questioned Document Work, J. Forens. Sci. Soc. 13 (1973) 91–95
- 2 W. Weiß, Zeittafel zur Papiergeschichte, VEB Fachbuchverlag Leipzig 1983
- 3 S. Pensold und E. Pigorsch, Neue analytische Möglichkeiten der Altersbestimmung bei Papier zur Erkennung von Fälschungen, IK-MF 110047, PTS Forschungsbericht, Heidenau 2014
- 4 E. Pigorsch, Entwicklung von neuen spektroskopischen Analyseverfahren zur Authentifizierung von Dokumenten und Kunstwerken auf Papier, PTS-Forschungsbericht IK-MF 150045, Heidenau 2019

- 5 J. Henke, Die sogenannten Hitler-Tagebücher und der Nachweis ihrer Fälschung, in: Aus der Arbeit der Archive. Beiträge zum Archivwesen, zur Quellenkunde und zur Geschichte. Festschrift für Hans Booms, hrsg. von Friedrich P. Kahlenberg, Boppard 1989, S. 287–317
- 6 H. Bredekamp, I. Brückle and P. Needham (Eds.), A Galileo Forgery. Unmasking the New York Sidereus Nuncius, De Gruyter 2014
- 7 M. Manso and M. L. Carvalho, Application of spectroscopic techniques for the study of paper documents: A survey, Spectrochim. Acta B 64 (2009) 482–490
- 8 J. M. Chalmers, H. G. M. Edwards and M. D. Hargreaves (Eds.), Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, John Wiley & Sons, Ltd, 2012
- 9 E. Pigorsch, M. Finger, St. Thiele and E. Brunner, Analysis of Starch Distribution in the Paper Cross Section by Raman Microscopy, Appl. Spectrosc. 67(1) (2013) 59–65
- 10 R. L. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley Interscience, New York 2000
- 11 Th. Dieing, O. Hollricher and J. Toporski (Eds.), Confocal Raman Microscopy. Springer Series in Optical Sciences 158, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2010
- 12 R. Salzer and H. W. Siesler (Eds.), Infrared and Raman Spectroscopic Imaging, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2009
- 13 C. M. Rosenhain, Die Holz-Cellulose in ihrer geschichtlichen Entwicklung, Fabrikation und bisherigen Verwendung, Berlin Polytechnische Buchhandlung (A. Seydel), 1878
- 14 E. Pigorsch, New Insights into Paper. Chemical Paper Analysis by Raman Microscopy, Paper presented at 10th International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology (RAA), Potsdam, Germany 3–7 September 2019