



FORSCHUNG

BERATUNG

MESSTECHNIK

WEITERBILDUNG

PTS-FORSCHUNGSBERICHT

**ENTWICKLUNG EINES PAPIERSORTENSPEZIFISCHEN
MODULAR AUFGEBAUTEN MESSSYSTEMS ZUR
BESTIMMUNG UND OPTIMIERUNG PROZESS- UND
PRODUKTRELEVANTER KENNGRÖSSEN**

Titel**Entwicklung eines papiersortenspezifischen modular aufgebauten Messsystems zur Bestimmung und Optimierung prozess- und produktrelevanter Kenngrößen**

P. Behnsen

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	4
3	Einleitung	6
4	Material und Methoden	9
5	Auswahl des Messgerätes und Einstellung der technischen Parameter	10
6	Entwicklung von Parameter-Modulen zur quantitativen Auswertung sowie Validation der Parameter-Module	11
7	Lösungsmöglichkeiten zur Spektrenübertragbarkeit	13
8	Zusammenführung einer aufgebauten Softwareoberfläche und der Hardware am zu entwickelnden Paperanalyzer	16
9	Erster Test an Praxispapieren	18
10	Möglichkeiten der Wirtschaftlichen Verwertung	22
11	Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse	23
12	Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen	24
13	Literaturverzeichnis	25

1 Zusammenfassung

Zielstellung	<p>Das Forschungsziel bestand in der Entwicklung eines universellen Messgerätes für die schnelle Bestimmung wichtiger qualitäts- und prozessrelevanter Papierinhaltsstoffe wie z. B.:</p> <ul style="list-style-type: none">• für Papierrohstoffe (Faserstoffe, Füllstoffe),• für Hilfsstoffe (Leimungsmittel AKD, ASA) und• für spezielle Veredlungsstoffe (Beschichtungen).
Ergebnisse	<p>Im FuE-Vorhaben sind folgende Resultate erzielt worden:</p> <ul style="list-style-type: none">• Es wurde die technische Konfiguration des NIR-Spektrometers festgelegt. Der Spektralbereich von 1321 nm bis 2316 nm erwies sich für die Entwicklungsaufgabe als bestmöglich für ein Diodenarrayspektrometer.• Die erforderliche technische Konfiguration des Spektrometers konnte realisiert werden.• Der Messablauf zur schonenden und sinnvollen Untersuchung des Messgutes Papier wurde festgelegt.• Die Vorgehensweise zur Bezeichnung und Ablage der Spektren wurde zwischen dem Laborspektrometer und dem Diodenarray-Spektrometer abgeglichen und optimiert.• Die qualitativen und quantitativen NIR-Module wurden entwickelt und validiert. Neben den geplanten NIR-Modellen wurden Zusätzliche aufgebaut und getestet.• Die Übertragung der NIR-Modelle zwischen verschiedenen Diodenarray-Spektrometern wurde mit positiven Ergebnissen abgeschlossen.• Für das sinnvolle Zusammenspiel der Hardware sowie der qualitativen und quantitativen NIR-Modelle wurde für den <i>Paperanalyser</i> eine Arbeitsoberfläche erarbeitet und getestet.
Schlussfolgerung	<p>Die Überführung des entwickelten <i>Paperanalyzers</i> zur zeitnahen Qualitätskontrolle von Papierinhaltsstoffen soll den Papierherstellern einen schnelleren, umfassenden und genauen Einblick in die Produktqualität geben, jedoch in erster Linie einen umgehenden Eingriff in die Produktion ermöglichen, um gezielt Produkte anzupassen. Gerade kleinen und mittleren Unternehmen bietet sich mit Einsatz des <i>Paperanalyzers</i> die Chance, die Vorteile dieser technischen Lösung zu nutzen, um nicht nur wirtschaftlicher zu produzieren, sondern auch analytische Aussagen über bestimmte Parameter zu erhalten, die bis jetzt nur aufwändig im Labor zu bestimmen waren.</p>
Zielerreichung	<p>Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.</p>

Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens IW 070088 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von Forschung, Entwicklung und Innovation in kleinen und mittleren Unternehmen und externen Industrieforschungseinrichtungen in den neuen Bundesländern" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm GmbH gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Abstract

Theme	Developing a grade-specific modular measuring system to determine and optimise parameters relevant to process and product quality
Research objective	The research project aims at developing a universally applicable measuring device for important paper constituents relevant to product and process quality, e.g. papermaking raw materials (fibres, fillers), additives (sizing agents, AKD) and special coating materials.
Results	<p>The results were:</p> <ul style="list-style-type: none">• The technical configuration of the NIR spectrometer was defined. The spectral range from approx. 1321 nm to 2316 nm proved to be the best possible one for a diode array spectrometer for the planned development task.• The measuring sequence for careful and practical examination of paper as the product to be measured was defined.• The qualitative and quantitative NIR modules were developed and validated at least once. Additional models were set up and tested in addition to the scheduled NIR models.• The transfer of the NIR models to different diode array spectrometers was concluded successfully.• A user interface for the Paperanalyzer was developed and tested for the meaningful coordination of the hardware and the qualitative and quantitative NIR models.
Conclusions	The implementation of the <i>Paperanalyzer</i> developed in this project for the immediate quality control of paper constituents is to give paper producers fast, comprehensive and precise insights into the quality of their products. In the first place, however, it is to enable them to intervene promptly into production for to systematic product adjustment. By using the <i>Paperanalyzer</i> and its advantages, especially SME can increase the economic efficiency of their production and obtain analytical information about parameters which could only be determined by lengthy and costly laboratory procedures so far.
Achievement of project objective	The objective of the project has been achieved.

Acknowledgement

The research project IW 070088 was funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in disadvantaged areas" and carried out under the umbrella of EuroNorm in Berlin. We would like to express our warm gratitude for this support.

We would also like to express our thank to the involved companies for providing proper samples as well as for supporting project performance.

3 Einleitung

Qualitätskontrolle

Papierproduzenten möchten ihre Papiere mit gleichbleibend hohem Qualitätsniveau unter einem wirtschaftlich optimalen kontinuierlichen Produktionsprozess herstellen. In den Papierfabriken werden heute online in der Regel Flächenmasse, Feuchte, Papierdicke, Formation oder Fehlstellen im Papier überwacht. Am fertigen Papier schließt sich die Prüfung physikalischer Kennwerte an. Einige dieser physikalischen Parameter, z. B. Festigkeiten, Glanz, Glätte werden in einigen kleinen Papierfabriken in reduziertem Umfang gemessen. Papierinhaltsstoffe werden in der Regel jedoch nicht quantifiziert. Gründe dafür sind:

- zu hohe technische Voraussetzungen (Probenvorbereitung, Analysetechnik),
- notwendiges analytisches Know-how aufgrund der Methodenvielfalt und -komplexität,
- sehr hohe apparative und personelle Kosten,
- enormer Zeitaufwand.

