



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 044 606 A1** 2009.04.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 044 606.5**

(22) Anmeldetag: **19.09.2007**

(43) Offenlegungstag: **02.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 21/35** (2006.01)

(71) Anmelder:

**PAL Preservation Academy GmbH Leipzig, 04103
Leipzig, DE**

(74) Vertreter:

Hansmann & Vogeser, 81369 München

(72) Erfinder:

**Potthast, Antje, Dr., Wien, AT; Henniges, Ute, Wien,
AT; Schwanninger, Manfred, Wien, AT**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 600 18 208 T2

US 67 54 543 B1

US 64 76 915 B2

US 56 80 321 A

US 56 38 284 A

WO 1997/0 10 501 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Bestimmung des Zustandes von Zellstoff und Papier**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Entwicklung wenigstens eines Korrelationsmodells für die zerstörungsfreie Bestimmung einer chemischen Eigenschaft von Zellstoff oder Papier mittels IR-Spektren, welches umfasst:

(a) chemisch-analytische Bestimmung der chemischen Eigenschaft der Zellstoff- oder Papierreferenzprobe, um Referenzwerte zu erhalten;

(b) Messen der Absorption oder Reflexion derselben Zellstoff- oder Papierreferenzprobe aus Stufe (a) im NIR- und/oder MIR-Bereich, um Referenzdaten zu erhalten;

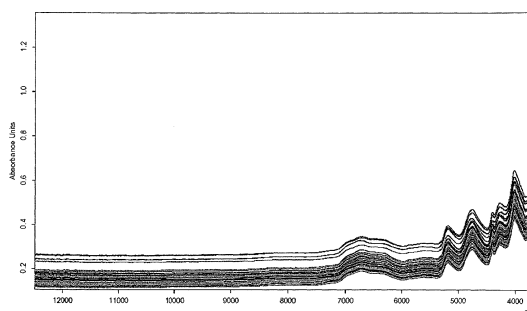
(c) gegebenenfalls mathematische Vorbehandlung der Referenzdaten;

(d) Erzeugung einer Referenz-Kenngröße für jede Referenzprobe durch mathematische Auswertung der aus Stufe (b) oder (c) erhaltenen Referenzdaten;

(e) Korrelation der aus Stufe (d) erhaltenen Referenz-Kenngrößen mit den aus Stufe (a) erhaltenen Referenzwerten mittels multivariater Kalibration zur Erstellung eines Korrelationsmodells,

dadurch gekennzeichnet, dass

für Schritt (a) eine solche chemisch-analytische Methode ausgewählt wird, die eine quantitative Bestimmung des Referenzwertes ermöglicht.



Beschreibung

I. Anwendungsgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der chemischen Eigenschaften und damit des Zustandes von Zellstoff und Papier, insbesondere ein Verfahren zur Bestimmung des Carbonyl- und Carboxylgruppengehaltes, der mittleren Molmasse und des Oberflächen-pH-Wertes von Zellstoff und Papier.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur

- a) Korrelation von Referenz-Kerngrößen aus IR-Spektren mit diesen chemischen Eigenschaften unter Verwendung von multivariater Datenanalyse und
- b) darauf basierend die Entwicklung von Modellen, um
 - i) den aktuellen Zustand des Papiers zu bestimmen und
 - ii) das zukünftige chemische und physikalische Verhalten von Cellulose oder daraus hergestellten Produkten vorhersagen zu können.

II. Technischer Hintergrund

[0003] In verschiedenen Bereichen der Zellstoffanalytik ist es von großem Interesse, Einblick vor allem in den Oxidationszustand von Cellulose zu bekommen.

[0004] Detaillierte Angaben zum Gehalt an Carbonyl- und Carboxylgruppen sowie der mittleren Molmasse, des Oberflächen-pH-Wertes und anderer Eigenschaften können herangezogen werden, um einerseits den momentanen Status und andererseits das zukünftige chemische und physikalische Verhalten der Cellulose und/oder daraus hergestellter Produkte, besonders Papier, vorhersagen zu können oder Qualitätsurteile zu begründen.

[0005] Besonders der Carbonylgruppengehalt erlaubt Aussagen über den oxidativen Stress, dem Zellstoff oder Papier in der Vergangenheit z. B. während der Verarbeitung ausgesetzt worden ist (Lewin, M., Macromol. Symp. 1997 (118): 715–724).

[0006] Carbonylgruppen reagieren verstärkt auf Licht und Temperatur, das Papier wird also gegenüber Lichteinwirkung und Klimaschwankungen sensibilisiert. Folglich kann auf eine erhöhte Lichtempfindlichkeit des untersuchten Zellstoffs/Papiers geschlossen werden.

[0007] Ähnliches gilt auch für Carboxylgruppen (Chirat, C., De la Chapelle, V., Journal of Pulp and Paper Science 1999 (25): 201–205).

[0008] Da allein aufgrund optischer Eigenschaften nicht auf den Carbonylgruppengehalt geschlossen werden kann – ein oxidativ gebleichtes Papier kann z. B. sehr hell erscheinen und gleichzeitig einen hohen Carbonylgruppengehalt aufweisen – ist es nötig, über fundierte und aussagekräftige analytische Daten zu verfügen.

[0009] Carboxylgruppen sind die letzte Oxidationsstufe, sie entstehen aus Carbonylgruppen und sind somit ebenfalls ein Anzeiger für den oxidativen Stress. Weiterhin kann das H⁺-Ion der Carboxylgruppe dissoziieren, so dass eine interne Säure vorliegt. An der so entstandenen COO-Gruppe können sich Übergangsmetallionen an die Cellulose binden, welche die Stabilität des Moleküls negativ beeinflussen.

[0010] Die mittlere Molmasse hingegen gibt Auskunft über die durchschnittliche Länge der Cellulosemoleküle, die sich in einer Zellstoff-/Papierprobe befinden. Somit sind hieraus Rückschlüsse auf die mechanische Stabilität zulässig.

[0011] Der pH-Wert gibt einen Hinweis auf die im Papier vorhandenen Säuren. Es gilt als gesichert, dass saure Hydrolyse ein Hauptfaktor beim Papierabbau ist, ein geringer pH-Wert deutet folglich auf einen bereits stattfindenden Abbau und verschlechterte Haltbarkeitserwartungen hin. Aber auch ein höherer pH-Wert kann zur oxidativen Zerstörung der Cellulose führen (Knill, C. J., Kennedy, J. F. Carbohydr. Pol. 2003 (51): 281–300).

[0012] Weitere Parameter, beispielsweise die Papierdicke oder der Weißgrad, unterstützen die Beschreibung und Beurteilung der Papierqualität. Unter Papierqualität wird hier ein Begriff zur Umschreibung der chemischen

und mechanischen Stabilität von Papieren verstanden.

[0013] Der Weißgrad und die Papierdicke stellen aber einzeln genommen eher ambivalente Parameter dar. Sie geben allein keinen eindeutigen Aufschluss über den Papierzustand und können sogar widersprüchlich sein.

[0014] Tendenziell ist jedoch zu erwarten, dass ein dickes Papier von eher heller Farbe bessere Haltbarkeits-eigenschaften als ein dünnes, bereits stark verfärbtes Papier aufweisen wird.

[0015] Natürlich können Papierdicke und Weißgrad auch mittels bekannter, konventioneller Methoden zerstörungsfrei ermittelt werden, ihre Bestimmung kann jedoch auch mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden, z. B. ergänzend zu anderen chemischen Eigenschaften bestimmt werden.

[0016] Alle erwähnten Parameter gemeinsam, Carbonyl- und Carboxylgruppengehalt sowie mittlere Molmasse, Oberflächen-pH-Wert, aber auch Weißgrad und Papierdicke, geben Auskunft über den aktuellen Zustand und die Alterungsneigung von Papier (Whitmore, P. M., Bogaard, J., Restaurator 1995 (16): 10–30). Sie ermöglichen Aussagen über das zukünftige Verhalten des Papiers bei klimatischen und mechanischen Belastungen durch Transport und Aufbewahrung.

[0017] Weiterhin erlauben sie eine Planung angemessener Maßnahmen zur Stabilisierung und die daraus folgende notwendige Behandlung.

[0018] In letzter Zeit wurde erfolgreich eine Kombination von IR-Spektroskopie und multivariaten Kalibrationsmodellen eingesetzt, um chemische und physikalische Eigenschaften von Papierbrei, Cellulose, etc. bei der Papier- und Zellstoffherstellung zu bestimmen.

[0019] Dabei werden Werte, die meist aufwändig mit nasschemischen Analysemethoden gewonnen werden müssen, mit Referenz-Kenngrößen aus Infrarotspektren sowohl im nahen Infrarot (NIR) als auch im mittleren Infrarot (MIR), mittels einer geeigneten multivariaten Kalibration in einem Modell verknüpft, welches dann die nasschemische Analytik ersetzen kann.

[0020] Dieses Verfahren wurde bereits in der Lebensmittelindustrie, Pharmaindustrie sowie Holz-, Zellstoff- und Papieranalytik eingesetzt. Daten, die sonst nur mit erheblichem Aufwand durch nasschemische Analysemethoden zugänglich sind, können auf diese Weise schnell und ohne Probenahme und damit zerstörungsfrei ermittelt werden.

[0021] In der Analytik von Zellstoffen wurde diese Kombination zur Vorhersage von z. B. Festigkeitseigenschaften von Zellstoff herangezogen.

[0022] Die US-Patente 5,680,321 und 5,638,284 beispielsweise beschreiben Verfahren zur Bestimmung von physikalischen Eigenschaften von Papierbrei und/oder Papier, wie die Nassfestigkeit, Reißfestigkeit, Hydrophilie und dergleichen.

[0023] Das US-Patent 6,476,915 beschreibt Verfahren zur Bestimmung von Papierdicke, Flächengewicht, Papierfeuchte, optische Eigenschaften, Elastizitätsmodul, Weiterreißwiderstand, Berstfestigkeit, Reißlänge von Papier und/oder Pappe auf einem sich bewegenden Netz.

[0024] Diese Verfahren umfassen

- (I) die Entwicklung eines Kalibrationsmodells durch
 - (Ia) Aufnahme von Absorptions-, Reflektions- oder Emissionsspektren von Referenzproben an Papier mit bekannten Eigenschaften,
 - (Ib) Bearbeiten der Rohdaten aus den Spektren und
 - (Ic) Analysieren der Daten mittels chemometrischer Methoden,
- (II) Bestimmen der unbekanntenen Eigenschaften von Papierbrei und/oder Papier durch
 - (IIa) Aufnahme von Absorptions-, Reflektions- oder Emissionsspektren von Papierproben mit unbekanntenen Eigenschaften,
 - (IIb) Bearbeiten der Rohdaten und
 - (IIc) Anwendung des entwickelten Kalibrationsmodells aus (I).

[0025] Von den nasschemisch untersuchten Referenzproben werden dort also keine Spektren aufgenom-

men.

[0026] Weiterhin werden NIR-Spektren auch dafür eingesetzt, um die Ausbeute, die Kappa-Zahl, den Gehalt von Lignin, Glucose, Xylose und Uronsäuren in Zellstoffen zu bestimmen (Olsson, R. J. O., Tomani, P., Karlsson, M., Joseffson, T., Sjöberg, K., Björklund, C., Tappi Journal 1995 (78): 158–166).

[0027] Weitere Parameter, die bestimmt wurden, sind Grenzviskosität, Polymerisationsgrad, Kupferzahl und Weißgrad von verschiedenen Zellstoffen und Papieren (Fardim, P., Ferreira, M. M. C., Durán, N., Journal of Wood Chemistry and Technology 2002 (22): 67–81).

[0028] MIR-Spektren in Verbindung mit multivariater Kalibration wurden bisher für die Vorhersage von Extraktstoffen, Lignin, gesamtem Kohlenhydratgehalt und Dichte, jedoch bisher nicht zur Ermittlung chemischer Eigenschaften, die mit dem oxidativen Stress des Papiers korrelieren, insbesondere nicht dem Gehalt an Carbonyl- und Carboxylgruppen verwendet.

[0029] Die im Stand der Technik beschriebenen nasschemischen Verfahren zur Bestimmung der Eigenschaften von Papierbrei oder Festigkeitseigenschaften von Papieren, wie die Grenzviskosität und die Kupferzahl, als häufig vorhergesagte chemische Eigenschaften, oder die physikalischen Verfahren zur Bestimmung beispielsweise der Zugfestigkeit, der Null-Zugfestigkeit und der Berstfestigkeit haben den Nachteil, dass für die Bestimmung dieser Parameter große Probenmengen und vielfache Wiederholungen benötigt werden.

