

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
KEEMIA INSTITUUT
ANALÜÜTILISE KEEMIA ÕPPETOOL

Liisa Eero

**PABERI KVANTITATIIVNE ANALÜÜS ATR-FT-IR
SPEKTROSKOOPILISEL MEETODIL**

Magistritöö (30EAP)

Juhendajad: Teadur Signe Vahur, PhD

Prof. Ivo Leito, PhD

Tartu 2017

Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID	4
SISSEJUHATUS.....	5
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
1.1 Paberi ajalugu	6
1.2 Paberi valmistamine tänapäeval	6
1.3 Paberi koostis.....	8
1.3.1 Tselluloosimass	8
1.3.2 Täiteained	9
1.4 Paberi vananemine ja miks on vaja paberit uurida	10
1.5 Infrapunapektroskoopia	11
1.5.1 ATR-FT-IR spektroskoopia	12
1.6 Kemomeetria	13
1.6.1 Peakomponentanalüüs	14
1.6.2 Klassikaline vähimruutude meetod	14
1.6.3 Osaline vähimruutude meetod.....	14
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	15
2.1 Kvantitatiivse analüüsi jaoks kalibreerimis- ja valideerimispaberite valmistamine..	15
2.2 Analüüsid ATR-FT-IR spektromeetriga.....	17
2.2.1 ATR-FT-IR spektrite mõõtmine.....	18
2.3 Klassifitseerimine ja PLS meetodi loomine	18
2.4 Mõõtmised ATR-FT-IR mikrospektromeetriga	19
2.5 Paberite kvantitatiivse koostise täpsustamise meetodid	20
3 TULEMUSED JA ARUTELU	21
3.1 Paberi homogeensuse hindamine ATR-FT-IR mikrospektromeetriga.....	21
3.2 Valmistatud paberite klassifitseerimine.....	24
3.3 Valmistatud paberites täiteainete sisalduste täpsustamine	25
3.4 Kvantitatiivse analüüsi tulemused	27
3.4.1 Kaoliini sisaldavate paberite ja kriiti sisaldavate paberite kvantitatiivse analüüsi tulemused	27
3.4.2 Kahte täiteainet (kaoliini ja kriiti) sisaldavate paberite PLS tulemused	30
3.5 Reaalse proovi kvantitatiivne analüüs	32
4 KOKKUVÕTE	35

5	SUMMARY	36
6	TÄNUAVALDUS	37
7	KASUTATUD KIRJANDUS	38
8	LISAD	41

KASUTATUD LÜHENDID

ATR (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)	Nõrgendatud täielik sisepeegeldus
CLS (<i>Classical Least Squares</i>)	Klassikaline vähimruutude meetod
CsI	Tseesiumjodiid
DLaTGS	L-alaniiniga dopeeritud deutereeritud triglütüsiinsulfaat
DTGS	Deutereeritud triglütüsiinsulfaat
EDS (<i>Energy-Dispersive Spectroscopy</i>)	Energiadispersiivne spektroskoopia
FT (<i>Fourier Transform</i>)	Fourier' teisendus
g/100g	grammi 100 grammi paberi kohta
ICP-MS (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)	Induktiivplasma massispektromeetria
IR (<i>Infrared</i>)	Infrapunane
KBr	Kaaliumbromiid
MCT	elavhõbe-kaadmium-telluriid
PCA (<i>Principal Component Analysis</i>)	Peakomponentanalüüs
PLS (<i>Partial Least Squares</i>)	Osaline vähimruutude meetod
RMSEC (<i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)	Kalibreerimise ruutkeskmine hälve
RMSEP (<i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)	Ennustamise ruutkeskmine hälve
SEM (<i>Scanning electron microscope</i>)	Skaneeriv elektronmikroskoop
ZnSe	Tsinkseleniid
TG (<i>Thermogravimetry</i>)	Termogravimeetria
TMP (<i>Thermomechanical Pulp</i>)	Termomehaaniline puitmass
XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	Röntgendifraktsioon
XRF (<i>X-Ray Fluorescence</i>)	Röntgenfluorestsents

SISSEJUHATUS

Paber on tänapäeval levinuim kirjutusmaterjal, mille koostis varieerub vastavalt kasutamise eesmärgist. Paberi leiutamisest kuni tänapäevani on, olenevalt tooraine kättesaadavusest, muutunud nii paberi koostis kui ka valmistamistehnoloogia. Tänapäeval toodetakse, sõltuvalt paberi pikemaajalisest eesmärgist, nii siledaid, valgeid, kui ka karedamaid ning kollasemaid pabereid.

Õhu, valguse ja niiskuse toimet toimuvad paberiga aja jooksul erinevad füüsikalised ja keemilised muutused – paber kolletub, muutub hapraks ja pudenevaks. Selle jaoks, et luua parim meetodika konserveerimiseks ning teada, millised on sobivad hoiustamistingimused, on vajalik nii paberi kvalitatiivne kui ka kvantitatiivne analüüs. Ajalooliselt tähtsate ning väärtuslike objektide uurimisel on üks olulisemaid aspekte meetodi mittedestruktiivsus. Tänapäeval on paberi uurimisel levinud eeskätt destruktiivsed (ICP-MS, SEM-EDS, XRF jne) meetodid, kuid aina enam otsitakse ja arendatakse meetodeid mittedestruktiivseks analüüsiks ning üheks selliseks on ATR-FT-IR spektroskoopiline meetod.

Käesoleva töö eesmärgiks on selgitada välja ATR-FT-IR spektrite alusel paberi kvantitatiivse koostise määramise võimalikkus ning kui võimalik, siis luua selle tarvis kvantitatiivne mudel. Kvantitatiivse koostise määramise testimiseks valmistati kõigepealt teadaoleva koostisega kalibreerimispaberid, millele järgnes kvantitatiivse mudeli loomine, valideerimine ja testimine reaalse prooviga.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Paberi ajalugu

Läbi ajaloo on info talletamiseks kasutatud erinevaid materjale ning vorme, kuid paber on kõige kauem kasutusel olnud infokandja. Paberi sünnimaaks loetakse Hiinat, kus 1. sajandil Han'i dünastia ajal avastati, et kanepikiududest või muudest loodulikest kiulistest toorainetest on võimalik segada mass, mille sõelale sadestamisel moodustub kirjutamiseks sobiv materjal. Paber kogus kiiresti populaarsust, sest seni olid kirjutusmaterjalidena kasutusel peamiselt siid ja bambus, kuid siid oli väga kallis ja bambus oli väga raske. Kiiresti levis kergesti valmiva ja odava kirjutusmaterjali valmistamine mööda Siiditeed ka mujale Aiasse ning ka Euroopasse. Paberi valmistamise tooraine ja vastavalt sellele ka tehnoloogia erinesid piirkonniti, näiteks Hiinas kasutati toorainena põhiliselt bambust, kuid Euroopas oli levinud kaltsudest toodetud paber. [1, 2]

Kanepist, bambusest või must taimsest kiust paberi valmistamiseks tuli toormaterjal uhmriss peenestada, veega segada ning seejärel sai paberileht ammutusvormil liigse vee välja sõelumisel oma vormi. Kaltsupaberi tootmine oli see-eest veidike keerulisem, sest linased kaltsud tuli kõigepealt pesta ja keeta ning mõneks ajaks lagunema jätta, et kiud üksteisest eralduksid. Alles seejärel oli võimalik kaltse tambiga kiududeks purusta ning paberiks valada. Paberi valmistamise tehnoloogia oli Euroopas võrreldes idamaadega rohkem arenenud, näiteks kasutati hüdraulilisi tambiveskeid, traadist valamissõelasid, vilte paberi kuivakpressimisel ning loomseid liimaineid liimistamiseks. [1, 2]

17. sajandil leiutati Hollenderi veski paberikiudude jahvatamiseks, mis kiirendas paberimassi valmistamist ja aitas toorainet kokku hoida. Selle tulemusena hoogustus paberi tootmine ning tekkis suurem nõudlus tooraine järele. 19. sajandi keskel leiutati F. Kellari ja H. Voelteri poolt käiaveski, mille abil oli võimalik jahvatada puitu puitmassiks ning seda paberimassi lisada. Puitmassi lisamine paberisse muutis paberi valmistamise tunduvalt odavamaks, kuid tõi kaasa ka olulise languse paberi kvaliteedis. Nimelt sisaldab puit lisandaineid nagu hemitselluloos ja ligniin, mis vähendavad paberi keemilist ja mehaanilist vastupidavust. [1, 2]

1.2 Paberi valmistamine tänapäeval

Paberit on võimalik valmistada nii rohkem kui ka vähem töödeldud puitmassist, vastavalt sellele, milliste omadustega paberit soovitakse saada. Töötlusprotsessi järgi võib puitmasse jagada kaheks: mehaaniline puitmass, millest saadakse puitu sisaldav paber ja keemiline tselluloosimass, millest valmistatavat paberit nimetatakse puiduvabaks paberiks. [1, 3]

Mehaanilise puitmassi tootmise käigus lõhutakse puit või laastud kiududeks mehaaniliselt ning kemikaale kasutamata. Selline tootmisprotsess on küllaltki kiire ja lihtne ning materjali kadu on väike. Protsessi miinuseks on aga see, et tselluloosikiud saavad mehaanilise töötlemise käigus kannatada ning soovimatud lisandid, eeskätt ligniin, jäävad puitmassi. Ligniin muutub päikesevalguse käes fotokeemiliselt katalüüsitud oksüdatsiooni tõttu kollaseks ning hapraks [4, 5, 6]. Seega mehaanilisest puitmassist valmistatud paber sobib rohkem lühiajaliseks kasutamiseks (nt ajalehepaber või äravisatavad pabersalvrätikud jt). 20. sajandi teisel poolel hakati valmistama ka termomehaanilist puitmassi (TMP), mille puhul puidulaastud aurutati enne jahvatusmasinasse panekut pehmemaks. Jahvatamine on tänu sellele efektiivsem ning kiud jäävad pikemad. [3, 7]

Kvaliteetsema ja pikemaajalise paberi valmistamiseks peab ligniini puitmassist eemaldama ning seega on vajalik puitmassi keemiline töötlus. Tänapäeval on kõige enam levinud Krafti protsess ehk sulfiidprotsess, milles kasutatakse vett, naatriumhüdroksiidi ja naatriumsulfiidi. Krafti töötluste järel tuleb puitmass pesta, et vabaneda jääkidest ja saada pehme, kiuline mass. Puitmassi pesemine ühtlasi filtreerib välja ka ligniini jäägid, mis võivad hiljem põhjustada paberi kollaseks muutumist. Lisanditest puhastatud puitmass koosneb peamiselt tselluloosist, mistõttu nimetatakse seda juba tselluloosimassiks. Lignini keemiline eemaldamine muudab tselluloosimassi pruuniks, mistõttu valge paberi valmistamiseks pleegitatakse saadud massi. Pleegitamine toimub hapniku ja peroksiidiga ning on kloorivaba, et ei toimuks keskkonna reostust. [3, 7, 8]

Kuna ainult puitmassist tehtav paber jääks kare ning ebaühtlane, lisatakse pabermassi täiteaineid ning paberi ilusama välimuse jaoks võidakse lisada ka pigmente, optilisi valgendajaid ja liimistusaineid. Saadud vedel pabermass pritsitakse suure survega liinile, mis eemaldab suurema osa veest, luues paberi võrgustiku. Niiske ja õrn paberivõrk võib väga kergesti rebeneda, kuid viltidest presside vahel eemaldatakse liigne vesi ning paber muutub tugevamaks. Rullid pressivad vee välja, vilt imab vee endasse ning lõpliku niiskuse eemaldamiseks kuivatatakse paberilinti suurte kuumutatud rullide vahel. Oma viimase lihvi ning sileda pinna saab paber kalanderis. [7]

Tänapäeval on paberi käsitsi valmistamise protsess kombinatsioon vanadest traditsioonidest ning tänapäevaste paberivabrikute tööst. Üks põhiline erinevus on see, et paberileht nõrutatakse käsitsi väikestel ammutusrestidel, mitte ei nõrgu mööda pikka liini nagu vabrikutes. Lisaks võtab paberite viltide vahel kuivamine ja pressimine kauem aega kui

kalanderirullide kasutamisel. Paberite kvaliteet ei sõltu aga mitte selle valmistamise protsessist, vaid toorainetest, mida valmistamiseks kasutatakse. [2]

1.3 Paberi koostis

Paber on õhuke materjal, mis saadakse vette segatud tselluloosimassi, täiteainete (ka värvandiivate pigmentide), liimistusainete (kampol, tärklis, želatiin) ning muudest säilivust ja kvaliteeti parandavate lisandite (katioonne tärklis, maarjas) nõrutamisel [9, 10]. Tselluloosimassi saadakse puidust, kaltsust, kanepist, puuvillast ning muudest taimsetest materjalidest. Vee välja nõrgumisel saadakse omavahel põimunud tselluloosikiududest võrkstruktuur, mis on olenevast tootest 30-300 µm paksune. Ühe kiu paksus on tavaliselt 10 µm kuni 50 µm, seega kirjutuspaber, mis on harilikult umbes 100 µm paksune, on viie kuni kümne kiu laiune. [3]

1.3.1 Tselluloosimass

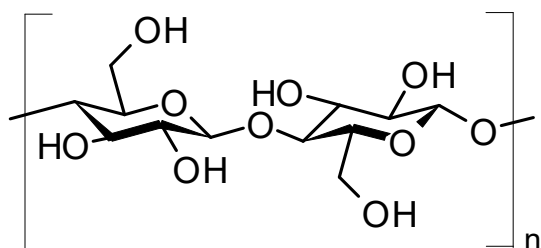
Tänapäeval kasutatakse tselluloosimassi valmistamiseks peamiselt puitu: nii lehtpuid (kask, pappel, pöök ja haab), kui ka okaspuid (kuusk, nulg ja mänd). Kuna okaspuu kiud on pikemad kui lehtpuude kiud, siis on okaspuudest valmistatud paber tugevam. Okaspuu kasutamisel on ka miinuseid, sest okaspuude puit sisaldab rohkem ligniini ning okaspuu kiud moodustavad omavahel makroskoopilisi kogumeid, mistõttu jääb valmiv paber ebaühtlane. Seega kasutatakse tänapäeval paberi valmistamiseks peamiselt erinevate puusortide segusid, mis koos annavad valmivale paberile parimad omadused. Lisaks kasutatakse väga palju ka saekaatrikes tekkiivat saepuru. [3, 11]

Umbes kaks kolmandikku puidu materjalist moodustavad polüsahhariidid ehk tselluloos ning erinevad hemitselluloosid. Paberipuidu liikides moodustab tselluloos kuivmassist 40-45%. Tselluloos on lineaarne homopolümeer, mille monomeerideks on glükoosijäägid, mis on omavahel ühendatud $\beta(1\rightarrow4)$ glükosiidse sidemega, moodustades tsellobioosi (Joonis 1). Loodusliku tselluloosi polümeerisatsiooniaste on tavaliselt 10 000 kuni 15 000, kuid töödeldud tselluloosi polümeerisatsiooniastmed jäävad paarisaja kuni paarituhande vahele [12]. Kuna tselluloos moodustab nii molekulisisesid kui ka molekuliväliseid vesiniksidemeid, koonduvad tselluloosimolekulide kobarad mikrofibrillideks, mis moodustavad kas korrapärase kristallilise struktuuri või vähemkorrapärasema amorfse osa. Mikrofibrillid koonduvad fibrillideks ja fibrillid moodustavad tselluloosikiu. Tselluloosile tüüpilised omadused nagu suur tõmbetugevus ja lahustumatus enamikus solventides tulenevadki eelkõige vesiniksidemete poolt loodud kiu struktuurist. [3, 12, 13]

Suure osa paberipuidu massist moodustavad ka erinevad hemitselluloos mida võib kuivas puidumassis leiduda umbes 20-30%. Hemitselluloos on heteropolüsahhariidide segu, millel puudub kindel struktuur ning mis on peamine taimeraku seintes leiduv maatriksaine. [3, 13]

Puidu rakkude seintes leidub ka ligniini, mille eesmärk on tugevdada rakuseina. Puidumassist moodustab see umbes 20-33%, sõltuvalt puu liigist. Ligniin on amorfne polümeer, mis koosneb hüdroksüülitud fenüülpropaani üksustest, mis on omavahel seotud kas eetersidemetega või süsinik-süsinik sidemetega. Ligniini näol on tegemist väga heterogeense molekulide rühmaga, mille struktuur varieerub oluliselt sõltuvalt päritolust. [3, 13]

Puidus leidub veel teisigi lisandaineid: nii orgaanilistes lahustites kui ka vees lahustuvaid ühendeid. Lipofiilseid lisandeid leidub puidu massis kuni 5%. Sinna hulka kuuluvad erinevad terpenoidid, rasvad, vahad ning fenoolsed ühendid nagu tanniinid, lignanid, stilbeenid ja flavavoidid. Lahustuvate hüdrofiilsete lisandite sisaldus puidumassis on üldiselt väga väike, jäädes umbes 1% juurde. Selle moodustavad peamiselt kaltsiumi, kaaliumi ja magneesiumi katioonid, mis on puidumassis karbonaatide, silikaatide, fosfaatide või oksalaatidena. [3, 13]



Joonis 1. Tselluloosi struktuur.

