

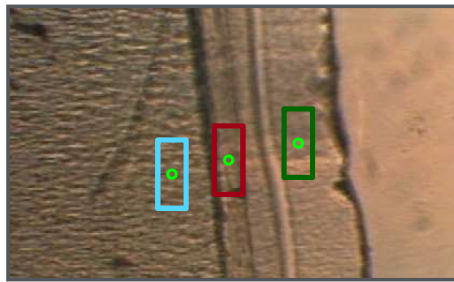
Laser Direct Infrared Technology

Quantenkaskaden Laser basiertes Imaging von Polymeren
und Polymerlaminaten

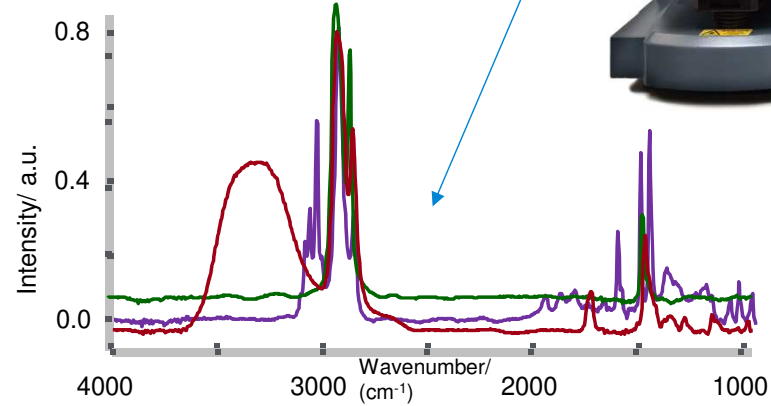
Dr. Andreas Kerstan
Produktspezialist für Molekülspektroskopie

Mikroskopie und Imaging- orts aufgelöste FTIR Spektren

1. Untersuchung von kleinen Probenarealen bis zu wenigen μm !
2. Messungen in Transmission, Reflexion & ATR



2. Orts aufgelöste FTIR Spektren



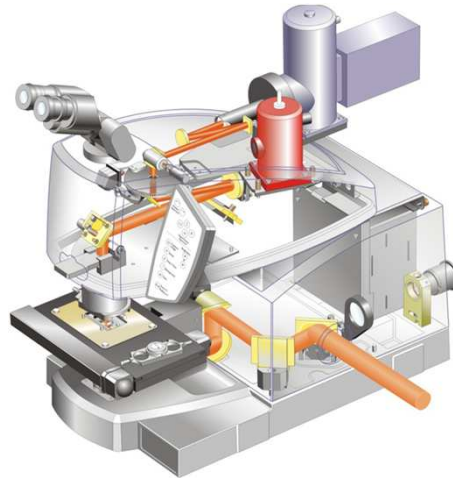
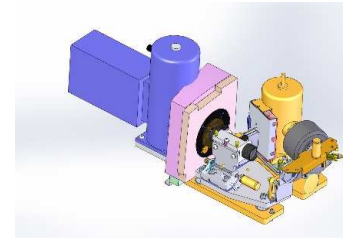
Mikroskopie und Imaging- orts aufgelöste FTIR Spektren

FTIR-Mikroskopie kann im Wesentlichen in zwei Modi durchgeführt werden:

1. Einzelelementdetektor: $>10\text{ }\mu\text{m}$



2. 2-D Focal Plane Array (FPA) imaging $<10\mu\text{m}$



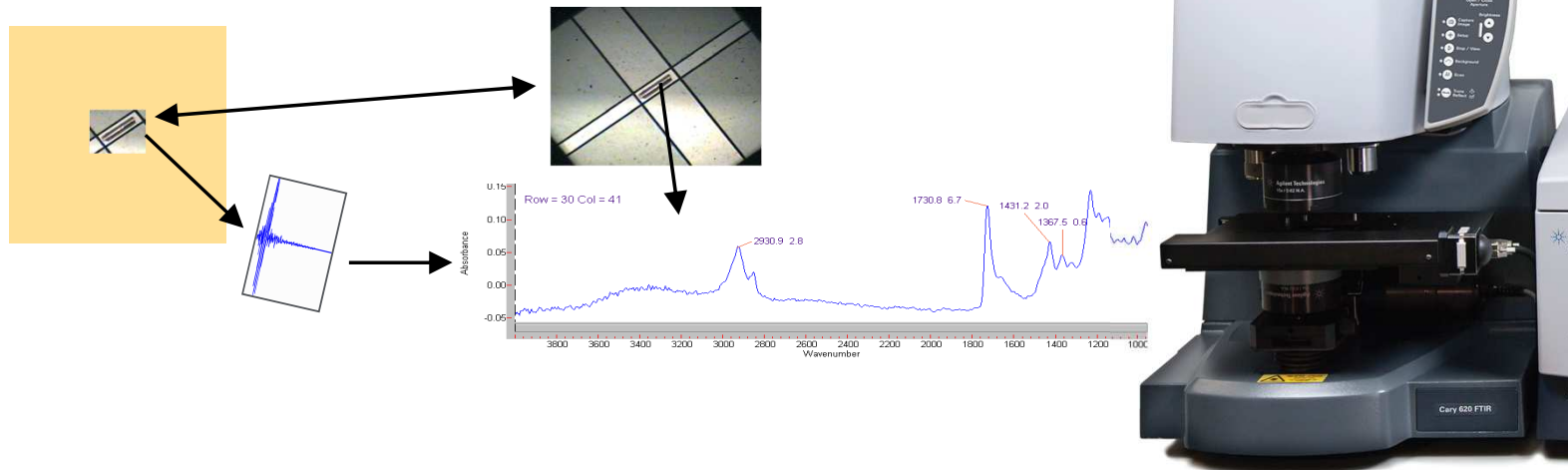
Mikroskopie und Imaging- Einzelementdetektor

Einzelementdetektor: CARY 610:

Ein Detektorelement detektiert die Infrarotstrahlung

Für eine räumliche Auflösung:

- Blende, IR Strahlung gelangt nur auf die Gewünschte Fläche
- Typisch erreichbare räumliche Auflösung: $> 10 \mu\text{m}$



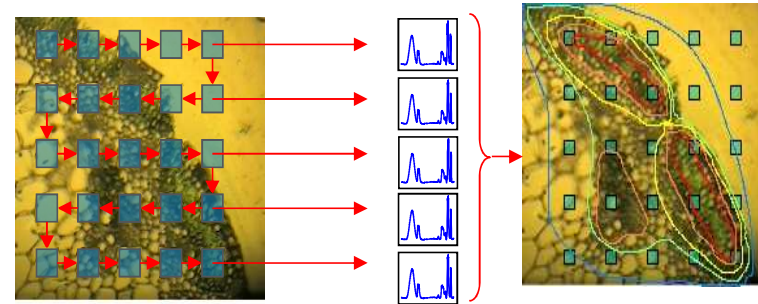
Mikroskopie und Imaging- Einzelelementdetektor

