


# Photometrische Inline-Überwachung der Pigmentkonzentration hochgefüllter Lacke

Julia Guffart<sup>1,\*</sup>, Yannick Bus<sup>1</sup>, Marcel Nachtmann<sup>1</sup>, Markus Lettau<sup>2</sup>, Stefan Schorz<sup>1</sup>, Helmut Nieder<sup>2</sup>, Jens-Uwe Repke<sup>3</sup> und Matthias Rädle<sup>1</sup>

DOI: 10.1002/cite.201900186

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Der Einsatz von faseroptischen Rückstreuensensoren zur Inline-Überwachung der Partikelkonzentration in hochgefüllten Dispersionen und Lacksystemen wird dargestellt. Durch die Miniaturisierung des Abstandes zwischen Sender- und Empfängerfaser auf  $< 600 \mu\text{m}$  kann das eingetragene Licht auch hohe Dispersionsanteile von bis zu 60 % durchdringen. Aufgrund der Messanordnung finden sich sowohl Transmissions- als auch Streueinflüsse im resultierenden Signal. Es folgt eine mögliche Beschreibung der sich ergebenden nichtlinearen Messkurve mittels eines vereinfachten Modells.

**Schlagwörter:** Faseroptische Rückstreuensensoren, Hochgefüllte Dispersionen, Inline-Überwachung, Photometrie

*Eingegangen:* 16. Dezember 2019; *revidiert:* 06. März 2020; *akzeptiert:* 02. April 2020

## Photometric Inline Monitoring of Pigment Concentration in Highly Filled Lacquers

The use of fiber-optic backscattering sensors for inline monitoring of the particle concentration in highly filled dispersions and lacquer systems is shown. Through the miniaturization of the distance between transmitter and detection fiber to  $< 600 \mu\text{m}$ , the light can also permeate high disperse phase fractions of up to 60 %. Due to the measurement setup, both transmission and scattering effects can be found in the resulting signal. The possible mathematical description of the resulting nonlinear measured curve using a simplified model follows.

**Keywords:** Fiber-optic backscattering sensors, Highly filled dispersions, Inline monitoring, Photometry

## 1 Einleitung

Aktuelle Verfahren zur Herstellung von Farben und Lacken setzen größtenteils auf eine diskontinuierliche Vorgehensweise. Bei einer Umstellung von einem chargenweisen auf einen kontinuierlichen Prozess eröffnet sich die Möglichkeit einer energieeffizienteren und flexibleren Ausrichtung der Produktionsanlage. Dabei können der Energiebedarf sowie die Menge der anfallenden Abfälle bei einem kontinuierlichen Prozess mit dessen flexiblen Durchlaufzeiten deutlich reduziert werden [1]. Auch sind z. B. Kundenwünsche infolgedessen schneller und effizienter umsetzbar. Da kontinuierliche Prozesse sensibel auf schwankende Feedströme reagieren, ist eine der grundlegendsten Voraussetzungen, die bei der Umsetzung zu beachten ist, die Inline-Qualitätskontrolle. Es genügt nicht, nur die Qualität im Endprodukt zu überprüfen, vielmehr sind alle eingesetzten Edukte, die teilweise aus Feststoffen bestehen oder hochviskos sind, bereits während des Herstellungsprozesses zu überwachen. So muss bspw. bei der Fertigung einer Farbe die Überwachung der Pigmentkonzentration fortlaufend gewährleistet sein, da bereits eine geringe Abweichung zu einem verän-

derten Farbton oder einer veränderten Farbstärke führt. Beschrieben wird hier die Entwicklung eines optischen Sensors zur Qualitätsüberwachung der Edukte im hochkonzentrierten Zustand. Beispielhaft findet diese anhand der Konzentrationsüberwachung des Pigments Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), das als Überwachungszielgröße definiert ist, statt. Die Herstellung von Naturfarbprodukten ist ein erstes Anwendungsbeispiel für die Einbindung des Sensors in die Fertigungslinie.

<sup>1</sup>Julia Guffart, Yannick Bus, Marcel Nachtmann, Stefan Schorz, Prof. Dr. Matthias Rädle  
j.guffart@hs-mannheim.de

Hochschule Mannheim, Center for Mass Spectrometry and Optical Spectroscopy, Paul-Wittsack-Straße 10, 68163 Mannheim, Deutschland.

<sup>2</sup>Dr. Markus Lettau, Helmut Nieder  
AURO Pflanzenchemie AG – Naturfarben, Alte Frankfurter Straße 211, 38122 Braunschweig, Deutschland.

<sup>3</sup>Prof.-Dr. Jens-Uwe Repke  
Technische Universität Berlin, Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Deutschland.