[0030] Ein weiterer Nachteil der Bestimmung mechanischer Papiereigenschaften besteht darin, dass sie eine oxidative Schädigung der Cellulose erst bei hohem Schädigungsgrad widerspiegeln, also hohen Carbonyl- und Carboxylgruppengehalten bzw. stark erniedrigten mittleren Molmassen.

III. Darstellung der Erfindung

a) Technische Aufgabe

[0031] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, um zum einen zerstörungsfrei möglichst genaue Aussagen über die chemischen Eigenschaften von Cellulose und Papier zu machen und dies zum anderen bereits in einem sehr frühen Stadium der Schädigung von Cellulose und Papier in dem die mechanischen Eigenschaften des Papiers noch kaum beeinflusst sind.

b) Lösung der Aufgabe

[0032] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale der unabhängigen Patentansprüche 1, 11 und 12 gelöst, wobei vorteilhafte Weiterbildungen in den abhängigen Ansprüchen angegeben sind.

[0033] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung des Carbonyl- und Carboxylgruppengehaltes, der mittleren Molmasse und des Oberflächen-pH-Wertes bereit. Weitere Parameter, wie z. B. der Weißgrad von Zellstoffen und Papieren, sowie die Dicke von Papieren können ebenfalls mit dieser Methode bestimmt werden.

1. erfindungsgemäßer Aspekt

[0034] Der erste erfindungsgemäße Aspekt betrifft ein Verfahren zur Entwicklung von Korrelationsmodellen für die zerstörungsfreie Bestimmung von chemischen Eigenschaften von Zellstoff oder Papier mittels IR-Spektren, welches umfasst:

- (a) chemisch-analytische Bestimmung der chemischen Eigenschaften von Zellstoff- oder Papierreferenzproben, um Referenzwerte zu erhalten;
- (b) Messen der Absorption oder Reflexion derselben Zellstoff- oder Papierreferenzproben aus Stufe (a) im NIR- und/oder MIR-Bereich, um Referenzdaten zu erhalten;
- (c) gegebenenfalls mathematische Vorbehandlung der Referenzdaten;
- (d) Erzeugung von Referenz-Kenngrößen für jede Referenzprobe durch mathematische Auswertung der aus Stufe (b) oder (c) erhaltenen Referenzdaten;
- (e) Korrelation der aus Stufe (d) erhaltenen Referenz-Kenngrößen mit den aus Stufe (a) erhaltenen Referenzwerten mittels multivariater Kalibration zur Erstellung von Korrelationsmodellen, dadurch gekennzeichnet, dass für Schritt (a) eine solche chemisch-analytische Methode ausgewählt wird, die eine quantitative Bestim-

mung der Referenzwerte ermöglicht.

[0035] Die chemischen Eigenschaften der Referenzproben werden durch nasschemische Methoden bestimmt. Unter „chemischen Eigenschaften“ werden hierin bevorzugt der Carbonyl- und Carboxylgruppengehalt und die mittlere Molmasse verstanden, wobei Carbonyl- und Carboxylgruppengehalt besonders bevorzugt sind.

[0036] Gemäß dem ersten erfindungsgemäßen Aspekt wird ein Verfahren zur Entwicklung eines Korrelationsmodells bereitgestellt, mit dem es möglich ist, sehr genau den Gehalt an Carbonyl- und Carboxylgruppen, die mittlere Molmasse und den Oberflächen-pH-Wert von Zellstoff und Papier nur aus IR-Spektren zu ermitteln.

[0037] Im Folgenden werden die Stufen des Verfahrens nach dem ersten Aspekt der Erfindung näher erläutert.

Stufe (a)

[0038] Zunächst erfolgt die chemisch-analytische Bestimmung der gesuchten chemischen Eigenschaft von Zellstoff- und Papier-Referenzproben, und zwar mittels Referenzmethoden, die eine sehr genaue Ermittlung dieser Eigenschaft, z. B. den Gehalt an im Zellstoff oder im Papier enthaltenen Carbonyl- und Carboxylgruppen und der mittleren Molmasse, erlauben.

[0039] Der pH-Wert der Papieroberfläche wird nach TAPPI (T 529 om-88) als Referenzmethode bestimmt.

[0040] Als Referenzmethode für die Bestimmung des Gehalts an Carbonyl- und Carboxylgruppen sowie die Bestimmung der mittleren Molmasse kommen

- die CCOA-Methode, die beispielsweise in Biomacromolecules 2002 (3): 959–968; Biomacromolecules 2002 (3): 969–975; und Biomacromolecules 2003 (4): 743–747 beschrieben ist, und
- die FDAM-Methode, die in Biomacromolecules 2006, 7 (6), 1743–1750, beschrieben ist, zur Anwendung.

[0041] Ebenso können andere Methoden, z. B. mittels Hydrazin (Analytica Chimica Acta 1962 (27): 434–440) oder die Kupferzahl (TAPPI T 430 om-94) zur Bestimmung des Carbonylgruppengehalts verwendet werden, wobei diese wesentlich ungenauere Werte und damit ungenauere Korrelationsmodelle zur Folge haben.

[0042] Bevorzugt sind somit die CCOA- und die FDAM-Methode, da hierdurch den Gehalt an im Zellstoff und Papier vorhandenen Carbonyl- und Carboxylgruppen sowie die mittlere Molmasse sehr genau in Form von Referenzwerten bestimmt werden können.

[0043] Des Weiteren weisen diese Methoden den Vorteil auf, dass sie bereits bei sehr geringem Gehalt an diesen Gruppen sehr genaue Werte liefern.

[0044] Damit kann eine oxidative Schädigung bereits in einem frühen Stadium erkannt werden, was mit anderen Methoden nicht möglich ist, z. B. ab einem Gehalt von 3 µMol/g an Carbonylgruppen und einem Gehalt von 10 µMol/g an Carboxylgruppen.

[0045] Im Vergleich zu bisherigen Publikationen und Patenten, die die Eigenschaften von Papierbrei oder die Festigkeitseigenschaften von Papieren betreffen, sind die Fehler der hier verwendeten Referenzmethoden, insbesondere betreffend Carbonyl- und Carboxylgruppen, durchschnittlich geringer, so dass die damit erhaltenen Korrelationsmodelle wesentlich genauer sind.

[0046] So zeigen die hier gewählten Bestimmungsmethoden selbst wenn die nasschemischen Bestimmungen über einen Zeitraum von wenigstens einem Jahr verteilt gesammelt wurden, bei einem ausgewählten Zellstoff eine Standardabweichung von immer noch weniger als 5%, was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit (innerhalb eines Labors) der nach diesen Methoden ermittelten Ergebnisse spricht.

[0047] Die Grenzviskosität und die Kupferzahl, als häufig bestimmte chemische Eigenschaften, weisen ebenfalls durchschnittlich höhere Fehler auf (Grenzviskosität laut TAPPT T 230 om-94, Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors 4%, Reproduzierbarkeit zwischen zwei Labors 19%, Kupferzahl laut TAPPT T 430 om-94, Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors 10%).

[0048] Gebräuchliche Methoden für die Festigkeitsbestimmung sind dagegen die Zugfestigkeit (Wiederhol-

barkeit innerhalb eines Labors und Reproduzierbarkeit zwischen zwei Labors laut TAPPT 404 om-92 4–13%), die Null-Zugfestigkeit (Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors und Reproduzierbarkeit zwischen zwei Labors laut TAPPT 231 cm-96 3–10%) und die Berstfestigkeit (Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors und Reproduzierbarkeit zwischen zwei Labors laut TAPPT 403 om-97 22–28%), die bei geringem Schädigungsgrund jedoch noch lange unauffällige Werte liefern.

Stufe (b)

[0049] In dieser Stufe des Verfahrens wird die Absorption oder Reflexion derselben Zellstoff- und/oder Papierreferenzproben im NIR- und/oder MIR-Bereich gemessen, aus denen in Stufe (a) die gesuchten chemischen Eigenschaften chemisch-analytisch bestimmt wurden. Der Wellenlängenbereich ist dabei so festzulegen, dass die gesuchte chemische Eigenschaft sich in den Spektraldaten niederschlägt.

[0050] Zu diesem Zweck werden Spektren dieser Referenzproben im Bereich des nahen (NIR) und/oder mittleren (MIR) Infrarots aufgenommen und dadurch Referenzdaten erhalten. Das NIR umfasst den Wellenlängenbereich zwischen 12.800 und 4.000 cm^{-1} und das MIR umfasst den Wellenlängenbereich zwischen 4.000 und 400 cm^{-1} .

[0051] Dabei ist es unter anderem für die Ermittlung aussagefähiger Referenzdaten empfehlenswert, dass die Messung der Spektren an den Referenzproben den gesamten relevanten Wellenlängenbereich, also bei NIR von 12.800–4.000 cm^{-1} und bei MIR von 4.000 bis 400 cm^{-1} , oder beides zusammen, umfasst.

[0052] Ferner soll klargestellt werden, dass für jede zu bestimmende chemische Eigenschaft, beispielsweise den Gehalt einer bestimmten chemisch-funktionellen Gruppe, separate Referenzdaten ermittelt werden müssen, wofür allerdings die gleichen Spektren, eventuell nur unterschieden nach dem Wellenlängenbereich, verwendet werden können.

[0053] Aus den aus den einzelnen Proben einer Menge von Referenzproben ermittelten Spektren kann vor der Weiterverarbeitung auch ein Mittelwertspektrum erzeugt werden, vor allem dann, wenn mehrere Proben einen sehr ähnlichen Referenzwert aufweisen.

Stufe (c):

[0054] Vorzugsweise werden die Referenzdaten der aufgenommenen Spektren vorbehandelt, um irrelevante, zufällige oder systematische Variationsquellen zu reduzieren oder komplett zu entfernen.

[0055] Verschiedene Methoden existieren, um diese Probleme zu bewältigen. Aus diesen bekannten Methoden werden folgende erfindungsgemäß ausgewählt:

- verschiedene Standardvorbehandlungen, wie Normierungen, Minimum-/Maximum-Normierung und/oder besonders Vektornormierung (Standard Normal Variate Transformation, SNV) (Zeaiter, M., Roger, J.- M., Bellon-Maurel, V., TrAC – Trends in Analytical Chemistry, 24 (5), 2005: 437–445, Robustness of models developed by multivariate calibration. Part II: The influence of pre-processing methods) und/oder Subtraktion einer Geraden (straight line subtraction), und/oder mathematische Ableitungen (1. und 2.), und/oder
- multiplikative Streuungskorrektur (Multiplicative Scatter Correction/MSC), beschrieben in Isaksson, T., Naes, T., Effect of multivariate scatter correction (MCS) and linearity improvement in NIR spectroscopy, Applied Spectroscopy 42 (7) 1988: 1273–1284, und/oder
- erweiterte Multiplikative Streuungskorrektur (Extended Multiplicative Scatter Correction/EMSC,) beschrieben in Martens, H., Stark, E., Extended multiplicative signal correction and spectral interference subtraction: New preprocessing methods for near infrared spectroscopy, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 9 (8) 1991: 625–635 und/oder
- orthogonale Signalkorrektur (Orthogonal Signal Correction/OSC, US-Patent 6,754,543), beschrieben in Wold, S., Antti, H., Lindgren, F., Öhman, J., Orthogonal signal correction of near-infrared spectra, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 44 (1–2) 1998: 175–185 und in Fearn, T., On orthogonal signal correction, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 50 (1) 2000: 47–52 und/oder
- multivariate Curve Resolution (MCR), beschrieben in Schoonover, J. R., Marx, R., Zhang S. L., Multivariate curve resolution in the analysis of vibrational spectroscopy data files, Applied Spectroscopy, 57 (5) 2003:

154A–170A

– bzw. Kombinationen der genannten von Datenvorbehandlungsmethoden.

[0056] Bei der mathematischen Vorbehandlung werden die Referenzdaten für jede zu bestimmende chemische Eigenschaft separat behandelt, insbesondere mit unterschiedlichen Methoden behandelt.