1: Mapping

Automatische Aufnahme von Spektren

Definiert durch ein Raster

Messdauer bis zu einigen Std



Räumliche Auflösung > 10 μm



Blende minimiert den Energiedurchsatz

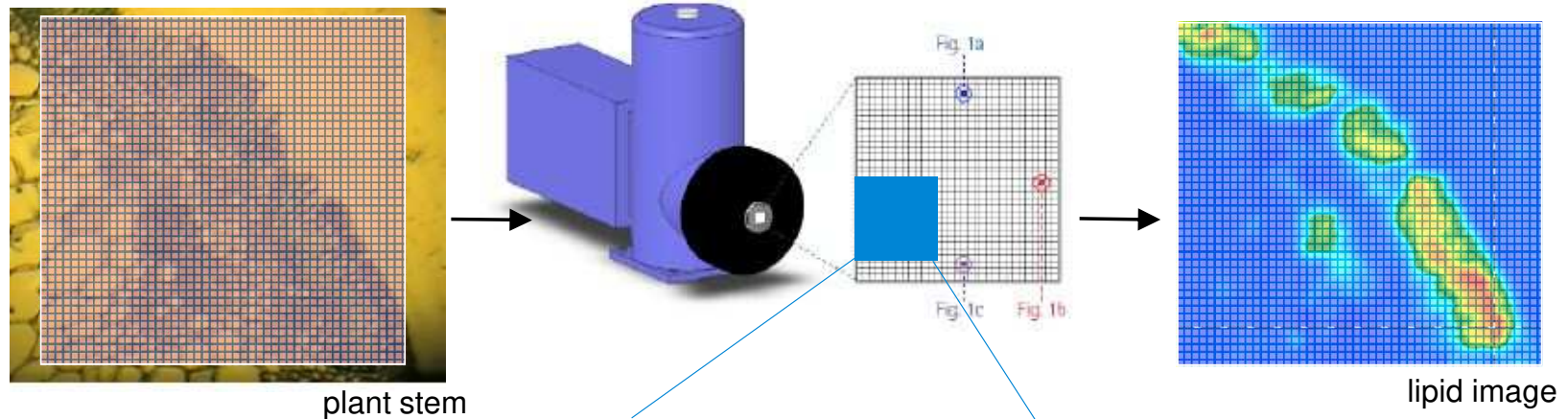
Räumliche Auflösung < 10 μm :

➤ Einsatz einer Synchrotron Quelle



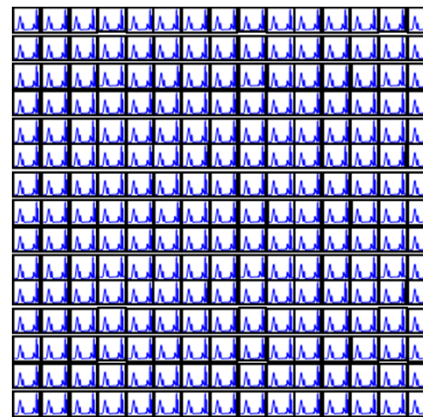
➤ Oder Focal Plane Array Detektor; ➔ **Pixelauflösung bis zu 0.6 μm**

Mikroskopie und Imaging- Imaging



Arbeitsweise des FPA:

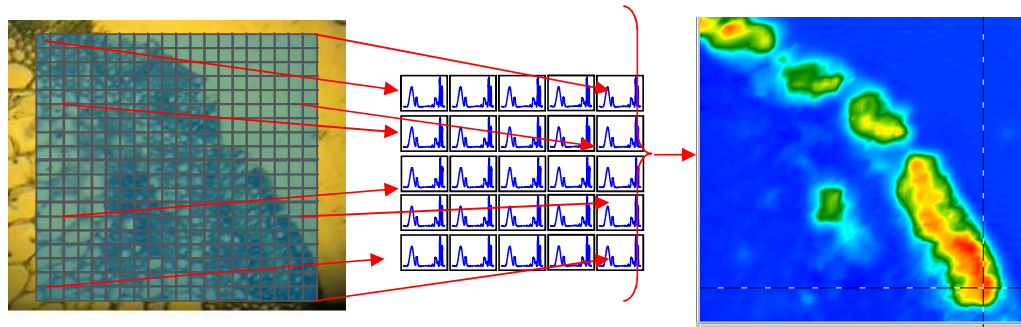
- Simultane Bild und Datenaufnahme
- Komplettes Bild, keine einzelnen Punkte oder einzelne „Lines“.



Mikroskopie und Imaging- Imaging

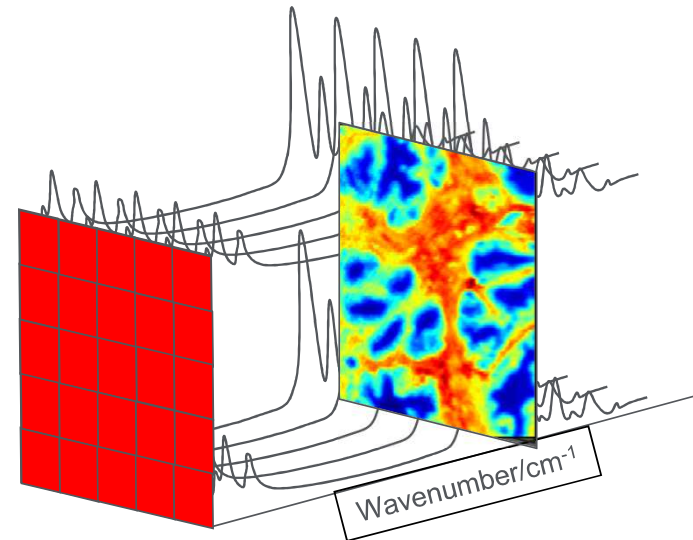
3: FPA Imaging

FPA Detektor (128x128)
bis zu 16 384 Spektren
gleichzeitig

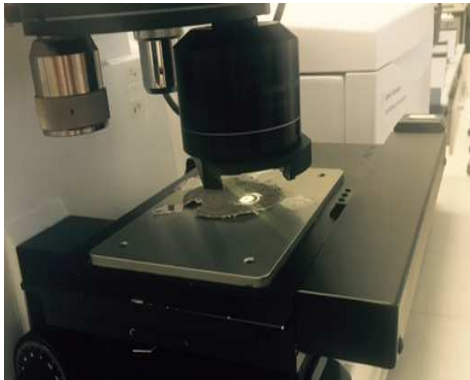


Fläche pro Pixel =

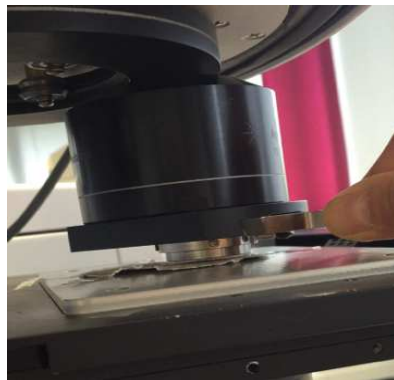
0.66 μm / 3.3 μm : (25x Objektiv)
1.1 μm / 5.5 μm : (15x Objektiv)
19 μm : (4x Objektiv)



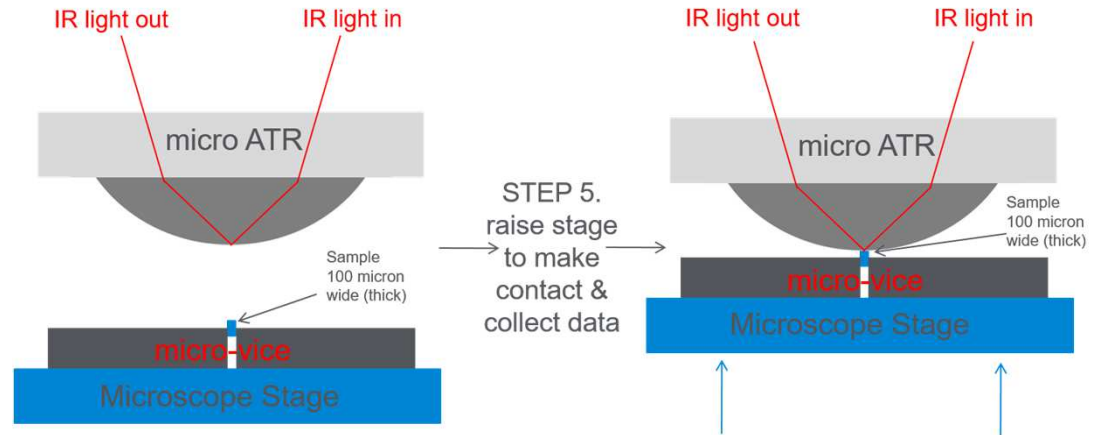
Mikroskopie und Imaging- Slide on ATR Analyse



