

Orientierende Untersuchungen zur Anwendung der NIR-Spektroskopie für die Beurteilung des Mischungsverhältnisses Laubholz/Nadelholz und des Klebstoffanteils in Spangemischen

P. Niemz, S. Körner, O. Wienhaus*

Technische Universität Dresden, Institut für Holz- und Faserwerkstofftechnik, Mommsenstraße 13, O-8027 Dresden

* Pflanzenchemie und Holzchemie, Piener Str. 21–23, O-8223 Tharandt

W. Flamme und M. Balmer

Institut für Pflanzenzüchtung, Güstrow-Gülzow, O-2601 Gülzow

Durch Anwendung der NIR-Spektroskopie ist es möglich, den Anteil an Harnstoff-Formaldehydharz auf Spänen und das Mischungsverhältnis Laubholz/Nadelholz qualitativ zu bestimmen. Die Güte der Korrelation zwischen Absorption der Strahlung und dem Festharzanteil bzw. dem Mischungsverhältnis Laub-/Nadelholz bei Anwendung der Reflexionswerte von mehreren Wellenlängen ist besser, als bei nur einer. Für den Nachweis von Harnstoffharz erwiesen sich die Wellenlängen 2020 nm, 1900 nm und 2110 nm am geeignetsten. Das Mischungsverhältnis Laub-/Nadelholz kann bei den Wellenlängen 1300 nm, 1350 nm und 1410 nm ermittelt werden. Das Verfahren könnte durch Einsatz eines modifizierten IR-Feuchte-meßgerätes industriell genutzt werden.

Applying NIR spectroscopy for evaluation of the hardwood/softwood ratio and resin content in chip mixtures

Using NIR spectroscopy allows quantifying the portion of urea-formaldehyde resin at chips and the mixing ratio of hardwood to softwood. The correlation between radiation absorption and solid resin portion or the mixing ratio of hardwood to softwood resp. is higher with reflection values of several wave lengths applied than with only one applied. For urea resin detection wave lengths of 2020 nm, 1900 nm and 2110 nm turned out to be most suitable. For determination of the mixing ratio of hardwood to softwood wave lengths of 1300 nm, 1350 nm and 1410 nm can be used. By means of a modified IR moisture meter this method could be applied in industry.

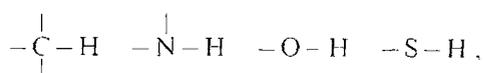
1 Einleitung

In der Spanplattenindustrie wird die Plattenqualität entscheidend durch den dosierten Festharzanteil (Verhältnis Festharz/Masse darrtrockene Späne) und das Mischungsverhältnis Laubholz/Nadelholz beeinflusst. So führen beispielsweise Schwankungen in der Spanfeuchte zu ständigen Über- oder Unterdosierungen des Festharzanteils und damit letztlich zu Qualitätsschwankungen.

Die Nahinfrarot-Technik wird seit langem zur on-line und off-line Kontrolle der Holzfeuchte, zur Analyse von Chemikalien und landwirtschaftlicher Produkte eingesetzt.

Im Gegensatz zur konventionellen Schwingungsspektroskopie im Mittleren Infrarotbereich (MIR, 400–4000 cm⁻¹, 2500–25000 nm) mit dem Hauptziel der qualitativen Analyse (Strukturaufklärung), wurde seit Anfang der siebziger Jahre im Bereich des Nahen Infrarot

(NIR, 12500–4000 cm⁻¹, 800–2500 nm) vornehmlich die qualitative Analyse auch biologischer Materialien auf der Basis von Reflexionsmessungen realisiert. Während im MIR alle Arten der Grundschrwingungen der Moleküle zu bandenreichen Spektren führen, die Aufschluß über die Struktur und die vorhandenen funktionellen Gruppen geben, findet man im NIR relativ einfache Spektren, die auf den Ober- und Kombinationsschwingungen der X-H-Schwingungen basieren



zu deren Anregung eine wesentlich höhere Energie erforderlich ist. Mit steigender Ordnung der Oberschwingung erfolgt eine zunehmende Differenzierung der Absorptionsbanden, die auch als Selbstreinigung der Spektren bezeichnet wird und der quantitativen Analyse entgegen kommt. Der höhere Energiegehalt der kürzeren Wellenlängen im NIR führt zu einem wesentlich größerem Anteil der Streuung im Vergleich zur Absorption, ein Grund, der zur vielseitigen Anwendung der Messung der diffusen Reflexion an Festproben aller Art führte und sich speziell bei Lebens- und Futtermitteln in der von Norris (1962) vorgenommenen Kombination mit mathematisch-statistischen Methoden (Chemometrie) zu einer weitverbreiteten Methode der quantitativen Analyse auch im Bereich der klassischen Chemie entwickelte.