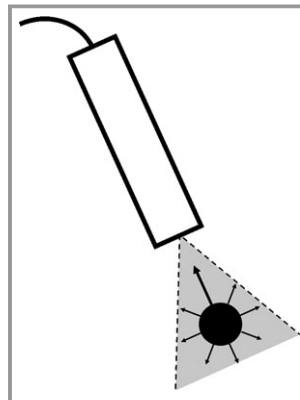
## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Spektroskopie-Rückstreuung

Zur optischen Spektroskopie gehören sämtliche Messmethoden, die auf der Wechselwirkung von Licht und Materie beruhen [2]. Oft wird monochromatisches Licht einer definierten Wellenlänge, das zuvor mittels eines Monochromators, z. B. eines Gitters, aus dem weißen Spektrum einer geeigneten Lampe (z. B. Halogenlampe) aufgespalten wird, auf die Probe geschickt [2] und mithilfe eines Strahlungsdetektors, z. B. eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers (SEV) detektiert [3]. Eine Alternative zum klassischen laborbasierten Spektrometer stellt ein faseroptischer Messaufbau dar. Dieser hat den Vorteil, dass er sich problemlos in eine Produktionslinie integrieren lässt und somit Inline-Messungen umsetzbar macht. Sind die Glasfasern, die von der Lichtquelle kommen, und diejenigen zum Detektor im 180-Grad-Winkel zueinander angeordnet, so wird nur die Intensität des Lichts gemessen, das die Materie (hier Partikel) zurückstret. Im Folgenden ist von Rückstreu-Spektroskopie oder -Photometrie die Rede. Um die unterschiedlichen Pigmentkonzentrationen erfassen zu können, wird unter Umständen und insbesondere im betrachteten Aufbau und Anwendungsfall nicht die komplette spektrale Information des VIS(visible)-Bereiches benötigt. Die Information einer bestimmten, bereits mit Untergrund und Rauschen verrechneten Wellenlänge ist dabei ausreichend. Daher kommt ein robustes und nachweisempfindlicheres Photometer zum Einsatz.

### 2.2 Mie-Theorie

Zu den maßgebenden optischen Eigenschaften der Pigmente zählt ihr Absorptions- und Streuvermögen [2]. Tritt eine Lichtwelle in eine pigmentierte Schicht wie bspw. einen Lack ein, so kann es zu folgenden Vorgängen kommen, wenn sie auf ein Pigment trifft: Sie wird absorbiert, gestreut oder geht ungehindert hindurch [4]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem zweitgenannten Effekt – der Streuung des Lichtes an den Pigmenten (Abb. 1). Die elektromagnetischen Wellen werden dabei in vielfältiger Weise abgelenkt; teilweise so, dass diese nicht mehr am Detektor ankommen [2]. Dies führt dazu, dass das nachgewiesene Signal immer sehr viel schwächer ist als das eingestrahlte. Deshalb werden für diese Art von Messungen sehr viel leistungsfähigere Detektoren benötigt als für die bekanntere Transmissionsanordnung. Mit der Mie-Theorie, die auf den Maxwell-Gleichungen beruht, lassen sich diese Streueigenschaften unter der Annahme kleinerer Konzentrationen beschreiben. Die Gleichungen finden Anwendung bei einem Modell, bei dem eine elektromagnetische Welle auf ein kugelförmiges Teilchen, wie hier ein Pigment, trifft [4]. Die Streuintensität ist hierbei eine Funktion des Streuwinkels, des Verhältnisses der Teilchengröße zur Lichtwellenlänge, der Polarisations-



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung der Lichtstreuung am Partikel durch Lichteintrag mit Sonde.

richtung sowie der Brechungsindizes von Teilchen und Lösungsmittel [2]. Die Gültigkeit dieser Theorie bedingt die Voraussetzung, dass es sich um Partikel zwischen 200 nm und 5  $\mu\text{m}$  handelt [2].

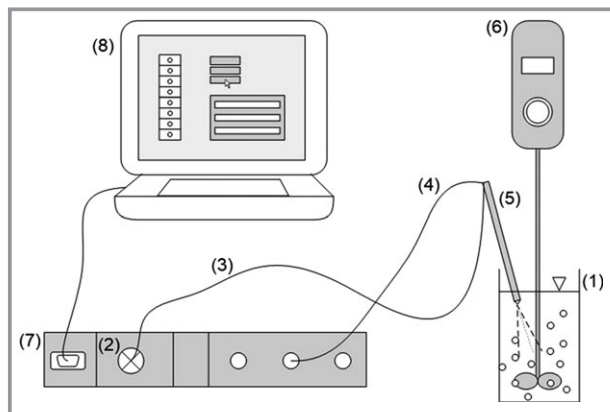
## 3 Material und Methoden

### 3.1 Stoffsystem und Messtechnik

Die Messungen finden zum Teil in einem Pigmentslurry, das 66 Gew.-% Titandioxidpigmente mit einer durchschnittlichen Größe von 0,19  $\mu\text{m}$  enthält, statt. Der Begriff Slurry beschreibt eine Suspension in Wasser. Sind die enthaltenen Partikel der Suspension jedoch kleiner als 1  $\mu\text{m}$  wird häufig von einer Dispersion gesprochen [5]. Weiterhin finden Messungen in einem aus dem Pigmentslurry gefertigten Lack statt. Dieser besteht aus 20 Gew.-% Titandioxidpigmenten, Binde- und Dispergiemittel sowie Verdicker und Additiven. Für die Untersuchung werden Verdünnungsreihen mit VE-Wasser angefertigt und vermessen.

