

24 Chemische Papieruntersuchung 1 (klassische Methoden)

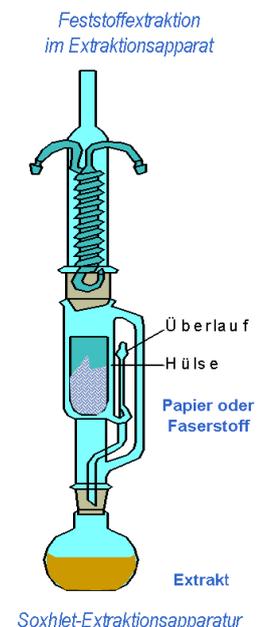
24.1 Papierprüfung und -untersuchung

Papierprüfung dient vor allem zur Qualitätssicherung und zur Überprüfung der Einhaltung von Spezifikationen. Hier kennt man bereits den Soll-Wert und die Bestimmungsmethode ist ebenfalls festgelegt.

Eine allgemeine Untersuchung muss zuerst qualitativ analysieren, welche Stoffe vorhanden sind, damit diese anschließend bei Bedarf quantitativ bestimmt werden können.

24.2 Einzelschritte der stofflichen Papierprüfung

- ◆ Beschreibung des Versuchsmaterials nach Verwendungszweck, Aussehen und Verarbeitungszustand
- ◆ Einordnung der Probe (Art des Papiers bzw. Pappe)
- ◆ Bestimmung von
 - Flächenbezogener Masse
 - Feuchtigkeitsgehalt
 - Gegenwart von Strichen oder Beschichtungen
- ◆ Visuelle Beurteilung nach
 - Farbe
 - Transparenz
 - Fettdichtigkeit
 - Fluoreszenz unter UV-Licht
- ◆ Ausblutechtheit von Farbstoffen
- ◆ Prüfung auf antimikrobielle Bestandteile
- ◆ Extraktionsverhalten (Standard-Extrakte)
Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur →



- ◆ Untersuchung des Kaltwasserextraktes, gegebenenfalls zusätzliche Untersuchungen für Koch- und Heißfilterpapiere und Filterschichten
- ◆ unzulässige Faserrohstoffe
- ◆ Heißwasserextrakt
gegebenenfalls zusätzliche Untersuchungen für Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke
- ◆ Bestimmung von abspaltbaren stickstoffhaltigen Verbindungen
- ◆ Bestimmung von kritischen Stoffen im Papier
 - Bor
 - (Schwer-) Metallspuren
 - Organische Chlorverbindungen insbesondere polychlorierte Biphenyle (PCB)

Weitere Untersuchungen

- ◆ Verhalten gegen Wasser:

Beim Wassertropfentest wird ein Tropfen Wasser auf das Papier aufgebracht und mit einer Lupe das Eindringen und die Ausbreitung (Löschblatteffekt) beobachtet.

Nach Befeuchten des Papiers mit Wasser (eventuell zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit einer schwachen Kochsalzlösung) kann mit einer pH-sensitiven Elektrode der pH-Wert gemessen werden.

- Verbrennung:

Feststellung des Geruchs

(Hinweis auf Harze, bestimmte polymere Additive etc.)

Prüfung der pH-Reaktion der Dämpfe (flüchtige Amine oder Säuren)

Beurteilung des Zustandes und der Farbe der Asche

- Anfärbung der Oberfläche
 - Spez. Farbstoffreagenzien z.B. [Neocarmin](#) zur Faseridentifizierung
 - Iod/KI für Stärke
- Bei Hinweis auf Oberflächenbehandlung:
 - Abwaschen der Oberfläche mit lösungsmittelgetränktem Wattebausch (Petroleumbenzin, Alkohol, Wasser)
 - Identifizierung der extrahierten Stoffe mit Infrarot-Spektrographie (IR)
 - Im Bedarfsfall Untersuchung sowohl an der Originalprobe als auch an dem mit Lösungsmittel abgewaschenen Trägerpapier

24.3 Papieruntersuchung

24.3.1 Gang der qualitativen Papieranalyse

Die verschiedenen Papierbestandteile verlangen eine unterschiedliche Vorbehandlung des Papiers, um eindeutig stofflich identifiziert werden zu können. Bestimmte Stoffe können allerdings auch direkt mikroskopisch oder z.B. durch Anfärbung direkt im Papier sichtbar gemacht werden. Ansonsten muss man zuerst entweder einen Alkaliaufschluss, eine Extraktion oder eine Veraschung durchführen. Abbildung 1 gibt eine Übersicht über diese Schritte