Defizite bei herkömmlicher Labortechnik

Um Papierinhaltsstoffe analysieren zu können, sind in allen Fällen entsprechendes gerätetechnisches, aber auch personelles Equipment notwendig. Sowohl für die Analyse von Faserstoffen als auch der Leimungs- oder Nassfestmittel ist der eigentlichen qualitativen oder quantitativen Analytik eine umfangreiche Probenvorbereitung vorangestellt, die außerdem sehr zeitaufwändig ist.

Ein direkter Einsatz der genannten Laborgeräte ist in der Papierfabrik unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht möglich.

Einsatz der NIR-Technik in der Papierindustrie

Die Papierindustrie hat sich den Zugang zur NIR-Spektroskopie erst seit ca. 15 Jahren geschaffen. Ein Grund dafür ist, dass das Papier ein sehr komplexes Material ist, welches aus einer Summe verschiedenster Stoffe besteht. Diese können sich gegenseitig beeinflussen. Solche Matrixeffekte erschweren die Entwicklung von NIR-Modellen und setzen entsprechendes Know-how voraus. Die Möglichkeiten des Einsatzes solcher Messtechnik reichen von der Identifikation von Faserstoffen bis zur quantitativen Bestimmung bestimmter Inhaltsstoffe.

NIR am Papier

Die meisten Inhaltsstoffe im Papier (z. B. Cellulose, Lignin, Strichbinder) sind organischer Natur und zeigen daher charakteristische Absorptionen. Anorganische Füllstoffe und Pigmente besitzen ebenfalls sehr gut auswertbare Absorptionen im NIR.

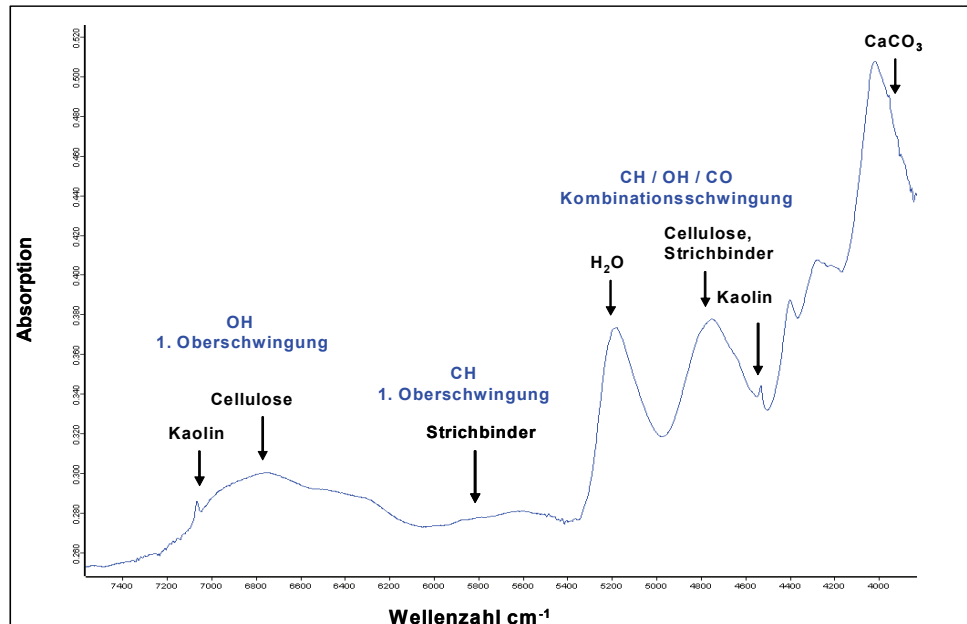


Abbildung 1: NIR-Spektrum eines gestrichenen Papiers mit Bandenzuordnung

Vorteile der Spektroskopie

Der wesentliche Vorteil der NIR-Spektroskopie ist die **hohe Messgeschwindigkeit**, die selbst Online-Messungen zulässt. Die Untersuchungen für Faser- und Füllstoffe sowie anderer Papierinhaltsstoffe können in kurzer Zeit durchgeführt werden. Außerdem kann der Messablauf so gestaltet werden, dass das Material während der Identifikationen oder quantitativen Analysen weder thermische noch chemische Belastungen erfährt. Die Analysen erfolgen **zerstörungsfrei**. In den meisten Fällen können die zu untersuchenden Materialien **ohne umfangreiche Probenvorbereitung** gemessen werden.

Defizit der Spektroskopie

Der wesentliche Nachteil für spektroskopische Messungen an Stoffen in der Papierindustrie besteht darin, dass ein zu hoher Wassergehalt im Stoff vermieden werden muss. In einigen Veröffentlichungen werden Erfahrungen mit Messungen in wässrigen Lösungen / in Laugen beschrieben [1, 2, 3, 4, 5]. Nachteilig kann auch sein, dass bei einer Vielfalt an Inhaltsstoffen Querempfindlichkeiten auftreten, die bei quantitativen Modellen dann zu höheren Methodenfehlern führen.

Hardwareseitig zeigt der Stand der Technik eine Vielfalt an Spektrometern. Diese arbeiten auf FT-, Diodenarray- oder Filter-Basis. Gemein ist diesen Techniken, dass eine Übertragbarkeit von Spektren oder qualitativen Methoden nur teilweise verfolgt wurde. Bei FT-NIR-Geräten sind Hersteller bekannt, die in ihrer Software eine Möglichkeit zur Anpassung von Spektren anbieten. Für die anderen Spektrometer-Typen konnten solche Lösungswege nicht gefunden werden.

Ziel des FuE-Vorhabens

Ziel war die Entwicklung einer einfachen und schnellen Messtechnik zur Bestimmung von Papierinhaltsstoffen:

1. Einsatz eines NIR-Diodenarray-Spektrometers,
2. Aufbau einer nutzbaren Spektrendatenbank,
3. Erstellung automatisierter NIR-Identifikations- und Parameter-Module,
4. Überprüfung der Übertragbarkeit von quantitativen NIR-Modellen.

Die Teilziele 2 und 3 bildeten die Voraussetzung für die Entwicklung des Messgerätes. Wobei erst im Anschluss an die Entwicklung der qualitativen und quantitativen Parameter-Module die Möglichkeit vorliegt, diese in einem entsprechenden Messablauf zu automatisieren. Um jedoch auch die Effektivität bei der Erstellung der Parametermodule zu erhöhen, sind Arbeiten zur Vorgehensweise bei der Übertragung von Spektren zu absolvieren.

4 Material und Methoden

Material

Kalibrations- muster für NIR- Modelle

Die Entwicklung der quantitativen NIR-Modelle waren z. T. am FT-NIR-Spektrometer bzw. am *Paperanalyser* aufzubauen.