Fokussieren



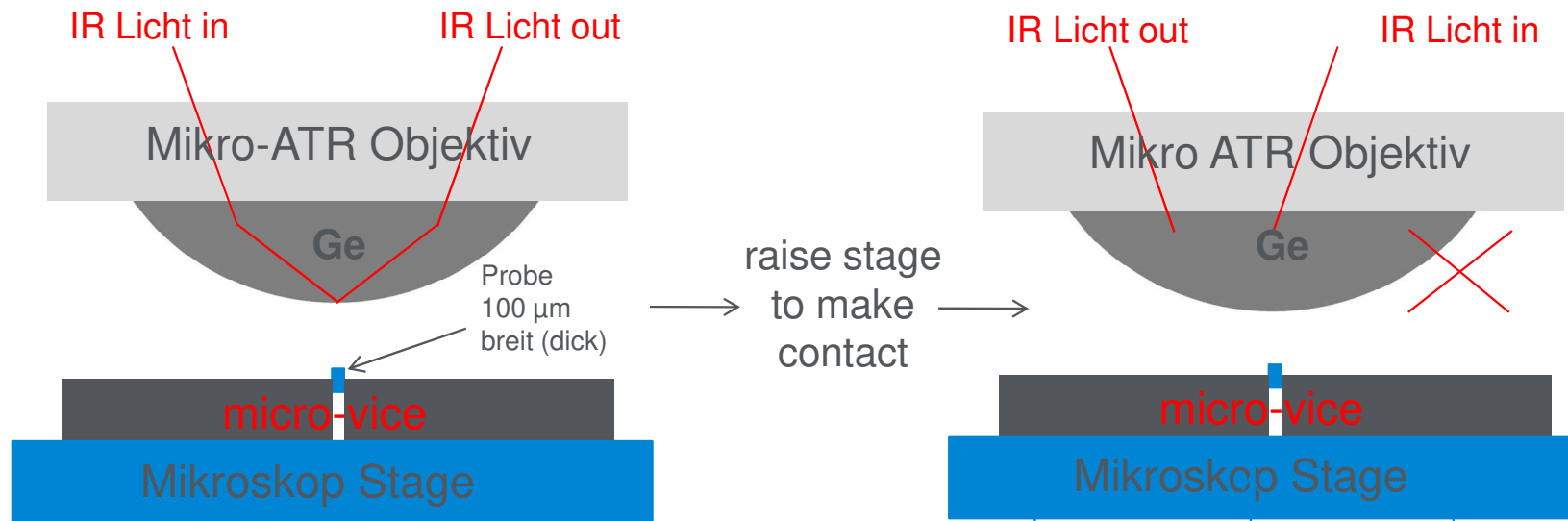
in Kontakt bringen und Messen



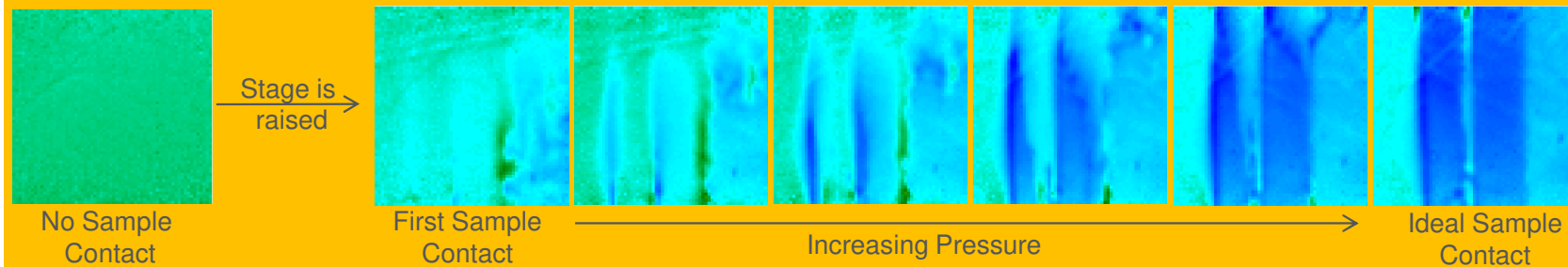
Standard Slide on Ge ATR:

- Hoher Brechungsindex Ge = 4: Bestmögliche Auflösung!
- Pixelauflösung von 1 μm
- Live Spektrum in Einzelpunktanalyse und Imaging zur exakten Annäherung an die Probe- keine Zerstörung

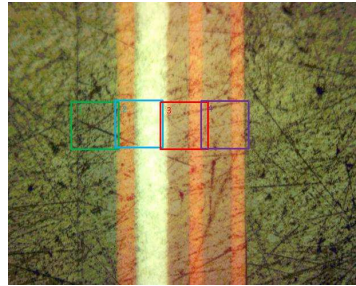
Mikroskopie und Imaging- Slide on ATR Polymeranalyse



Live ATR: Online FPA IR Bild mit Kontrastverstärkung (Vorschau)

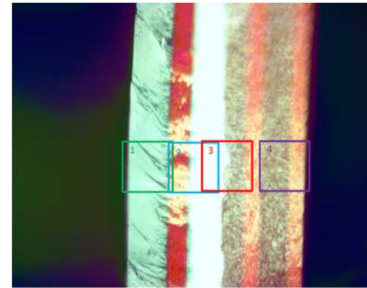
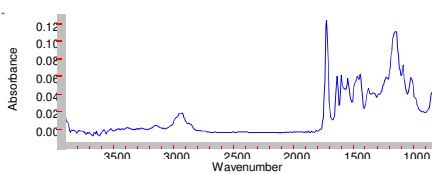
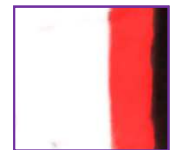
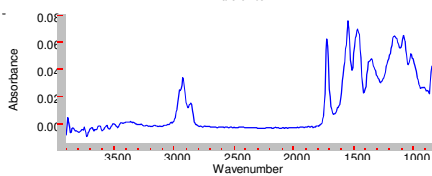
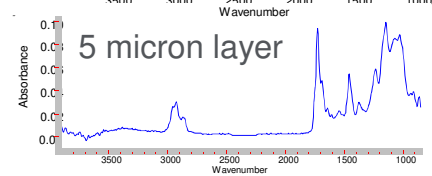
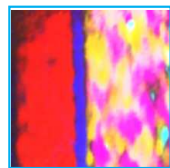
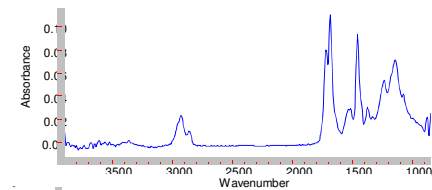
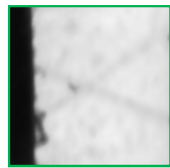


