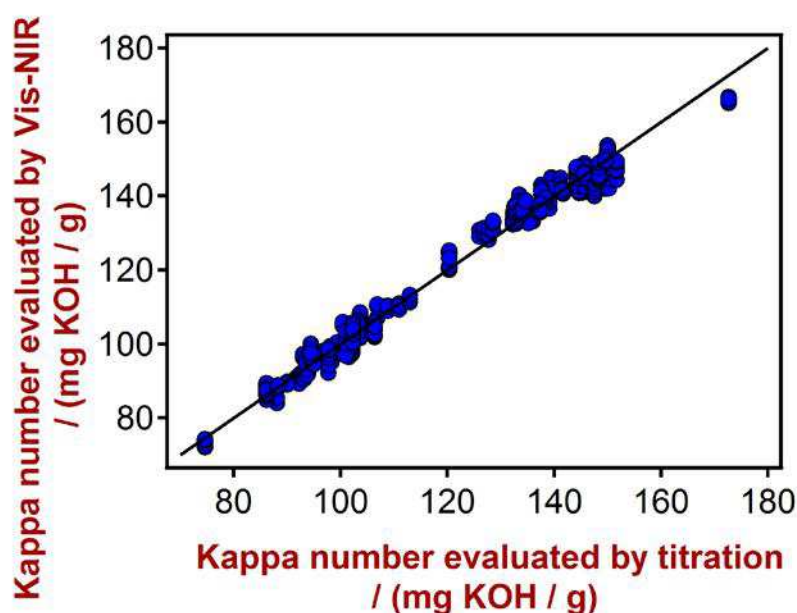


Мультипараметрический анализ целлюлозы методом Вид-БИК спектроскопии



Данное применение описывает применение спектроскопии в видимом и ближнем ИК диапазоне для определения шести параметров целлюлозы (число каппа (титрование), плотность (плотномер), степень помола (CSF), предел прочности при разрыве (SCT), сопротивление сжатию (RCT), и прочность при растяжении (тензометр)). Метод является альтернативой стандартных методик, который позволяет сократить время анализа и расход реагентов.

Описание метода

Введение

Целлюлозно-бумажная индустрия, а особенно производство печатной бумаги, салфеток и упаковки, один из самых больших секторов экономики во всем мире, производящий около 400 миллионов тон продукции в год. Существует несколько химических и механических методов варки древесины для разделения древесных волокон. Наиболее распространенным методом является варка крафт-целлюлозы. Крафт-варка включает процесс варки, где чипсы смешивают с «белым щелоком» (раствор гидроксида натрия и сульфида натрия) и нагревают для увеличения скорости реакции. Затем, при понижении давления, древесная щепка распадается на волокна. Качество готовой целлюлозы должно строго контролироваться. Применимость и качество целлюлозы в основном зависят от параметров приведенных в Табл. 1.

Табл.1: Определяемые параметры качества целлюлозы и соответствующий лабораторный метод измерения:

Параметр	Метод
Число каппа	Титрование
Степень помола	CSF – Канадский стандарт на степень помола
Сопротивление сжатию	SCT - Метод испытания на коротком расстоянии между зажимами
Прочность на продольный изгиб	RCT - Раздавливание по поверхности кольца
Прочность при растяжении	Тензомер
Плотность	Плотномер

Все эти параметры могут быть измерены одновременно с использованием Вид-БИК спектроскопии гораздо быстрее, чем стандартными лабораторными методами..

Экспериментальная часть

Использована группа из 236 проб целлюлозной бумаги с известными значениями по шести параметрам, см. Табл. 2 и Рис. 1.

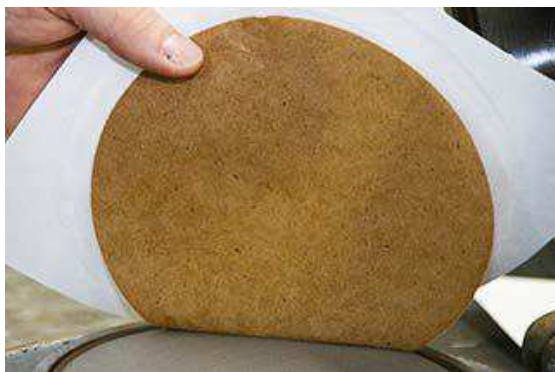


Рис. 1: Стандартный лист для тестирования целлюлозы

Табл.2: Диапазоны значений шести параметров для листа целлюлозной бумаги.