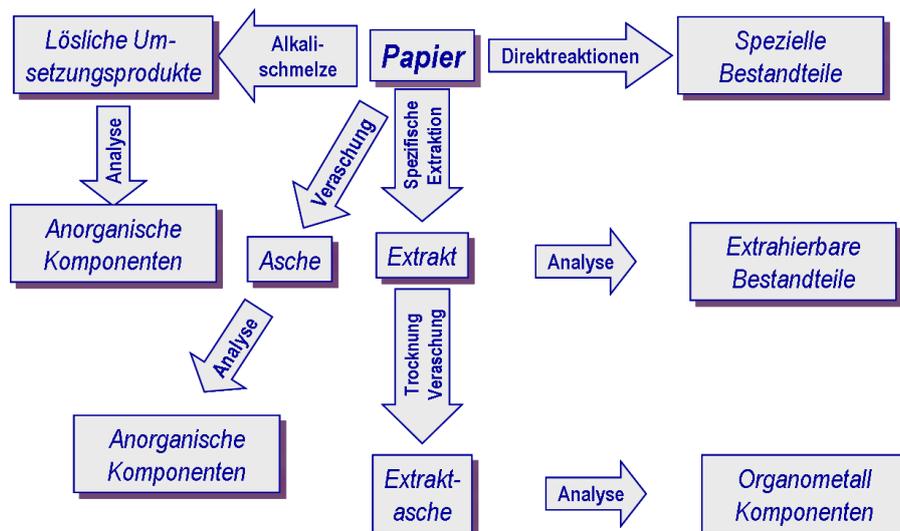


Abbildung 1: Schritte der qualitativen, chemischen Papieranalyse

24.3.2 Direkte qualitative Elementaranalyse

Die wichtigsten Elemente können durch einfache Reaktionen und Nachweise direkt identifiziert werden. Die entsprechenden Reaktionen sind in Abbildung 2 zusammengestellt:

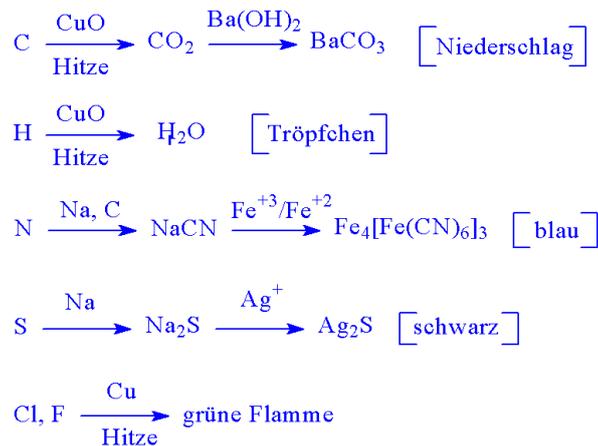


Abbildung 2: Reaktionen zur Identifizierung der Basiselemente im Papier

C und H sind immer vorhanden, andere Elemente erlauben Rückschlüsse auf Additive; wenn z.B. kein N gefunden wird, kann man schließen, dass keine Retentionsmittel im Papier vorhanden sind.

24.3.3 Bestimmung der anorganischen Elemente, die als Salze vorliegen

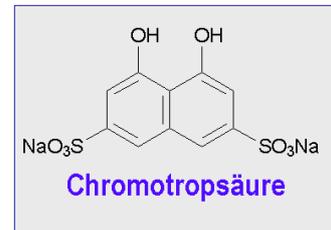
Die löslichen Salze werden durch Extrakt mit Wasser aus dem Papier gelöst und entweder durch klassische chemische Analyse, oder mit modernen apparativen Methoden bestimmt.

Die anorganischen Elemente in unlöslichen Verbindungen können in einem wässrigen Extrakt aus einer Natriumschmelze nachgewiesen werden:

- Schwefel mit Bleiacetat (→schwarzes Sulfid) oder mit Dinatriumpentacyanonitrosylferrat (II)→ violett Lösung
- Chlor, Brom mit Silbernitrat
- Fluor durch die sg. Benetzungssprobe bei der HF in einem Glasgefäß durch konzentrierte Schwefelsäure ausgetrieben wird und an die Glasin-

nenfläche hydrophob und damit schlecht benetzbar macht. Peroxotitanreaktion

- Chrom mit Chromotropsäure, die einen stark gefärbten Chrom-Komplex bildet



- Bei Anwesenheit von Phosphor bildet sich nach Zugabe von Ammoniumheptamolybdat zur klaren Lösung ein gelber Niederschlag.

