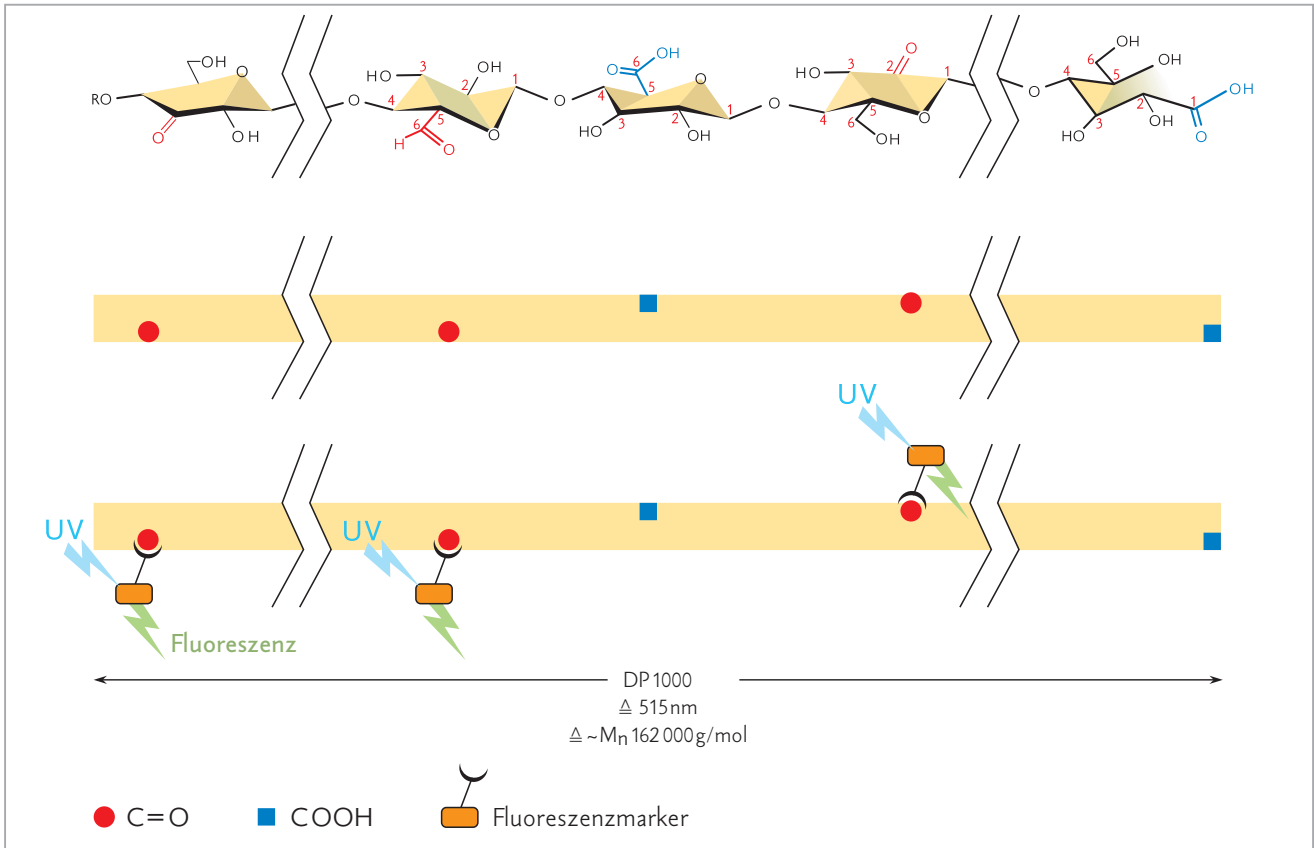


**Abb. 9.8 Carbonylgruppen (>C=O) entlang des Cellulosemoleküls.** In dieser Abbildung wird gezeigt, wie sich eine durchschnittliche Menge >C=O an einem Cellulosemolekül mit einem durchschnittlichen DP verteilen könnte. Jedes Cellulosemolekül hat eine reduzierende Endgruppe, weitere Carbonylgruppen werden sich mit großer Wahrscheinlichkeit an den Kettenenden und in amorphen Bereichen des Cellulosemoleküls gebildet haben.

fasern reduziert wird (DIN 54357:1978). Vermutlich aufgrund ihrer häufigen Verwendung in der Papierindustrie wird die Kappa-Zahl oft mit anderen Methoden verglichen (Wilson 1955), z. B. mit der Titration (Smith und Mitchell 1950) oder der kolorimetrischen Bestimmung (Albertsson und Samuelson 1962) von Carbonylgruppen.