Apparativ wird ein Photometer im roten Spektralbereich (660 nm) mit einem speziell entwickelten faseroptischen Sensor eingesetzt. Das Photometer setzt sich im Wesentlichen aus vier Komponenten zusammen: der Treiberschaltung, dem Integrator, dem ADC (Analog-Digital-Converter) und dem Mikrokontroller. Die Treiberschaltung dient zur definierten Ansteuerung der einzelnen Lichtquellen. Der ADC arbeitet als Current-to-Digital-Converter. Dieser übersetzt das Signal der Photodiode in ein äquivalentes digitales 16-Bit-Signal. Verschiedene Parameter, wie z. B. Integrationszeit (1 bis 1024 ms) und Empfindlichkeit (20 nA bis 5  $\mu\text{A}$ ), können ebenfalls angepasst werden. Der Mikrokontroller hat, neben der Kommunikation mit dem Messrechner, die Aufgabe, die einzelnen Komponenten gezielt anzusteuern, zu parametrisieren und die empfangenen Messwerte codiert der Messsoftware zu übermitteln. Der Sensor, eine Rückstreu-sonde, besteht aus einer Anrengungsfaser, um die sechs Detektionsfasern möglichst eng

angeordnet sind. Dadurch, dass der Abstand zwischen Anregungs- und Detektionsfaser sehr gering ist und damit die notwendige Durchdringungsstrecke durch das Produkt sehr klein, kann der Sensor auch optisch dichte, hochkonzentrierte Medien messen. Es sei darauf hingewiesen, dass dies eine Besonderheit für optische Sensoren dargestellt. Für die Messungen im Labormaßstab ist eine Überführung von mindestens 50 mL einer Probe in ein Becherglas, das zunächst als Probengefäß fungiert, nötig. In das Becherglas werden ein Überkopfrührer und die Rückstreusonde getaucht (Abb. 2). Die Rührgeschwindigkeit beträgt ca.  $330 \text{ min}^{-1}$ , die Integrationszeit aufgrund des zeitkritischen, späteren Herstellungsprozesses an der Anlage 10 ms bzw. 128 ms (je nach Detektor). Eine Abweichung der Pigmentkonzentration führt zu einer sofortigen Deckkraft- und/oder Farbtonveränderung, was folglich ein Ausschlusskriterium für den Lack bedeutet. Bei industrieller Farbherstellung wird auf das Endprodukt eine max. Abweichung von 2 % garantiert. Diese bezieht sich allerdings auf die Farbwerte der Base und nicht auf den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt.



**Abbildung 2.** Versuchsaufbau im Labormaßstab zur Bestimmung der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration des Lackes: (1) Becherglas mit Probe, (2) Lichtquelle, (3) Glasfaser für Lichteintrag, (4) Detektionsfaser, (5) Sonde, (6) Rührer, (7) Photometer, (8) Laptop.

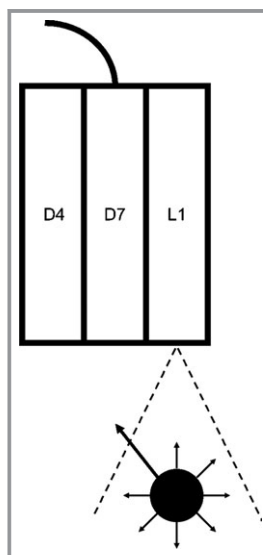
### 3.2 Unterschiedliche Detektoren

Allein durch den Austausch des Detektors, bei ansonsten gleichbleibender Messtechnik, ist die Verwendung des Messsystems für verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Ansprüchen möglich. Stand der Technik ist die Verwendung von sog. PIN (*positive intrinsic negative*)-Dioden. Die PIN-Diode gehört zu den Halbleiterdetektoren. Bei diesen wird durch ein eintreffendes Photon ein Elektron durch die Bandlücke des Halbleiters befördert und dadurch ein direkt messbarer Strom erzeugt. Dies setzt voraus, dass das Photon eine ausreichend hohe Energie besitzt [6]. In diesem Zusammenhang wird von dem inneren photoelektrischen Effekt gesprochen [7]. Wird eine PIN-Diode eingesetzt, ermöglicht diese eine kostengünstige und robuste Prozessüberwachung. Allerdings bleibt damit in den hier realisier-