1.3.2 Täiteained

Täiteained on pulbrid, mis saadakse naturaalsest mineraalainetest ning mida lisatakse paberi valmistamise ajal paberimassi või millega kaetakse valmistatud paberilehti. [1] Täiteainete sisaldus paberis on harilikult 15-30 % vahel ning eelkõige kasutatakse anorgaanilisi aineid nagu kaoliin, kriit, aga ka kipsi ja talki. Kõrgkvaliteetsetesse paberitesse lisatakse ka titaanoksiidi ja tsinkoksiidi ning vähem kvaliteetsematesse paberitesse savi. [1, 14]

Täiteaineid lisatakse peamiselt paberi omaduste parandamiseks. Need ühtlustavad paberi struktuuri, silendavad pinda ja tõstavad valgedust. Mineraalainete lisamine tõstab paberi läbipaistmatust, mis võimaldab kirjutada või trükkida paberi mõlemale poolele. Lisaks on täiteaineid tunduvalt odavamad kui paberi valmistamiseks kasutatav tselluloosimass. Pleegitatud tselluloosimassi hind võib olla isegi 5-7 korda kallim. Täiteainete puuduseks on madal sidumisvõime, mistõttu nende lisamine vähendab paberi tugevust. [14, 15]

Tänapäeval kasutatakse täiteainetena peamiselt kaoliini või kaltsiumkarbonaati (kriiti). Kaoliini hakati paberisse lisama juba 18. sajandil ning kriidi kasutamine hoogustus 20. sajandil, kus seda hakati lisama ka arhiivisäilituspaberitele. [1]

Kaoliin sisaldab sellist savimineraali nagu kaoliniit, mille struktuurivalemiks on $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Tegemist on hüdratiseeritud kihtsilikaadiga, kus tetraeedrilise kihi moodustavad Si-O-tetraeedrite seondumisel tekivad kuuliikmelised rõngad. Tetraeedriliste kihtide vahel olevatest Al^{3+} katioonidest ja osadest tetraeedrilise kihi O-anioonidest moodustub oktaeedriline kiht ning kihtide vahel on adsorbeerunud vesi. [16, 17]

Kaoliin on plastne, kohesiivne, vett ja õli imav ning kuumuse käes tõmbub kokku ja kõveneb. See on looduslik materjal ja sisaldab palju lisandeid, mistõttu on vaja kaoliini enne paberisse lisamist puhastada. Peale puhastamist säilib siiski kaoliini kihiline struktuur, mida tuleb peenemate osakeste saavutamiseks lõhkuda. Kõvade keraamiliste kuulide abil delamineeritakse kaoliin õhemateks, paberisse sobivamateks 1-3 mikromeetristeks plaatideks. [10, 18, 19]

Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3) esineb paljudes erinevates vormides, peamiselt polümorfne kaltsiit ja dimorfne aragoniit. Kuigi keemilise koostise poolest on nad sarnased, on neil erinev kristalne struktuur ja seega ka omadused. Kaltsiit on heksagonaalse kristalse struktuuriga ja on kaltsiumkarbonaadi kõige stabiilsem vorm, aragoniit aga ortorombilise kristalse struktuuriga ning tunduvalt ebastabiilsem kui kaltsiit. Kaltsiit on keemilisel või biokeemilisel settimisel tekkinud mineraal ning seda leidub rohkesti lubjakivis, mistõttu on see ka Eestis laialt levinud. Paberis kasutatakse seda täiteainena eelkõige selle valge värvuse ning stabiilsuse pärast. Lisaks on kaltsiumkarbonaat nõrgalt aluseline, mis muudab ka paberit veidike aluselisemaks ja seega pärsib hapete poolt tingitud paberi lagunemist. [10, 16, 17, 20]

1.4 Paberi vananemine ja miks on vaja paberit uurida

Paberi stabiilsus sõltub eelkõige paberi valmistamise protsessist ning hoiutingimustest, kus paberit edaspidi säilitatakse. Aja jooksul paberi mehaanilised, keemilised, optilised ja füüsikalised omadused muutuvad. [21]

Nagu eespool kirjeldati, siis paber koosneb peamiselt tselluloosist, mis võib sisaldada ka muid polümeere nagu ligniini ja hemitselluloosi ning erinevaid täiteained ja liimitusained, mida lisatakse kas paberimassi või kantakse paberi pinnale peale paberilehe vormimist. Aja jooksul vabaneb nendest polümeeridest ja lisandainetest laguprodukte, mis võivad paberi kvaliteeti vähendada. Samuti laguneb paberi koostises olev tselluloos ning depolümerisatsioon

vähendab paberi tugevust. Paberi omadusi halvendavad ka paberis leiduvad happelised ühendid ja niiskus, mille tagajärjel toimub happeline hüdrolüüs. Lisaks keemilistele protsessidele vähendavad paberi kvaliteeti ka mikroorganismide poolt põhjustatud biolagunemine ja valgusest tingitud fotokeemiline lagunemine. [4, 21, 22]

Seega on restauraatoritele väga oluline teada kõiki keemilisi ühendeid, mida paber sisaldab, nii kiu koostist, täiteaineid, sideaineid kui ka laguprodukte, et luua paberi säilimiseks sobivad hoiustamistingimused. Parima meetodika paberi konserveerimiseks ja restaureerimiseks ning sobivate hoiustamistingimuste kindlakstegemiseks, on vajalik paberite kvalitatiivsed ja kvantitatiivsed uuringud. [4, 21, 22]

1.5 Infrapunapektroskoopia

IR spektroskoopias mõõdetakse molekulides neeldunud kiirguse intensiivsust elektromagnetkiirguse infrapunases lainelas ($14\ 000\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). See lainela jaguneb kolmeks: lähi-infrapunane ($14\ 000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), kesk-infrapunane ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) ja kaug-infrapunane ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). IR spektroskoopia on võnkespektroskoopia – kiirguse neeldumisel toimub molekuli üleminek kõrgemale energianivoole (vibratsioonergastus), mis suurendab tuumadevaheliste võnkumiste amplituudi. Igal molekulil on unikaalsed vibratsiooni energianivood, mis sõltuvad molekuli struktuurist: aatomitest, nende geomeetrisest asetusest ning nendevahelistest keemilistest sidemete omadustest. [23, 24]

Praktiliselt kõik IR spektromeetrid praegusel ajal on FT-IR spektromeetrid (FT-IR), mis põhinevad interferomeetril. FT-IR eelisteks skaneeriva spektromeetri ees on parem signaal-müra suhe, kiirus ja lainearvude skaala täpsus. [24]

FT-IR seadme südameks on Michelsoni interferomeeter, mis lõhestab kiirguse kaheks ning peale erinevate teepikkuste läbimist liidetakse need taas üheks ning suunatakse detektorisse. Lõhestatud kiire komponendid interfereeruvad kokkupanemisel ja detektor registreerib nn interferogrammi – mida võib vaadelda kui teatud punkti läbiva elektromagnetlainetuse omamoodi "üleskirjutust". Peale Fourier' teisenduse rakendamist saadakse sagedusspekter – neeldumise intensiivsuse sõltuvus kiirguse sagedusest. Kiire kaheks jagamisel kasutatakse nn kiirelõhestit, mille valmistamisel on kõige levinumad materjalid kaaliumbromiid (KBr), tsinkseleniid (ZnSe) ja tseesiumjodiid (CsI). [23, 24]

Kõige levinumateks detektoriteks tänapäeval on püroelektriline efektil – polarisatsiooni määra muutumisel spetsiaalses materjalis IR kiirguse toimele – põhinevad detektorid. Kõige levinum püroelektriline materjal on DLaTGS. DLaTGS ei vaja eritingimusi (näiteks

jahutamist), on odav ning võimaldab mõõta spektrit laias lainearvude vahemikus (4000-220 cm^{-1}). Teine FT-IR spektromeetrites kasutatav detektoritüüp on fotojuhtivusdetektorid, mille olulisim esindaja on MCT detektor. MCT detektori eeliseks on kordades madalam müratase kui DLaTGS detektoril. See-eest ei võimalda MCT mõõta nii laias lainearvude vahemikus ning vajab jahutamist vedela lämmastikuga. [24]

Kvantitatiivne IR spektroskoopiline analüüs põhineb Lambert-Beer'i seadusel (valem 1):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (1)$$

See seadus seostab omavahel konkreetsel lainearvul kiirguse neeldumise proovis (A), proovis oleva kiirgust neelava ühendi kontsentratsiooni (c) ja selle ühendi neelamisvõime (neeldumiskoeffitsient, ϵ) samal lainearvul. Enne proovi sisenemist on kiirguse intensiivsus I_0 , peale proovist väljumist on teatud osa kiirgusest proovis neeldunud ning kiirguse intensiivsus on I . Kiirguse teepikkust proovis kirjeldab muutuja l . Võrrand 1 võimaldab ennustada kontsentratsioone, kasutades neelduvusspektris piikide kõrgust, piikide pindala või kõrguse ja pindala kombinatsiooni. Selline integreerimine on vajalik sellisel juhul kui piigi kuju muutub kontsentratsiooni muutudes. [24, 25]

Tahkete proovide kvantitatiivne analüüs on lahuste analüüsist keerulisem, seda eeskätt materjalide ebahomogeensuse ja kalibreerimis- ning uuritavate proovide maatriksite mittetäieliku vastavuse tõttu. Nende probleemide lahendamiseks rakendatakse tahkete proovide kvantitatiivseks analüüsiks statistilisi meetodeid, näiteks CLS või PLS, millest tuleb täpsemalt juttu peatükis 1.6. [24, 25]

1.5.1 ATR-FT-IR spektroskoopia

ATR ehk nõrgendatud täielik sisepeegeldus (*Attenuated total reflectance*) on üks kasutatavamaid proovikäsitlemise tehnikaid IR spektroskoopias, sest see on kiire, mittedestruktiivne ning ei vaja proovi eeltöötlust. ATR sobib ka paksudele ning tugevalt neelavatele proovidele, samuti siis, kui soovitakse saada IR spekter proovi pinnast. [23, 24]

ATR südameks on kõrge murdumisnäitajaga ja infrapunakiirgust läbilaskev kristall, mille vastu surutakse proov (proovi murdumisnäitaja peab olema kristalli omast madalam). Infrapunakiir liigub kristallis ning jõuab proovini. See, kas kiir peegeldub kristalli sisepinnalt kristalli tagasi või väljub kristallist proovi, sõltub kiire langemisnurgast θ (kristalli pinnanormaali suhtes) ja vastavate materjalide murdumisnäitajatest. Kui kiire langemisnurk on väike, siis osa infrapunakiirest peegeldub kristalli sisepinnalt tagasi ning osa kiirest väljub

kristallist proovi (*refracted beam*). Kui kiire langemisnurk suureneb, siis suureneb ka murdumisnurk. Teatud langemisnurgast, nn kriitilisest nurgast $\theta_{\text{kriitiline}}$, alates on murdumisnurk 90° või üle selle ning sellisel juhul kiir ei välju enam kristallist, vaid jääb kristalli ning toimub nn täielik sisepeegeldus, mis on ka ATR seadme toimimise eelduseks. Kriitiline nurk sõltub nii kristalli kui ka proovi murdumisnäitajast [23, 24]:

$$\sin \theta_{\text{kriitiline}} = \frac{n_{\text{proov}}}{n_{\text{kristall}}} \quad (2)$$

Täieliku sisepeegelduse puhul tekib siseneva ja peegelduva infrapunakiire vahel konstruktiivne interferents, mis suurendab kiire intensiivsust. Seega on infrapunakiire intensiivsus (vastava laine amplituud) sisepeegelduse punktis suurem kui kummalgi pool peegeldust. Peegelduse punkt on kristalli pinnal, mistõttu suurenenud amplituudiga lainel ei ole kuhugi mujale minna kui kristallist välja ning seda kristallist väljunud kiire osa nimetatakse kaduvlaineaks. Proovist, kristallist ja kiirguse lainepikkusest olenevalt ulatub kaduvlaine kristallist välja vaid mõne mikromeetri ulatuses. Proovi surumisel vastu kristalli siseneb kaduvlaine proovi ning selle amplituud nõrgeneb proovis neeldumise tagajärjel, nõrgendades seeläbi täieliku sisepeegelduse intensiivsust. [23, 24]

1.6 Kemomeetria

Kemomeetria on valdkond, kus keemiliste mõõtmiste tulemusel saadud suuremahulistele (ja sageli häireid või ebatäpsusi sisaldavatele) andmetele rakendatakse matemaatilise statistika meetodid, et saada lisainformatsiooni analüüsitud proovide kohta. Instrumentaalsete analüüsimeetoditega on võimalik koguda korraga suurt hulka andmeid proovi omaduste kohta, mida tihtipeale on raske otse tõlgendada või neist järeldusi teha, mistõttu tuleb kogutud andmeid töödelda vastavalt sellele, kas soovitakse määrata mõnda keemilist ühendit, teostada kvalitatiivset identifitseerimist või anda kvantitatiivset hinnangut. [25, 26, 27]

Isegi kvalitatiivse analüüsi puhul mängib olulist rolli ka kvantitatiivne signaal. Kui on vaja võrrelda mõnda IR spektrit andmebaasis leiduva spektriga, et teha kindlaks, mis ühendiga on tegu, sõltub spektrite kokkulangevus lisaks neeldumiste asukohtadele ka nende intensiivsusest. Lisaks võib sama aine korral spektrite erinevus olla tingitud spektromeetrite erinevusest, proovi eeltöötlustest või proovides esinevatest lisanditest. Matemaatiliste meetodite rakendamine võimaldab kogutud andmetest leida mustreid ja omavahelisi sõltuvusi, mis on vajalikud õigete järelduste tegemiseks. [25, 26, 27]

Järgnevalt on kirjeldatud analüütilises keemias ja infrapunaspektroskoopias enamlevinuid statistilisi meetodeid.

1.6.1 Peakkomponentanalüüs

Üks levinumaid statistilisi meetodeid on peakkomponentanalüüs (PCA) [25, 26, 27]. Infrapunaspetskoopias on võimalik kerge vaevaga saada väga suuri andmehulki, sest igale lainearvule vastab teatud intensiivsusega neeldumine. Sellised andmehulgad ei ole enamasti vahetult analüüsitavad. PCA eesmärk on vähendada andmestiku dimensionaalsust, moodustades algsetest statistilistest tunnustest lineaarkombinatsioonid ehk peakomponendid. Peakomponendid arvutatakse nii, et esimene peakomponent vastab kõige suurema variatsiooni suunale, teine peakomponent iseloomustab suurimat võimalikku osa, mis jäi esimesest peakomponendist välja jne. Saadud madalama dimensionaalsusega (eelistatult kahe- või kolmemõõtmelised) andmed on oluliselt paremini analüüsitavad. PCA puhul on oluline, et andmestikku on võimalik vähendada vaid siis, kui algandmete dimensionaalsuse vahel esineb korrelatsioon. [25, 26, 27]

1.6.2 Klassikaline vähimruutude meetod

Klassikaline vähimruutude meetod (CLS) on üks multilineaarse regressiooni meetod. Multilineaarses regressioonis võetakse arvesse, et mõõdetud signaal on mõjutatud rohkem kui ühest sõltumatust muutujast ning need muutujad võivad ka omavahel korreleeruda. CLS meetodi rakendamiseks on oluline, et oleks teada kalibratsiooniks kasutatavate segude täpne koostis, sest antud meetod toetub üldistele seaduspärasustele nagu näiteks Beer's seadus. [25, 26, 27]

1.6.3 Osaline vähimruutude meetod

Osaline vähimruutude meetod (PLS) on regressioonanalüüsi meetod, mis üldistab ja kombineerib peakomponentide analüüsi ja multilineaarse regressiooni. Spektroskoopilisele analüüsile rakendades töötleb meetod nii kontsentratsioonide kui analüütiliste signaalide maatrikseid, koostades neist nn latentsete muutujate maatriksid selliselt, et väike hulk neid muutujaid kirjeldaks maksimaalselt algsetes maatriksites olevat infot, seeläbi oluliselt vähendades algsete maatriksite dimensionaalsust. Seosed analüütide sisalduste ja spektrite vahel luuakse seejärel latentsete muutujate kaudu. Analüütide sisaldused leitakse algselt latentsete muutujate ruumis ning arvutatakse seejärel algsesse kontsentratsioonide ruumi ümber. [25, 26, 27].