- Für den Parameter **Lignin** wurden Laborblätter hergestellt, deren Zusammensetzung (Füllstoffe und Faserstoffe) bekannt war. Der quantitative Ligningehalt wurde mit einer NIR-Methode (RMSEE=0,4%) am FT-NIR bestimmt und in Stichproben die analytische Gegenprüfung mit der Methode nach Jayme-Knolle-Rapp vorgenommen.
- Um für die Parameter **Gesamtasche und Kaolin** die NIR-Modelle erstellen zu können, wurden sowohl Praxispapiere als auch Laborpapiere verascht.
- Für die Modelle zur Bewertung der **Strichauftragsmengen** (vornehmlich Strichbinder) sollten LWC-Papiere genutzt werden. Hier standen über 581 gestrichene Papiere mit zugehörigen Rohpapieren zur Verfügung. Die Strichzusammensetzungen und Auftragsmengen waren bekannt.
- Für die Parameter **Leimungsmittel (AKD, ASA)** sowie **Nassfestmittel (EPI, MH)** wurden Labormuster hergestellt. Die Zugabemengen entsprachen dabei den Retendierten, da die Ansatzmengen entsprechend schonend bei 60°C im Trockenschrank eingedampft wurden.
- Als zusätzlicher Parameter wurden die „**klebenden Verunreinigungen**“ in die Aufgabenliste mit aufgenommen. Diese Größe wurde referenzanalytisch als DMF-Extraktgehalt anhand von Laborblättern aus Stoff Suspensionen bestimmt.

Methoden

Die für die Referenzuntersuchungen ausgewählten Papiere wurden durch eine Reihe von Prüfungen charakterisiert. Dies umfasste:

- Allgemeine Eigenschaften wie Flächengewicht,
 - die Bestimmung des Gesamtaschegehaltes,
 - die stichprobenhaltige Bestimmung des Ligningehaltes nach Jayme-Knolle-Rapp,
 - die Analyse des Extraktgehaltes (DMF),
 - die Bestimmung des Leimungsmittelgehaltes (AKD) an einzelnen Proben (in Dritteistung).
-

5 Auswahl des Messgerätes und Einstellung der technischen Parameter

Inhalt Die technischen Daten für das Laborspektrometer standen fest. Für den zukünftigen *Paperanalyser*, ein Diodenarray-Spektrometer, musste die technische Spezifikation durch Erprobung mehrerer Spektrometer definiert werden.

Konfiguration des FT-NIR-Spektrometers

Es wurde mit den nachfolgend optimierten Einstellungen gearbeitet.

Tabelle 1: Messeinstellungen am FT-NIR-Spektrometer

Messtechnik:	FT-NIR	
Technische Daten:	Spektralbereich	- 10.000 cm ⁻¹ bis 3.800 cm ⁻¹
	spektr. Auflösung	- 6 cm ⁻¹
	Scanzahl	- 16
	Messkopf	- Integrationskugel, Glasfasersonde (Reflexion)
	Messfleck	- Durchmesser 15 mm, 3 mm
	Peak Amplitude	- ca. 26.000
	Referenz	- intern, extern
Messparameter:	Messzeit	- bei 16 Scans ca. 60s bei 3 fach-Messung
	Stabilisierungszeit	- mehrere Stunden (Dauerbetrieb empfohlen)
	Referenzmessung	- aller 30 min
	Probenmessung	- direkte Auflage
Datenformate:	- spezifisches Datenformat bzw. andere wählbar	

Konfiguration des Diodenarray-Spektrometers

Vor Festlegung der technischen Details erfolgte eine Marktrecherche. Wie bereits in der Antragstellung beschrieben, erwies sich der Hardware-Lieferant LLA Instruments GmbH als der, der

- die technischen Mindestforderungen erfüllte,
- Flexibilität bei bestimmten Anpassungsarbeiten bieten konnte,
- ein optimales Verhältnis von Preis und Leistung bot.

Tabelle 2: Messeinstellungen am Diodenarray-Spektrometer

Messtechnik:	Diodenarray	
Technische Daten:	Spektralbereich	- 1321 nm bis 2316 nm
	spektr. Auflösung	- 2 nm
	Messkopf	- integriert, diffuse Reflexion
	Messfleck	- Durchmesser 15 mm
	Peak Amplitude	- ca. 58.000 Counts
	Referenz	- intern
Messparameter:	Messzeit	- bei 50 Accumulationen ca. 12 Sekunden bei 3-fach Messung
	Stabilisierungszeit	- nach Einschalten ca. 30 Minuten
	Referenzmessung	- vor jeder Probe
	Probenmessung	- direkte Auflage auf Messfenster
Datenformate:	- spezifisches Datenformat bzw. ASCII wählbar	

Messvorgang mit dem Diodenarray

Mit den Festlegungen zur Messzeit und Handhabung der verschiedenen Probenmaterialien konnte der Messablauf bei Spektrenaufnahme festgelegt werden. Ein korrekter Messvorgang nach Einschalten des Spektrometers läuft nach dem folgenden Schema ab.

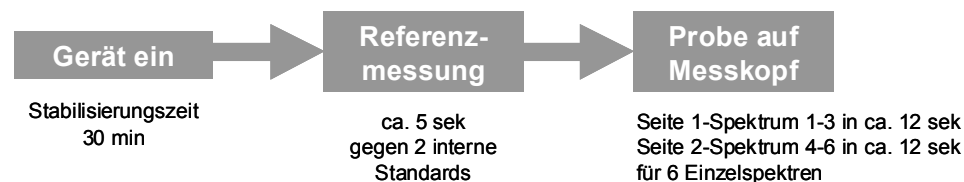


Abbildung 2: Messvorgang

6 Entwicklung von Parameter-Modulen zur quantitativen Auswertung sowie Validation der Parameter-Module

Modellentwicklung

Die Informationen zur qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Stoffsysteme lassen sich meist nicht direkt aus den NIR-Spektren ablesen. Erforderliche mathematische Bearbeitungsschritte gestatten es jedoch, NIR-Spektren entsprechend auszuwerten. Dazu werden heute in den meisten Fällen das PLS-Verfahren (Partial Least Squares Regression) oder PCA-Verfahren (Prinzipal Component Analysis) angewandt.

Bei der Identifikation werden die NIR-Spektren durch Klassifikation entsprechenden Gruppen zugeordnet. Zur Erstellung von quantitativen NIR-Methoden ist es notwendig, eine Kalibrierung mit einer ausreichenden Anzahl von Referenzproben durchzuführen. Alle in die Methoden einzuarbeitenden Muster müssen dann zuvor mit den jeweils relevanten Referenzanalysen bewertet werden. Die Beurteilung der NIR-Modelle erfolgt anhand ihrer Charakteristiken

- dem RMSEE - Quadratwurzel des mittleren Fehlers der Kalibration,
- dem RMSEP - Quadratwurzel des mittleren Vorhersagefehlers,
- dem Rang - Anzahl der Eigenvektoren zur Anpassung der Referenz- und NIR-Daten,
- dem R^2 - dem Korrelationskoeffizienten.

Während der Entwicklung lief der Aufbau der NIR-Modelle iterativ ab. Dazu wurden in der Regel verschiedene sinnvolle Spektralbereiche und mathematische Spektrenbehandlungen so miteinander kombiniert, dass die charakteristischen Modellparameter optimal werden.

Modell- ergebnisse

Die nächste Tabelle vergleicht die Modelle für das FT-NIR-Spektrometer mit den Modellergebnissen am *Paperanalyser*.

