



INFOR-Projekt Nr. 20

Untersuchungen zum Einsatz der FT-NIR- Messtechnik zur Charakterisierung von Primär- und Sekundärfaserstoffen und Papieren

SCHLUSSBERICHT

Februar 2003

Institut für Papierfabrikation
Technische Universität Darmstadt

Papiertechnische Stiftung
Heidenau

Institut für Makromolekulare
Chemie, Darmstadt

Projektbearbeiter:
Dr.-Ing. C. Ackermann
Dr.-Ing. H.P. Putz

Dr. P. Plew
Dr. J. Murr

Dr.-Ing. W. Schempp
Dipl.-Chem. A. Hamann

Abschlussbericht INFOR

Untersuchungen zum Einsatz der FT-NIR- Messtechnik zur Charakterisierung von Primär- und Sekundärfaserstoffen und Papieren

Projektleiter

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. L. Götsching

Forschungsstelle

Institut für Papierfabrikation, Darmstadt

Dr.-Ing. C. Ackermann

Dr.-Ing. H.-P. Putz

in Kooperation mit der

Papiertechnische Stiftung (PTS), Heidenau/Sa.

Dr. P. Plew

Dr. J. Murr

und dem

Institut für Makromolekulare Chemie, Darmstadt

Dr.-Ing. W. Schempp

Dipl.-Chem. A. Hamann

Laufzeit: 01.01.2001 - 30.06.2002

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Zusammenfassung	1
2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Problemstellung	3
3 Forschungsziel	4
4 Theoretischer Teil	4
4.1 Die NIR-Spektroskopie	4
4.2 Chemometrik	5
4.2.1 Grundlagen	5
4.2.2 Verfahren der Spektrenauswertung	5
4.3 Literaturübersicht NIR	7
5 Materialien und Methoden	9
5.1 Charakteristika der eingesetzten Faserstoffe, Pigmente und Additive	9
5.2 Methoden der Blattbildung und Standardprobenherstellung	10
5.2.1 Aufbereitung der Faserstoffe und Mineralien	10
5.2.2 Prüfblattbildung	11
5.2.3 Nutschenblattbildung im Büchnertrichter (BT)	11
5.3 Spektrometerkonfiguration und Messoptimierung	12
5.3.1 Allgemeine Einstellungen	12
5.3.2 Spektrentransformation	13
6 Ergebnisse und Diskussion	14
6.1 Themenschwerpunkt I: Wareneingangskontrolle	14
6.1.1 VIS- und NIR-Spektren	17
6.1.2 Clusteranalysen	23
6.1.3 Konformitätsprüfung	27
6.1.4 Identitätsprüfung	27
6.1.5 Bewertung unbekannter Faserstoffe	30
6.2 Themenschwerpunkt II: Stoffzusammensetzungen	31
6.2.1 Spektrenbetrachtungen	31
6.2.2 Voruntersuchungen zur Methodenerstellung	36
6.2.3 Methoden und Methodenkennwerte	41
6.2.4 Anwendung der NIR-Methoden auf Praxis-Muster	46
6.3 Themenschwerpunkt III: Wasserrückhaltevermögen	50
6.4 Themenschwerpunkt IV: Druckfarben	55
6.4.1 Qualitative Betrachtungen	55
6.4.2 Quantitative Betrachtungen	57
6.5 Themenschwerpunkt V: Rundversuch	61
6.5.1 Spektrometervergleich	61
6.5.2 Wareneingangskontrolle von Faserstoffen	66
6.5.3 Bestimmung von Papierinhaltsstoffen	68

7	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse	71
8	Anhang	73
8.1	Verzeichnis der Abbildungen	73
8.2	Verzeichnis der Tabellen	75
9	Literaturverzeichnis	76

Abkürzungsverzeichnis

Bi	Birke
BT	Büchnertrichter
Bu	Buche
cm ⁻¹	Wellenzahl: Einheit der Datenpunkte im NIR-Messbereich
CTMP	Refinerholzstoff mit chemischer Vorbehandlung (engl.: chemo-thermo mechanical pulp) mechanisches Aufschlussverfahren
ECF	elementarchlorfrei (engl.: elemental chlorine-free)
Eu	Eukalyptus
Fi	Fichte
FS	Faserstoff
GCC	gemahlenes Calciumcarbonat (engl.: ground calcium carbonate)
Gfs	Glasfasersonde
IDENT	kurz für Identifikation (Software-Paket)
Ki	Kiefer
LH	Laubholz
lg(1/R)	scheinbare Absorbanz
m _A	flächenbezogene Masse [gm ⁻²]
Methode	allgemein für mit PLS entwickeltes Schema
NH	Nadelholz
NIR	Nah-Infrarot
NIRS	Nah-Infrarot-Spektroskopie
nm	Nanometer: Einheit der Datenpunkte im VIS-Messbereich
MIR	mittlerer infraroter Spektralbereich
MSC	Multiplikative Streulicht-Korrektur (engl.: multiplicative scatter correction)
OH, CH ...	im NIR absorbierende Funktionalitäten
OT	Oberschwingung (engl.: overtone)
otro	ofentrocken, Faserstoffzustand nach Trocknung
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl.: principal component analysis)
PCC	gefälltes Calciumcarbonat (engl.: precipitated calcium carbonate)
PLS	Methode der kleinsten Quadrate (engl.: partial least squares)
PbS	Blei-Sulfid (Detektor-Material)
QUANT	kurz für Quantifizierung (Software-Paket)
R	Seitenketten AKD-Moleküle
R ²	Bestimmtheitsmaß der Regressionsstatistik
RFA	Röntgen-Fuoreszenz-Analyse
RK	Rapid-Köthen (Laborprüfblattbildner)
RMSECV	Quadratwurzel des mittleren Fehlers bei der Kreuzvalidierung
RMSEE	Quadratwurzel des mittleren Fehlers der Kalibration
RMSEP	Quadratwurzel des mittleren Vorhersagefehlers
Sa	Sulfatzellstoff (chemisches Aufschlussverfahren)
SC	super-calendered
SGW	Holzschliff (engl.: stonegroundwood) mechanisches Aufschlussverfahren
Si	Sulfitzellstoff (chemisches Aufschlussverfahren)
TCF	chlorfrei (engl.: totally chlorine free)
TG	Trockengehalt
TMP	Refinerholzstoff (engl.: thermo-mechanical pulp) mechanisches Aufschlussverfahren
UK	Ulbricht-Kugel (Integrationsmodul)
VIS	sichtbarer Spektralbereich
WEK	Wareneingangskontrolle
WRV	Wasserrückhaltevermögen [%]
ZDP	Zeitungsdruckpapier

1 Zusammenfassung

Ziel des Forschungsprojektes war es, offene Fragestellungen der Charakterisierung von Primär- und Sekundärfaserstoffen, wie sie durch die Möglichkeiten und Methoden der NIR-Spektroskopie erfassbar sind, anhand von praxisrelevanten Fallbeispielen zu beleuchten. Die dabei gebräuchlichen multivariaten Auswertungs-Tools (PLS, PCA, Identitäts- und Konformitätstest) fanden umfassend Anwendung. Auf der Grundlage von Papier- und Faserstoffprobenmaterial, das sowohl im Labor erstellt, als auch der Praxis entnommen wurde, wurden vier Themenschwerpunkte (Wareneingangskontrolle, chemische Zusammensetzung, Wasserrückhaltevermögen und Druckfarben) behandelt und in einem Rundversuch extern validiert.

1. Unter Verwendung einer Vielzahl an Mustern von Primärfaserstoffen unterschiedlicher Holzarten, Herkunft, Aufschluss- und Bleichverfahren wurde die Möglichkeiten untersucht, diese allein anhand ihres NIR-Spektrum zu klassifizieren. In einem zweiten Schritt wurde an einer ausgewählten Anzahl an Faserstoffen, die sich zum Teil nur in der Bleichsequenz unterschieden, eine validierte Wareneingangskontrolle erstellt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:
 - Allein auf Grund ihres Lignin- und Hemicellulosegehaltes ließen sich die Faserstoffe in Zell- und Holzstoffe separieren, wobei die Zellstoffe sich ihrerseits noch nach Laub- und Nadelhölzern unterscheiden ließen. Die ebenfalls verwendeten Faserstoffe verschiedener Einjahrespflanzen fanden sich im Bereich der Zellstoffe wieder, gestatteten jedoch auf Grund spektraler Besonderheiten eine sichere Differenzierung von diesen.
 - Die Untersuchung der NIR-Spektren gebräuchlicher Zellstoffe ergab, dass sich selbst Faserstoffe, die nur in ihrer regionalen Herkunft Unterschiede aufwiesen, eindeutig zu trennen sind.
 - Unter Verwendung der bisher gewonnenen Erkenntnisse wurde erfolgreich eine Wareneingangskontrolle von sechs verschiedenen Faserstoffen erstellt. In einem mehrstufigen Verfahren wurden dabei zunächst einzelne, leicht erkennbare Faserstoffe separiert. Einige gebleichte Zellstoffe konnten dabei z.T. nur mit faktorisierenden Methoden unterschieden werden, was die Verwendung des Identifikations-Softwarepaketes notwendig macht. Ein Konformitätstest ist hier nicht ausreichend.
 - Wie ein Vergleich der Ergebnisse der parallel verwendeten Glasfasersonde und dem Integrationsmodul zeigte, gestattet die Glasfasersonde reproduzierbarere Ergebnisse.
2. Für die Papierinhaltsstoffe Lignin, Kaolin, Talkum, GCC und mit Einschränkungen PCC wurden aus den Messungen mit Glasfasersonde und Integrationsmodul quantifizierende NIR-Methoden erstellt und abgesichert, sowie weitere Stoffe auf ihre Bestimmbarkeit mittels NIR untersucht.
 - Titandioxid und Ruß lassen sich an Hand von spezifischen Peaks nicht identifizieren. Die Quantifizierung von GCC erfordert die Benutzung des Integrationsmoduls, da hier der Mesbereich zwischen 4000 und 3500 cm^{-1} erforderlich ist.
 - Für die Bestimmung der untersuchten Papierinhaltsstoffe ist ein flächenbezogene Masse von mindestens 80 g/m^2 erforderlich. Bei Unterschreitung muss das Papier mehrfach übereinander gelegt werden, bis mindesten dieser Wert erreicht ist. Die Verdichtung und Glättung von Papieren zeigt keinen nachweisbaren Einfluss auf die NIR-Methoden.
 - Die Bestimmung von GCC wird durch PCC gestört.

- Die Prüfung der erstellten Methoden an Praxismustern ergab, dass Lignin (Holzstoff), Talkum und GCC im Bereich der jeweiligen Methodengenauigkeit bestimmbar sind. Die Kaolinbestimmung zeigte im Mittel eine Abweichung von 2 % vom referenzanalytischen Ergebnis, was bei einem Methodenfehler von 0,4 % deutlich zu hoch ist.
3. Die vorhandenen Methoden zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens von Zellstoffen wurden validiert und geprüft.
- Mit den an Papierproben von Refinermahlungen erstellten NIR-Methoden ließen sich auch an Papieren einer Jokro-Mahlungsreihe die Kennzahlen WRV und Rohdichte im Bereich der Methodengenauigkeit bestimmen.
 - Die nicht durch Mahlung sondern durch Trocknung veränderten Wasserrückhaltevermögen konnten mit der NIR-Bestimmung wiedergegeben werden.
 - Die durch Satinage veränderten Rohdichten der Proben konnten ebenfalls mittels NIR-Methode in der erwarteten Genauigkeit bestimmt werden. Dabei ist zu bedenken, dass sowohl der Faserstoff als auch die Trocknung und die Verdichtung während der Methodenerstellung nicht bekannt waren bzw. angewandt wurden.
4. Zur Bestimmung der Druckfarben und Druckfarbenbestandteile stand ein Probensatz aus Nutschen- und RK-Blättern zur Verfügung. Diese waren mit Ruß und den Grundfarben Magenta, Cyan und Gelb einzeln und in verschiedenen Abmischungen zugegeben. Die qualitative und quantitative Auswertung von NIR- und VIS-Spektren erbrachte folgende Ergebnisse.
- Im Gegensatz zum sichtbaren Spektralbereich kann nur Cyan und Ruß auch das NIR-Spektrum beeinflussen. Druckfarbenbestandteile wie z.B. Binder ließen sich nicht nachweisen. Der Einfluss von Ruß als schwärzende Komponente kann durch Weißpigmente teilweise aufgehoben werden, was eine Quantifizierung beeinträchtigt.
 - Für den Farbbestandteil Cyan ließ sich eine quantifizierende NIR-Methode erstellen, die in ihrer Anwendung auf verschiedene Zeitungsdruckpapiere dem Anteil an Recyclingfaserstoff entsprechende Werte für Cyan lieferte. Eine Aussage zum Recyclingfaserstoffanteil in Papieren oder der Güte des Deinkingprozesses selbst aus der Bestimmung des Cyan-Anteiles erscheint somit möglich.
5. In einem Rundversuch von vier teilnehmenden Instituten und Firmen wurden die Ergebnisse der Untersuchungen extern validiert. Dazu wurden ausgewählte Proben zu den Schwerpunkten vermessen und mit den NIR-Methoden, die am Spektrometer der PTS erstellt wurden, bewertet.
- Es konnte gezeigt werden, dass sich die NIR-Spektren der vier identischen Spektrometer z.T. deutlich unterscheiden, was sich auf die mathematischen Auswertungen teilweise negativ auswirkte.
 - Die Wareneingangskontrolle verlief bei zwei der vier Teilnehmer positiv. Bei den zwei anderen Teilnehmern konnten nur fünf der sechs Faserstoffe eindeutig erkannt werden. In allen Fällen erreichte auch hier die Glasfasersonde die besseren Ergebnisse.
 - Die Bestimmung der Papierinhaltsstoffe konnte sehr gut bis gut abgeschlossen werden. Einzig die Ermittlung der GCC-Gehalte konnte extern nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Hier ist eine Methodenanpassung an die jeweiligen Spektrometer erforderlich.
-

- Eine Übertragung der WRV-Bestimmung auf andere Spektrometer ist ohne Anpassungen nicht möglich.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass das praxisorientierte Wissen über die Möglichkeiten der NIR-Spektroskopie erweitert und vertieft werden konnte. Weiterhin wurde einige vielversprechende Ansatzpunkte zur Lösung weiterer Problemstellungen aufgezeigt.

Danksagung

Dieses Vorhaben (INFOR Nr. 20) wurde mit Mitteln des VDP gefördert.

Die umfangreichen Messungen wurden auch an Papiermustern aus der Praxis durchgeführt, die von den Vertretern des projektbegleitenden Ausschusses zur Verfügung gestellt wurden.

Der projektbegleitende Ausschuss tagte dreimal während der Projektlaufzeit. Bei diesen Treffen wurden sehr anregende Diskussionen geführt, die wesentlich zum erfolgreichen Abschluss beitrugen. Des weiteren beteiligten sich einige Firmen aktiv an der Durchführung von Messungen.

Dem VDP und den beteiligten Firmen sei an dieser Stelle für die Finanzierung und die aktive Unterstützung der Arbeiten gedankt.

2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Problemstellung

Die FT-NIR-Spektroskopie hat in den letzten Jahren in vielen Industriebereichen (u.a. Chemie, Pharmazie, Kosmetik, Lebensmittel), z.B. in der Wareneingangs- bzw. Qualitätskontrolle, interessante Anwendung gefunden. Vereinzelt wird die FT-NIR-Technologie auch in der Papierindustrie eingesetzt – allerdings sind die Möglichkeiten ihrer nutzbaren Anwendung noch nicht vollständig ausgelotet. In Verbindung mit der Aufnahme von Kalibrierstandards und entsprechender korrelativer Auswerteverfahren werden quantitative Analysen in den Bereichen Wareneingangs-, Prozess- und Qualitätskontrolle möglich.

Das NIR-Spektrum kann als nahezu unverwechselbarer „Fingerabdruck“ angesehen werden und liefert ein Bild von Papier oder einem Rohstoff, in dem sich die relevanten Inhaltstoffe in vielfältiger Form widerspiegeln, und wie sich der Faserstoff in seiner natürlichen Wechselwirkung, z.B. mit der Luftfeuchtigkeit, darstellt. Ein solches Spektrum mit einer definierten Schwankungsbreite kann im Rahmen einer Eingangs- oder Produktionskontrolle als ein Merkmal definiert werden, um ein Papier oder einen Rohstoff einer bestimmten Qualitätsklasse zuzuordnen. Diese Methodik lässt es unter anderem zu, aus einer Spektrendatenbank zu einem Papier- oder Rohstoffmuster ähnliche Muster mit ähnlichen Eigenschaften auszuwählen, wenn z.B. ein alternatives Produkt ausgewählt werden soll. Allein nach dem Spektrum ausgesuchte Papiere oder Rohstoffe haben natürlich nicht absolut identische Eigenschaften, aber der Spektralvergleich liefert einen ersten Anhaltspunkt, der viele Muster sofort aus der näheren Betrachtung ausschließt. Der präzise stoffliche Hintergrund ist innerhalb dieser Problemstellung von eher sekundärem Interesse.

In einem zweiten, halbquantitativen Schritt werden charakteristische Peaklagen im NIR-Spektrum analysiert und eingeordnet. Erst wenn solche „strange samples“ entfernt sind, können detaillierte Angaben zur (Faserstoff-)Zusammensetzung von Papieren oder Rohstoffen getroffen werden. Umfangreiche Untersuchungen an der PTS haben gezeigt, dass es z.B. möglich ist, den Lignin- und Hemicellulosegehalt von Faserstoffen zu erfassen. Ebenfalls sind verschiedene gebräuchliche Füllstoffe oder anorganische Verunreinigungen (Ruß) teils über diskrete Peaklagen, teils indirekt durch die Veränderung der optischen Eigenschaften der Papiere quantitativ zugänglich. Von der chemischen Zusammensetzung abgeleitete Aussagen, wie die Frage nach dem Holzstoffgehalt, können nur indirekt, hier über die Lignin-Bestimmung, getroffen werden.

3 **Forschungsziel**

Ziel des Forschungsprojektes ist es, die Möglichkeiten des Einsatzes der FT-NIR-Technik zur Wareneingangs-, Prozess- und Qualitätskontrolle zu evaluieren und für interessante Anwendungsbereiche der FT-NIR-Technik entsprechende Spektrenbibliotheken anzulegen. Darüber hinaus ist zu prüfen, ob die FT-NIR-Messtechnik auch zur Bestimmung des Recyclingfaseranteils in Rohstoffmischungen bzw. Papieren (u.U. in Verbindung mit anderen Analyseverfahren) oder zur besseren Charakterisierung der Oberflächenmorphologie recycelter Fasern (z.B. Verhornung) herangezogen werden kann. Der Bereich der Qualitätskontrolle von eingesetzten Prozesschemikalien wird bewusst ausgeklammert, da hierzu bereits einschlägige Erfahrungen vorliegen [1], es sei denn, für bestimmte Chemikaliengruppen wird seitens der Projektbegleiter eine entsprechender Forschungsbedarf gesehen.

Von besonderem Interesse sind darüber hinaus Fragestellungen, die sich speziell mit der für die deutsche Papierindustrie wichtigen Rohstoffkomponente Altpapier beschäftigen und beispielsweise die Bestimmung des Altpapieranteils in einem Papier oder einer Faserstoffmischung ermöglichen oder Aussagen zum Verhornungsgrad von Altpapierfasern zulassen.

4 **Theoretischer Teil**

4.1 **Die NIR-Spektroskopie**

Die NIR-Spektroskopie befasst sich mit der Aufnahme und Auswertung von Spektren im Bereich zwischen dem sichtbaren und mittleren infraroten Licht (12.000 bis 4.000 cm^{-1} , 850 bis 2.500 nm). In diesem Bereich liegen eine Vielzahl von Kombinations- und Oberschwingungen von vor allem CH-, OH- und CO-Gruppen, die ihre Grundschrwingungen im herkömmlichen Infrarotbereich besitzen. Aber auch weitere organische Gruppierungen, wie z.B. NH- und SH-Funktionalitäten und sogar einige anorganische Oxide absorbieren in diesem Bereich [2]. Die vielfältige Überlagerung der Schwingungen führt zwar zu weniger gut identifizierbaren, breiten Banden und senkt somit primär die Möglichkeiten der strukturanalytischen Auswertung, erhöht aber den Informationsgehalt des Gesamtspektrums [3].

Die wesentlichen Vorteile dieser Technik bestehen in der Schnelligkeit der Messungen und der minimalen Probenvorbereitung. Die Intensitäten der Banden im NIR-Bereich liegen um mehrere Größenordnungen unter denen des mittleren infraroten Bereiches (MIR). Somit entfällt eine Verdünnung der Proben. Trotzdem können die Spektren im gesamten NIR-Bereich mit außerordentlich hoher Präzision vermessen werden, was den zeitlich stabilen Lichtquellen und Sensoren zu verdanken ist. Ebenso vorteilhaft ist die Durchlässigkeit von Glas und Glasfaserkabeln für das NIR-Licht. Dies führt zur Möglichkeit des Einsatzes von Lichtleitsonden von erheblicher Länge, was sich bei der Applikation dieser Technik zur on-line und at-line Messung bei einer gewissen Ortsvariabilität des Messpunktes positiv bemerkbar macht [4]. Die Möglichkeit des Gebrauchs einfacher Glasbehälter und -küvetten wird gewährleistet, und auch Messungen von Stoffen durch ihre Verpackung hindurch sind praktikabel. Bei der Untersuchung opaker Materialien führt diese relativ hohe Eindringtiefe der NIR-Strahlung zu einer Verringerung der Oberflächeneffekte und einer gewissen Mittelung über die Schichten der Probe, was bei einem inhomogenen Stoff wie dem Papier von Vorteil sein kann [5].

Die Auswertung der NIR-Spektren erfolgt nach dem Gesetz von Beer-Lambert. Um aber die Informationsvielfalt von mehreren hundert Datenpunkten pro Spektrum beherrschen zu können, erweisen sich die Methoden der multivariaten Datenanalyse als besonders geeignet. Hierbei werden die komplexen Zusammenhänge in den Spektren in Form einer Datenreduzierung auf wenige spezifische Grundmuster zurückgeführt, die es sowohl dem Betrachter möglich machen, Tendenzen und Relationen in den Spektren qualitativ zu erkennen als auch dem Rechner erlauben, nahezu den gesamten Informationsgehalt dieser Spektren für quanti-

tative Auswertungen zu nutzen [6]. Als in diesem Sinne besonders erfolgreiche mathematische Modelle zeigten sich die Hauptkomponentenanalyse PCA und die PLS-Methodik (Methode der kleinsten Quadrate). Während sich die PCA mit der Extraktion von interpretierbaren Daten allein aus den Spektren beschäftigt, liefert die PLS-Auswertung als inverse Regressionsmethode die Voraussetzung dafür, speziell mit den Verhältnissen zwischen NIR-Spektren und Referenzmessdaten auf modernstem Niveau zu arbeiten [7]. Diese Methoden unterliegen keinerlei Restriktionen hinsichtlich Spektraldatenmenge und Vielfalt, und die damit einhergehenden umfangreichen Berechnungen sind beim Stand heutiger Technik, vor allem für die angestrebten schnellen Auswertungen, in kürzester Zeit möglich.

4.2 Chemometrik

4.2.1 Grundlagen

Obwohl der Begriff Chemometrik genau definiert ist, wird er in vielen Fällen benutzt, um auch nicht chemische Sachverhalte zu beschreiben.

Chemometrik ist die chemische Disziplin, bei der mathematische und statistische Methoden verwendet werden zur:

- Planung und Auswahl optimaler Messverfahren und Experimente.
- zur Gewinnung maximaler chemischer Information bei der Analyse chemischer Daten [7].

Im engeren Sinne wird im Rahmen der NIR-Untersuchungen nur auf den zweiten Punkt zurückgegriffen, die Analyse. Dabei werden bekannte und neu entwickelte Methoden der:

- Beherrschung der im spektroskopischen Arbeiten anfallenden und digital vorliegenden Datenmengen und der
- Extraktion von darin mit unterschiedlicher Wichtung vorliegenden Information zu einer oder mehreren Zielgrößen

benutzt. Die Chemometrik, wenn auch in ihren Mitteln vielfältig und kaum überschaubar, ist damit nur ein Hilfsmittel und kann nicht aus sich selbst heraus wirken oder aber Zusammenhänge zwischen Größen sichtbar machen, die rational nicht erklärt werden können [8].

Besonders in der Auswertung von NIR-Spektren ist zu berücksichtigen, dass immer auf einen exakten chemischen Hintergrund der auf chemometrischen Wege aufgestellten Modelle zu achten ist. Nur unter dieser Voraussetzung sind stabile und übertragbare Modelle möglich. Werden Systemeigenschaften betrachtet, die nicht mit chemischen Veränderungen in Zusammenhang gebracht werden können, sind trotzdem teilweise noch Aussagen generierbar. So können z.B. die optische Dichte und die Oberflächenbeschaffenheit (speziell: Rauigkeit) durchaus über NIR-Messanordnungen erfasst und dann mit chemometrischen Methoden ausgewertet werden. Hier ist die Übertragbarkeit der erstellten Modelle auf andere Messobjekte jedoch außerordentlich beschränkt.

4.2.2 Verfahren der Spektrenauswertung

Die Verfahren der Spektrenauswertung im NIR-Bereich sind vielfältig und zum Teil mit erheblichem mathematischen Aufwand verbunden. Die im Projekt verwendeten Verfahren sind im Folgenden kurz genannt und umrissen. Zu detaillierten Hintergrundinformationen sei auf die Fachliteratur bzw. auf die Handbücher der Softwareanbieter verwiesen.

PCA-Auswertung

Am Anfang der Erarbeitung chemometrischer Modelle steht die qualitative Auswertung der gewonnenen Spektren. Sie soll dazu führen, komplexe, in den Spektren enthaltene Tendenzen und Zusammenhänge auf überschaubare Weise sichtbar zu machen. Dazu wird ein großer Teil der in diesen Spektren vorkommenden Information auf die Lage eines Punktes im vieldimensionalen Raum der sogenannten PCA-Vektoren übertragen (PCA: principal component analysis, Hauptkomponentenanalyse). Es erfolgt eine Art Datenreduktion über die Aufschlüsselung der Spektren nach in ihnen vorkommenden gleichen und voneinander unabhängigen Strukturen (Loadings). Die relative Lage der so als Punkte (aus den Scores der Loadings) darstellbaren Spektren zueinander lässt dann Aussagen über das gegenseitige Verhältnis dieser Spektren zu, so dass Gruppenbildungen und Tendenzen in Bezug auf Eigenschafts- und Konzentrationsänderungen deutlich werden.

Im Zusammenhang mit den durch die Loadings gewichteten Spektralbereichen und den Peaklagen lassen sich Rückschlüsse auf den Hintergrund der Aufspaltung in der PCA-Darstellung ziehen.

Die dargestellten PCA-Untersuchungen wurden mit dem Programm GRAMS/32, Version 5.1 und dem Zusatz PLSplus/IQ, Version 3.04 der Firma Galactic Industries Corporation durchgeführt.

Konformitätstest

Grundlage des Konformitätstests ist die Prüfung der Gleichmäßigkeit eines Produktes und damit auch seines NIR-Spektrums. Dabei wird aus dem Mittelwert einer ständig erweiterbaren Reihe an Produktspektren und einem darum liegenden Band der Streuung (aus x mal Standardabweichung) ein Bereich definiert, in den auch ein neues Spektrum vollständig hineinfallen muss, um als konform bewertet zu werden. Nachteil ist, dass jeweils nur ein Produkt untersucht werden kann, Abgrenzungen zu anderen Produkten, die bei den geringen zu erwartenden Unterschieden von Faserstoffen notwendig erscheinen, also nicht berücksichtigt werden.

Die Erstellung von Methoden zum Konformitätstest erfolgte mit dem gleichnamigen Softwaretool, Version 1.01h des Programms OPUS-NT, Version 2.0.5 der Firma Bruker-Optik GmbH.

Identitätstest

Der Identitätstest beruht prinzipiell auf dem Konformitätstest, es können aber mehrere Produkte in einem Modell zusammengefasst werden. In Erweiterung zum Konformitätstest muss in einem ersten Schritt nachgewiesen werden, dass sich alle zu erwartenden Produkte an mindestens einer Spektrenstelle signifikant unterscheiden lassen. Dies stellt sich wie in Abbildung 1 im einfachsten Falle durch das Auftreten einer Lücke zwischen den aus Mittelwerten und Streubreiten gebildeten Banden dar (Standard-Methode). Faktorisierte Methoden können auch ohne eine solche Lücke zu Ergebnissen führen.

Die Erstellung von Methoden zur Identitätsprüfung erfolgte mit dem Softwarepaket IDENT des Programms OPUS-NT, Version 2.0.5 der Firma Bruker-Optik GmbH.

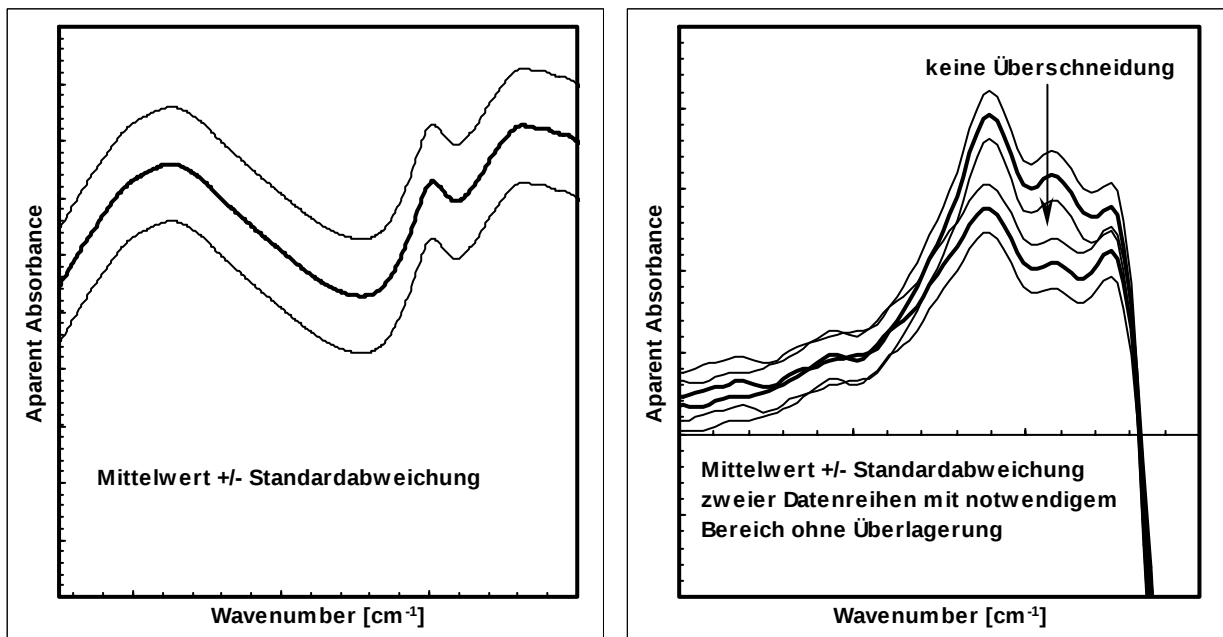


Abbildung 1: Graphische Darstellung der Arbeitsweise von Konformitäts- und Identitätstest

PLS-Auswertung

Mit der Entwicklung leistungsfähiger Computertechnik in den letzten beiden Jahrzehnten ist es möglich geworden, sich einem Teilgebiet der Chemometrik zuzuwenden, mit dem sich die Wissenschaft bis dahin hauptsächlich theoretisch beschäftigte: den multivariaten Auswertungsverfahren. Speziell soll an dieser Stelle die Partial Least Squares-Methode (PLS, Methode der kleinsten Quadrate) betrachtet werden, da sie sich in der Verarbeitung der bei der NIR-Spektroskopie anfallenden Datenmengen als quantitative Methode besonders bewährt hat.

In einer PLS-Kalibration wird die Information des gesamten Spektrums einbezogen, so dass nicht wie üblich nur an einem Peak und mit der dort erhaltenen Absorbanz Berechnungen angestellt werden, sondern auch Form und Lage der Peakflanken sowie die komplexen Überlagerungen, hervorgerufen durch die Vielzahl von Ober- und Kombinationschwingungen, Berücksichtigung finden. Auch können in einem Ablauf der Berechnungen mehrere Eigenschaftswerte simultan kalibriert werden.

Die Datenauswertung im PLS-Formalismus erfolgte mit dem Softwarepaket QUANT des Programms OPUS-NT, Version 2.0.5 der Firma Bruker-Optik GmbH.

4.3 Literaturübersicht NIR

Die chemische Zusammensetzung, besonders in der Frage nach dem Gehalt an Hauptkomponenten, wurde für Hölzer und auch Papiere eingehend erforscht. Die quantitative Bestimmung von Lignin- sowie Cellulose- und Hemicellulosekonzentrationen ist heute längst Stand der Forschung [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Auf Grund ihres chemischen Aufbaues können außerdem Nadel- und Laubholzproben anhand ihres IR-Spektrums [15] sowie verschiedene Holzarten selbst [16, 17] mittels multivariater Auswertungsmethoden anhand ihres NIR-Spektrums sicher unterschieden werden.

Das in der Zellstoffsuspension aber auch im lufttrockenen Blatt vorhandene Wasser, das eine häufig zu wenig beachtete Hauptkomponente darstellt, ist im Spektrum auch in geringsten Mengen deutlich nachzuweisen.

Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass neben anderen analytischen Methoden (NMR, FT-IR) auch die NIR-Spektroskopie grundsätzlich in der Lage ist, Unterschiede in chemischen aber auch physikalischen Parametern diverser Zellstoffe zu erfassen. Diese Fähigkeit führte zu qualitativen und quantitativen Ergebnissen, und sie ließ auch Vorhersagen der betrachteten Eigenschaften anhand der Spektren zu [18, 19, 20]. Probenanzahl und Variationsbreite waren aber gering. Später ausgeführte gleichartige Forschungen unter der vornehmlichen Betrachtung der Mahlungseinflüsse führten bei entsprechender Datentransformation zur Abgrenzung der Zellstoffproben allein im Verhältnis von ungemahlenem zu gemahlenem Zustand [21].

In jüngster Vergangenheit beschäftigt man sich auch in der Papier erzeugenden Industrie verstärkt mit den Möglichkeiten, die Vorteile der NIR-Messung auch on-line sinnvoll zu nutzen. Dabei werden auch neue Entwicklungen auf dem Feld der Sensortechnik berücksichtigt [22, 23].

NIR-basierende Bestimmungen von faserfremden Papierbestandteilen wurden für Polyethylen oder Silikon, quantitativ auf Papier [24, 25, 26] oder anderen flächigen Gebilden [27] erarbeitet.

Dank der im NIR-Bereich vergleichsweise hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und einer Vielzahl mathematischer Auswertungsmöglichkeiten können aber hier auch sehr feine Strukturen der Spektren ausgewertet werden [28, 29].

Aktuelle Untersuchungen beschäftigen sich vor allem mit der NIR-spektroskopischen Bestimmung von Produkteigenschaften aus den Ausgangsstoffen. Dabei wird aus der chemischen Komposition von Naturstoffen, speziell Holz in Form von Hackschnitzeln, auf die Cellulose- und Gesamtausbeute beim Holzaufschluss gefolgert [30]. Es werden aber auch physikalische und physiko-chemische Eigenschaften des aus dem Rohstoff Holz rein mechanisch erzeugten Holzstoff (TMP) ermittelt [31]. Vor allem die Messung der unregelmäßig auf einem Förderband am Messkopf vorbeibewegten Hackschnitzel bereitet dabei Probleme.