ten Anwendungen ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) aus, was infolgedessen zur Limitierung der Anwendung dieses Detektors führen kann. Bei einer geforderten niedrigeren Nachweisgrenze ist daher die Verwendung eines Photomultipliers (hier: *customized photomultiplier* (CPM) der Firma ProxiVision GmbH) bevorzugt, da dieser ein höheres SNR aufweist. Dies kommt dadurch zustande, dass ein eintreffendes Photon ein Elektron aus der sog. Photokathode herausschlägt, das daraufhin elektrisch beschleunigt und in einer nachgeschalteten Verstärkerkaskade vervielfacht wird [6]. Somit ist eine  $10^6$ - bis  $10^7$ -fache Verstärkung möglich [2]. Im Gegensatz zu der PIN-Diode basieren CPMs auf dem äußeren Photoeffekt [7]. Durch dessen Verwendung ist die Zählung einzelner Photonen und dementsprechend eine höhere Sensitivität vorhanden und eine Erweiterung des zu messenden Konzentrationsbereiches möglich. Als Nachteil der CPMs sind im Vergleich zur PIN-Diode höhere Anschaffungskosten, eine größere Bauform und die mechanische Empfindlichkeit zu nennen [2].

### 3.3 Unterschiedlicher Abstand zwischen der Glasfaser für den primären Lichteintrag und der Detektionsfaser

Der Sensor besteht aus sieben 200- $\mu\text{m}$ -Glasfasern (fiberware Generalunternehmen für Nachrichtentechnik GmbH). Diese sind in hexagonalem Arrangement angeordnet. Der primäre Lichteintrag erfolgt durch die Faser Nr. 1 und Faser Nr. 2. Die Detektion findet mit der Faser Nr. 7 bzw. Nr. 4 statt, um den Einfluss unterschiedlicher optischer Weglängen zu quantifizieren (Abb. 3). Die restlichen Fasern sind für die aktuelle Anwendung nicht in Gebrauch, können aber für weitere analytische Methoden z. B. die Bestimmung des Wassergehalts eingesetzt werden. Der zuvor erwähnte



**Abbildung 3.** Schematische Darstellung des Sensors im Schnitt mit Lichtquelle Nr. 1 (L1), Detektor Nr. 4 mit kurzer Entfernung zur Lichtquelle (D4) und Detektor Nr. 7 mit weiterer Entfernung zur Lichtquelle (D7), je Glasfaser 200  $\mu\text{m}$  core + 40  $\mu\text{m}$  Mantel.

hexagonale Aufbau der Empfangs- und Sendefasern des Sensors ermöglicht eine miniaturisierte Anordnung, bei der sehr kleine optische Weglängen von 270  $\mu\text{m}$  (Faser Nr. 7) bzw. 570  $\mu\text{m}$  (Faser Nr. 4) entstehen. Dadurch kann die nachfolgend beschriebene vereinfachte Modellannahme und daraus abgeleitet die funktionale Abhängigkeit des Streulichts von der Konzentration des Titandioxids getroffen werden.

### 3.4 Modellentwicklung zur Vorhersage der $\text{TiO}_2$ -Konzentration

Das Licht dringt aus der Sendefaser in das Produkt ein und wird durch Streuung auf seinem Weg gedämpft. Die Berücksichtigung der Dämpfung erfolgt gemäß Lambert-Beer'schem Gesetz, beschrieben durch einen dekadischen Logarithmus mit negativem Exponenten. Dieser hängt von der Konzentration, Eindringtiefe und den Stoffeigenschaften (spezifische Extinktion) ab. Die beiden letztgenannten sind in der Konstanten  $K_1$  zusammengefasst. Des Weiteren kommt es an einer Stelle im Produkt zur Streuung, die das Licht auch in Richtung Detektor lenkt. Diese Streuung ist linear zur Konzentration und skaliert weiterhin mit den Streueigenschaften des Produktes. Außerdem ist die Absoluthöhe des Signales von der Gesamtempfindlichkeit des Messsystems und den Geometrieigenschaften abhängig. All diese Eigenschaften außer der Konzentration sind in der Konstanten  $K_2$  zusammengefasst. Das Licht wird auf dem Rückweg zum Detektor ebenso gedämpft, was in der Verdopplung des Exponenten im Logarithmus berücksichtigt ist. Das aus der Primärrichtung weggestreute, aber nicht direkt in den Detektor gelangende Licht ist jedoch nicht vollständig aus dem System verschwunden, sondern kann auf Umwegen noch zum Detektor gelangen. Vereinfachend wird dies durch die additive Konstante  $K_3$  berücksichtigt. Durch Anfitzen der Trainingskurve und unter Berücksichtigung der zuvor erklärten Konstanten ergibt sich folgende Gl. (1):

$$I_M = \left(10^{(-2c_{\text{TiO}_2} K_1)}\right) (c_{\text{TiO}_2} K_2) + K_3 \quad (1)$$

Zwei Fits sind nötig, um den kompletten Konzentrationsbereich abdecken zu können. Einer für niedrige  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen < 3,5 Gew.-% und einer für den Bereich von 3,5 – 18,0 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ . Der Grund kann in den vereinfachten Annahmen des Modellansatzes liegen.