Tabelle 3: Vergleich der Modellergebnisse am FT-NIR und Paperanalyser

Parameter		FT-NIR					Paperanalyser				
		Rang	R ² [%]	SEE	SEP	Kritik	Rang	R ² [%]	SEE	SEP	Kritik
Fasersstoff	FSC	CA	100	0	0		6	100	0	0	
	FSH										
	FSP										
Lignin ident	ZS		97,9	0,06	0,06		5	100	0	0	
	HS										
quant [%]	ZS	6	99,7	0,5	0,6		4	98,8	0,3	0,4	
	HS						5	99,2	0,6	0,7	
AKD [%]	hf	4	98,4	0,03	0,05		4	99,0	0,03	0,1	
	hh						4	96,5	0,05	0,1	
ASA [%]		6	72,1	0,06	-	Probenanzahl	4	96,9	0,02	-	Probenanzahl
NFM ident	EPI	8	100	0	0	Probenanzahl	8	100	0	0	Probenanzahl
	MH										
quant [%]	EPI	8	91	0,1	0,4	nicht stabil	7	96,5	0,2	0,4	nicht stabil
	MH	8	98,6	0,2	0,4		5	98,2	0,5	0,6	
synth. Strichbinder [g/m ²]	hh	6	96,1	0,1	0,2		6	94,3	0,1	0,2	
	hf						6	94,6	0,2	0,3	
Asche [%] graf. Papiere		6	85,1	3,8	3,1	nicht stabil	7	93,3	2,6	3,1	nicht stabil
Kaolin [%] graf. Papiere		6	93,7	0,7	0,9		6	97,5	0,8	0,9	
Zusatz											
klebende Komponenten [%DMF]	Laborblätter	5	95,7	0,4	0,6		5	96,7	0,6	0,6	

**Modell-
ergebnisse**

Beim direkten Vergleich der Methodenfehler der quantitativen Modelle am FT-NIR und am Paperanalyser sind folgende Fakten zusammen zu fassen:

Quant

- Am Paperanalyser konnten trotz eines eingeschränkten Spektralbereiches bzw. einer größeren spektralen Auflösung zum FT-NIR vergleichbare quantitative Modelle aufgebaut werden.
- Der für den Parameter Leimungsmittel ideale Spektralbereich ist beim Paperanalyser nicht komplett vorhanden. Trotzdem sind die Modellergebnisse für ASA etwas besser und bei AKD in der Kalibration vergleichbar. Im Detail - der Methodenfehler für AKD ist beim FT-NIR etwas geringer. Der Unterschied ist hier jedoch eher im zur Verfügung stehenden Referenzdatensatz zu sehen. Eine bereits vorhandene quantitative Methode wurde hier um weitere im Projektrahmen hergestellte Muster erweitert, während beim Paperanalyser die neuen Muster und einige der älteren Papiere genutzt wurden.
- Bei den Parametern Asche, Kaolin und klebenden Komponenten erwies sich der Paperanalyser als absolut gleichwertig zum Laborspektrometer. Sehr gut war dies am Vorhersagefehler (SEP) zu sehen.
- Die Modelle für den Parameter synthetischer Strichbinder überstreichen einen Messbereich bis 3,5 g/m². Im oberen Drittel waren nur wenige Referenzmuster erhältlich. Durch die Unterscheidung zwischen holzfreien und holzhaltigen Papieren wurden am Paperanalyser die Modelle in ihrer Stabilität gefestigt, jedoch im Methodenfehler bei den holzfreien Papieren etwas schlechter.

7 Lösungsmöglichkeiten zur Spektrenübertragbarkeit

Allgemein

Die Erstellung von NIR-Modellen ist aufwändig und kostenintensiv, da neben dem Messen der Referenzproben auch deren analytische Untersuchung stattfinden muss. Aus diesen Gründen sind Lösungen zur Spektren- bzw. Modellübertragung hilfreich. Folgende Tatsachen stehen fest:

- Die Übertragung/Anpassung von Spektren kann nur zwischen baugleichen Geräten - gleiches optisches Prinzip - eines Herstellers erfolgen.
- Erarbeitete Funktionen zur Übertragung der Spektren besitzen keine Allgemeingültigkeit. Sie können nur auf einen Datensatz, einen Parameter oder einen Spektrometer-Typ zutreffen. Vor deren Anwendung ist stets eine Überprüfung ggf. Anpassung vorzunehmen.

Für die Spektren- und Methodenanpassung sind in der Literatur [6, 7] verschiedene Herangehensweisen und Verfahren beschrieben wie die Shenk-Westerhaus-Methode, die lineare Spektrentransformation, die stufenweise direkte Standardisierung (PDS – Piecewise Direct Standardisation), die Wavelet-Transformation oder auch künstliche neuronale Netze.

Vorgehensweise

Ausgangspunkt waren Bestimmungsmethoden mit entsprechenden Referenzspektren (Master), die an einem bestimmten Spektrometer (*Paperanalyser*) gemessen wurden. Diese Master-Methoden sollten auf dem entsprechenden Folgespektrometer (Client) angewandt werden. D. h. die Client-Spektren mussten mit einer mathematischen Funktion entsprechend an die Masterspektren angeglichen werden, so dass dieses Modell weiter nutzbar waren.

Zur Ableitung der mathematischen Funktion wurden die Spektren an verschiedenen Spektrometern aufgenommen.

Durchführung FT-NIR

Im Rahmen der Software Opus 5.5 kann eine „Spektren-Transfer“- Methode erstellt werden. Zu diesem Zweck wurden die Master-Spektren, gemessen am FT-NIR Vector 22/N, und die an einem weiteren FT-Spektrometer (Matrix I) der Herstellerfirma aufgenommenen Client-Spektren derselben Muster eingeladen.

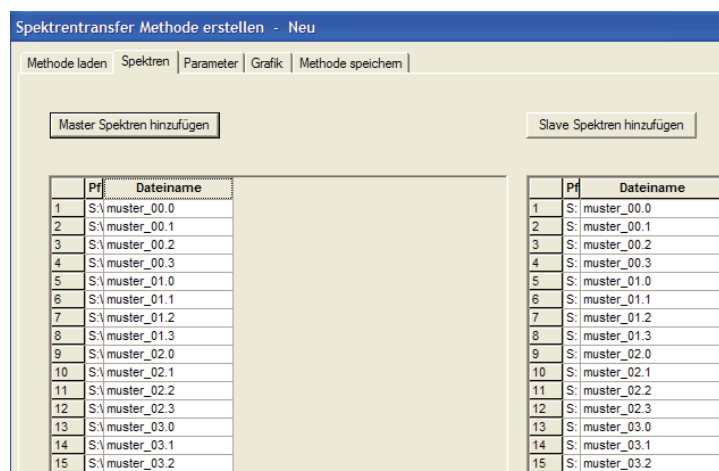


Abbildung 3: Anpassung von Master- und Client-Spektren in OPUS 5.5

Im Weiteren wurde ein Übertragungsmodell erstellt und abgespeichert. Dieses beinhaltete die mathematische Funktion zur Spektrenanpassung. Nachteilig -

man konnte diese mathematische Funktion nicht einsehen.