In jüngster Vergangenheit beschäftigt man sich auch in der papiererzeugenden Industrie vermehrt mit den Möglichkeiten, on-line-Messungen auf NIR-Basis direkt im Prozess sinnvoll zu gestalten. Dabei werden auch neue Entwicklungen auf dem Feld der Sensortechnik berücksichtigt [32, 33]. Transmissionsmessungen im infraroten und nah-infraroten Bereich lassen vermuten, dass auch im on-line-Betrieb Festigkeitskennwerte von Faserstoffen ermittelt werden können [34].

5 Materialien und Methoden

5.1 Charakteristika der eingesetzten Faserstoffe, Pigmente und Additive

Tabelle 1: Charakteristika der verwendeten Faserstoffe zur Aufstellung der Identifikationsmethoden

Name	Spezifikation	Herkunft	Anzahl der Chargen
FS 1	Ki-Sa TCF 1	Deutschland	20
FS 2	Ki-Sa TCF 2	Schweden	3
FS 3	Ki-Sa ECF 1	Kanada	3
FS 4	Ki-Sa ECF 2	Europa	5
FS 5	Bu-Si	Deutschland	22
FS 6	NH-CTMP	Kanada	5

Tabelle 2: Charakteristika der weiterhin verwendeten Faserstoffe im Themenschwerpunkt WEK

Name	Spezifikation	Herkunft
FS 7	Ki-Sa TCF 3	Schweden
FS 8	Ki-Sa ECF 3	Schweden
FS 9	Ki-Sa	Frankreich
FS 10	Ki-Sa	Schweden
FS 11	Ki-Sa	Finnland
FS 12	Bu/Fi-Si	Deutschland
FS 13	Eu-Sa	Brasilien
FS 14	Eu-Sa	Portugal
FS 15	Bagasse	Kuba
FS 16	NH-Sa	Argentinien
FS 17	Eu-Sa ECF	
FS 18	LH-Misch-Sa	Frankreich
FS 19	Bi-Sa	Finnland

Tabelle 3: Charakteristika der weiteren im Themenschwerpunkt Inhaltsstoffe verwendeten Faserstoffe

Name	Spezifikation	Herkunft
FS 20	SGW	Deutschland
FS 21	TMP	Deutschland
FS 22	NH-CTMP	Schweden
FS 23	Fi-TMP	
FS 24	Fi-Si	
FS 25	Bi-Sa	

Daneben standen eine Auswahl SC- und ZDP Papiere zur Verfügung, die im Hinblick auf Anorganika charakterisiert waren. Diese wurden mit aufsteigenden Nummern bezeichnet (SC 3, 5, 6, 11, 14, 192, 194, 200, 204, 208, 261, 264, 282 sowie ZDP 287, 290, 293, 296)

Tabelle 4: Charakteristika der verwendeten Füllstoffe

Name	Spezifikation	TG [%]
Kreide 1	GCC, Pulver	100
Kreide 2	GCC, Slurry	64,6
Kalkstein	GCC, Slurry	60,7
Marmor	GCC, Slurry	72,3
PCC	gefälltes CaCO ₃ , Slurry	70,6
Kaolin 1	Grade B, Pulver	100
Talkum	Lamellares Talkum, Pulver	100
Titandioxid	AT 3, Pulver	100

5.2 Methoden der Blattbildung und Standardprobenherstellung

5.2.1 Aufbereitung der Faserstoffe und Mineralien

Getrocknete Faserstoffe (Zellstoff, CTMP) wurden nach DIN ISO 5263-95 und ZM V/4/61 behandelt. Zellstoff wurde hierfür für 4 Stunden in kaltem Wasser eingeweicht, flockengetrocknete Halbstoffe für 10 min, bevor sie im Standard-Labordesintegrator für 10 min bei 3.000 min⁻¹ zerkleinert wurden. Die Stoffdichte bei der Zerkleinerung betrug dabei für Zellstoff 1,5 % und für CTMP 2,2 %. Der als Krümelstoff gelieferte TMP sowie der eingedickte Holzschliff wurden vor ihrer Weiterverarbeitung 5 min bei Originalstoffdichte im Standard-Labordesintegrator desintegriert.

Die für die Laborblattbildung eingesetzten Füllstoffe wurden im Originalzustand verarbeitet, sofern sie als Slurries angeliefert worden waren. In Pulverform bezogene Mineralien wurden in einer Labormühle fein zermahlen mit Wasser aufgeschlämmt und als Slurry zur Blattbildung eingesetzt.

5.2.2 Prüflattbildung

Als Methode einer Blattbildung mit unvollständiger Faserstoff- und Additivretention erfolgte die standardisierte Laborprüflattbildung nach Rapid-Köthen mit Trockner bei 94 °C (ISO 5269/2-98), mit der Prüflätter mit einer flächenbezogenen Masse von 75 g/m² hergestellt werden.

Für Laborblätter mit definiertem Aschegehalt erfolgte die Laborblattbildung unter Verwendung von Rückwasser, wobei erst Laborblätter zur Analyse herangezogen wurden, bei denen Gewichtskonstanz erreicht wurde (meist nach 5 –7 Blättern). Die vorher angefallenen Laborblätter wurden verworfen.

5.2.3 Nutschenblattbildung im Büchnertrichter (BT)

Als Methode einer Blattbildung mit vollständiger Feststoffretention erfolgte die Probenblattbildung im Büchnertrichter auf einem Filterpapier. Dazu wurde der Faserstoff aufbereitet und in einem Büchnertrichter (Durchmesser 18,5 cm) unter Vakuum entwässert. Das Filterpapier lässt sich im noch feuchten Zustand gut vom Faservlies lösen. Eine Ablösung ist abhängig vom Faserstoff auch im trockenen Zustand möglich, falls keine Polymere (vor allem Nassfestmittel) in größeren Mengen eingesetzt wurden. Die Trocknung der Probe erfolgte im Trockner des RK-Blattbildners.

5.3 Mess- und Referenzverfahren

5.3.1 Energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse

EDX-Anlagen werden verwendet, um in relativ kurzer Zeit (ca. 1 - 5 Minuten) eine Aussage über die chemische Zusammensetzung von Probekörpern zu erhalten.

Um eine Energiedispersive-Röntgenmikrobereichsanalyse durchführen zu können wird ein Gerät zur Erzeugung eines Elektronenstrahles benötigt.

Bei einer EDX-Analyse ist hauptsächlich die direkte (primäre) Anregung von Röntgenstrahlung von Interesse, die sich weiterhin in die unerwünschte Bremsstrahlung und in die für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung unterteilen lässt. Daneben gibt es auch noch die indirekte (sekundäre) Anregung von Röntgenstrahlung, unter die der Augereffekt fällt. Diese Art der Röntgenanregung bildet die Grundlage der Fluoreszenz-Analyse.

5.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse setzt Röntgenstrahlung als Primärstrahlung zur Anregung einer zu bestimmenden Probe ein. Dabei entsteht eine sekundäre- ('Fluoreszenz-') Röntgenstrahlung, die nach spektraler Zerlegung durch Beugung an einem Kristall qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Die Wellenlängen dieser Strahlung sind für die vorhandenen Elemente der Probe und deren Ordnungszahlen charakteristisch. Aus der Intensität der charakteristischen Strahlung kann anhand von umfangreichen Korrektur- und Eichprogrammen die Konzentration der zu bestimmenden Elemente ermittelt werden.

Prinzipiell ist je nach Ausstattung die Bestimmung der Elemente ab OZ 4 (Be) bis OZ 92 (U) möglich. Der Konzentrationsbereich ist für die Elemente unterschiedlich, er reicht von 0,0001% bis zu 100%.

5.3.3 VIS-Spektroskopie

Die VIS-Spektroskopie untersucht die Anregung von Elektronen durch Absorption von Lichtquanten. Liegt ein solcher Elektronenübergang im Sichtbaren (VIS), so wird dies als Farbe wahrgenommen. Die Farbe hängt folglich vom spezifischen molekularen Aufbau und den resultierenden elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Substanz ab.

Im vorliegenden Fall wurden die Spektren in einem Spektralbereich von 400 bis 1.100 nm aufgenommen. Die Messpunkt-Auflösung betrug dabei 10 nm.

5.3.4 NIR-Spektroskopie und Messoptimierung

5.3.4.1 Allgemeine Einstellungen

Das NIR-Spektrometer Vektor 22/N der Bruker-Optik GmbH besteht aus einem Grundgerät mit Strahlungsquelle und Interferometer sowie einem daran gekoppelten Integrationsmodul.

Aufgenommen wurden die Spektren primär in Wellenzahlen (reziproke Zentimeter, cm^{-1}) mit einer Auflösung von sechs Wellenzahlen in einem Bereich von 10.000 bis 4.000 cm^{-1} (1.000 bis 2.500 nm). Die Datenpunkte selber wurden in einem Abstand von rund 2 cm^{-1} erhoben, denn bei einer Auflösung von 6 cm^{-1} müssen Peaks mit einer Halbwertsbreite von 6 cm^{-1} noch aufgelöst werden.

Im Allgemeinen wurde der Messstrahl zu diesem fest mit dem Grundgerät verbundenen Integrationskugelmodul mit diffus reflektierender Goldbeschichtung und einem nach oben offenen Messfenster von 2,5 cm Durchmesser und PbS-Detektor weitergeleitet. Der Detektor arbeitet in einem Bereich von 12.000 bis 3.500 cm^{-1} .

Gleichermaßen kann der Messstrahl zu einem anderen Ausgang geleitet werden, an dem eine faseroptische Sonde angeschlossen ist. Das Faserbündel besteht aus rund 100 Einzelfasern, von denen die eine Hälfte das Licht zur Probe führt und die andere Hälfte das rückgestreute Licht sammelt und zum Detektor weiterleitet. Diese Anordnung ist besonders für Messungen in Dispersionen und Pulvern geeignet. Hier werden die Spektren wie auch am Integrationsmodul in diffuser Reflexion aufgenommen. Ist das Messobjekt eine klare Lösung, so kann ein reflektierendes Element in bestimmtem Abstand vor den Strahlenausgang appliziert werden, so dass die Messung in Transflexion erfolgt (Transmission und Reflexion).

Als spektrale Referenz diente die innere Beschichtung der Integratorkugel. Die Aufnahme eines Einzelspektrums erfolgt in weniger als einer halben Sekunde. Angezeigt und gespeichert wurden die Spektren in scheinbarer Absorbanz (apparent absorbance, AA) als Logarithmus des reziproken Reflexionsgrades.

Die Einstellungen, die am Spektrometer vorgenommen wurden, folgen den Vorgaben des Geräteherstellers. Die spektrale Auflösung wurde aber auf sechs Wellenzahlen begrenzt, obwohl eine geringere Auflösung problemlos zu erreichen wäre. Maßgeblich für diese Wahl war eine Abwägung zwischen einer möglichst hohen Auftrennung der diskreten Peaks im interessierenden Spektralbereich und die Begrenzung der anfallenden Datenmenge.

Äußere Einflüsse, wie z.B. direkte Sonneneinstrahlung, Zugluft und merkliche Erschütterungen jeder Art wurden als mögliche Messfehlerquellen konsequent ausgeschlossen.

Trotz der bekannt hohen Eindringtiefe der NIR-Strahlung wurden die Laborblätter im Allgemeinen von beiden Seiten spektroskopisch vermessen und ein Mittelwertspektrum gebildet. Damit sollten Einflüsse, die eine ungleichmäßige Additivverteilung in z-Richtung hervorrufen (z.B. Schwerfeld und Vakuum während der Entwässerung) eliminiert werden.

Soweit dies im Folgenden nicht anders indiziert ist, wurden alle Papiere unter den genannten Voraussetzungen und unter Raumklima spektroskopisch vermessen. Dabei wurden die

Messorte auf der Paperoberfläche zufällig ausgewählt, jeweils über die Parallelmessungen gemittelt und diese abgespeichert.

5.3.4.2 Spektrentransformation

Grundsätzlich sind in den Rohspektren, wie sie vom Spektrometer geliefert werden, alle auf diese Weise zugänglichen Informationen zur untersuchten Probe enthalten. Ziel der multivariaten Verfahren ist es, die in den Spektren enthaltenen, linear unabhängigen Veränderungen zu trennen und einzeln zu beschreiben bzw. darzustellen (qualitative Auswertung) oder diese einzeln und als Linearkombination mit chemischen Veränderungen der Proben in Zusammenhang zu bringen, falls ein solcher Zusammenhang vorliegt oder erwartet werden kann (qualitative Auswertung). Liegen solche Zusammenhänge in den Spektren, die hier nur als Kurvenzüge bzw. Vektoren behandelt werden, vor, ist es den chemometrischen Methoden grundsätzlich möglich, diese auch aus den Datensätzen zu „extrahieren“. Vor einer chemometrischen Auswertung werden die Messdaten häufig einer Datentransformation unterzogen. Dabei wird der Kurvenzug nach verschiedenen mathematischen Verfahren behandelt. Ziel dieser Verfahren ist meist die Minimierung von Schwankungen in den Spektren, die durch zufällige oder störende Einflüsse entstehen. Dabei wird in keinem Fall der Informationsgehalt der Spektren erhöht, oft aber gesenkt.

Eine Methode, die dem Betrachter die Möglichkeit gibt, auch kleinste spektrale Veränderungen, die auf chemischer Grundlage beruhen, sichtbar und verfolgbar zu machen, ist die der Ableitung, speziell der zweiten Ableitung. Zur quantitativen Methodenentwicklung kommt sie allerdings nur selten in Frage, da hier zwei negative Effekte des Ableitungsalgorithmus zusammenlaufen:

1. Im kurzwelligen Spektralbereich sind die Peaks zu breit, als dass sie durch Ableitungen erfasst werden können.
2. Information geht verloren, da nicht an *einem* Punkt abgeleitet werden kann.

Die möglichen mathematischen Methoden der Spektrentransformation waren:

Eliminierung der Nullverschiebung

Vektor-Normierung

Subtraktion einer Gerade

Normierung auf ein Minimum und ein Maximum

MSC (Multiplikative Streulicht-Korrektur)

Ableitung

Ob eine Spektrentransformation durchgeführt wird und welche das im speziellen Falle ist, kann sich nur aus den Folgen rechtfertigen. Dies sind in der quantitativen Auswertung Fehlerkennwerte im Bereich der Referenzanalytik sowie robuste, also auch auf vom Kalibrationsdatensatz leicht abweichende Proben anwendbare Bestimmungsmethoden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Themenschwerpunkt I: Wareneingangskontrolle

Der erste Schwerpunkt beschäftigte sich mit den Möglichkeiten, die schon für Additive adaptierte Wareneingangskontrolle mittels NIR-Spektroskopie auch auf reine Faserstoffe anzuwenden. Dazu wurden zunächst Voruntersuchungen mit verschiedenen Probandensätzen unternommen. Als Datenbank wurde zu Beginn eine Sammlung verschiedenster Faserstoffe, meist in Form von RK-Blättern oder Faserstoffbögen, benutzt. Diese als Spektrendatenbank von UK-Messungen abgelegte Sammlung umfasst Nadel- und Laubhölzer als Holz- und Zellstoffe mit unterschiedlichen Aufschluss- und Bleichsequenzen. Enthalten sind aber auch eine Reihe an Faserstoffen von Einjahrespflanzen. Die Spektren wurden in der Datenbank vektornormiert ($4.000\text{-}10.000\text{ cm}^{-1}$) abgelegt.

Für eine PCA dieser Spektren wurde zwei Spektralbereiche ausgewählt, die besonders von faserstofftypischen Banden beeinflusst werden. Diese sind im wesentlichen der Bereich zwischen den beiden Wasser-Peaks, der Informationen zum Lignin und Cellulose/Hemicellulose enthält, und der Bereich um 4400 cm^{-1} , der sich besonders zur Trennung zwischen Laub- und Nadelhölzern eignet (Hemicellulose).

Die Parameter der PCA sind in folgender Tabelle aufgelistet, die Ergebnisse in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 5: Parameter der PCA (UK) der Spektrenbibliothek reiner Faserstoffe

Anzahl verwendeter Faserstoffe	73
Anzahl verwendeter Standards	73 (Mittelwertspektren)
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Datentransformation	2. Ableitung (25 Punkte)
Spektralbereich	$4.350 - 4.480\text{ cm}^{-1}$, $5.750 - 5.950\text{ cm}^{-1}$
Trennung durch Faktoren	1, 2
Erklärte Varianz durch die verwendeten Faktoren [%]	88,0

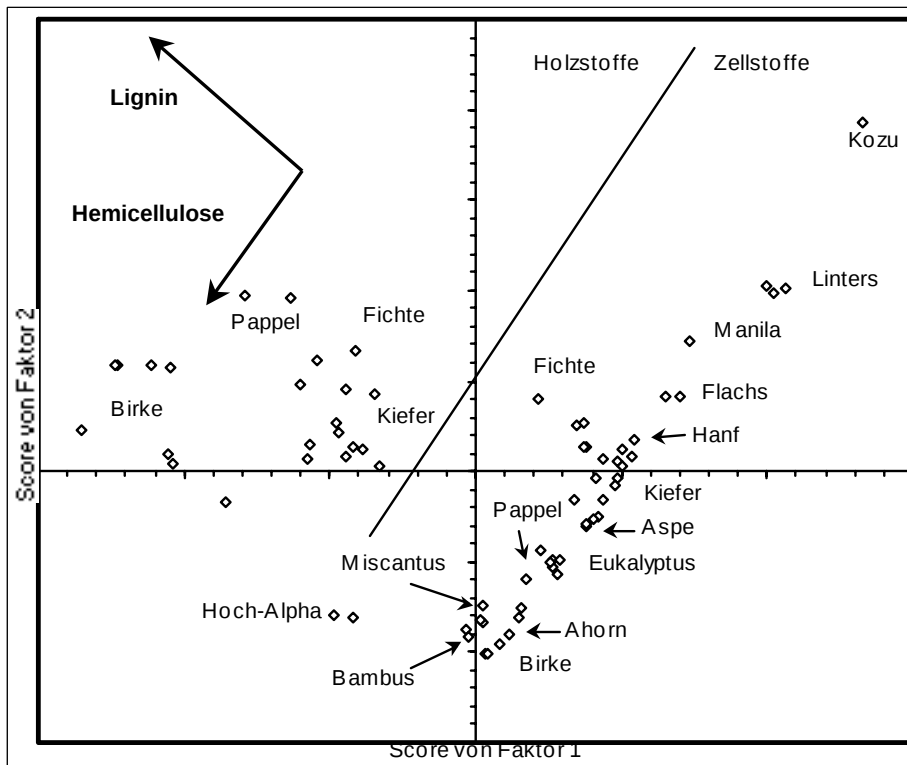


Abbildung 2: Graphische Darstellung der Ergebnisse der PCA im Raum des ersten und zweiten Faktors

Auf Grund der gewählten Parameter sollte sich eine Darstellung ergeben, die den Datensatz im Wesentlichen nach Lignin und Hemicellulosen sortiert. Wie aus der Abbildung zu entnehmen, ist dies der Fall. Das in der linken oberen Ecke eingezeichnete Koordinatenkreuz gibt die beiden Tendenzen wieder.

Zu den beiden Seiten der diametralen Linie befinden sich sämtliche Holz- bzw. Zellstoffe. Und mindestens für die Zellstoffe gilt, dass die xylanhaltigen Laubhölzer im unteren Bereich, die xylanarmen Nadelhölzer im oberen Bereich der Abbildung zu finden sind. Die Grenze zwischen Nadel- und Laubholzzellstoffe ist zwischen Kiefer und Eukalyptus auszumachen. Gut in die Reihe der ligninarmen Faserstoffe passen sich auch die Einjahrespflanzen ein.

Im nächsten Schritt wurden zur Annäherung an die praxisrelevanten Faserstoffe, ungebrauchliche Sorten wie vor allem die Einjahrespflanzen aus dem Datensatz entfernt. Dafür wurden 14 gebräuchliche Marktzellstoffe mit jeweils mehreren Parallelmessungen integriert. Die Parallelmessungen sind hier wichtig, denn ohne die Kenntnis der Streubreite innerhalb der Messungen eines Faserstoffe kann nicht geklärt werden, ob Überlagerungen mit anderen Faserstoffen entstehen. Dieses Prinzip der Arbeit mit Clustern (mit Mittelwert und Streubreite) wird für alle folgenden Untersuchungen noch von Bedeutung sein.

Tabelle 6: Parameter der PCA (UK) der Datenbank der Marktzellstoffe

Verwendete Faserstoffe	1 - 5, 7 - 15
Anzahl verwendeter Standards	89 (Mittelwertspektren)
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Datentransformation	2. Ableitung (27 Punkte)
Spektralbereich	4.400 – 4.500 cm ⁻¹ , 4.600 – 4.850 cm ⁻¹ , 5.700 – 6.000 cm ⁻¹
Trennung durch Faktoren	1, 2, 3
Erklärte Varianz durch die verwendeten Faktoren [%]	98,8

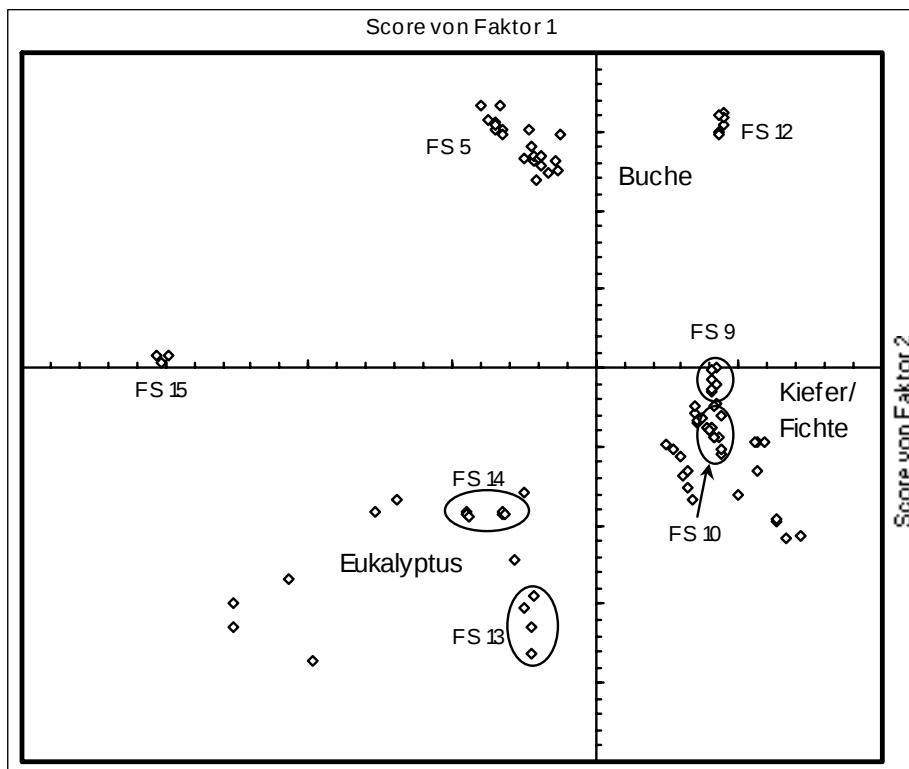


Abbildung 3: Graphische Darstellung der Ergebnisse der PCA im Raum des ersten und zweiten Faktors

Wie in Abbildung 3 zu erkennen, vereinfacht sich die Abbildung im Gegensatz zum vorherigen Bild erheblich. Dargestellt sind nur mehr Eukalyptus- (FS 13, 14), Buchen- (FS 5, 12) und Kiefer/Fichte-Misch-Faserstoffe (FS 9, 10) sowie FS 15 (Bagasse/Kuba).

Der schon allein aus der Spektrenbetrachtung auffällige Unterschied zwischen Eukalyptus und allen anderen Laubhölzern wird auch hier wieder deutlich. Innerhalb der beiden Laubholzcluster lassen sich die Faserstoffe 13 und 14 sowie 5 und 12 sowohl voneinander, als auch von allen anderen gleichartigen Faserstoffen trennen. In der Darstellung des ersten gegen den zweiten PCA-Faktor sind innerhalb des Clusters der Kiefern/Fichten-Zellstoffe keine ausgeprägten Differenzierungen auszumachen. Wichtig ist hier nur, dass die Faserstoffe 9 und 10 mit dem Faktor 2 zu unterscheiden sind.

Erst in der Auswertung auch des dritten Faktors lässt sich der Ki/Fi-Cluster weiter auftrennen, wie dies in der folgenden Abbildung gezeigt wird. Die unterschiedlichen Markierungen dienen nur zur besseren Übersicht. Wie bekannt, werden alle Spektren in einer PCA völlig gleichwertig behandelt.

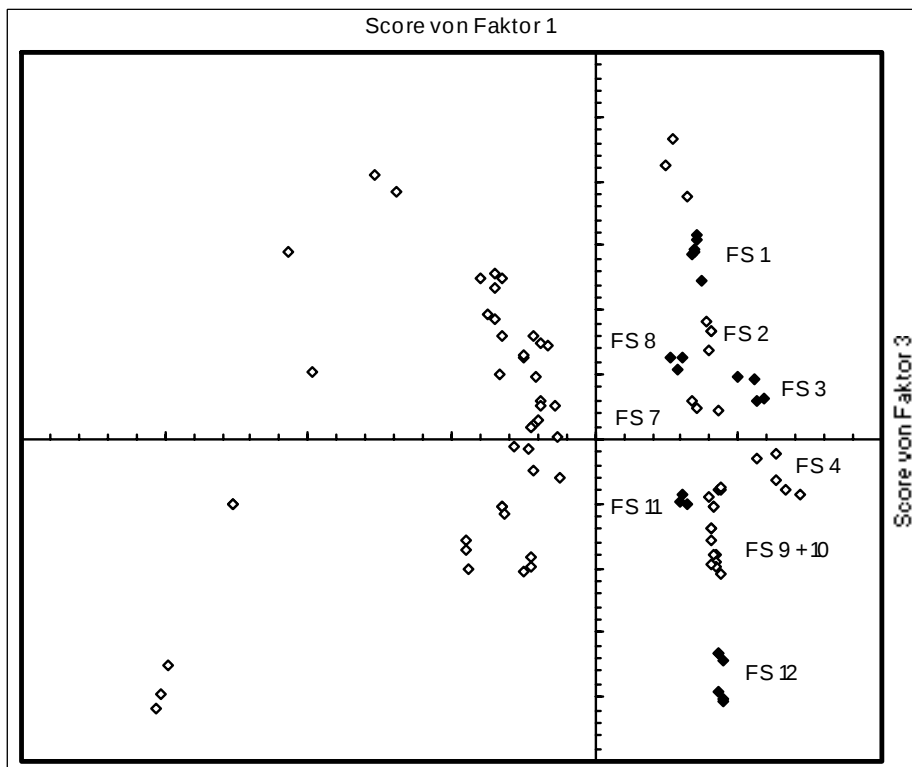


Abbildung 4: Graphische Darstellung der Ergebnisse der PCA im Raum des ersten und dritten Faktors

Wie bereits in der vorhergehenden Abbildung befinden sich alle Laubhölzer im linken Bereich. Sie sind hier nicht näher bezeichnet. Entlang von Faktor 3 sind nun aber alle Nadelhölzer deutlich und ohne Überlagerungen zu unterscheiden. Die Ausnahme bilden FS 9 und 10. Diese aber konnten schon mit Faktor 2 getrennt werden.

Mindestens für die hier verwendeten Faserstoffe kann festgestellt werden, dass diese an Hand ihres NIR-Spektrums eindeutig voneinander unterschieden werden können. Dabei ist zu erwähnen, dass auch Faserstoffe, gleicher Zusammensetzung und geographischer Herkunft getrennt werden konnten, die sich nur in der Bleichsequenz unterschieden.

6.1.1 VIS- und NIR-Spektren

Auf der Grundlage der prinzipiellen Möglichkeit der sauberen Trennung von Faserstoffen wurde die Ausarbeitung eines vollständigen Konzeptes zur Wareneingangskontrolle begonnen. Dazu standen die in Tabelle 1 aufgeführten Faserstoffe in mehreren Chargen zur Verfügung. Diese wurden NIR-spektroskopisch wie auch im sichtbaren Bereich gemessen. Die folgenden drei Abbildungen zeigen jeweils die spektralen Verläufe als Mittelwerte aller Messungen in einem Gesamtbereich von 400 bis 2.500 nm ($25.000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Es ist zu beachten, dass die Messungen mit zwei Spektrometern durchgeführt wurden, deren Spektralbereiche sich teilweise überlagern ($1.000 - 1.100 \text{ nm}$, $10.000 - 9.090 \text{ cm}^{-1}$).

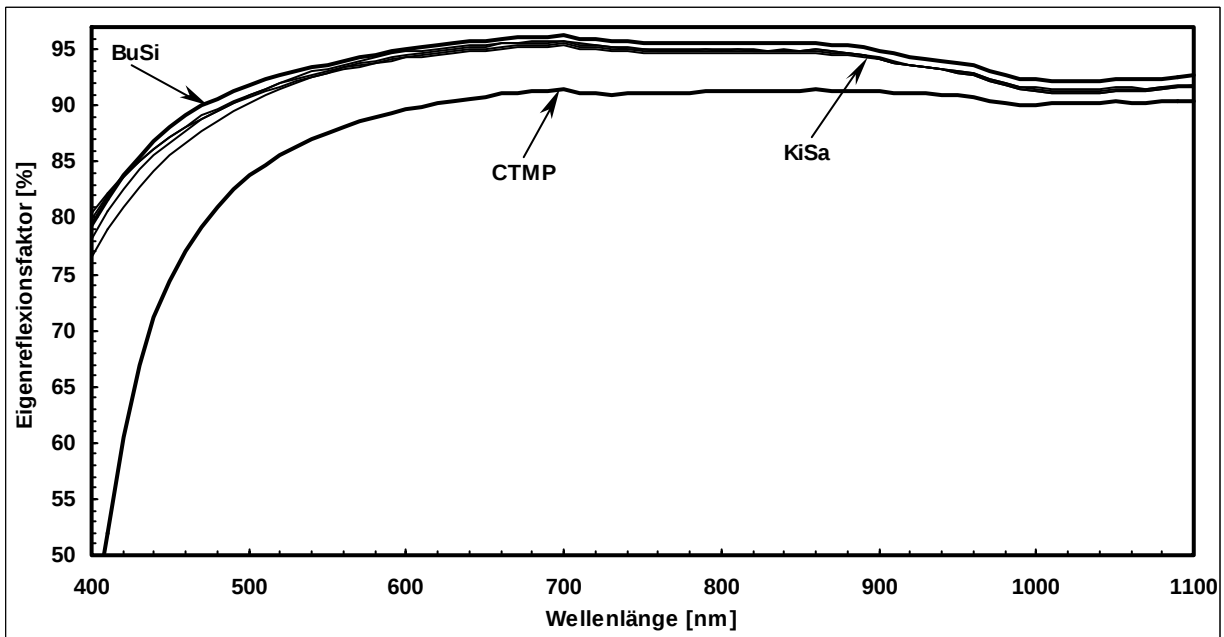


Abbildung 5: Eigenreflexionsfaktoren der Zellstoffe 1 bis 6 im Bereich des sichtbaren und sehr nahen Infrarot

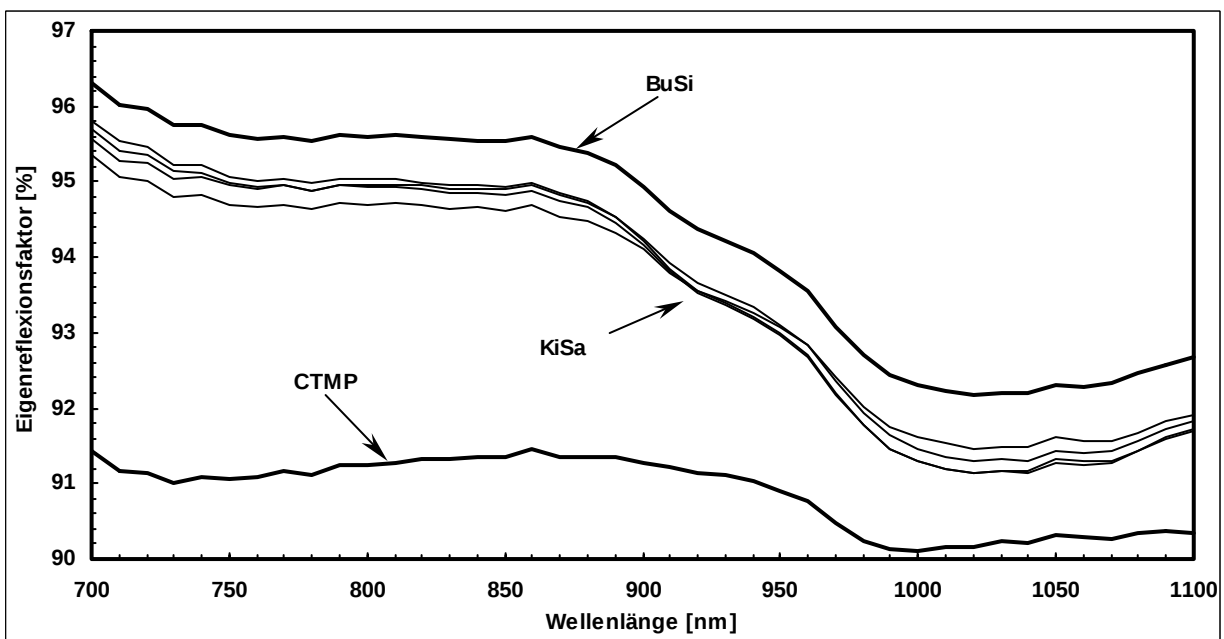


Abbildung 6: Eigenreflexionsfaktoren der Zellstoffe 1 bis 6 im Bereich des sehr nahen Infrarot

Die Darstellung der VIS-Spektren zeigen, dass sich der CTMP deutlich von allen anderen Faserstoffen unterscheiden lässt, was sich in der typisch dunkleren Färbung widerspiegelt. Auch der Bu-Si unterscheidet sich noch leicht von den Nadelhölzern, die untereinander nicht weiter aufgetrennt werden können.

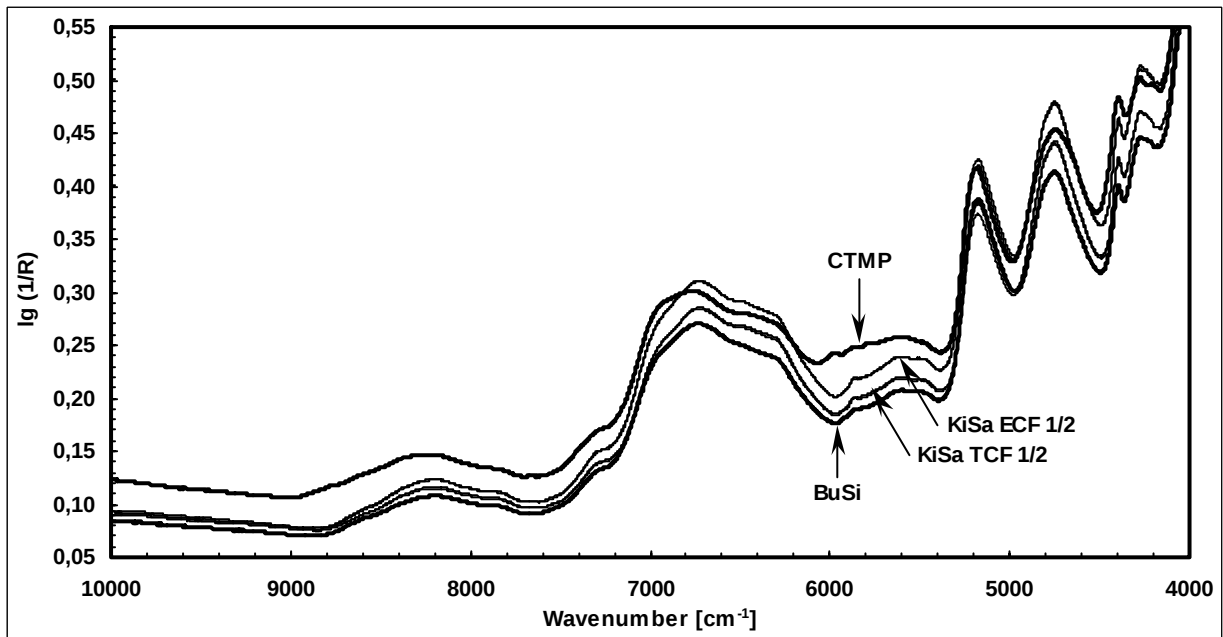


Abbildung 7: Spektren der Zellstoffe 1 bis 6 im Bereich des nahen Infrarot (Mittelwerte)

Selbiges Bild ergibt sich auch im NIR-Bereich mit dem einen Unterschied, dass die ECF- und die TCF-Kiefern-Sulfat-Zellstoffe jeweils fast übereinander liegen. Der CTMP kann in dieser Darstellung nicht nur auf Grund von spektralen Verschiebungen, sondern auch wegen eines bei 6000 cm^{-1} deutlich sichtbaren Lignin-Peaks identifiziert werden.