Параметр	Диапазон значений
Число каппа	74.6 – 174.6
Степень помола	130 – 740 мл
Сопротивление сжатию	7.6 – 29.8 МПа
Прочность на продольный изгиб	26.3 – 92.4 МПа
Прочность при растяжении	8 – 68 МПа
Плотность	0.2280 – 0.6447 г/см ³

Спектры записаны на приборе NIRS DS2500 Analyzer в режиме отражения (Табл. 3 и Рис. 2) во всем диапазоне (400–2500 нм). Образцы помещались на измерительное окно и измерялись трижды.

Табл.3: Использованное оборудование

Оборудование	Артикул
NIRS DS2500 Analyzer	2.922.0010
Vision 4.03 Software	6.6069.102



Рис. 2: Анализатор NIRS DS2500 использованный для получения спектров 236 проб при трехкратном измерении во всем диапазоне 400 – 2500 нм.

Описание метода

Разработка метода

Программное обеспечение Vision и алгоритм PLS, использованы для построение отдельных моделей по всем шести параметрам. Для разработки модели взяты полосы поглощения в Вид- (400 - 780 нм) и БИК (780 – 1370 нм, 1450 – 1870 нм, 1960 – 2480 нм) диапазонах.

Полосы стандартные для поглощения воды (1400 и 1900 нм) были исключены..

Спектры обработаны по второй производной в комбинации с SNV для снижения эффекта мультипликативного смещения базовой линии (например: спектральные вариации и эффекты рассеяния). Для подтверждения качества количественной модели использована внутренняя кросс-валидация. Используемые для метода параметры приведены в Табл.4.

Табл. 4: Параметры количественной модели для определения числа Каппа

Диапазон длин волн	420 – 1080 нм
	1120 – 1370 нм
Регрессионная модель	1450 – 1870 нм
	1960 – 2480 нм
	Partial Least Squares (PLS)
Мат. обработка	2nd derivative + SNV
	10 nm segment size
	0 nm gap size
Валидация	Internal cross-validation
	Segment size 3

Результаты

Корреляционные графики, см. Рис. 3-8, показывают хорошую корреляцию между параметрами, определяемыми эталонным аналитическим методом (ось x), и предсказанными значениями методами БИК-спектроскопии.. Хорошие результаты корреляции подтверждены основными параметрами математической модели (FoM), см. Табл.5-9.

Число Каппа

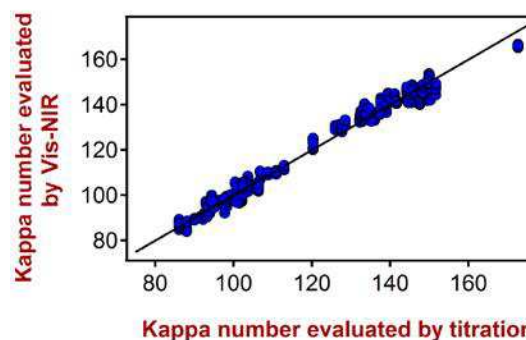


Рис. 3: Корреляционный график данных титрования vs предсказанные значения методом БИК. Диапазон числа Каппа 74.6 – 174.6 мг.

Табл. 5: Результаты разработки количественной модели для числа Каппа

Number of factors	5
R ²	0.986
SEC	2.9 mg
SECV	3.0 mg

Степень помола

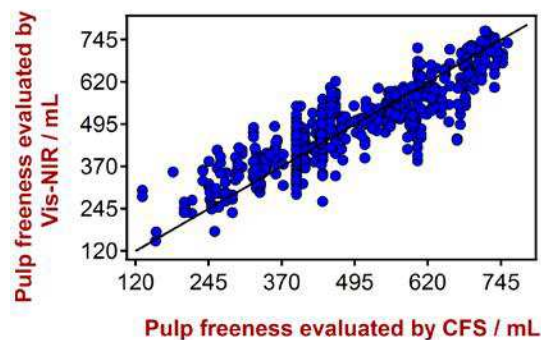


Рис. 4: Корреляционный график значений полученных методом CSF vs предсказанные значения методом БИК. Диапазон степени помола 130 – 740 мл.