24.3.4 Bestimmung organisch gebundener Heteroelemente

Die organischen Verbindungen, die Heteroatome (andere Elemente als Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff) enthalten, lassen sich meisten durch spezielle Lösungsmittel extrahieren und im Extrakt nachweisen. Abbildung 3 zeigt ein Schema, nach dem solche Bestandteile in Extrakten nachgewiesen werden können:

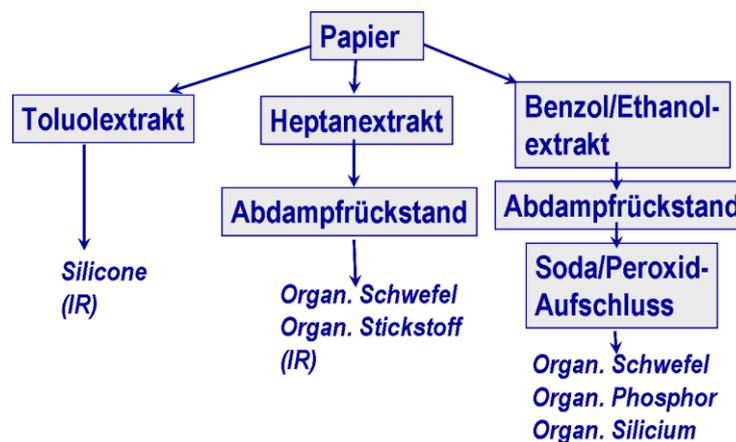


Abbildung 3: Nachweis von organisch gebundenen Heteroelementen in Extrakten

24.3.5 Nachweis und Bestimmung von Additiven

24.3.5.1 Extraktion mit organischen Lösungsmitteln

Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lassen sich entsprechend dem in Abbildung 4 gezeigten Schema verschiedene Klassen von Additiven isolieren und anschließend identifizieren.

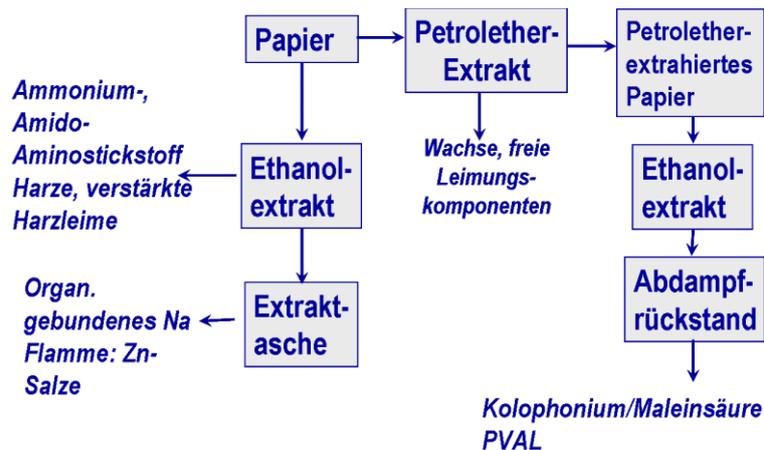


Abbildung 4: Identifizierung verschiedener Klassen von Additiven in organischen Extrakten

Für den Nachweis von Leimungs- und Nassfestmitteln gibt es besondere Extraktionsmittel (Abbildung 5)

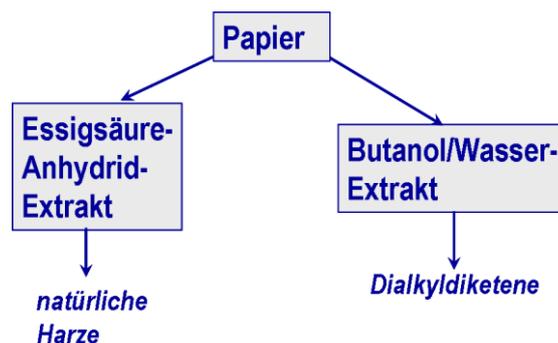


Abbildung 5: Bestimmung von Leimungsmitteln

Die Identifizierung der verschiedenen in den Extrakten enthaltenen Komponenten kann am einfachsten durch Dünnschicht-Chromatographie erfolgen.

24.3.5.2 Extraktion mit Wasser

Hydrophile Additive sind mehr oder weniger in kaltem oder heißem Wasser löslich.