Dass sich die im VIS-Spektrum zwischen 1.000 und 1.100 nm steigende Tendenz im NIR-Spektrum als fallende Tendenz wiederfinden lässt, liegt nur an der unterschiedlichen Spektrendarstellung (scheinbare Absorbanz – Eigenreflexionsfaktor).

Obwohl sich aber die Mittelwertspektren mindestens des KiSa TCF 1 und des BuSi von den restlichen (KiSa) Faserstoffen unterscheiden lassen, reicht dies noch nicht als Grundlage für eine WEK aus, denn dort muss mit den Einzelspektren gearbeitet werden, die einer teilweise erheblichen Streuung unterliegen. Beispielhaft ist dieses Phänomen für die im Mittelwertspektrum unterschiedlichen Faserstoffe KiSa TCF 1 und BuSi in der folgenden Abbildung dargestellt.

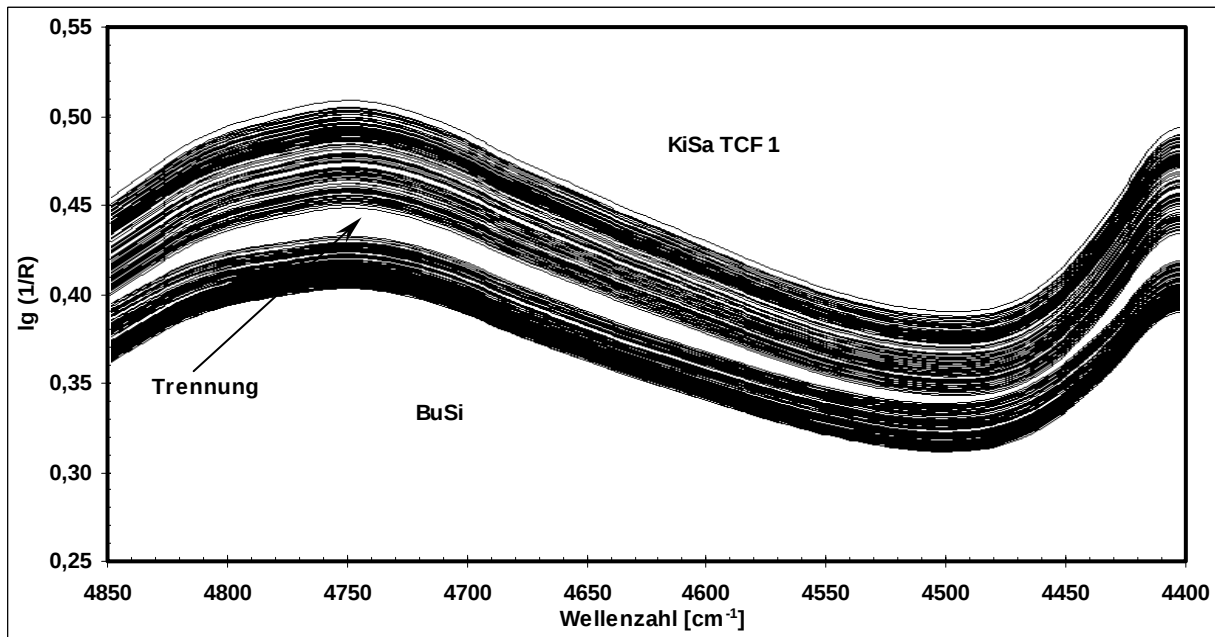


Abbildung 8: Originalspektren der Zellstoffe 1 (Ki-Sa) und 5 (Bu-Si) im Bereich des nahen Infrarot (Einzelspektren)

Betrachtet man nur die Originalspektren, so ergibt sich für die Einzelspektren ein Streuband von erheblicher Breite im Verhältnis zu der Lücke zwischen beiden Faserstoffen. Die Identifikationsmethoden benötigen aber nicht nur eine solche „Lücke“, sondern diese muss im Vergleich zur Streubreite in einem nicht zu kleinen Verhältnis stehen. Zur Unterdrückung von Effekten der Streuungen haben sich die Methoden der mathematischen Ableitung als sinnvoll erwiesen. Die folgende Abbildung zeigt die selben Spektren im identischen Spektralbereich, einzig mit dem Unterschied, dass hier die 2. Ableitung gebildet wurde, die konstante und lineare Verschiebungen der Spektren untereinander eliminiert.

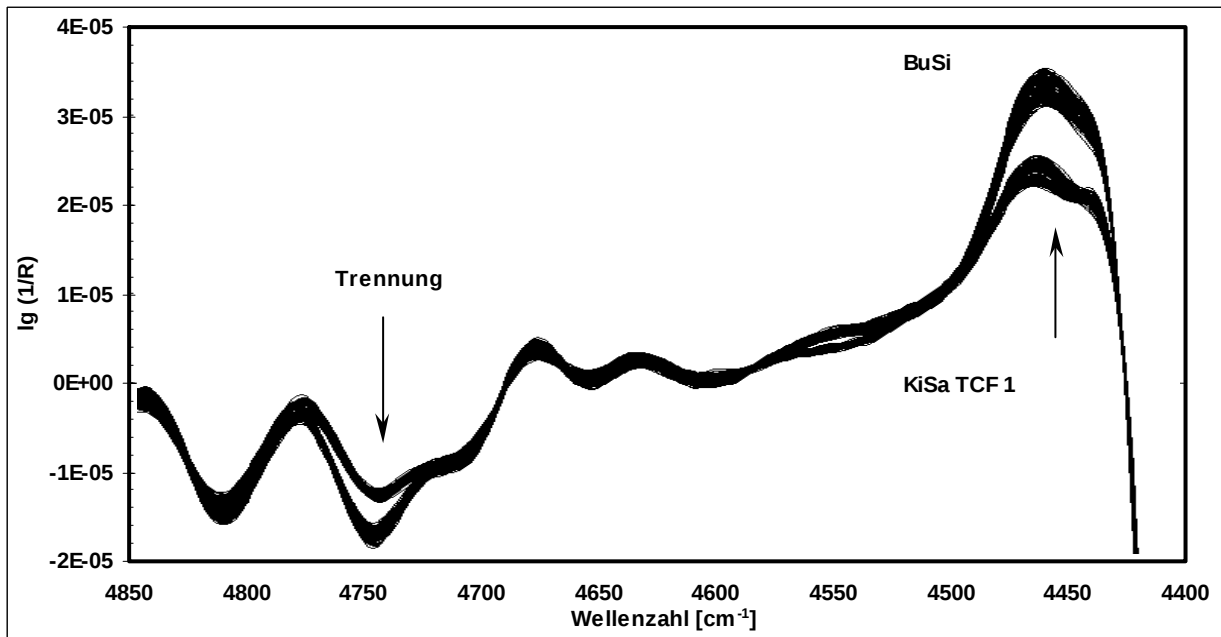


Abbildung 9: Spektren der Zellstoffe 1 (Ki-Sa) und 5 (Bu-Si) im Bereich des nahen Infrarot in zweiter Ableitung (Einzelspektren)

Die Abbildung zeigt zwar, dass es nicht mehr über den gesamten dargestellten Bereich zu einer Trennung der Faserstoffe kommt, an den Stellen wo sie auftritt, ist die Lücke zwischen den Streubändern aber deutlich breiter als diese Bänder selbst. Dies sollte mindestens für die Identifikation dieser beiden Faserstoffe im Standard-Modus (Vergleich von Mittelwerten und Streubreiten) ausreichend sein. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass bei üblichen, multivariaten Auswertungen die Wahl einer Spektrenvorbehandlung das Ergebnis nicht zwingend besser gestalten muss, da die spektrale Information auch mit mathematischen Mitteln nicht erhöht werden kann. Die Methoden der Konformitäts- und Identitätskontrolle basieren aber auf anderen Algorithmen, die sich durch gezielte mathematische Spektrentransformation beeinflussen lassen.

Ähnlich wie für den BuSi gezeigt, lässt sich auch der CTMP von allen anderen Faserstoffen mit dieser Vorgehensweise eindeutig und deutlich trennen. Die Gruppe der 4 KiSa-Faserstoffe ist aber mit diesem Schema nicht weiter unterteilbar. Dass eine Trennung möglich sein kann, zeigte die PCA (Abbildung 4). Dort wurden die Spektren aber mit faktorisierenden Methoden in die Cluster eingeteilt. Über diese Möglichkeit verfügt auch der Verwendung findende Identitätstest, nicht aber der Konformitätstest, was an dieser Stelle schon Aussagen zur Verwendungsfähigkeit zulässt.

Die Messungen im VIS-Bereich zeigten verschiedentlich, dass einige Spektren deutlicher als andere vom Mittelwert entfernt waren. Dies war für den BuSi besonders offensichtlich. Hier waren die Spektren von zwei aufeinander folgenden Chargen auffällig. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Spektren an der Überlagerungsregion zwischen NIR- und VIS-Messung (für alle Parallelmessungen im NIR-Bereich und die Mittelwerte der Chargen für den VIS-Bereich).

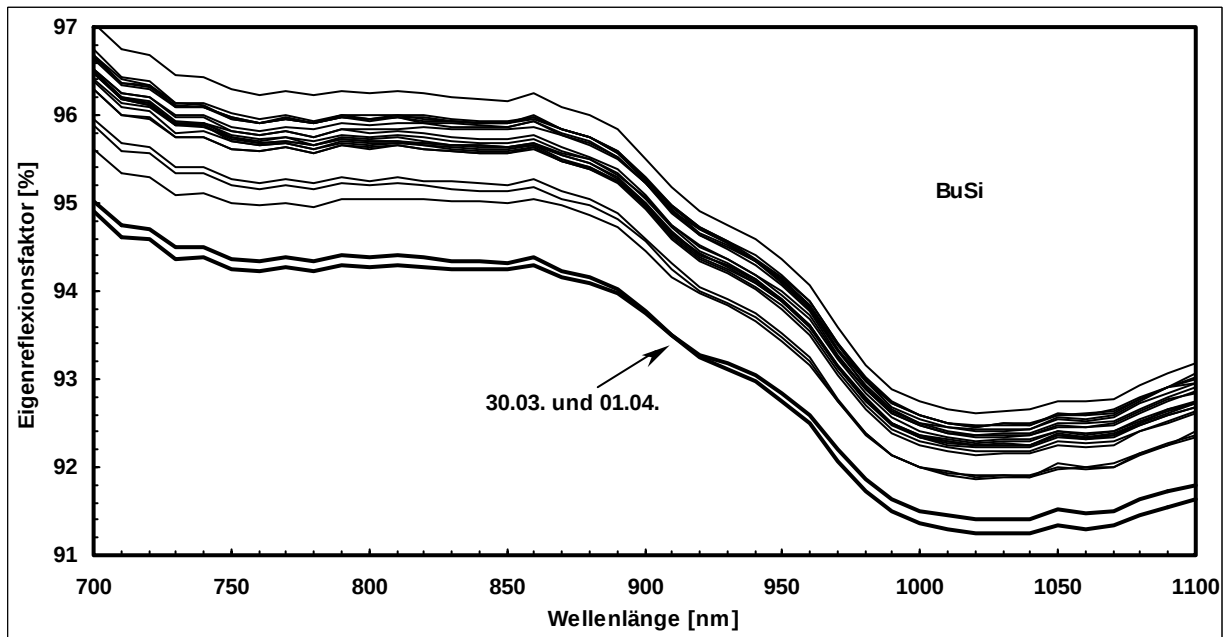


Abbildung 10: Eigenreflexionsfaktoren des Faserstoffs 5 im Bereich des sehr nahen Infrarot (Mittelwerte der einzelnen Chargen)

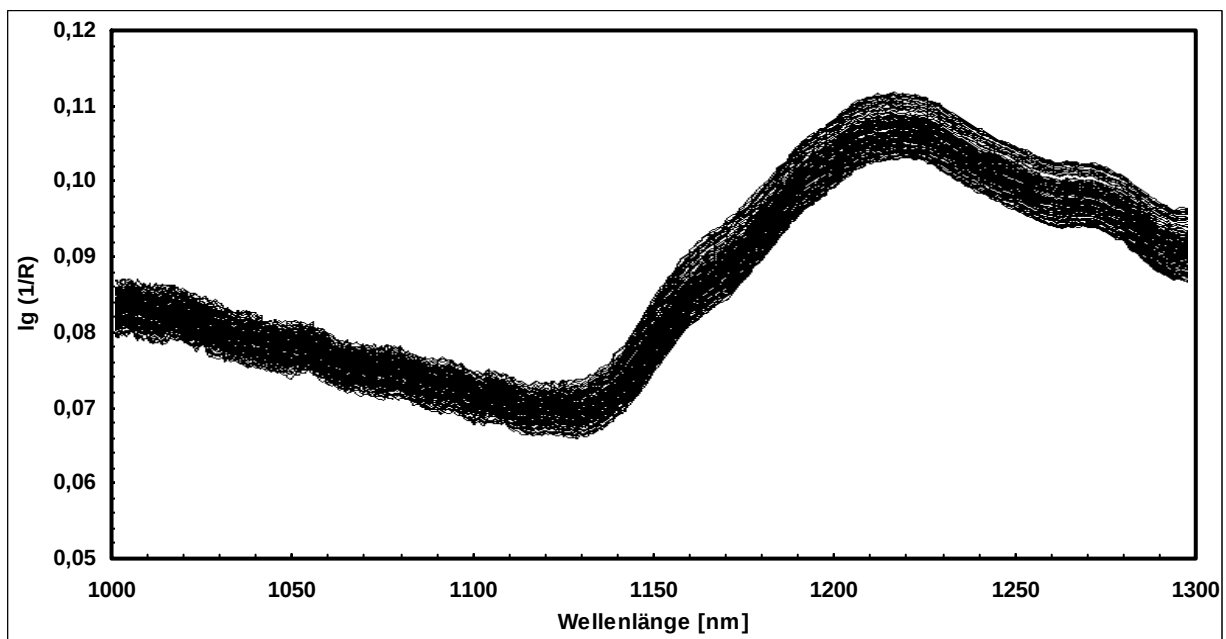


Abbildung 11: Originalspektren des Zellstoffs 5 im Bereich des nahen Infrarot (Einzelspektren)

Es konnte festgestellt werden, dass die beiden Chargen im NIR-Bereich nicht auffällig stark vom Mittelwert abweichen. Weiterhin ist zu beobachten, dass selbst die einzelnen Spektren (bei 6 Parallelmessungen pro Charge) dicht um den Mittelwert anzutreffen sind. Da allein der NIR-Bereich für die weiteren Auswertungen benutzt werden sollte, wurden hier zur Ursachenforschung keine Anstrengungen unternommen.

Der umgekehrte Fall trat für den Faserstoff 1 (KiSa TCF 1) ein. Hier konnten Auffälligkeiten in den Spektren zweier Chargen beobachtet werden. Diese beiden Muster wurden referenz-

analytisch untersucht, um festzustellen, ob es sich um Muster handelt, die auch bei einer konventionellen Kontrolle als Sonderfälle erkannt worden wären. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und weisen keine Auffälligkeiten auf.

Tabelle 7: Ergebnisse der Untersuchung der beiden spektral auffälligen Chargen des Zellstoffes 1

Parameter	Charge 1	Charge 2
Extraktgehalt [%]	0,060	0,076
Kappazahl	1,8	1,5
WRV [%]	93,2	93,9
R-Wert [%]	87,6	87,5

6.1.2 Clusteranalysen

Um auch für den Gesamtdatensatz der für die Eingangskontrolle vorgesehenen Faserstoffe zu prüfen, ob es Ausreißer (spektrale oder stoffliche) gibt, wurde der Gesamtspektrensatz der Einzelmessungen einer PCA unterzogen. Dabei wurden die Spektralbereiche der Auswertung geringfügig im Gegensatz zur Auswertung der Spektrendatenbank erweitert.

Die Parameter und die Ergebnisse sind in folgender Tabelle und Abbildung aufgeführt.

Tabelle 8: Parameter der PCA (UK)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3, 4, 5, 6
Anzahl verwendeter Standards	655 (Einzelspektren)
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Datentransformation	2. Ableitung (17 Punkte)
Spektralbereich	6.100 – 5.700 cm ⁻¹ , 5.000 – 4.100 cm ⁻¹
Trennung durch Faktoren	1, 2
Erklärte Varianz durch die verwendeten Faktoren [%]	97,8

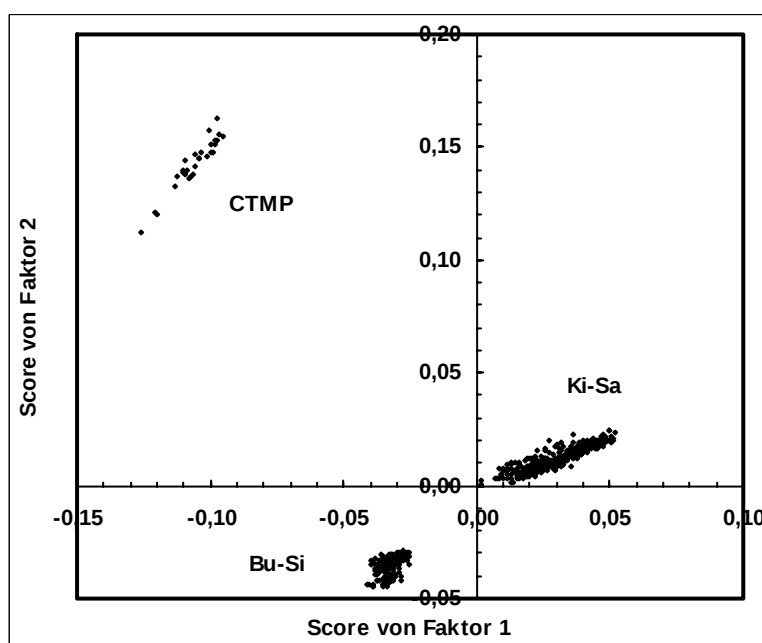


Abbildung 12: Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der 6 Faserstoffe im Raum des ersten und zweiten Faktors

Die Abbildung 12 zeigt eine schon in Abbildung 2 vorgefundene Struktur. In ähnlicher Weise verteilen sich hier die Laub- und Nadelholz Zellstoffe sowie der Holzstoff in der Ebene der ersten beiden PCA-Faktoren, was bei der Wahl der Parameter zwar angestrebt, nicht aber

zu erwarten war. Auffällig ist, dass der CTMP-Cluster wenig kompakt erscheint. Dies wird hier vor allem auf die unregelmäßige Oberfläche des CTMP-Probematerials zurückgeführt. Die beiden Cluster des Buchen-Sulfit- und der Kiefern-Sulfatzellstoffe weisen nur wenige Proben auf, die erkennbar vom jeweiligen Clustermittelwert entfernt aufhalten. Dies sind im Cluster der Kiefern-Sulfat-Zellstoffe überwiegend die Proben des KiSa TCF 1, wie sie in Tabelle 7 aufgeführt sind.

Der Cluster der Kiefern-Sulfatzellstoffe lässt sich nicht weiter differenzieren und auch die Auswertung der Daten des dritten und folgender PCA-Faktoren liefert keine Erkenntnisse in dieser Richtung, da sich dort die CTMP und Bu-Si Proben mit denen der Kiefern-Sulfat-Zellstoffe vermischen.

An Hand der Ergebnisse dieser Untersuchung erscheint die Trennung in die Gruppen CTMP, Bu-Si und Ki-Sa als gesichert.

In einem folgenden Arbeitsschritt wurde der Cluster der Ki-Sa-Zellstoffe detaillierter untersucht. Dazu wurden zuerst die Spektren im Original und verschiedenen transformierten Zuständen auf Abweichungen voneinander geprüft und die dabei gewonnenen Erkenntnisse als Grundlage für die PCA verwendet. Dies ist die übliche Vorgehensweise. Erwartungsgemäß sollten sich in diesem Schritt die TCF- von den ECF-Zellstoffen trennen. Wie sich zeigte, lässt sich aber vorerst nur ein Zellstoff isolieren, hier FS 4, einer der ECF-Faserstoffe.

Tabelle 9: Parameter der PCA (UK)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3, 4
Anzahl verwendeter Standards	468 (Einzelspektren)
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Datentransformation	1. Ableitung (13 Punkte)
Spektralbereich	5.000 – 4.100 cm^{-1}
Trennung durch Faktoren	2, 3
Erklärte Varianz durch die verwendeten Faktoren [%]	29,2

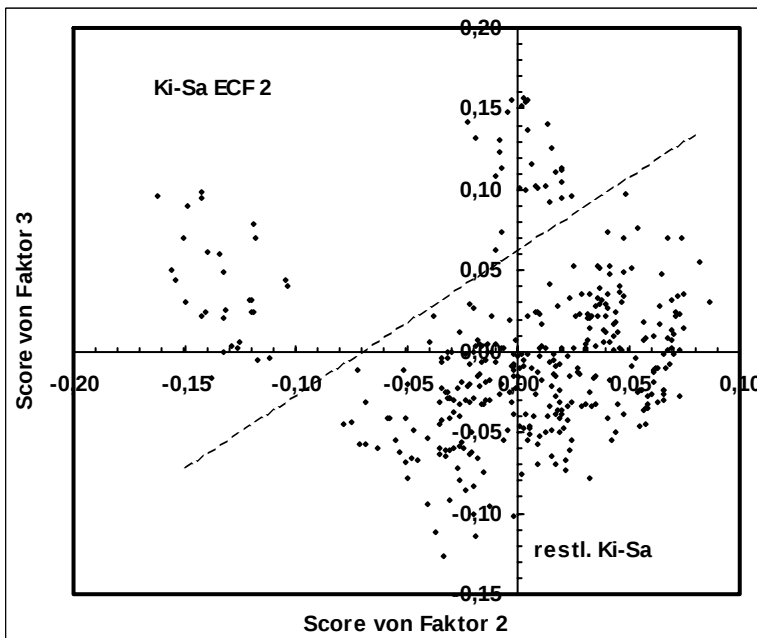


Abbildung 13: Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der Ki-Sa-Zellstoffe im Raum des zweiten und dritten Faktors

Wie in der Abbildung, hier erst in der Auftragung der Scores des dritten gegen die des zweiten Faktor, zu erkennen ist, kann der Ki-Sa ECF 2 vollständig von den restlichen Faserstoffen getrennt werden. Eine Ursache dieser Abtrennung kann hier nicht angegeben werden.

Dass sich die Spektren des Ki-Sa ECF 2 in zwei kleine, deutlich voneinander entfernt liegende Cluster aufteilen, liegt allein an der Zweiseitigkeit der untersuchten Zellstoffbögen.

Die nächstfolgende Abtrennung eines Faserstoffes aus dem verbleibenden Cluster dreier Zellstoffe beruht im Wesentlichen auf der Auswertung der Pigmentzumischungen. Es konnte festgestellt werden, dass einzig der Zellstoff Ki-Sa ECF 1 (FS 4) Talkum im nachweisbaren Mengen, offensichtlich zur Harzbekämpfung, enthält. Die PCA konnte somit speziell auf diese Besonderheit abgestimmt werden.

Es sei an dieser Stelle zu bemerken, dass für die eindeutige Identifizierung die Talkumspuren nicht alleiniges Merkmal sein kann. An diesem Punkt der Trennungskette konnte aber schon gezeigt werden, dass der FS 4 ein Ki-Sa-Zellstoff ist. Und da von den verbleibenden Zellstoffen nur FS 4 diese Talkummengen enthält, kann dieser Umstand als Identifikationsmerkmal verwendet werden.

Tabelle 10: Parameter der PCA (UK)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3
Anzahl verwendeter Standards	468 (Einzelspektren)
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Datentransformation	1. Ableitung (9 Punkte)
Spektralbereich	7.200 – 7.150 cm ⁻¹
Trennung durch Faktoren	1, 2
Erklärte Varianz durch die verwendeten Faktoren [%]	89,2

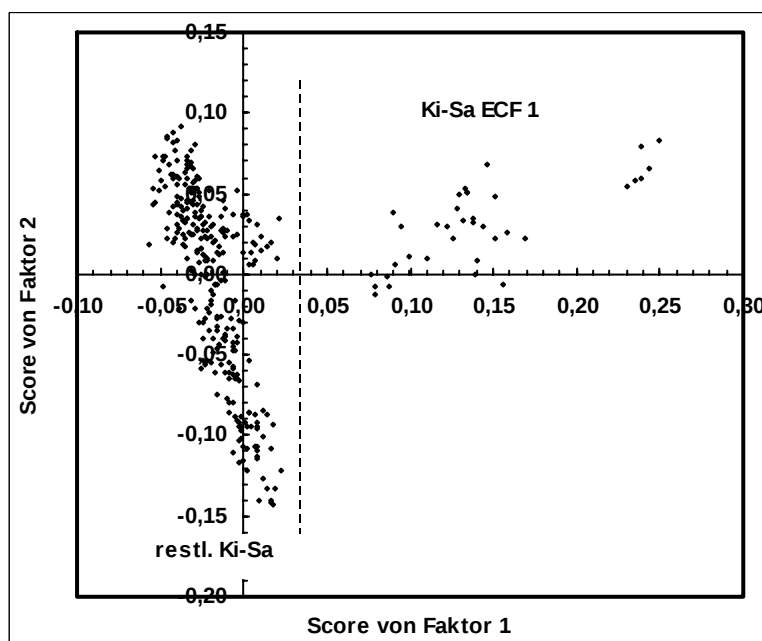


Abbildung 14: Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der Ki-Sa-Zellstoffe 1, 2 und 3 im Raum des zweiten und dritten Faktors

Die Abbildung zeigt, dass eine Trennung der Faserstoffe schon mit dem ersten Faktor möglich ist. Die Information die durch die Scores des zweiten Faktors abgebildet wird, ist für die Trennung nicht relevant.

Aus der Wahl des Spektralbereiches ist ableitbar, dass auf der x-Achse in positiver Richtung im Wesentlichen steigender Talkumgehalt der Proben des Faserstoffes Ki-Sa ECF 1 abzulesen ist. Dabei fällt auf, dass einige Spektren hier sehr hoch bewertet werden (Scores um 0,25). Dies lässt hier auf einen im Verhältnis zur Normalproduktion deutlich erhöhten Talkumgehalt schließen, was auch an den Spektren selbst erkennbar ist. Alle diese auffälligen

Spektren gehören zu einer Charge des Zellstoffes Ki-Sa ECF 1. In der Betrachtung des Proben- und Spektrendatensatzes dieses Zellstoffes erweist sich die hier auffällige Probe aber nicht als Ausreißer, wenn man von den Spektralbereichen des Talkums absieht (nicht dargestellt).

In der Gruppe der „restlichen Ki-Sa“-Zellstoffe befinden sich nun noch die FS 1 und 2, beide TCF gebleicht, die sich nicht weiter differenzieren lassen. Eine Unterteilung der Ki-Sa-Zellstoffe in TCF- und ECF-gebleichte Faserstoffe konnte somit nicht nachgewiesen werden. Dass allerdings im beschriebenen Trennungsgang erst die ECF-Faserstoffe abgetrennt werden und die TCF-Faserstoffe zurückbleiben, weist in die Richtung, dass sich ECF und TCF-Faserstoffe auch spektroskopisch differenzieren.

Die verbliebenen beiden Zellstoffe (FS 1 und 2) ließen sich in einer PCA (Parameter und Daten in Tabelle 11) letztlich ebenfalls differenzieren, wenngleich der Abstand zwischen den beiden in Abbildung 15 durch eine Linie getrennten Clustern im Verhältnis zur Streubreite innerhalb der Cluster sehr gering ist.

Tabelle 11: Parameter der PCA (UK)

Verwendete Faserstoffe	1, 2
Anzahl verwendeter Standards	276 (Einzelspektren)
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Datentransformation	1. Ableitung (21 Punkte)
Spektralbereich	5.000 – 4.000 cm^{-1}
Trennung durch Faktoren	2, 3
Erklärte Varianz durch die verwendeten Faktoren [%]	15,4

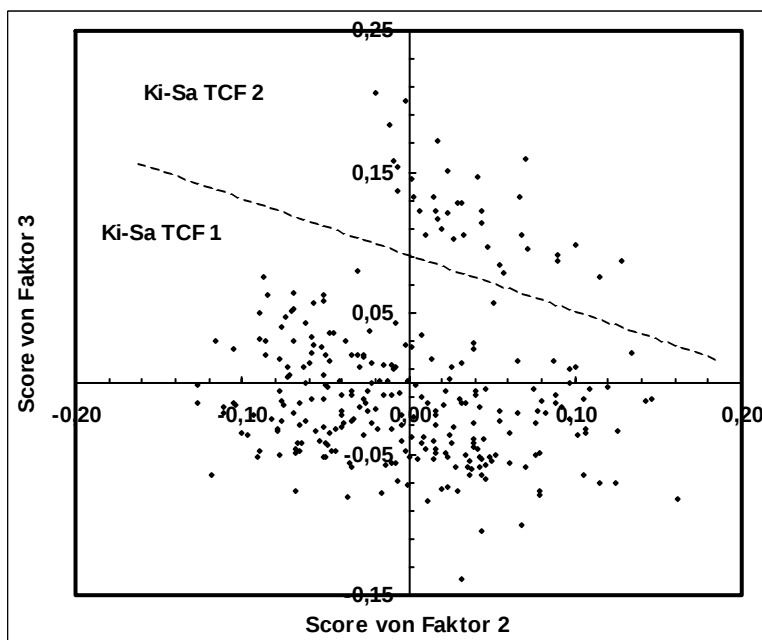


Abbildung 15: Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der Ki-Sa-Zellstoffe 1 und 2 im Raum des zweiten und dritten Faktors

Wie ersichtlich, kann die vollständige Trennung dieser beiden Faserstoffe erst mit dem dritten Faktor erfolgen, was auch hier ein Hinweis für die Identifikationsmethodenentwicklung sein sollte.

6.1.3 Konformitätsprüfung

Die Durchführung einer Konformitätsprüfung als Mittel der Wareneingangskontrolle von Faserstoffen unterliegt den bereits in Kapitel 4.2.2 aus theoretischen Erwägungen geschlossenen Einschränkungen. Aus den Ergebnissen der Spektrenvergleiche und PCA-Auswertungen ließ sich schließen, dass von den ausgewählten Faserstoffen prinzipiell nur der Bu-Si und der CTMP, vielleicht noch der Ki-Sa ECF 1, mittels Konformitätstest erfassbar sind. Die drei anderen Ki-Sa-Zellstoffe ließen sich nur mit faktorisierenden Methoden trennen, was eine klassische Unterscheidung (nach Mittelwert und Standardabweichung) unmöglich macht. Dabei ist es zwar möglich, die Konformität der einzelnen Faserstoffe zu verfolgen und damit auch Ausreißer zu erkennen. Ein ECF-gebleichter Zellstoff würde dabei aber auch als TCF-gebleicht erkannt und als „konform“ gewertet werden. Weiterhin werden aus der Herangehensweise des Konformitätstest keine statistischen Kennwerte zur Abgrenzung zu anderen Faserstoffen geliefert.

6.1.4 Identitätsprüfung

Komfortabel und umfassend in den Möglichkeiten der Datenverarbeitung gestattet die Identitätsprüfung eine statistisch abgesicherte Wareneingangskontrolle. Ausgehend von den sechs zur Verfügung stehenden Faserstoffen wurde eine WEK für Messungen mit Glasfaser-sonde und Ulbricht-Kugel aufgebaut. Es wurde soweit als möglich darauf abgezielt, eine einzige Messung an einer beliebigen Stelle der Zellstoffbögen bzw. CTMP-Muster (Blöcke), unabhängig von der Wahl der Seite, als Grundlage für eine Identifizierung zu nutzen. Die Vorgehensweise richtet sich an den in den vorangegangenen Kapiteln erhaltenen Ergebnissen und Erkenntnisse, so dass sich der Ablauf folgendermaßen darstellt:

1. Schritt: Identifizierung des CTMP und des Bu-Si (FS 6 bzw. FS 5).
Darin eingeschlossen ist die Identifizierung der restlichen Faserstoffe als Ki-Sa-Zellstoffe
2. Schritt: Identifizierung des Ki-Sa ECF 1 (FS 3).
3. Schritt: Trennung der restlichen Faserstoffe (FS 1, 2 und 4) in einem oder mehreren Schritten.

Im Anwendungsfall werden noch weitere Schritte notwendig sein, als die eben beschriebenen und in den folgenden Tabellen mit Parametern hinterlegten. Die dargestellten Identifikationsschritte sind natürlich dazu geeignet, einzelne Faserstoffe an ganz markanten Besonderheiten zu erkennen, die Prüfung der Gesamtspektren sollte aber nach jeder Identifizierung erfolgen. Dazu wird sowohl die Prüfung des Originalspektrums (mglw. Off-Set-normiert) als auch die Prüfung der jeweiligen 2. Ableitung vorgeschlagen. Dadurch sind z.T. Ausreißer auf Grund von abweichenden Reflexionseigenschaften (Fasermorphologie) bzw. chemischen Abnormitäten aufzuspüren.

Die folgenden Tabellen geben wieder, welche Faserstoffe im jeweiligen Schritt zu trennen sind, welche Faserstoffe zu einer Gruppe, z.B. „alle Nadelhölzer“ oder „alle Ki-Sa“, zusammengefasst wurden, aus wie vielen Einzelmessungen die Mittelwerte bestanden, wie die Spektren aufgearbeitet wurden und wie sich die Vertrauensintervalle der Mittelwerte ergeben. Die Identitäts-Methoden wurden so angelegt und optimiert, dass während deren Validierung keine Überschneidungen der zu trennenden Gruppen auftraten. Alle Einzelwerte werden also eindeutig ihren jeweiligen Mittelwerten zugeordnet.