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kvantitatiivse analüüsi jaoks kalibreerimis- ja valideerimispaberite valmistamine

Kvantitatiivse analüüsi jaoks valmistati kindlate täiteainete sisaldustega paberid.

Paberid valmistati Rahvusarhiivis ja valmistamisel kasutati toorainetena firmast Estonian Cell AS saadud kolme erineva kvaliteediga tselluloosimassi ja firmast Safran OÜ pärit kriiti ja kaoliini. Kasutatud tselluloosimassid olid järgmised: (1) ASPEN350HT (edaspidi tselluloosimass A), mille pH on 6-7 ja tõmbetugevus on 39 Nm/g; (2) ASPEN 350B (edaspidi tselluloosimass B), mille pH jääb 6-7,5 vahele ja tõmbetugevus on 27 Nm/g; (3) ASPEN 450HB (edaspidi tselluloosimass C) mille pH jääb 6-7,5 vahele ja tõmbetugevus on 18 Nm/g [28].

Kvantitatiivse analüüsimudeli loomiseks valmistati erinevate tselluloosimassidega pabereid, mida hiljem kasutati kalibreerimis- ja valideerimisgruppides.

Tabel 1. Kahekomponentsete (ühe täiteainega) paberite retseptijärgsed koostised.

Kaoliini sisaldavad paberid				Kriiti sisaldavad paberid			
Tselluloosimassiga A		Tselluloosimassiga B		Tselluloosimassiga A		Tselluloosimassiga B	
Nimi	Kaoliini sisaldus [g/100g]	Nimi	Kaoliini sisaldus [g/100g]	Nimi	Kriidi sisaldus [g/100g]	Nimi	Kriidi sisaldus [g/100g]
Paber A1	2	Paber B1	5	Paber A10	2	Paber B7	5
Paber A2	5	Paber B2	10	Paber A11	5	Paber B8	10
Paber A3	10	Paber B3	15	Paber A12	10	Paber B9	15
Paber A4	15	Paber B4	20	Paber A13	15	Paber B10	20
Paber A5	20	Paber B5	30	Paber A14	20	Paber B11	30
Paber A6	25	Paber B6	40	Paber A15	25	Paber B12	40
Paber A7	30			Paber A16	30		
Paber A8	40			Paber A17	40		
Paber A9	50			Paber A18	50		

Tabelis 1 on toodud ühte täiteainet sisaldavate paberite koostised. Tselluloosimassiga A valmistati 9 kaoliini sisaldavat paberit ja 9 kriiti sisaldavat paberit, milledes täiteaine sisaldus varieerus 2 – 50 g/100g. Tselluloosimassiga B valmistati 6 kaoliini ja 6 kriiti sisaldavat paberit täiteaine sisalduse vahemikus 2 – 40 g/100g. Kaalumisel jälgiti, et komponentide soovitud sisalduste ja kaalutud sisalduste suhteline erinevus ei oleks suurem kui 2,5%. Paberid, mis sisaldasid 50 g/100g täiteainet, olid haprad, kuna tselluloosimassi kontsentratsioon neis oli sedavõrd madal, et sellest piisas vaevu paberi koos hoidmiseks. Seega ei peetud enam suurema täiteaine sisaldusega paberite valmistamist vajalikuks. Lisaks valmistati kalibreerimiseks tselluloosimassist A paber, millesse täiteaineid ei lisatud.

Tabel 2. Kolmekomponentsete (kahe täiteainega) paberite retseptijärgsed koostised.

Tselluloosimassiga A				Tselluloosimassiga C			
Nimi	Kaoliini sisaldus [g/100g]	Kriidi sisaldus [g/100g]	Täiteaineid kokku [g/100g]	Nimi	Kaoliini sisaldus [g/100g]	Kriidi sisaldus [g/100g]	Täiteaineid kokku [g/100g]
Paber A19	2,5	2,5	5	Paber C1	2,5	2,5	5
Paber A20	5	5	10	Paber C2	5	2,5	7,5
Paber A21	5	10	15	Paber C3	25	25	50
Paber A22	10	5	15	Paber C4	40	5	45
Paber A23	10	10	20				
Paber A24	5	20	25				
Paber A25	15	15	30				
Paber A26	30	10	40				

Tabelis 2 on toodud paberite koostised, mis sisaldavad täiteainena nii kaoliini kui ka kriiti. Sobivaima kalibreerimise koostamiseks järgiti täiteaine sisalduste valikul kahte kriteeriumi:

- 1) Valmistati pabereid, millel oleks täiteaineid summaarselt erinev kogus
- 2) Valmistati paberid, millele lisati erinev kogus kriiti ja kaoliini

Seega valmistati pabereid, kus kriiti on sama palju kui kaoliini, kuid nende summaarne kogus paberis on erinev (näiteks paberid A19 ja A25) ning pabereid, milles summaarne täiteaine sisaldus on sama, kuid kriidi ja kaoliini kogused on erinevad (näiteks paberid A21 ja A22).

Paberid valmistati järgmise retsepti järgi ning etappide pildid on toodud Lisas 1:

1) Kaaluti täiteaine (kas kaoliin või kriit) ja tselluloosimass vastavalt sellele, kui suure täiteaine sisaldusega paber sooviti saada. Paberi valamiseks kasutatud vorm vastas suurusele A3, seega tuli vastavalt sellele valida sobivad lähtekogused. Alguses prooviti valmistada paber, mille summaarne kaal oli 10g, kuid see jäi liiga õhuke ning ebaühtlane, mistõttu otsustati valmistada paberid, mille A3 mõõdus lehe kaal on 20 grammi.

2) Pabermassi homogeniseerimiseks segati kaalutud tselluloosimass ja täiteaine ühe minuti jooksul kahes liitris vees, misjärel homogeniseeritud segu lahjendati umbes 6 liitri veega.

3) Paberilehe vormimiseks kasutati puidust paberivalamisresti, mis koosneb restist ja raamistikust. Rest kaeti Reemay® materjaliga, millele asetati omakorda riie, mis siluti õhumullidest vabaks, et vesi saaks kõikjalt ühtlaselt välja nõrguda. Reemay® materjal on vajalik tugevuse andmiseks, sest märga riidet tõstes voolaks märg paber laiali. Resti peale asetati raamistik, kuhu sisse valati pabermass. Vesi nõrgus läbi riide, jättes tselluloosimassi koos täiteainega riide peale.

4) Nõrgunud paberile asetati Hollytex® materjal ning paber tõsteti vildile niimoodi, et Hollytex® materjal jääks vildi ja niiske paberilehe vahele. Hollytex® materjali koostis on 100% polüester, millel puuduvad liimistus- ja sideained ning tegemist on sileda materjaliga, mis tuleb paberi küljest kergesti lahti ja jätab paberile ilusa sileda pinna. [29]

5) Eemaldati ettevaatlikult riie, et võimalikult vähe paberit riide külge jääks, ning paber kaeti ka teiselt poolt Hollytex® materjaliga.

6) Kahe Hollytex® materjali lehe vahel olevad paberid asetati viltide vahele ja pressiti alla, et liigne niiskus välja pressida. Niiskeid vilte vahetati võimalikult tihti, et valmistatud paberist niiskus korralikult välja saada. Umbes 10 päeva möödudes oli paber piisavalt kuivanud.

Sobiva riide valimine, millele paberimass valada, on paberi valmistamise juures väga oluline. Katsetati kolme erineva riidega. Esmalt kasutati puuvillast riiet, millest vesi nõrgus suhteliselt kiiresti läbi, kuid riide eemaldamisel niiskelt paberilt oli näha, et väga palju paberimassi jäi riide külge. Seejärel prooviti erineva tihedusega siidist materjale, mis on siledamad ning paberilt eemaldades olid materjali kaod väiksemad. Hõredamat siidi kasutades nõrgus vesi sekunditega läbi, kuid välja voolav vesi oli valge. Järelikult oli riie liiga hõre ning täiteained (kriit ja kaoliin) voolasid suures osas riidest läbi ning riide peale jäi enamjaolt tselluloos. Kuigi hõredat siidi kasutades oli ajakulu kõige väiksem, tulid valmistatud paberite tegelikud täiteainesisaldused retseptijärgsetest oluliselt erinevad. Kolmandaks prooviti tihedakoelist siidi. See jäi kõige vähem paberi külge ning välja nõrguv vesi tundus kõige täiteainetevabam olevat, mistõttu võis eeldada, et täiteained jäid suuremas osas paberi sisse. Selle paberi miinuseks oli, et vee nõrgumiseks kulus umbes 1 tund ning nii pika aja peale jõudis restis olev pabermass märgatavalt kihistuda ehk vees disperseeritud täiteained vajusid aeglasemalt allapoole kui tselluloosikiud.

Tagamaks selle, et valmistatud paberites oleksid täiteainete sisaldused lähedased retseptijärgsetele, otsustati kasutada tihedakoelist siidi, mis ei lasknud koostisosi oluliselt läbi ning eemaldus paberilt suurte kadudeta.

Teiseks suureks probleemiks valmistamisel oli valamisresti raami külge jääv paberimass, mille kadusid oli raske hinnata.

2.2 Analüüsid ATR-FT-IR spektromeetriga

Kasutati Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrit koos „Smart Orbit“ mikro-ATR-seadmega. See on horisontaalne ühepõrkeline (kiire sisenemisnurk on 45°) ATR-seade, millega on võimalik teha mõõtmisi lainearvude vahemikus 10000-55 cm⁻¹. ATR kristalliks on

teemant (murdumisnäitajaga 2.4) ja aktiivse prooviala diameeter on 1,5 mm. FT-IR spektromeetril on Vectra Aluminum interferomeeter, DLaTGS detektor ning CsI kiirelõhesti. Seadme kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse sellest pidevalt läbi kuiva õhku.

2.2.1 ATR-FT-IR spektrite mõõtmine

ATR-FT-IR spektrid registreeriti $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$ mõõtepiirkonnas, lahutusvõimeks oli 4 cm^{-1} ning spektrid registreeriti läbilaskvuse režiimis. FT-IR spektromeetrit juhti ja spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC 9 programmis.

IR spektrid registreeriti otse paberilehe pinnalt [30]. Paber asetati ATR teemantkristallile, suruti pressiootsikuga tugevasti vastu kristalli pinda ning registreeriti IR spekter. Skaneeringute arvuks valiti optimaalne 64, sest väiksema, 32 skaneeringuga spektrid olid tunduvalt kehvema kvaliteediga ning suurema, 128 skaneeringuga spektrite mõõtmine võttis poole kauem aega, kuid spektri kvaliteet oluliselt ei paranenud.

2.3 Klassifitseerimine ja PLS meetodi loomine

Nii klassifitseerimine kui ka PLS analüüs viidi läbi Thermo Scientific TQ Analyst™ Pro Edition 9 programmiga.

Spektrite eeltöötlemine. Enne IR spektrite TQ Analyst programmi sisestamist teisendati spektrid neelduvuse skaalasse ning eemaldati vastava funktsiooniga spektritest niiskuse ja CO₂ neeldumised. Seejärel korregeeriti OMNIC programmis kõikidel spektritel baasijoon, mille jaoks kasutati sarnaseid punkte, et tagada spektrite sarnane parandus.

Kõrgemate täiteainesisaldustega paberite puhul olid paberilehe erinevatelt pooltelt mõõdetud IR spektrites on tselluloosi neeldumised erineva intensiivsusega, mis tõenäoliselt on tingitud täiteainete osalisest kihistumisest paberi valmistamise käigus. Seetõttu mõõdeti igalt paberilt kummaltki poolt võimalikult erinevatest kohtadest 10 IR spektrit (kokku 20 IR spektrit) ja teostati IR spektrite keskmistamine, et saada võimalikult tõetruu IR spekter. Tulemuseks saadi 20 spektri alusel statistiliselt keskmine spekter, mida kasutati nii klassifitseerimisel kui ka PLS mudeli loomisel. Lisas 2 Joonisel 13 on näitena toodud erinevatelt paberilehtede pooltelt registreeritud spektrid kaoliini 50 g/100g sisaldavast paberist. Kompenseerimaks võimalikke erinevusi proovi ja kristalli vahelises kontaktis, kasutati multiplikatiivset signaali korrigeerimist, sest ei ole teada kui sügavalt IR kiir proovi läbib.

Klassifitseerimine. Klassifitseerimiseks kasutati TQ Analyst™ Pro programmis peakomponentanalüüsil põhinevat diskriminantanalüüsi ning teostati sarnaselt

bakalaureusetöös välja töötatud meetodil. Klassifitseerimiseks kasutati 42 isevalmistatud paberit ning kasutati lainearvude vahemikku 3800-250 cm^{-1} .

Kvantitatiivne analüüs. Kvantitatiivse analüüsi teostamiseks (ja mudeli loomiseks) kasutati osalist vähimruutude meetodit (PLS). Analüüs viidi läbi programmis TQ Analyst, kasutades standarditena valmistatud pabereid. PLS mudeli loomiseks kasutatud parameetrid ja lainearvude vahemikud on kirjeldatud alajaotuses 3.4.

Kvantitatiivse mudeli ennustusvõime iseloomustamiseks kasutatakse kalibreerimise ruutkeskmist hälvet (RMSEC) ja ennustamise ruutkeskmist hälvet (RMSEP). RMSEC näitab kalibreerimisgruppi kuuluvate paberite ning ennustamise standardhälve näitab valideerimisgruppi kuuluvate paberite jaoks mudeli poolt ennustatud sisalduste ja tegelike sisalduste ruutkeskmist hälvet. Mida väiksem on mudeli poolt ennustatud tulemuste viga ehk mida väiksemad on RMSEC ja RMSEP väärtused, seda parema mudeliga on tegemist. [26]

2.4 Mõõtmised ATR-FT-IR mikrospektromeetriga

Paberite homogeensuse hindamiseks kasutati Thermo Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopi. IR mikrospektromeetriga on võimalik registreerida FT-IR spektreid ja teha analüüse ülikõrge lokaalsusega ja üliväikeste objektide pealt.

Paberite homogeensuse uurimiseks kasutati kaardistamise (*mapping*) funktsiooni. Kaardistamine teostati ATR režiimis (selleks kasutati germaaniumist ATR otsikut - *SlideOn MicroTip Ge* ATR kristall) ning MCT detektorit (selle jahutamiseks kasutati vedelat lämmastikku). Mõõtepiirkonnas oli 4000-600 cm^{-1} , lahutusvõime 4 cm^{-1} , ja keskmistatavate spektrite arvuks valiti 16 (5 sek).

Homogeensuse analüüsimiseks valiti välja kolm näidispaberit: 1) Kaoliini sisaldav paber A6; 2) Kriiti sisaldav paber A15; 3) Paber, mis sisaldab kriiti ja kaoliini, Paber A25. Kõikidest paberitest lõigati väikesed ristkülikukujulised (umbes 2x6 cm) tükikesed, fikseeriti metallist plaadile ja see asetati FT-IR mikroskoobi alla. Pildi funktsiooni abil valiti paberil kaardistamiseks sobiv koht ja fokuseeriti. Kaardistamiseks koguti spektrid 500 μm sammuga, paberilt A6 registreeriti kokku $19 \times 12 = 228$ spektrit 54 mm^2 alalt (apertuur 6x9 mm), paberilt A15 registreeriti kokku $17 \times 11 = 187$ spektrit 47 mm^2 alalt (apertuur 5,5x8,5 mm) ja paberilt A25 registreeriti kokku $16 \times 12 = 192$ spektrit 48 mm^2 alalt (apertuur 6x8mm). ATR otsik, survetugevusega 60 % maksimaalsest, liikus igasse punkti automaatselt. FT-IR mikroskoopi juhti ja spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC PICTA programmis.