Stufe (d):

[0057] In dieser Stufe werden aus den für jede Referenzprobe in Schritt b) bzw. c) erhaltener Referenzdaten Referenzkenngrößen ermittelt, und zwar für jede zu bestimmende chemische Eigenschaft separat. Das Ziel ist dabei das Erkennen von natürlich auftretenden Gruppierungen bzw. Klassen oder möglichen Ausreißern, d. h. untypischen Referenzdaten oder Referenz-Kenngrößen. Denn nur dadurch ist es möglich, im nächsten Schritt für jede zu bestimmende chemische Eigenschaft ein eigenes Korrelationsmodell zur Verfügung zu stellen.

[0058] Insbesondere wird in diesem Schritt aus den Referenzdaten der Spektren als Referenz-Kenngröße ein Summenparameter bestimmt, der mit dem Gehalt einer bestimmten chemisch funktionellen Gruppe oder einer anderen chemischen Eigenschaft korreliert.

[0059] Die rohen, bzw. vorbehandelten Messdaten aus Schritt b) oder c) der Spektren werden in ein entsprechendes Computerprogramm geladen. Dort werden multivariate Verfahren, nämlich solche Rechenverfahren zur orientierenden Datenanalyse oder Strukturerkennung, angewandt, um einen Einblick in die Datenstruktur zu bekommen:

– Principle Component Analysis (PCA, Hauptkomponentenanalyse)

[0060] Bei der Hauptkomponentenanalyse (PCA) geht es darum, einen Datensatz auf natürliche Gruppenbildung zu untersuchen, ohne dass eine bestimmte Klassenzugehörigkeit vorausgesetzt wird. Es handelt sich dabei um eine mathematische Umwandlung einer Datenmatrix mit dem Ziel, die in den Daten enthaltene Varianz durch eine kleinere Anzahl von Variablen zu repräsentieren. Diese Variablen werden „Faktoren“ oder „Hauptkomponenten“ genannt. Es wird ein neues Koordinatensystem berechnet, bei dem die Proben neu definierten Achsen anstelle der ursprünglichen Messungskordinaten zugeordnet werden.

[0061] Damit können anhand der in dieser Stufe erzeugten Referenz-Kenngrößen aus den insgesamt vorhandenen Referenzproben bestimmte Referenzproben ausgewählt werden, die später für die Korrelation in Stufe (e) verwendet werden sollen, da sie einer spezifischen Papierart angehören oder andere gemeinsame Parameter aufweisen.

Stufe (e):

[0062] In diesem Schritt wird eine Korrelation zwischen den aus Stufe a) erhaltenen nasschemisch ermittelten Referenzwerten und den aus den Stufen b) bis d) mittels der Spektren ermittelten Referenz-Kenngrößen hergestellt mittels multivariater Kalibration. Der Vorteil einer multivariaten Datenkalibrierung gegenüber der univariaten Datenkalibrierung besteht darin, dass nicht wie bei einer univariaten Datenkalibrierung eine Messgröße einer Proben zur Erstellung einer Kalibrierfunktion zugeordnet wird, sondern multiple Messgrößen (typischerweise Spektren mit einer Vielzahl einzelner Datenpunkte) mit einer Eigenschaft oder mehreren Eigenschaften einer Probe in Verbindung gebracht werden können. Dadurch wird für jede zu bestimmende chemische Eigenschaft ein eigenes Korrelationsmodell erzielt.

[0063] Zunächst muss die zu bestimmende, unbekannte Probe klassifiziert werden, d. h. einer bestimmten Klasse (Zellstoff, Hadernpapier, usw.) zugeordnet werden. Ein mögliches Verfahren dafür ist:

– Soft Independent Modeling of Class Analogies (SIMCA).

[0064] Wenn eine bekannte Klassenzugehörigkeit dafür genutzt werden soll, ein Modell zu entwickeln, um zukünftige Proben zu klassifizieren, kommt SIMCA zur Anwendung. Für SIMCA wird eine multidimensionale Box für jede zu klassifizierende Zugehörigkeit mittels PCA erstellt. Die Klassifizierung zukünftiger Proben besteht darin, die Proben in die am besten passende Box einzuordnen.

[0065] Durch die in Stufe (d) durchgeführte Datenanalyse kann mittels SIMCA eine Klassifizierung der Referenzproben erzielt werden. Diese Klassifizierung ist insofern notwendig, als dass eine eindeutige Zuordnung unterschiedlicher Papierklassen (d. h. Zellstoff, Hadernpapier, Holzschliffpapier, Mischformen, usw.) zu einem für diese Papierklasse spezifischen Modell notwendig ist, um zuverlässige Eigenschaftsbestimmungen anhand

des Modells zu gewährleisten.

[0066] Durch rechnerische Verfahren, nämlich multivariate Methoden für die Datenanalyse, angewandt, werden aus den Messdaten der Spektren Referenz-Kenngrößen erhalten, wie z. B. durch:

- Multiple Lineare Regression (MLR), und/oder
- Partial Least Squares Regression (PLS-R), und/oder
- Hauptkomponentenregression (Principle Component Regression, PCR).

[0067] Die multiple lineare Regression (MLR) hat die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen mehr als zwei Variablen $X_1, X_2 \dots$ zu beschreiben und damit zu prognostischen Aussagen für eine als abhängig angesehene Variable Y zu gelangen, von der unterstellt wird, dass sie nicht nur von einer, sondern mehreren Variablen X abhängt.

[0068] Die Partial Least Squares Regression (PLS-R) ist ein statistisches Verfahren zur Schätzung von Kausalmodellen. Die PLS-R gliedert sich in PLS-1 und PLS-2 auf. Während bei PLS-1 eine Variable (Papiereigenschaft) für die Korrelation mit den Spektren genutzt wird, kann PLS-2 mehrere Variable gleichzeitig handhaben. Die aus den Spektren erhaltenen Kenngrößen werden zur Modellierung der gewünschten Qualitätsparameter herangezogen.

[0069] Die principle component regression (PCR) unterscheidet sich von der PLS darin, wie aus kollinearen Spektren eine unabhängige Matrix berechnet wird. Wenngleich die mathematischen Algorithmen unterschiedlich sind, werden die beiden Methoden häufig als vergleichbar eingeschätzt. Ihre Anwendung kann auch mit dem zur Verfügung stehenden Computerprogramm zusammenhängen.

[0070] Ein so erstelltes Kalibrationsmodell muss validiert werden, beispielsweise durch Kreuz-Validierung oder Testset-Validierung, um einerseits die Qualität des erstellten Kalibrationsmodells zu testen und andererseits auch, um für jede zu ermittelnde chemische Eigenschaft eine spezifische, am besten geeignete Methode für die multivariate Datenanalyse im Schritt (e) auszuwählen.

[0071] Beispielsweise wird eine Kreuzvalidierung durchgeführt, wobei für die Kalibration gemäß e) und die nachfolgende Validierung ein und derselbe Probensatz und Datensatz verwendet wird.

[0072] Bei der Kreuzvalidierung wird jeweils – getrennt für jede zu ermittelnde chemische Eigenschaft – eine Probe, die zur Erstellung des Korrelations-Modells gemäß e) verwendet wurde, ausgelassen und ein neues Kalibrationsmodell ohne sie erstellt. Dieses neue Kalibrationsmodell wird verwendet, um die chemische Eigenschaft der ausgelassenen Probe lediglich anhand der Referenz-Kenngröße, also auf Basis der aufgenommenen Spektren, zu ermitteln.

[0073] Diejenige multivariate Reduktionsmethode, die auf diese Art und Weise eine Referenz-Kenngröße ergab, die am besten den nasschemisch ermittelten Referenzwert dieser ausgelassenen Probe wiedergibt, wird somit als die für diese spezifische chemische Eigenschaft am besten geeignete multivariate Reduktionsmethode ausgewählt.

[0074] Am Beispiel der über der Konzentration einer bestimmten funktionellen chemischen Gruppe aufgetragenen spektralen Summenparameter und der aus diesen Werten erzeugten Eichgerade bedeutet dies, dass eines der Wertepaare zunächst weggelassen wird und aus den übrigen Wertepaaren eine neue Eichgerade gebildet wird und als beste Reduktionsmethode diejenige ausgewählt wird, bei der die Abweichung der neuen Eichgerade von der ursprünglichen Eichgerade, die aus allen Wertepaaren erstellt wurde, am geringsten ist.

[0075] Die Korrelation mit der Kreuzvalidierung ist somit eine Zusammenfassung der Korrelationen jeder einzelnen Probe durch das Modell.

[0076] Zur weiteren Optimierung dieses Korrelationsmodells können nun für weitere Referenzproben, die nicht an der Erstellung des Korrelationsmodells teilgenommen haben, gemäß den Schritten b) bis d) Referenz-Kenngrößen ermittelt werden und mit den andererseits nasschemisch ermittelten Referenzwerten dieser neuen Referenzproben verglichen werden, wobei die Validierung nunmehr darin besteht, allein durch die Referenz-Kenngrößen und das passende Modell die gewünschten Werte ohne jegliche nass-chemische Analyse zu bestimmen.

2. erfindungsgemäßer Aspekt

[0077] Nachdem ein Korrelationsmodell zwischen nasschemischen Referenzwerten und durch Aufnahme von IR-Spektren ermittelten Referenz-Kenngrößen erstellt und gegebenenfalls durch Validierung und weitere Optimierung verbessert wurde, kann durch Anwendung dieses Korrelationsmodells auf eine unbekannte Probe eine interessierende chemische Eigenschaft, beispielsweise der Gehalt an Carboxylgruppen allein durch die Anwendung des Korrelationsmodells gemäß Schritt (e) sowie das Ermitteln von einer gemäß den Schritten (b) bis mindestens (c), besser (d) ermittelten spektralen Kenngröße bestimmt werden.

[0078] Hierzu werden vorteilhafter Weise NIR- oder MIR-Spektren direkt auf dem intakten Papier oder Zellstoff ohne besondere Probenvorbereitung, vorzugsweise im Reflexionsmodus, gemessen. Hierbei kann aufgrund des Korrelationsmodells auf Probennahmen verzichtet werden, wodurch das Verfahren umfangreich zur Untersuchung von Cellulosematerialien und sehr empfindlichen Papieren eingesetzt werden kann, da keine Probennahme mehr erforderlich ist.

[0079] Durch die zerstörungsfreie Aufnahme des IR-Spektrums aus der daraus ermittelten Kenngröße der unbekannt Probe wird aus dem Korrelationsmodell unmittelbar die gewünschte chemische Eigenschaft, insbesondere der Gehalt einer bestimmten chemisch-funktionellen Gruppe, erhalten, ohne dass eine nasschemische Behandlung und damit eine partielle Zerstörung der Papierprobe gemäß Schritt (a) notwendig wird.

[0080] Dies wird letztendlich auch durch Verwendung der oben aufgeführten, jeweils für einzelne Eigenschaften optimalen Reduktionsmethoden (CCOA und FDAM) ermöglicht, durch die Korrelationsmodelle entwickelt werden können, mit denen es möglich ist, bereits zu einem sehr frühen Zeitpunkt den Zustand, insbesondere die oxidative Schädigung, von Cellulosematerial oder Papier zu bestimmen.

3. erfindungsgemäßer Aspekt

[0081] Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht darin, eine unbekannt chemische Eigenschaft einer neuen Zellstoff- oder Papierprobe erfindungsgemäß zu ermitteln

- unter Ermittlung einer Kenngröße für diese chemische Eigenschaft mittels Aufnahme von Infrarot-Spektren und daraus gewonnenen Daten; und
- die Auswahl eines von mehreren zur Verfügung stehenden Korrelationsmodellen für diese chemische Eigenschaft gemäß dem ersten und zweiten Aspekt der Erfindung.

[0082] Ein solches Verfahren umfasst folgende Schritte:

- (i) Messen der Absorption oder Reflexion des Zellstoffs oder Papiers im NIR- und/oder MIR-Bereich;
- (ii) gegebenenfalls mathematische Vorbehandlung der in Stufe (i) erhaltenen Messdaten;
- (iii) Erzeugung von Kenngrößen durch mathematische Auswertung der aus Stufe (ii) erhaltenen Referenzdaten; dadurch gekennzeichnet, dass
- (iv) Auswahl eines der gemäß den Ansprüchen 1 bis 20 erstellten Korrelationsmodells,
- (v) die Bestimmung der unbekannt chemischen Eigenschaften durch Anwendung des Korrelationsmodells der Stufe (iv) alleine anhand der in Stufe (iii) erhaltenen Kenngrößen ohne Probennahme direkt an der intakten Zellstoff- oder Papierprobe erfolgt.