Bei der Bestimmung der Kupferzahl, aber auch bei anderen konventionellen Methoden der Zellstoffcharakterisierung, werden Stoffsuspensionen der Probe eingesetzt, die mittels einfacher Laborausstattung, nämlich Tropfbüretten oder Titrationsautomaten, untersucht werden können. Die benötigte Probenmenge ist in den standardisierten Methoden so hoch, dass keine der Methoden für die direkte Untersuchung an historischen Proben eingesetzt werden kann. Selbst vergleichende Untersuchungen mit historischen Materialien, die grundsätzlich zerstört werden dürften, werden durch die ebenfalls begrenzte Probenmenge eingeschränkt. Von Vorteil ist jedoch ohne Zweifel, dass aufgrund der hohen Probenmenge Inhomogenitäten innerhalb des Probenmaterials ausgeglichen werden und man einen guten Durchschnittswert erhält.

Die neueste Methode in diesem Zusammenhang wird von Röhrling et al. (2002) beschrieben. Sie beruht auf selektiver Fluoreszenzmarkierung der Carbonylgruppe mit Carbazol-9-carboxyloxyamin (CCOA). Fluoreszenzdetektion ist eine der sensitivsten Quantifizierungsmethoden überhaupt und somit besonders dazu geeignet, geringe Mengen einer Substanz zuverlässig zu quantifizieren. Der Fluoreszenzmarker CCOA ist spezifisch für Carbonylgruppen, reagiert also nur mit diesen funktionellen Gruppen. Hydroxyl- und Carboxylgruppen werden nicht markiert und somit auch nicht detektiert (**Abb. 9.9**). Allerdings ist diese Methode sehr zeitaufwendig und apparativ ebenfalls sehr komplex. Für restauratorische Fragestellungen eignet sie sich sehr gut; sie wurde bereits für Fragestellungen im Bereich Tinten- und Kupferfraß (Potthast et al. 2008), Massenentsäuerung (Ahn et al. 2012), für die Bestimmung des allgemeinen Papierzustands, der Untersuchung von Nass-Trocken-Grenzflächen und von Auswirkungen des Bleichens (Henniges und Potthast 2009) angewandt. Hier ist von besonderem Vorteil, dass die geringe Probenmenge, die benötigt wird, in besonderen Fällen sogar eine Untersuchung am Original, zumindest aber an ausgeschiedenen Dokumenten ermöglicht. Die Methode der Fluoreszenzmarkierung wird durch die Tatsache limitiert, dass die Probe löslich sein muss; sie ist also im Vergleich zu traditionellen Titrationsmethoden, die auf einer Probensuspension beruhen, weniger universell einsetzbar.



**Abb. 9.9 Selektive Fluoreszenzmarkierung zur Quantifizierung von Carbonylgruppen.** Die oxidierten Funktionalitäten entlang des Cellulosemoleküls reagieren mit einem Fluoreszenzmarker, der nur mit Carbonylstrukturen reagieren kann (rot). Carboxylgruppen (blau) können mit diesem spezifischen Marker für Carbonylgruppen analytisch nicht erfasst werden.

Wenn Cellulose intensivem oxidativem Stress ausgesetzt ist, können neben den Carbonylgruppen auch Carboxylgruppen entstehen. Die Reihenfolge lautet: Hydroxylgruppen (native Cellulose) → Carbonylgruppen (zu dieser Gruppe gehören Aldehyde, erste Stufe der Oxidation) → Carboxylgruppen (zweite und letzte Stufe der Oxidation primärer Alkohole). Die Bildung von Carboxylgruppen ist folglich erst möglich, nachdem Aldehydgruppen entstanden sind. Große Mengen von Carboxylgruppen finden sich nativ bereits im Hemicellulosenanteil von Zellstoffen bzw. in Papieren.

Zur Bestimmung der Carboxylgruppen kann man eine Titration nach Umwandlung der Carboxylate in freie -COOH-Gruppen durchführen. Dabei bestimmt man den Verbrauch von Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), nachdem der Zellstoff in verdünnter Salzsäure gewaschen wurde, sodass die Fasersuspension mit einer Lösung aus  $\text{NaHCO}_3$  und Natriumchlorid reagieren kann. Das Filtrat wird mit 0,01 molarer Salzsäure titriert, als Indikator dient Methylrot für das Erreichen des Endpunktes (TAPPI T237 om-93). Eine weitere, sehr weit verbreitete Methode basiert auf der Reaktion von Methyleneblau mit den Carboxylgruppen der Cellulose (TAPPI T237 cm-08, Fardim et al. 2002). In einer Stammlösung mit bekannter Methyleneblaukonzentration wird eine Celluloseprobe suspendiert, die dann gemäß der Menge an Carboxylgruppen Methyleneblau absorbieren kann. Dann wird die »Verarmung« der Methyleneblaulösung mithilfe eines UV/Vis-Spektrometers bei einer definierten Wellenlänge vermessen und mittels einer Kalibrierungsgeraden, die aus Lösungen einer bekannten Konzentration erstellt wurde, quantifiziert.

Analog zur selektiven Fluoreszenzmarkierung für die Bestimmung der Carbonylgruppen gibt es auch eine für Carboxylgruppen spezifische Me-