Описание метода

Табл. 6: Результаты разработки количественной модели для степени помола

Number of factors	7
R ²	0.785
SEC	68 mL
SECV	71 mL

Сопротивление сжатию

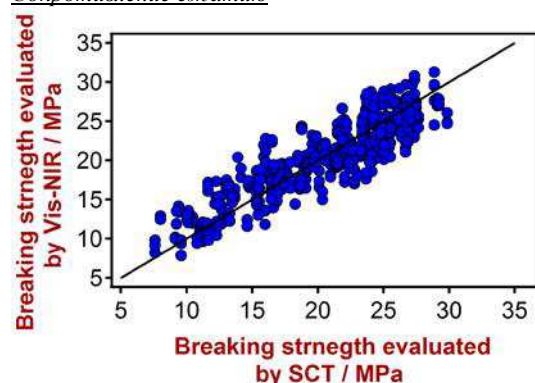


Рис. 5: Корреляционный график значений полученных методом SCT vs предсказанные значения методом БИК. Диапазон сопротивления сжатию 7.6 – 29.8 МПа.

Табл. 7: Результаты разработки количественной модели для сопротивления сжатию

Number of factors	6
R ²	0.803
SEC	2.5 MPa
SECV	2.6 MPa

Прочность на продольный изгиб

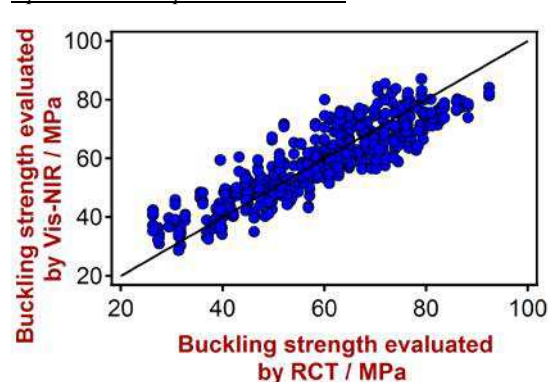


Рис. 6: Корреляционный график значений полученных методом RCT vs предсказанные значения методом БИК. Диапазон прочности на продольный сгиб 26.3 – 92.4 МПа.

Табл. 8: Результаты разработки количественной модели для прочности на продольный изгиб

Number of factors	5
R ²	0.768
SEC	7.2 MPa
SECV	7.4 MPa

Прочность при растяжении

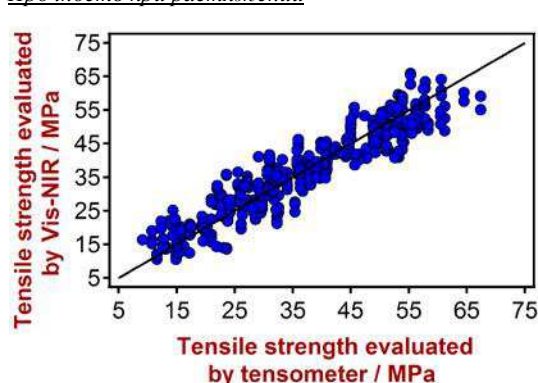


Рис. 7: Корреляционный график значений полученных тензометром vs предсказанные значения методом БИК. Диапазон прочности при растяжении 7.6 – 29.8 МПа.

Табл. 9: Результаты разработки количественной модели для прочности при растяжении

Number of factors	4
R ²	0.874
SEC	5 MPa
SECV	5 MPa

Плотность

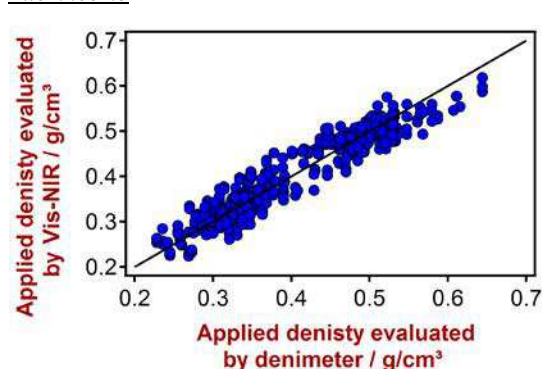


Рис. 8: Корреляционный график значений полученных плотномером vs предсказанные значения методом БИК. Диапазон плотности 0.2280 – 0.6437 г/см³.

Описание метода

Табл. 9: Результаты разработки количественной модели для прочности при растяжении

Number of factors	5
R ²	0.903
SEC	0.0292 g/cm ³
SECV	0.0308 g/cm ³

Заключение

В применении показано, что метод Вид-БИК спектроскопии может быть успешно применен для определения нескольких важных параметров целлюлозы (число Каппа, плотность, степень помола (CSF), предел прочности при разрыве (SCT), сопротивление сжатию (RCT), и прочность при растяжении). Все указанные параметры могут быть измерены за 30 секунд в рамках одного измерения. С помощью БИК-спектроскопии указанные измерения можно провести не только быстро, но и нет необходимости в каких-либо реагентах.