[0083] Dabei entsprechen die Stufen (i), (ii) und (iii) den Stufen (b), (c) und (d) gemäß den ersten beiden Aspekten der Erfindung.

[0084] Das in den Schritten (v) bzw. (iv) auszuwählende und anzuwendende Korrelationsmodell ist eines der sich im Schritt (e) des ersten Aspekts der Erfindung ergebenden Korrelationsmodelle.

[0085] Dabei werden aus ein- und denselben Referenzdaten gemäß Schritt (b) oder (c) durch Anwendung unterschiedlicher multivariater Reduktionsverfahren unterschiedliche Korrelationsmodelle erhalten.

[0086] Weiterhin kann bzw. muss anhand der im Schritt (iii) erzeugten Kenngrößen auch eine Klassifizierung der einen oder mehreren unbekannt Proben erfolgen, beispielsweise nach der grundsätzlichen Papierart (Cellulosepapier oder Hadernpapier) oder anderen die Probe bestimmenden Parametern, z. B. mittels SIMCA, da teilweise erst danach die Auswahl des Kalibrationsmodells erfolgen kann.

[0087] Sofern dies geschieht, kann dann wiederum anhand der durchgeführten Klassifizierung der einen oder mehreren unbekannt Proben die Auswahl des geeigneten Korrelationsmodells für die Bestimmung der ge-

suchten chemischen Eigenschaft ausgewählt werden.

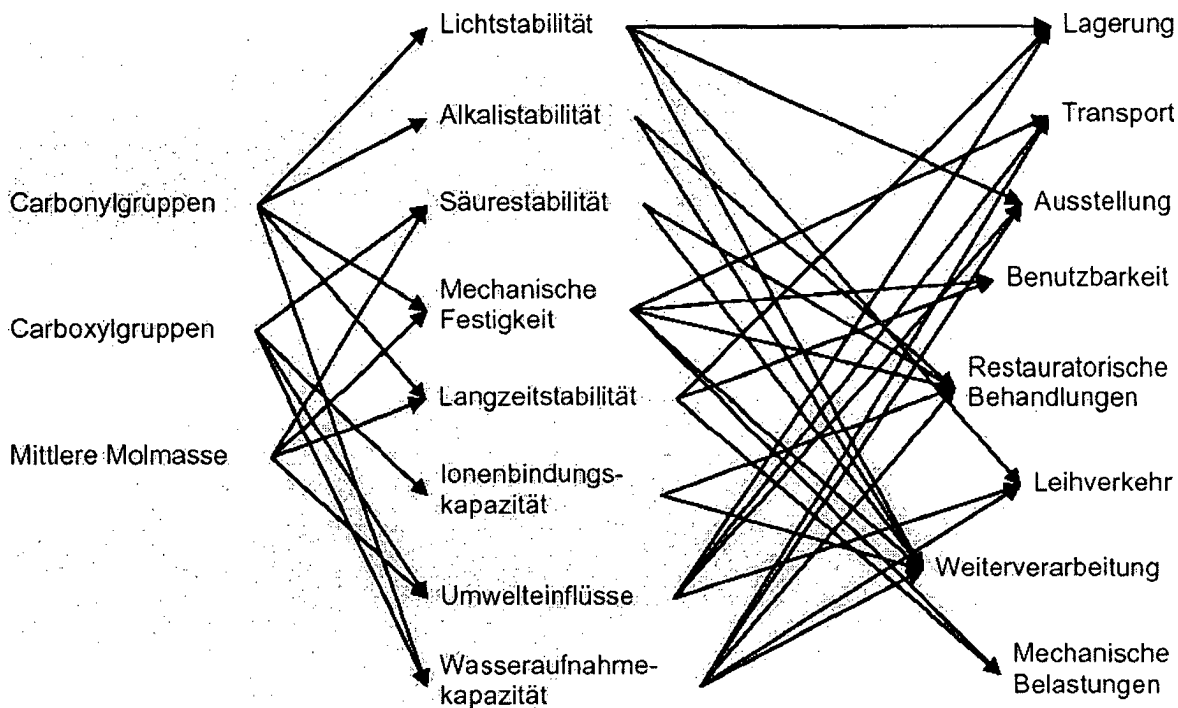
[0088] Die Verfahren zur Bestimmung des Carbonyl- und Carboxylgruppengehaltes sowie der mittleren Molmasse, des Oberflächen-pH-Wertes, der Papierdicke und des Weißgrades sind besonders geeignet für die zerstörungsfreie Untersuchung von Cellulosematerialien in zwei Bereichen:

- Restaurierung/Konservierung von Kunst- und Kulturgut (historische Papiermaterialien, besonders Haderpapiere)
- Zellstoffproduktion/Zellstoffverarbeitung/Papierherstellung (verringerte Analysezeiten, Vorhersagen von Vergilbungsneigung, Weißgradstabilität und Lagerfähigkeit).

[0089] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch folgende Anwendungen deutlich: Durch die zerstörungsfreie Bestimmung von Parametern wie Carbonyl- und Carboxylgruppengehalt und mittlerer Molmasse können Empfehlungen für die weitere Behandlung von Zellstoffen und Papieren gegeben werden. In der folgenden Tabelle sind drei zu bestimmende chemische Eigenschaften aufgeführt, nämlich Carbonylgruppengehalt, Carboxylgruppengehalt und mittlere Molmasse.

[0090] Es wird gezeigt, welchen Einfluss diese Parameter auf Zellstoff und Papier ausüben. Dabei handelt es sich um chemo-physikalische Eigenschaften, die sich auf Wechselwirkungen mit Umweltbedingungen und weiteren Behandlungsschritten beziehen. Diese Einflussfaktoren haben entsprechende Auswirkungen auf weitere Maßnahmen, die mit dem betreffenden Zellstoff oder Papier empfehlenswerterweise durchgeführt oder gerade vermieden werden sollen. Es geht hier insbesondere um praktische Aspekte der Weiterverarbeitungs-, Benutzungs- und Lagerfähigkeit.

Parameter	Einfluss	Auswirkungen
Carbonylgruppengehalt	<ul style="list-style-type: none"> • Lichtstabilität • Alkalistabilität • Widerstandsfähigkeit gegen externe Einflüsse • Interaktionen mit Carboxylgruppen • Langzeitstabilität 	<ul style="list-style-type: none"> • Lagerung, Transport • Ausstellung, Leihverkehr • Entsäuerungsbehandlung • Bleichbehandlungen • Weiterverarbeitung
Carboxylgruppengehalt	<ul style="list-style-type: none"> • Lichtstabilität • Wasseraufnahmekapazität • Ionenbindungskapazität • Widerstandsfähigkeit gegen externe Einflüsse 	<ul style="list-style-type: none"> • Lagerung • Ausstellung Leihverkehr • Wässrige Behandlungen • Entsäuerungsbehandlungen • Weiterverarbeitung
Mittlere Molmasse	<ul style="list-style-type: none"> • Mechanische Festigkeit • Langzeitstabilität 	<ul style="list-style-type: none"> • Benutzbarkeit • Ausstellung, Leihverkehr • Jegliche Behandlung, besonders wässrige • Weiterverarbeitung



[0091] Einige dieser Zusammenhänge werden im Folgenden beispielhaft erläutert.

[0092] Die Lichtstabilität, die Alkalistabilität, die mechanische Festigkeit, die Langzeitstabilität, die Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen und die Wasser-Aufnahmekapazität nehmen ab, wenn die Anzahl der Carbonylgruppen in dem Zellstoff oder Papier zunimmt. Beim Transport, dem Leihverkehr, der Lagerung, der Weiterverarbeitung, der restauratorischen Behandlung, der Benutzbarkeit muss dies berücksichtigt werden, indem der Kontakt mit Licht, Säure und Wasser minimiert werden und ebenso mechanische Belastungen.

Zunehmende Anzahl von Carbonylgruppen



Abnahme von

- Lichtstabilität
- Alkalistabilität
- Mechanischer Festigkeit
- Langzeitstabilität
- Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen
- Wasseraufnahmekapazität

Konsequenzen für:

- Ausstellungen, Transport und Leihverkehr
- Lagerung
- Weiterverarbeitung
- Restauratorische Behandlungen
- Benutzbarkeit
- Mechanische Belastungen

[0093] Nimmt die Anzahl der Carboxylgruppen zu, sinkt die Säurestabilität und die Stabilität des Zellstoffs oder Papiers gegenüber Umwelteinflüssen.

[0094] Die Ionenbindungskapazität und die Wasseraufnahmekapazität hingegen nehmen mit zunehmender

Anzahl von Carboxylgruppen zu.

[0095] Die Erhöhung des Carboxylgruppengehaltes führt zu einer Verschlechterung einiger Zellstoff- oder Papiereigenschaften während andere zunehmen. Damit hängt es von der weiteren Vorgehensweise ab, ob diese Zunahme positiv oder negativ bewertet wird.

Zunehmende Anzahl von Carboxylgruppen

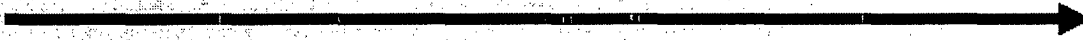


Abnahme von:

- Säurestabilität
- Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen

Konsequenzen für:

- Weiterverarbeitung
- Restauratorische Behandlungen
- Lagerung, Transport
- Ausstellungen, Leihverkehr



Zunahme von:

- Ionenbindungskapazität
- Wasseraufnahmekapazität

Konsequenzen für:

- Weiterverarbeitung
- Restauratorische Behandlungen
- Lagerung, Transport
- Ausstellungen, Leihverkehr

[0096] Die Abnahme der mittleren Molmasse beeinflusst die mechanische Festigkeit, die Langzeitstabilität, die Säurestabilität und die Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen dahingehend, dass diese Faktoren jeweils abnehmen. Die Abnahme der mittleren Molmasse führt also zu einer Verschlechterung des Zellstoffs oder Papiers.

Abnehmende mittlere Molmasse

Abnahme von

- Mechanischer Festigkeit
- Langzeitstabilität
- Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen
- Säurestabilität

Konsequenzen für:

- Ausstellungen, Transport und Leihverkehr
- Lagerung
- Weiterverarbeitung
- Restauratorische Behandlungen
- Benutzbarkeit
- Mechanische Belastungen

[0097] Daraus lassen sich Aussagen treffen, wie die Materialien zukünftig weiterverarbeitet, gelagert und transportiert werden müssen, welche Bedingungen für die Ausstellung von Exponaten erforderlich sind, damit die Exponate möglichst wenig Schaden nehmen, bzw. wie zu restaurierende Stücke behandelt werden müssen. Auch können Aussagen darüber getroffen werden, welche Bedingungen beim Verleihen eingehalten werden müssen.

[0098] Zusammengefasst sind die Auswirkungen dieser drei chemischen Eigenschaften folgende:

Zunehmende Anzahl von Carbonylgruppen...

...resultiert in der Abnahme von gewünschten Eigenschaften.

Zunehmende Anzahl von Carboxylgruppen

...resultiert in der Abnahme von gewünschten Eigenschaften...

...aber auch in der Zunahme von ambivalenten Eigenschaften.

Abnehmende mittlere Molmasse

...resultiert in der Abnahme von gewünschten Eigenschaften.

[0099] Die unter Verwendung der MIR- und NIR-Spektren entstandene analytische Methode zur Untersuchung von Cellulose in Form von Zellstoff- und Papierblättern wird auch Vorhersagemodell genannt.

[0100] Die Anwendbarkeit der Vorhersagemodelle kann zum einen für neue Zellstoffe (Papiere, hand sheets), wie sie in der Papierindustrie breite Anwendung finden, und zum anderen für historische Hadernpapiere, welche für konservatorische Zwecke relevant sind, gezeigt werden.

[0101] Da sich die historischen Hadernpapiere sowohl in ihrer Farbe als auch in ihrer Zusammensetzung deutlich von modernen Zellstoffblättern unterscheiden, werden verschiedene Modelle für Zellstoff-Papier einerseits und Hadernpapiere andererseits erstellt.

c) Ausführungsbeispiele

[0102] Eine Ausführungsform gemäß der Erfindung ist im Folgenden anhand der Figuren beispielhaft näher erläutert. Es zeigen:

[0103] Fig. 1: eine Vielzahl von aufgenommenen Spektren,

[0104] Fig. 2: Scoreplot der Spektraldaten,

[0105] Fig. 3: Korrelation der nasschemisch ermittelten Werte mit den spektralen Kenngrößen,

[0106] Fig. 4: Validierung des Korrelationsmodells aus Fig. 3a,

[0107] Fig. 5: tabellarische Darstellung unterschiedlicher Korrelationsmodelle, und

[0108] Fig. 6: grafische Darstellungen einiger der Korrelationsmodelle aus Fig. 5.