Das kann man zur Bestimmung dieser Additiv nutzen. Abbildung 6 zeigt das Schema der Auftrennung durch Extraktion mit Wasser. Dabei werden Stärke, andere Polysaccharide, modifizierte Stärken und Polyvinylalkohol nach ihrer Wasser-Löslichkeit unterschieden. Stärke wird durch Blaufärbung mit I₂/KI-Lösung, PVAI mit Borsäure nachgewiesen

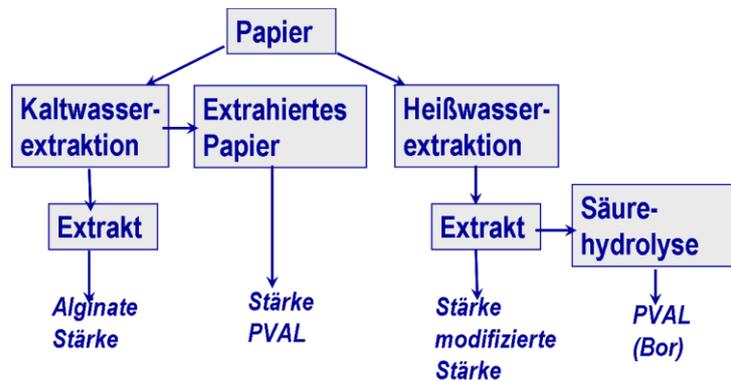
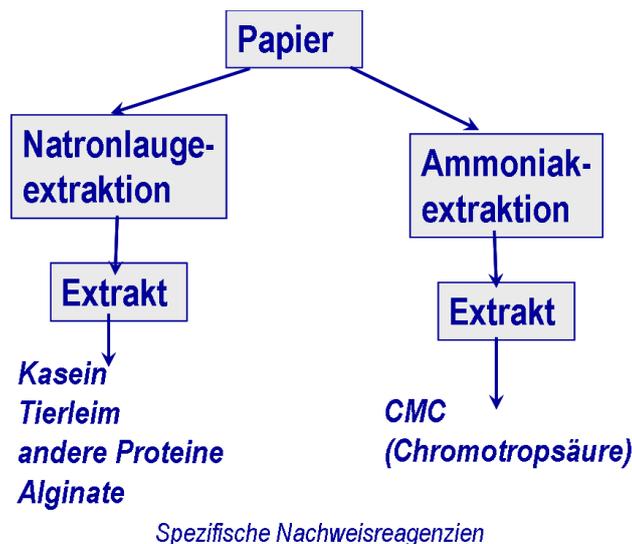


Abbildung 6: Bestimmung der wasserlöslichen Additiv-Komponenten

24.3.5.3 Alkalische Extrakte

Polymere, die Säuregruppen enthalten, sind meistens in Alkalien löslich. Diese können aus dem Papier durch wässrige Natronlauge oder Ammoniak extrahiert werden (Abbildung 7)



Spezifische Nachweisreagenzien

Abbildung 7: Extraktion alkali-löslicherer polymerer Additive

24.3.5.4 Prüfung auf Formaldehyd (Methanal) und andere Aldehyde

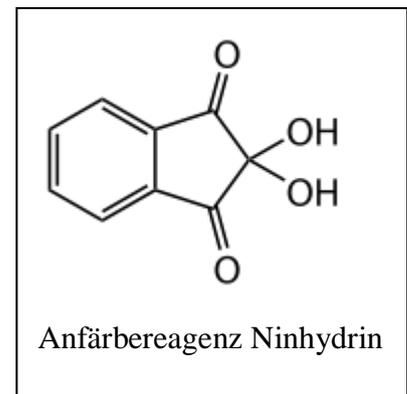
Aldehyde können im Papier relativ einfach im Säure-Extrakt mit Hilfe von Chromotropsäure nachgewiesen werden.

Man kann aber auch direkt auf dem Papier eine Testlösung in Form von größeren Tropfen aufbringen (Spot-Test). Als Testlösung verwendet man eine sauer eingestellte Phenylhydrazin-Lösung. Mit Harnstoff- oder Eiweißprodukten zeigt sich sofort eine Farbreaktion, bei Anwesenheit von Melamin-Formaldehydharz färbt sich die Teststelle nach 2- 10 min dunkel.

Andere Aldehydgruppen (z.B. Aldehydstärke, Furfurol) geben auch eine Reaktion, aber bei Raumtemperatur erst nach ca. 30 min.