Die Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (NIRS) wird in folgenden Bereichen eingesetzt:

- Wasser-, (Feuchtegehalte) organischer Materialien
- Protein-, Kohlenhydrat-, Lipidgehalte z. B. von Nahrungs- und Futtermitteln
- Teilchengröße
- Morphologie von Polymeren
- Identitätskontrolle.

Zur Analyse von Mikrobestandteilen ist die NIRS allerdings nicht geeignet.

Als ein empirisches Analysenverfahren stützt sich die NIRS auf die externe Kalibrierung des Gerätes mit Hilfe von Referenzproben. In vielen Fällen entscheidet die Genauigkeit der Referenz-(Standard-)methode über die Qualität der mittels NIRS erzielten Resultate.

Ähnlich wie im sichtbaren Bereich (VIS) sind NIRS-Geräte mit Filtern und mit Monochromatoren im Einsatz. Letztere sind immer dann von Vorteil, wenn es, wie im vorliegenden Fall, um die Suche der Wellenlänge (n)

für Messungen der oben genannten Parameter in einer unbekannt Matrix, z. B. Harnstoff – Formaldehyd – Harz geht. Die Übertragung auf ein einfaches (billigeres) Filtergerät durch den Einsatz eines entsprechenden Filters bzw. einer Filterkombination ist meist möglich (z. B. Nutzung NIR-Feuchtemessung).

Zur Probenvorbereitung wäre zu erwähnen, daß z. B. bei der Analyse von Holz bzw. beleimter Späne außer mit den Homogenisaten (Pulver) auch mit unzerkleinerten Teilen, die der Küvettenform anpaßt sind, gemessen werden kann. Durch Rotation der Küvette (per Hand oder mittels Motorantrieb) ergeben sich Mittelwerte für die Reflexion, die Inhomogenitäten in der Oberfläche ausgleichen.

Grundlagen der NIR-Spektroskopie sind u. a. in Williams und Norris (1987) und Stark und Luchter (1986) beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sollte geprüft werden, inwieweit sich das Verfahren zum Nachweis von Harnstoff-Formaldehydharz auf beleimten Spänen und zur Ermittlung des Mischungsverhältnisses Laubholz/Nadelholz eignet. Durch Veränderung des Filters für die Meß- und die Referenzwellenlänge könnte so mit einem handelsüblichen IR-Feuchtemeßgerät der Anteil o. g. Komponenten am Spangemisch bestimmt werden.

2 Material und Methoden

2.1 Material

2.1.1 Herstellung von Proben mit unterschiedlichem Festharzanteil (Fh)

Industriell gefertigte Mittelschichtspäne aus Kiefernholz wurden mit Harnstoff-Formaldehydharz (Leuna-Leim 4540) in einer Beleimtrommel nach dem Sprüh-Umwälzverfahren in Stufen von 1% beleimt. Der Festharzanteil (d. h. Masse Festharz/Masse der darrtrockenen Späne) wurde von 0 bis 30% variiert.

Als Basisgröße für die Vergleichsmessung mit der NIR-Technik diente der dosierte Festharzanteil und der mit Hilfe der Stickstoffanalyse nach Kjeldahl ermittelte Anteil Stickstoff (mg N/g Holz).

2.1.2 Herstellung von Laubholz/Nadelholz-Mischungen

Es wurden die o. g. Mittelschichtspäne aus Laubholz anteilig mit Nadelholz gemischt. Die Anteile wurden in folgenden Stufen variiert: 100%, 75%, 50%, 25% und 0%.