Tabelle 12: Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 1)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3, 4, 5, 6	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	1, 2, 3, 4 in einem Mittelwert FS 1, 2, 3, 4 FS 5 FS 6	372 253 30
Datentransformation	2. Ableitung (17 Punkte)	
Spektralbereich	6.100 – 5.700 cm ⁻¹ , 5.000 – 4.100 cm ⁻¹	
Methode	Standard	
Vertrauensintervall	FS 1, 2, 3, 4 FS 5 FS 6	100 % 100 % 100 %

Tabelle 13: Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 2)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3, 4	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	1, 2, 4 in einem Mittelwert FS 1, 2, 4 FS 3	362 368
Datentransformation	2. Ableitung (9 Punkte)	
Spektralbereich	7.171 – 7.210 cm ⁻¹	
Methode	Standard	
Vertrauensintervall	FS 1, 2, 4 FS 3	99,99 % 99,7 %

Tabelle 14: Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 3)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 4	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	1, 2, 3 in einem Mittelwert FS 1, 2 FS 4	311 58
Datentransformation	keine	
Spektralbereich	4.780 – 4.764 cm ⁻¹	
Methode	Standard	
Vertrauensintervall	FS 1, 2 FS 4	99,96 % 99,98 %

Tabelle 15: Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 4)

Verwendete Faserstoffe	1, 2	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	FS 1 124 (in 3 Mittelwerten) FS 2 24	
	vorangegangene Mittelwertbildung der Messungen von Ober- und Siebseite	
Datentransformation	1. Ableitung (5 Punkte)	
Spektralbereich	4.000 – 5.000 cm ⁻¹ , 5.500 – 6.750 cm ⁻¹ , 7.148 – 7.200 cm ⁻¹	
Methode	Faktorisierung (4 Faktoren)	
Vertrauensintervall	FS 1 FS 2	99,83 – 99,98 % 99,93 %

Tabelle 16: Parameter der Identitätsprüfung (Gfs, Schritt 1)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3, 4, 5, 6	
	1, 2, 3, 4 in einem Mittelwert	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	FS 1, 2, 3, 4	106
	FS 5	44
	FS 6	10
Datentransformation	2. Ableitung (17 Punkte)	
Spektralbereich	6.200 – 5.500 cm ⁻¹ , 4.900 – 4.300 cm ⁻¹	
Methode	Faktorisierung (3 Faktoren)	
Vertrauensintervall	FS 1, 2, 3, 4	99,97 %
	FS 5	99,8 %
	FS 6	99,7 %

Tabelle 17: Parameter der Identitätsprüfung (Gfs, Schritt 2)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 3, 4	
	1, 2, 4 in einem Mittelwert	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	FS 1, 2, 4	88
	FS 3	18
Datentransformation	2. Ableitung (9 Punkte)	
Spektralbereich	7.183 – 7.158 cm ⁻¹	
Methode	Standard	
Vertrauensintervall	FS 1, 2, 4	97,7 %
	FS 3	100 %

Tabelle 18: Parameter der Identitätsprüfung (Gfs, Schritt 3)

Verwendete Faserstoffe	1, 2, 4	
Anzahl verwendeter Einzelspektren	FS 1	19
	FS 2	9
	FS 4	15
	vorangegangene Mittelwertbildung der Messungen von Ober- und Siebseite	
Datentransformation	1. Ableitung (17 Punkte)	
Spektralbereich	4.248 – 4.909 cm ⁻¹ , 5.785 – 6.107 cm ⁻¹ , 7.158 – 7.222 cm ⁻¹	
Methode	Faktorisierung (3 Faktoren)	
Vertrauensintervall	FS 1	99,6 %
	FS 2	99,7 %
	FS 4	99,5 %

Aus den Tabellen wird Folgendes deutlich.

- Alle sechs Faserstoffe konnten vollständig getrennt werden und sind somit in einer Wareneingangskontrolle identifizierbar.
- Zur vollständigen Trennung der sechs Faserstoffe wird mit der Ulbricht-Kugel ein Schritt mehr gebraucht, als bei der Glasfasersonde.
- Im letzten Trennungsschritt ist es erforderlich, mit dem Mittelwert der Messung von Sieb- und Oberseite der Proben zu arbeiten.
- Zur Trennung der Faserstoffe 1 und 2 mit der Ulbricht-Kugel musste die Anzahl der verwendeten Mittelwerte künstlich erhöht werden. Es wurden hier für FS 1 Mittelwerte der

Messungen an drei verschiedenen Tagen verwendet. Dadurch konnte erreicht werden, dass faktorisierende Methoden mit 4 Faktoren angewandt werden konnten.

Diese Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerungen zu.

- Es ist prinzipiell erforderlich, je eine Messung pro Bogenseite durchzuführen und diese vor Anwendung von Identifikationsmethoden zu mitteln, um auch sehr ähnliche Faserstoffe unterschieden zu können.
- Die Glasfasersonde zeigt deutlich bessere Ergebnisse als die Ulbricht-Kugel.

6.1.5 Bewertung unbekannter Faserstoffe

Neben der internen Validation der Identifikationsmethoden wurde auch eine externe Validation unternommen. Dazu wurden fünf Faserstoffe als Bögen bereitgestellt und NIR-spektroskopisch mit Glasfasersonde vermessen. Die Auswertung und Charakterisierung erfolgte sowohl im Vergleich mit der Spektrendatenbank, als auch mit den erstellten Identifikationsmethoden. Die Identität der Faserstoffe war dabei zum Zeitpunkt der Messungen unbekannt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Wareneingangskontrolle unbekannter Muster (GfS)

Faserstoff-Muster	Ergebnisse Spektrenvergleich	Ergebnisse Identifikation
FS 16	Ki-Fi-Sulfat	nicht erkannt
FS 17	Eukalyptus-Sulfat	nicht erkannt
FS 18	Birke-Sulfat	nicht erkannt
FS 19	Birke-Sulfat	nicht erkannt
FS 2	Ki-Fi-Sulfat (mgln. FS 2)	eindeutig als FS 2 erkannt

Wie die Tabelle zeigt, wurden alle fünf Faserstoffe mit den Ident-Methoden korrekt bewertet, und das in mehrerlei Hinsicht. So wurde zum einen der FS 2 auch als solcher richtig identifiziert und die anderen vier korrekt abgelehnt. Andererseits wurde somit auch der Nadelholz-Sulfatzellstoff (FS 16) nicht mit einem der Ki-Sa Zellstoffe verwechselt. Selbiges gilt für die Laubholz-Zellstoffe (FS 17, 18, 19) die nicht mit dem Bu-Si der Ident-Methode verwechselt wurden.

Die Tabelle zeigt aber auch, dass mit klassischem Spektrenvergleich eine hohe Übereinstimmung zur Herstellerangabe erzielt werden konnte.

6.2 Themenschwerpunkt II: Stoffzusammensetzungen

6.2.1 Spektrenbetrachtungen

Im Themenschwerpunkt Stoffzusammensetzung sollte bekanntes Wissen gefestigt und erweitert, neue Erkenntnisse zu Inhaltsstoffen gewonnen und dieses auf Labor- und Praxisproben angewandt werden. Dabei standen der Faserstoffbestandteil Lignin und alle gängigen Füllstoffe, sowie Ruß im Mittelpunkt.

Zu Beginn sind in verschiedenen Abbildungen Spektren von Proben und Probenreihen aufgeführt, die den Einfluss der genannten Papierbestandteile deutlich machen sollen.

Im Vergleich mit Spektren von Lignin aus dem Holzaufschluss lassen sich auch in Holzstoff-Zellstoff-Mischungen die Lignin-Banden deutlich kennzeichnen. Dies wurde in der folgenden Abbildung für eine Mischung aus einem Nadelholz-Zellstoff und einem Nadelholz-CTMP dargestellt. Die Abstufungen der Mischungsverhältnisse betrug dabei jeweils 10 %.

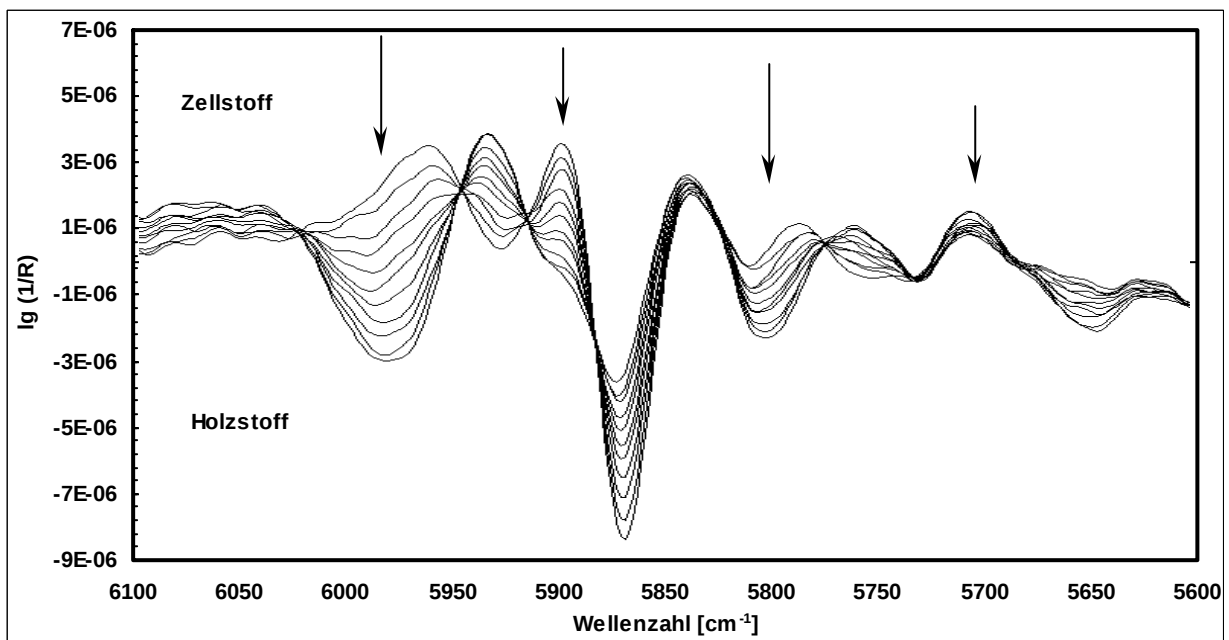


Abbildung 16: NIR-Spektren von RK-Blättern einer Mischung von Holz- und Zellstoff in Abstufungen zu 10 % (2. Ableitung), Lignin-Banden sind markiert

Wie zu erkennen, lassen sich die Abstufungen vor allem um 6.000 cm^{-1} sehr gut differenzieren. Eine ebensolche Abfolge von Lignin-Banden ist auch um 4.000 cm^{-1} nachzuweisen, wird dort aber von vielen anderen Stoffen überlagert. Die dargestellten Veränderungen im Spektrum rühren vor allem von den aromatischen Strukturen her. Ob ein signifikanter Unterschied zwischen Laub- und Nadelholzlignin vorliegt, ist momentan nicht nachweisbar. Mindestens lassen sich aber die jeweiligen Peaks an den selben Stellen wiederfinden. Sollte es Unterschiede in der Intensität der Peaks geben, würde das in einer PLS-Auswertung auffallen oder dort in den Methodenfehler einfließen.

Bekannt sind die Peaklagen der Füllstoffe Talkum und Kaolin, die im NIR-Spektrum zwei Mal direkt nebeneinander auftreten. Betrachtet man den Bereich der mit Integrationsmodul zugänglich ist, so findet man für Kaolin auch einen dritten, ebenso markanten Peak. Alle diese Peaks sind auf OH-Schwingungen des Kristallwassers dieser Anorganika zurückzuführen und aus diesem Grunde NIR-untypisch von nur geringer Halbwertsbreite. Zur quantitativen Auswertung eignen sich besonders die jeweiligen Peaks im Bereich um 7.100 cm^{-1} , wie sie in

der Abbildung für Papiere unterschiedlicher Zumischungen dargestellt sind. Vorteilhaft ist hier die große Entfernung von Faserstoff und Additiv-Banden. Außerdem wird der Talkum-Peak bei 4.300 cm^{-1} genau von CH_2 -Schwingungen aliphatischer Additive überlagert.

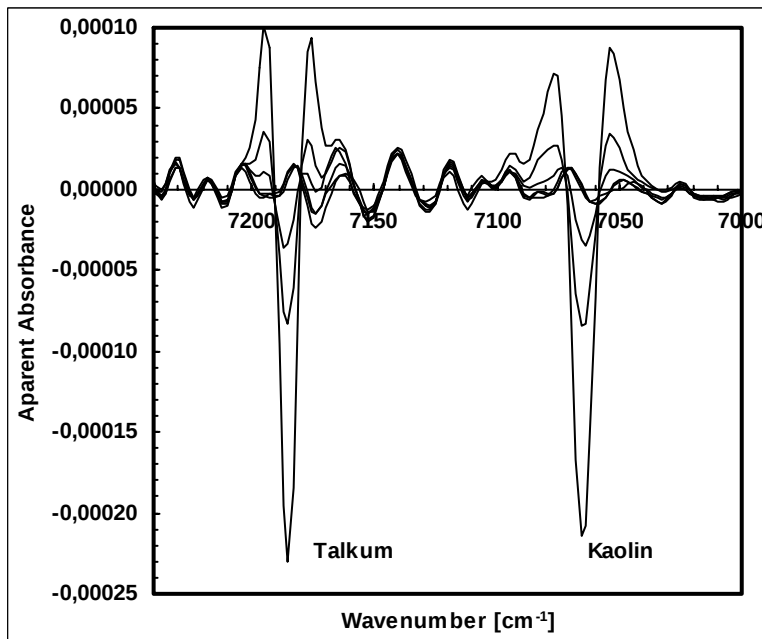


Abbildung 17: NIR-Spektren von RK-Blättern verschiedener Zumischungen von Kaolin und Talkum (2. Ableitung)

Kreide wurde bisher in seiner natürlichen Form als GCC als völlig NIR-inaktiv gewertet. Dabei weist GCC mindestens einen erkennbaren Peak bei 5330 cm^{-1} auf. Dieser ist aber nur schwer quantitativ auszuwerten, da er sowohl im Bereich der intensivsten Bande von Wasser im Papier liegt, als auch von dem komplexen Bandensystem des atmosphärischen Wassers überlagert wird. Letzteres hängt zum einen von der Feuchtigkeit der in den Poren des Papiers eingeschlossenen Luft ab, deren Menge nicht nur von der Luftfeuchtigkeit sondern auch wesentlich von der Verdichtung der Probe, also von der absoluten Luftmenge abhängig ist. Andererseits ist auch die Luftfeuchte im Innern des Spektrometers zu beachten. Da die Lichtwege bei Referenz- und Probenmessung meist unterschiedlich gewählt werden, ist dieser Effekt nicht kompensierbar.

Durch die Zugänglichkeit eines kleinen Teils des IR-Bereiches kann aber ein GCC-Peak ausgewertet werden, der nicht von Wasser und vor allem nicht durch andere Pigmente gestört wird. Die folgende Abbildung zeigt die Veränderung im Spektrum bei Zumischung von bis zu 48 % GCC zu einem Faserstoff im IR-Bereich.

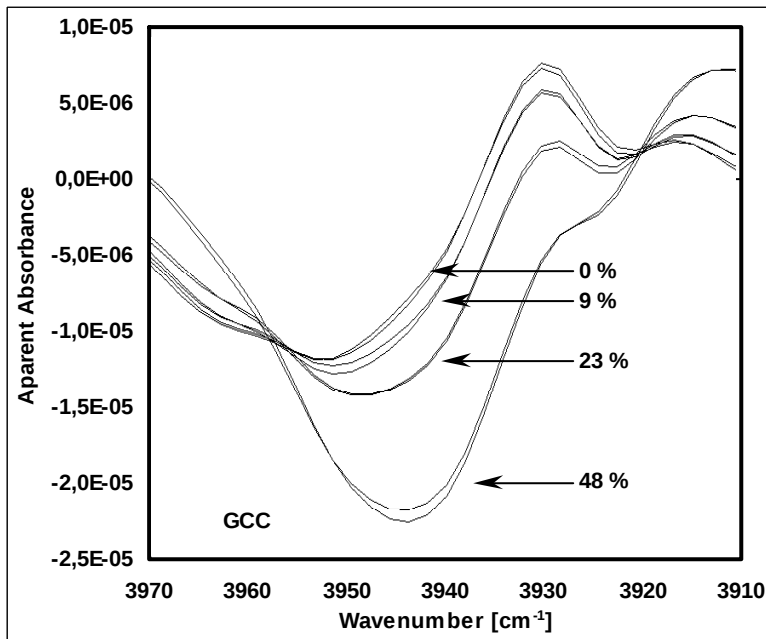


Abbildung 18: IR-Spektren von RK-Blättern verschiedener Zumischungen eines GCC (Kreide 2) in 2. Ableitung

Im Vergleich mit RK-Mustern anderer GCC-Typen (Kreide 3, Kalkstein und Marmor) wurde deutlich, dass eine quantitative Auswertung in diesem Spektrenbereich möglich ist. Der Vergleich mit Proben der Zumischung eines PCC zeigte aber auch Probleme auf.

1. PCC absorbiert im genannten Spektralbereich ebenfalls, was zu erwarten und primär nicht als Nachteil gewertet werden kann.
2. Die Intensität der Peaks ist bei gleichem Anteil im Papier deutlich geringer als bei den verwendeten GCC's.

Da sich nur ein auswertbarer Peak für GCC finden lässt, gefährdet dies die quantitative Bestimmung von GCC, wenn man die Anwesenheit von PCC nicht ausschließen kann.

Wie sich zeigte, ist aber PCC selbst an einer anderen Stelle im NIR-Spektrum zu identifizieren und damit zu quantifizieren, wie in Abbildung 19 dargestellt wird.

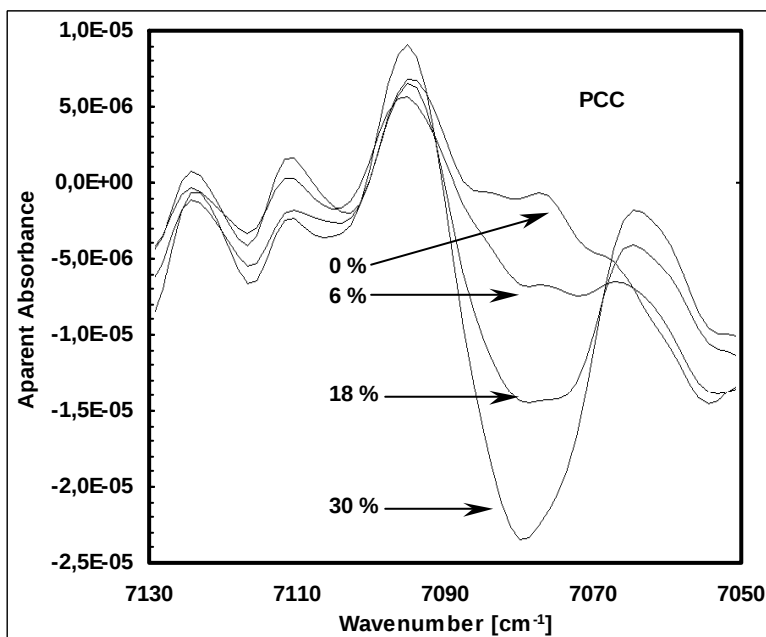


Abbildung 19: NIR-Spektren von RK-Blättern verschiedener Zumischungen von PCC (2. Ableitung)

Der Peak bei 7.080 cm^{-1} konnte im Vergleich mit der Spektrendatenbank als zu CaO gehörig identifiziert werden. Die Kenntnis des Herstellungsprozesses von PCC erschließt sofort, warum dort Spuren von CaO zu finden sein können. Ein Vergleich mit Abbildung 17 zeigt aber auch, dass dieser PCC-Peak nahe an einem Kaolin-Peak liegt und von deutlich größerer Halbwertsbreite ist, was bei hohen Kaolinanteilen eine Auswertung erschwert.

Gänzlich ohne auswertbare Banden erwies sich Titandioxid. Wie die folgende Abbildung zeigt, sind außer den beiden Wasserpeaks, die von denen der Faserstoffe kaum zu unterscheiden sind, keine Auffälligkeiten zu erkennen. Dies gilt auch für den Bereich zwischen 4.000 und 3.500 cm^{-1} .

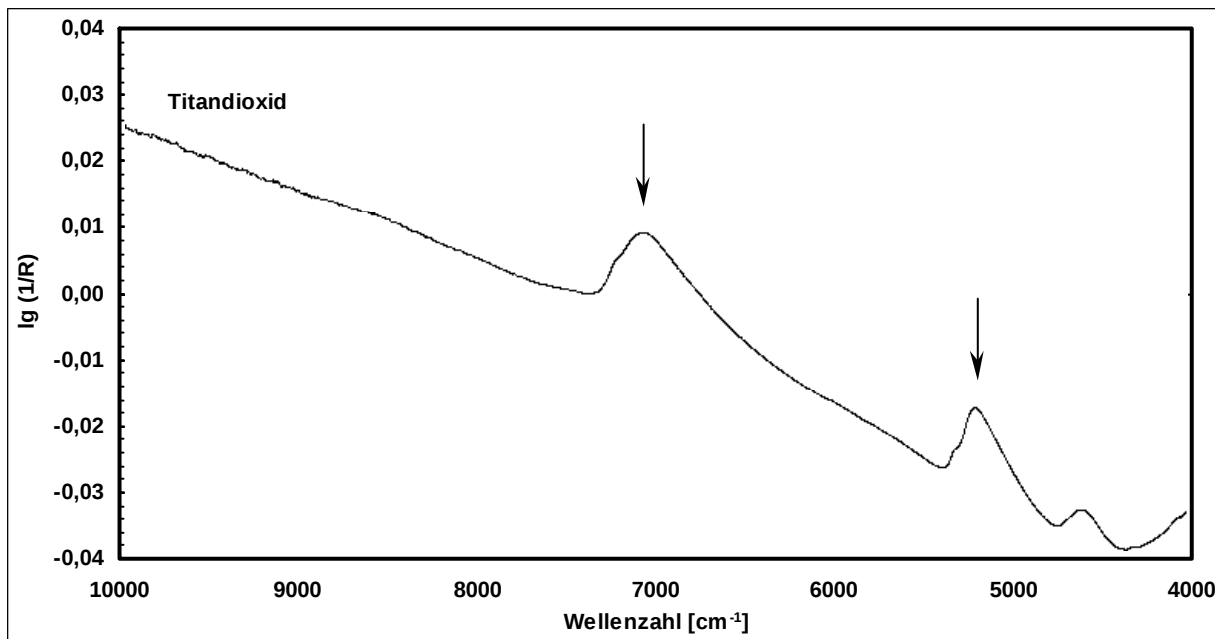


Abbildung 20: NIR-Spektrum von Titandioxid (Wasser-Peaks sind markiert)

Die quantitative Bestimmung von Titandioxid wurde auf Grund dieser Ausgangssituation nicht weiter verfolgt.

Ebenfalls in den Kreis der faserfremden Papierbestandteile zu Zählen ist Ruß, der in aufbereitetem Deinkingstoff zu finden ist und vor allem aus schwarzen Druckfarben stammt. Ruß, als fast reiner Kohlenstoff, hat die Eigenschaft, über den gesamten sichtbaren Spektralbereich zu absorbieren. Wie dies die Abbildung 21 an den hohen Werten der scheinbaren Absorbanz abzulesen ist, behält er diese Eigenschaft auch im NIR-Bereich und ist somit auch hier vollkommen „schwarz“.

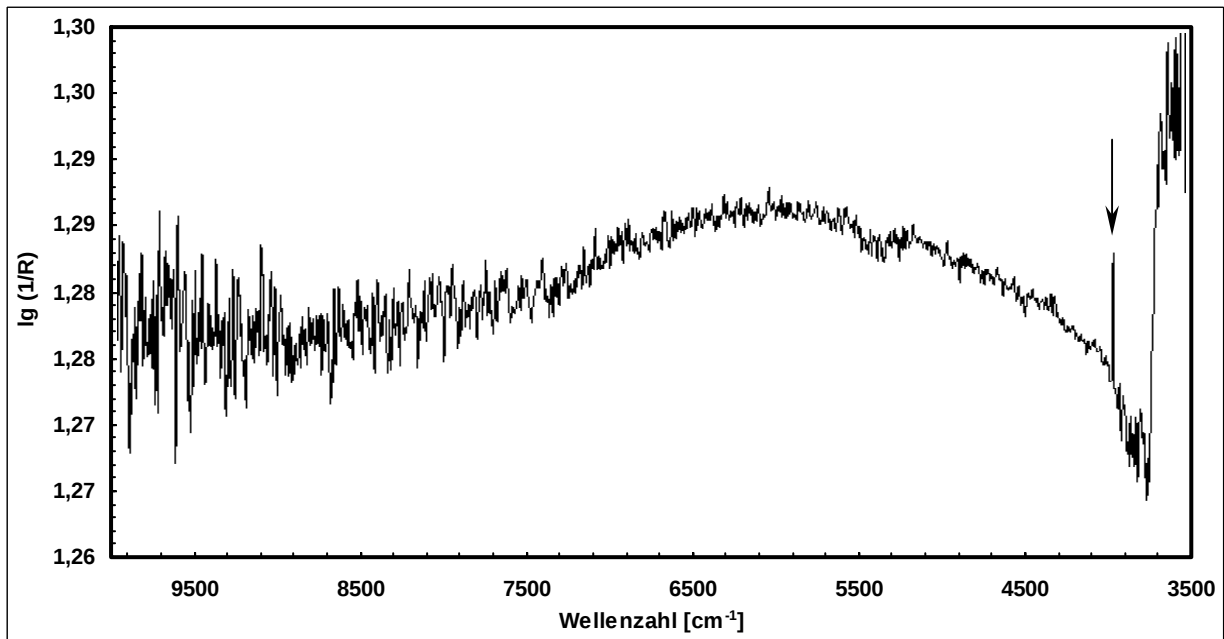


Abbildung 21: NIR-Spektrum von Ruß im Bereich bis 3.500 cm^{-1}

Erst im Bereich zwischen 4.000 und 3.500 cm^{-1} bekommt das Spektrum erkennbare Strukturen. Nicht mit dem im NIR-Bereich typischen und rein zufälligen Rauschen zu verwechseln, ist bei 3.950 cm^{-1} ein Peak zu erkennen, der im IR-Bereich zur Identifikation von reinem Kohlenstoff verwendet wird. Es fällt sofort auf, dass dort auch der breite Peak von GCC zu finden ist, was zu gegenseitigen Störungen führen sollte.

Die folgende Tabelle fasst kurz die intensivsten Peaklagen der betrachteten Komponenten zusammen. Die wichtigsten und meist zur quantitativen Auswertung Verwendung findenden sind fett markiert.

Tabelle 20: Zuordnung der Peaklagen verschiedener organischer und anorganischer Komponenten

Komponente	Peaks [cm^{-1}]
Lignin	5.971 , 5.892, 5.797, 4.669 , 4.633, 4.410 , 4.274, 4.190
Kaolin	7.168, 7.065 , 4.623, 4.527 , 3.697 , 3.620
Talkum	7.185 , 7.152, 4.369, 4.325 , 4.182
GCC	3.938
PCC	7.084 , 3.938
TiO ₂	7.233, 5.317
Ruß	3.950

6.2.2 Voruntersuchungen zur Methodenerstellung

Die Erstellung von quantifizierenden Methoden im Bereich der NIR-Spektroskopie ist geprägt durch eine schrittweise Erweiterung von Proben- und Spektrendatensätzen, verschiedenen referenzanalytischen Untersuchungen sowie der Prüfung von typischen Störeinflüssen. Dies wird begleitet von mathematischen Optimierungen und internen wie externen Validierungen. Diesen Prozess hier abzubilden, kann nicht Ziel des Projektes sein. Vielmehr werden im Folgenden zuerst an unterschiedlichen Beispielen untersuchte Problemstellungen und Störeinflüsse aufgezeigt, um danach die momentan als optimal eingeschätzten Bestimmungsmethoden in ihren Kenngrößen aufzulisten.

Wie bereits angedeutet, stand zur Bestimmung von Kaolin eine Methode zur Verfügung, die sich im Labormaßstab bewährt hatte und unter Verwendung zweier verschiedener Kaolin-Typen erstellt wurde. Innerhalb des Projektes wurden RK-Papiere erzeugt, die neben gänzlich neuen Faserstoffen und Zumischungen anderer Füllstoffe auch einen neuen Kaolin-Typ beinhalten. Nach Auswertung der Daten aus der Doppelveraschung und Vergleich mit den mittels NIR bestimmten Kaolingehalten traten erhebliche Abweichungen auf. Diese waren je nach Konzentrationsbereich linear oder absolut. Die Abbildung 22 und die Abbildung 23 zeigen diesen Effekt „vor Optimierung“ für aschearme und aschereiche Proben.

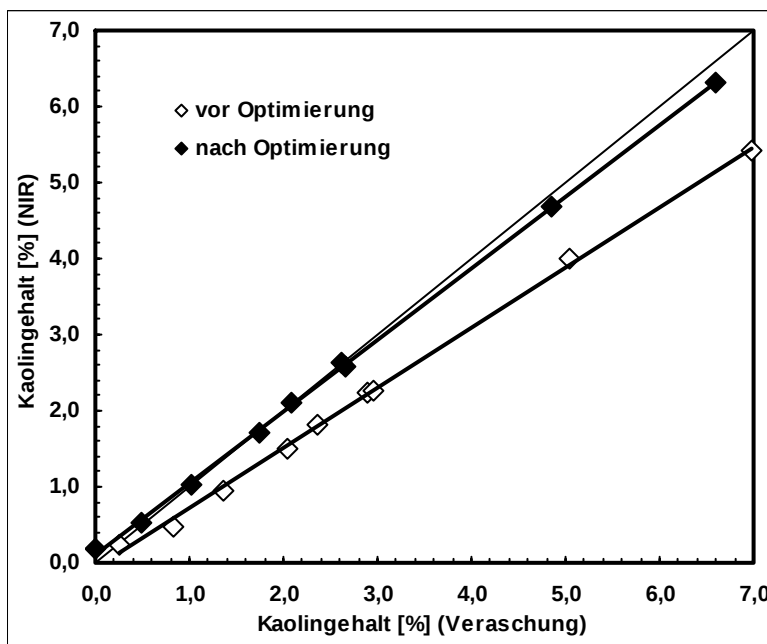


Abbildung 22: Gegenüberstellung von Referenzwert und NIR-Kennwert der Kaolinbestimmung vor und nach der Optimierung (UK) für aschearme Proben

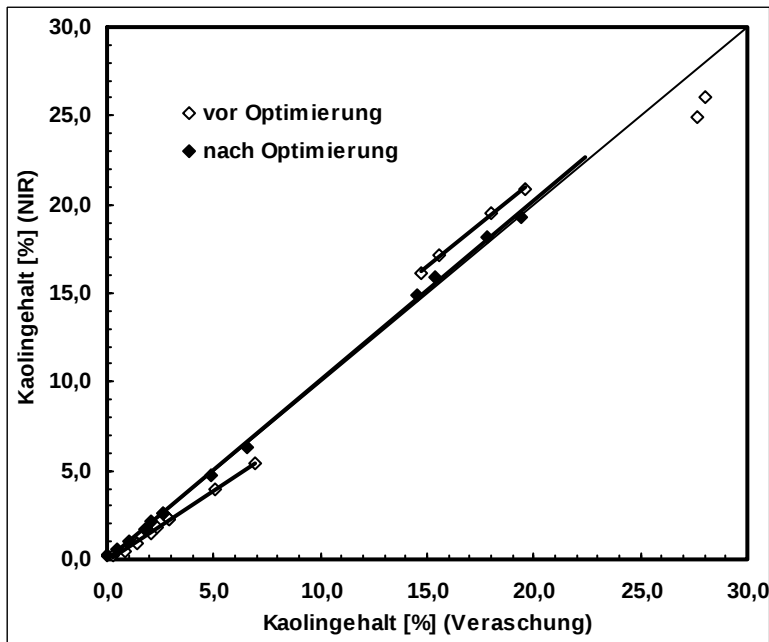


Abbildung 23: Gegenüberstellung von Referenzwert und NIR-Kennwert der Kaolinbestimmung vor und nach der Optimierung (UK) für aschereiche Proben

Als Ursachen für die Abweichungen können prinzipiell folgende Ursachen angenommen werden:

- Fehler der NIR-Messung
- Fehler während der Veraschung
- Negativer Einfluss durch das unbekannte Kaolin
- Negativer Einfluss durch unbekannte Faserstoffe.

Die letzten beiden Punkte sollten keinen Einfluss auf eine robuste NIR-Bestimmungsmethode haben und können, falls kein grundsätzlicher Unterschied der Intensität der Kaolinbanden der einzelnen Produkte besteht. Durch Veränderungen und Anpassungen der mathematischen Datenbehandlung kann ein solcher Effekt oft kompensiert werden.

Im vorliegenden Fall wurden sowohl die NIR-Spektren der Proben neu erstellt, als auch die Veraschungsergebnisse geprüft. Dabei zeigte sich, dass das zur Bestimmung des Kaolingehaltes benutzte Gleichungssystem den Aschegehalt des Faserstoffes nicht berücksichtigt. Das ist in der Regel auch nicht möglich, da meist keine füllstofffreie Probe vorliegt. Mit der Kenntnis der Aschegehalte des Faserstoffes an den beiden Veraschungstemperaturen wurden die Werte für den Kaolingehalt neu berechnet. Dies führte erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Werte.

Zusammen mit Veränderungen der Datentransformation aber auch des zur Auswertung benutzten Spektralbereiches war es möglich, eine Bestimmungsmethode zu erstellen, die auch die neuen Proben integrieren konnte. Dies ist in den vorangegangenen Abbildungen mit „nach Optimierung“ dargestellt. Einzig die beiden Proben der höchsten Kaolingehalte wichen in der Kreuz-Validierung weiterhin stark vom Referenzwert ab. Selbst eine erneute Veraschung erbrachte hier keine Verbesserung der Anpassung.

Mögliche Ursachen können hier Verteilungsphänomene des Füllstoffes im Papier sein, die selbst mit NIR-Messung von beiden Seiten nicht erfassbar sind. Da sich alle anderen Proben dieses Kaolins in die Methode einfügen lassen, kann die Ursache nicht im Rohstoff liegen.

Auf Grund von Problemen mit der Bestimmung von Inhaltsstoffen in SC-Papieren wurde untersucht, wie sich die Glätte und vor allem die Verdichtung von Papieren auf die Ergebnisse von NIR-Bestimmungsmethoden auswirkt. Dazu wurden mehrere RK-Blätter unterschiedlichem, bekannten Kaolingehaltes in einem Maschinenglättwerk bei 5 bar Anpressdruck behandelt. Die Blätter wurden vor und nach diesem Verfahrensschritt spektroskopisch vermessen und mit der Kaolin-Bestimmungsmethode bewertet.

Die folgende Abbildung zeigt das am höchsten gefüllte Papier vor und nach der Glättung.