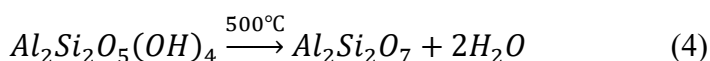
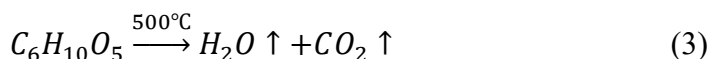
2.5 Paberite kvantitatiivse koostise täpsustamise meetodid

Paberi valmistamise käigus tekkinud kadude hindamiseks ning täpse kvantitatiivse koostise määramiseks katsetati kolme erinevat meetodit. Valminud pabereid analüüsiti nii XRD ja XRF meetodiga kui ka termogravimeetrilise meetodiga.

XRD ja XRF uuringud viidi läbi Tartu Ülikooli Geoloogia Instituudis, koostöös Jaan Aruväljaga. Termogravimeetrilise analüüsi käigus kuumutati proovid Tartu Ülikooli Geoloogia Instituudile kuuluvas muhvelahjus ning leiti kaalumise teel paberites leiduv täiteainete täpsem sisaldus. Analüüsi jaoks kuumutati puhast kaoliini, puhast kriiti, puhtaid tselluloosimasse A ja B ja C ning nii kahekomponendilisi kui ka kolmekomponendilisi pabereid.

Kaalumiseks kasutati 5 komakoha täpsusega analüütilist kaalu. Igast proovist tehti kaks paralleelkatset, et vähendada paberi võimalikust ebahomogeensusest tingitud vigu. Portselannõudesse kaaluti umbes 0,7g paberit ning kaeti teise portselankausiga, et vältida saastumist. Puhtaid täiteaineid ja tselluloosimasse kaaluti umbes 4g. Muhvelahju temperatuuri tõsteti 2 tunni jooksul 500 kraadini ning jätkati kuumutamist 500 kraadi juures 2 tunni jooksul.

500 kraadi juures laguneb tselluloos süsihappegaasiks ja veeks (võrrand 3) ning 400-600 kraadi juures hakkab kaoliini struktuurist eralduma kristalne vesi (võrrand 4). [31]



Kaltsiumkarbonaat hakkab kaltsiumoksiidiks ja süsinikdioksiidiks lagunema alles 800 °C juures, seega võib eeldada, 500 °C juures säilib CaCO₃ esialgne struktuur. [32] Jahtunud põletatud proovid kaaluti uuesti ning leiti kuumutamiseelse ja kuumutamisjärgse kaalutise vahe, mida kasutati täiteaine sisalduse arvutamiseks.

3 TULEMUSED JA ARUTELU

Käesoleva töö peamiseks eesmärgiks oli selgitada välja, kas ATR-FT-IR spektrite alusel on võimalik määrata paberis leiduvate täiteainete kvantitatiivset koostist. Kvantitatiivse analüüsi teostamiseks valmistati teadaoleva koostisega paberid, teostati nende homogeensuse uuringud ATR-FT-IR mikrospektromeetriga, seejärel määrati paberis kinnitava meetodiga täpsustatud täiteainete kontsentratsioonid ning registreeritud ATR-FT-IR spektrite põhjal loodi kvantitatiivsed PLS mudelid. Väljatöötatud kvantitatiivset meetodit rakendati reaalsele proovile. Alljärgnevalt on koondatud saadud analüüsitulemused.

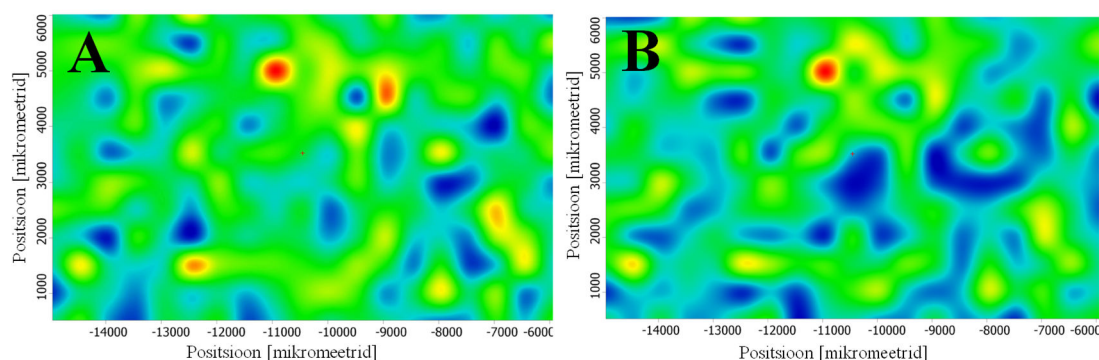
3.1 Paberi homogeensuse hindamine ATR-FT-IR mikrospektromeetriga

Kvantitatiivse analüüsi jaoks valmistatud teada koostisega paberid olid A3 mõõtmetega, samas nende mõõtmiseks kasutatava FT-IR spektromeetriga ühendatud Smart Orbit ATR-seadme kristalli tööala läbimõõt on 1,5 mm, mis kogu paberi pindalaga võrreldes on väga väike. Mõningase ebahomogeensuse puhul, mis tulenevalt paberi valmistamismoodusest paratamatult esineb, võib kas tselluloos või täiteaine ebaproportsionaalselt vastu kristalli pinda sattuda. Paberi komponentide ebahomogeense jaotumise puhul ei ole üksikud ATR-FT-IR spektromeetriga mõõdetud spektrid usaldusväärsed, kuna võivad anda oluliselt kallutatud informatsiooni paberisse lisatud täiteaine koguse kohta. Seetõttu hinnati kõigepealt paberi homogeensust, et selgitada välja, kas täiteainete määramiseks piisab paberi ühest punktist registreeritud spektrist või on vajalik mitmest punktist registreeritud ATR-FT-IR spektrite keskmistamine.

Paberi homogeensuse uurimiseks kasutati ATR-FT-IR mikrospektromeetrit ja kaardistamise funktsiooni (*IR mapping*). Vastavalt etteantud neeldumismaksimumile saadakse kaart, kus erinevad värvid vastavad piigi intensiivsusele. Mida punasem ala on kaardil, seda intensiivsem on valitud piik vastavast pinna punktist saadud spektris. Sinistel aladel on piigi intensiivsus madal. Seega punasem ala tähistab kõrgema täiteaine sisaldusega piirkonda ning sinine ala madalama täiteaine sisaldusega piirkonda.

Kaoliini sisaldaval paberil kasutati kontrasti tekitamiseks kahte erinevat viisi ning nende tulemused on toodud Joonisel 2. Kaardil A on kontrast tekitatud 912 cm^{-1} neeldumismaksimumi järgi, millele vastab kaoliinile iseloomulik Al-O-H deformatsioonvõnkumine ning kaardil B on kontrast tekitatud 3690 cm^{-1} neeldumismaksimumi järgi, mis vastab kaoliini Al-O-H valentsvõnkumisele. [30] Lisas 3

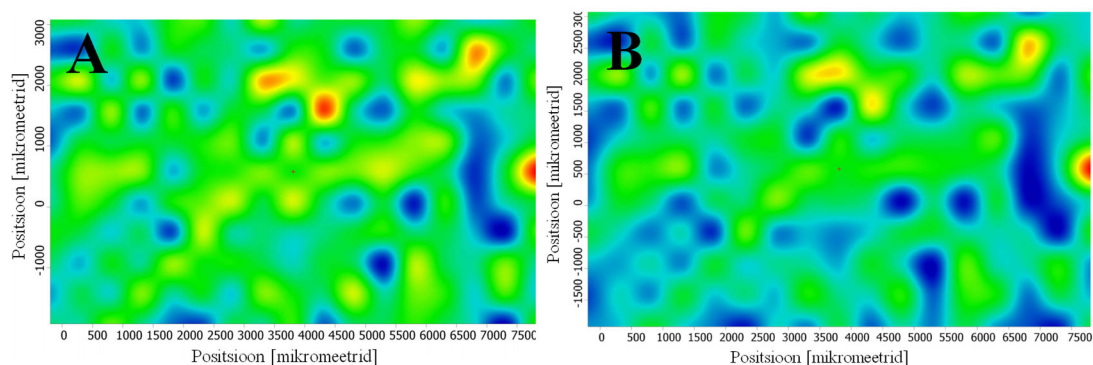
Joonisel 14 on toodud ATR-FT-IR spektrid koos karakteriseerimiseks kasutatud lainearvudega.



Joonis 2. Kaoliini sisaldava paberi ATR-FT-IR kaardistamine: A 912 cm^{-1} neeldumise järgi; B 3690 cm^{-1} neeldumise järgi. Mõlemal kaardil on sama paberi piirkond.

Kaardid A ja B Joonisel 2 on ootuspäraselt sarnased, sest karakteriseerimiseks kasutati kaoliinile iseloomulike võnkumise neeldumismaksimume. Antud meetodiga sooviti uurida vaid paberi homogeensust, mitte täiteaine kvantitatiivset sisaldust, mistõttu võib väita, et mõlemad piigid sobivad kaartide karakteriseerimiseks.

Kriiti sisaldava paberi karakteriseerimiseks kasutati kahte erinevat viisi, mille tulemused on toodud Joonisel 3. Pildil A on karakteriseering 876 cm^{-1} järgi, millele vastab kriidile iseloomulik CO_3^{2-} iooni C-O deformatsioonvõnkumine, pildil B on karakteriseering 1412 cm^{-1} järgi, mis vastab kriidi CO_3^{2-} iooni C-O valentsvõnkumisele (Lisa 3 Joonis 14). [30]

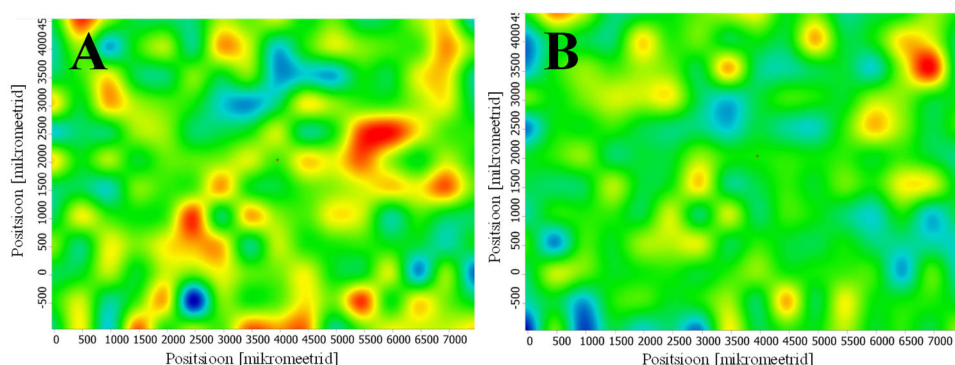


Joonis 3. Kriiti sisaldava paberi ATR-FT-IR kaardistamine: A 876 cm^{-1} neeldumise järgi; B 1412 cm^{-1} neeldumise järgi

Kaart A ja B on suhteliselt sarnased, erinedes vaid selle poolest, et A kaardil on värvused rohkem rohekamad ja kollakamad. Ilmselt on see tingitud piikide kujudest, sest karakteriseerimiseks kasutati piikide intensiivsusi. 876 cm^{-1} piik on üpris kitsas ning 187

spektri jooksul neeldumismaksimum ilmselt väga palju ei liikunud. 1412 cm^{-1} asuv piik on suhteliselt lai ning sellest tingitult võib erinevate spektrite tipu maksimumid mõne ühiku võrra erineda. Seega võis juhtuda, et 1412 cm^{-1} ei asunud tipu maksimum, vaid piigi külge, mistõttu saadi ka väiksem intensiivsus. Sellegipoolest on erinevate piikide järgi tehtud kaardid sarnased ning võib väita, et mõlemad piigid sobivad paberis sisalduva kriidi jaotumise hindamiseks.

Paberil, mis sisaldas nii kriiti kui kaoliini jälgiti eraldi kriidi ja kaoliini jaotumist paberis. Nagu eelnevalt selgus, sobivad homogeensuse hindamiseks erinevad täiteainetele iseloomulikud neeldumismaksimumid. Seega otsustati kriidi karakteriseerimiseks kasutada CO_3^{2-} iooni valentsvõnkumist lainearvul 1412 cm^{-1} , kus mõjutused tselluloosi neeldumistest on minimaalsed. Kaoliini karakteriseerimiseks kasutada kaoliinile iseloomuliku Al-O-H valentsvõnkumist lainearvul 3690 cm^{-1} , kus tselluloosile iseloomulikud võnkumised puuduvad (Lisa 3 Joonis 14). [30] Joonisel 4 näitab kaart A kaoliini jaotumist ning kaart B kriidi jaotumist paberis.



Joonis 4. Kaoliini ja kriiti sisaldava paberi kaardistamine: A 3690 cm^{-1} neeldumise järgi; B 1412 cm^{-1} neeldumise järgi.

Jooniselt 4 on näha, et kaoliin on paberis jaotunud ebaühtlasemalt kui kriit, kuid kuna tegemist on tahke materjaliga, siis täielikku homogeensust on praktiliselt võimatu saavutada.

Joonistel 2, 3 ja 4 toodud kaartidelt võib järeldada, et paber on suure pinna ulatuses küllaltki homogeenne, kuid väiksemate pinnasegmentide tasemel esineb arvukalt punkte, kus täiteaine sisaldus on suurem või väiksem kui ümbritseval alal. Nagu Jooniselt 2-4 näha, siis sellised punktid on umbes 1-2 mm läbimõõduga ning taoline jaotumine võib hilisemal kvantitatiivsel analüüsil anda oluliselt üle- või alahinnatud tulemusi, olenevalt sellest, milline piirkond ATR kristalli vastu sattus. Seega Smart Orbit mikro-ATR seadme 1,5 mm prooviaala diameetriga kristall pole piisavalt suur, et ühest mõõtepunktist saadud spekter esinduslik oleks. Piisava

esinduslikkuse saavutamiseks mõõdeti kogu töös iga kasutatud spekter 20 erinevast mõõtepunktist ja saadud spektrid keskmistati.

3.2 Valmistatud paberite klassifitseerimine

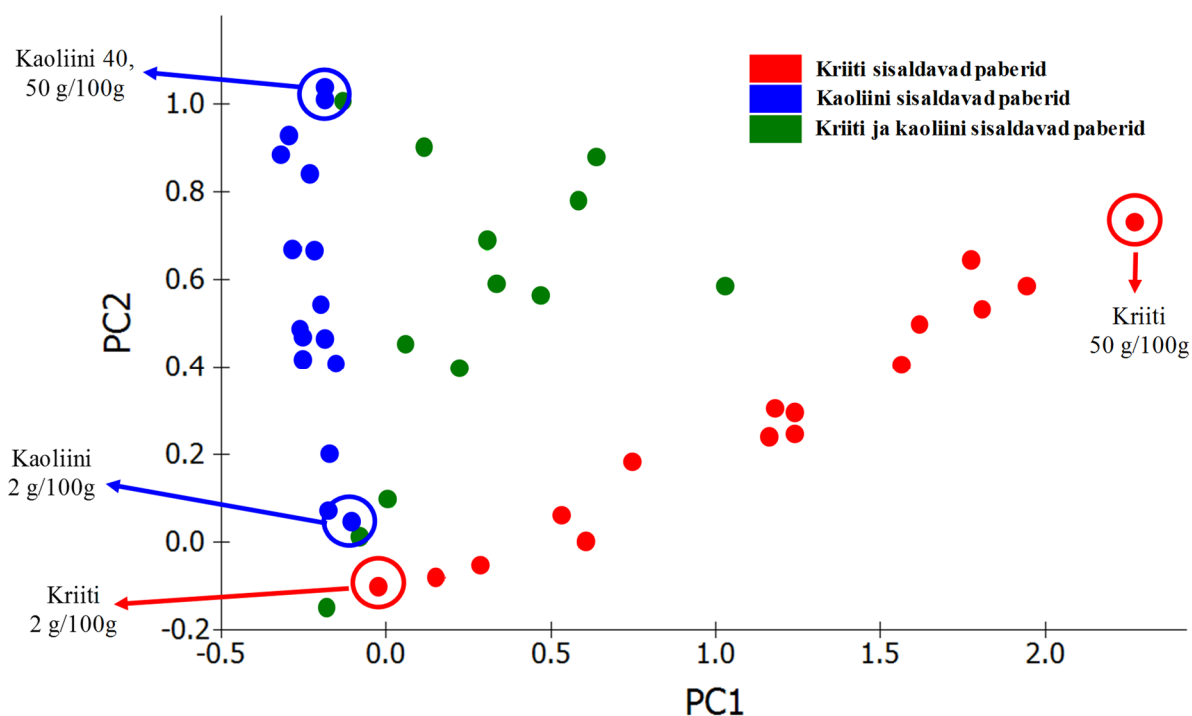
Valmistatud kõikide paberitega teostati peakomponentanalüüsi meetodil klassifitseerimine, et teha kindlaks, kas paberid grupeeruvad ATR-FT-IR spektrite põhjal vastavalt nendes sisalduvatele täiteainetele ning kas grappe on võimalik üksteisest eristada.