2.2 NIRS-Messungen

Die Spanproben wurden vor der Messung mit einer Schlagmühle QC 114 der Fa. Labor MIM Budapest mit einem Sieb 13/100 nachzerkleinert, um eine konstante Korngröße zu erreichen. Für die Aufnahme der Spektren diente das NIR-Spektrometer Infrapid 61 der Fa. Labor MIM Budapest mit Monochromator im Wellenlängenbereich zwischen 1300 und 2400 nm (Harsanyi und Vavadi, 1986). Die Spektren wurden mit einem Wellenlängenabstand von 2 nm aufgenommen.

An Proben mit bekanntem Qualitätsdaten (Laborwerten) wurden die Wellenlänge (n) ermittelt, bei denen eine starke Absorption auftrat. Unter Nutzung dieser Wellen-

längen wurden in einem nächsten Schritt eine lineare multiple Regression zwischen dem Festharzanteil bzw. dem Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und der diffusen Reflexion (R) bzw. der daraus abgeleiteten optischen Dichte (OD) ermittelt.

Der Anteil z. B. des Festharzes (Fh) berechnet sich mittels multipler linearer Regression wie folgt:

$$Fh = K_0 + K_1C_1 + K_2C_2 + K_3C_3 + \dots \text{ (in \%)}$$

C-Werte: relative Konzentration, berechnet aus den optischen Werten, abhängig von der mathematischen Transformation (Reflexion R, optischer Wert OD, ...)

K-Werte: Regressionskoeffizienten, abhängig von:

- Wellenlänge
- mathematischer Transformation
- Probenart

Analog wurde bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses Laub-/Nadelholz verfahren.

Der Einfluß der Partikelgröße wurde durch eine konstante Vermahlung ausgeglichen. Beim industriellen Einsatz kann die Verwendung von größerem Material durch wiederholtes Messen oder durch zusätzliche Nutzung einer Wellenlänge, bei der die Korngrößenverteilung erfaßt wird, berücksichtigt werden.

3 Versuchsergebnisse

3.1 Nachweis des Beleimungsgrades

Mit 15 Proben wurde zunächst eine Kalibrierung Festharzanteil/Reflexion vorgenommen. Danach erfolgte an allen Proben eine erneute Messung unter Nutzung der ermittelten Regressionsgleichung.

Bei der zunächst durchgeführten Regression zwischen der Reflexion und den Sollwerten des dosierten Festharzanteils erwiesen sich die Wellenlängen 2020 nm, 1650 nm und 1630 nm als gut geeignet (Bild. 1). Wie die

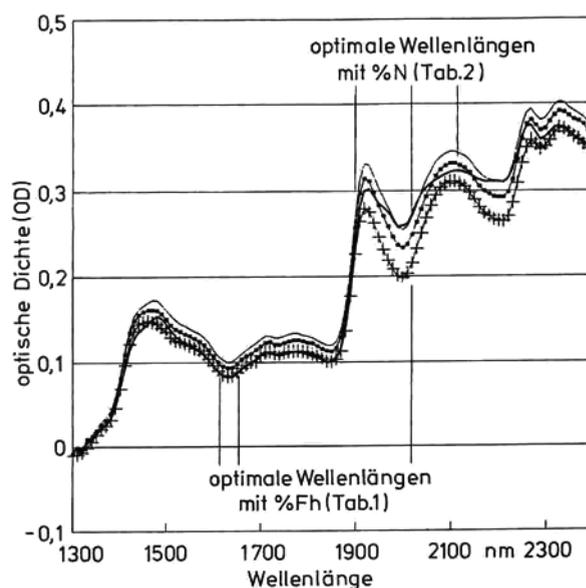


Bild 1. NIR-Spektren von unterschiedlich beleimten MS-Span für den Festharzanteil und den Stickstoffgehalt

—•— Fh = 1%; —●— Fh = 10%;
—○— Fh = 20%; — Fh = 30%

Fig. 1. NIR spectra of variously glued medium layer chips for solid resin portion (Fh) and nitrogen content

nachfolgende Übersicht zeigt, wird bei Wellenlängen-kombinationen der höchste Korrelationskoeffizient (R) erreicht.

Wellenlänge 2020 nm:

$$Fh = 167,88 - 275,15 C1$$

$$R = 0,83 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 2020 nm.

Wellenlänge 2020 nm und 1650 nm:

$$Fh = -66,30 - 370,17 C1 + 358,65 C2$$

$$R = 0,992 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 2020 nm

C2 = Reflexion bei Wellenlänge 1650 nm.