[0109] Die Figuren zeigen die Vorgehensweise zur Erstellung eines Korrelationsmodells, mit dessen Hilfe später an neuen zusätzlichen Proben chemische Eigenschaften – wie etwa der Carbonylgruppengehalt – zerstörungsfrei ausschließlich mittels Spektralmessungen und Anwendung des Korrelationsmodells bestimmt werden sollen. Das Korrelationsmodell wird mit Hilfe verfügbarer Referenzproben erstellt, von denen auch Materialanteile entnommen und nasschemisch bearbeitet werden dürfen.

[0110] Fig. 1a zeigt die von diesen Referenzproben erstellten NIR-Spektren, in diesem Fall 100 Spektren von 100 verschiedenen Zellstoff-Referenzproben.

[0111] Da der Frequenzbereich von 12.000 cm^{-1} –mindestens 9.000 cm^{-1} keine charakteristischen Ausschläge enthält, wird er nicht in die Modellierung einbezogen. In Fig. 1b wird der ausgewählte Bereich dargestellt (Schritt b) bzw. i)).

[0112] Anschließend werden – gemäß Schritt c) bzw. ii) – diese Spektraldaten einer mathematischen Vorbehandlung unterzogen und im Weiteren aus diesen Spektraldaten für jede einzelne Probe eine Referenz-Kenngröße bestimmt gemäß Schritt d) bzw. iii).

[0113] Nach Festlegung auf eine bestimmte mathematische Vorbehandlung wird mit den so vorbehandelten Daten eine Hauptkomponenten-Analyse durchgeführt. Diese liefert mehrere Hauptkomponenten.

[0114] Fig. 2 zeigt die beispielhafte grafische Darstellung von Proben, bei denen die zweite gegenüber der vierten Hauptkomponente grafisch aufgetragen ist, und nach der größten auftretenden Varianz neu sortiert sind.

[0115] Es zeigt sich bei einer solchen Darstellung häufig auch eine Klassifizierung der Proben, indem die Wertepaare in zwei oder mehr einzelnen Bereichen stark konzentriert sind, was auf das Vorliegen einer gemeinsamen stark prägenden Eigenschaft, z. B. einer Hauptkomponente, in jeweils denjenigen Proben hindeutet, die an einer Stelle in dem Diagramm konzentriert sind.

[0116] Nachdem auf diese Art und Weise zum einen das am besten geeignete mathematische Reduktionsverfahren ausgewählt wurde, die Hauptkomponenten bestimmt wurden und zum anderen die offensichtlichen Ausreißer unter den Referenzproben ermittelt und für das weitere Vorgehen weggelassen wurden, wird für die restlichen Referenzproben gemäß Fig. 3a die Korrelation zwischen den für jede Probe aus den Spektraldaten ermittelten Referenz-Kenngrößen der gesuchten chemischen Eigenschaft und dem zuvor aus derselben Probe nasschemisch bestimmten Referenzwert derselben Eigenschaft.

[0117] Im vorliegenden Fall wurde die Korrelation mit dem Modul PLS-1 der Software Opus Quant erstellt, die aus den vorhandenen Wertepaaren auch unmittelbar eine sich ergebende Eichgerade einzeichnet. Die untersuchte chemische Eigenschaft ist hier der Gehalt an Carbonylgruppen.

[0118] [Fig. 3b](#) zeigt eine analoge Darstellung für dieselben Proben für den Gehalt an Carboxylgruppen.

[0119] Ein so ausgewähltes Korrelationsmodell bedarf der weiteren Optimierung, zunächst durch Validierung, wie in [Fig. 4a](#) für den Carbonylgruppengehalt und in [Fig. 4b](#) für den Carboxylgruppengehalt dargestellt: Dort ist mittels eines Testsets, also einer Gruppe neuer Referenzproben, die bei der Erstellung des Korrelationsmodells gemäß [Fig. 3a](#) nicht verwendet wurde, erneut eine Gegenüberstellung der nasschemisch ermittelten Werte mit den spektral ermittelten Kenngrößen erfolgt, die mit den gleichen Vorbehandlungen und Reduktionsmethoden erzielt werden und deren Lage zu der aus dem Korrelationsmodell der [Fig. 3a](#) übernommenen Eichgeraden eingezeichnet.

[0120] Sofern die Abweichungen des Testsets von der Eichgeraden im Durchschnitt nicht größer ist als diejenige bei der Erstellung des Korrelationsmodells mit dem ersten Umfang an Referenzproben, kann das Korrelationsmodell als gelungen eingestuft werden.

[0121] Ist dies nicht der Fall, muss nach einem neuen Korrelationsmodell gesucht werden.

[0122] Bei der Bestimmung ein und derselben chemischen Eigenschaft an derselben Gruppe von Referenzproben werden alleine durch Verwendung unterschiedlicher mathematischer Vorbehandlungsmethoden und mathematischer Reduktionsmethoden unterschiedliche Referenz-Kenngrößen aus den Referenzproben erhalten werden können, und damit in der Folge – bei der Untersuchung von unbekanntem Proben – verschiedene neue spektrale Kenngrößen. Die Gegenüberstellung dieser unterschiedlichen Kenngrößen mit jeweils den gleichen nasschemisch ermittelten Werten in einem Korrelationsmodell ergibt somit unterschiedliche Korrelationsmodelle für die gleiche chemische Eigenschaft.

[0123] [Fig. 5](#) zeigt in tabellarischer Darstellung für eine Reihe von Proben, die in der ersten Wertespalte dargestellten, nasschemisch ermittelten "gemessenen Werte" und gegenübergestellt die durch unterschiedliche Vorbehandlungs- und Reduktionsmethoden ermittelten spektralen Kenngrößen KG1 bis KG7 in den letzten vier Spalten.

[0124] Die Korrelation der Spalte KG1 mit dem „gemessenen Wert“ ist in [Fig. 6a](#) grafisch dargestellt, diejenige der Spalte KG3 in [Fig. 6b](#).

[0125] Der Vergleich dieser beiden [Fig. 6a](#) und [Fig. 6b](#) sowie des dort jeweils rechts oben angegebenen Korrelationskoeffizienten zeigt deutlich, dass das Korrelationsmodell gemäß [Fig. 6a](#) besser korreliert als das der [Fig. 6b](#), was bereits grafisch aus der Lage der Wertepaare zur sich aus den einzelnen Wertepaaren ergebenden Korrelationsgeraden (Eichgerade) sichtbar wird, aber auch aus dem bei [Fig. 6a](#) näher am Idealwert 1,0 liegenden Korrelationskoeffizienten.

[0126] Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass folgende mathematische Vorbehandlungen sich als vorteilhaft erwiesen haben:

Bei Zellstoffpapieren:

- für die Bestimmung der mittleren Molmasse: die erste Ableitung (bevorzugter Spektralbereich: 4250–7500 cm^{-1}),
- bei der Bestimmung des Gehalts an Carbonylgruppen: zweite Ableitung (bevorzugter Spektralbereich: 4250–7500 cm^{-1}),
- bei der Bestimmung des Gehalts an Carboxylgruppen: und Multiplicative Scattering Correction (bevorzugter Spektralbereich: 4600–6100 cm^{-1}),

Bei Hadernpapieren:

- für die Bestimmung der mittleren Molmasse: Straight Line Substraction (bevorzugter Spektralbereich: 6100–7500 cm^{-1} ,
- bei der Bestimmung des Gehalts an Carbonylgruppen: erste Ableitung, Multiplicative Scattering Correction (bevorzugter Spektralbereich: 3800–4500 cm^{-1} sowie 5000–5300 cm^{-1} sowie 6000–7100 cm^{-1}),
- bei der Bestimmung des Gehalts an Carboxylgruppen: erste Ableitung, Vektornormierung (bevorzugter Spektralbereich: 3800–7500 cm^{-1}),
- Oberflächen-pH-Wert: Multiplicative Scattering Correction (bevorzugter Spektralbereich: 3800–5400 cm^{-1} sowie 5800–7500 cm^{-1}).

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5680321 [\[0022\]](#)
- US 5638284 [\[0022\]](#)
- US 6476915 [\[0023\]](#)
- US 6754543 [\[0055\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Lewin, M., Macromol. Symp. 1997 (118): 715–724 [\[0005\]](#)
- Chirat, C., De la Chapelle, V., Journal of Pulp and Paper Science 1999 (25): 201–205 [\[0007\]](#)
- Knill, C. J., Kennedy, J. F. Carbohydr. Pol. 2003 (51): 281–300 [\[0011\]](#)
- Whitmore, P. M., Bogaard, J., Restaurator 1995 (16): 10–30 [\[0016\]](#)
- Olsson, R. J. O., Tomani, P., Karlsson, M., Joseffson, T., Sjöberg, K., Björklund, C., Tappi Journal 1995 (78): 158–166 [\[0026\]](#)
- Fardim, P., Ferreira, M. M. C., Durán, N., Journal of Wood Chemistry and Technology 2002 (22): 67–81 [\[0027\]](#)
- Biomacromolecules 2002 (3): 959–968 [\[0040\]](#)
- Biomacromolecules 2002 (3): 969–975 [\[0040\]](#)
- Biomacromolecules 2003 (4): 743–747 [\[0040\]](#)
- Biomacromolecules 2006, 7 (6), 1743–1750 [\[0040\]](#)
- Analytica Chimica Acta 1962 (27): 434–440 [\[0041\]](#)
- Zeaiter, M., Roger, J.-M., Bellon-Maurel, V., TrAC – Trends in Analytical Chemistry, 24 (5), 2005: 437–445, Robustness of models developed by multivariate calibration. Part II: The influence of pre-processing methods [\[0055\]](#)
- Isaksson, T., Naes, T., Effect of multivariate scatter correction (MCS) and linearity improvement in NIR spectroscopy, Applied Spectroscopy 42 (7) 1988: 1273–1284 [\[0055\]](#)
- Martens, H., Stark, E., Extended multiplicative signal correction and spectral interference subtraction: New preprocessing methods for near infrared spectroscopy, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 9 (8) 1991: 625–635 [\[0055\]](#)
- Wold, S., Antti, H., Lindgren, F., Öhman, J., Orthogonal signal correction of near-infrared spectra, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 44 (1–2) 1998: 175–185 [\[0055\]](#)
- Fearn, T., On orthogonal signal correction, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 50 (1) 2000: 47–52 [\[0055\]](#)
- Schoonover, J. R., Marx, R., Zhang S. L., Multivariate curve resolution in the analysis of vibrational spectroscopy data files, Applied Spectroscopy, 57 (5) 2003: 154A–170A [\[0055\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwicklung wenigstens eines Korrelationsmodells für die zerstörungsfreie Bestimmung einer chemischen Eigenschaft von Zellstoff oder Papier mittels IR-Spektren, welches umfasst:
 - (a) chemisch-analytische Bestimmung der chemischen Eigenschaft der Zellstoff- oder Papierreferenzprobe, um Referenzwerte zu erhalten;
 - (b) Messen der Absorption oder Reflexion derselben Zellstoff- oder Papierreferenzprobe aus Stufe (a) im NIR- und/oder MIR-Bereich, um Referenzdaten zu erhalten;
 - (c) gegebenenfalls mathematische Vorbehandlung der Referenzdaten;
 - (d) Erzeugung einer Referenz-Kenngröße für jede Referenzprobe durch mathematische Auswertung der aus Stufe (b) oder (c) erhaltenen Referenzdaten;
 - (e) Korrelation der aus Stufe (d) erhaltenen Referenz-Kenngrößen mit den aus Stufe (a) erhaltenen Referenzwerten mittels multivariater Kalibration zur Erstellung eines Korrelationsmodells,
dadurch gekennzeichnet, dass für Schritt (a) eine solche chemisch-analytische Methode ausgewählt wird, die eine quantitative Bestimmung des Referenzwertes ermöglicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Referenzwert unter Carbonylgruppengehalt, Carboxylgruppengehalt, mittlerer Molmasse und Oberflächen-pH-Wert des Zellstoffs oder Papiers ausgewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Referenzwert aus Stufe (a) der Carbonyl- oder Carboxylgruppengehalt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Referenzwert durch die CCOA-Methode oder FDAM-Methode ermittelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Referenzwert aus Stufe (a) der pH-Wert der Zellstoff- oder Papieroberfläche ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Referenzwert für den pH-Wert nach TAPPT ermittelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Messung der Spektren in Stufe (b) den gesamten relevanten Wellenlängenbereich, insbesondere bei Messung im mittleren Infrarotbereich (MIR) von 4.000 bis 6.000 cm^{-1} und im nahen Infrarotbereich (NIR) von 12.800 bis 4.000 cm^{-1} durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass durch die in Stufe (d) erzeugten Referenz-Kenngrößen eine Klassifizierung der Referenzproben vorgenommen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass anhand der in Stufe (d) erzeugten Referenz-Kenngrößen spezifische Referenzproben ausgewählt werden, die für die Korrelation in Stufe (e) eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Validierung der in Stufe (e) erhaltenen Korrelationsmodelle erfolgt, um eine für die jeweilige chemische Eigenschaft der Zellstoff- oder Papierprobe geeignete Methode für die multivariate Datenanalyse im Schritt e) auszuwählen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Validierung mittels Kreuzvalidierung oder Test-Set-Validierung durchgeführt wird.
12. Verwendung des Korrelationsmodells nach einem der Ansprüche 1 bis 11, für die zerstörungsfreie Bestimmung einer unbekanntem chemischen Eigenschaft von Zellstoff oder Papier durch Anwendung der Stufen (b) bis (d) des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf eine unbekannte Probe, dadurch gekennzeichnet, dass allein anhand der so ermittelten Kenngröße der Probe mit der unbekanntem Eigenschaft und mit Hilfe des Korrelationsmodells gemäß Merkmal e) der Ansprüche 1 bis 10 die unbekanntem chemische Eigenschaft des Zellstoffs oder Papiers ohne Anwendung des Schritts (a) ermittelt wird.
13. Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung einer unbekanntem chemischen Eigenschaft einer Zell-