Joonisel 5 on toodud 2D kujutis peakomponentanalüüsist (PCA), kust on näha, et paberid jaotuvad täiteainete sisalduse põhjal kolme üksteisest eristuvasse gruppi. PC1 panus kogu andmestikku on 76% ja PC2 panus on 20,8% ning seega PC1 ja PC2 kirjeldavad kokku 96,8% kogu andmestiku varieeruvusest (PC3 panus kogu andmestikku on juba vaid 1,6%).

Kaoliini sisaldavad paberid, mis on joonisel siniste punktidenä, ning kriiti sisaldavad paberid, mis on joonisel punaste punktidenä, asuvad eraldi sirgetel ja moodustavad omaette grupid. Gruppide väljavenitatud kuju on tingitud sellest, et paberites on erinev kogus täiteainet. Joonisel 5 on toodud välja, et nii kaoliini kui kriiti sisaldavate paberite puhul asub ühel pool sirget madalaima täiteaine sisaldusega paber ning teisel pool kõrgeima täiteaine sisaldusega paber. See annab kinnitust, et paberid on hästi valminud ning üksteisest eristatavad.

Mõlemat täiteainet sisaldavad paberid moodustavad ootuspäraselt grupi kriidi ja kaoliini gruppide vahele, kuid punktid on graafikul hajusamalt kui vaid ühe täiteaine sisaldusega paberite grupid. See on tingitud sellest, et kui paberis on kaoliini tunduvalt rohkem, siis on punkt pigem kaoliini sisaldavate paberite poole ning kui kriiti on rohkem kui kaoliini, siis on vastav punkt kaldunud just kriiti sisaldavate paberite poole.

Joonisest 5 ilmneb, et kriiti, kaoliini ja mõlemat täiteainet (kriit+kaoliin) sisaldavad paberid on PCA abil oma koostiselt tõepoolest üksteisest eristatavad. Ühtainsat täiteainet sisaldavate paberite punktid asetuvad vastavalt täiteainele sirgetele, mille ühes otsas on madala täiteaine sisaldusega paber ning teises otsas suurima täiteaine sisaldusega paber. Sellise jaotumise alusel on võimalik läbi viia paberite poolkvantitatiivne analüüs ning teisi statistilisi meetodeid rakendades koostada mudel ka täpsemaks kvantitatiivseks analüüsiks. Lisas 4 Joonisel 15 ja 16 on toodud vastavalt kaoliini sisaldavate paberite ja kriiti sisaldavate paberite näitlikud spektrid, kus on näha täiteaine sisaldusest tulenevat neeldumismaksimumide intensiivsuste erinevust.



Joonis 5. Valmistatud paberite klassifitseerimine täiteainete järgi peakomponentanalüüsi alusel.

3.3 Valmistatud paberites täiteainete sisalduste täpsustamine

Kuigi paberid valmistati kaalutud kogustest täiteainetest ning tselluloosimassist, esinesid valmistamisel materjali kaod ja ei ole alust arvata, et erinevate komponentide kaod oleksid proportsionaalsed nende üldsisaldusega. Samuti ei pruugi lõppsaadusena valmistatud paberi niiskusesisaldus olla täpselt sama, mis valmistamiseks kasutatud tselluloosimassil.

Kõigepealt kasutati kinnitava meetodina XRD analüüsi, kuid paber polnud kvantitatiivse koostise määramiseks piisavalt homogeenne. Seejärel prooviti saada tulemusi XRF meetodiga. Täpse kvantitatiivse tulemuse jaoks oleks vajalik proovi kogus 6 g, mistõttu ei olnud ka XRF meetodiga võimalik mõistlikke tulemusi saada.

Seega, saamaks teada paberite täpsustatud koostist, hinnati valmistatud paberite täiteainete kvantitatiivset koostist kuumutamise ja kaalumise teel: ning määrati kaoliini ja kriidi täpsustatud sisaldused massikao kaudu ning kasutatud tselluloosi puhtus.

Kuigi teoreetiliste arvutuste kohaselt sisaldub kaoliinis ligi 14 massiprotsenti vett, vähenes puhta kaoliini kuumutamisel mass keskmiselt 9,2%. Seega võib järeldada, et rakendatud kuumutustingimustes (2 tunni jooksul 500 kraadises ahjus) jääb teatud osa vett siiski kaoliini koostisesse. Kriidi kuumutamisel vähenes mass 0,25%, mis kinnitab, et rakendatud

kuumutustingimustel CaCO_3 veel ei lagune. Väike massikadu võis tekkida hoopis enne kuumutamist kriidis sisaldunud õhuniiskuse tõttu. Tselluloosimassist A koosneva paberi tuhastamisel $500\text{ }^\circ\text{C}$ juures jäi alles 1,2% algsest paberi massist, tselluloosimassi B puhul jäi alles 1,2% ja C puhul 0,9%, mis tõenäoliselt on tingitud paberi valmistamiseks kasutatud tselluloosis sisalduvatest mineraalsetest lisanditest.

Kahekomponendiliste paberite puhul olid nii kriidi kui ka kaoliini kaod kuumutamisel umbes 10%. Seega eeldati, et paberites, mis sisaldasid mõlemat täiteainet, on kaod proportsionaalsed. Kolmekomponendiliste paberite parandatud sisalduste jaoks arvutati kõigepealt täiteainete summaarne sisaldus ning seejärel arvutati eraldi kriidi ja kaoliini sisaldus eeldusel, et mõlema kaod olid proportsionaalsed esialgse sisaldusega.

Puhaste komponentide kuumutamiskatsete tulemusi arvesse võttes leiti kõikidele kaoliini ja tselluloosimassi ning kriidi ja tselluloosimassi sisaldavatele paberitele vastavate täiteainete täpsustatud sisalduste parimad võimalikud hinnangud. Lisas 5 Tabelis 5 ja Lisas 6 Tabelis 6 on toodud välja täiteainete esialgselt arvutatud sisaldus ning põletamisel saadud info põhjal arvutatud sisaldus, mis on korrigeeritud põletamisel kaoliini jääva vee, kriidis sisalduva õhuniiskuse ja tselluloosimassis sisalduva lendumatu osaga.

Nii kahekomponendiliste kui ka kolmekomponendiliste paberite kuumutuskao analüüsil saadi madalamad täiteainete sisaldused kui valmistamisel paberisse segatud täiteainete sisaldused. Põletamisel saadud tulemustega ja valmistamisel kasutatud komponentide massidest leitud sisaldustega viidi läbi paariviisiline T-test, millest selgus, et 95% tõenäosusega on valmistamisel kasutatud ja põletamiskatsete kaudu leitud täiteainete sisaldused süstemaatilises nihkes, mistõttu eelpool kirjeldatud sisalduste täpsustamine on korrektsete tulemuste saamiseks hädavajalik.

Süstemaatiline nihe võis tekkida paberite valmistamisel kui tselluloosimassi ja täiteainete kaod ei olnud proportsionaalsed, vaid täiteaine kadu oli suurem kui tselluloosimassil. Kuigi paberi nõrgumiseks valiti tihedama koega siid, võis väike osa täiteainest (erinevalt tselluloosimassist) siiski riidest läbi minna ning nõrguva veega välja tilkuda. Lisaks võis mõningane kogus täiteainet jääda riide eemaldamisel riide külge. See võib olla tingitud sellest, et täiteaine tihedus on kõrgem kui tselluloosimassil ning täiteaine ja riidekiu adhesioon on tugevam kui tselluloosikiu ja riidekiu vaheline adhesioon.

Selleks, et loodav PLS mudel kvantitatiivseks analüüsiks oleks võimalikult vähe mõjutatud süstemaatilistest vigadest, kasutatakse mudelis esialgsete sisalduste asemel tuhastamisanalüüsist arvatud täiteainete sisaldusi.

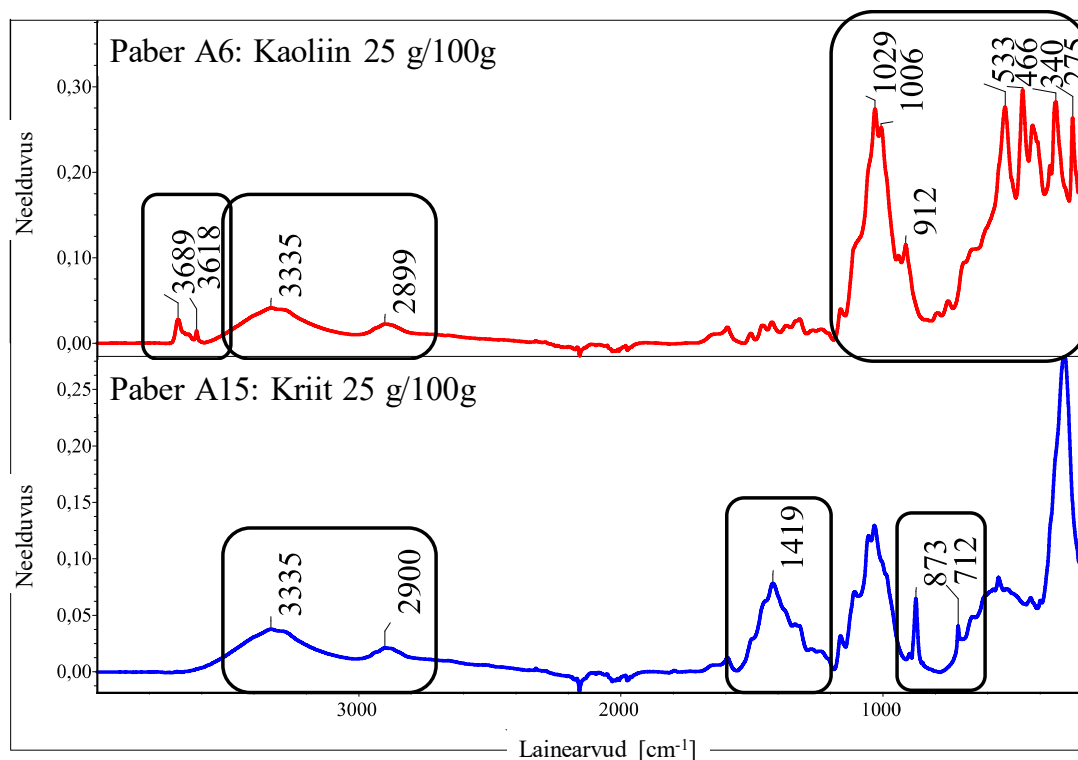
3.4 Kvantitatiivse analüüsi tulemused

Kvantitatiivse analüüsi arvutuste jaoks kasutati nn osalist vähimruutude meetodit (PLS). Loodud mudelite headuse hindamiseks kasutatakse kalibreerimise standardhälvet (RMSEC) ja korrelatsioonikoefitsienti ning sobivuse hindamiseks jälgitakse ennustamise standardhälvet (RMSEP) mis on leitud valideerimisgrupi paberite analüüsist.

3.4.1 Kaoliini sisaldavate paberite ja kriiti sisaldavate paberite kvantitatiivse analüüsi tulemused

Kalibreerimiseks kasutati 10 paberit ning mudeli valideerimine toimus 6 kalibreerimisgrupist välja jäänud paberiga. Nii kalibreerimis- kui valideerimispaberite hulgas oli mõlemast tselluloosimassist valmistatud pabereid.

Selleks, et PLS mudelid täiteainete sisalduse määramiseks oleksid võimalikult täpsed, kasutati mudelite loomiseks spektripiirkondi, milles asuvad vastavale täiteainele iseloomulikud neeldumismaksimumid ning üht piirkonda, mis iseloomustaks tselluloosi. Kaoliini+tselluloosimassi sisaldavate paberite mudelite jaoks kasutati kolme lainearvude piirkonda: (1) $3755\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$, kus asub Al-O-H valentsvõnkumine; (2) $3545\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, kus asuvad O-H ja C-H valentsvõnkumised; (3) $1200\text{--}230\text{ cm}^{-1}$, kus asuvad nii Si-O, Si-O-Al deformatsioonvõnkumised kui ka valentsvõnkumised ja Al-O-H deformatsioonvõnkumised; Kriiti+tselluloosimassi sisaldavate paberite mudeli loomiseks kasutati järgmiseid lainearvude piirkondi: (1) $3545\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, kus asuvad O-H ja C-H valentsvõnkumised; (2) $1590\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, kus asuvad CO_3^{2-} iooni C-O valentsvõnkumised; (3) $950\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, kus asuvad CO_3^{2-} iooni C-O deformatsioonvõnkumised; [30]. Joonisel 6 on toodud kahekomponendiliste paberite IR spektrid ning nendel on märgitud lainearvude vahemikud, mida kasutati PLS mudelite loomisel.

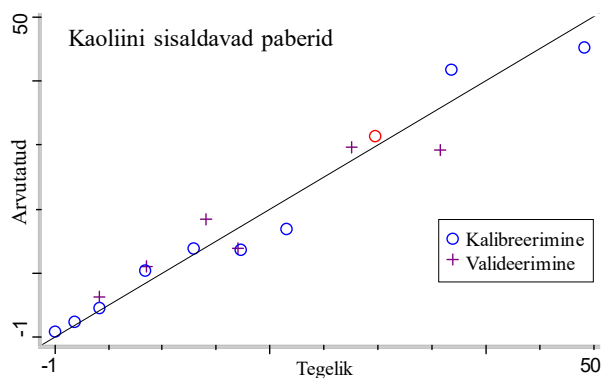


Joonis 6. PLS mudeli loomisel kalibreerimiseks ja valideerimiseks kasutatud spektrite piirkonnad paberite A6 ja A15 näitel.

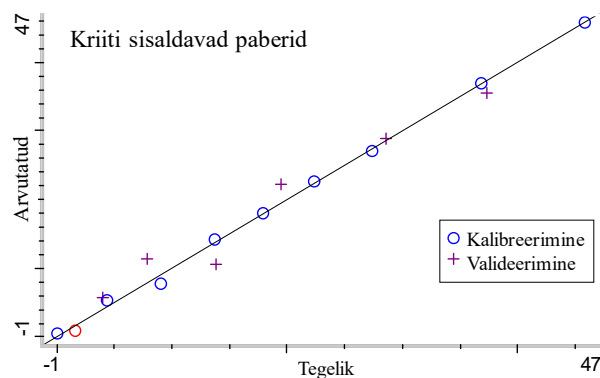
Tabelis 3 on toodud kaoliini sisaldavate paberite ja ka kriiti sisaldavate paberite PLS mudelite parameetrid. Joonistel 7 ja 8 on esitatud vastavalt kaoliini sisaldavate paberite ja kriiti sisaldavate paberite PLS mudelite graafikud.

Tabel 3. Loodud kahekomponentsete PLS mudelite suutlikkust iseloomustavad parameetrid.

	Kasutatud faktorite arv	Kalibreerimine				Valideerimine			
		Sisaldus [g/100g]	Proovide arv	R ²	RMSEC [g/100g]	Sisaldus [g/100g]	Proovide arv	R ²	RMSEP [g/100g]
Kaoliini sisaldavad paberid	2	0-50	10	0,9817	2,9	5-40	6	0,9456	3,8
Kriiti sisaldavad paberid	6	0-50	10	0,9991	0,6	5-40	6	0,9796	2,5



Joonis 7. Kaoliini sisaldavate paberite PLS graafik.



Joonis 8. Kriiti sisaldavate paberite PLS graafik.