Wellenlänge 2020 nm, 1650 nm und 1630 nm:

$$Fh = -62,78 - 367,24 C1 + 2522,14 C2 - 2145,55 C3$$

$$R = 0,996 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 2020 nm

C2 = Reflexion bei Wellenlänge 1650 nm

C3 = Reflexion bei Wellenlänge 1630 nm.

Der Vergleich, der über die Dosierung ermittelten Festharzanteile mit den entsprechenden NIRS-Werten, erhalten bei Messungen mit der letzten Wellenlängen-kombination und der ermittelten Regressionsgleichung, ergibt gute Übereinstimmung (Tabelle 1).

Da zwischen dem dosierten Sollwert und dem auf dem Span vorhandenen Leimanteil Abweichungen durch Sprühverluste u. dgl. bestehen können, wurde zusätzlich der Stickstoffanteil der besprühten Späne nach Kjeldahl bestimmt, der meist zum Nachweis von Harnstoffharz genutzt wird. Tabelle 2 zeigt den chemisch und spektrophotometrisch ermittelten Festharzanteil. Es wurde auch hier eine gute Übereinstimmung nachgewiesen.

Für die Korrelation zwischen Stickstoffanteil und optischer Dichte (OD) wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Wellenlänge 2020 nm:

$$N = 299,31 - 493,2 C1$$

$$R = 0,83 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexionswert bei Wellenlänge 2020 nm.

Tabelle 1. Vergleich zwischen gravimetrisch dosiertem und mittels NIRS bestimmtem Festharzanteil an Holzspänen

Festharzanteil in %	
gravimetrisch	spektralanalytisch (NIRS)
1	1,0
3	3,4
5	4,6
7	7,3
9	10,2
11	9,3
13	13,7
15	14,6
17	17,4
19	17,4
21	21,6
23	23,8
25	25,2
27	26,8
29	28,5

Tabelle 2. Vergleich von chemisch (Methode nach Kjeldahl) und spektralanalytisch bestimmten Massanteilen von Stickstoff bezogen auf die Masse darrtrockenen Holzes

Massanteil Stickstoff	
chemisch (Kjeldahl) mg/g	spektralanalytisch (NIRS) mg/g
3,35	3,00
5,53	5,39
7,07	7,81
9,56	9,54
14,25	14,61
12,74	11,99
17,60	18,21
27,51	26,78
29,26	28,25
25,90	24,72
35,28	35,78
35,84	37,46
48,18	47,65
50,47	50,71
55,86	55,45

Wellenlänge 2020 nm und 1900 nm

$$N = 89,5 - 829,6 C1 + 708 C2$$

$$R = 0,997 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexionswert bei Wellenlänge 2020 nm

C2 = Reflexionswert bei Wellenlänge 1900 nm.

Wellenlänge 2020 nm, 1900 nm und 2110 nm:

$$N = 65,1 - 874,9 C1 + 418,5 C2 + 451,1 C3$$

$$R = 0,999 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 2020 nm

C2 = Reflexion bei Wellenlänge 1900 nm

C3 = Reflexion bei Wellenlänge 2110 nm.

Aus Bild 2 ist die geringe Abweichung der Reflexionswerte (R) von den Kjeldahlwerten über den gesamten Meßbereich zu erkennen.

Durch weiterführende Arbeiten sind insbesondere der Einfluß der Partikelgröße, der Schwankung der Holzartenmischung und die Reproduzierbarkeit unter Industriebedingungen zu prüfen.

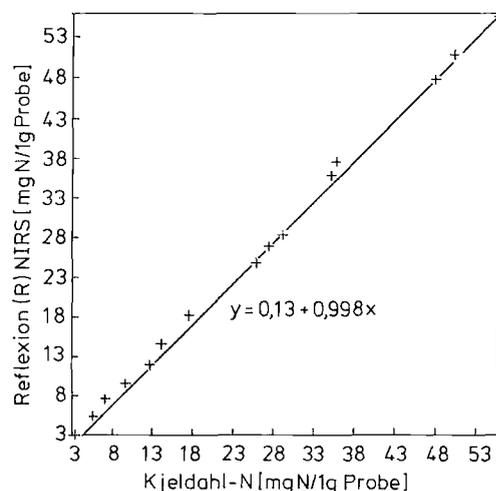


Bild 2. Korrelation zwischen Kjeldahl-N Wert der Stickstoffbestimmung und NIRS-Werten