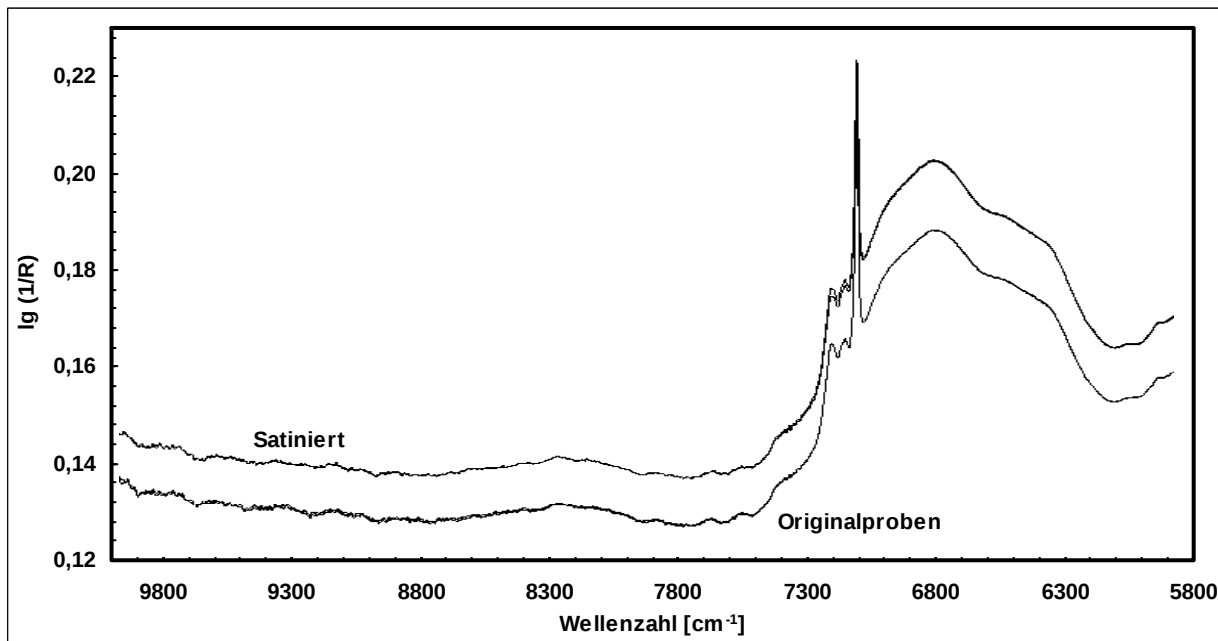


Abbildung 24: Vergleich der NIR-Spektren eines hochgefüllten Papieres vor und nach der Satinage (Maschinenglättwerk, Stahl/Kunststoff, 5 bar Anpressdruck)

Wie die Abbildung zeigt, erscheint das satinierte Papier im kurzwelligen Bereich des NIR-Spektrums „dunkler“ als das unsatinierte Papier. Dieser Effekt erscheint über den gesamten Bereich als ein konstanter Off-Set des Spektrums und sollte sich mit einfachsten Datenvorbehandlungen beheben lassen.

Die Ergebnisse der mathematischen Auswertung bestätigen dies. Bei einem referenzanalytisch bestimmten Kaolingehalt von 13,4 %, 28,9 % und 36,7 % ergaben sich die in der folgenden Abbildung dargestellten Kaolingehalte.

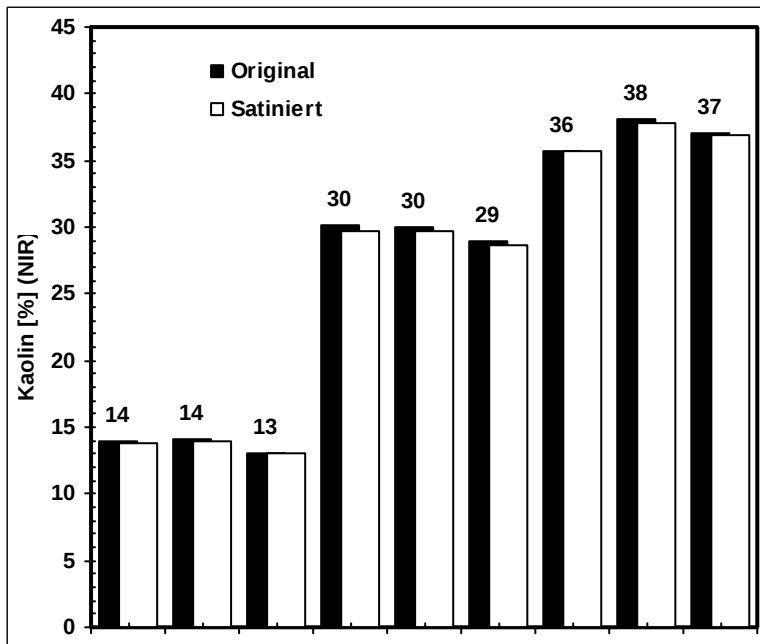


Abbildung 25: Ergebnisse der Bestimmung der Kaolingehalte verschieden gefüllter Muster vor und nach der Satinage

Es konnte festgestellt werden, dass sich die Kaolingehalte der NIR-Bestimmung durch die Satinage im Durchschnitt nur um 0,2 % verringerten, was noch innerhalb der statistischen Kennwerte der Methode von 0,4 % lag.

Als ein weiterer möglicher Grund der Komplikationen bei SC-Papieren wurde die Flächenmasse untersucht, die im Gegensatz zu den RK-Blättern mit ca. 52 bis 60 g/m² deutlich geringer ausfiel. Dazu wurden die vorhandenen SC-Papiere (13 Muster) sowohl einlagig als auch 2- und 4-lagig spektroskopisch vermessen und mit den Methoden für Lignin, Kaolin, Talkum und GCC bewertet. Das Ergebnis ist für den SC 14 in der folgenden Abbildung dargestellt, da dieser alle drei Füllstoffe in nachweisbaren Mengen enthielt.

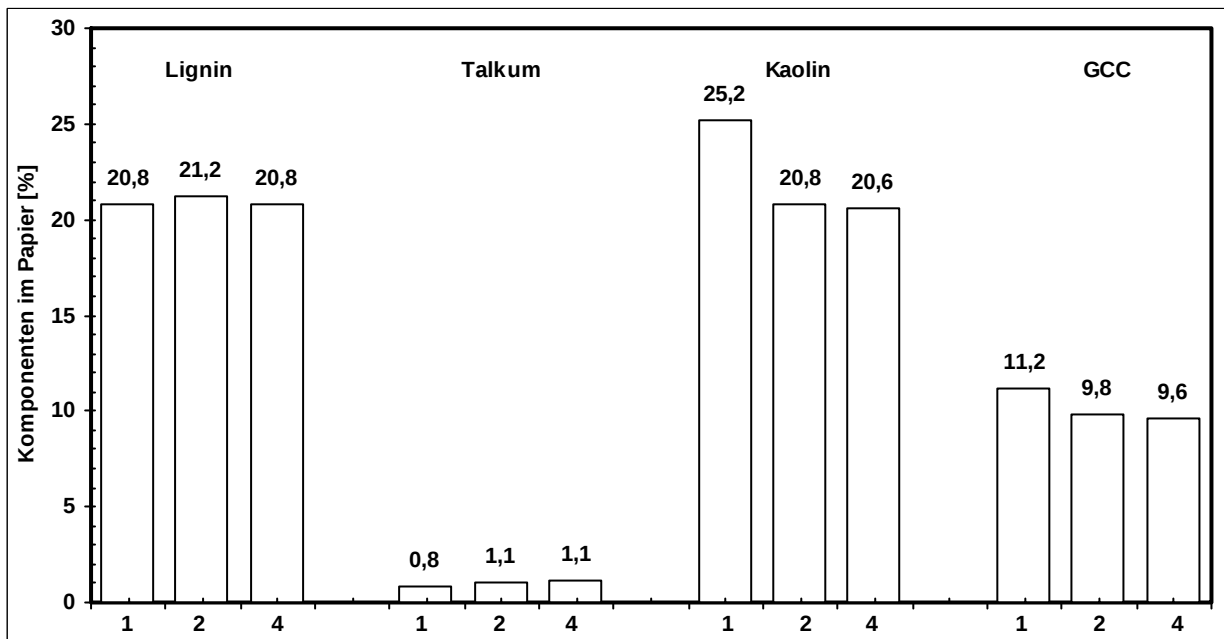


Abbildung 26: Vergleich der Ergebnisse der Bestimmungsmethoden für die Papierinhaltsstoffe bei veränderter Flächenmasse während der spektroskopischen Messung (durch 1-, 2- und 4-lagige Schichtung) für die Probe SC-14

Wie die Abbildung zeigt, traten bei den Ergebnissen zu den Füllstoffen erhebliche Abweichungen auf, wenn man die Bestimmung an einlagigen oder mehrlagigen Papieren durchführte. Dieser Effekt besitzt für die vorhandenen SC-Proben Allgemeingültigkeit.

Der Unterschied der Ergebnisse aus 2- und 4-lagiger Vermessung der Proben wird als im Verhältnis zu den Methodenfehlern gering eingeschätzt. Auf die Einhaltung einer Mindest-Flächenmasse von ca. 80 g/m² muss somit gedrungen werden.

Dass selbst unter Beachtung dieser Erkenntnisse Praxis-Muster erhebliche Schwierigkeiten im Vergleich von Referenzanalytik und NIR-Ergebnissen bereiten können, zeigt das folgende Beispiel der Untersuchung zweier ZDP-Papiere. Diese wurden in nicht-automatisierter und automatisierter Doppelveraschung und mittels NIR auf ihre Füllstoffgehalte hin bewertet. Die dabei aufgetretenen Unterschiede von bis zu 4 Kaolin-% ließen sich nicht erklären, so dass auf RFA und Diffraktionsanalyse zurückgegriffen wurde. Dabei ergab sich, dass im vorliegenden Falle die Bestandteile der Papiere, die nicht Kreide, Kaolin oder Faserstoff sind und somit in der Dopplerveraschung vollständig der Kreide und dem Kaolin zugerechnet werden, von erheblicher Menge waren. Mit diesen Werten konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der spektroskopischen Bestimmung den wirklichen deutlich näher kamen, als die der üblichen Methode (Veraschung).

Tabelle 21: Vergleich der Kaolinbestimmung mittels NIR und verschiedenen Referenzmethoden

	ZDP 1	ZDP 2
Doppelveraschung	7,4 %	12,2 %
automatische Doppelveraschung	7,2 %	11,8 %
RFA/Diffraktion	4,5 %	7,7 %
NIR-Spektroskopie	4,7 %	7,1 %
nicht Kaolin und Kreide	2,3 %	3,7 %

6.2.3 Methoden und Methodenkenwerte

Im Folgenden wurden die Methoden in ihren Parametern und Kennwerten detailliert dargestellt. Bis auf die Bestimmung des Lignin-Gehaltes verstehen sich die Angaben als Masse-% bezogen auf das Papier. Die Bestimmung des Ligningehaltes liefert Masse-% bezogen auf den Faserstoffanteil des Papiers. Damit geht das Ergebnis konform mit der klassischen Methode der Holzstoffbestimmung durch Auszählung, die sich ebenfalls nur auf den Faserstoffanteil bezieht.

Die Methoden für Talkum und PCC sind nur durch wenige Proben abgesichert, wobei die Talkum-Methode durch die Auswertung eines sehr spezifischen Peaks robuster als die PCC-Methode sein sollte.

Im Zusammenhang mit der GCC-Bestimmung ist, wie bereits beschrieben, darauf zu achten, dass PCC zum Teil als GCC gewertet wird und somit erst eine Abschätzung der PCC-Anteile vorzunehmen ist. Die Querempfindlichkeit wurde anhand der vorliegenden Proben einer Zumischung eines PCC's zu einem Faserstoff geprüft. Dazu wurden die PCC-gefüllten Proben mit der für GCC entwickelten NIR-Methode bewertet und die Ergebnisse in der Abbildung 27 mit den wirklichen Calciumcarbonat-Gehalten verglichen.

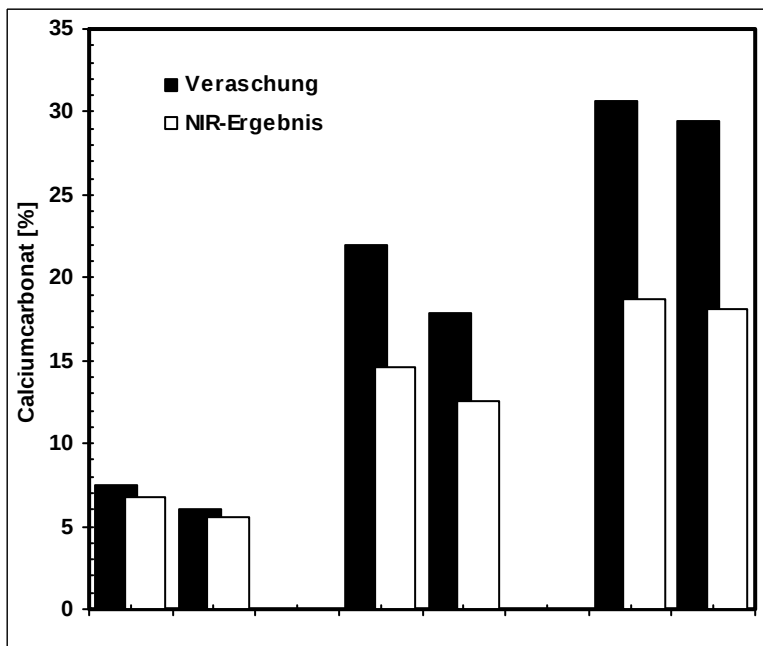


Abbildung 27: Ergebnisse der Anwendung der GCC-Methode (NIR-Ergebnis) für PCC-gefüllte Proben

Wie schon in der Spektrenauswertung beobachtet, wird das untersuchte PCC zwar als Calciumcarbonat gewertet; dies aber in deutlich verminderter Intensität. Stellt man die Ergebnisse der Veraschung und die der GCC-NIR-Methode gegenüber, so wird eine hohe Korrelation von $R^2 = 99,7 \%$ offensichtlich. Bei einem hohen Off-Set (konstanter Unterschied) von ca. 2 % Calciumcarbonat ergibt sich ein linearer Unterschied von 0,53. Damit täuscht 1 % PCC einen GCC-Gehalt von 0,53 % vor.

Alle Methoden gelten nur für ungestrichene und unbeschichtete Papiere.

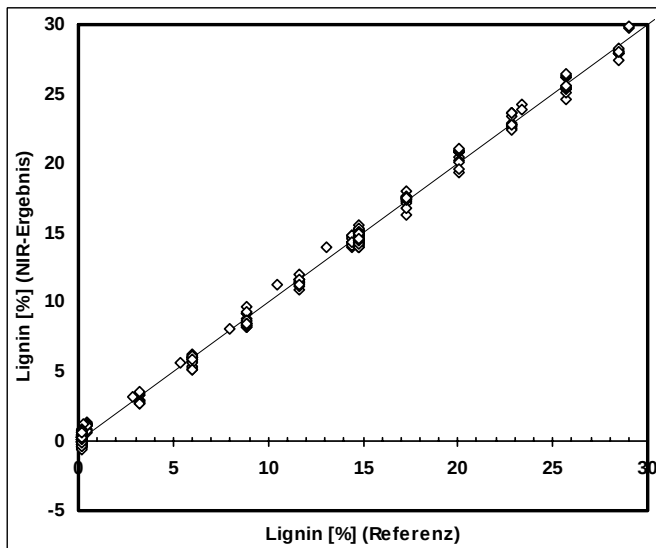


Abbildung 28: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für Lignin (Ulbricht-Kugel)

Tabelle 22: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Lignin (UK)

Referenzmethode	Ligninbestimmung (Jayme-Knolle-Rapp, Papier, <u>12</u> 464 (1958))
Anzahl verwendeter Standards	301
Anzahl ausgeschlossener Standards	6
Referenzwertebereich	0 - 29 %
Datentransformation	1. Ableitung (13 Punkte) + Vektor-Normierung
Spektralbereich	6.001 – 5.525 cm ⁻¹
Rang r	6
Methodenfehler RMSECV [%]	0,48
Methodenfehler RMSEE [%]	0,42
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	99,7
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	GCC bis 50 % Kaolin bis 39 % Talkum bis 2,5 % PCC bis 31 % TiO ₂ bis 5 % Nassfestmittel (Epichlorhydrin) bis 1 % Nassfestmittel (Formaldehyd) bis 5 %

Tabelle 23: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Lignin (GFS)

Referenzmethode	Ligninbestimmung (Jayme-Knolle-Rapp, Papier, <u>12</u> 464 (1958))
Anzahl verwendeter Standards	199
Anzahl ausgeschlossener Standards	4
Referenzwertebereich	0 - 29 %
Datentransformation	1. Ableitung (13 Punkte) + Vektor-Normierung
Spektralbereich	6.003 – 5.500 cm ⁻¹
Rang r	5
Methodenfehler RMSECV [%]	0,58
Methodenfehler RMSEE [%]	0,51
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	99,4
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	GCC bis 50 % Kaolin bis 39 % Talkum bis 2,5 % PCC bis 31 % TiO ₂ bis 5 %

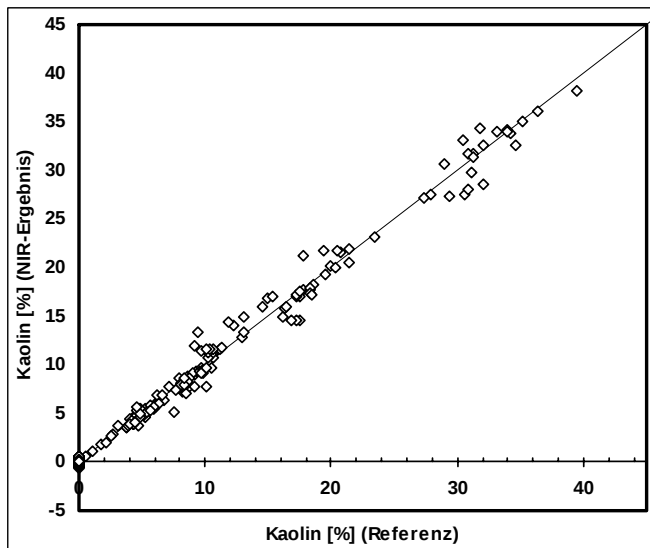


Abbildung 29: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für Kaolin (Ulbricht-Kugel)

Tabelle 24: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Kaolin (UK)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert)
Anzahl verwendeter Standards	339
Anzahl ausgeschlossener Standards	5
Referenzwertebereich	0 - 39 %
Datentransformation	Vektor-Normierung
Spektralbereich	7.098 – 7.000 cm ⁻¹ , 4.559 – 4.485 cm ⁻¹
Rang r	6
Methodenfehler RMSECV [%]	0,83
Methodenfehler RMSEE [%]	0,78
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	99,2
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	GCC bis 50 % Lignin bis 29 % Talkum bis 2,5 % PCC bis 31 % TiO ₂ bis 5 % Nassfestmittel (Epichlorhydrin) bis 1 % Nassfestmittel (Formaldehyd) bis 5 %

Tabelle 25: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Kaolin (GFS)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert)
Anzahl verwendeter Standards	201
Anzahl ausgeschlossener Standards	2
Referenzwertebereich	0 - 29 %
Datentransformation	1. Ableitung (13 Punkte)
Spektralbereich	7.100 – 7.000 cm ⁻¹ , 4.559 – 4.485 cm ⁻¹
Rang r	6
Methodenfehler RMSECV [%]	0,37
Methodenfehler RMSEE [%]	0,34
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	99,8
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	GCC bis 50 % Lignin bis 29 % Talkum bis 2,5 % PCC bis 31 % TiO ₂ bis 5 %

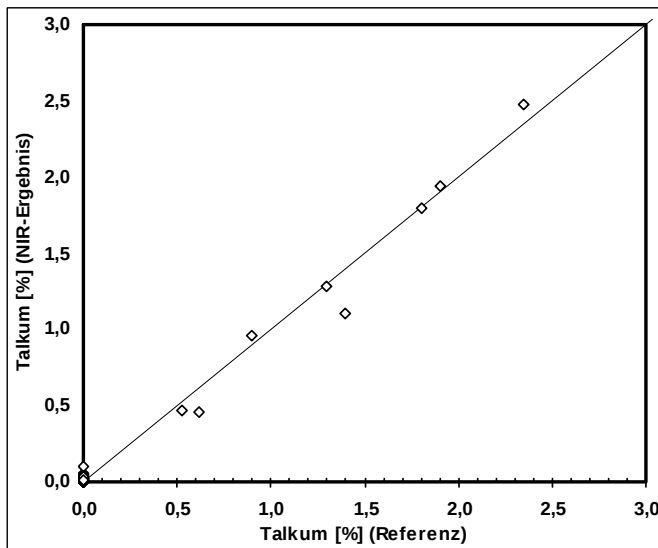


Abbildung 30: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für Talkum (Ulbricht-Kugel)

Tabelle 26: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Talkum (UK)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert) Veraschung (450 °C) und EDX
Anzahl verwendeter Standards	45
Anzahl ausgeschlossener Standards	5
Referenzwertebereich	0 – 2,35 %
Datentransformation	2. Ableitung (13 Punkte)
Spektralbereich	7.210 – 7.170 cm ⁻¹
Rang r	2
Methodenfehler RMSECV [%]	0,07
Methodenfehler RMSEE [%]	0,06
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	98,6
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	GCC bis 25 % Lignin bis 29 % Kaolin bis 24 % TiO ₂ bis 5 %

Tabelle 27: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Talkum (GFS)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert) Veraschung (450 °C) und EDX
Anzahl verwendeter Standards	187
Anzahl ausgeschlossener Standards	16
Referenzwertebereich	0 - 29 %
Datentransformation	1. Ableitung (13 Punkte)
Spektralbereich	7.100 – 7.000 cm ⁻¹ , 4.559 – 4.485 cm ⁻¹
Rang r	6
Methodenfehler RMSECV [%]	0,37
Methodenfehler RMSEE [%]	0,34
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	99,8
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	GCC bis 50 % Lignin bis 29 % Kaolin bis 39 % PCC bis 31 % TiO ₂ bis 5 %

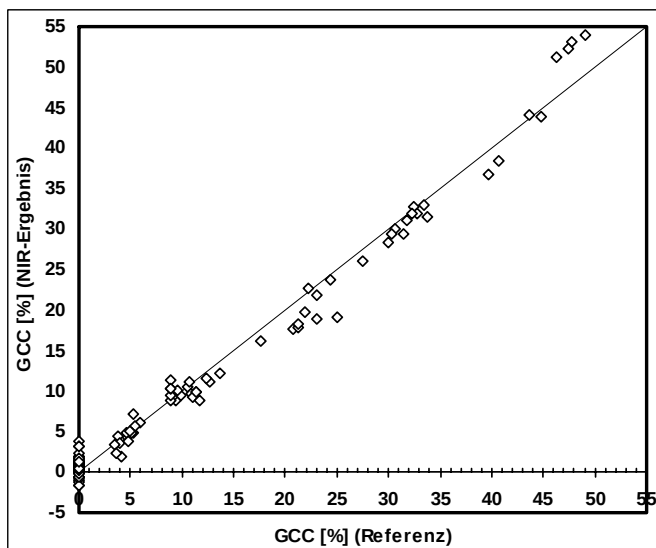


Abbildung 31: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für GCC (Ulbricht-Kugel)

Tabelle 28: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für GCC (UK)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert) Veraschung (450 °C) und EDX
Anzahl verwendeter Standards	140
Anzahl ausgeschlossener Standards	2
Referenzwertebereich	0 - 49 %
Datentransformation	2. Ableitung (25 Punkte)
Spektralbereich	3.994 – 3.918 cm ⁻¹
Rang r	5
Methodenfehler RMSECV [%]	1,89
Methodenfehler RMSEE [%]	1,77
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	97,9
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	Lignin bis 29 % Kaolin bis 35 % Talkum bis 2,5 % TiO ₂ bis 5 %

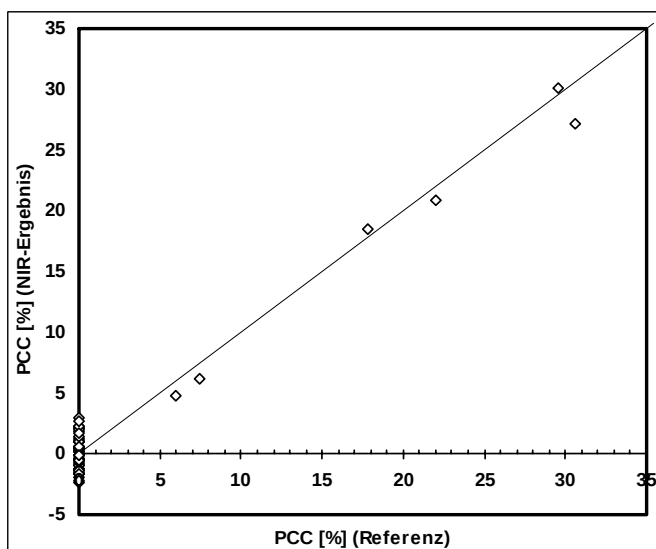


Abbildung 32: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für PCC (Ulbricht-Kugel)

Tabelle 29: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für PCC (UK)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert)
Anzahl verwendeter Standards	63
Anzahl ausgeschlossener Standards	2
Referenzwertebereich	0 - 31 %
Datentransformation	2. Ableitung (25 Punkte)
Spektralbereich	7.038 – 7.200 cm ⁻¹
Rang r	5
Methodenfehler RMSECV [%]	1,6
Methodenfehler RMSEE [%]	1,4
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	95,5
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	Lignin bis 29 % Kaolin bis 24 % TiO ₂ bis 5 %

Tabelle 30: Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für PCC (GFS)

Referenzmethode	Veraschung (575 und 900 °C, z.T. automatisiert)
Anzahl verwendeter Standards	63
Anzahl ausgeschlossener Standards	0
Referenzwertebereich	0 - 31 %
Datentransformation	Vektor Normierung
Spektralbereich	7.038 – 7.200 cm ⁻¹
Rang r	7
Methodenfehler RMSECV [%]	1,1
Methodenfehler RMSEE [%]	0,8
Bestimmtheitsmaß R ² [%] (für RMSECV)	97,1
Berücksichtigte Matrixeinflüsse	Lignin bis 29 % Kaolin bis 24 % TiO ₂ bis 5 %

6.2.4 Anwendung der NIR-Methoden auf Praxis-Muster

Die vorliegenden Bestimmungsmethoden wurden an den 13 SC- und 4 ZDP-Papieren, welche referenzanalytisch bezüglich ihres Anteils an Kaolin, Calciumcarbonat und Talkum untersucht wurden, überprüft. Verwendung fanden dazu die Spektren der zweilagig vermesenen Proben. Die Bestimmung der Holzstoffgehalte sollte nur selektiv an zwei Proben erfolgen, die sich anhand ihrer NIR-Ergebnisse besonders stark voneinander unterscheiden.

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils v.l.n.r. zuerst die SC Papiere und dann die ZDP Papiere in der Reihenfolge ihrer Nummerierung im direkten Vergleich von Referenzwert und NIR-Ergebnis.

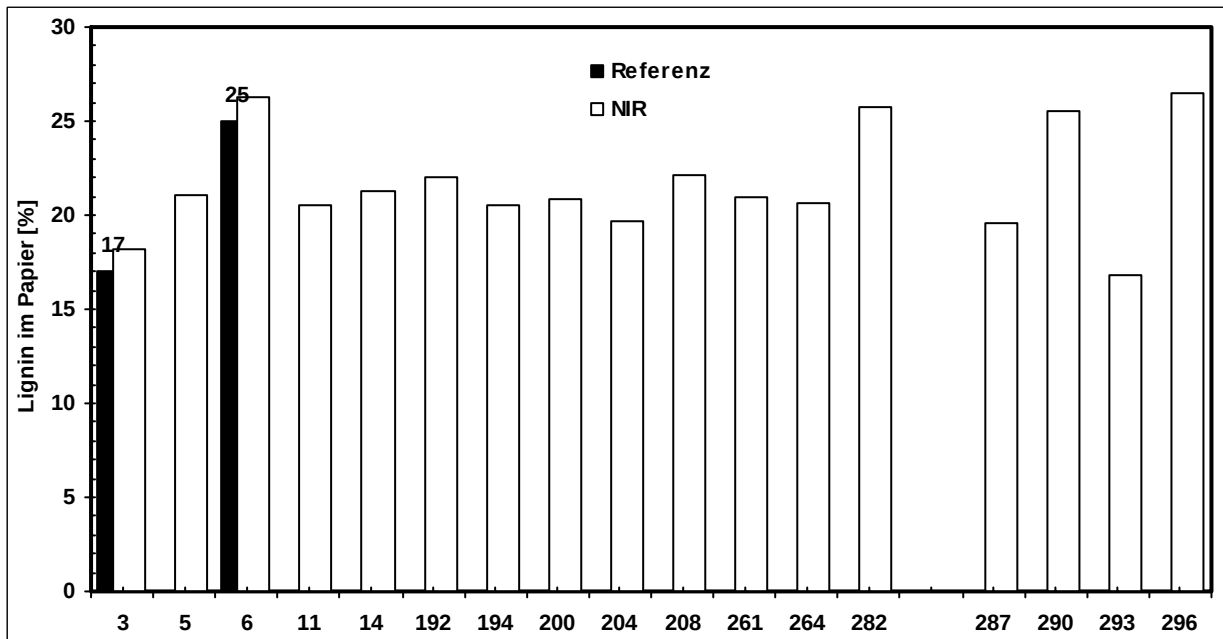


Abbildung 33: Gegenüberstellung der Bestimmung der Ligningehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode (links SC, rechts ZDP)

Die Abbildung zeigt, dass die meisten SC-Muster mit einem Ligningehalt im Faserstoff um 20 % bewertet werden. Die beiden Muster mit dem höchsten und niedrigsten Ligningehalt wurden der Referenzanalytik zugeführt. Das dort erhaltenen Ergebnis für den Holzstoffgehalt wurde mit Hilfe eines mittleren angenommenen Ligningehaltes von 28 % (Nadelholz) in Lignin umgerechnet, da für SC-Papiere hauptsächlich Nadelholz-CTMP, aber auch TMP und Holzschliff eingesetzt wird. Die absolute Abweichung der jeweiligen Ergebnisse betrug in beiden Fällen weniger als 1,5 % Lignin, was wiederum einem Holzstoffanteil von ca. 4,5 % entspricht.

Die beiden Zeitungsdruckpapiere am äußersten rechten Rand der Abbildung sind zum einen aus 100 % Altpapier und zum anderen aus 100 % Holzstoff hergestellt und wurden NIR-spektroskopisch mit 16 bzw. 27 % Lignin bewertet, was eine sinnvolle Zuordnung ist.

Da der Anteil von Lignin im Holzstoff je nach Rohstoff zwischen ca. 25 % (Laubholz) und 28 % (Nadelholz) schwanken kann, teilweise auch außerhalb dieser Grenzen liegt, ist allein dadurch eine Unsicherheit in der Holzstoffbestimmung mittels NIR-Spektroskopie begründet.

Für die folgenden Darstellungen standen jeweils Referenz- und NIR-Wert zur Verfügung.

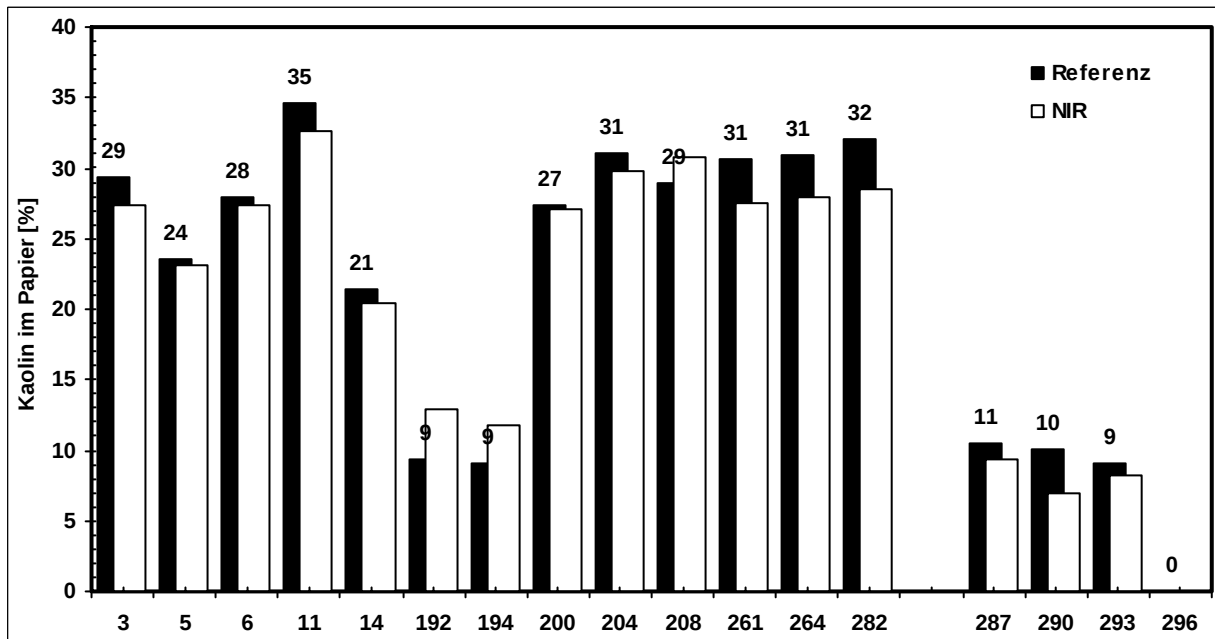


Abbildung 34: Gegenüberstellung der Bestimmung der Kaolingehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode

Wie zu erkennen, schwanken die Kaolingehalte der Muster zwischen 0 % und 35 %, was somit den gesamten Kalibrationsbereich ausfüllt. In vollständiger Übereinstimmung der beiden Bestimmungsmethoden wurde die Kaolin freie ZDP-Probe bewertet. Für alle anderen Proben ergeben sich Unterschiede zwischen Referenz und NIR-Methode, die meist größer als die aus der Methode zu erwartende Abweichung von 0,4 Kaolin-% sind. Im Mittel kann diese Abweichung mit einem RMSEP von 2,2 Kaolin-% angegeben werden. Im Gegensatz zur Messung an einlagigen Mustern, die einen RMSEP von 3,7 % ergab, ist dies eine erhebliche Verbesserung.

In der folgenden Abbildung wird der zum Talkumgehalt der Proben dargestellt. Dabei ist zu bedenken, dass die Einteilung der y-Achse hier in einer anderen Größenordnung vorliegt, die absoluten Abweichungen zwischen Referenzwert und NIR-Ergebnis somit auch anders einzuschätzen sind.

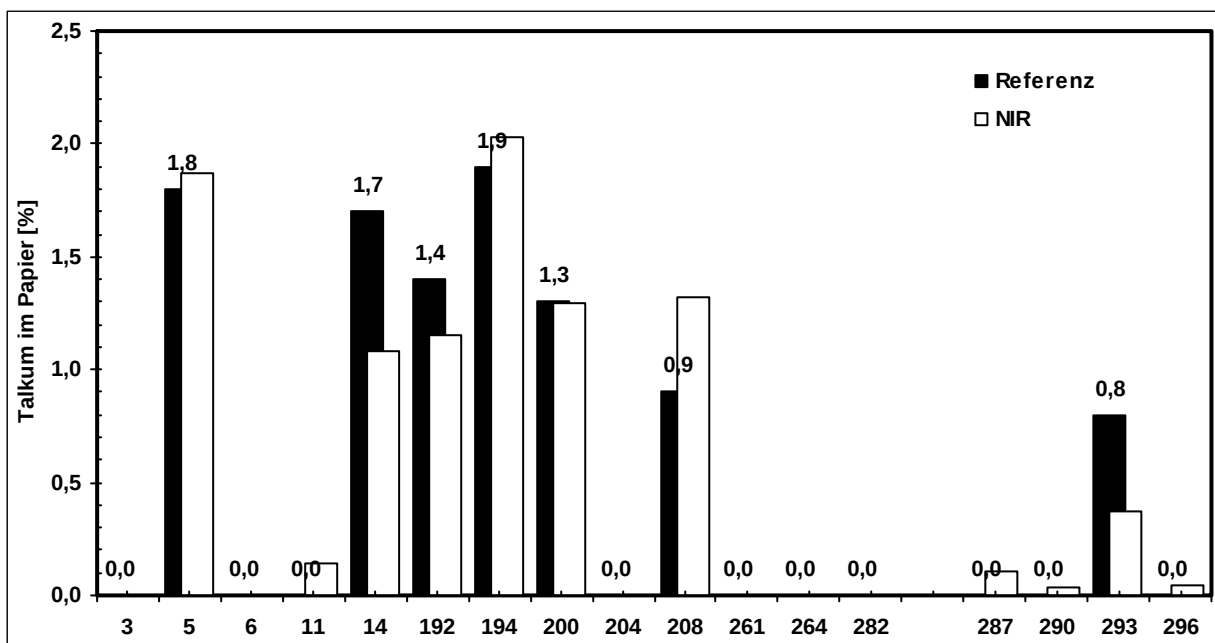


Abbildung 35: Gegenüberstellung der Bestimmung der Talkumgehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode

Auch in diesem Falle sind deutliche Abweichungen zu erkennen, die aber durchschnittlich nur zu einem RMSEP von 0,23 Talkum-% führen. Dies ist im Gegensatz zur Messung einlagiger Proben (0,45 %) ebenfalls eine Halbierung des mittleren Fehlers.