Kaoliini sisaldavate paberite ja kriiti sisaldavate paberite PLS parameetrite põhjal võib väita, et proovides sisalduva ja mudelist arvutatud täiteainete sisalduse vahel on küllaltki hea lineaarne seos. Tarfela et al. on uurinud ligniini ja tuha (ehk mineraalse osa) sisaldust paberis nii infrapunaspektroskoopiaga kui ka terahertsspektroskoopiaga, rakendades kvantiseerimiseks PLS meetodit [33, 34]. Tuhasisalduse uurimisel vahemikus 0-39,1 g/100g proovi kohta saadi kalibreerimise standardhälbeks terahertsspektroskoopia meetodil 3,2 g/100g kohta ja infrapunaspektroskoopia meetodiga 0,76 g/100g kohta. Terahertsspektroskoopia meetodiga uuriti ka ligniini sisaldust vahemikus 0-403 mg/g, kus saadi standardhälbeks 55 mg/g ning infrapunaspektroskoopia meetodiga uuriti vahemikus 0-300 mg/g, saades standardhälbeks 8,9 mg/g. [33, 34]. Hayes et al on ATR-FT-IR spektroskoopia ja PLS kvantiseerimise meetodil uurinud maalides leiduvaid pigmente ja kattematerjale, mis sisaldavad muuhulgas ka kaoliini ja kriiti [35]. Nende töös valmistati proovid, kus kriidi või kaoliini sisaldused varieerusid vahemikus 2-40 g/100g proovi kohta ning PLS meetodiga loodud mudelite standardmääramatuseks keskmiste sisalduste juures saadi olenevalt proovist 1,5-3,0 g/100g proovi kohta. [35].

Seega käesolevas töös saadud nii RMSEC väärtuseid 2,9 g/100g ja 0,6 g/100g, kui ka RMSEP väärtuseid 3,8 g/100g ja 2,5 g/100g võib pidada igati adekvaatseteks. Sõltuvalt mudeli ennustamise standardhälbest, mida võib pidada mudeliga ennustatud tulemuste standardmääramatuse hinnanguks, ei ole mudel väga madalate sisalduste määramiseks kuigi täpne. Saamaks paremat täpsust madalate sisalduste juures, tuleks valmistada hulk pabereid madalate täiteaine sisaldustega ning koostada eraldi vaid madalaid väärtusi sisaldav PLS mudel.

Kriiti sisaldavate paberite kalibreerimisgraafikul on kalibreerimispunktide hajuvus tunduvalt madalam ning kalibreerimise standardhälve on väiksem kui kaoliini sisaldavate paberite korral. Paremad tulemused võivad tuleneda sellest, et (1) kriit jaotub paberis veidi ühtlasemalt kui kaoliin ning (2) kriidi ja tselluloosi neeldumismaksimumid ei lange nii palju kokku kui kaoliini ja tselluloosi neeldumismaksimumid. Seega on kriidi neeldumismaksimumid tselluloosi neeldumismaksimumidest vähem mõjutatud ning spekter on paremini karakteriseeritav, kui seda on kaoliini ja tselluloosi spekter.

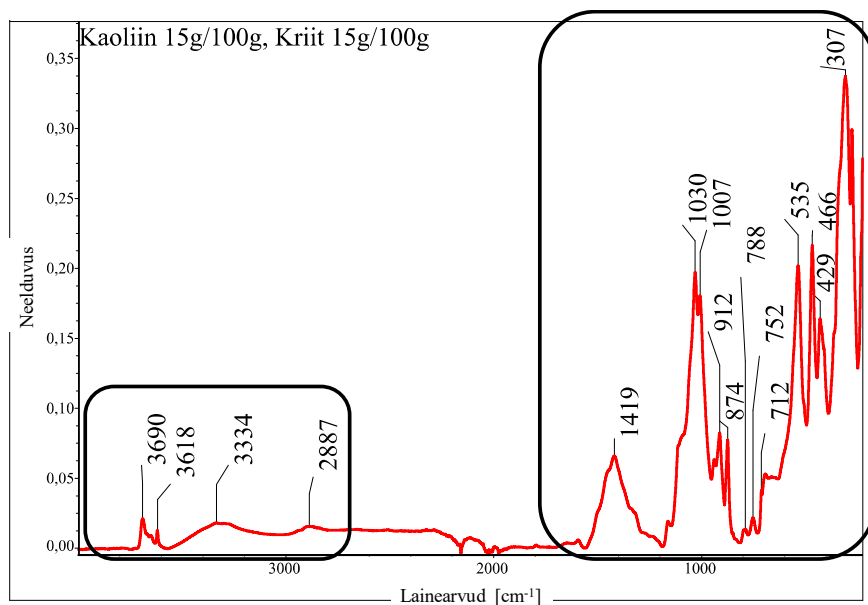
Küllaltki madalad ennustamisvead annavad tunnistust sellele, et loodud mudel on rakendatav erinevate tselluloosimassidega paberitele ja võimaldab hinnata täiteaine kvantitatiivset sisaldust erineva päritoluga paberites. Seega on võimalik mudeli abil edukalt ennustada paberis sisalduva kaoliini või kriidi sisaldust, omamata täpsemat informatsiooni tselluloosimassi omaduste kohta.

Võttes arvesse seda, et tegemist on tahkete proovidega, mille täielikku homogeensust on raske tagada, võib nii kriiti sisaldavate paberite kui ka kaoliini sisaldavate paberite kvantitatiivseks hinnanguks loodud mudeleid pidada õnnestunuks.

3.4.2 Kahte täiteainet (kaoliini ja kriiti) sisaldavate paberite PLS tulemused

Sarnaselt kahekomponendiliste PLS mudelite loomisele, valiti kolmekomponendilise mudeli loomiseks 9 paberit, mis sisaldaksid erinevaid tselluloosimasse, kriiti ja kaoliini ning ülejäänud 6 paberiga teostati mudeli valideerimine.

Tegemist on kolmekomponendilise süsteemiga, mis teeb kvantiseerimise ATR-FT-IR spektrite alusel mõnevõrra keerulisemaks, sest spektrites kõigi kolme komponendi neeldumised mingil määral kattuvad. Kuna nii tselluloosi, kaoliini kui ka kriidi neeldumismaksimumide intensiivsused on üksteisest mõjutatud, ei hakatud kitsaid lainearvude vahemikke valima, vaid loodi PLS mudel kasutades kahte laiemat lainearvude vahemikku: 1) 3900-2500 cm^{-1} ja 2) 1800-230 cm^{-1} . Spektriosa 2500-1800 cm^{-1} otsustati mudelist välja jätta, sest selles piirkonnas ühelgi paberi komponendil neeldumismaksimume ei ole. Joonisel 9 on kolmekomponendilise paberi spekter ning märgitud piirkonnad, mida kasutati PLS mudeli loomiseks. 2500-1800 cm^{-1} spektripiirkonna välja jätmine pigem parandab mudeli täpsust, sest mudelit ei mõjuta müra tingitud ebatäpsused.

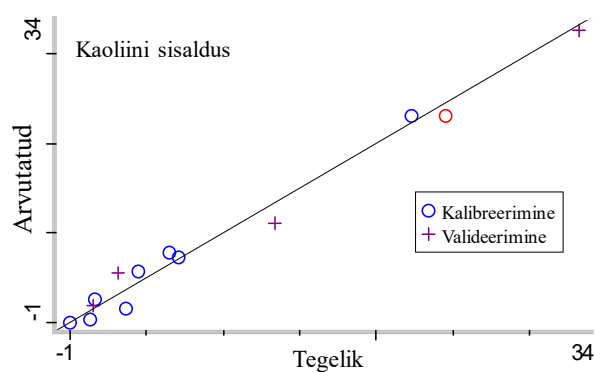


Joonis 9. Paberi A25 spekter kolmekomponentse PLS mudeli jaoks välja valitud neeldumiskiirkondadega.

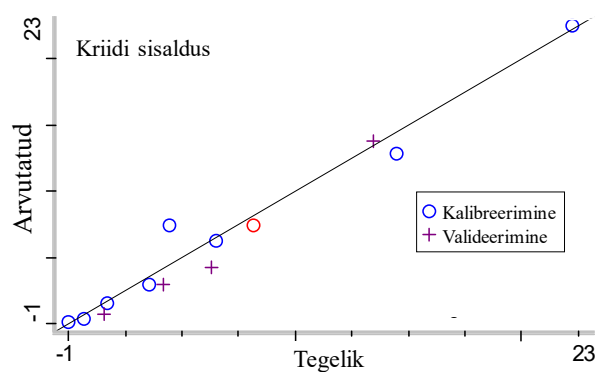
Tabelis 4 on toodud PLS mudeli parameetrid ning Joonisel 10 ja 11 on toodud segupaberite PLS mudeliga saadud graafikud kaoliini sisalduse sõltuvusest ja kriidi sisalduse sõltuvusest.

Tabel 4. Kolmekomponentse PLS mudeli suutlikkust iseloomustavad parameetrid.

	Faktorite arv	Kalibreerimine				Valideerimine			
		Sisaldus [g/100g]	Proovide arv	R ²	RMSEC [g/100g]	Sisaldus [g/100g]	Proovide arv	R ²	RMSEP [g/100g]
Kaoliin	3	0-30	9	0,9908	1,2	2,5-40	4	0,9924	1,7
Kriit	3	0-25	9	0,9849	1,2	2,5-15	4	0,9905	1,2



Joonis 10. Kaoliini sisalduse PLS graafik.



Joonis 11. Kriidi sisalduse PLS graafik.

Nagu tabelist 4 ja graafikutelt näha, siis punktid on omavahel heas lineaarses sõltuvuses. Nii RMSEC kui ka RMSEP väärtused on kolmekomponendiliste paberitega loodud mudeli puhul küllaltki madalad. See näitab PLS suutlikust luua ATR-FT-IR spektrite põhjal lineaarne sõltuvus, kuigi proovis olevate komponentide neeldumised kattuvad.

Juhul kui reaalne paber sisaldab vaid ühte täiteainet, on õigustatud kahekomponendilise mudeli rakendamine. Mida vähem on komponente, mis üksteist mõjutavad ning mida mudel peab arvesse võtma, seda täpsem on tulemus. Samas, kui tundmatus proovis esineb mõlemat täiteainet, siis on korrektne kasutada just kolmekomponendilist mudelit, sest sellesse mudelisse on sisse arvestatud kõigi kolme komponendi spektrites kattumised.

Käesolevad mudelid on koostatud küllaltki universaalsetena ja on kasutatavad laias kontsentratsioonivahemikus. Samas, päris madalate kontsentratsioonide määramisel on mõõtemääramatus küllaltki suur, kuna mudeli alumine piirkond on oluliselt mõjutatud kõrgete kontsentratsioonide punktidest. Seega täpsemate tulemuste saamiseks madalatel kontsentratsioonidel tuleks valmistada täiendav hulk madalamate täiteainete sisaldustega pabereid ning luua eraldi mudel madalate kontsentratsioonide piirkonnale.

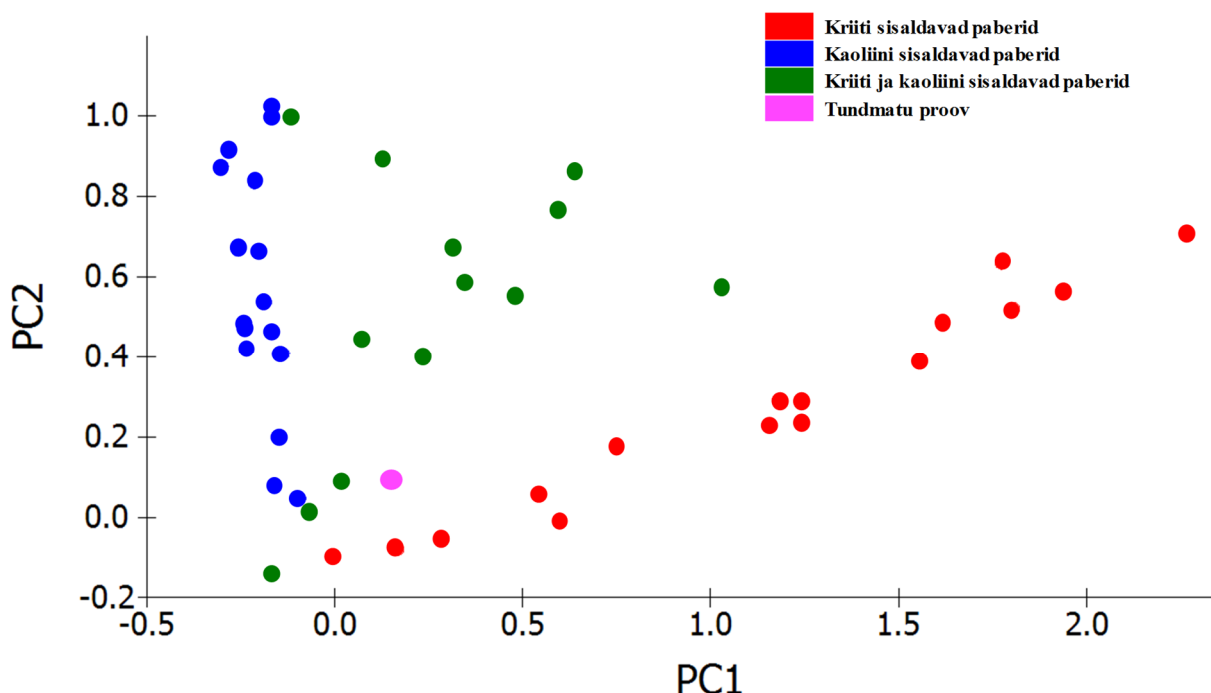
3.5 Reaalse proovi kvantitatiivne analüüs

Koostöös Eesti Kirjandusmuuseumiga määrati arhiivis kasutatavate kartongide täiteainelist sisaldust. Nii Kirjandusmuuseum kui ka Rahvusarhiiv kasutavad käsikirjade, trükiste, fotonegatiivide ja muude arhiivisäilikute ümbristamiseks ja pikaajaliseks säilitamiseks arhiivipüsivat kartongi. Selle kartongi eesmärk on takistada säilikute vananemisprotsessi ning seetõttu on kartongi omadused, sealhulgas ka täiteaineline sisaldus, oluline parameeter sobiva kartongi valikul. Muuhulgas kehtib arhiivipüsivale kartongile nõue, et kaltsiumkarbonaadi sisaldus peab olema vähemalt 2g 100g kohta, millele vastavust uuriti käesoleva töö raames.

Kartong oli A3 suurune. Optilise mikroskoobiga vaadeldes oli näha, et kartongi struktuur on ühtlane, mistõttu leiti, et 4 IR spektri registreerimine erinevatest kohtadest võiks olla piisav. Ülejäänud spektritöötlus toimus sarnaselt eksperimentaalses osas kirjeldatule. Lisas 7 Joonisel 17 on kartongi keskmistatud IR spekter.

Kõigepealt teostati klassifitseerimine kasutades PCA meetodit, et tuvastada kas kartong sisaldab täiteainena kriiti. Selle jaoks jälgiti, kas kartongilt registreeritud 4 spektri keskmistatud spekter langeb klassifitseerimisel kriiti sisaldavate paberitega samasse gruppi.

Nagu Joonisel 12 on näha, siis reaalse proovi punkt, mis on joonisel roosa, langeb üpris hästi kriiti sisaldavate paberite rühma.



Joonis 12. PCA graafik tundmatu prooviga

Kuna Kirjandusmuuseumist saadud informatsiooni ja peakomponentanalüüsi põhjal ei ole alust arvata, et kartongis sisaldub lisaks kriidile ka kaoliini ning seda kinnitavad ka IR spektrid kaoliinile iseloomulike neeldumismaksimumide puudumine lainearvudel $3700\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ja $230\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Lisa 6 Joonis 17), leiti kriidi sisaldus kahekomponentilise PLS mudeli järgi. Lisaks on teada, et kartongis on kriidi sisaldus pigem madal. Kuna PLS mudel on koostatud laia vahemiku jaoks ($0\text{--}50\text{ g/100g}$), on madala kontsentratsiooni määramine küllaltki ebatäpne, sest madalad kontsentratsioonid on väga palju mõjutatud kõrgete kontsentratsioonide punktidest. Seega otsustati täpsema tulemuse jaoks kasutada kalibreerimist vaid madalamate sisalduste piirkonnas $0\text{--}20\text{ g/100g}$. Kriidi sisalduseks kartongis saadi $(6,6 \pm 3,7)\text{ g/100g}$. Toodud mõõtemääramatus vastab hinnanguliselt 90% kattetõenäosusele. Kuigi määramatus on suur, on siiski võimalik väita, et kartongis on rohkem kui 2 g/100g kriiti.