Mit dieser Transfer-Methode ließen sich alle Kalibrationsspektren auf die Qualität des Clients angleichen und das NIR-Modell folgend entsprechend ändern. Die nächste Abbildung vergleicht die Qualität der quantitativen Master-Methode mit der der Client-Methode für den Parameter Leimungsmittel AKD.

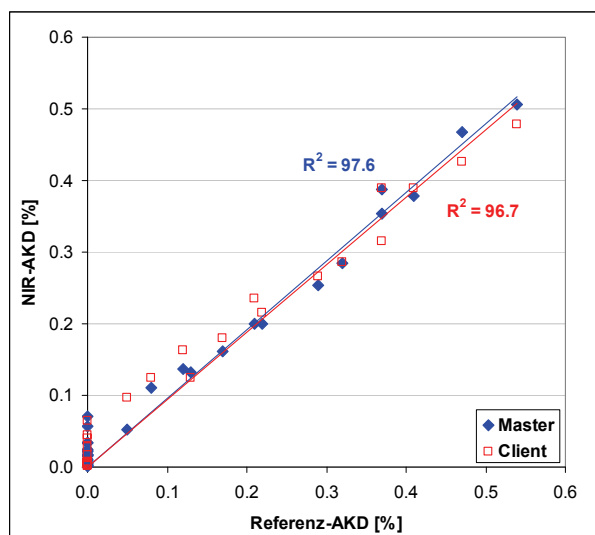


Abbildung 4: Vergleich Master- und Client-Resultate für zwei FT-Laborspektrometer für den Parameter AKD

Ergebnis FT-NIR

Das Nutzen dieser Software zur Übertragung der Modelle führte an den getesteten FT-Spektrometern zu einem guten Resultat. Die auf das Client-Spektrometer angepasste quantitative Methode arbeitete mit einem Korrelationskoeffizient von 96,7% und war damit nur 0,9% schlechter als die Methode des Master-Spektrometers. Durch die Methodenanpassung waren jedoch mehr Schritte als geplant durchzuführen.

Durchführung Paperanalyzer

Bei der Entwicklung der Übertragungsfunktion für ein Diodenarray-Spektrometer konnte nicht auf vorhandene Software-Tools zurückgegriffen werden. Vielmehr waren einige geeigneten mathematischen Anpassungsmöglichkeiten zu untersuchen und anzuwenden. Es war darauf zu achten, dass sich der Spektralbereich bei Diodenarrays nie komplett gleicht. Deshalb müssen stets die in NIR-Modellen zu Grunde gelegten Spektralbereiche bekannt sein. Die Entwicklung einer Beispiel-Funktion lief wie folgt ab:

- Das Master-Gerät war der *Paperanalyzer* und der Client das Gerät 1 mit einem kleineren Spektralbereich.
- Das Modell wurde am Master für den Parameter Leimungsmittel AKD mit dem Spektralbereich 1387 nm - 1823 nm, Rang 4 und einem SEC von 0,03% entwickelt.
- Zur Berechnung der mathematischen Funktion für die Anpassung der Spektren wurde ein einfaches Software-Modul erstellt. Es wurde u. a. bei der Anpassung nach folgender Funktion gearbeitet (n als Anzahl der Datensätze; w als Wellenlänge):

$$fit(w) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^m (master_j(w_j) - client_j(w_j)).$$

- Die Spektrenanpassung ergab für das Client-Gerät einen SEC von 0,03%.

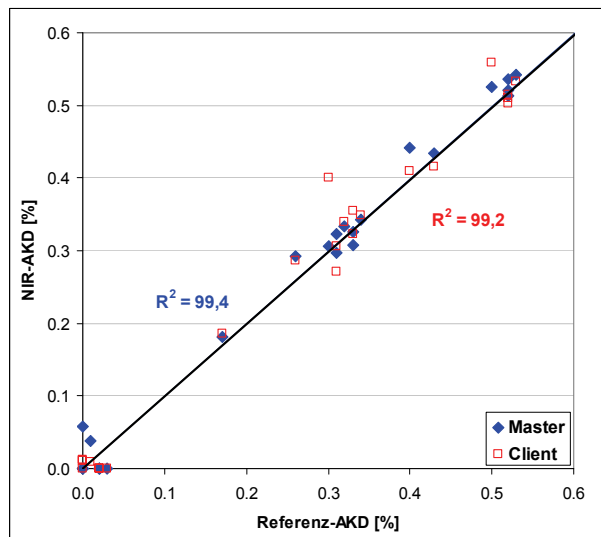


Abbildung 5: Vergleich Master- und Client-Resultate für zwei Diodenarray-Spektrometer für den Parameter AKD

Ergebnis Paperanalyzer

Die gewählte Vorgehensweise zur Übertragung der Spektren für die Diodenarray-Messtechnik führte bei dem ausgewählten Datensatz an Mustern zu einem sehr guten Ergebnis. Die Abweichung für die Modellvorhersage der angepassten Client-Spektren betrug nur 0,2% (absolut) im Korrelationskoeffizienten.

Fazit

Die Spektrenanpassung ist ein sehr komplexes Problem, welches für das FT-NIR-Spektrometer softwareseitig gelöst ist. Für den im Beispiel ausgewählten Parameter Leimungsmittel ließ sich die Übertragung auch für das Diodenarray-Spektrometer erfolgreich umsetzen. Für die Parameter Lignin und Kaolin wurden ebenfalls Funktionen ermittelt, die mit vergleichbarer Qualität agieren können.

Festgestellt wurde, dass die Spektrenanpassung, unter Beachtung der wichtigsten Randbedingungen wie z. B. des Spektralbereiches, jedes der untersuchten NIR-Modelle mit guter Qualität möglich war. Es bleibt zukünftig zu überprüfen, inwieweit die entwickelte Prozedur auch praxistauglich ist. Außerdem ist ein Tool aufzubauen, mit dem berechnete Übertragungsfunktionen eingelesen werden können, um Spektrendateien automatisch zu transformieren.

8 Zusammenführung einer aufgebauten Softwareoberfläche und der Hardware am zu entwickelnden Paperanalyzer

Funktionalität am Paperanalyzer

Zur Automatisierung des Messablaufes und der Anwendung der Modelle musste eine neue Oberfläche entworfen werden. Als Basis diente eine Software, die durch einen Partner entwickelt wurde. Diese Oberfläche wurde entsprechend der Bedürfnisse bei Einsatz des *Paperanalyzers* in der Papierbranche angepasst. Es ist eine Software entstanden, die eine gute Grundlage für einen flexiblen Einsatz bildet - auch für andere Spektrometer. Ohne auf Bedienungsdetails einzugehen, bestehen folgende Möglichkeiten:

- Bei Bedienung kann zwischen Anwender und Entwickler unterschieden werden. Entwickler können verschiedene Einstellungen ändern, die sowohl den Messablauf als auch die Oberflächengestaltung betreffen.
- Es werden bei der Arbeit mit der Software stets alle Messeinstellungen, Messungen und auch Ergebnisse gespeichert (Pfad unter dem dies erfolgt, wird vom Entwickler festgelegt).
- Der Nutzer kann den Messvorgang erst starten, wenn die durch den Entwickler festgelegte Stabilisierungszeit abgelaufen ist.
- Für jede Applikation können unterschiedliche NIR-Methoden (qualitativ oder quantitativ) hinterlegt und deren Resultate ausgelesen werden.