Im Vergleich der Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes ist zu bedenken, dass die Referenzmethode den Gesamt-Kreidgehalt, die NIR-Methode aber nur den GCC-Gehalt und 53 % des PCC-Gehaltes wiederzugeben vermag.

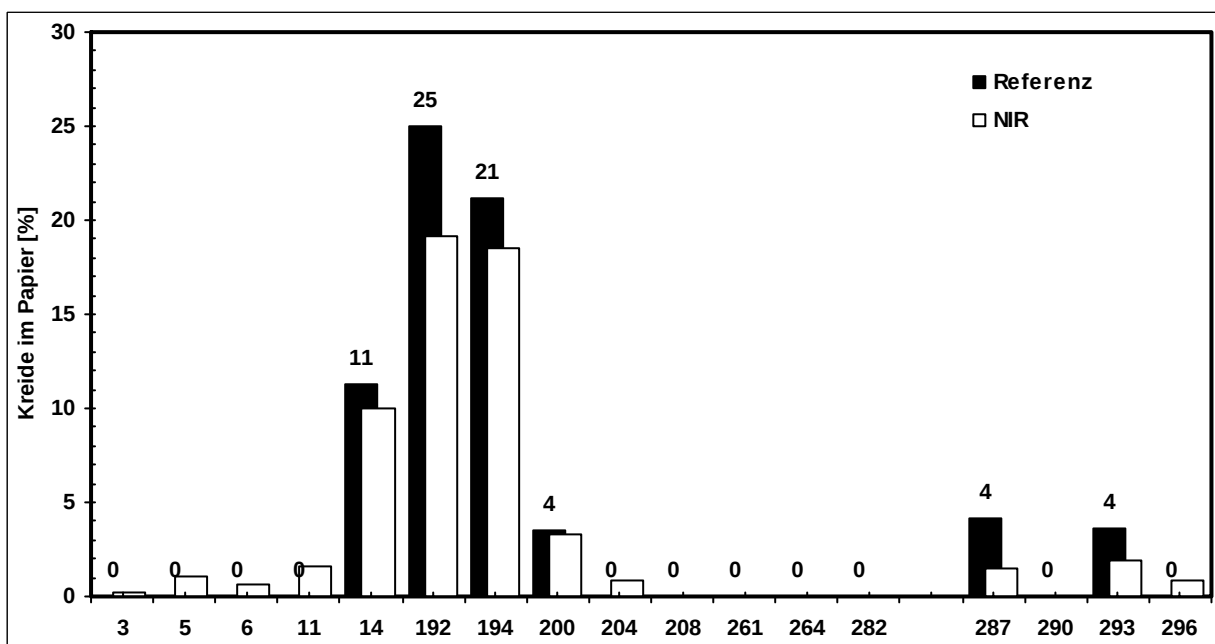


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Bestimmung der Kreide-Gehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode

Der RMSEP der Bestimmung liegt mit 1,9 GCC-% im Bereich der Methodenkennwerte (RMSECV = 1,89 %). Die NIR-Ergebnisse sind aber in allen Mustern, in denen die Referenzmethode Kreide nachweisen konnte, zu gering, was sicherlich nicht in allen Fällen durch die Verwendung von PCC erklärt werden kann.

Werden die Ergebnisse der Referenzmethode und der NIR-Bestimmungen bezüglich Talkum, Kaolin und Kreide addiert und miteinander verglichen, so ergibt sich für den Füllstoffgehalt ein RMSEP von 2,3 %.

6.3 Themenschwerpunkt III: Wasserrückhaltevermögen

Dritter Themenschwerpunkt war die Charakterisierung physiko-chemischer Parameter von Papieren, speziell des Fibrillierungszustandes.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Borchers und Plew [14] sind in der folgenden Abbildung zunächst die NIR-Spektren von Proben einer Refinermahlung dargestellt. Der verwendete Faserstoff war FS 24 (Fi-Si).

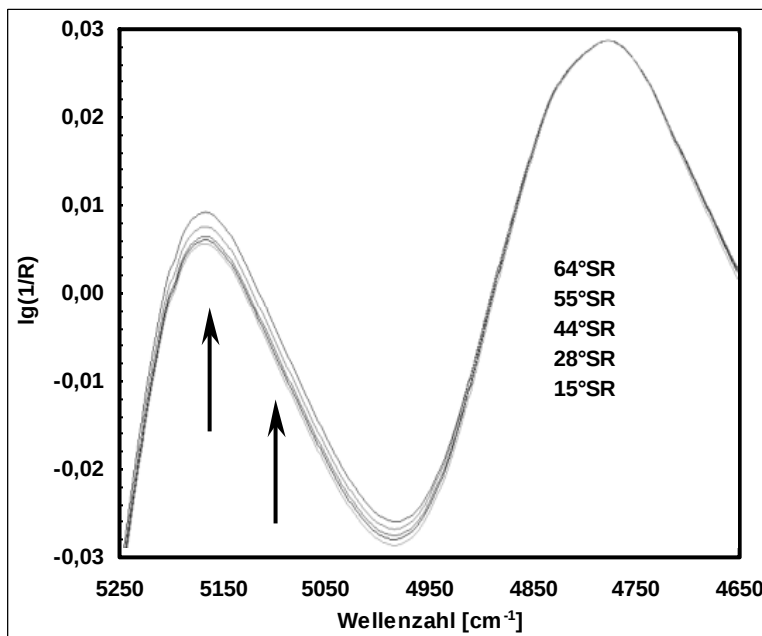


Abbildung 37: Originalspektren eines verschieden intensiv gemahlenden Zellstoffes im Bereich der Wasserbande (Veränderungen im Verlauf der Mahlung sind markiert)

Abbildung 37 zeigt, normiert am Faserstoff-Peak von 4.750 cm^{-1} , die Veränderungen des Wasser-Peaks. Die Proben wurden alle unter Normklima vermessen. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme der Intensität des Wasser-Peaks, die sich scheinbar nur am Peak-Maximum und der langwelligen Flanke vollzieht. Das dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die Auswertung der Methodenentwicklung zum WRV (Wasserrückhaltevermögen) einer großen Anzahl von gemahlenden Faserstoffmustern.

Das WRV ist ein Parameter, der den Quellungszustand eines Faserstoffes charakterisiert. Er hängt aber auch von den chemischen und morphologischen Oberflächenbeschaffenheit (z.B. Grad der Verhornung, spez. Oberfläche, Fibrillierungszustand) des Fasermaterials ab.

Für sieben Faserstoffe und annähernd 100 Mahlungszustände wurde eine NIR-Bestimmungsmethode entwickelt, die den WRV anpassen kann. Dabei ist bemerkenswert, dass für alle Faserstoffe (verschiedene Nadel- und Laubhölzer) eine einzige Methode ver-

wendet werden kann. Die Parameter dieser Methode sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 31: Parameter und Ergebnisse bei Verwendung des Gesamtdatensatzes (UK)

Anzahl verwendeter Mahlungszustände	96
Referenzwertebereich	98 - 310 WRV-%
Datentransformation	MSC
Spektralbereich	7.500 – 4.250 cm^{-1}
Rang r	10
Methodenfehler RMSECV	7,7 WRV-%
Bestimmtheitsmaß R^2 [%]	97,0
Anzahl eliminierter Mahlungszustände	0

Die zu dieser Methode gehörigen PLS-Vektoren liefern ein zuverlässiges Bild davon, welche Spektralbereiche besonders für die Ergebnisbildung verantwortlich sind. Die ersten drei der insgesamt zehn PLS-Vektoren sind in Abbildung 38 dargestellt.

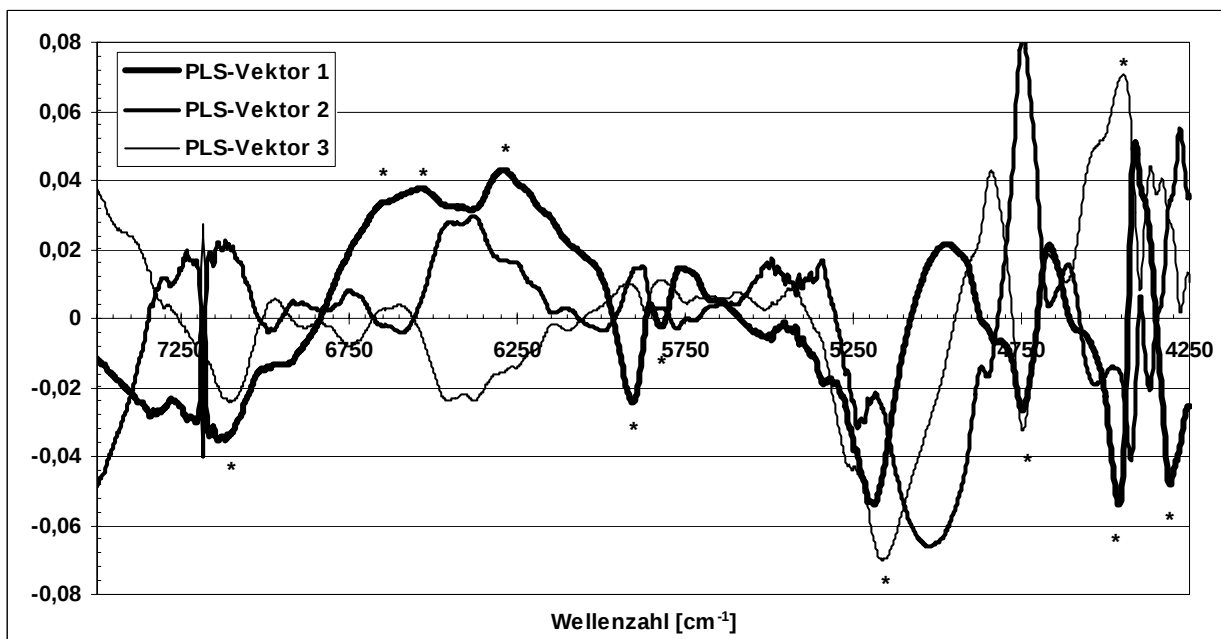


Abbildung 38: PLS-Vektoren 1 bis 3 der Bestimmungsmethode des WRV aus den NIR-Spektren

Entscheidenden Einfluss auf die Ordnung der Spektren nach dem WRV hat PLS-Vektor 3. Dieser führt zu einem R^2 von über 91 %. Die folgenden PLS-Vektoren sind hauptsächlich nur noch dafür verantwortlich, einen der sieben Zellstoffe an die Ideallinie heranzubringen. PLS-Vektor 3 wird von zwei Peaks dominiert, die bei 5.150 und 7.100 cm^{-1} im negativen Sinne wichten sowie einem Peak bei 4.439 cm^{-1} , der für die Erhöhung der WRV-Werte in der Kalibration sorgt.

Damit ist die Bedeutung der langwelligen Seite des Wasser-Peaks (5.190 cm^{-1}) für die Ermittlung des WRV nachgewiesen.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der WRV-Bestimmung wurde eine Mahlungsreihe des FS 25 (Bi-Sa) (Jokro-Mühle) NIR-spektroskopisch untersucht. In der Auswertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die NIR-Methode ausschließlich an Mustern einer Refiner-Mahlung erstellt wurde und die Bestimmung des WRV während der Kalibration in Fritten mit Glasfilterboden erfolgte, während die Validationsmuster in Fritten mit Kugel bewertet wurden. Auch die Zentrifugation erfolgte an verschiedenen Standorten mit unterschiedlichen Geräten.

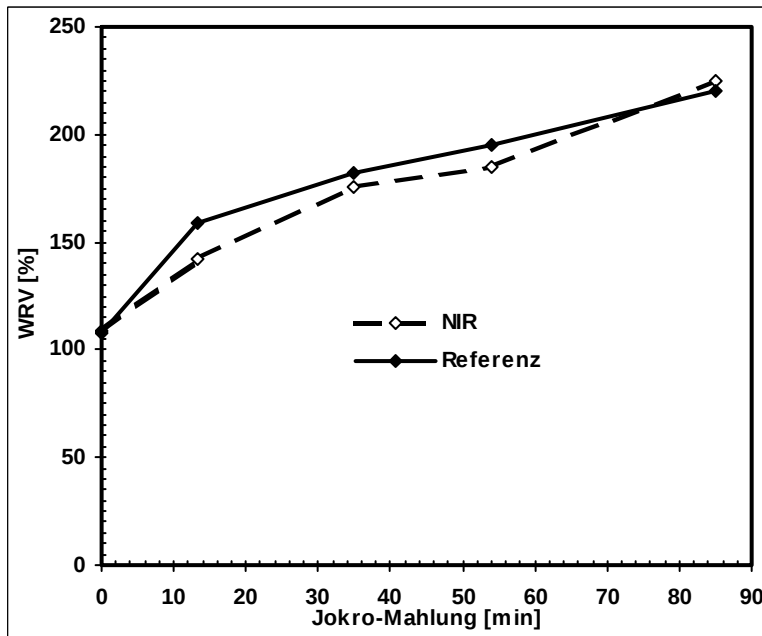


Abbildung 39: Bestimmung des WRV einer Jokro-Mahlungsreihe mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode

Wie die Abbildung 39 zeigt, kann sowohl Nullpunkt als auch Verlauf der WRV-Entwicklung mittels NIR-Spektroskopie nachvollzogen werden. Der mittlere Fehler ist dabei mit 10 WRV-% anzugeben, was im Vergleich zum RMSECV von 7 WRV-% und unter den geschilderten Begleitumständen als im akzeptablen Bereich liegend angesehen werden kann.

Gleichermaßen wurden auch die NIR-Methoden der Refiner-Mahlung zur Rohdichte und Faserlänge auf die Muster der Jokro-Mahlung angewandt. Dabei mussten speziell die Methoden für Laubholz benutzt werden. Zum Parameter Rohdichte (scheinbare Blattdichte nach DIN EN 20 534) wurden die Referenzwerte nach klassischen Papierprüfungsmethoden erhoben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für beide Parameter in der folgenden Abbildung 40 dargestellt.

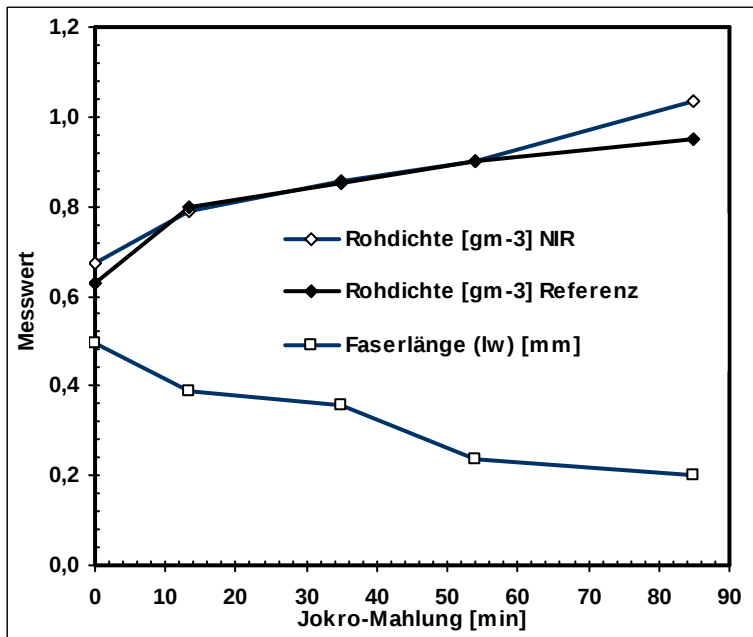


Abbildung 40: Bestimmung von Rohdichte und mittlerer Faserlänge einer Jokro-Mahlungsreihe mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode

Wie zu erkennen, kann die Rohdichte mittels NIRS bis auf die höchstgemahlene Probe im Rahmen der Methodengenauigkeit von $0,02 \text{ g/m}^3$ nachvollzogen werden.

Die mittlere Faserlänge fällt laut NIR-Bestimmung während der Mahlung erwartungsgemäß.

Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit die NIR-Methoden zur Bestimmung physiko-chemischer Parameter hinreichend robust sind, auch Veränderungen, die nicht durch Mahlungseinflüsse induziert sind, zu erfassen. Dazu wurden die RK-Blätter der Mahlungsreihe im Maschinenglättwerk bei 5 bar Anpressdruck verdichtet und danach erneut NIR-spektroskopisch vermessen. Die scheinbare Blattdichte wurde ebenfalls erneut bestimmt.

Die Ergebnisse der Referenz- und der NIR-Methode sind im Vergleich vor und nach der Verdichtung der RK-Blätter in Abbildung 41 dargestellt.

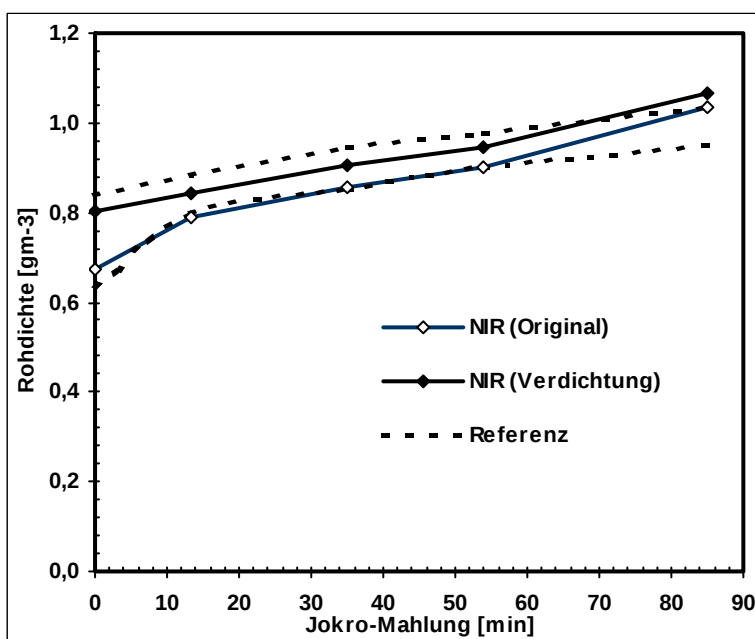


Abbildung 41: Bestimmung der Rohdichten einer Jokro-Mahlungsreihe mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode vor und nach der Sattinage

Wie zu erkennen, steigt die scheinbare Blattdichte im Mittel um ca. $0,1 \text{ g/m}^3$. Die ungemahlene Probe erfährt sogar eine Verdichtung um ca. $0,2 \text{ g/m}^3$.

Die NIR-Ergebnisse können hier die Referenzwerte nicht im Rahmen der zu erwartenden Methodengenauigkeit wiedergeben. Sie geben aber die Tendenz der Blattdichte-Entwicklung richtig an. Bemerkenswert ist, dass die deutliche Erhöhung der Dichte der ungemahlene Probe auch im NIR-Ergebnis abzulesen ist.

Auch die Robustheit der NIR-Methode zur Bestimmung des WRV wurde untersucht. Dabei ist zu bedenken, dass die NIR-Methode das WRV des feuchten Faserstoffes aus den Eigenschaften des klimatisierten RK-Blattes ermittelt, das somit eine Trocknung bei 94°C erlebt hat. Im Vergleich dazu standen hier Muster zur Verfügung, die initial-feucht luftgetrocknet wurden sowie Muster, die 840 Sekunden statt der üblichen 420 Sekunden im RK-Trockner verweilten und solche, die bei 140°C getrocknet wurden. Diese wurden im Vergleich zu einer herkömmlichen RK-Probe NIR-spektroskopisch bewertet. Da die NIR-Methode nur einen Zusammenhang zwischen Suspensionseigenschaft und RK-Blatt herstellen kann, wurden die Ergebnisse auf das RK-Blatt normiert.

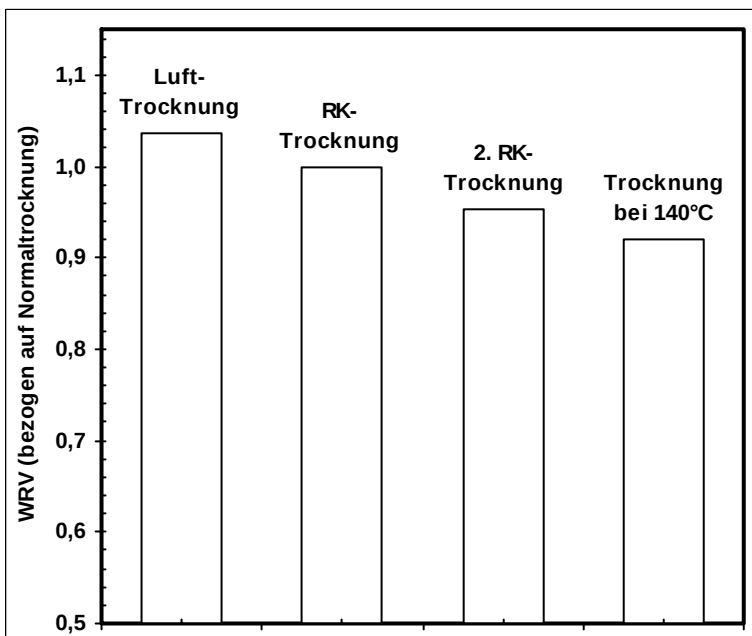


Abbildung 42: Bestimmung des WRV unterschiedlich getrockneter Proben eines Zellstoffes, normiert auf die RK-Trocknung

Die Abbildung zeigt, dass dem luftgetrockneten Blatt ein ca. 4 % höherer WRV-Wert zugewiesen wird, als einem RK-Blatt und somit offensichtlich im korrekten Zusammenhang mit den Vorgängen während der Trocknung von Faserstoffen die Verhornung hier weniger ausgeprägt ist, als bei einer 94°C -Trocknung.

Eine zweite RK-Trocknung hingegen hat offensichtlich, trotz gleichbleibender Temperatur, auch einen Einfluss auf die physiko-chemischen Eigenschaften dieser Faserstoffes. Erwartungsgemäß führt die Trocknung bei 140°C zu einer Verringerung des durch die NIR-Methode angegebenen WRV-Wertes, was auch hier durch einen erhöhten Verhornungsgrad zu erklären ist.

Zusammenfassend ist darauf hinzuweisen, dass die Untersuchungen zum Wasserrückhaltevermögen und somit auch der Verhornung ausschließlich an nahezu füllstofffreien, gebleichten Zellstoffen durchgeführt wurden. Aber auch bei diesen Proben wurden die NIR-Methoden durch verschiedene Einflüsse, wie z.B. veränderte Flächenmasse der Proben, teilweise ge-

stört. Eine Übertragung auf Praxis-Proben, die neben Lignin auch eine Vielzahl von Füllstoffen und Additiven enthalten, scheint momentan nicht möglich.

6.4 Themenschwerpunkt IV: Druckfarben

Im nächsten Themenschwerpunkt wurden die Druckfarben des Vierfarbendruckes genauer untersucht. Dazu stand der Probensatz eines druckfarbenfreien Papiers zur Verfügung, das jeweils separat mit Schwarz (Ruß) und den drei Farben Cyan, Gelb und Magenta bedruckt war. Aus diesen Druckmustern wurden sowohl in reiner Form der Farben RK-Laborblätter mit Rückwasser als auch Nutschenblätter hergestellt, als auch in Abmischung der einzelnen Farben mit unbedrucktem Papier und zwar in Abstufungen zu 15 %, 25 %, 35 %, 75 % und 100 %, wobei 100 % jeweils dem maximalen Masseauftrag einer Farbe entsprach.

Darüber hinaus wurden auch Farbmischungen unter Verwendung von jeweils $\frac{1}{4}$ der vier Farben („gleich“) und zu 35 % Gelb, 25 % Cyan, 25 % Magenta und 15 % Schwarz („ungleich“) erstellt und ebenfalls in den Abstufungen 0 %, 15 % bis 100 % zum unbedruckten Papier zugemischt. Letztergenannte Mischung entspricht etwa dem im Tiefdruckverfahren verdruckten Masseanteile der verschiedenen Farben.

6.4.1 Qualitative Betrachtungen

Im Folgenden werden zunächst die Spektren des NIR- sowie des VIS-Bereich diskutiert. Abbildung 43 zeigt die NIR-Spektren der vier Zumischungsreihen der jeweiligen Einzelkomponenten.

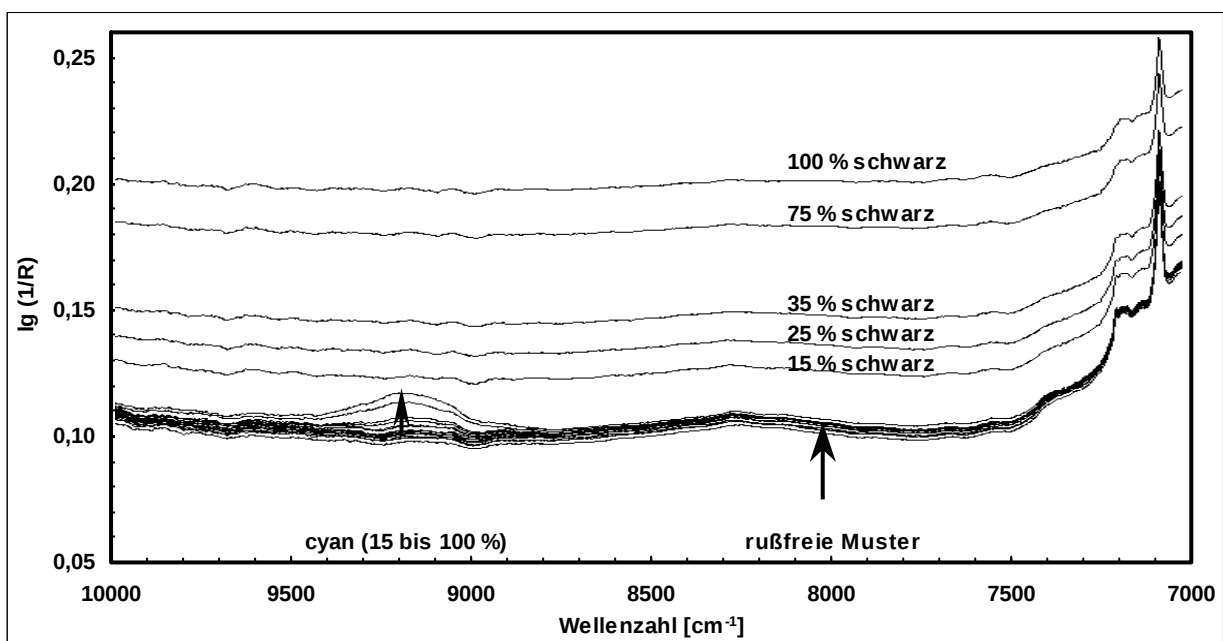


Abbildung 43: Originalspektren von Papieren mit Zumischungen der Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb (BT-Proben)

Er wird offensichtlich, dass allein die rußhaltigen Proben die NIR-Spektren deutlich zu beeinflussen vermögen. Da der Ruß auch im NIR-Bereich „schwärzend“ wirkt, steigen die scheinbaren Absorbanzen der Muster mit Zunahme des Rußgehaltes über den gesamten dargestellten Bereich an.

Weiterhin erkennbar ist ein breiter Peak, der von der Cyan-Komponente hervorgerufen wird (ca. 9.200 cm^{-1}). Da solch intensive Oberschwingungspeaks selten sind und sich außerdem keinerlei Grund-, Kombinations- und Oberschwingungspeaks im langwelligeren Bereich finden lassen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um eine elektronische Schwingung handelt.

Durch die Komponenten Gelb und Magenta werden keine nachweisbaren Veränderungen induziert. Die Spektren dieser Proben liegen nahe der druckfarbneutralen Probe und unterscheiden sich von dieser nicht systematisch.

Abbildung 44 zeigt die Spektren der Proben im sichtbaren und sehr nahem Infrarotbereich. Dabei sind nur die Proben mit jeweils 100 % Farbanteil und die unbedruckte Probe dargestellt. Wie schon im Schwerpunkt Wareneingangskontrolle überlappen auch hier die Messbereiche zwischen 1.000 nm und 1.100 nm .

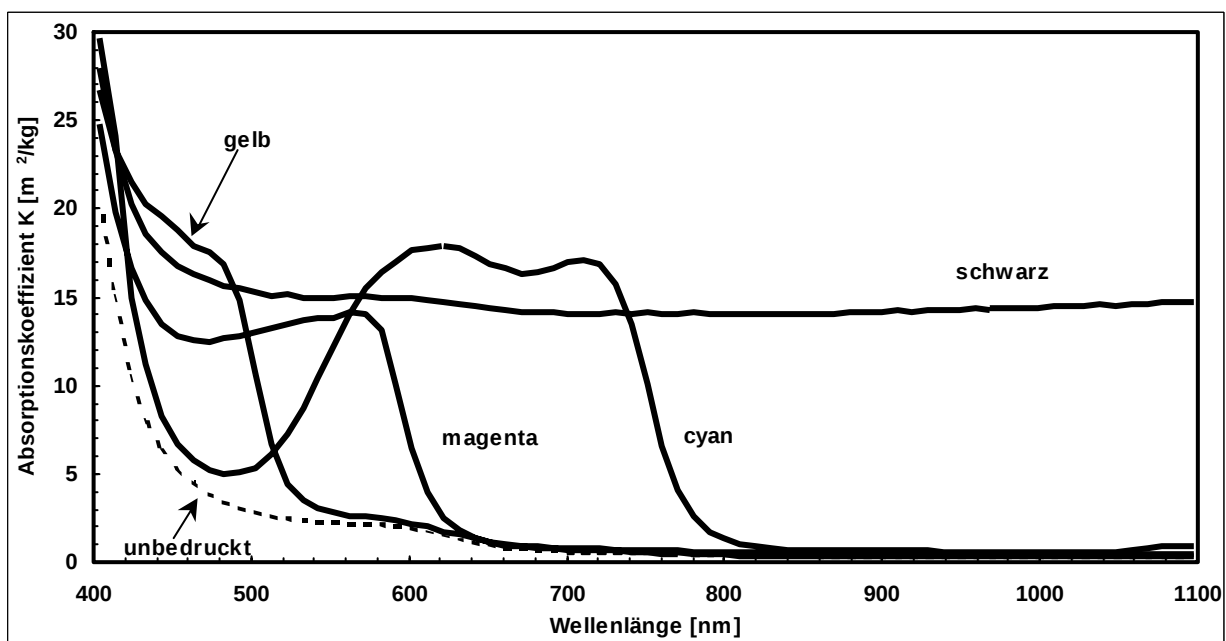


Abbildung 44: Absorptionskoeffizienten der Papiere mit jeweils maximaler Zumischung der Grundfarben im sichtbaren und sehr nahem infraroten Bereich

Wie schon in Abbildung 43 lassen sich die Spektren der Proben mit Zumischungen von Gelb, Magenta und Cyan zwischen 1.000 und 1.100 nm kaum von der unbedruckten Probe unterscheiden. Die geringe Erhöhung des Absorptionskoeffizienten bei 1.100 nm ist der im NIR-Spektrum bei 9.200 cm^{-1} beobachtbare Peak von Cyan. Erst unterhalb von 800 nm machen sich die Farbkomponenten, dann direkt als sichtbare Farbe, differenziert bemerkbar.

Auch das Spektrum der geschwärzten Probe schließt sich unmittelbar an das NIR-Spektrum mit sehr hohen Absorptionskoeffizienten an und bleibt fast bis 450 nm gleichbleibend schwarz.

Die herkömmliche Messung des Druckfarbengehaltes, besonders der Schwarzpigmente, von Papieren bei 950 nm mittels des sog. ERIC-Wertes kann hier nur in ihrer Sinnhaftigkeit bestätigt werden. Gleichfalls kann hinzugefügt werden, dass diese Messung durchaus zwischen 820 und 1300 nm (mit Ausnahme des Bereiches um 1100 nm) durchgeführt werden kann.

6.4.2 Quantitative Betrachtungen

Die Farbkomponente, die das NIR-Spektrum am stärksten beeinflusst, ist „schwarz“, und wird durch die Verwendung von Ruß verursacht. Zur quantitativen Auswertung stehen zwei grundsätzliche Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Ausnutzung der „Schwärzung“ des Gesamtspektrums, also der Verschiebung der Absorbanzen in positive Richtung.
2. Alternativ kann die Auswertung des einen bekannten Peaks bei 3.950 cm^{-1} erfolgen.

Wie in Abbildung 43 gezeigt, verschieben sich die NIR-Spektren bei Zumischung von Ruß gleichmäßig zu positiven scheinbaren Absorbanzen. Die „bunten“ Farben zeigen hingegen keinen solchen Einfluss auf die Spektren.

Bei Zugabe von jeweils der gleichen Menge der einzelnen Farben zur Farbmischung „gleich“ beträgt der Rußanteil in der Mischung 25 %. Damit ist zu erwarten, dass 100 % der Farbmischung „ungleich“ genau 60 % der Farbmischung „gleich“ entsprechen. Dies ergibt sich aus den jeweiligen Anteilen an Ruß von 15 % bzw. 25 % im Schwarz der jeweiligen Mischungen. Abbildung 45 zeigt, dass gemessen an den Spektralkurvenverläufen, dies aber keineswegs der Fall ist. Es erscheint, als hätte die Mischung „ungleich“ deutlich mehr als nur 15 % schwarze Druckfarbenanteile.

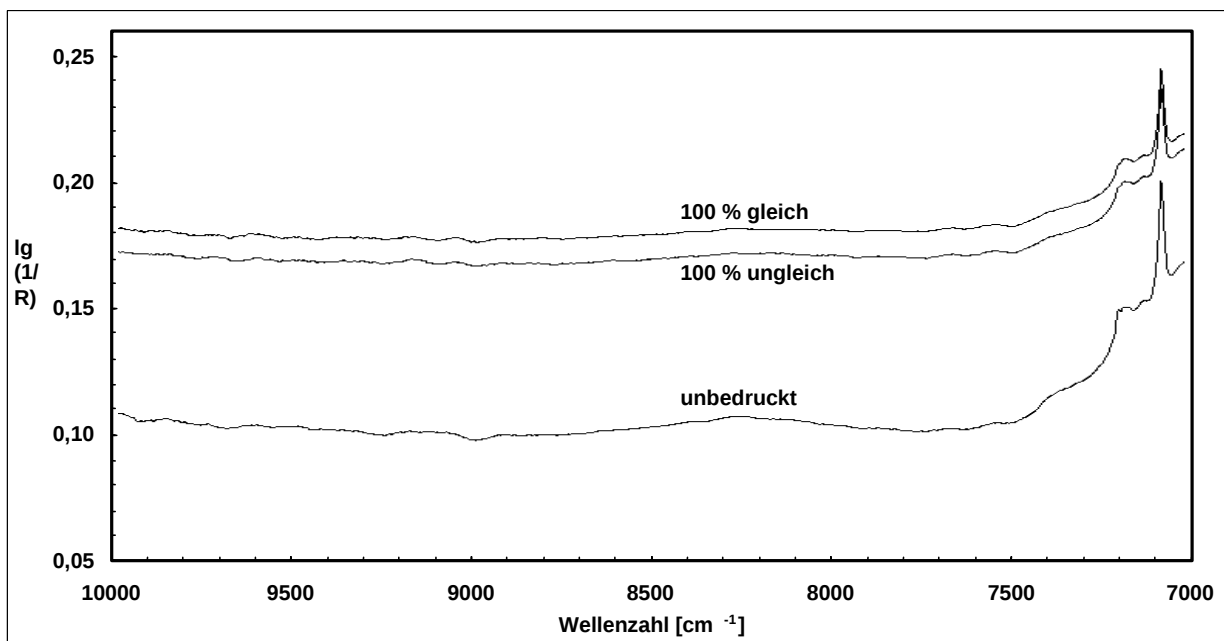


Abbildung 45: Vergleich der UK-Spektren bei vollständiger Zugabe der Farbmischungen „gleich“ (25 % schwarz) und „ungleich“ (15 % schwarz)

Die Datenlage gewinnt an Komplexität, wenn die Spektren bei Zugabe von Farbmischungen mit denen der alleinigen Zugabe von Ruß verglichen werden. Voraussetzung ist hier, dass 100 % Zugabe der Farbmischung „gleich“ mit 25 % Ruß einer Zugabe von 25 % Ruß als Einzelkomponente entsprechen. 100 % Zugabe der Mischung „ungleich“ entspricht somit genau 15 % Ruß als Reinkomponente.