Veendumaks, et 4 spektri keskmistamine oli piisav, et tagada võimalikult täpne IR spekter, määrati ka kõikide individuaalsete spektrite järgi kriidi sisaldus. 4 erineva spektri põhjal arvutati tulemusteks $6,6\text{ g/100g}$, $7,0\text{ g/100g}$, $7,0\text{ g/100g}$ ja $7,1\text{ g/100g}$, mille suhteline standardhälve on 7%. Kuna spektrite vahel esinev erinevus jääb alla 7% ja on väiksem kui

modelist tulenev määramatus, võib järeldada, et 4 spektri keskmistamine oli piisav, et tagada võimalikult tõetruu sisaldus.

Läbi viidud analüüsist võib siiski järeldada, et madalate sisalduste määramiseks tuleks luua eraldi madala kontsentratsioonivahemikuga ning rohkemate punktidega PLS mudel. Käesoleva töö käigus loodud mudel on siiski piisav, et anda kriidi sisaldusele „rohkem kui“-tüüpi hinnang.

4 KOKKUVÕTE

Töö eesmärgiks oli selgitada välja ATR-FT-IR spektrite alusel paberi kvantitatiivse koostise määramise võimalikkus ning võimalusel luua kvantitatiivne mudel, leidmaks ATR-FT-IR spektrite põhjal täiteainete sisaldust paberis.

Kalibreerimis- ja valideerimisproovideks valmistati koostöös Eesti Rahvusrhiiviga tselluloosimassist, kriidist ja kaoliinist teadaoleva koostisega kahekomponendilised ja kolmekomponendilised paberid. Kokku valmistati kokku 42 paberit, mis varieerusid täiteainelise koostise, täiteainete sisalduse ja tselluloosimassi tüübi poolest. Valmistatud paberite homogeensuse analüüs näitas, et täiteainete sisalduse mõningase ebaühtluse kompenseerimiseks on sobiv meetod 20 spektri registreerimine ja keskmistamine.

Paberi valmistamisel tekkinud täiteainete kadude hindamiseks kasutati kinnitava meetodina termogravimeetrilist meetodit, millega massikao järgi hinnati paberite täpsustatud täiteaine sisaldused, mida kasutati kvantitatiivse mudeli loomiseks.

Kvantitatiivne mudel loodi PLS meetodil. Mudeli loomiseks valiti nii kalibreerimis- kui ka valideerimisgruppi paberid, mis sisaldasid nii ühte kui teist tselluloosimassi. Valideerimine toimus kalibreerimisest sõltumatult, st paberitega, mis jäid kalibreerimisgrupist välja. RMSEC ja RMSEP küllaltki madalatele väärtustele toetudes leiti, et ATR-FT-IR spektrite alusel on võimalik paberi kvantitatiivse koostise määramine. Mudeli probleemseks kohaks on madalate sisalduste määramine, sest mudeli madalate sisalduste piirkond on tugevalt mõjutatud kõrgete sisalduste punktidest ja see on üks olulisi käesoleva töö edasiarendamise suundasid. Teiseks edasiarendamise suunaks on materjali puhtuse parem karakteriseerimine ja õhuparameetrite täpsem kontrollimine paberi valmistamisel ja mõõtmisel.

Loodud mudeli praktilise rakendusena tehti kindlaks, et Eesti Kirjandusmuuseumi tellitud arhiivipüsiv kartong vastab nõudele, st et kriidi sisaldus selles on suurem kui 2 g/100g.

Magistritöö käigus tehti kindlaks, et ATR-FT-IR spektroskoopiline meetod koos kemomeetrilise analüüsiga on küllaltki võimekas meetod tahkete proovide kvantitatiivseks analüüsiks. Meetod on mittedestruktiivne ja proovi ettevalmistamist mitte nõudev, mis teeb selle väga perspektiivseks ajalooliste objektide uurimisel.

5 SUMMARY

Quantitative analysis of paper using ATR-FT-IR Spectroscopic Method

Liisa Eero

The aim of this thesis was to investigate the quantitative analysis possibility of paper fillers by ATR-FT-IR and to create a model to quantify the fillers in paper using ATR-FT-IR spectra.

To create a calibration and validation set, two-component (cellulose + kaolin or chalk) and three-component (cellulose + kaolin + chalk) papers with known filler concentrations were prepared. In collaboration with the Estonian National Archive altogether 42 papers with different filler composition, filler concentration, and different pulp types were made. From every prepared paper, a total of 20 ATR-FT-IR spectra from various regions of paper were recorded and statistically averaged.

In order to estimate the losses of fillers during the paper preparation, thermogravimetric analysis as confirming method was used. Based on the loss of mass on heating, the actual concentrations of fillers in paper were calculated. There were systematic differences between the concentrations calculated during paper preparation and thermogravimetric results and the latter were used for creating the quantitative model.

For quantitative analysis the PLS model was created with papers of different cellulose types and containing different amounts of fillers. Based on the RMSEC and RMSEP values, it was concluded that quantitative analysis based on ATR-FT-IR spectra is possible. A remaining problem of the created model is determination of low analyte levels since the lower range is strongly influenced by the higher range concentrations. Thus, a further development of this work would be the creation of a model with two concentration ranges: lower and higher. In addition, characterization of the purity of raw materials and more accurate control of air parameters during production are also to be further developed.

As a practical application of the model, a sample of archival cardboard from Estonian Literature Museum was analysed and it was established that its CaCO_3 content is higher than 2 g/100g, i.e. the cardboards meets the requirements of archival cardboard.

This thesis demonstrates that ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric analysis is an efficient technique to quantify analytes in solid samples. It is non-destructive and requires no sample preparation, making it very suitable for analysing historical objects.

6 TÄNUAVALDUS

Sooviksin avaldada suurt tänu oma juhendajatele Teadur Signe Vahurile ja Proffessor Ivo Leitole nende suure abi, nõu ja investeeritud aja eest.

Eesti Rahvusarhiivist sooviksin tänada Külleke Pihkvat ja Jaan Lehtaru, kes olid suureks abiks paberi valmistamisel.

Lisaks sooviksin tänada Jaan Aruvälja Tartu Ülikooli Geoloogia Instituudist, kes viis läbi XRD, XRF analüüsid ning lubas kasutada nendele kuuluvat muhvelahju TG uuringuteks.

Suured tänud ka Estonian Cell AS, kes varustas tselluloosimassidega.

7 KASUTATUD KIRJANDUS

1. Konsa, K. *Arhivaalide ja trükiste säilitamine*; Ajalookirjanduse Sihtasutus „Kleio“: Tartu, 2008.
2. Hunter, D. *Papermaking The History and Technique of an Ancient Craft*; Dover Publications, Inc.: New York, 1978.
3. Roberts, J. C. *The chemistry of paper*; Royal Society of Chemistry: UK, 1996.
4. Dupont, A.-L.; Egasse, C.; Morin, A.; Vasseur, F. Comprehensive characterisation of cellulose- and lignocellulose-degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives. *Carbohydrate Polymers*. **2007**, 68, 1-16.
5. Dolenc, J.; Sket, B.; Strlic, M. Are quinone methides responsible for yellowing of paper in light?. *Tetrahedron Letters*. **2002**, 43, 5669-5671.
6. Menart, E.; De Bruin, G.; Strlic, M. Dose-response functions for historic paper. *Polymer Degradation and Stability*. **2011**, 96, 2029-2039.
7. Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Vol. 18*; VHC Verlagsgesellschaft mbH: Saksamaa, 1991.
8. Gierer, J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Science and Technology*. **1980**, 14, 241-266.
9. Liu, Q.; Li, J.; Xu, W. Application of Cationic Starch with High Degree of Substitution in Packaging Paper from High Yield Pulp. *Scientific Research*. **2010**, 35-38.
10. Mukherjee, S. *The Science of Clays Applications in Industry, Engineering and Environment*; Capital Publishing Company: India, 2013.
11. Popescu, C.-M.; Singurel, G.; Popescu, M.-C.; Vasile, C.; Argyropoulos, D. S.; Willför, S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. *Carbohydrate Polymers*. **2009**, 77 (4), 851-857.
12. Krässig, H. A. *Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity*; Gordon and Breach Science Publishers: Holland, 1993.
13. Sjöström, E., Alen, R. *Analytical methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Saksamaa, 1999.
14. Brown, R. *Paper Chemistry*; Springer: Netherlands, 1996.
15. Gill, R. A. *Applications of Wet-end Paper Chemistry*; Springer: Netherlands, 1995.
16. Klein, C.; Philpotts, A. *Earth Materials Introduction to Mineralogy and Petrology*; Cambridge University Press: USA, 2013,

17. Kalm, V.; Kirs, J.; Kirsimäe, K.; Kurvits, T. *Mineraalid ja Kivimid: Maakoore ineraalne ja kivimiline koostis, mineraalide ja kivimite omadused ja tüübid, tekkeprotsessid ja levik*; Tartu Ülikooli Kirjastuse trükikoda: Tartu, 1999.
18. Bundy, W. M.; Ishley, J. N. Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science*. **1991**, 5 (5-6), 397-420.
19. Rissa, K.; Lepistö, T.; Yrjölä, K. Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings. *Progress in Organic Coatings*. **2006**, 55 (2), 137–141.
20. Ashok, R. *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics. Volume 2*; Oxford University Press: New York, 1993.
21. Engel, P.; Schiro, J.; Larsen, R.; Moussakova, E.; Kecskemeti, I. *New Approaches to Book and Paper Conservation-Restoration*; Verlag Berger: Horn/Wien, 2011.
22. Doncea, S. M.; Ion, R. M.; Fierascui, R. C.; Bacalum, E.; Bunaciu, A. A.; Aboul-Enein, H. Y. Spectral methods for historical paper analysis: Composition and age approximation. *Instrumentation Science & Technology*. **2010**, 38 (1), 96-106.
23. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Second Edition*; CRC Press: Boca Raton, 2011.
24. Larkin, P. J. *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier: Amsterdam, 2011.
25. Smith, B. C. *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*; Academic Press: Amsterdam, 2002.
26. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry 5th edition*; Pearson/Prentice Hall: Harlow, 2005.
27. Adams, M. J. *Chemometrics in analytical spectroscopy 2nd edition*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2004.
28. Paberi kvaliteedi sertifikaadid Estonian Cell kodulehel: <http://www.estoniancell.ee/ee/1337/kvaliteetid>, viimane ligipääs 13.05.2017.
29. Hollytex materjal: <http://www.preservationequipment.com/Catalogue/Conservation-Materials/Other-Materials/Hollytex>, viimane ligipääs 13.05.2017.
30. Eero, L. *Paberi mittedestruktiivne analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil*; Bakalaureusetöö: Tartu, 2015.
31. Yilmaz, G. The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific Research and Essays*. **2011**, 6 (9), 1928-1939.

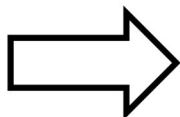
32. Lysikov, A.; Salanov, A. N.; Okunev, A. G. Change of CO₂ Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation–Decomposition Cycles. *American Chemical Society*. **2007**, 46 (13), 4633-4638.
33. Trafela, T.; Strlic, M.; Kolar, J.; Lichtblau, D. A.; Anders, M.; Mencigar, D. P.; Pihlar, B. Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evaluation. *Analytical Chemistry*. **2007**, 79 (16), 6319-6323.
34. Trafela, T.; Mizuno, M.; Fukunaga, K.; Strlic, M. Quantitative characterisation of historic paper using THz spectroscopy and multivariate data analysis. *Applied Physics A*. **2013**, 111 (1), 83-90.
35. Hayes, P. A.; Vahur, S.; Leito, I. ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2014**, 133, 207-213.

8 LISAD

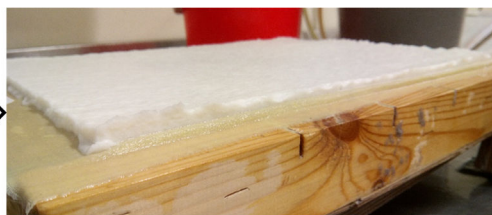
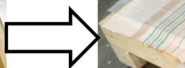
LISA 1



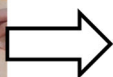
1. Koostisosade kaalumine.



2. Paberimassi homogeniseerimine.

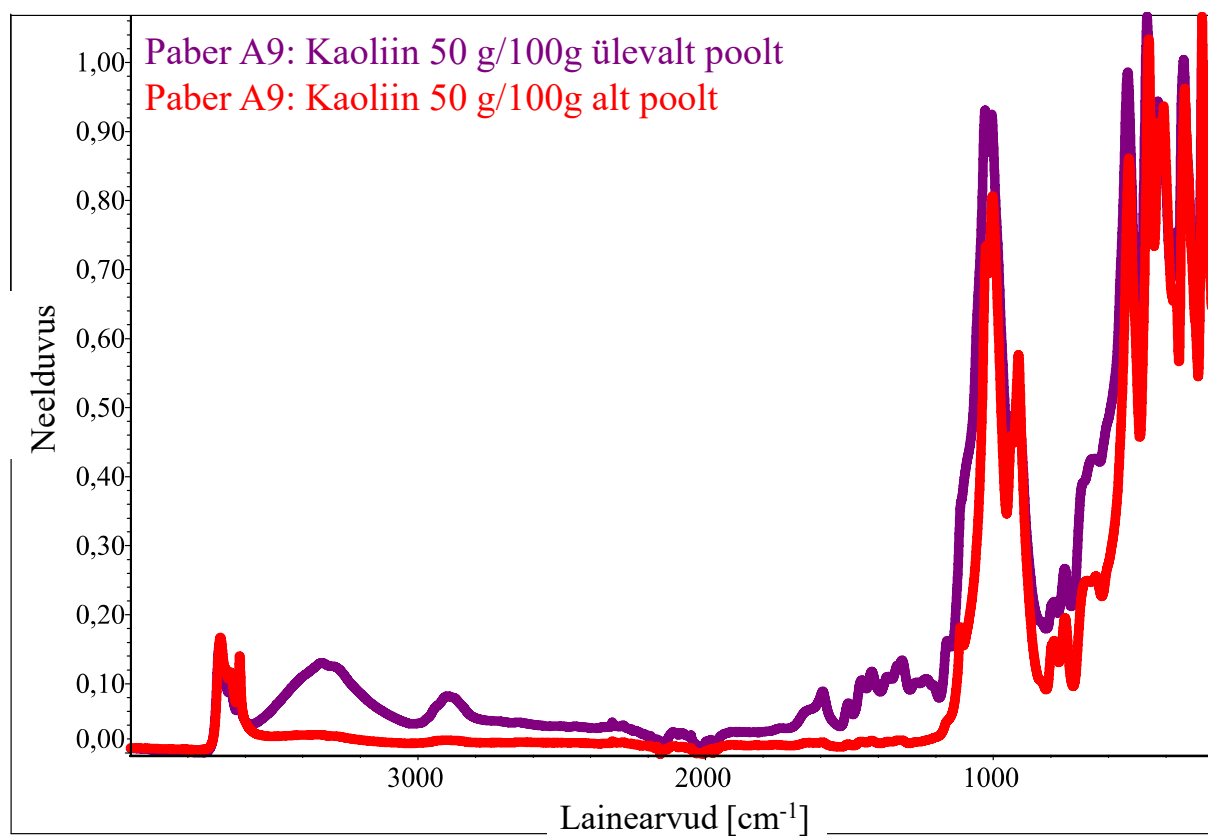


3. Paberi valamine ja nõrgumine.



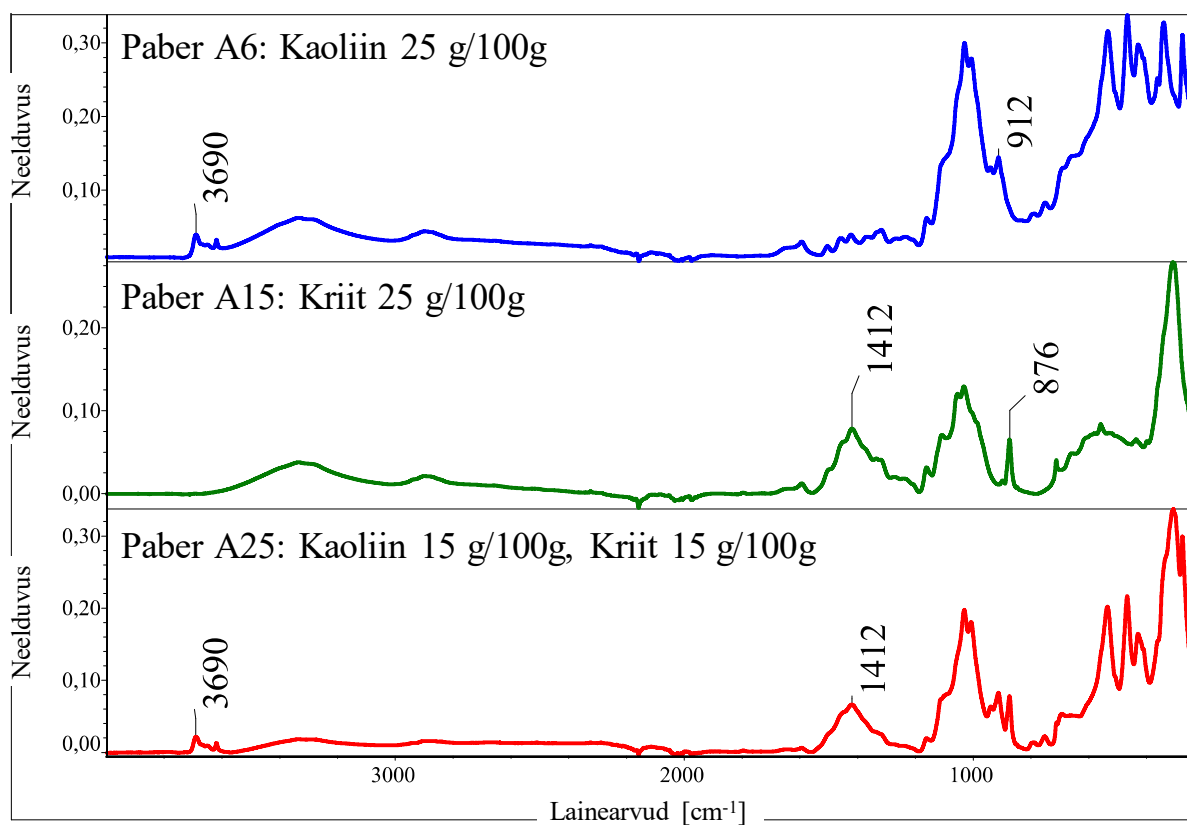
4.-6. Riide eemaldamine ja kuivaks pressimine.