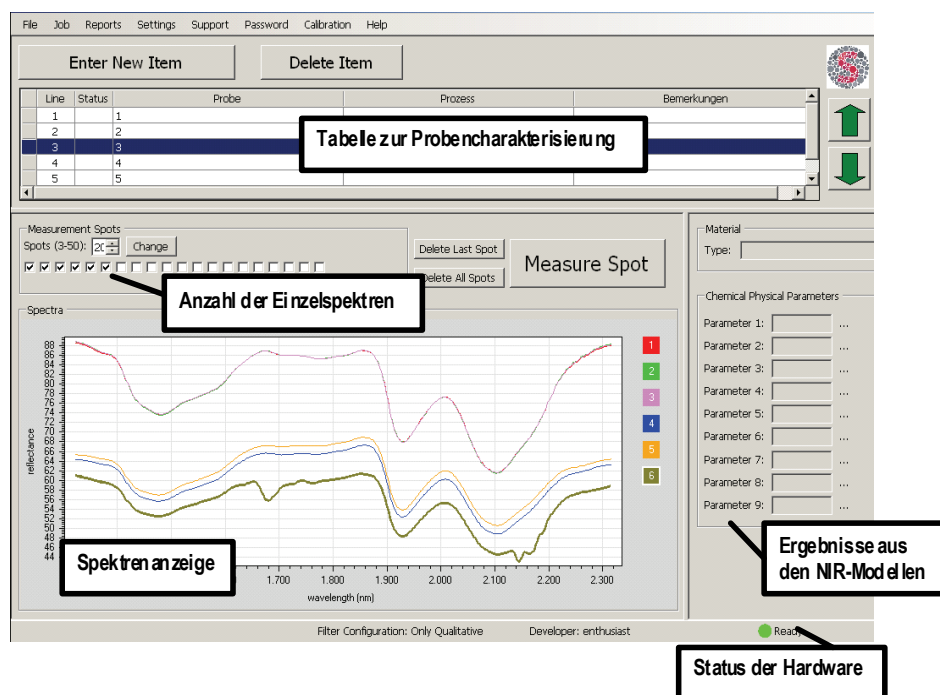


Abbildung 6: Softwareoberfläche zur Arbeit mit dem Paperanalyzer

Fazit

Die Arbeiten an diesen Arbeitspaketen wurden erfolgreich realisiert. Die entworfenen Modellverknüpfungen wurden an der *Paperanalyzer*-Software getestet und deren Funktionstüchtigkeit, d. h. das Zusammenarbeiten von Hard- und Software nachgewiesen.

9 Erster Test an Praxispapieren

Klebende Verunreinigungen (Stickies)

Trotz erheblicher Anstrengungen der Papier- und der Zulieferindustrie sind die durch klebende Störstoffe verursachten Schwierigkeiten in Form von Ablagerungen in der Stoffaufbereitung und in der Papiermaschine in der jüngeren Vergangenheit nicht kleiner geworden. Ursachen hierfür sind

- der steigende Altpapiereinsatz bei gleichzeitiger Erhöhung des Anteils gestrichener Papiere,
- der zunehmende Prozentsatz potenziell klebender Substanzen in den relevanten Altpapiersortengruppen,
- der Trend zu Klebstoffen, die weniger scherstabile Filme ausbilden,
- die weitere Einengung der Wasserkreisläufe bei der Papierherstellung,
- eine mitunter unzureichende Stickyfixierung an den Papierfasern.

Im Kampf um die Verringerung der Stickyprobleme ist die möglichst frühzeitige Ausschleusung der potenziell klebenden Partikel z. B. durch Sortierung die Lösung der Wahl. Parallel dazu muss natürlich im Prozess kontrolliert werden, wie hoch die Stickybeladung ist. Dazu ist es bisher erforderlich, aus Stoffproben entsprechend Nutschenblätter zu bilden, um z. B. über mehrere Stunden den Extraktgehalt im Labor zu bestimmen oder in einem anderen Verfahren z. B. Makrostickies bildanalytisch zu erfassen.

Ein Schnellverfahren ist nicht bekannt, deshalb wurden zusätzlich im Rahmen des Projektes quantitative NIR-Modelle zur Bestimmung des Parameters „Klebende Verunreinigungen“ Modelle entwickelt und durch verschiedene Praxis-muster validiert.

Qualität des NIR-Modells und Software

Das zum Einsatz gekommene NIR-Modell arbeitete mit einem Korrelationskoeffizienten von 96,7 % und einem Methodenfehler von $\pm 0,6\%$. Folgend ist die für diese spezielle Applikation angepasste Oberfläche der Software des *Paperanalyzers* dargestellt.

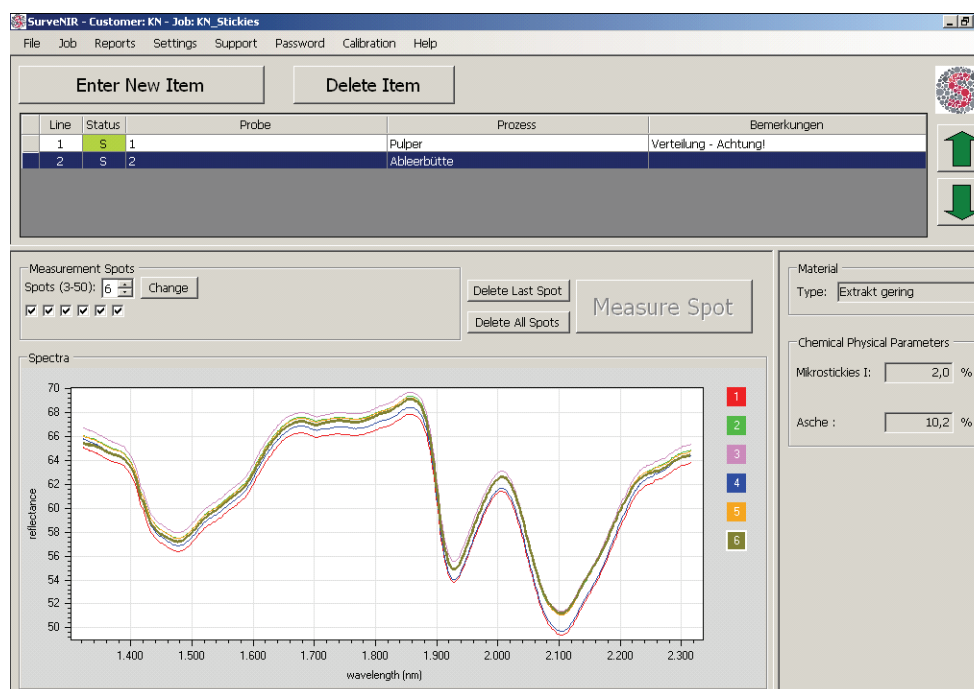


Abbildung 7: Applikationsspezifische Software-Oberfläche

Ergebnisse

Die entwickelte Methode wurde für Proben aus mehreren Papierfabriken getestet. Die Vorgehensweise war in allen Fällen gleich:

- Es wurden an verschiedenen Produktionsabschnitten Stoffproben entnommen und daraus Nutschenblätter gebildet.
- Diese Muster wurden mit dem *Paperanalyzer* vermessen. Beidseitig mit je 3 Messungen pro Papierseite, wobei danach der Stickygehalt anhand eines Mittelwertspektrums ausgelesen wurde.
- Das DMF-Extrakt (%) wurde anhand dieser Muster bestimmt.
- Der Referenzwert und der durch die NIR-Methode bestimmte Extraktgehalt wurden miteinander verglichen.