Mikroskopie und Imaging- Slide on ATR Polymeranalyse



Resin-Einbettung

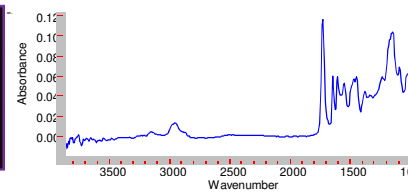
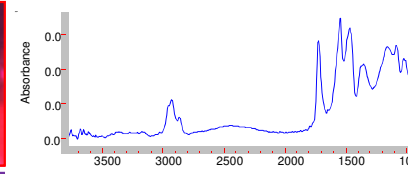
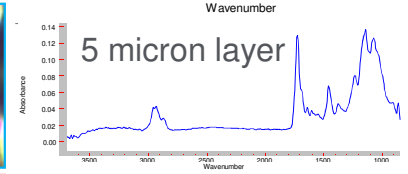
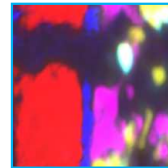
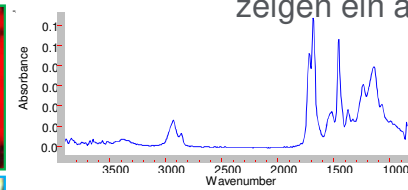
Langwierige Probenpräp., viele Schritte, bis zu **48 hrs**



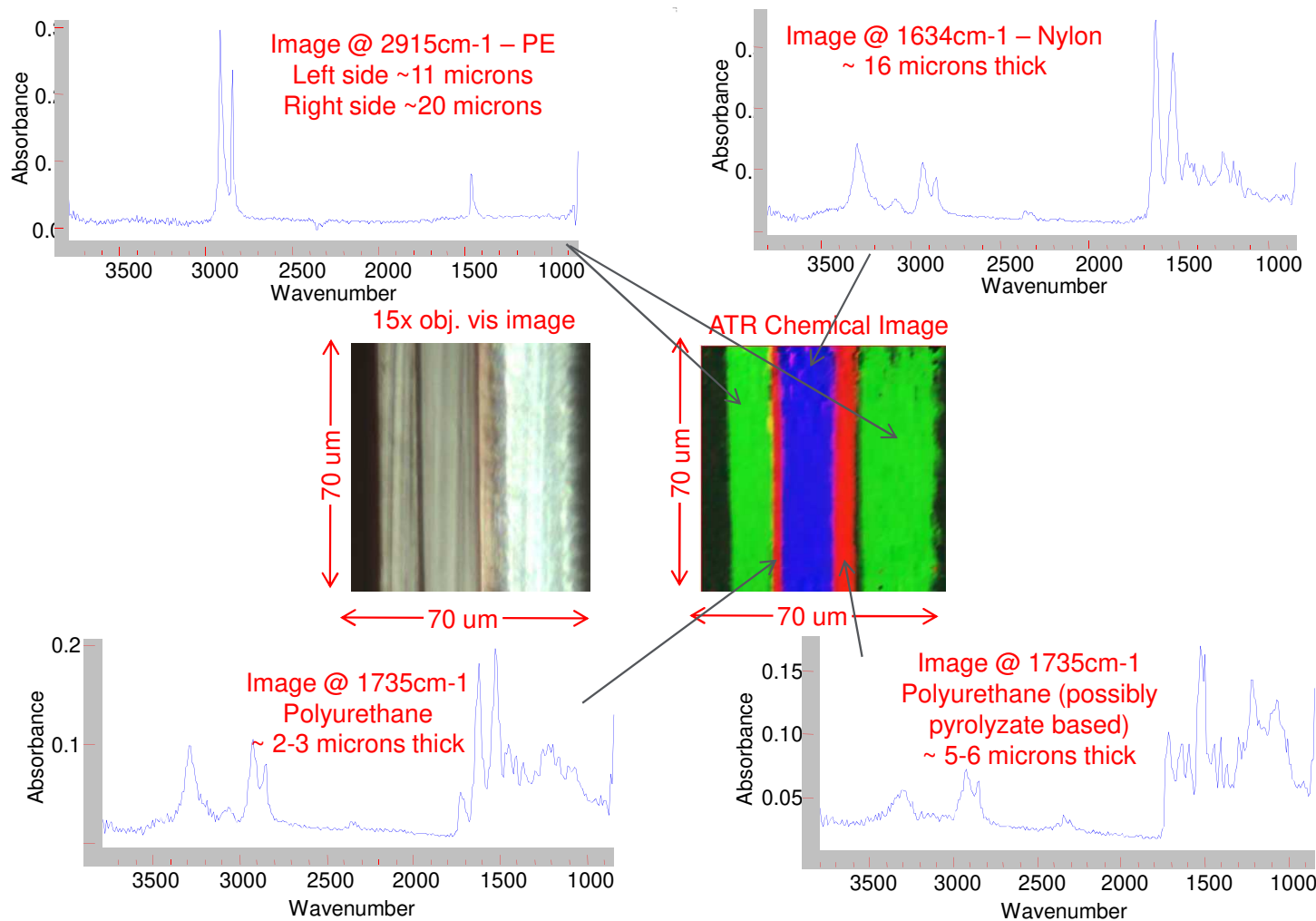
Keine Resin-Einbettung

Keine Probenpräp, vom Schnitt bis Datenaufnahme **~ 4 mins!**

Die Spektren mit und ohne Einbettung sind identisch und zeigen ein ähnliches S/N.



Mikroskopie und Imaging- Slide on ATR Polymeranalyse



Zusammenfassung FTIR Mikroskopie Imaging

- Slide on ATR für die Analyse von Polymerquerschnitten
- Live Imaging zur Annäherung an den Querschnitt des Polymers
- Aufnahmezeit ca. 2-3 min für eine Fläche von 70 x 70 µm mit einem 64 x 64 FPA
- FTIR Imaging erfasst nur einen kleinen Bildausschnitt, kein Gesamtüberblick über den gesamten Querschnitt
- Bedienung des Mikroskops erfordert Erfahrung
- Keine oder eingeschränkte Automatisierung

Wie kann man die Analyse von Polymerlaminaten vereinfachen und beschleunigen?

Laser Direct Infrared Imaging- Quantenkaskadenlaser basierte



A box?

A cage for pets?

New generation of coffee machines

Microwave?

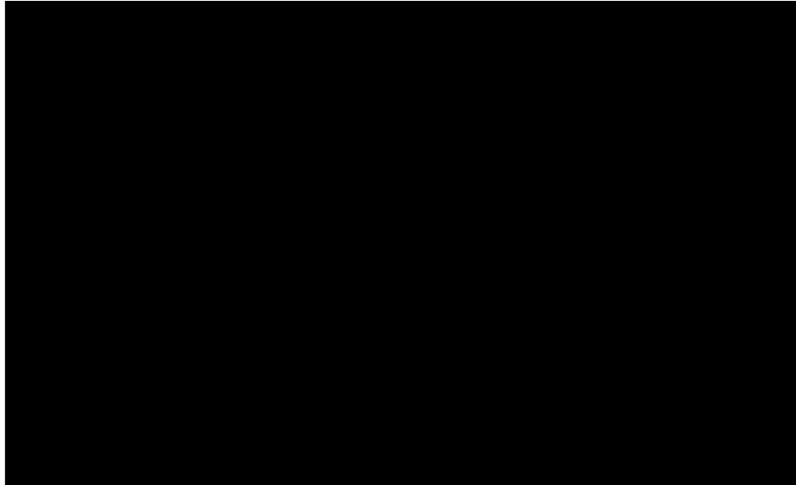
Drying chamber?