LISA 2



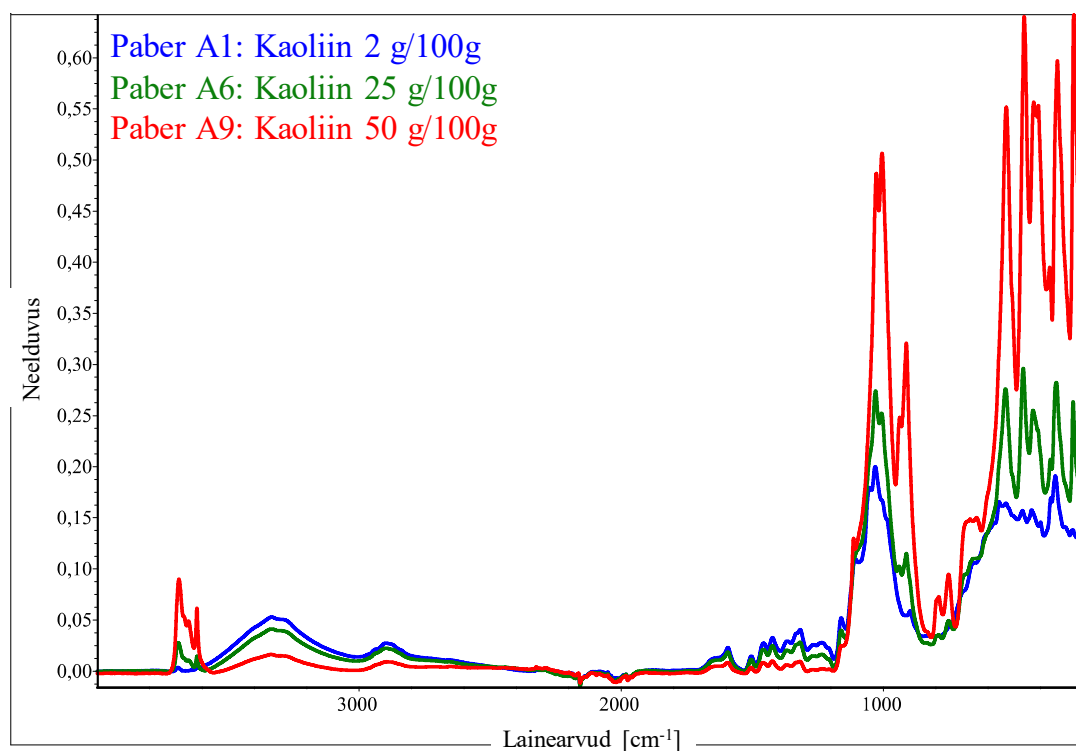
Joonis 13. ATR-FT-IR spektrid kaoliini sisaldavalt paberilt A9 ühelt poolt ja teiselt poolt paberilehte.

LISA 3

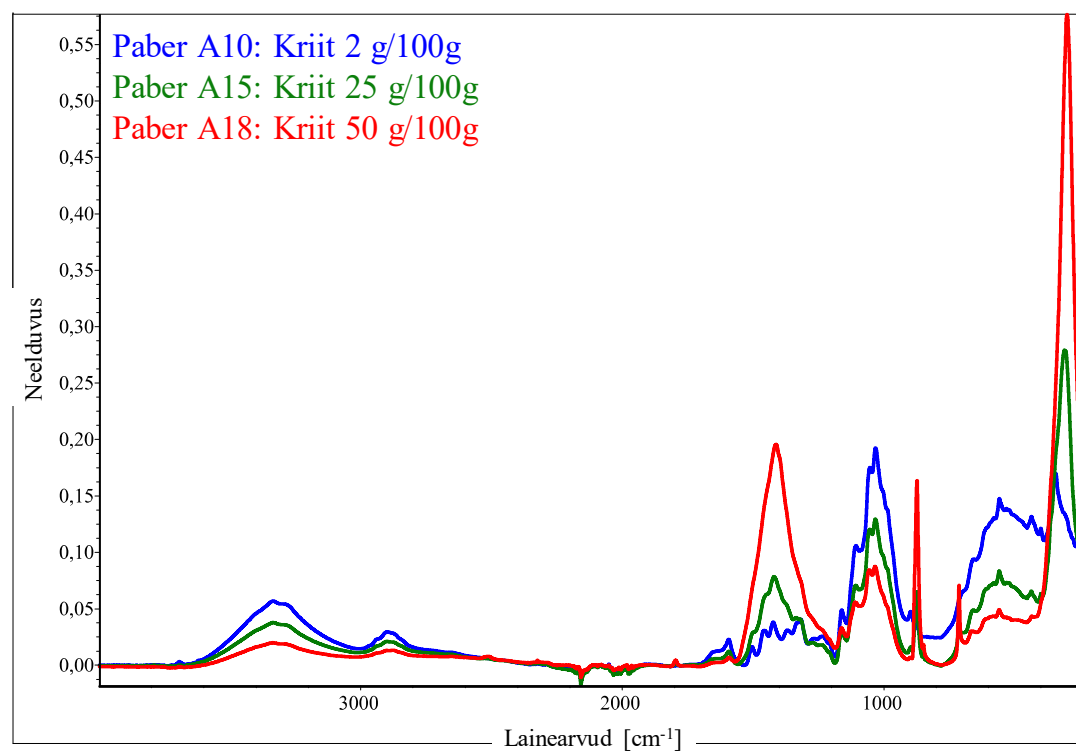


Joonis 14. Kaoliini, kriiti ja mõlemat täiteainet sisaldavate paberite A6, A15 ja A25 spektrid koos kaardistamiseks kasutatud neeldumismaksimumidega.

LISA 4



Joonis 15. Kaoliini erinevas kontsentratsioonis sisaldavate paberite A1, A6 ja A9 spektrid.



Joonis 16. Kriiti erinevates kontsentratsioonides sisaldavate paberite A10, A15 ja A18 spektrid.

LISA 5

Tabel 5. Kahekomponendiliste paberite retseptijärgne täiteaine sisaldus võrrelduna termogravimeetrilisel meetodil leitud sisaldusega.

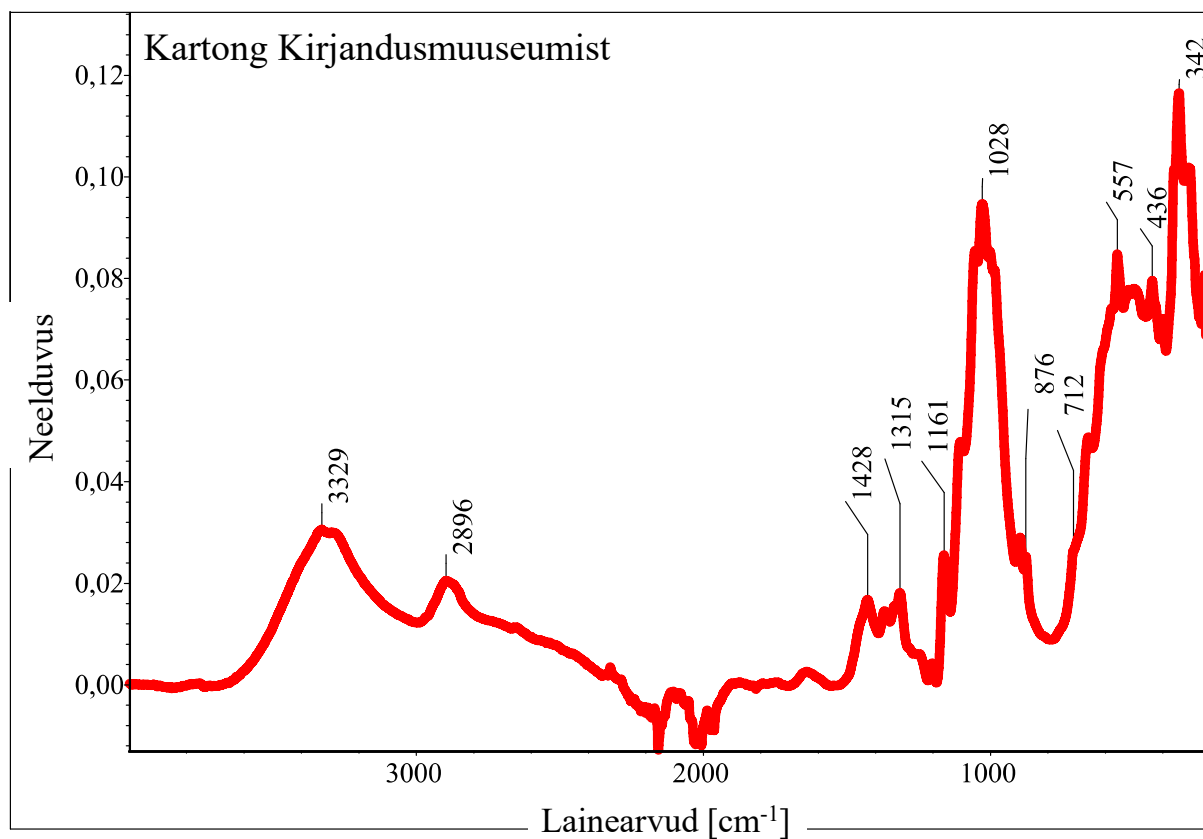
Nimi	Retseptijärgne sisaldus [g/100g]	TG meetodiga saadud sisaldus [g/100g]	TG meetodil leitud sisaldus võrreldes retseptijärgse sisaldusega
Kaoliini sisaldavad paberid			
Paber A1	2	1,87	93%
Paber A2	5	4,22	85%
Paber A3	10	8,36	84%
Paber A4	15	12,91	86%
Paber A5	20	17,29	86%
Paber A6	25	21,46	86%
Paber A7	30	27,57	92%
Paber A8	40	36,76	92%
Paber A9	50	49,15	98%
Paber B1	5	4,17	84%
Paber B2	10	8,58	86%
Paber B3	15	14,03	94%
Paber B4	20	17,02	85%
Paber B5	30	29,65	99%
Paber B6	40	35,79	90%
Kriiti sisaldavad paberid			
Paber A10	2	1,64	82%
Paber A11	5	4,05	81%
Paber A12	10	7,90	79%
Paber A13	15	13,75	92%
Paber A14	20	17,86	89%
Paber A15	25	22,30	89%
Paber A16	30	27,38	91%
Paber A17	40	37,38	94%
Paber A18	50	45,90	92%
Paber B7	5	4,36	87%
Paber B8	10	8,99	90%
Paber B9	15	13,85	92%
Paber B10	20	19,43	97%
Paber B11	30	28,64	96%
Paber B12	40	36,83	92%

LISA 6

Tabel 6. Kolmekomponendiliste paberite retseptijärgne täiteainete sisaldus võrrelduna termogravimeetrilisel meetodil leitud sisaldusega.

Nimi	Täiteaineid kokku			Kaoliini sisaldus		Kriidi sisaldus	
	Retseptijärgne sisaldus [g/100g]	TG meetodiga saadud sisaldus [g/100g]	TG meetodil leitud sisaldus võrreldes retseptijärgse sisaldusega	Retseptijärgne sisaldus [g/100g]	TG meetodiga saadud sisaldus [g/100g]	Retseptijärgne sisaldus [g/100g]	TG meetodiga saadud sisaldus [g/100g]
Paber A19	5	3,4	67%	2,5	1,68	2,5	1,68
Paber A20	10	8,9	89%	5	4,44	5	4,44
Paber A21	15	9,5	63%	5	3,16	10	6,32
Paber A22	15	10,7	72%	10	7,16	5	3,58
Paber A23	20	13,0	65%	10	6,51	10	6,51
Paber A24	25	18,1	73%	5	3,63	20	14,51
Paber A25	30	26,8	90%	15	13,42	15	13,42
Paber A26	40	32,7	82%	30	24,52	10	8,17
Paber C1	5	3,1	62%	2,5	1,54	2,5	1,54
Paber C2	7,5	1,9	26%	5	1,30	2,5	0,65
Paber C3	50	44,5	89%	25	22,26	25	22,26
Paber C4	45	37,4	83%	40	33,20	5	4,15

LISA 7



Joonis 17. Kirjandusmuuseumist pärit kartongi keskmistatud spekter.

INFOLEHT

Paberi kvantitatiivne analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil

Käesoleva töö raames töötati välja paberis sisalduvate täiteainete kvantitatiivseks analüüsiks sobivad mudelid kasutades ATR-FT-IR spektreid ning PLS meetodit. Praktilise töö käigus valmistati paberid, mis sisaldavad erinevas kontsentratsioonis täiteaineid. Loodi 2 kahekomponendilist mudelit: 1) Tselluloos + kriit; 2) Tselluloos + kaoliin ning kolmekomponentne mudel: Tselluloos + kriit + kaoliin, Täiteainete jaotumist paberis jälgiti ATR-FT-IR mikrospektromeetriga. Täpsete täiteainete kontsentratsiooni välja selgitamiseks ning paberi valmistamisel tekkinud kadude hindamiseks teostati termogravimeetrilised uuringud. Väljatöötatud kahekomponendilist kriidi kvantitatiivset mudelit rakendati Eesti Kirjandusmuuseumi arhiivipüsivale kartongile ning uuriti, kas kartong vastab nõuetele. Antud töös väljatöötatud kvantitatiivseid PLS mudeleid on võimalik rakendada paberis sisalduva kriidi ja kaoliini kontsentratsiooni määramiseks.

Märksõnad: ATR-FT-IR, PLS, paber, tselluloos, kriit, kaoliin

Quantitative analysis of paper using ATR-FT-IR spectroscopic method

In this Master's thesis a methodology for quantitative analysis of paper fillers was developed using ATR-FT-IR spectroscopy and PLS method. In the practical part, two-component (cellulose + kaolin or chalk) and three-component (cellulose + kaolin + chalk) papers with known filler concentrations were prepared. The homogeneity of papers was assessed with ATR-FT-IR microspectrometer. In order to obtain accurate filler concentrations in the prepared papers and to estimate the filler losses during paper production, thermogravimetric method was applied. As a practical application of the model, a sample of archival cardboard from Estonian Literature Museum was analysed. The developed models can be applied to quantitatively evaluate the concentration of chalk and kaolin in papers.

Keywords: ATR-FT-IR, PLS, paper, cellulose, chalk, kaolin

CERCS: P300 Analüütiline keemia / Analytical chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Liisa Eero

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Paberi kvantitatiivne analüüs ATR-FT-IR Spektroskoopilisel meetodil,

mille juhendaja on Teadur Signe vahus ja Prof Ivo Leito.

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.05.2020** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 22.05.2017