Die nächste Tabelle zeigt die Resultate im Vergleich. Als Qualitätskriterium wurde der Vorhersagefehler (SEP) herangezogen.

Tabelle 4: Vergleich der Modellergebnisse für die Stickybestimmung

Papierfabrik	Vorhersagefehler SEP [%]	Vergleich Referenz- und Messwert
A	1,2	

<p>B</p>	<p>0,8</p>	<table border="1"> <caption>Data for Sample B</caption> <thead> <tr> <th>Proben</th> <th>NIR (%)</th> <th>Referenz (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>3.2</td><td>3.8</td></tr> <tr><td>2</td><td>3.0</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>3</td><td>3.2</td><td>4.5</td></tr> <tr><td>4</td><td>3.1</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>5</td><td>3.2</td><td>3.8</td></tr> <tr><td>6</td><td>3.5</td><td>4.0</td></tr> </tbody> </table>	Proben	NIR (%)	Referenz (%)	1	3.2	3.8	2	3.0	3.5	3	3.2	4.5	4	3.1	3.5	5	3.2	3.8	6	3.5	4.0															
Proben	NIR (%)	Referenz (%)																																				
1	3.2	3.8																																				
2	3.0	3.5																																				
3	3.2	4.5																																				
4	3.1	3.5																																				
5	3.2	3.8																																				
6	3.5	4.0																																				
<p>C</p>	<p>0,83</p>	<table border="1"> <caption>Data for Sample C</caption> <thead> <tr> <th>Proben</th> <th>Referenz (%)</th> <th>NIR (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>4.0</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>2</td><td>3.5</td><td>3.2</td></tr> <tr><td>3</td><td>3.8</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>4</td><td>4.0</td><td>3.8</td></tr> <tr><td>5</td><td>4.5</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>6</td><td>3.2</td><td>3.8</td></tr> <tr><td>7</td><td>2.8</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>8</td><td>3.2</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>9</td><td>4.0</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>10</td><td>4.5</td><td>3.5</td></tr> </tbody> </table>	Proben	Referenz (%)	NIR (%)	1	4.0	3.5	2	3.5	3.2	3	3.8	4.0	4	4.0	3.8	5	4.5	3.5	6	3.2	3.8	7	2.8	3.5	8	3.2	3.5	9	4.0	3.0	10	4.5	3.5			
Proben	Referenz (%)	NIR (%)																																				
1	4.0	3.5																																				
2	3.5	3.2																																				
3	3.8	4.0																																				
4	4.0	3.8																																				
5	4.5	3.5																																				
6	3.2	3.8																																				
7	2.8	3.5																																				
8	3.2	3.5																																				
9	4.0	3.0																																				
10	4.5	3.5																																				
<p>D</p>	<p>1,2</p>	<table border="1"> <caption>Data for Sample D</caption> <thead> <tr> <th>Proben</th> <th>Referenz (%)</th> <th>NIR (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1.5</td><td>2.8</td></tr> <tr><td>2</td><td>4.0</td><td>2.8</td></tr> <tr><td>3</td><td>3.8</td><td>2.5</td></tr> <tr><td>4</td><td>3.5</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>5</td><td>4.0</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>6</td><td>7.0</td><td>6.5</td></tr> <tr><td>7</td><td>7.0</td><td>7.0</td></tr> </tbody> </table>	Proben	Referenz (%)	NIR (%)	1	1.5	2.8	2	4.0	2.8	3	3.8	2.5	4	3.5	3.0	5	4.0	3.0	6	7.0	6.5	7	7.0	7.0												
Proben	Referenz (%)	NIR (%)																																				
1	1.5	2.8																																				
2	4.0	2.8																																				
3	3.8	2.5																																				
4	3.5	3.0																																				
5	4.0	3.0																																				
6	7.0	6.5																																				
7	7.0	7.0																																				
<p>E</p>	<p>0,6</p>	<table border="1"> <caption>Data for Sample E</caption> <thead> <tr> <th>Proben</th> <th>Referenz (%)</th> <th>NIR (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>2.5</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>2</td><td>2.8</td><td>2.8</td></tr> <tr><td>3</td><td>2.2</td><td>2.2</td></tr> <tr><td>4</td><td>2.8</td><td>2.8</td></tr> <tr><td>5</td><td>1.5</td><td>1.5</td></tr> <tr><td>6</td><td>1.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>7</td><td>1.2</td><td>1.5</td></tr> <tr><td>8</td><td>2.8</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>9</td><td>1.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>10</td><td>1.0</td><td>1.0</td></tr> <tr><td>11</td><td>1.0</td><td>1.5</td></tr> </tbody> </table>	Proben	Referenz (%)	NIR (%)	1	2.5	3.0	2	2.8	2.8	3	2.2	2.2	4	2.8	2.8	5	1.5	1.5	6	1.2	1.8	7	1.2	1.5	8	2.8	3.0	9	1.2	1.8	10	1.0	1.0	11	1.0	1.5
Proben	Referenz (%)	NIR (%)																																				
1	2.5	3.0																																				
2	2.8	2.8																																				
3	2.2	2.2																																				
4	2.8	2.8																																				
5	1.5	1.5																																				
6	1.2	1.8																																				
7	1.2	1.5																																				
8	2.8	3.0																																				
9	1.2	1.8																																				
10	1.0	1.0																																				
11	1.0	1.5																																				
<p>F</p>	<p>0,4</p>	<table border="1"> <caption>Data for Sample F</caption> <thead> <tr> <th>Proben</th> <th>NIR (%)</th> <th>Referenz (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>2.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>2</td><td>2.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>3</td><td>2.2</td><td>2.0</td></tr> <tr><td>4</td><td>2.2</td><td>2.0</td></tr> <tr><td>5</td><td>2.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>6</td><td>2.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>7</td><td>2.2</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>8</td><td>2.2</td><td>1.8</td></tr> </tbody> </table>	Proben	NIR (%)	Referenz (%)	1	2.2	1.8	2	2.2	1.8	3	2.2	2.0	4	2.2	2.0	5	2.2	1.8	6	2.2	1.8	7	2.2	1.8	8	2.2	1.8									
Proben	NIR (%)	Referenz (%)																																				
1	2.2	1.8																																				
2	2.2	1.8																																				
3	2.2	2.0																																				
4	2.2	2.0																																				
5	2.2	1.8																																				
6	2.2	1.8																																				
7	2.2	1.8																																				
8	2.2	1.8																																				