Laser Direct Infrared Imaging- Quantenkaskadenlaser basiertes Imaging

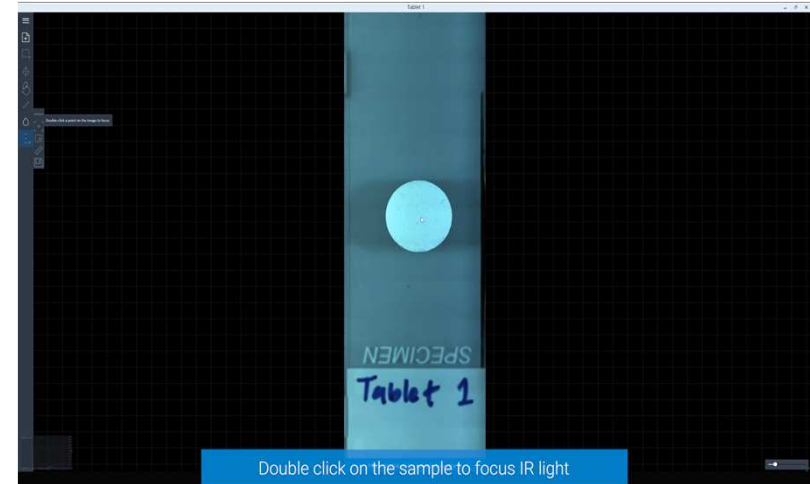


Das neue IR Imaging System

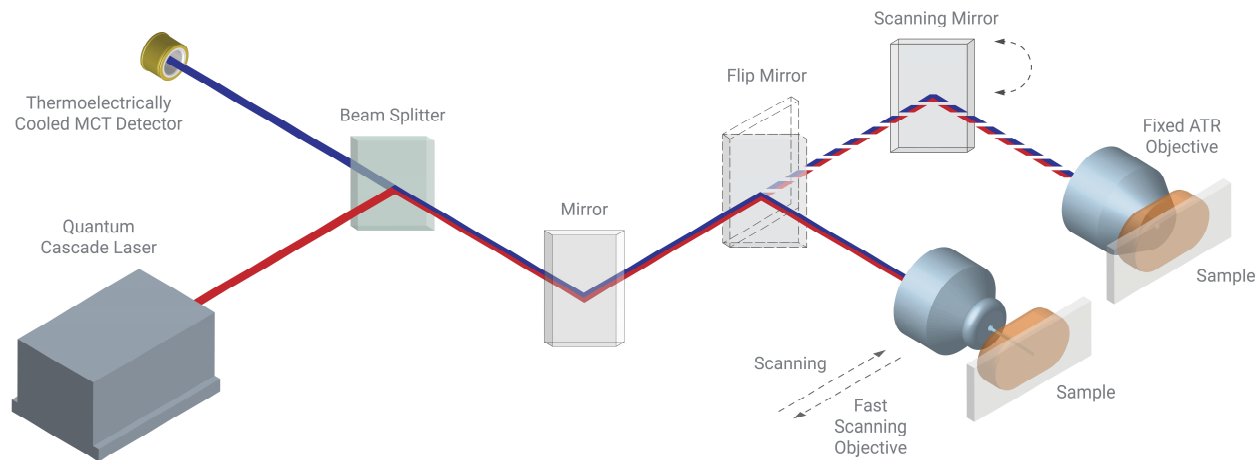
Laser Direct Infrared Imaging- Quantenkaskadenlaser basiertes Imaging



Sample loading and focussing



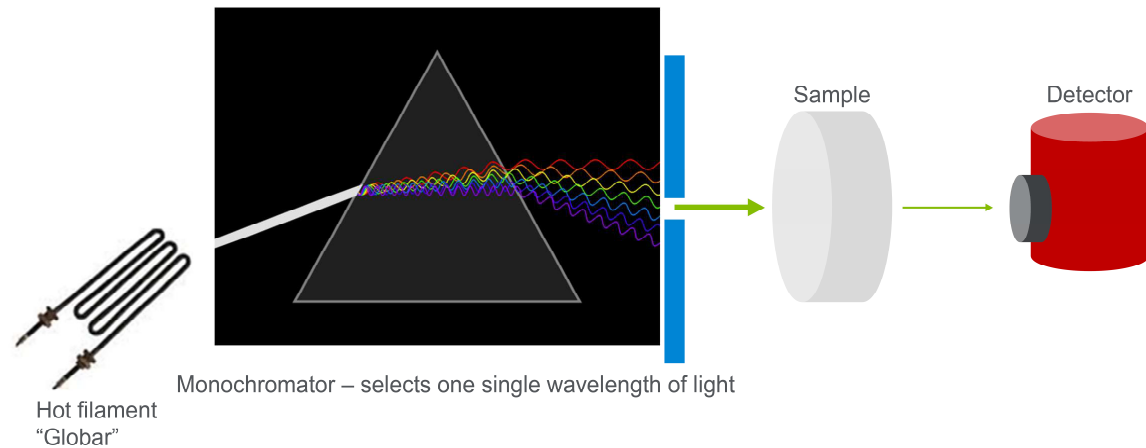
Sample Measurement



Laser Direct Infrared Imaging- Arbeitsweise

The monochromator strategy

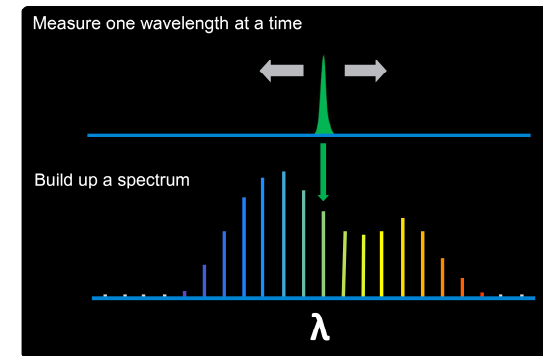
Original strategy for commercial IR benches



Prism image By Lucas V. Barbosa - Own work, Public Domain,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3270145>

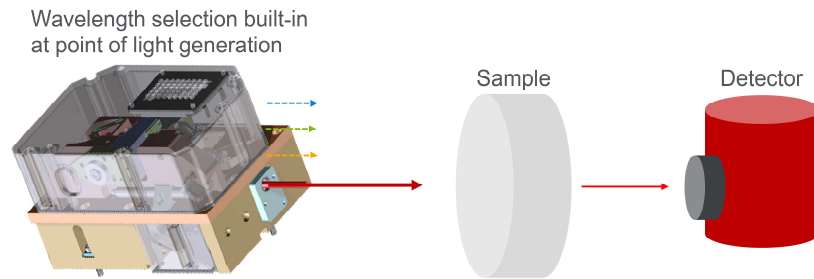
The monochromator strategy

Sweep the whole spectrum one wavelength at a time



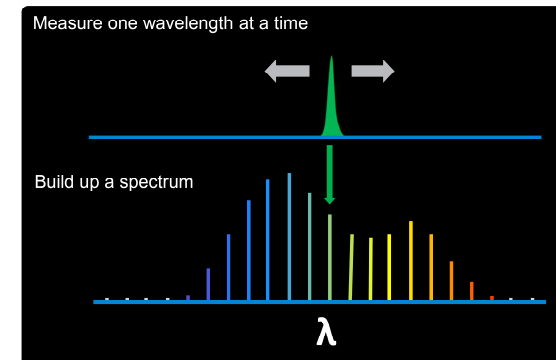
Laser Direct Infrared Imaging- Arbeitsweise

The monochromator QCL strategy



Similar to previous diagram... except this process happens many, many times faster!

The monochromator QCL strategy



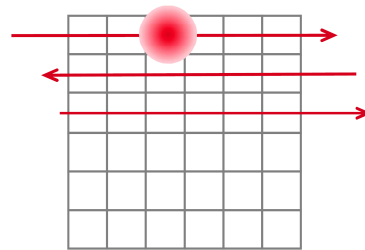
...but super fast!