Auch für andere Additive gibt es spezielle Spot-Tests:

- Protein mit Ninhydrin
- Bakterien mit Lactophenolblau
- Stärke mit Jod/Kaliumjodid-Lösung
- Polyvinylacetat mit Jod/Kaliumjodid-Lösung
- Polyvinylalkohol mit Jod-Borsäure-Lösung
- Harz mit konzentrierter Schwefelsäure

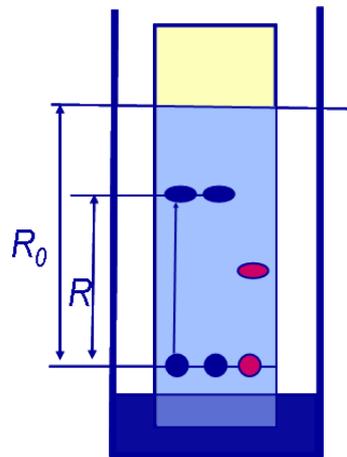


24.3.6 Dünnschicht- und Papierchromatographie

Bei der Dünnschichtchromatographie arbeitet man mit Dünnschichtplatten, die mit Kieselgel oder Aluminiumoxid beschichtet sind. Für die Papierchromatographie wird Filterpapier (reines Zellstoff-Papier) verwendet.

Auf den Träger (Platte oder Papier) werden nebeneinander Tropfen der Lösung mit dem Probengemisch aufgetragen. Dann wird die Platte in eine Kammer gebracht, die ein bestimmtes Volumen eines Lösungsmittelgemisches (Elutions- oder Laufmittel) enthält.

Dieses Elutionsmittel (Lösungsmittel) steigt durch Kapillarwirkung hoch und wandert an den Probenflecken vorbei. Die gelösten Substanzen werden unterschiedlich weit mit geschleppt. Nach Beendigung des Versuchs finden sich die einzelnen Substanzen in diskreten Flecken, die unterschiedlich weit von ihrem Auftragungspunkt weg gewandert sind. Die relative Wanderungstrecke (R_f -Wert) dient zur Identifizierung der Substanz (Abbildung 8).



$$R_f = R/R_0$$

Abbildung 8: Prinzip der Dünnschicht- und Papier-Chromatographie

Die Eichung der Methode erfolgt durch Laufen-lassen von bekannten Substanzen.

Die Flecken können auch abgekratzt (ausgeschnitten) und die adsorbierte Substanz kann getrennt untersucht werden. Wenn man dasselbe Prinzip zur präparativen Auftrennung der gelösten Komponenten benutzt, lässt man die Lösung am Ende der Chromatographiestrecke (Streifen oder Säule) in ein Auffanggefäß austreten. Die verschiedenen gelösten Komponenten erscheinen verschieden schnell und können nach einander getrennt aufgefangen werden.

24.3.7 Mikroskopische Untersuchungen

24.3.7.1 Faserstoffe

Faserstoffe und andere Pflanzenzellen können in der Regel im Mikroskop an ihrer Form erkannt werden. In Einzelfällen genügt dazu eine Untersuchung der Papieroberfläche mit Hilfe der Auflicht-Mikroskopie. Viel genauer ist die Beurteilung im Durchlicht-Mikroskop. Dazu muss das Papier aufgeschlagen und ein Tropfen der gut durchmischten, eventuelle weiter verdünnten, Stoffsuspension auf einen Objektträger aufgebracht

werden, so dass die einzelnen Fasern erkennbar sind und sich nicht zu stark überschneiden.

Im Durchlicht sind Zellstoff-Fasern im wässrigen Milieu transparent und farblos. Daher kann man die Einzelheiten oft nicht gut erkennen. Hier hilft eine selektive Anfärbung mit speziellen Farbstofflösungen. Ein häufig eingesetztes Farbreagens ist „Chlorzink-Iod-Lösung“. Diese hilft bei der Unterscheidung von Zellstoff- und Holzstoff-Fasern: letztere werden damit gelb bis braun, Zellstoffe blau bis violett angefärbt.

In der Literatur finden sich noch sehr viele weitere Farbstoffe die für die Faserstoff-Analyse verwendet werden.

Die Interpretation der mikroskopischen Bilder verlangt allerdings sehr viel Erfahrung. Man zieht am besten einen Faseratlas zu Rate, um die Fasern und Faserbruchstücke richtig identifizieren zu können.