Der Vergleich der NIR-Spektren dieser vier Muster mit dem unbedruckten Papier ist in Abbildung 46 dargestellt.

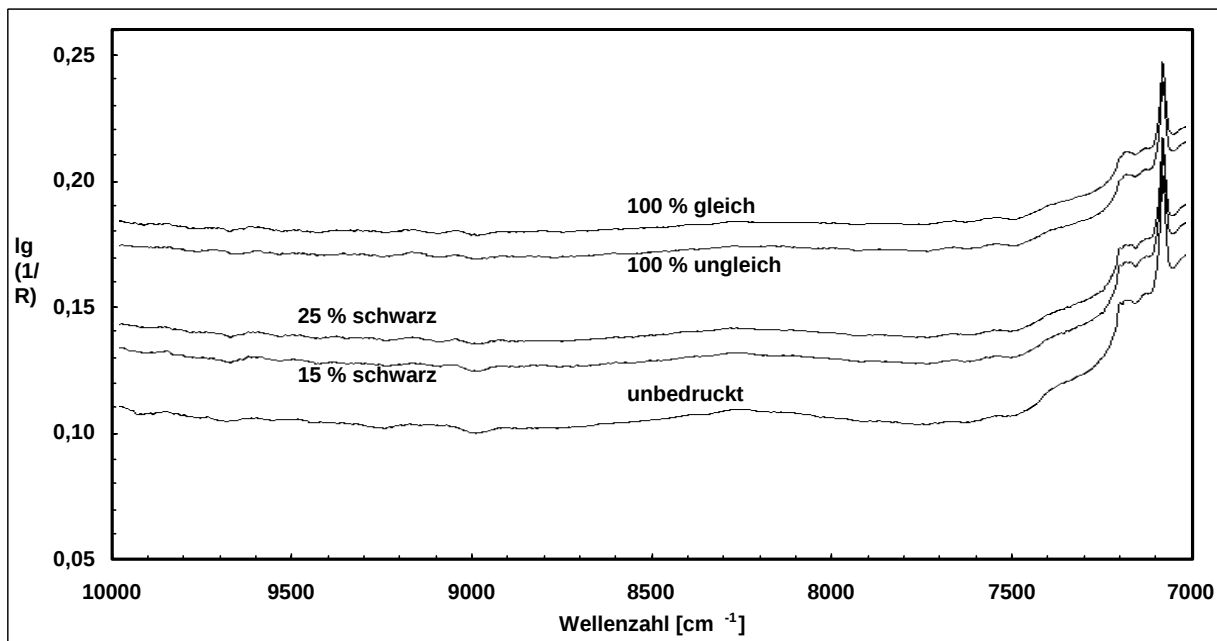


Abbildung 46: Vergleich der UK-Spektren gleicher Rußanteile (in Mischungen mit den anderen drei Farben und als Bestandteil reiner Komponenten)

Wie zu erkennen, weichen die Spektren trotz gleicher Rußanteile deutlich voneinander ab. In den Farbmischungen scheint nur ca. die Hälfte der erwarteten Rußmenge enthalten zu sein.

Die vorhandenen Daten ergeben nur einen sinnvollen Zusammenhang: Die drei Farben „Gelb“, „Magenta“ und „Cyan“ verstärken in einer Mischung die „schwärzende“ Wirkung des Rußes, z.B. durch Beeinflussung seiner optischen Eigenschaften. Da alle Messungen in Reflexion erfolgten, somit auch die Reflexionseigenschaften der Inhaltsstoffe von Bedeutung sind, ist ein solcher Effekt in der beobachteten Größenordnung möglich. Transmissionsmessungen sollten davon, wenn überhaupt, weit weniger betroffen sein.

Die beschriebenen Phänomene lassen sich auch in den sehr nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich hinein in gleicher Weise verfolgen. Wenn die Deutung der Spektren korrekt ist, Probleme bei Mischung der Farben und Blattbildung also vernachlässigt werden können, würde die Anwesenheit der „bunten“ Farben die „schwärzende“ Wirkung des Rußes ungefähr verdoppeln. Dass die drei „bunten“ Farben, die Einzeln kaum Auswirkungen im NIR-Spektrum hervorrufen, in einer Mischung die beobachteten Effekte auslösen, ist unwahrscheinlich, da dafür chemische Reaktionen nötig wären. Dass im sichtbaren Bereich die additive Farbmischung von „Cyan“, „Gelb“ und „Magenta“ zu „Schwarz“ führt, lässt sich dort auch trivial aus der Addition der Spektren erklären.

Zur Prüfung des Einflusses von Mischungen der drei „farbigen“ Komponenten auf die NIR-Spektren standen Mischungen von 40 % „Magenta“, 40 % „Gelb“ und 20 % Cyan (V7) sowie jeweils 33 % dieser Farben (V8) zur Verfügung.

Wie sich zeigte, entsprechen die Spektren beider Zumischungen einer Rußzumischung von ca. 10 %. Von einer geringen Querbbeeinflussung zwischen Ruß und der Farbmischung ist somit auszugehen

Die bisher gezeigten Ergebnisse gehen davon aus, dass sich die Zusammensetzung des Papieres, speziell dessen Füllstoffanteil, nicht verändert. Aber ebenso wie Ruß das NIR-Spektrum zu positiven Absorbanzen hin verschiebt, vermögen es Weißpigmente, diesen Effekt umzukehren, wie es in der folgenden Abbildung für GCC gezeigt ist.

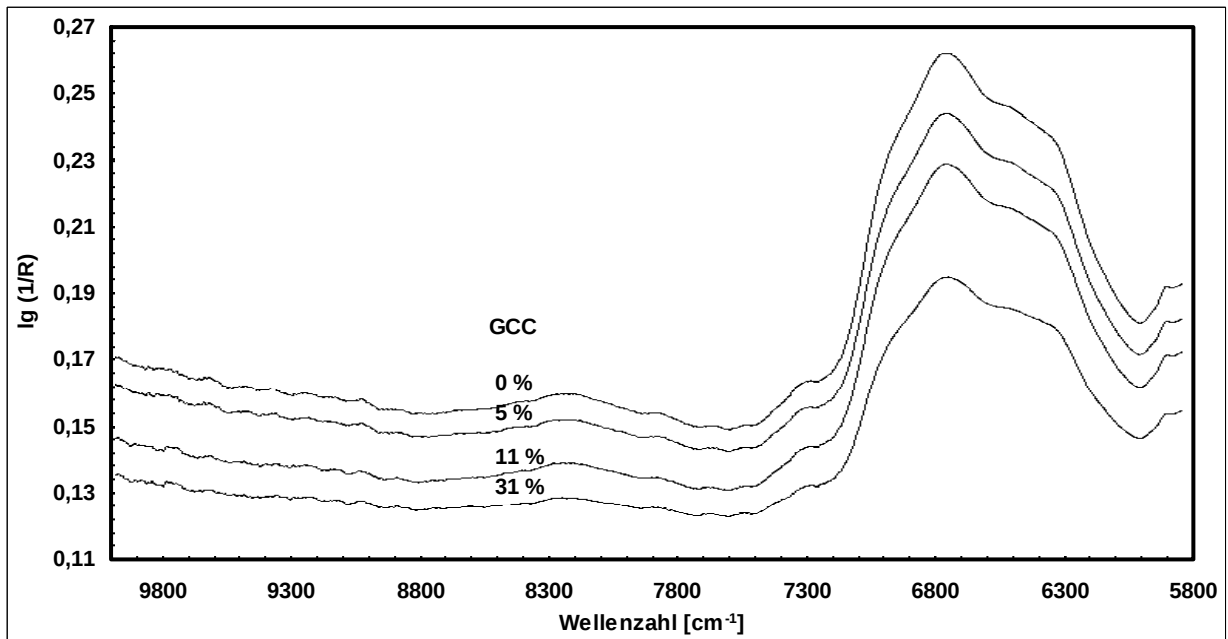


Abbildung 47: Einflüsse von Füllstoffen auf Reflexionsverhalten von Papierproben am Beispiel von GCC-Zumischungen zu einem Faserstoff

Eine qualitative Bestimmung von Ruß in Papier erscheint damit unmöglich. Dass aber eine quantitative Bestimmung dadurch nicht unterbunden wird, konnte gezeigt werden. Dazu wurden NIR-Bestimmungsmethoden erstellt. Unter Verwendung aller 64 Spektren von Nutschen und RK-Laborblättern der Versuchsreihe und in einem Spektrenbereich von 10.000 bis 7.000 cm^{-1} konnte ohne Spektrenvorbehandlung eine Vorhersagegenauigkeit von 1,1 % „Schwarz“ erreicht werden. Allein die Proben, denen nur Ruß als Einzelkomponenten zugemischt wurde, konnten nicht angepasst werden.

Die Anwendung dieser Methode auf Proben, die keinen Ruß, wohl aber verschiedenste Füllstoffe enthielten, ergab eine Schwankung von bis zu ± 10 % „Schwarz“, was den Einfluss der Weißpigmente erheblich einschränkt. Die im Rahmen des Projektes verwendeten Proben des ZDP 293 und 296, die aus 100 % Altpapier bzw. 100 % TMP hergestellt wurden, wurden mit dieser Methode mit 35 % „schwarz“ bzw. 2 % „schwarz“ bewertet. Dies ist für die das ZDP 296 eine richtige und für das ZDP 293 eine sinnvolle Zuordnung, was den weiteren Ausbau der Ruß-Bestimmung mittels NIR positiv erscheinen lässt. Voraussetzung ist nur, dass im Anwendungsfall von einer Mischung des Rußes mit den anderen Grundfarben auszugehen sein ist, was für altpapierhaltiges Zeitungsdruckpapier stets anzunehmen ist.

Die ebenfalls angestrebte Auswertung des Peaks bei 3.950 cm^{-1} erbrachte dagegen keine verwertbaren Ergebnisse. Im Vergleich der Spektren der Muster mit steigendem Rußanteil ergaben sich bei 3.950 cm^{-1} keine Veränderungen in der erwarteten Richtung. Die Auswertung dieses Peaks, somal er im IR-Bereich liegt, wird nicht positiv bewertet und daher auch nicht weiter verfolgt.

Bei der Quantifizierung der „bunten“ Druckfarben zeigte sich bereits, dass mindestens Cyan im NIR-Bereich bei 9.200 cm^{-1} deutliche Auswirkungen hat. Abbildung 48 macht die Einflüsse der Labor- und Nutschenblattbildung bei gleicher Zumischungsmenge deutlich.

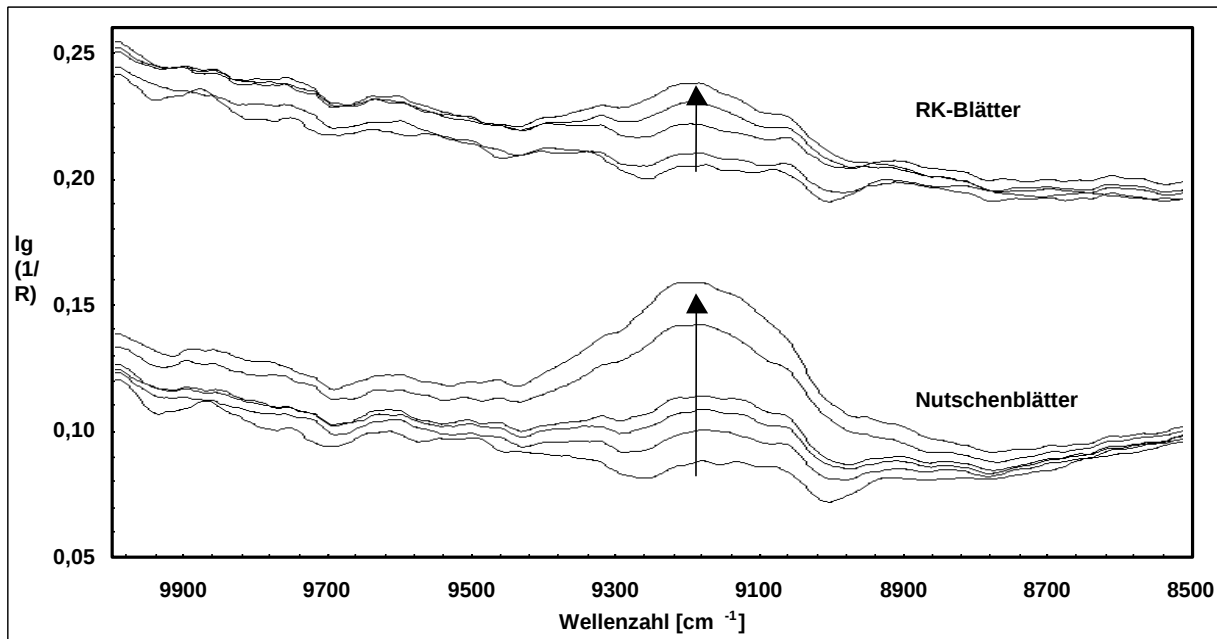


Abbildung 48: Veränderung der Spektren von Nutschen- und RK-Laborblättern bei Zumischungen von Cyan

Wie zu erkennen, ist der Einfluss der Farbe Cyan in den Nutschenblättern deutlich intensiver als in den RK-Blättern. Ob dies dadurch auftritt, weil bei RK-Blattbildung ein größerer Teil der Farbbestandteile im Siebwasser verloren geht, ist unklar.

Eine quantitative Auswertung zur Farbe Cyan anhand aller vorhandenen Muster ergab, unter Ausschluss der höchstgefärbten Nutschenblätter, folgenden Methode.

Tabelle 32: Parameter und Ergebnisse zur Druckfarbe Cyan (UK)

Anzahl verwendeter Proben	50
Referenzwertebereich	0 - 100 %
Datentransformation	keine
Spektralbereich	10.000 – 7.500 cm ⁻¹
Rang r	5
Methodenfehler RMSECV	3,1 %
Bestimmtheitsmaß R ² [%]	97,2
Anzahl nicht anpassbarer Proben	4

Die Methode kann mithin den Anteil einer der drei „bunten“ Druckfarben unabhängig vom Rußgehalt der Muster bestimmen.

Die Prüfung am ZDP 293 (aus 100 % Altpapier) erbrachte einen „Cyan“-Anteil von 31 % und am ZDP 296 (100 % TMP) von –1 %. Wie schon für die Bestimmung des „Schwarz“-Anteiles dieser Proben, sind diese Zahlenwerte für ZDP 296 korrekt bzw. für ZDP 293 als tendenziell richtig einzustufen. Unbedingt zu erreichen ist aber eine wirkliche Quantifizierung der Farbmengen in den vorhandenen Proben, da sich die Angaben der NIR-Methoden momentan nur auf relative Werte im Bezug auf die Kalibrationsproben beziehen.

Die Suche nach spektralen Besonderheiten, die auf Molekülschwingungen der Bindemittel der Druckfarben oder auf die Druckfarben selbst zurückzuführen sind, war erfolglos. Festgestellt werden konnten einzig Veränderungen der Füllstoffzusammensetzung der Proben, die

nicht mit den Druckfarben korrelieren und damit eher auf verschiedene verwendete Faserstoffe hindeuten.

6.5 Themenschwerpunkt V: Rundversuch

Im Rundversuch des Projektes wurden zu den Themenschwerpunkten I, II und III eine Reihe von Proben mit vier verschiedenen Spektrometern des Typs Vector 22/N untersucht und mit den Auswertungsmethoden, die an Hand der Spektren des PTS-Messgerätes erstellt wurden, ausgewertet.

Die Spektrometer sind im Folgenden mit A, B, C und D bezeichnet.

Tabelle 33: Verwendete Spektrometer und deren Ausstattung

Firma	Ausstattung
A	Gfs, UK
B	Gfs, UK
C	Gfs, UK
D	Gfs

6.5.1 Spektrometervergleich

Zu Beginn sind einige Besonderheiten aufgeführt, in denen sich die Spektrometer der beteiligten Firmen unterscheiden. Die spektrale Auflösung, wie sie zu Beginn der Untersuchungen gewählt wurde, beträgt 6 Wellenzahlen. Dies bedeutet, dass die Messpunkte, aus denen die Spektrenzüge bestehen, alle 2 Wellenzahlen aufgenommen werden müssen. Es konnte festgestellt werden, dass die Spektren der vier verwendeten Spektrometer in diesem Punkteabstand identisch sind. Was die Spektren aber unterscheidet, ist eine Verschiebung dieses Rasters über mehr als 1 cm^{-1} hinweg. Bei einer Messpunktfolge in Abständen von 2 cm^{-1} entspricht dies einer annähernd gleichmäßigen Verteilung und nicht einer zufälligen Schwankung um einen „Idealwert“. Die folgende Abbildung zeigt in starker Vergrößerung einen Spektrenausschnitt, in dem die Punkteverschiebung deutlich sichtbar ist.

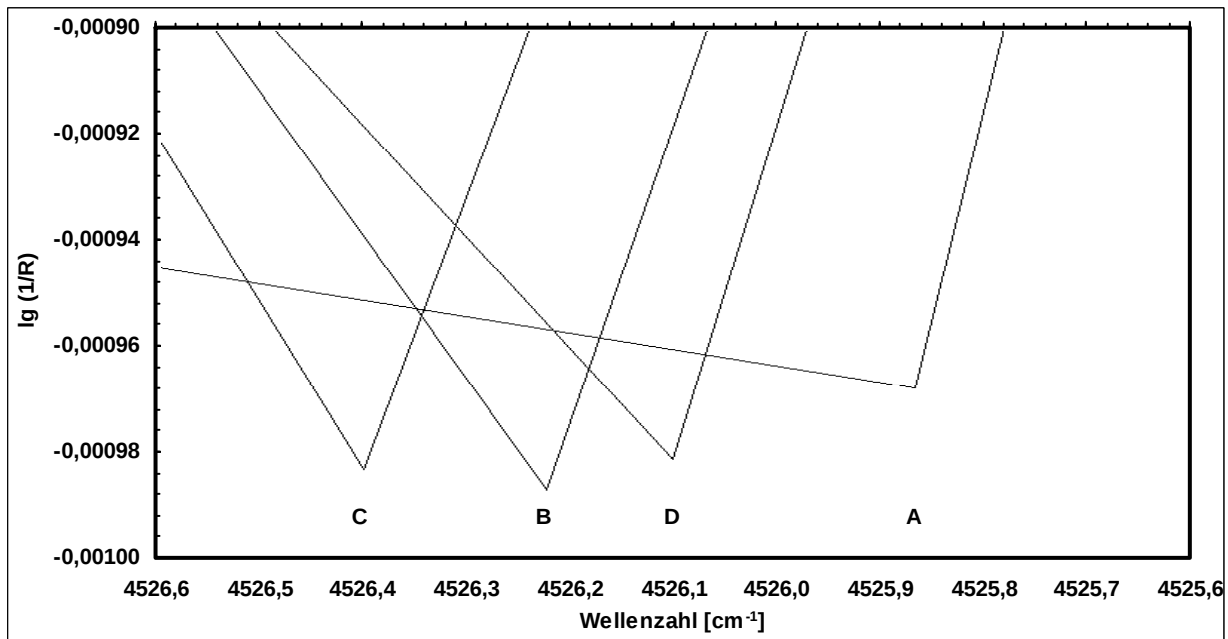


Abbildung 49: Darstellung der Messpunktverschiebungen von Spektren der vier Spektrometer

Da die NIR-Bestimmungsmethoden, besonders was Füllstoffe wie Talkum und Kaolin betrifft, zum Teil mit höheren Ableitungen an schmalen Peaks arbeiten, ergeben sich mindestens zwei Problemstellungen.

1. Wie behandeln Bestimmungsmethoden die Spektren fremder Spektrometer? Wird der nächstgelegene Messpunkt verwendet oder eine Interpolation vorgenommen?
2. Wie stark sind die Beeinträchtigungen der Auswertbarkeit von Spektren, wenn Spektrenvorbehandlungen, z.B. Ableitungen, auf diese Verschiebungen treffen?

Weiterhin wurde untersucht, ob die Originalspektren der vier Spektrometer bei Nutzung identischen Probenmaterials, ebenfalls identische Spektren liefern. Dazu wurden die Spektren der Messungen an Zellstoffbögen herangezogen, da hier Effekte des Messuntergrundes auf Grund der Dicke des Messobjektes keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Abbildung 50 zeigt die Spektren der Messung an einem identischen Bogen des FS 2 in einem Ausschnitt.

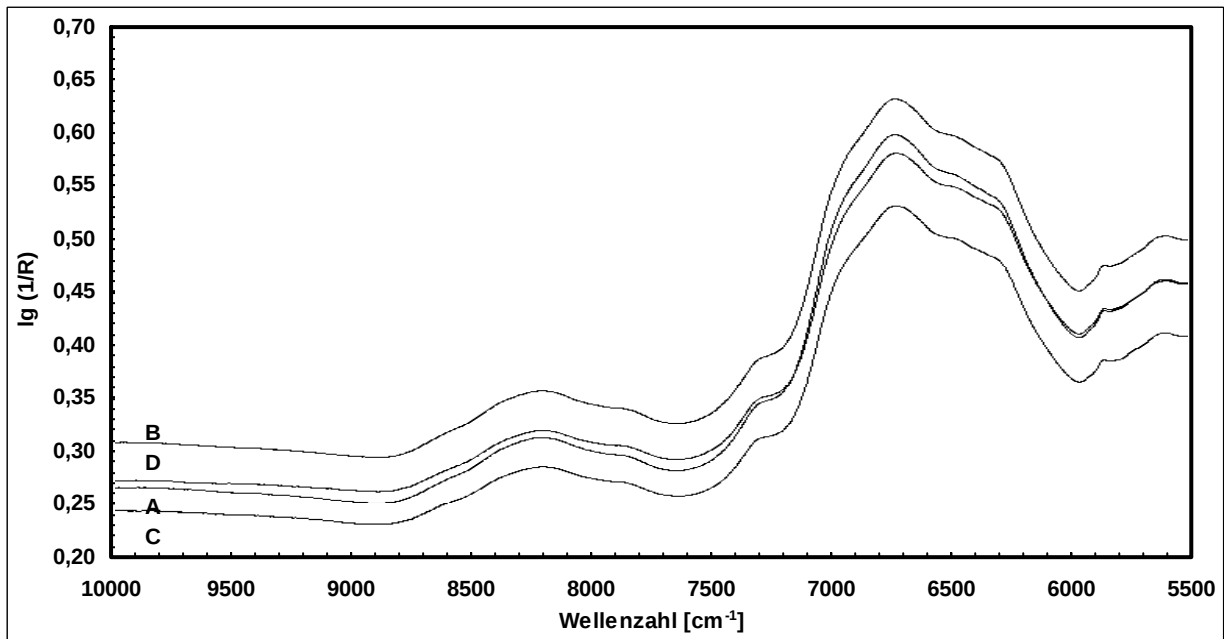


Abbildung 50: Spektren des Zellstoffes 2 (Ki-Sa-TCF 2), gemessen mit Glasfasersonde.

Im Gegensatz zu den jeweiligen Parallelmessungen, die sich in ihren Originalspektren kaum unterscheiden lassen, treten zwischen den Spektren der vier Messgeräte selbst deutliche Off-Set-Verschiebungen auf, die sich über das gesamte Spektrum erstrecken. Dies gilt sowohl für die Glasfasersonden-Messungen als auch für die Messungen mit Ulbricht-Kugel. Die Tendenzen sind bei Gfs und UK genau umgekehrt, was eine Zuordnung zu einem speziellen Bauteil der Spektrometer erschwert.

Der Spektrenvergleich selbst zeigt neben Unterschieden der Feuchtigkeit der Muster, die zu erwarten waren, da ein Normklima nicht vorlag, bei den UK-Messungen keine auf bestimmte Stoffe rückführbaren Einflüsse. Dies gilt mit einer Einschränkung auch für die Gfs-Messungen. Im Vergleich der Spektren der Firma C mit denen der drei anderen Teilnehmer fällt auf, dass hier Anteile einer Komponente mit CH_2 -Gruppen fehlen.

Wie stark dieser Unterschied die Spektren beeinträchtigt, zeigt die folgende Abbildung in zweiter Ableitung.

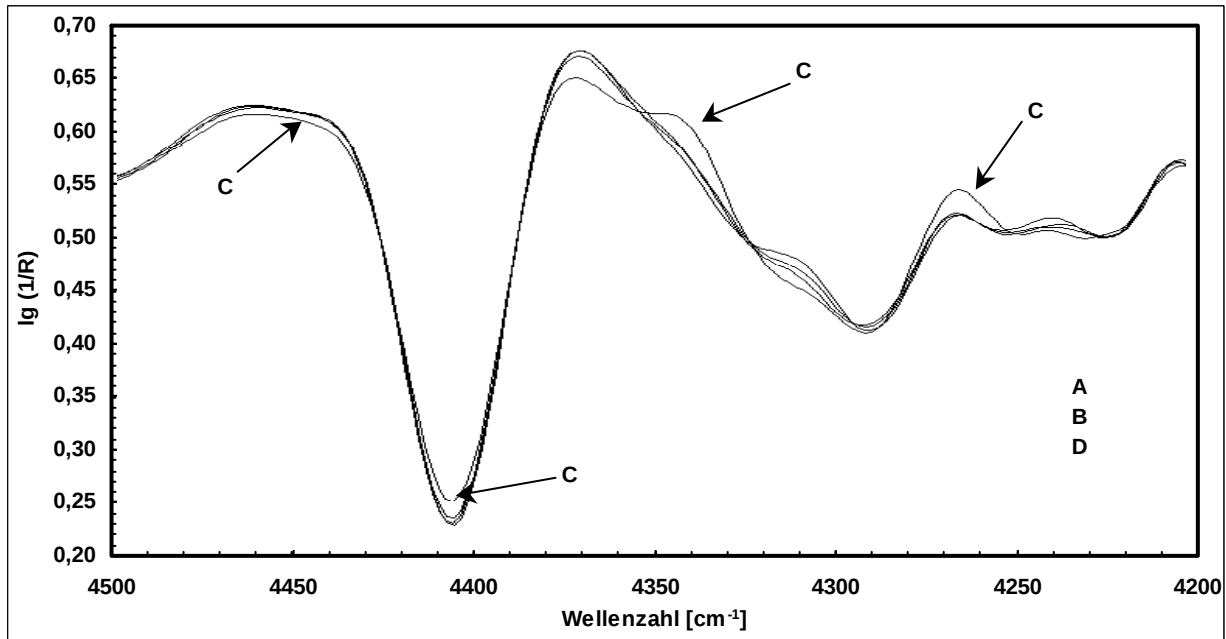


Abbildung 51: Spektren in zweiter Ableitung des Zellstoffes 2 (Ki-Sa-TCF 2), gemessen mit Glasfasersonde (A, B und D weichen hier kaum voneinander ab.)

Neben Differenzen bei 4.400 und 4.450 cm^{-1} fallen besonders die Abweichungen bei 4.333 und 4.255 cm^{-1} auf, die gut mit dem Spektrum von Polyethylen (4.323 und 4.251 cm^{-1}) korrelieren. Da dieser Spektralbereich besonders für die Identifikation von Faserstoffen wichtig ist, sind bei der Auswertung der WEK-Messungen negative Einflüsse zu erwarten. Bei der Bestimmung chemischen Additiven in Papieren, wie dies z.B. für AKD-Leime möglich ist, würde sich das Messergebnis um fast 1 % AKD-Wirkstoff verringern, wenn man das Spektrometer C verwenden würde. Da die maximalen Zugabemengen in diesem Falls nur ca. 0,5 % betragen, wären keine sinnvollen Ergebnisse zu erzielen. Ob dieser Effekt auf die Glasfasern oder den Weißstandard zurückzuführen ist, kann nicht geklärt werden.

Ebenfalls in den Spektren der Firma C traten Effekte auf, die auf Grund ihres zufälligen Auftretens, ihre Lage und ihrer Form nicht mit stofflichen Abweichungen in Verbindung gebracht werden können. Betroffen waren dabei ausschließlich Messungen der Ulbricht-Kugel. Verschiedene Spektren zeigten bei 7.605 und 7.128 cm^{-1} eine Ausbuchtung, die an beiden genannten Stellen meist gleichzeitig, aber z.T. auch nur an einer der beiden Positionen auftraten.

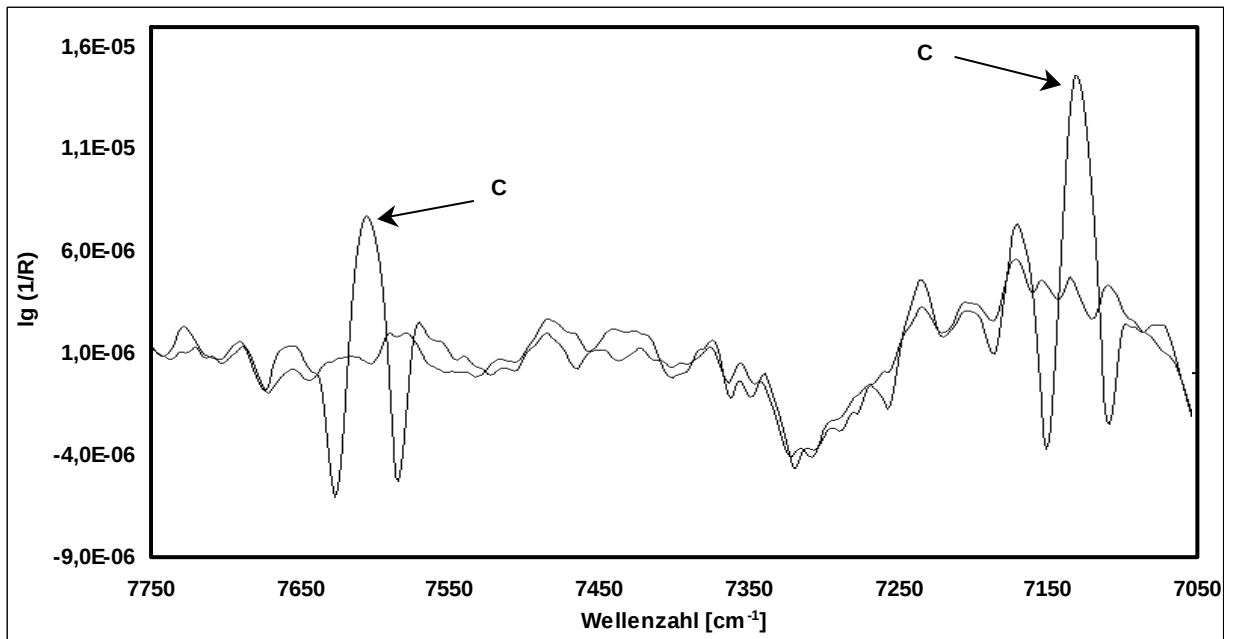


Abbildung 52: Abweichungen in UK-Spektren der Firma C in zweiter Ableitung

Dass es sich um Peaks des Rotationsschwingungsspektrums des atmosphärischen Wassers handelt, kann ausgeschlossen werden. Im Vergleich dieses Spektrums, das z.B. aus dem Einstrahl-Referenzspektrum sehr leicht zugänglich ist, mit dem bei Firma C angetroffenem Phänomen, wird deutlich, dass atmosphärisches Wasser nur zwischen 7.000 und 7.450 cm^{-1} auftritt. Auch das Phänomen bei 7.128 cm^{-1} liegt nicht etwa im Bereich des intensiven, mittleren Zweiges des Schwingungsrotationsspektrums. Weiterhin kann auch die Zufälligkeit des Auftretens nicht mit der Luftfeuchtigkeit erklärt werden.

Weiterhin wurden Abweichungen in Spektren der Firma B festgestellt, wie sie in Abbildung 53 in zweiter Ableitung dargestellt sind.

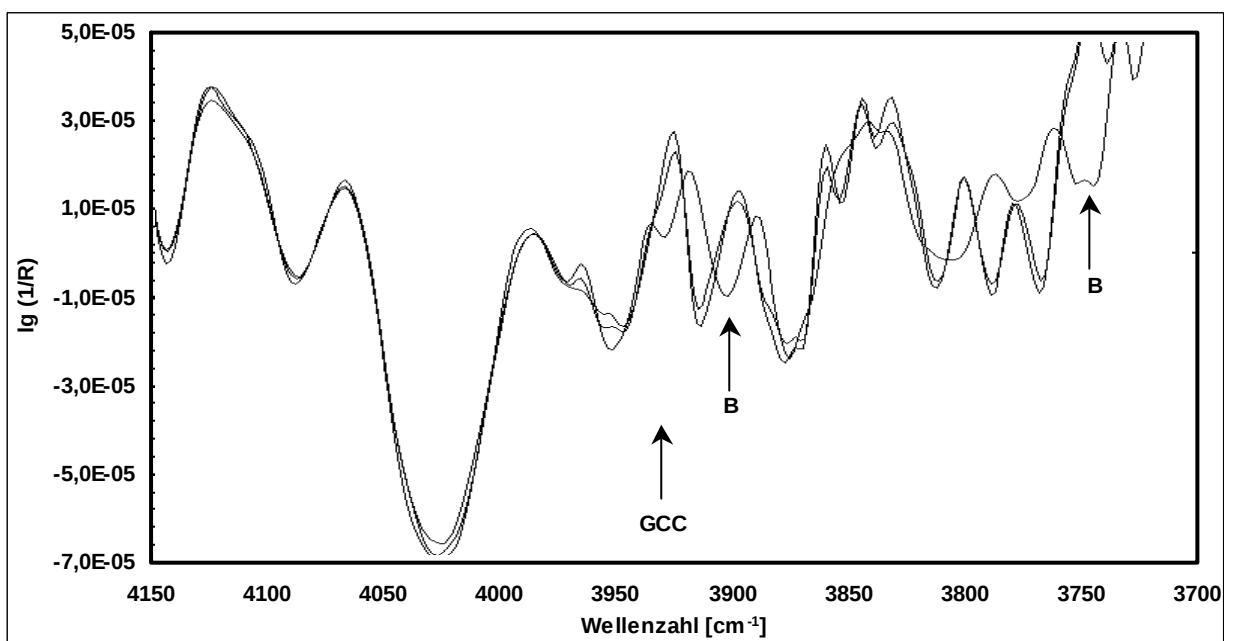


Abbildung 53: Abweichungen in UK-Spektren der Firma B im IR-Bereich

Zwischen 3.930 und dem Spektrenende bei 3.500 cm^{-1} wichen alle UK-Spektren der Firma B signifikant von denen der Firmen A und C ab. Selbiges galt auch für den Bereich um 5.300 und 7.200 cm^{-1} . Alle diese Abschnitte werden von Spektrum des atmosphärischen Wassers beeinflusst.