stoff- oder Papierprobe mittels IR-Spektren, welches umfasst:

- (i) Messen der Absorption oder Reflexion der Zellstoff- oder Papierprobe im NIR- und/oder MIR-Bereich;
- (ii) gegebenenfalls mathematische Vorbehandlung der in Stufe (i) erhaltenen Messdaten;
- (iii) Erzeugung von Kenngrößen durch mathematische Auswertung der aus Stufe (ii) erhaltenen Referenzdaten;

dadurch gekennzeichnet, dass

- (iv) Auswahl eines der gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 erstellten Korrelationsmodells, und
- (v) die Bestimmung der unbekannt chemischen Eigenschaft alleine durch Anwendung des Korrelationsmodells der Stufe (iv) auf die in Stufe (iii) erhaltene Kenngröße, ohne Probennahme direkt an der intakten Zellstoff- oder Papierprobe.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass anhand der in Stufe (iii) erzeugten Kenngrößen eine Klassifizierung der unbekannt Zellstoff- und Papierproben erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass anhand der Klassifizierung ein geeignetes Korrelationsmodell zur Bestimmung der jeweiligen chemischen Eigenschaft ausgewählt wird.

Es folgen 10 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

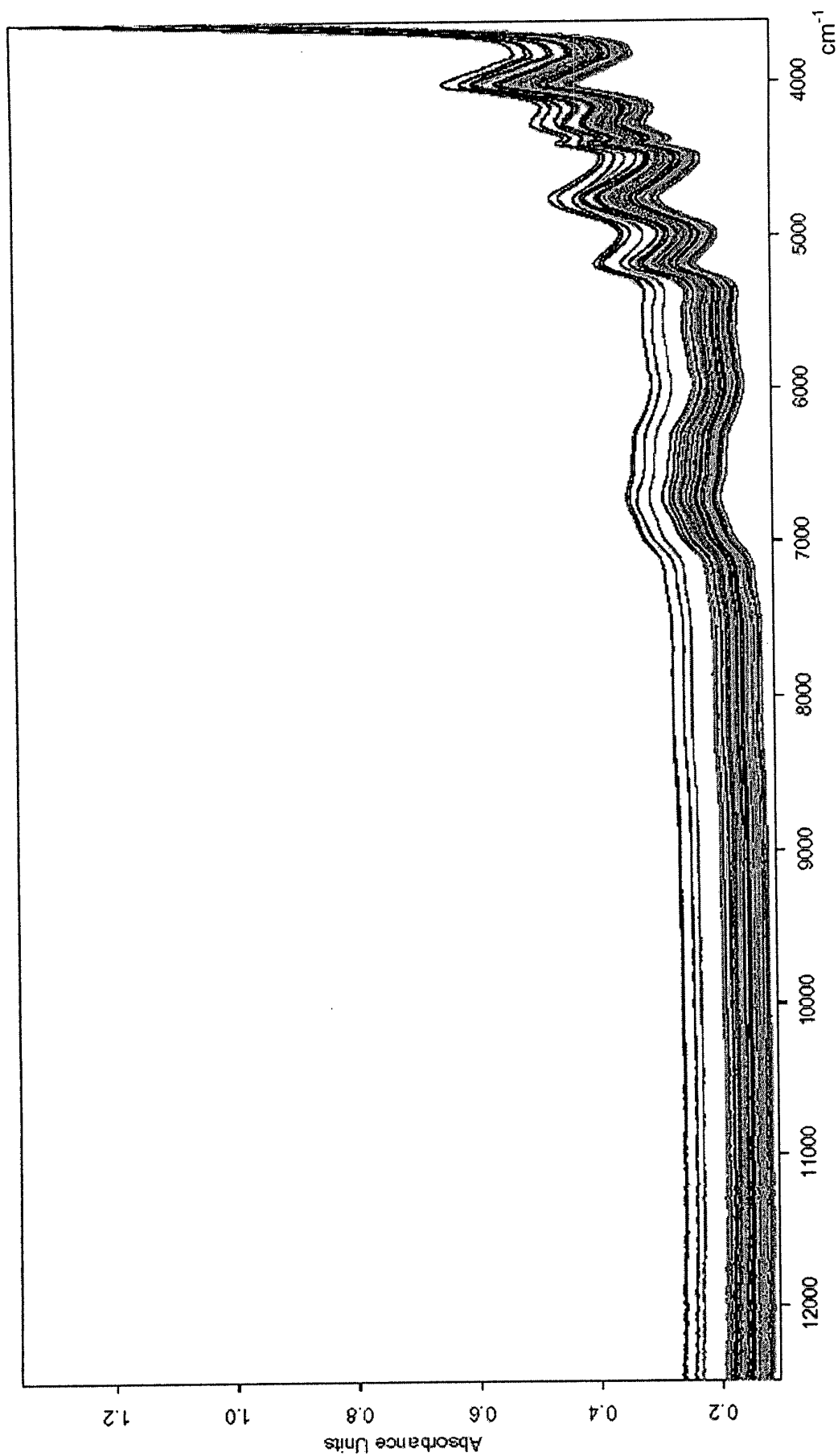


Fig. 1a

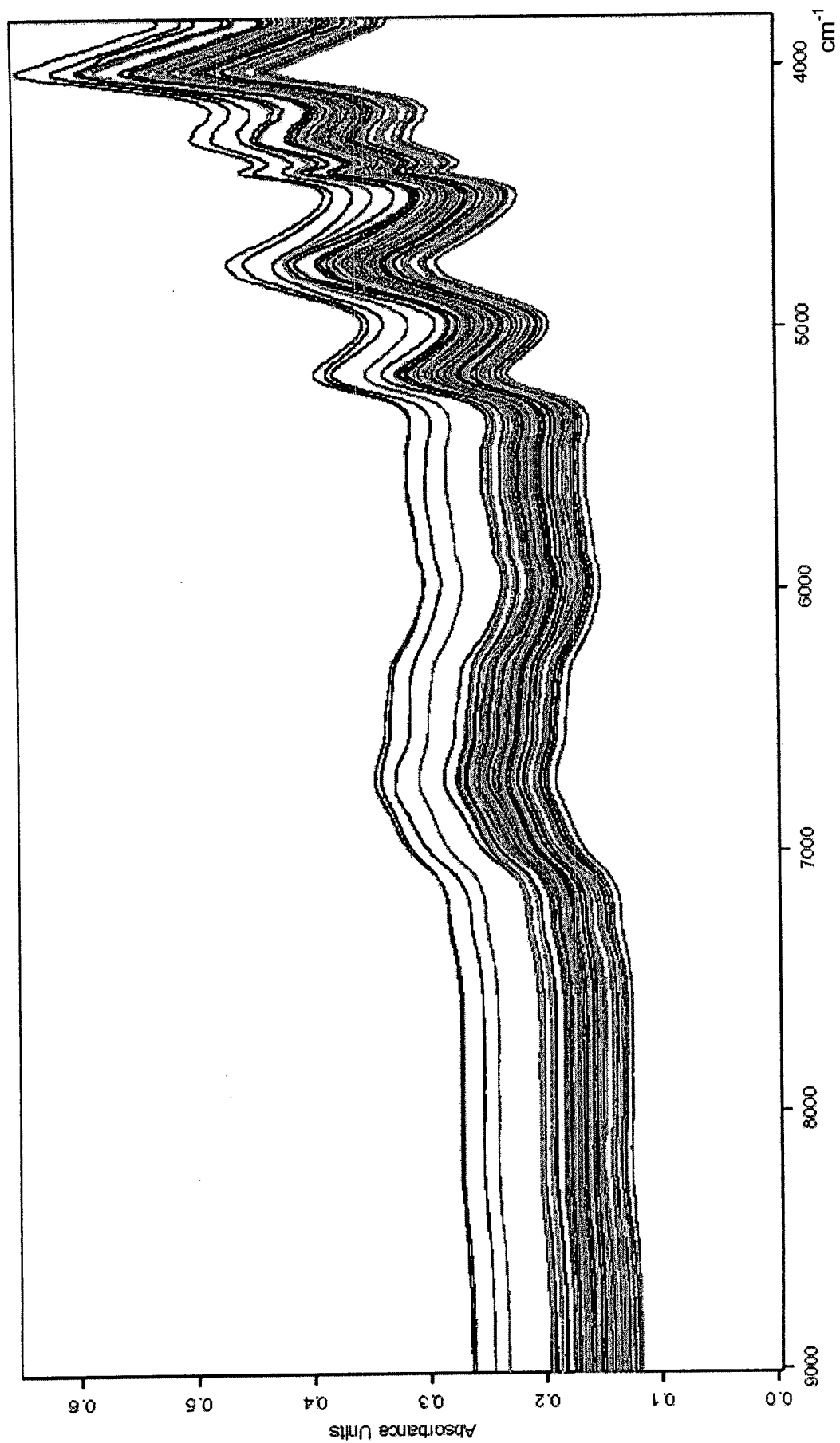


Fig. 1b

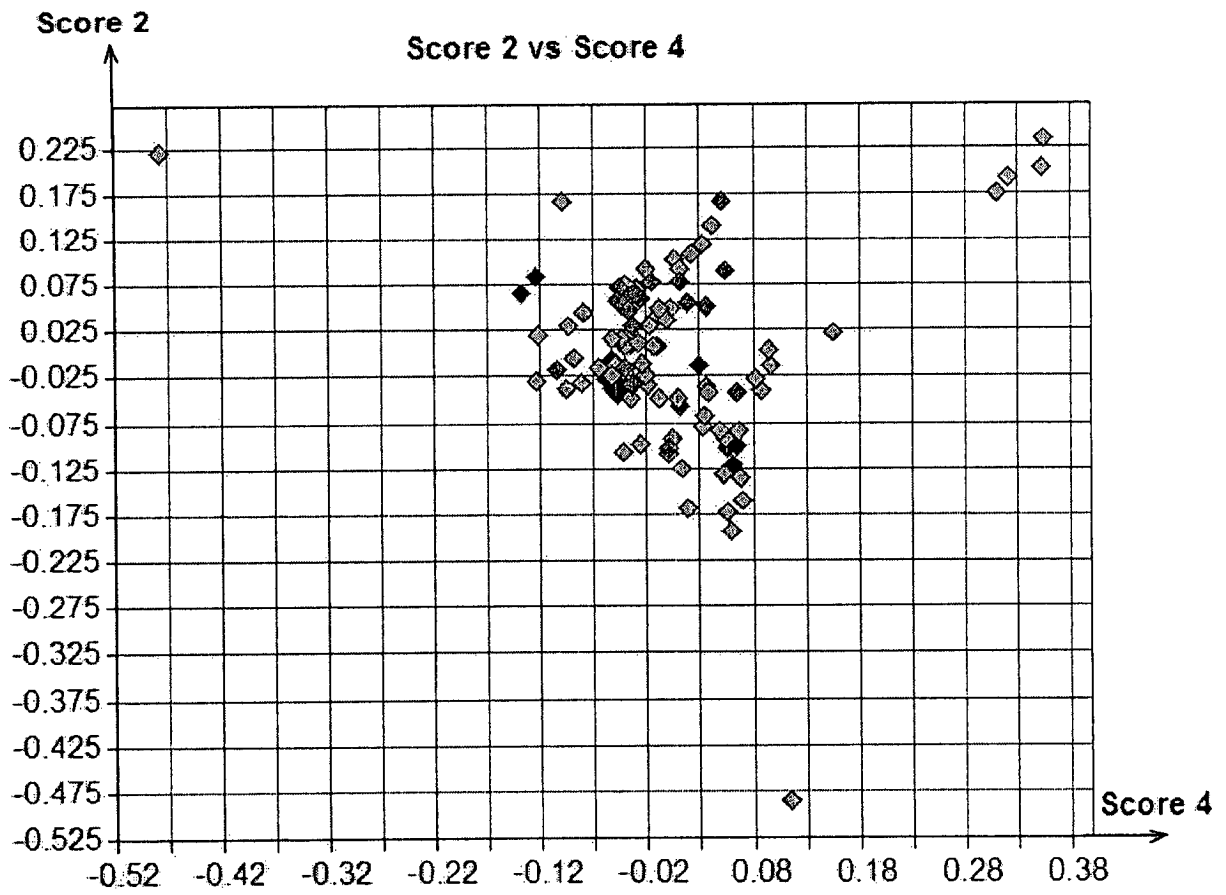
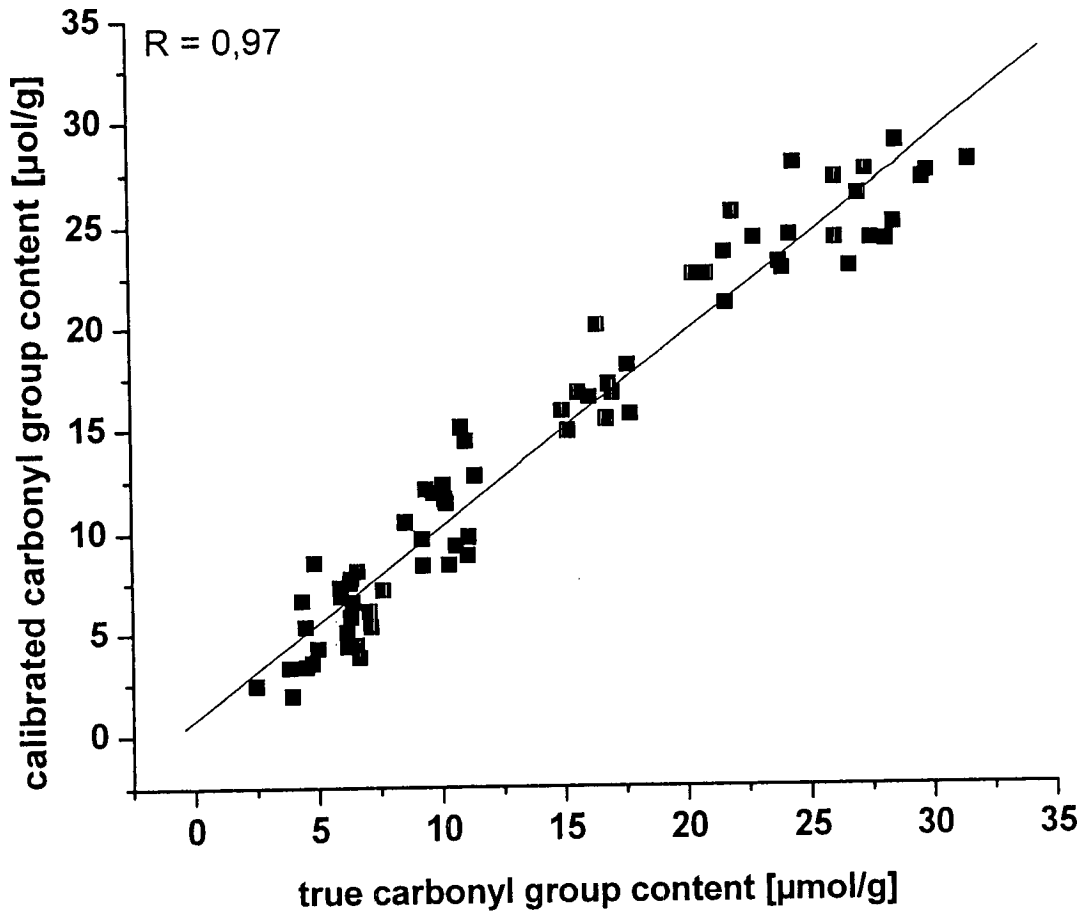
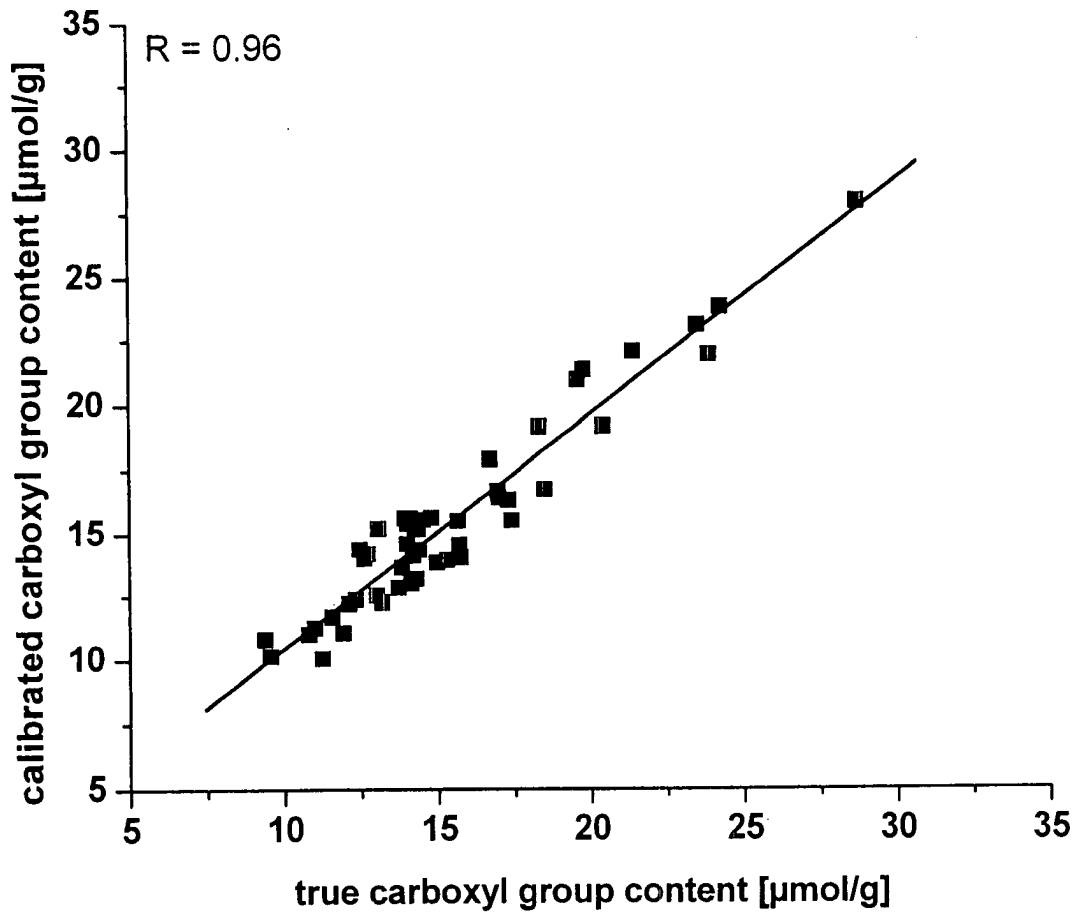