Durch Umformung der zuvor beschriebenen Gl. (1) ergibt sich Gl. (2):

$$c_{\text{TiO}_2} = \frac{-w \left( -2 \ln(10) K_1 \left( \frac{I_M - K_3}{K_2} \right) \right)}{2 \ln(10) K_1} \quad (2)$$

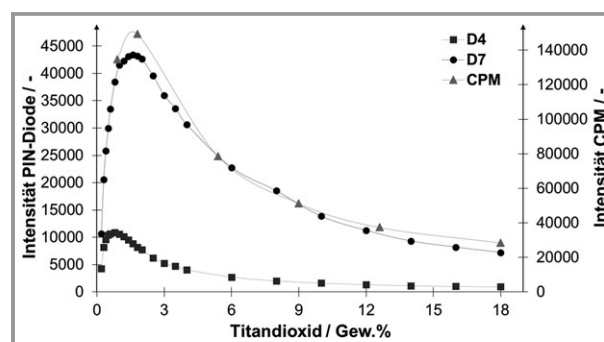
mit deren Hilfe sich die Konzentration an  $\text{TiO}_2$  in Gew.-% in der Testmessung berechnen lässt. Bei dem Zusammen-

hang  $w(z)$  handelt es sich um die Lambertsche W-Funktion, die definiert ist als die Umkehrfunktion von  $f(x) = xe^x$ . Es muss also zunächst der Wert für  $z$  im Zusammenhang  $w(z)$  berechnet werden, um die Konzentration berechnen zu können und anschließend die Gleichung  $z = xe^x$  nach  $x$  aufzulösen. Der Wert  $x$  entspricht dem Wert von  $z$  in der Umkehrfunktion von  $f(x) = xe^x$  und somit dem Ergebnis von  $w(z)$ . Bei bestimmten Werten für  $z$  kann es zu einem Ergebnis mit zwei  $x$ -Werten kommen von denen nur einer für die Berechnung von  $c$  geeignet ist. Durch weiteres Auflösen der Gleichung erhält man schließlich die Konzentration an  $\text{TiO}_2$  für die entsprechende gemessene Intensität  $I_M$ . Die Leistungsfähigkeit des entwickelten Modells wurde mit einer Testmessung geprüft.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Vergleich des Detektionsabstands

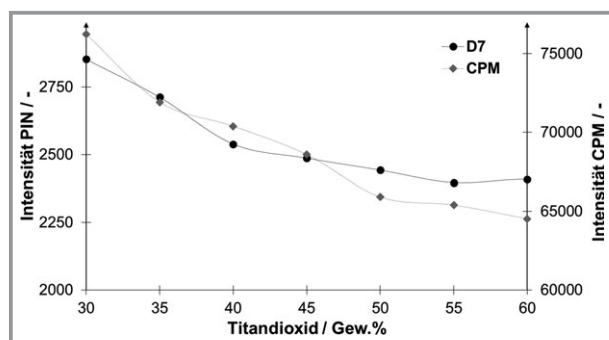
Abb. 4 zeigt den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt eines verdünnten glänzenden Lackes. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von 0,2 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  bis zur Endkonzentration von 18,0 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ . Bis ca. 1,8 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  steigen die Intensitäten kontinuierlich an und fallen nach dem Maximum stetig bis zum erreichten Konzentrationsendwert ab. Bei einem Vergleich der zuvor beschriebenen Detektoren, der PIN-Diode und dem CPM, zeigt sich, dass die Messkurven bei derselben Probe einen identischen relativen Verlauf aufweisen. Jedoch sind die Intensitäten des CPM-Detektors gegenüber der PIN-Diode um das 3-fache höher, ausgehend vom Peakmaximum der jeweiligen Integrationszeit. Wird die optische Weglänge zwischen Detektion und Lichtquelle vergrößert – also mit Faser Nr. 4 gemessen, so sinkt die Intensität gegenüber der Detektion mit der Faser Nr. 7 um ca. 75 % (bezogen auf das Peakmaximum) ab. Auch eine Verschiebung des Maximums nach links zu einer Titan-dioxidkonzentration von 0,9 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  ist zu erkennen.