Genauere Informationen erhält man mit dem Elektronenmikroskop. Hier ist es vor allem die Form von Fenstern, Siebplatten, Tüpfeln und die Fibrillenstruktur der Primärwand (sofern diese noch vorhanden ist) und der Sekundärwand. Bevor eine Faserprobe im Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet werden kann, muss die Oberfläche mit einer molekularen Schicht eines elektrisch leitfähigen Materials bedampft werden (meistens mit Gold). Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) lassen sich nur sehr dünne Schichten durchstrahlen ($< 100\mu$). Solche Schichten stellt man her, indem man die Probe in ein aushärtendes Kunstharz einbettet und das Kunststoffblöckchen mit einem speziellen Gerät, einem „Mikrotom“ in feinste Schichten schneidet, die dann direkt in das TEM gebracht werden. Der Probenraum eines EM, sowie der ganze Strahlenkanal müssen in der Regel evakuiert sein, weil Elektronen schon von der Luft weitgehend absorbiert werden. Heute gibt es aber schon spezielle Probenkammern, die nur ein sehr geringes Totvolumen enthalten und in denen die Proben in ihrer normalen Atmosphäre untersucht werden können.

24.3.7.2 Füllstoffe

(siehe Vorlesung „Füllstoff-Analyse“)

Für die Identifizierung von Füllstoffen eignet sich die chemische oder apparative anorganische Analyse, die Röntgenbeugung und in den meisten Fällen auch schon eine mikroskopische Untersuchung.

24.3.8 Aufklärung von Fehlern

Zu den häufigsten Fehlern zählen Ablagerungen und „Schmutz“-Punkte. Diese können im Mikroskop identifiziert werden, wenn die Morphologie aber undefiniert ist, kann meistens nur eine Analyse der Zusammensetzung weiter helfen. Hierzu verwendet man am besten ein konfokales Laser Mikroskop oder ein IR-Spektrometer-Mikroskop. Man kann die Verunreinigung auch mit einer Mikroskopiernadel aus dem Papier herauskratzen und anschließend chemisch oder spektroskopisch analysieren.

24.3.9 Papierstruktur

Für die Untersuchung der Papierstruktur ist die Mikroskopie mit einer elektronischen Kamera das Mittel der Wahl. Für die Auswertung elektronischer Bilder steht heute eine sehr leistungsfähige Bildauswerte-Software zur Verfügung, mit der man z.B. auch so feine Besonderheiten wie Siebmarkierungen untersuchen kann, die durch die Regelmäßige Webstruktur des Formersiebs im Papier eingepägt sind. Dies ermöglicht nicht nur eine Zuordnung der Papiere, sondern gibt auch Auskunft über deren Schrumpf beim Trocknen und damit über Unregelmäßigkeiten des Produktionsprozesses.

24.4 Qualitätsprüfung

Zur regelmäßigen Qualitätsprüfung gehört die Prüfung der wichtigsten Schlüsseigenschaften. Dazu gehören

- ◆ Allgemeine physikalische Eigenschaften
 - Mechanisch (statische und dynamische Festigkeiten)
 - Optisch (Opazität, Weißgrad, Farbort)
- ◆ Spezielle Anwendungseigenschaften
 - z.B. Bedruckbarkeit
 - Verarbeitbarkeit (Stauch- und Knickfestigkeit)

Die Ziele der Qualitätsprüfung sind

- ◆ Kontrolle der Qualität des Produkts
- ◆ Kontrolle der Konstanz des laufenden Prozesses

Heute werden viele Eigenschaften kontinuierlich geprüft. Dabei ist es möglich, den Verlauf zeitnah und anschaulich darzustellen, so dass man schnell eingreifen kann, wenn eine Eigenschaft abdriftet.

Bei einzelnen Untersuchungen von Proben handelt es sich immer nur um Stichproben. Diese werden üblicherweise in festgelegten, konstanten Abständen genommen und untersucht. Wie viele Proben betrachtet werden müssen, hängt von der Konstanz der betrachteten Eigenschaft und von der Schwankungsbreite der Bestimmungsmethode ab.

Werden zu wenige Proben untersucht, steigt das Risiko, Abweichungen nicht oder zu spät zu entdecken, werden zu viele Proben verarbeitet, betreibt man einen unnötig hohen Aufwand, der das Risiko kaum mehr mindert. Die optimale Probengröße errechnet sich nach statistischen Methoden, die man Handbüchern der Qualitätssicherung entnehmen kann.