Laser Direct Infrared Imaging- Arbeitsweise

FastScan imaging

A fundamentally different approach to all competitors, existing platforms

- Focus all light to a single point and sweep that point back-and-forth across the sample very quickly



Scan laser beam
across sample

Measure one pixel at a time
(very quickly)

or

Take a spectrum at a single
pixel (in a very reasonable
amount of time)

- We can do this because:
 - Neat automation
 - Powerful, monochromator-style source
 - Lots of light – short measurement per pixel
 - One wavelength at a time – we know exactly what band/frequency we're imaging

Laser Direct Infrared Imaging- Polymeranalyse

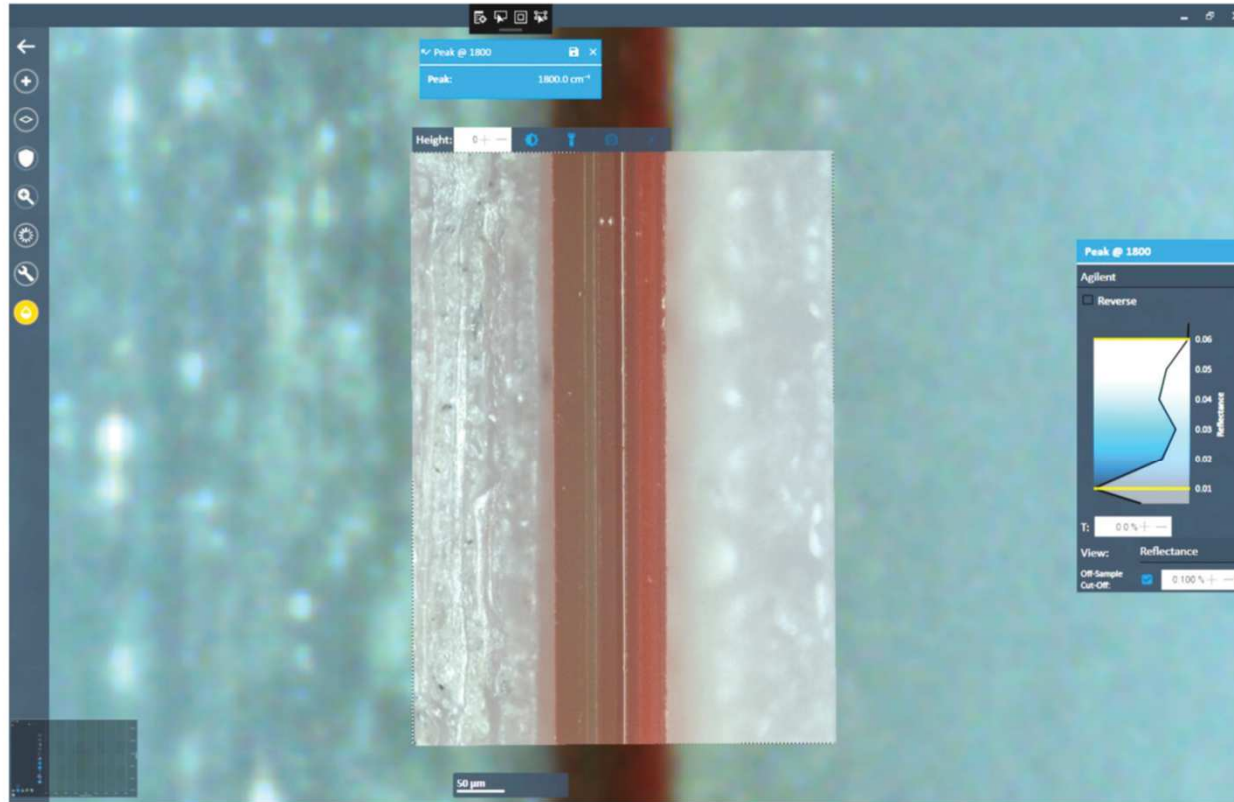


Figure 1. High-resolution visible image of the laminate (red) sandwiched between supporting plastic materials in the sample holder (white).

das gesamte Polymer, von mm bis cm,
kann vollständig erfasst werden.

Messzeiten im Minutenbereich

Hoher Energiedurchsatz durch den Laser

Intuitiver Arbeitsfluss in der Software

Laser Direct Infrared Imaging- Polymeranalyse

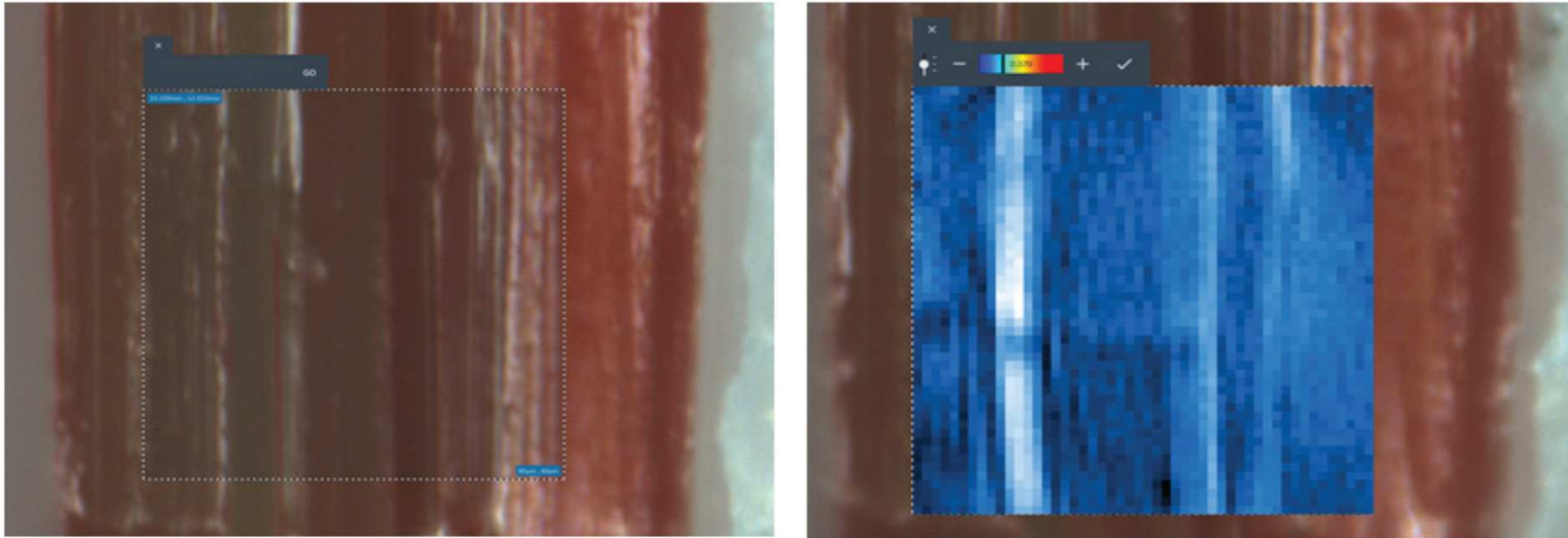


Figure 2. (Left) ATR field of view (80 x 80 µm) selected for analysis on the visual laminate image. (Right) Live ATR image after the contact with the sample.