Fazit

Die durchgeführten Messungen und Auswertungen führten zu folgendem Fazit:

- Für die zusätzlich entwickelten Modelle zur Bestimmung klebender Komponenten auf Basis des DMF-Extraktgehalts ist besonders hervorzuheben, dass das getestete NIR-Modell in der Validation sehr gute Ergebnisse erzielte.
- In allen Papierfabriken wurden anhand der erzielten NIR-Resultate die Zustände im Prozess gut wiedergespiegelt.
- Anhand der Vielzahl neuer Referenzwerte wurde im Anschluss die Strategie bei Nutzung der NIR-Modelle geändert, d. h. auch die quantitative Bewertung basiert nun auf einem Entscheidungsbaum. Da besonders im Bereich der unteren und mittleren Stickybeladungen gearbeitet werden muss, ist eine NIR-Methode zwischen 0,5 bis 5% Extraktgehalt zusätzlich entwickelt wurden, wodurch sich der Vorhersagefehler verbesserte.

Diese Ergebnisse sind derzeit Ausgangspunkt, weitere Praxistests für Hard- und Software des *Paperanalyzer*s mit dieser speziellen Applikation bei einer der getesteten Papierfabriken zu initiieren.

10 Möglichkeiten der wirtschaftlichen Verwertung

Zielgruppe Der *Paperanalyser* wird zuerst für grafische Papiere einsetzbar werden, da die meisten NIR-Modelle an Beispielen solcher Papiere entwickelt wurden und somit der Aufwand für Optimierungen geringer ist.

Verwertung des FuE-Ergebnisses Dem Papierproduzenten wird mit dem *Paperanalyser* eine leicht bedienbare Messtechnik zur Verfügung gestellt, um effizient und nach kürzester Zeit mehrere wichtige stoffliche Parameter eines Papiers qualitativ oder auch quantitativ bewerten zu können. Die Qualität schnell zu bewerten spielt eine wichtige Rolle, um nicht nur das Produkt besser einschätzen zu können, sondern möglichst noch auf den laufenden Prozess Einfluss zu nehmen. Die Ergebnisse können genutzt werden für:

- die Rohstoffauswahl, um Anforderungen an die Papiere zu optimieren,
- das Überwachen einer gleichbleibenden Qualität, bei Rohstoffvariation z. B. Faserstoffauswahl, Aschegehalt.
- die Einstellung z. B. angepasster Leimungsgrade, um u. a. durch Dosiermengenoptimierung einen Beitrag zur Verminderung der Ablagerungsbildung zu leisten.

Weiterhin ist mit der erarbeiteten Vorgehensweise zur Übertragbarkeit von NIR-Modellen eine Möglichkeit, das Ergebnis weiter zu entwickeln, um anschließend das Know-how oder sogar ein Software-Tool zu vermarkten.

Anwendungsbereiche Der *Paperanalyser* ist nicht nur für den Laboreinsatz am fertigen Papier bei den Herstellern geeignet, sondern kann prinzipiell auch Stoffproben aus den unterschiedlichsten Produktionsabschnitten bewerten. Voraussetzung dafür sind Proben, die nicht zu feucht sind und natürlich angepasste NIR-Modelle.

So wurde ein zusätzlicher Anwendungsbereich bei der Bestimmung des Mikrostickygehaltes bereits getestet. Weitere Anwendungsbereiche, die aufgrund der Modellqualitäten denkbar sind, können sein:

- die Beurteilung der Zweiseitigkeit von Papieren,
 - die Qualitätsbewertung von Faserstoffen u. a. an Wellpappenrohpa-pieren oder auch an fertigen Verpackungen (Wellpappen),
 - der Einsatz im Wet end, mit einer vorangeschalteten Stoffentwässerung. PTS arbeitet derzeit an einem Forschungsvorhaben, um dieser Aufgabe nachzugehen.
-

11 Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Patentrecherche Die Patentrecherche wurde in der Datenbank des Deutschen Patent- und Markenamtes DEPATISnet durchgeführt. Die Resultate zeigen, dass mit dem Forschungsvorhaben keine bestehenden Patentrechte verletzt werden, da das mit speziell für die qualitative und quantitative Qualitätskontrolle von Papierinhaltsstoffen entwickelte Messsystem noch nicht Stand der Technik ist.

Anmeldung von Schutzrechten Über Patentanmeldungen bzw. die Anmeldung eines Gebrauchsmusters wird nach Erreichen der Produktreife entschieden.

12 Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

Erfolgte Veröffentlichungen

Während der Projektlaufzeit wurde die Bearbeitung dieses Vorhabens bzw. Teilergebnisse bei folgenden Workshops und Seminaren mit präsentiert:

- Seminar „Wet-End-Prozesse - Effizienter Einsatz chemischer Additive“ in München, 2008,
- Workshop des EU-Vorhabens „ECOTARGET“ in Krefeld, 2008.

Außerdem erfolgten zwei Veröffentlichungen auf der Homepage der PTS.

Geplante Veröffentlichung

Die Forschungsergebnisse werden

- in den Fachzeitschriften „Allgemeinen Papierrundschau“,
- in den zwei Mal jährlich erscheinenden PTS-News,

in weiteren Fachseminaren der PTS publiziert. Mit Abschluss des Vorhabens wird eine nächste Veröffentlichung auf der Homepage der PTS initiiert.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Petra Behnsen

Tel.: 03529-551-685

petra.behnsen@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS

Pirnaer Straße 37

01809 Heidenau

Tel.: 03529/551-60

Fax: 03529/551-899

e-Mail: info@ptspaper.de

13 Literaturverzeichnis

- [1] ESPINOZA L. H., LUCAS D., LITTLEJOHN D.
Characterization of Hazardous Aqueous Samples by Near-IR Spectroscopy
Applied Spectroscopy, Vol.53, Number 1, 1999
- [2] ESPINOZA L. H., LUCAS D., LITTLEJOHN D.
Total Organic Carbon Content in Aqueous Samples by Near-IR Spectroscopy
Applied Spectroscopy, Vol.53, Number 1, 1999
- [3] HODGES R., CULLINAN H., KRISHNAGOPALAN G. A.
Recent advances in the commercialization of NIR based liquor analyzers in the pulping and recovery area
- [4] TAPPI JOURNAL, Vol. 5, No. 11
- [5] <http://www.millvision.nl/English/Productsheets/productsheet%20stickie%20ENG.pdf>
- [6] FEUDALE R. N.
Transfer of multivariate calibration models: a review
Chemom. Intell. Lab. Sys. 64(2), 181-192 (2002)
- [7] FEARN T.
Standardisation and calibration transfer for near infrared instruments: a review
J. Near Infrared Spectrosc. 9, 229-244 (2001)