**Abbildung 4.** Messung des Lackes bei unterschiedlichen Konzentrationen mit naheliegender Detektionsfaser (D7) bei Detektion mit PIN-Diode (Integrationszeit 128 ms) und CPM (Integrationszeit 10 ms) sowie mit der weiter entfernten Detektionsfaser (D4) detektiert mit der PIN-Diode (Integrationszeit 128 ms), Rührgeschwindigkeit 300  $\text{min}^{-1}$ .

## 4.2 Vergleich der Detektoren

Bei den Slurry-Proben zeigt der Detektorvergleich sogar eine Erhöhung der Intensität beim CPM, um durchschnittlich 883 200 counts (nach mathematischer Anpassung der Integrationszeit) gegenüber der PIN-Diode (Abb. 5). Der Titandioxidgehalt erstreckt sich über einen Bereich von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, wobei die Intensität mit steigender Konzentration abnimmt. Die Integrationszeit beim CPM beträgt 10 ms, bei der PIN-Diode sind es 128 ms. Somit ist eine sehr engmaschige Kontrolle der Messwerte möglich, was bei zeitkritischen Prozessen wie dem betrachteten von Vorteil ist. Bei Abweichungen ist eine sofortige Einleitung von Gegenmaßnahmen möglich. Im hier vorliegenden Fall erreicht der Detektionsbereich mit einem CPM bereits bei geringer Integrationszeit die maximale Ausnutzung. Folglich können mit einem CPM gegenüber einer PIN-Diode mehr Datenpunkte im gleichen Zeitabschnitt erzeugt werden.



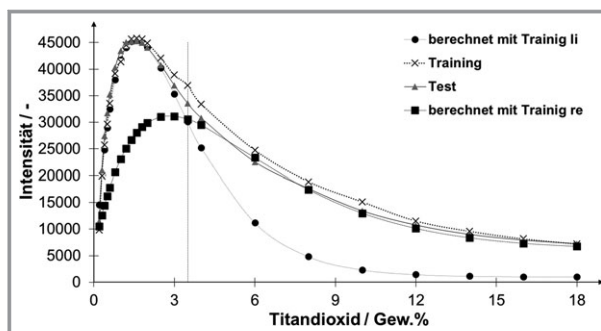
**Abbildung 5.** Messung des Pigmentslurrys bei unterschiedlichen Konzentrationen mit naheliegender Detektionsfaser (D7) bei Detektion mit PIN-Diode (Integrationszeit 128 ms) und CPM (Integrationszeit 10 ms), Rührgeschwindigkeit  $300 \text{ min}^{-1}$ .

## 4.3 Parameteridentifikation

Bei der Erstellung des Modells wurde darauf geachtet, dass eine physikalische Begründung zugrunde liegt. Jedoch handelt es sich nicht um ein rein physikalisches Modell, dazu sind zu viele Annahmen getroffen worden und Näherungen eingeflossen. So gilt die angenommene Lambert-Beer'sche Dämpfung nur für absorbierende Stoffe, nicht für stark streuende. Bei diesen kommt es zu Mehrfachstreuung, die das Einfachstreuensignal additiv überlagern. Wie ausgeführt, wurde dies einfach über einen simplifizierenden additiven Streulichtanteil, der unabhängig von der Konzentration ist, approximiert. Eine weitere Vereinfachung liegt in der prinzipiellen Annahme streuender Partikel ohne die Berücksichtigung von Nahordnungseffekten. Fernfeldtheorien, wie Mie-Streuung, Rayleigh-Streuung und Fraunhofer-Beugung, gehen davon aus, dass die Abstände zwischen den Partikeln deutlich größer sind als der Durchmesser der Partikel. Eine definierte Grenze wird jedoch von keinem der Autoren angegeben. Die Beschreibbarkeit der vorliegenden Messkur-

ven weist darauf hin, dass eine stark puristische Auslegung für den hier beschriebenen Anwendungsfall nicht sinnvoll ist.

Das Modell wurde für einen Konzentrationsbereich von 0,0–18,0 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  im Lack mit Erfolg getestet (Abb. 6). In Tab. 1 sind die dazugehörigen  $K$ -Werte aufgeführt, die zur Berechnung der Pigmentkonzentration herangezogen wurden. In Tab. 2 sind die Abweichungen aufgelistet, die das Modell aufweist.



**Abbildung 6.** Lackmessungen: Training-Sets und Testmessung zur Validierung (alle naheliegende Detektionsfaser (D7), Integrationszeit 128 ms, Rührgeschwindigkeit  $300 \text{ min}^{-1}$ ) sowie das entwickelte Modell (Training li und re).

**Tabelle 1.** Übersicht der Konstanten.

Modell	$K_1$ [-]	$K_2$ [-]	$K_3$ [-]
Training li	0,138	76 950	1000
Training re	0,077	24 300	6000

**Tabelle 2.** Übersicht der Fehler im entwickelten Modell. *RMSE*, root mean square error; *MAPE*, mean absolute percentage error.