Fig. 2. Correlation between Kjeldahl's values of nitrogen estimation and NIRS values

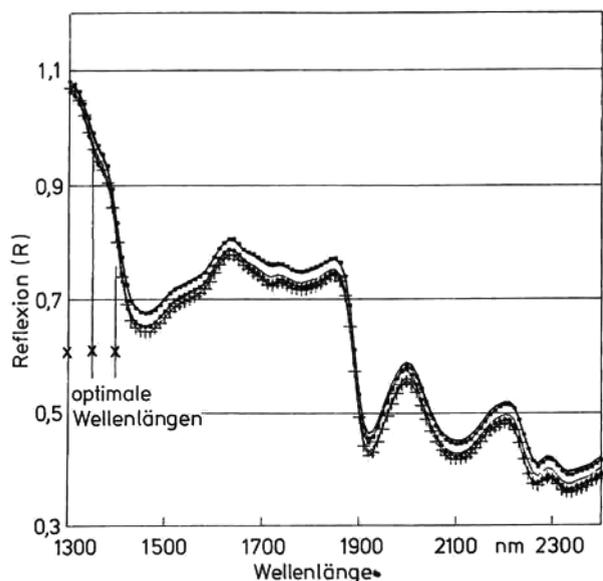


Bild 3. NIR-Spektren von Laubholz:Nadelholz-Mischungen (gemahlen)

—•— Laubholz 100%; — — — Laubholz 75%; — Laubholz 50%; — — — Laubholz 25%; —●— Nadelholz 100%

Fig. 3. NIR spectra of hardwood, softwood mixtures (milled)

3.2 Nachweis des Mischungsverhältnisses Laub-/Nadelholz

Laub- und Nadelholz unterscheidet sich deutlich im Ligninanteil. Nadelholz hat allgemein einen höheren Ligninanteil als Laubholz. Die durchgeführten Messungen brachten folgendes Ergebnis (Bild 3):

Wellenlänge 1300 nm:

$$H = 6277,24 - 5813,89 C1$$

$$R = 0,964 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

H = Verhältnis Laub-/Nadelholz

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 1300 nm.

Wellenlänge 1300 nm und 1350 nm:

$$H = 3740,18 - 1181,65 C1 - 2488,1 C2$$

$$R = 0,986 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 1300 nm

C2 = Reflexion bei Wellenlänge 1350 nm.

Tabelle 3 Vergleich gravimetrisch und spektralanalytisch bestimmter Mischungsverhältnisse von Nadel- und Laubholz

Anteil Laubholz in %	
gravimetrisch	spektralanalytisch
100	98,5
75	75,0
50	49,4
25	25,1
0	0,3

Wellenlänge 1300 nm, 1350 nm und 1410 nm:

$$H = 2766,25 + 1108,95 C1 - 5066,99 C2 + 1365,6 C3$$

$$R = 0,999 \text{ (Korrelationskoeffizient)}$$

C1 = Reflexion bei Wellenlänge 1300 nm

C2 = Reflexion bei Wellenlänge 1350 nm

C3 = Reflexion bei Wellenlänge 1410 nm.

Tabelle 3 zeigt den Vergleich der gravimetrisch durch Einwiegen ermittelten Ergebnisse mit den spektrophotometrisch bestimmten Werten.

In allen Fällen konnte bereits mit einer Wellenlänge eine akzeptable Korrelation der NIRS-Werte zu den konventionellen Labordaten ermittelt werden.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Messungen, daß das Verfahren für eine Analyse des Klebstoffanteils und des Mischungsverhältnisses Laub-/Nadelholz geeignet ist.

4 Literatur

- Borsdorf, R.; Scholz, M. (1968): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Akademie Verlag Berlin
- Harsani, G.; Vavadi, M. (1986): Technical performance of NIR instruments. NIR/NIT'86 International Near Reflectance/Transmittance Spectroscopy Conference 12-16 May 1986, Budapest
- Stark, E.; Luchter, K. (1986): Near Infrared Analyses (NIRA) A Technology for Quantitative and Qualitative Analyses. Applied Spectroscopy Reviews 22: 4
- Williams, P.; Norris, K. (1987): Near-Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries. AACCC, St. Paul, Min.