Fig. 2



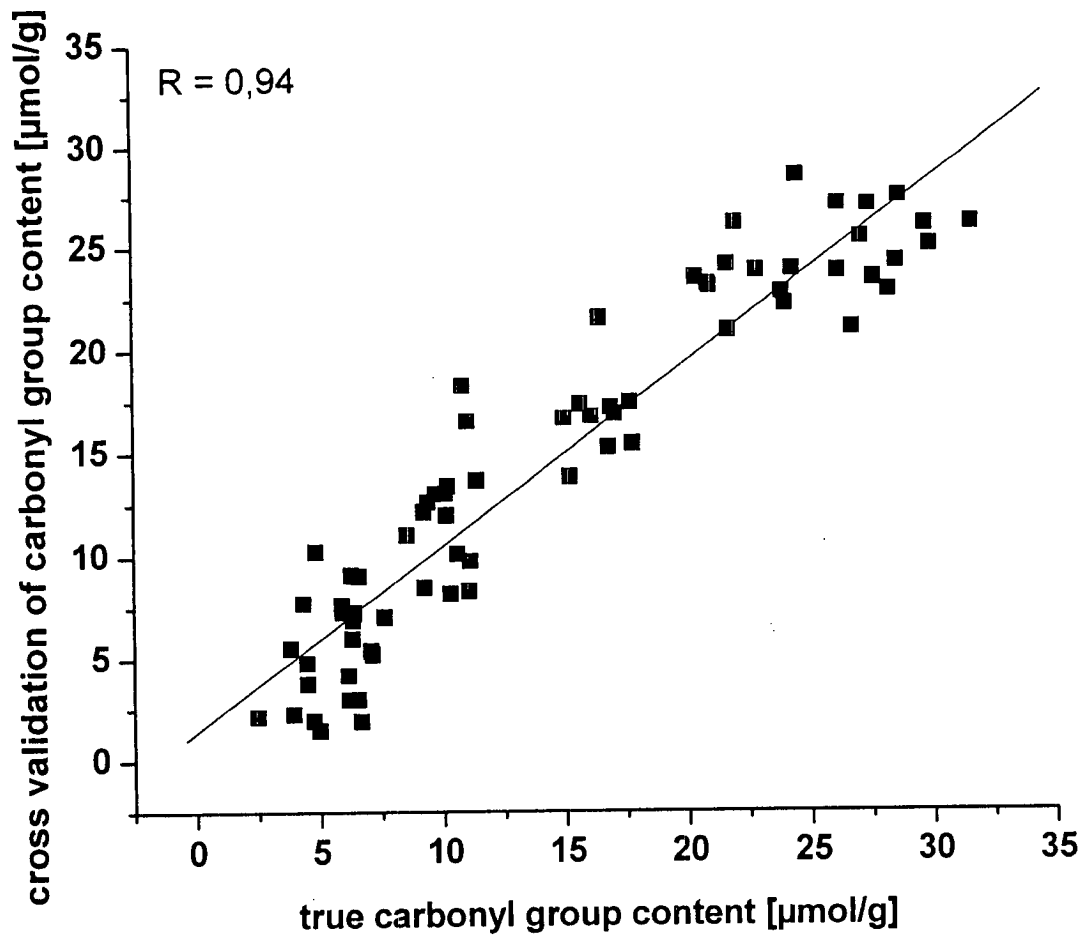
Kalibrierung des Carbonylgruppengehalts

Fig. 3a



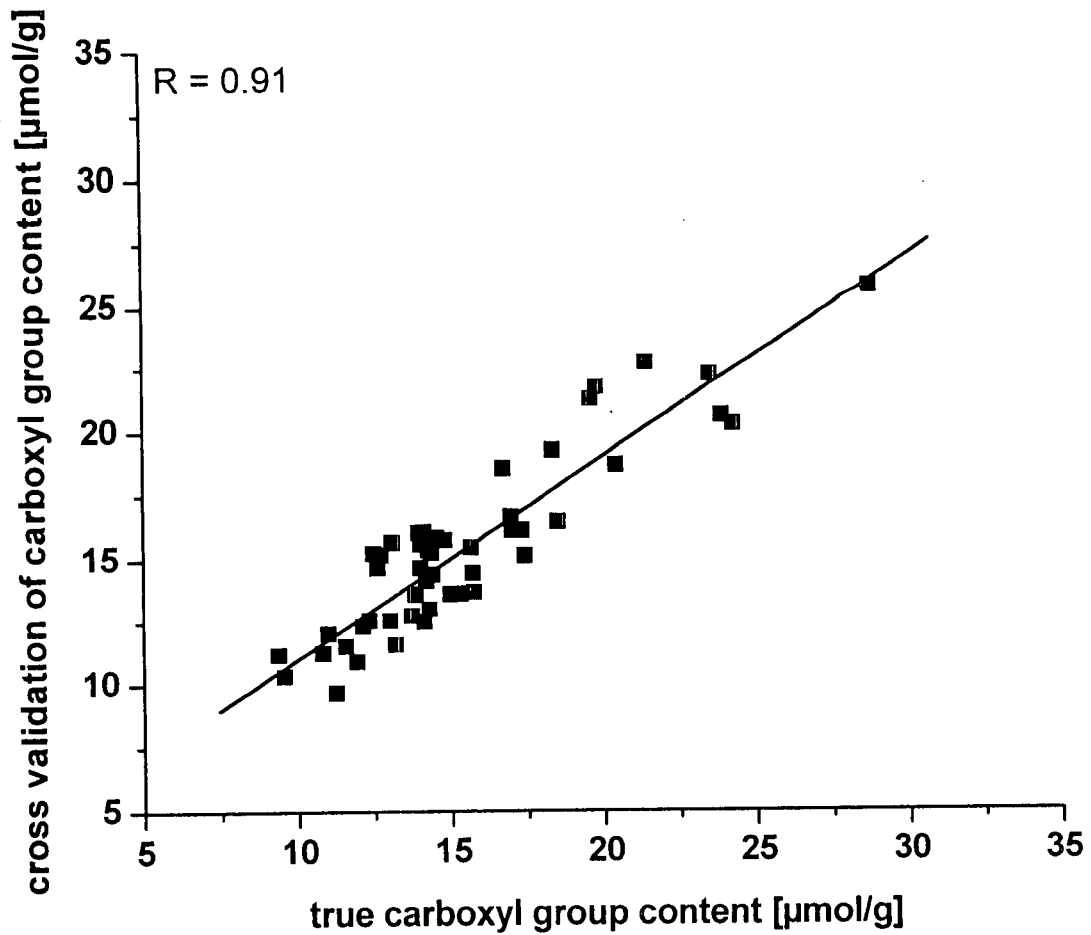
Kalibrierung des Carboxylgruppengehalts

Fig. 3b



Kreuzvalidierung des Carbonylgruppengehalts

Fig. 4a



Kreuzvalidierung des Carboxylgruppengehalts

Fig. 4b

Probenname	Gemesener Wert	KG1	KG2	KG3	KG4	KG5	KG6	KG7
	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]	Carbonylgruppengehalt [µmol/g]
MK002	5,9	5,2512	11,105	8,7935	12,636	9,9211	6,7259	8,6727
MK011	31,6	29,504	32,605	33,557	31,796	30,708	19,983	33,471
MK013	12,6	6,6683	5,8808	5,5726	8,6866	4,744	4,3844	4,8739
MK018	8,83	7,0019	18,306	8,7104	13,3	9,4231	14,68	7,659
MK020	8,28	9,1804	14,26	12,866	20,178	12,172	12,165	20,378
MK021	14,78	16,106	14,992	16,458	32,564	16,871	12,635	37,294
MK033	29,29	28,193	30,809	25,189	32,524	23,693	24,252	31,717
MK042	13,62	15,065	9,2939	12,999	15,891	13,854	10,913	12,279
MK044	24,01	19,304	16,218	14,462	18,384	14,563	20,184	15,009
MK046	8,39	10,976	16,315	15,324	16,356	15,088	9,2931	15,579
MK051	10,76	14,161	15,166	14,937	18,407	15,988	14,873	16,349
MK060	5,35	-0,90622	2,6932	7,1116	8,6549	3,6997	5,9822	7,5515
MK061	10,51	10,4	10,897	7,0598	13,176	5,5277	12,215	9,0364
MK072	21,66	23,057	20,008	24,785	22,974	25,307	24,734	24,471
MK078	6,07	6,3767	0,12814	-1,2017	7,0404	0,46829	1,9767	1,4442
MK080	5,28	1,8805	4,1284	8,7781	7,2478	8,7509	0,83293	4,1733
MK081	6,19	7,0495	12,276	12,375	12,655	12,105	10,326	10,686
MK083	4,06	5,9072	10,009	11,084	15,066	13,428	9,4959	11,195
MK088	3,38	6,6083	5,8358	10,391	12,938	12,463	9,6451	8,4819

verschiedene Modelle nach der Kreuzvalidierung

Fig. 5

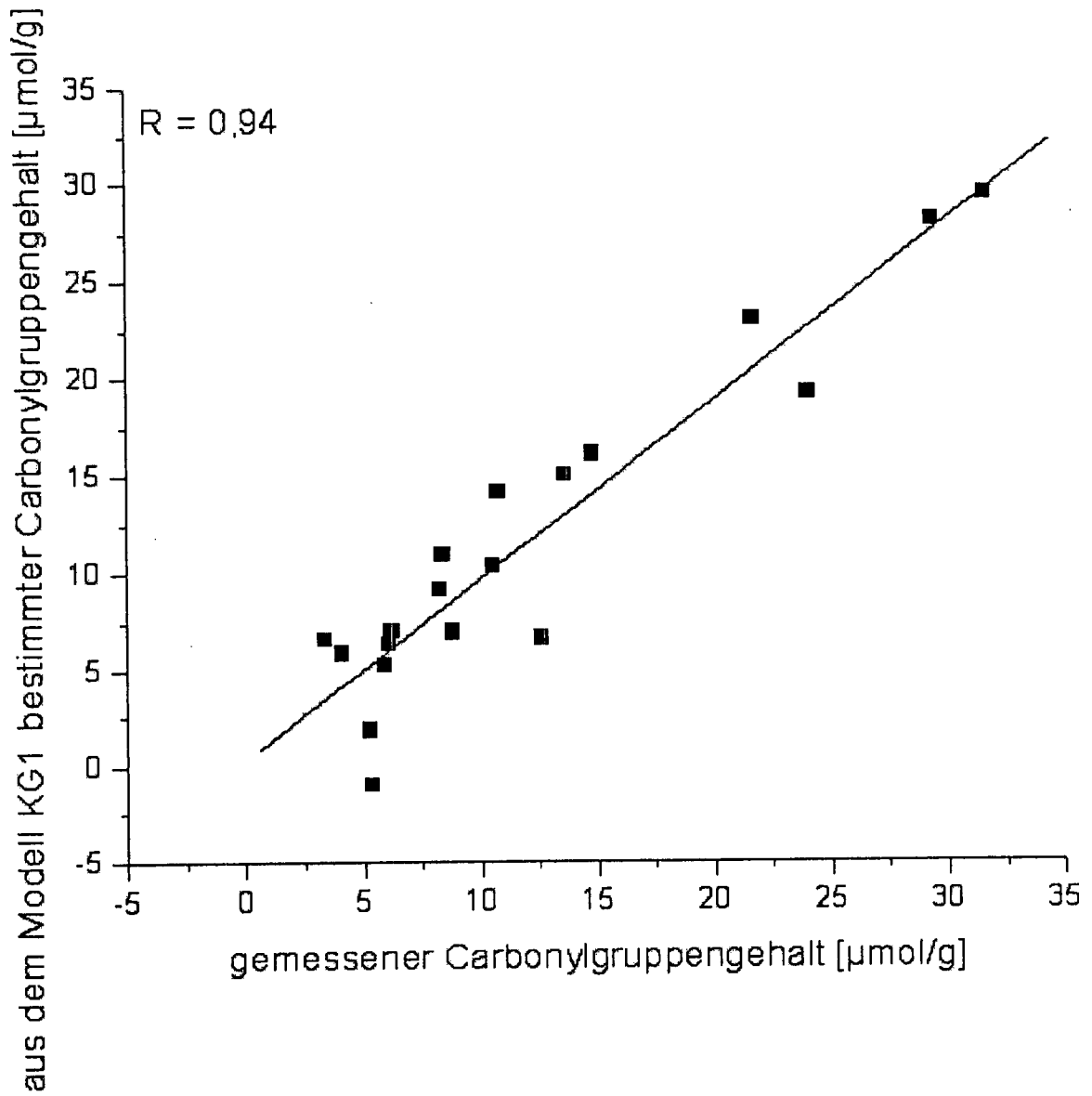


Fig. 6a

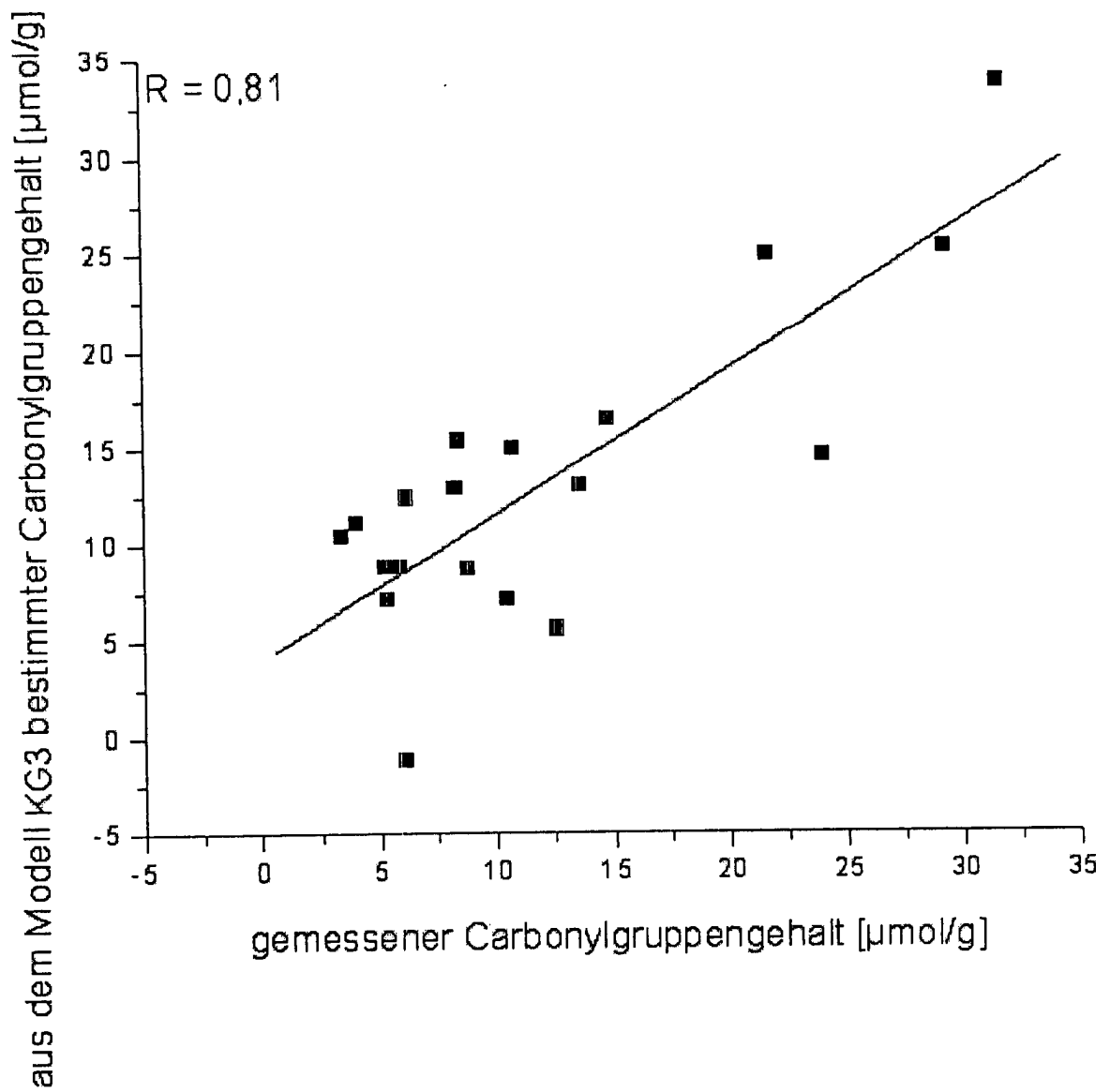


Fig. 6b