$\text{TiO}_2$ -Konzentration [Gew.-%]	<i>RMSE</i> [Gew.-%]	<i>MAPE</i> [%]
< 3,5	0,13	9,88
3,5 – 18,0	0,89	6,50

## 4.4 Diskussion

Der steile Anstieg der Messkurve bei kleinen Konzentrationen ( $\text{TiO}_2 < 2,0 \text{ Gew.-%}$ ) lässt sich dadurch erklären, dass die Anzahl der Partikel stetig zunimmt und somit auch das zurückgestreute Lichtsignal höher wird. Ab einer Konzentration von 2,0 Gew.-% kommt es zu einem langsamen Abfall der Intensität. Ab diesem Punkt sind so viele Partikel in der Probe vorhanden, dass diese teilweise verhindern, dass das zurückgestreute Licht den Detektor erreicht. Dies wird durch Erhöhen des exponentiellen Teils in der modellhaften Gleichung berücksichtigt. Die Blockierung prägt sich mit zunehmender Konzentration des Titandioxids weiter aus. Im Modell ist bei geringen Konzentrationen der Exponen-

tialanteil der Gleichung noch fast bei dem Wert 1. Zusätzlich wird eine Dynamik fast ausschließlich durch den linearen Streuterm hervorgerufen. Mit zunehmender Konzentration steigt der Einfluss der Exponentialfunktion, der das Signal nach unten korrigiert und schließlich über den linearen Anteil dominiert. Das Zusammenspiel aus Exponentialfunktion und Linearanteil führt zu dem gefundenen Maximum. Die Intensität beim Detektieren mit Faser Nr. 7 ist generell höher als bei Faser Nr. 4. Da die optische Weglänge geringer ist, erfasst die Faser im Verhältnis mehr zurückgestreutes Licht. Die Verschiebung der Messkurve zwischen Faser Nr. 4 gegenüber Faser Nr. 7 nach links liegt daran, dass durch die größere optische Weglänge eine erhöhte Dämpfung bei ungefähr gleicher Streuung auftritt. Im Modell spiegelt sich dies wider, da hier der exponentielle Dämpfungsterm durch die erhöhte Weglänge schon bei kleineren Konzentrationen einen stärkeren Einfluss gewinnt.

Eine denkbare Erklärung für den *MAPE* von 9,88 % bzw. 6,55 % des Modells liefert der Einfluss der Agglomeration von  $\text{TiO}_2$ -Weißpigmenten während der Messung auf die Lichtstreuung. Wie Gesenhues in seiner Arbeit beschreibt, können sich durch Flockung der  $\text{TiO}_2$ -Pigmentteilchen zu Sekundärteilchen das Lackdeckvermögen und der Farbton ändern. Auch eine unvollständige Dispergierung der Pigmentteilchen schwächt die Lichtstreuereigenschaften [8]. Weiterhin konnte er mithilfe eines Modells, das auf der Überlappung der Streuquerschnitte von Teilchen ( $\text{TiO}_2$ ) in Agglomeraten (mit organischem Polymer als Lösung) beruht, den Streuvermögensverlust pro Teilchen ermitteln. Bei Teilchen der Größe 190 nm, wie sie in den hier durchgeführten Versuchen eingesetzt werden, beträgt der Streuvermögensverlust pro Teilchen im Agglomerat bereits etwa 10 % [8]. Die Agglomeration der Pigmentteilchen während der Messungen liefert daher eine mögliche Erklärung für den *MAPE*. Zur Einordnung des errechneten Fehlers *MAPE* wird eine weitere Arbeit herangezogen. Batra beschreibt in dieser Arbeit die Herstellung, die Messung und das Erstellen eines Modells zur Konzentrationsbestimmung von  $\text{TiO}_2$  in Polyethylenterephthalat-Extrusion mittels NIR (Nahinfrarot)-Spektroskopie [9]. Zwar sind hier bestimmte Messwerte zur Berechnung des Modells ausgeklammert und dienen nur der Validierung, dennoch stammen alle Messwerte aus ein und derselben Messreihe. Der dadurch resultierende niedrige *SEP* (*standard error of prediction*) von etwa 1 % ist im Vergleich zur Fehlerbestimmung in dieser Arbeit irreführend.

Kommt die beschriebene Sonde in einem anderen Anwendungsgebiet zum Einsatz, so ist diese einmalig auf den verwendeten Pigmenttyp, durch Anpassung der Integrationszeit, zu kalibrieren. Ebenfalls zu berücksichtigen ist der Einfluss des Partikelgrößenspektrums auf die Signalstärke. Dieser zeigt sich bspw. bei Nassmahlung und anschließender Lackherstellung. Die Einbaulage der Sonde ist flexibel wählbar, solange es zu keiner Entmischung der Suspension in der Produktionsanlage kommt.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Insgesamt zeigt sich, dass mit miniaturisierten faseroptischen Sensoren auch in hohen Pigmentkonzentrationen inline konzentrationsabhängige Messsignale detektierbar sind und die Beschreibung des Kurvenverlaufs durch ein mathematisches Modell möglich ist.