- Mittels ATR kann ein Fläche von 80 x 80 µm mit hoher Auflösung (Pixelauflösung 0,1 µm) erfasst werden.
- Die Annäherung der ATR an die Oberfläche erfolgt automatisch
- Über einen farbigen Balken kann der Anpressdruck manuell nachreguliert werden

Laser Direct Infrared Imaging- Polymeranalyse

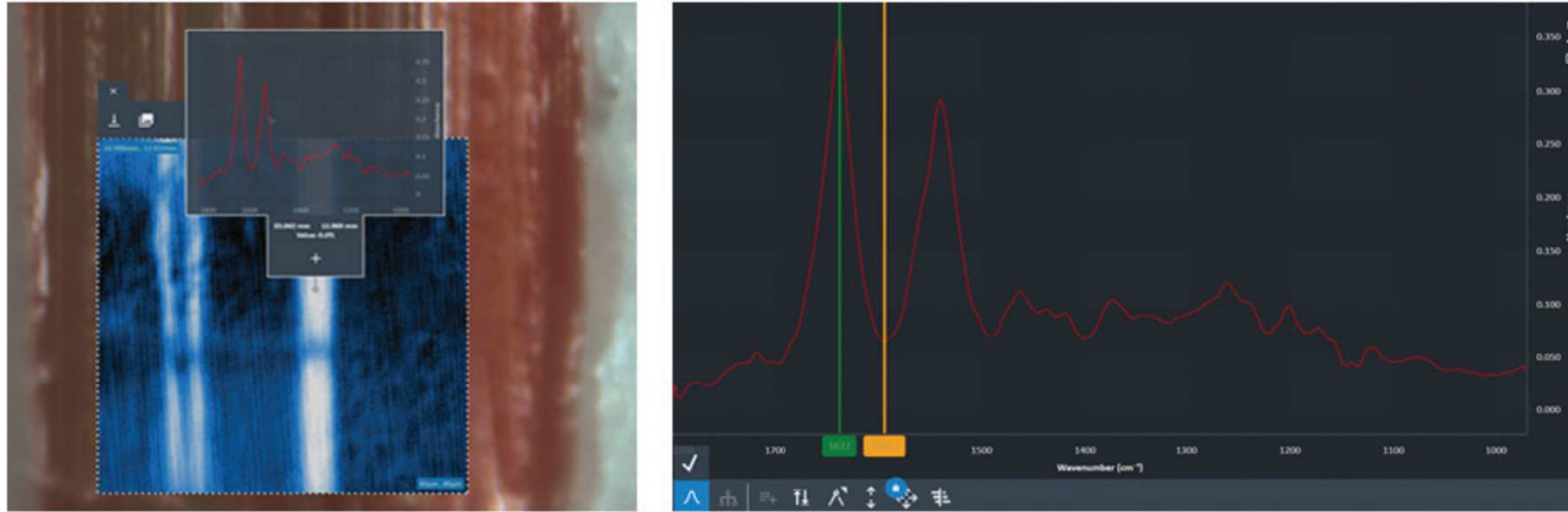


Figure 3. (Left) Spectral preview after double-clicking a point of interest. (Right) Spectrum view with the band selection for imaging.

- Über einen Doppelklick können Spektren für den interessanten Bereich generiert und der Spektrenliste hinzugefügt werden
- Die Software ermöglicht eine automatische Auswahl der interessanten Peaks für die Multikomponentenanalyse
- Die Spektren können nach der Analyse direkt mit einer eigenen oder kommerziellen Bibliothek verglichen werden.

Laser Direct Infrared Imaging- Polymeranalyse

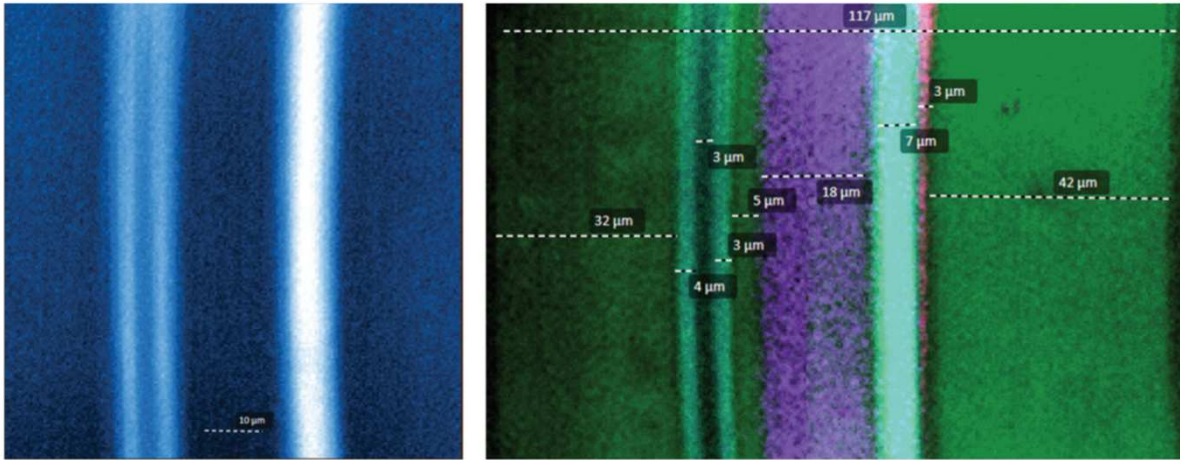
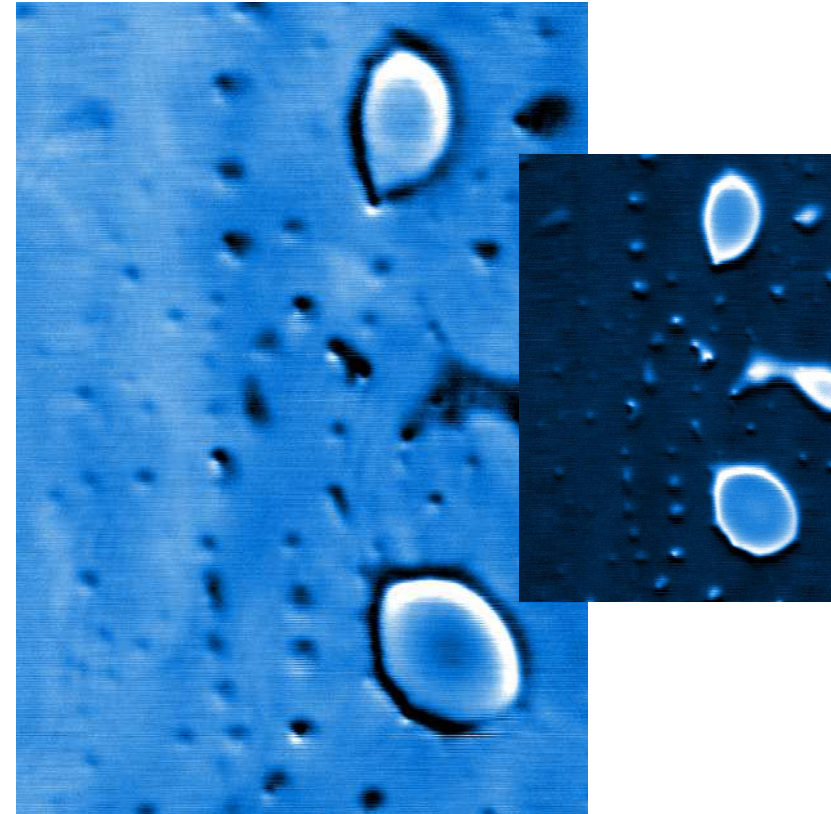
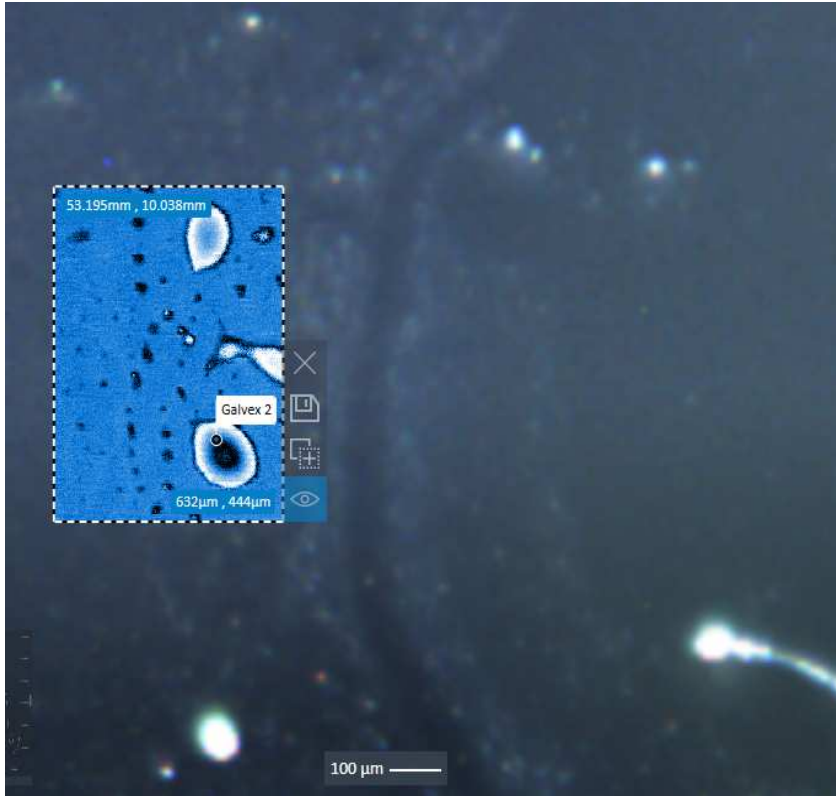