Worauf dieser Effekt beruht, ist unklar. Er führt aber dazu, dass die quantifizierenden Methoden für GCC und auch für Kaolin beeinträchtigt werden.

6.5.2 Wareneingangskontrolle von Faserstoffen

Im Rahmen des Rundversuches zur Wareneingangskontrolle wurden die am Spektrometer der Firma A entwickelten Methoden an je zwei Bögen von fünf Zellstoffen geprüft. Dabei handelte es sich um zwei bekannte Faserstoffe, die eindeutig zu erkennen und drei unbekannte Faserstoffe, die ebenso eindeutig abzulehnen waren. Mit den Faserstoffen 7 und 8 wurden dabei Zellstoffe der selben Herstellerfirma und Zusammensetzung wie FS 2 verwendet. FS 2 unterscheidet sich von FS 7 im Weißgrad (85 % statt 90 %) und von FS 8 bei identischem Weißgrad von der Bleichsequenz (ECF statt TCF). Die korrekte Ablehnung der Faserstoffe 7 und 8, die während der Methodenentwicklung keine Verwendung fanden, war die Herausforderung des Rundversuches.

Die folgenden Tabellen zeigen für die Messungen mit UK und Gfs die Ergebnisse der Ident-Methoden mit den möglichen Angaben der eindeutigen Ablehnung oder Identifizierung sowie der nicht eindeutigen Identifizierung. Daneben ist durch Fettdruck vermerkt, wenn das Ergebnis nicht korrekt war. Die beiden möglichen Varianten sind dabei das fälschliche Identifizieren (unterbliebener Alarm) und die fälschliche Ablehnung trotz Identität (falscher Alarm).

Tabelle 34: Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der Firma A

Faserstoff-Muster	Ergebnisse UK	Ergebnisse Gfs
FS 5/1	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt
FS 5/2	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt
FS 14/1	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 14/2	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 7/1	falsch erkannt	korrekt abgelehnt
FS 7/2	falsch erkannt	korrekt abgelehnt
FS 8/1	falsch erkannt	korrekt abgelehnt
FS 8/2	falsch erkannt	korrekt abgelehnt
FS 2/1	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt
FS 2/2	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt

Tabelle 35: Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der **Firma B**

Faserstoff-Muster	Ergebnisse UK	Ergebnisse Gfs
FS 5/1	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt
FS 5/2	korrekt eindeutig erkannt	nicht eindeutig erkannt
FS 14/1	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 14/2	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 7/1	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 7/2	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 8/1	falsch abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 8/2	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 2/1	falsch abgelehnt	falsch abgelehnt
FS 2/2	falsch abgelehnt	falsch abgelehnt

Tabelle 36: Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der **Firma C**

Faserstoff-Muster	Ergebnisse UK	Ergebnisse Gfs
FS 5/1	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt
FS 5/2	korrekt eindeutig erkannt	korrekt eindeutig erkannt
FS 14/1	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 14/2	korrekt abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 7/1	falsch abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 7/2	falsch erkannt	falsch erkannt
FS 8/1	falsch abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 8/2	falsch abgelehnt	korrekt abgelehnt
FS 2/1	falsch erkannt	falsch erkannt
FS 2/2	falsch erkannt	falsch erkannt

Tabelle 37: Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der **Firma D**

Faserstoff-Muster	Ergebnisse UK	Ergebnisse Gfs
FS 5/1	-	korrekt eindeutig erkannt
FS 5/2	-	korrekt eindeutig erkannt
FS 14/1	-	korrekt abgelehnt
FS 14/2	-	korrekt abgelehnt
FS 7/1	-	korrekt abgelehnt
FS 7/2	-	falsch erkannt
FS 8/1	-	korrekt abgelehnt
FS 8/2	-	korrekt abgelehnt
FS 2/1	-	korrekt eindeutig erkannt
FS 2/2	-	korrekt eindeutig erkannt

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Wareneingangskontrolle mit Hilfe der Glasfasersonde genauer arbeitet, als dies mit Ulbricht-Kugel der Fall ist. So konnten zwar am Ausgangsspektrometer A alle bekannten Zellstoffe mit beiden Messsystemen eindeutig identifiziert werden, aber nur mit Gfs gelang es auch, die Streuung um die Mittelwerte so gering zu

halten, dass die neuen, unbekannten Faserstoffe außerhalb der Streubreiten blieben und somit korrekt abgelehnt werden konnten. Die Ergebnisse der Spektrometer der Firma B und C vermögen es nicht, den Faserstoff 2 korrekt einzuschätzen. Er wird hier nicht erkannt bzw. falsch erkannt. Und auch bei B und C zeigen die UK-Messungen schlechtere Ergebnisse als die der Gfs. Positiv zu bewerten sind die Aussagen, die mit dem Spektrometer der Firma D erzielt wurden. Hier kam es nur an einer unbekannten Probe zu einer Fehleinschätzung. Inwieweit die für die Spektrometer B und C diskutierten Abweichungen für die fehlerhaften Identifizierungen verantwortlich sind, ist nicht nachzuweisen, erscheinen mindestens für das Spektrometer C als wahrscheinlich.

6.5.3 Bestimmung von Papierinhaltsstoffen

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit quantifizierender Methoden wurden aus dem Proben Datensatz acht Muster ausgewählt, von denen die Zusammensetzung nach Holzstoff (Lignin) und den Füllstoffen bekannt war. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 38 gegeben.

Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die beiden Komponenten Lignin und Kaolin gelegt, für die Proben aus dem gesamten Konzentrationsbereich ausgesucht werden konnten.

Tabelle 38: Referenzdaten der Proben des Rundversuches

Probe	Lignin	Kaolin	Talkum	Kreide
1	22,9 %	0,0 %	0,0 %	8,9 %
2	8,8 %	5,6 %	0,0 %	0,0 %
3	2,9 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
4	0,3 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
5	14,8 %	2,7 %	0,0 %	0,0 %
6	6,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
7	14,8 %	27,1 %	0,0 %	0,0 %
8	14,8 %	17,8 %	0,0 %	9,8 %

Die Ergebnisse der Auswertungen sind nach Messung mit UK und Gfs getrennt in den folgenden Tabellen aufgelistet. Dabei ist jeweils der mittlere Fehler der Bestimmungen (RMSEP) angegeben.

Tabelle 39: Ergebnisse der Bestimmung von Lignin

Firma	RMSEP UK	RMSEP Gfs
A	0,5 %	1,1 %
B	1,0 %	1,0 %
C	0,7 %	1,2 %
D	-	1,0 %

Tabelle 40: Ergebnisse der Bestimmung von Kaolin

Firma	RMSEP UK	RMSEP Gfs
A	0,23 %	0,38 %
B	0,55 %	1,2 %
C	0,79 %	0,8 %
D	-	1,1 %

Tabelle 41: Ergebnisse der Bestimmung von Talkum

Firma	RMSEP UK	RMSEP Gfs
A	0,24 %	0,11 %
B	0,31 %	0,16 %
C	0,24 %	0,18 %
D	-	0,16 %

Tabelle 42: Ergebnisse der Bestimmung von GCC

Firma	RMSEP UK	RMSEP Gfs
A	1,1 %	-
B	9,3 %	-
C	7,7 %	-
D	-	-

Es konnte festgestellt werden, dass mit Ausnahme der Ergebnisse für Lignin mit Gfs, alle Zahlenwerte des Vergleichsspektrometers A im Rahmen der zu erwartenden Methodengenauigkeit lagen. Dies war zu erwarten, da alle acht Muster bereits in der Methodenerstellung Verwendung fanden. Die Muster wurden aber auch mit Spektrometer A erneut vermessen, so dass die Spektren nicht mit denen der Methode identisch waren.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Ergebnisse der UK-Messungen besser ausfallen, als die der Gfs. Die zum Teil hohen mittleren Fehler der Kaolin-Bestimmung mittels Gfs gehen fast ausschließlich auf die Probe 8 zurück, die zum Teil um bis zu 3 Kaolin-% zu hoch bewertet wird.

Die Talkum-Bestimmung weist keine erkennbaren Fehler auf, obwohl sie nur jeweils die Talkumfreiheit nachweisen musste. Wie an Hand der Spektren gezeigt werden kann, beinhaltete der verwendete Faserstoff der Proben 3 und 4 Spuren an Talkum, offensichtlich zur Harzbekämpfung. Da diesen beiden Proben trotzdem 0,0 % Talkum als Referenzwert zugeordnet wurde, erhöhte sich der RMSEP.

Die GCC-Bestimmung gelingt nur am Referenzspektrometer A. Eine Methodenübertragung ohne weitere Anpassungen ist nicht möglich. Beide Vergleichsmessungen (B und C) leiden daran, dass die Ergebnisse generell um einen Absolutbetrag ins Positive verschoben sind, der zirka dem RMSEP entspricht. Der in Abbildung 53 gezeigte Effekt scheint sich somit nicht negativ auf die Ergebnisse der Bestimmungen auszuwirken.

6.5.4 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit der Bestimmung des WRV wurden jeweils die Proben der Jokro-Mahlungsreihe unter Normklima vermessen und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle als mittlere Abweichung zwischen Referenzwert (klassisch bestimmt) und NIR-Kennwert dargestellt.

Tabelle 43: Ergebnisse der Bestimmung der WRV-Werte

Firma	RMSEP UK
A	9 WRV-%
B	14 WRV-%
C	25 WRV-%
D	-

Wie zu erkennen weichen die Ergebnisse, die an den Spektrometern B und C erhalten wurden z.T. deutlich von den Referenzwerten ab. Auch hier ist eine Methodenanpassung an die jeweiligen Spektrometer erforderlich.

6.6 Zusammenstellung der NIR-Methoden

Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die erstellten NIR-Methoden. Bereich und RMSECV sind dabei in Masseprozent oder Anteilen (für Cyan) angegeben. Die Übertragbarkeit bewertet die Ergebnisse des Rundversuches.

Tabelle 44: Zusammenfassung der quantifizierenden NIR-Methoden

Messgröße		Proben	Bereich	Rang	RMSECV	übertragbar
Lignin	(UK)	301	0 - 29 %	6	0,48 %	ja
	(Gfs)	199	0 - 29 %	5	0,58 %	ja
Kaolin	(UK)	321	0 - 40 %	6	0,83 %	ja
	(Gfs)	201	0 - 40 %	6	0,37 %	ja
Talkum	(UK)	48	0 - 1,9 %	1	0,15 %	ja
	(Gfs)	187	0 - 2,3 %	4	0,02 %	ja
GCC	(UK)	122	0 - 45 %	4	1,5 %	nein
PCC	(UK)	63	0 - 30 %	5	1,6 %	?
TiO ₂	-					
Cyan	(UK)	33		6	3,7	?
Magenta	-					
Gelb	-					
Schwarz	?	?				?
WRV	(UK)	96	99 – 310 %	10	7,7 %	nein

7 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Ziel des Forschungsprojektes war es, offene Fragestellungen der Charakterisierung von Primär- und Sekundärfaserstoffen, wie sie durch die Möglichkeiten und Methoden der NIR-Spektroskopie erfassbar sind, anhand von praxisrelevanten Fallbeispielen zu beleuchten. Dabei wurden die gebräuchlichen multivariaten Auswertungs-Tools (PLS, PCA, Identitäts- und Konformitätstest) umfassend angewandt. Auf der Grundlage von Papier- und Faserstoffprobenmaterial, das sowohl im Labor erstellt, als auch der Praxis entnommen wurde, wurden vier Themenschwerpunkte (Wareneingangskontrolle, chemische Zusammensetzung, Wasserrückhaltevermögen und Druckfarben) behandelt und in einem Rundversuch extern validiert.

1. Unter Verwendung einer Vielzahl von Mustern von Primärfaserstoffen unterschiedlicher Holzarten, Herkunft, Aufschluss- und Bleichverfahren wurde die Möglichkeiten untersucht, diese allein anhand ihres NIR-Spektrum zu klassifizieren. In einem zweiten Schritt wurden an einer ausgewählten Anzahl an Faserstoffen, die sich zum Teil nur in der Bleichsequenz unterschieden, eine validierte Wareneingangskontrolle erstellt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:
 - Allein auf Grund ihres Lignin- und Hemicellulosegehaltes ließen sich die Faserstoffe in Zell- und Holzstoffe separieren, wobei die Zellstoffe sich ihrerseits noch nach Laub- und Nadelhölzern unterscheiden ließen. Die ebenfalls verwendeten Faserstoffe verschiedener Einjahrespflanzen fanden sich im Bereich der Zellstoffe wieder, ließen sich aber auf Grund spektraler Eigenheiten gut von diesen unterscheiden.
 - Die Untersuchung der NIR-Spektren gebräuchlicher Zellstoffe ergab, dass sich selbst Faserstoffe, die sich nur in ihrer regionalen Herkunft unterschieden, ließen sich eindeutig differenzieren.
 - Unter Verwendung der bisher gewonnenen Erkenntnisse wurde erfolgreich eine Wareneingangskontrolle von sechs verschiedenen Faserstoffen erstellt. In einem mehrstufigen Verfahren wurden dabei zunächst einzelne, leicht erkennbare Faserstoffe separiert. Faserstoffen gebleichter Holzarten und Aufschlusses konnten danach z.T. nur mit faktorisierenden Methoden unterscheiden werden, was die Verwendung des Identifikations-Softwarepaketes notwendig macht. Ein Konformitätstest ist hier nicht ausreichend.
 - Die Glasfasersonde ist dem Integrationsmodul vorzuziehen.
2. Für die Papierinhaltsstoffe Lignin, Kaolin, Talkum, GCC und mit Einschränkungen PCC wurden quantifizierende NIR-Methoden erstellt und abgesichert, sowie weitere Stoffe auf ihre Bestimmbarkeit mittels NIR untersucht.
 - Titandioxid und Ruß lassen sich an Hand von spezifischen Peaks nicht identifizieren. Die Quantifizierung von GCC erfordert die Benutzung des Integrationsmoduls.
 - Für die Bestimmung der untersuchten Papierinhaltsstoffe ist ein flächenbezogene Masse von mindestens 80 g/m² erforderlich. Bei Unterschreitung muss das Papier mehrfach übereinander gelegt werden. Die Verdichtung und Glättung von Papieren zeigt keinen nachweisbaren Einfluss auf die NIR-Methoden.
 - Die Bestimmung von GCC wird durch PCC gestört.
 - Die Prüfung der erstellten Methoden an Praxismustern ergab, dass Lignin (Holzstoff), Talkum und GCC im Bereich der jeweiligen Methodengenauigkeit bestimmbar sind. Die Kaolinbestimmung zeigte im Mittel eine Abweichung von 2 % vom referenzanalytischen Ergebnis, was bei einem Methodenfehler von 0,4 % deutlich zu hoch ist.

3. Die vorhandenen Methoden zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens von Zellstoffen wurden validiert und geprüft.
 - Mit den an Papierproben von Refinermahlungen erstellten NIR-Methoden ließen sich auch an Papieren einer Jokro-Mahlungsreihe die Kennzahlen WRV und Rohdichte im Bereich der Methodengenauigkeit bestimmen.
 - Die nicht durch Mahlung sondern durch Trocknung veränderten Wasserrückhaltevermögen konnten mit der NIR-Bestimmung wiedergegeben werden.
 - Die durch Satinage veränderten Rohdichten der Proben konnten ebenfalls mittels NIR-Methode in der erwarteten Genauigkeit bestimmt werden. Dabei ist zu bedenken, dass sowohl der Faserstoff als auch die Trocknung und die Verdichtung während der Methodenerstellung nicht bekannt waren bzw. angewandt wurden.
4. Zur Bestimmung der Druckfarben und Druckfarbenbestandteile stand ein Probensatz aus Nutschen- und RK-Blättern zur Verfügung. Diese waren mit Ruß und den Grundfarben Magenta, Cyan und Gelb einzeln und in verschiedenen Abmischungen zugegeben. Die qualitative und quantitative Auswertung von NIR- und VIS-Spektren erbrachte folgende Ergebnisse.
 - Im Gegensatz zum sichtbaren Spektralbereich kann nur Cyan und Ruß auch das NIR-Spektrum beeinflussen. Druckfarbenbestandteile wie z.B. Binder ließen sich nicht nachweisen. Der Einfluss von Ruß als schwärzende Komponente kann durch Weißpigmente teilweise aufgehoben werden, was eine Quantifizierung beeinträchtigt.
 - Für den Farbbestandteil Cyan ließ sich eine quantifizierende NIR-Methode erstellen, die in ihrer Anwendung auf verschiedene Zeitungsdruckpapiere dem Anteil an Recyclingfaserstoff entsprechende Werte für Cyan lieferte. Eine Aussage zum Recyclingfaserstoffanteil in Papieren oder der Güte des Deinkingprozesses selbst aus der Bestimmung des Cyan-Anteil erscheint somit möglich.
5. In einem Rundversuch vier teilnehmender Institute und Firmen wurden die Ergebnisse der Untersuchungen extern validiert. Dazu wurden ausgewählte Proben zu den Schwerpunkten vermessen und mit den NIR-Methoden, die am Spektrometer der PTS erstellt wurden, bewertet.
 - Es konnte gezeigt werden, dass sich die vier Spektrometer z.T. deutlich unterscheiden. Dies betrifft die Messpunktzuordnung der Spektren und Off-Set-Verschiebungen im Spektrum, teilweise auch nicht erklärbare Artefakte.
 - Die Wareneingangskontrolle verlief bei zwei der vier Teilnehmer positiv. Bei den zwei anderen Teilnehmern konnte einer der Faserstoffe nicht korrekt erkannt werden. In allen Fällen erreichte auch hier die Glasfasersonde die besseren Ergebnisse.
 - Die Bestimmung der Papierinhaltsstoffe konnte sehr gut bis gut abgeschlossen werden. Einzig die Ermittlung der GCC-Gehalte konnte extern nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Hier ist eine Methodenanpassung an die jeweiligen Spektrometer erforderlich.
 - Eine Übertragung der WRV-Bestimmung auf andere Spektrometer ist ohne Anpassungen nicht möglich.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass das praxisorientierte Wissen über die Möglichkeiten der NIR-Spektroskopie erweitert und vertieft werden konnte. Weiterhin wurde einige vielversprechende Ansatzpunkte zur Lösung weiterer Problemstellungen aufgezeigt.

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Graphische Darstellung der Arbeitsweise von Konformitäts- und Identitätstest	7
Abbildung 2:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der PCA im Raum des ersten und zweiten Faktors	15
Abbildung 3:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der PCA im Raum des ersten und zweiten Faktors	16
Abbildung 4:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der PCA im Raum des ersten und dritten Faktors	17
Abbildung 5:	Eigenreflexionsfaktoren der Zellstoffe 1 bis 6 im Bereich des sichtbaren und sehr nahen Infrarot	18
Abbildung 6:	Eigenreflexionsfaktoren der Zellstoffe 1 bis 6 im Bereich des sehr nahen Infrarot	18
Abbildung 7:	Spektren der Zellstoffe 1 bis 6 im Bereich des nahen Infrarot (Mittelwerte)	19
Abbildung 8:	Originalspektren der Zellstoffe 1 (Ki-Sa) und 5 (Bu-Si) im Bereich des nahen Infrarot (Einzelspektren)	20
Abbildung 9:	Spektren der Zellstoffe 1 (Ki-Sa) und 5 (Bu-Si) im Bereich des nahen Infrarot in zweiter Ableitung (Einzelspektren)	21
Abbildung 10:	Eigenreflexionsfaktoren des Faserstoffs 5 im Bereich des sehr nahen Infrarot (Mittelwerte der einzelnen Chargen)	22
Abbildung 11:	Originalspektren des Zellstoffs 5 im Bereich des nahen Infrarot (Einzelspektren)	22
Abbildung 12:	Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der 6 Faserstoffe im Raum des ersten und zweiten Faktors	23
Abbildung 13:	Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der Ki-Sa-Zellstoffe im Raum des zweiten und dritten Faktors	24
Abbildung 14:	Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der Ki-Sa-Zellstoffe 1, 2 und 3 im Raum des zweiten und dritten Faktors	25
Abbildung 15:	Darstellung der Ergebnisse einer PCA aller Spektren der Ki-Sa-Zellstoffe 1 und 2 im Raum des zweiten und dritten Faktors	26
Abbildung 16:	NIR-Spektren von RK-Blättern einer Mischung von Holz- und Zellstoff in Abstufungen zu 10 % (2. Ableitung), Lignin-Banden sind markiert	31
Abbildung 17:	NIR-Spektren von RK-Blättern verschiedener Zumischungen von Kaolin und Talkum (2. Ableitung)	32
Abbildung 18:	IR-Spektren von RK-Blättern verschiedener Zumischungen eines GCC (Kreide 2) in 2. Ableitung	33
Abbildung 19:	NIR-Spektren von RK-Blättern verschiedener Zumischungen von GCC (2. Ableitung)	33
Abbildung 20:	NIR-Spektrum von Titandioxid (Wasser-Peaks sind markiert)	34
Abbildung 21:	NIR-Spektrum von Ruß im Bereich bis 3.500 cm^{-1}	35
Abbildung 22:	Gegenüberstellung von Referenzwert und NIR-Kennwert der Kaolinbestimmung vor und nach der Optimierung (UK) für aschearme Proben	36
Abbildung 23:	Gegenüberstellung von Referenzwert und NIR-Kennwert der Kaolinbestimmung vor und nach der Optimierung (UK) für aschereiche Proben	37
Abbildung 24:	Vergleich der NIR-Spektren eines hochgefüllten Papiers vor und nach der Satinage (Maschinenglättwerk, Stahl/Kunststoff, 5 bar Anpressdruck)	38
Abbildung 25:	Ergebnisse der Bestimmung der Kaolingehalte verschieden gefüllter Muster vor und nach der Satinage	39
Abbildung 26:	Vergleich der Ergebnisse der Bestimmungsmethoden für die	

Papierinhaltsstoffe bei veränderter Flächenmasse während der spektroskopischen Messung (durch 1-, 2- und 4-lagige Schichtung) für die Probe SC-14	39
Abbildung 27: Ergebnisse der Anwendung der GCC-Methode (NIR-Ergebnis) für PCC-gefüllte Proben	41
Abbildung 28: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für Lignin (Ulbricht-Kugel)	42
Abbildung 29: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für Kaolin (Ulbricht-Kugel)	43
Abbildung 30: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für Talkum (Ulbricht-Kugel)	44
Abbildung 31: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für GCC (Ulbricht-Kugel)	45
Abbildung 32: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kalibrationsmethodenentwicklung für PCC (Ulbricht-Kugel)	45
Abbildung 33: Gegenüberstellung der Bestimmung der Ligningehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode (links SC, rechts ZDP)	47
Abbildung 34: Gegenüberstellung der Bestimmung der Kaolingehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode	48
Abbildung 35: Gegenüberstellung der Bestimmung der Talkumgehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode	49
Abbildung 36: Gegenüberstellung der Bestimmung der Kreide-Gehalte mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode	49
Abbildung 37: Originalspektren eines verschieden intensiv gemahlten Zellstoffes im Bereich der Wasserbande (Veränderungen im Verlauf der Mahlung sind markiert)	50
Abbildung 38: PLS-Vektoren 1 bis 3 der Bestimmungsmethode des WRV aus den NIR-Spektren	51
Abbildung 39: Bestimmung des WRV einer Jokro-Mahlungsreihe mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode	52
Abbildung 40: Bestimmung von Rohdichte und mittlerer Faserlänge einer Jokro-Mahlungsreihe mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode	53
Abbildung 41: Bestimmung des WRV einer Jokro-Mahlungsreihe mittels NIR-Spektroskopie und Referenzmethode vor und nach der Satinage	53
Abbildung 42: Bestimmung des WRV unterschiedlich getrockneter Proben eines Zellstoffes, normiert auf die RK-Trocknung	54
Abbildung 43: Originalspektren von Papieren mit Zumischungen der Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb (BT-Proben)	55
Abbildung 44: Absorptionskoeffizienten der Papiere mit jeweils maximaler Zumischung der Grundfarben im sichtbaren und sehr nahem infraroten Bereich	56
Abbildung 45: Vergleich der UK-Spektren bei vollständiger Zugabe der Farbmischungen „gleich“ (25 % schwarz) und „ungleich“ (15 % schwarz)	57
Abbildung 46: Vergleich der UK-Spektren gleicher Rußanteile (in Mischungen mit den anderen drei Farben und als Bestandteil reiner Komponenten)	58
Abbildung 47: Einflüsse von Füllstoffen auf Reflexionsverhalten von Papierproben am Beispiel von GCC-Zumischungen zu einem Faserstoff	59
Abbildung 48: Veränderung der Spektren von Nutschen- und RK-Laborblättern bei Zumischungen von Cyan	60
Abbildung 49: Darstellung der Messpunktverschiebungen von Spektren der vier Spektrometer	62
Abbildung 50: Spektren des Zellstoffes 2 (Ki-Sa-TCF 2), gemessen mit Glasfasersonde.	63
Abbildung 51: Spektren in zweiter Ableitung des Zellstoffes 2 (Ki-Sa-TCF 2), gemessen mit Glasfasersonde (A, B und D weichen hier kaum voneinander ab.)	64
Abbildung 52: Abweichungen in UK-Spektren der Firma C in zweiter Ableitung	65

Abbildung 53: Abweichungen in UK-Spektren der Firma B im IR-Bereich

65

8.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Charakteristika der verwendeten Faserstoffe zur Aufstellung der Identifikationsmethoden	9
Tabelle 2:	Charakteristika der weiterhin verwendeten Faserstoffe im Themenschwerpunkt WEK	9
Tabelle 3:	Charakteristika der weiteren im Themenschwerpunkt Inhaltsstoffe verwendeten Faserstoffe	10
Tabelle 4:	Charakteristika der verwendeten Füllstoffe	10
Tabelle 5:	Parameter der PCA (UK) der Spektrenbibliothek reiner Faserstoffe	14
Tabelle 6:	Parameter der PCA (UK) der Datenbank der Marktzellstoffe	16
Tabelle 7:	Ergebnisse der Untersuchung der beiden spektral auffälligen Chargen des Zellstoffes 1	23
Tabelle 8:	Parameter der PCA (UK)	23
Tabelle 9:	Parameter der PCA (UK)	24
Tabelle 10:	Parameter der PCA (UK)	25
Tabelle 11:	Parameter der PCA (UK)	26
Tabelle 12:	Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 1)	28
Tabelle 13:	Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 2)	28
Tabelle 14:	Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 3)	28
Tabelle 15:	Parameter der Identitätsprüfung (UK, Schritt 4)	28
Tabelle 16:	Parameter der Identitätsprüfung (Gfs, Schritt 1)	29
Tabelle 17:	Parameter der Identitätsprüfung (Gfs, Schritt 2)	29
Tabelle 18:	Parameter der Identitätsprüfung (Gfs, Schritt 3)	29
Tabelle 19:	Ergebnisse der Wareneingangskontrolle unbekannte Muster (GfS)	30
Tabelle 20:	Zuordnung der Peaklagen verschiedener organischer und anorganischer Komponenten	35
Tabelle 21:	Vergleich der Kaolinbestimmung mittels NIR und verschiedenen Referenzmethoden	40
Tabelle 22:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Lignin (UK)	42
Tabelle 23:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Lignin (GFS)	42
Tabelle 24:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Kaolin (UK)	43
Tabelle 25:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Kaolin (GFS)	43
Tabelle 26:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Talkum (UK)	44
Tabelle 27:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für Talkum (GFS)	44
Tabelle 28:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für GCC (UK)	45
Tabelle 29:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für PCC (UK)	46
Tabelle 30:	Parameter und Ergebnisse der Bestimmungsmethode für PCC (GFS)	46
Tabelle 31:	Parameter und Ergebnisse bei Verwendung des Gesamtdatensatzes (UK)	51
Tabelle 32:	Parameter und Ergebnisse zur Druckfarbe Cyan (UK)	60
Tabelle 33:	Verwendete Spektrometer und deren Ausstattung	61
Tabelle 34:	Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der Firma A	66
Tabelle 35:	Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der Firma B	67
Tabelle 36:	Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der Firma C	67
Tabelle 37:	Ergebnisse der Wareneingangskontrolle der Firma D	67
Tabelle 38:	Referenzdaten der Proben des Rundversuches	68
Tabelle 39:	Ergebnisse der Bestimmung von Lignin	68
Tabelle 40:	Ergebnisse der Bestimmung von Kaolin	69
Tabelle 41:	Ergebnisse der Bestimmung von Talkum	69
Tabelle 42:	Ergebnisse der Bestimmung von GCC	69

9 Literaturverzeichnis

- [1] REITER, C., REINHARDT, B., BORCHERS, B. u. P. PLEW
Charakterisierung von Faser- und Hilfsstoffen mit Hilfe der FT-NIR-Technik
Das Papier 53, V20-V24 (1999), Nr. 10A
 - [2] KAYE W.
Near-infrared spectroscopy, I. Spectral identification and analytical applications
Spectrochimica Acta 6, 257-287 (1954)
 - [3] STUART, B.
Modern Infrared Spectroscopy
University of Greenwich, 1996
 - [4] de WIT J.S. u. E.K. BALDWIN
On-line compositional analysis of treated cellulose using selected wavelength near-infrared reflectance spectroscopy
Process Control and Quality 4, 21-30 (1992)
 - [5] SIESLER H.W.
Present status of near infrared spectroscopy
NIR news 2, 8-9 (1991), Nr.1
 - [6] WEBER, E.
Einführung in die Faktorenanalyse
VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 1974
 - [7] OTTO M.
Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik
VCH Weinheim, 1997
 - [8] EINAX J., ZWANZIGER H.W. u. S. GEISS
Chemometrics in Environmental Analysis
Wiley VCH 1997
 - [9] MICHELL A.J. u. R. SCHIMLECK
NIR Spectroscopy of woods from Eucalyptus globulus
Appita Journal 1, 23-26 (1996)
 - [10] OLSSON R.J.O., TOMANI P., KARLSSON M., JOSEFFSON T., SJÖBERG K. u. C. BJÖRK-LUND
Multivariate characterization of chemical and physical descriptors in pulp using NIR
Tappi Journal 10, 158-166 (1995)
 - [11] EASTY D.B., BERBEN S.A., DE THOMAS F. u. P.J. BRIMMER
Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content
Tappi Journal 73, 257-261 (1990), Nr. 10
 - [12] GARBUTT D.C.F., DONKIN M.J. u. J.H. MEYER
Near infra-red reflectance analysis of cellulose and lignin in wood
Paper Southern Africa 12, 45-48 (1992), Nr. 2
 - [13] ANTTI H., ALEXANDERSSON D., SJOESTROEM M. u.a.
Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration
Tappi Journal 83, 102-108 (2000), Nr.3
-

-
- [14] BORCHERS B. u. P. PLEW
Charakterisierung der Vorgänge während der Faserstoffmahlung mittels FT-NIR-Spektroskopie
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 14/2000
München: Papiertechnische Stiftung (PTS) 2000
- [15] WIENHAUS, O., NIEMZ, P. u. J. FABIAN
Untersuchungen zur Holzartendifferenzierung mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie (Teil 1)
Holzforschung und Holzverwertung 40, 120-125 (1988), Nr. 6
- [16] BRUNNER, M., EUGSTER, R., TRENKA, E. u. L. BERGAMIN-STROTZ
FT-NIR Spectroscopy and Wood Identification
Holzforschung 50, 130-134 (1996), Nr. 2
- [17] EUGSTER, R. u. L.J. KUCERA
Schnelle und zerstörungsfreie Bestimmung von Holzarten mittels FT-NIR in der Zellstoffherstellung
Holz als Roh- und Werkstoff 53, 392 (1995), Nr. 6
- [18] WALLBÄCKS, L., EDLUND, U., NORDÈN, B. u. T. IVERSON
Multivariate characterization of pulp: Part 1. Spectroscopic characterization of physical and chemical differences between pulps using solid-state ¹³C CP/MAS-NMR, FT-IR, NIR, and multivariate data analysis
Nordic Pulp and Paper Research Journal 6, 74-80 (1991), Nr. 2
- [19] WALLBÄCKS, L. u. H. ANTTI
Wood and pulp characterisation using multivariate sensor systems
In: 6th International Conference on New Available; Technologies. Conference 06.01.-06.04.1999; Stockholm. SPCI; Stockholm(Hrsg.); Stockholm: The Swedish Association of Pulp and Paper; Engineers (SPCI) 1999. S. 382-388
- [20] MARKLUND, A., HAUSSON, J.B., EDLUND, U. u.a.
Prediction of strength parameters for softwood kraft pulps. Multivariate data analysis based on orthogonal signal correction and near infrared spectroscopy
Nordic Pulp and Paper Research Journal 14, 140-148 (1999), Nr.2
- [21] WALLBÄCKS, L., EDLUND, U., LINDGREN, T. u. R. AGNEMO
Multivariate characterization of pulp: Part 3. Evaluation of physical and chemical data on un-beaten and beaten kraft pulp samples
Nordic Pulp and Paper Research Journal 10, 88-93 (1995), Nr. 2
- [22] PATRICK K.L.
Emerging sensor developments take fiberline to threshold of automation
Pulp and Paper (USA) 72, 73-81 (1998), Nr.4
- [23] SYMIETZ I.
ACHEMA 2000: Prozessanalysenmesstechnik
atp - Automatisierungstechnische Praxis 42, 16-21 (2000), Nr.8
- [24] N.N.
On-line inspection and control in label stock conversion
Converter 34, 22-23 (1997), Nr. 8
- [25] SCHMIDT A.
Berührungslose In-line Prozesskontrolle von Silikon auf Pergaminpapieren
NIR-Seminar Papieranalytik, 17.5.2001 in Karlsruhe
Seminarunterlagen
-

- [26] BENSON I.
Infrared process measurement systems for pressure-sensitive adhesives lines
Labels & Labeling 18, 94-98 (1996), Nr. 5
 - [27] CLEVE E., BACH E., KESTING W. u. E. SCHOLLMEYER
Anwendung chemometrischer Auswertungsverfahren in der NIR-Spektroskopie zum Nachweis von Schlichtemitteln auf textilen Flächengebilden
Textilveredlung 30, 169-172 (1995), Nr. 7/8
 - [28] MICHELL A.J.
Near-infrared spectroscopy - a tool for pulp and paper research?
In: 49. Appita Annual General Conference. Appita (Hrsg.)
Clayton, Australia: Appita 1995. S. 427-434
 - [29] MOLT K.
NIR-Spektroskopie - ein Füllhorn für die instrumentelle Analytik?
GIT-Labor-Fachzeitschrift -, 386-387 (1998), Nr. 4
 - [30] SCHIMLECK, L.R., RAYMOND, C.A., BEADLE, C.L. u.a.
Applications of NIR spectroscopy to forest research
APPITA Journal 53, 458-464 (2000), Nr.6
 - [31] KARLSSON, M. u. C. WANCKE
Hallsta installs NIR technology to optimise TMP quality
Paper Technology 41, 25-27 (2000), Nr.1
 - [32] PATRICK, K.L.
Emerging sensor developments take fiberline to threshold of automation
Pulp and Paper (USA) 72, 73-81 (1998), Nr.4
 - [33] SYMIETZ, I.
ACHEMA 2000: Prozessanalysenmesstechnik
atp - Automatisierungstechnische Praxis 42, 16-21 (2000), Nr.8
 - [34] FURUMOTO, H., LAMPE, U., MEIXNER, H. u. C. ROTH
Infrarotanalyse für die Prozeßführung in der Zellstoff- und Papierindustrie
Das Papier 53, 235-240 (1999), Nr. 4
-