Die entwickelte Messtechnik zusammen mit dem Modell soll zukünftig bei weiteren hochgefüllten Suspensionen und Dispersionen angewendet werden. Hier sind beispielhaft als potenzielle Anwendungsfelder zu nennen: Emulgiervorgänge, Farbdispersionen, Vorgänge bei der Nasszerkleinerung, Fällungsreaktionen, Verlackungsreaktionen, Kristallisationsvorgänge. Allgemein kann durch die Anwendung eines mathematischen Modells die Sensitivität einer Messung bei zukünftigen Applikationen gesteigert werden, da die Auslegung der Sensoren gezielt möglich ist.

Das Projekt wird vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert (Fördernummer: 03ET1471E).

### Formelzeichen

$c_{\text{TiO}_2}$	[Gew.-%]	Konzentration Titandioxid
$I_M$	[-]	Intensität über Modell bestimmt
$K_1$	[-]	Dämpfungskonstante
$K_2$	[-]	Streuungskonstante die Streckung und Stauchung berücksichtigt
$K_3$	[-]	Offset
<i>MAPE</i>	[%]	mean absolute percentage error
<i>RMSE</i>	[Gew.-%]	root mean square
<i>SEP</i>	[%]	standard error of prediction


### Abkürzungen

ADC	Analog-Digital-Converter
CPM	customized photomultiplier
NIR	Nahinfrarot
PIN	positive intrinsic negative
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
Vis	visible

### Literatur

- [1] M. Wengert, S. Scholl, H. Nieder, *Farbe und Lack* **2017**, 17 (10), 48–53.
- [2] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [3] H. Haferkorn, *Lexikon der Optik*, Dausien, Hanau **1990**.
- [4] H. G. Völz, *Angew. Chem.* **1975**, 87 (20), 721–731. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19750872003>

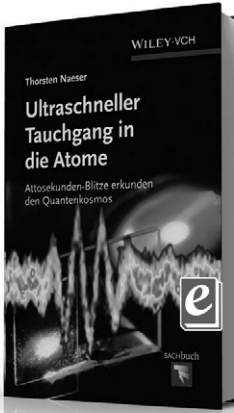
- [5] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. Aufl., Hirzel, Stuttgart 1988.
- [6] H. Neumann, G. Schröder, M. Löffler-Mang, *Handbuch Bauelemente der Optik*, 7. Aufl., Hanser, München 2014.
- [7] M. Löffler-Mang, *Optische Sensorik*, 1. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2012.
- [8] U. Gesenhues, *Farbe und Lack* 1999, 99 (3), 151–158.
- [9] J. Batra, A. Khettry, M. Hansen, *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34 (23), 1767–1772. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760342308>



# Neugierig?

## Sachbücher von WILEY-VCH

Jetzt auch als E-Books unter:  
[www.wiley-vch.de/ebooks](http://www.wiley-vch.de/ebooks)



THORSTEN NAESER  
**Ultraschneller Tauchgang in die Atome**  
Attosekunden-Blitze erkunden den Quantenkosmos

ISBN: 978-3-527-41125-2  
November 2013 300 S. mit 50 Abb. Gebunden € 24,90

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.  
Stand der Daten: August 2013

Als Wissenschaftler Anfang der 1990er Jahre begannen, Bewegungen von Atomen und Molekülen während chemischer Reaktionen zu »fotografieren«, hatte das mit klassischer Fotografie nur noch wenig zu tun. Das Prinzip jedoch blieb erhalten: Man nützt eine kurze Verschlusszeit um scharfe Bilder zu erhalten. Elektronen bewegen sich innerhalb von Attosekunden. Wer sie »fotografieren« will, muss ebenso schnell sein. Die Attosekundenphysik bietet diese Chance.

Die Jagd nach weitaus kürzeren Belichtungszeiten, noch winzigeren Sekundenbruchteilen und spektakulären Bildern aus dem Mikrokosmos ist in vollem Gang und Thorsten Naeser, Wissenschaftsjournalist, Fotograf und Öffentlichkeitsreferent am Institut für Attosekundenphysik des MPQ in Garching, schafft es in *Ultraschneller Tauchgang in die Atome* dieses faszinierende und noch junge Wissenschaftsgebiet allgemein verständlich darzustellen.

58795111308\_bu

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61  
D-69451 Weinheim

Tel. +49 (0) 62 01-606-400  
Fax +49 (0) 62 01-606-184  
E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

[www.wiley-vch.de/sachbuch](http://www.wiley-vch.de/sachbuch) WILEY-VCH