Figure 4. (Left) Distribution of polyamide spectral band. (Right) Multi-peak analysis of the laminate sample. The layers were identified as polyethylene (green), polyamide (cyan), polypropylene (purple), polyurethane (pink), and poly(ethylene) vinyl alcohol (between two cyan layers on left side).

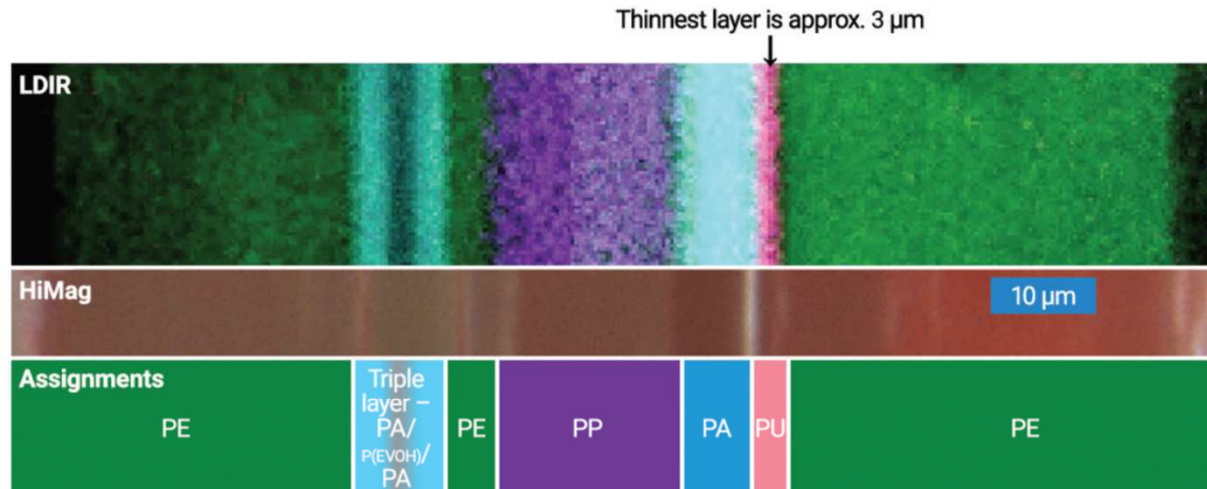
- Links sieht man die Verteilung der Polyamidbande
- Rechts sieht man farbliche Darstellung der verschiedenen Polymerschichten
- Auch die Schichtdicke kann direkt dargestellt werden
- Schichten bis zu 2 μm Dicke lassen sich identifizieren

Partikelanalyse in Poliermitteln



- Droplets von Poliermittel wurden auf eine Mikroskopträger gebracht
- Identifizierung von Poliermittelnkomponenten ($> 8 \mu\text{m}$ in Reflexion) in $< 1 \text{ min}$

Laser Direct Infrared Imaging- Polymeranalyse



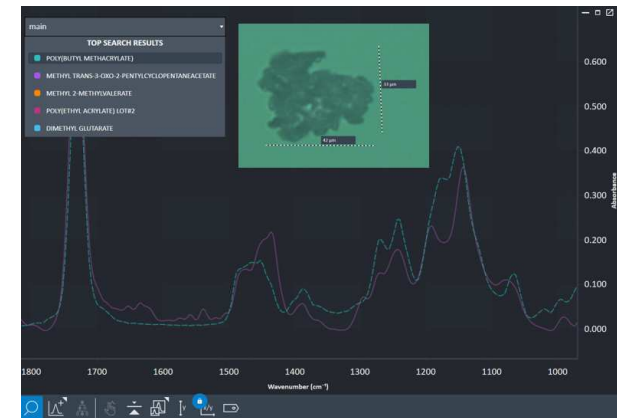
- Darstellung der Multipeakanalyse, des High Mag Vis Bildes und der Verteilung der einzelnen Polymere
- Auch wenn das LDIR nur den Bereich zwischen 900- 1900 cm^{-1} umfasst, lassen sich zahlreiche Polymere gut unterscheiden

Figure 5. (Top) LDIR multi-peak analysis showing chemical layers of the laminate sample. (Middle) High magnification visible image of the laminate sample. (Bottom) Chemical assignment of polymer layers as Polyethylene (PE), Polyamide (PA), Poly(ethylene vinyl alcohol) (P(EVOH)), Polypropylene (PP), and Polyurethane (PU). The thinnest layer observed was only 2.6 μm thick.

Zusammenfassung

- LDIR ist eine schnelle Methode zur Analyse von Polymeren und Polymerlaminaten.
- Messbereich 900- 1900 cm⁻¹
- Vollautomatisiertes Messen
- Ein großer FOV von einigen Zentimetern kann schnell und problemlos abgebildet werden
- Die High Res Kamera erzeugt hochaufgelöste Bilder des interessanten Bereiches
- Messmodi Reflexion/ Transflexion und ATR
- Die ATR kann automatisch der Oberfläche angenähert werden/ Live IR Image
- Räumliche Auflösungen von < 3 µm sind möglich
- Direkte Überlagerung von Vis und IR Bild
- Weitere hilfreiche Features: Autofokussierung, Analyse der Daten während der Messung, Messtool Ruler zur Vermessung von Partikeldimensionen und Laminatschichtdicken, Line Scanning, Kramers-Kronig, „Reflexion- Absorbance Transformation“ der Spektren

Mikroplastik mit LDIR



Sample Preparation



Sample Preparation



Suspend in Ethanol and Sonicate



Aliquot on Kevley slide

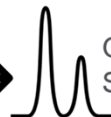
Analysis Workflow



Insert Sample



Locate particles



Obtain Spectra



Compare to library



Measure particle

Clarity

Mikroplastik mit LDIR

- Einfaches Handling- intuitive Software und Automatisierung
- Automatische Spektrenanalyse- mit wenig Clicks zum Ergebnis
- Mathematische Funktionen angepasst an die Bedürfnisse für die Mikroplastikanalyse- averaging, addition, variance, derivative

