

Neuere Arbeiten zum Photographic Activity Test (PAT)

Prof.Dr.Wilfried Löbach
Institut AOE der Fakultät IME
an der Fachhochschule Köln

2005

Gliederung

1	Einleitung und Problemstellung	2
1.1	Einleitung	2
1.2	Problemstellung.....	2
2	Der PAT.....	2
2.1	Testaufbau	3
2.2	Die Detektoren	3
2.3	Referenzmaterialien und Grenzwerte.....	3
3	Versuche zum Reaktionsmechanismus und zur Reproduzierbarkeit.....	4
3.1	Versuche zum Reaktionsmechanismus im Silbergelb-Detektor	4
3.2	Messungen mit dem Image Interaction-Detektor (Fade-Detektor).....	4
3.3	Messungen mit dem Stain-Detektor (Barytpapierdetektor).....	5
3.4	Vergleichsmessungen mit Materialproben und Detektoren aus dem IPI	6
4	Tests mit Verpackungsmaterialien für SchwarzWeiss-Fotomaterial (SW-PAT).....	6
4.1	Anbieter I von Archivmaterial	6
4.2	Anbieter II von Archivmaterial	6
4.3	Fototüten für Photofinisher und Minilabbetreiber.....	7
4.4	Stadtarchiv einer mittelgroßen westdeutschen Großstadt.....	7
4.5	Verschiedene Materialien.....	7
5	Tests mit Verpackungsmaterialien für Color-Fotopapiere (Color-PAT).....	7
5.1	Anbieter I von Archivmaterial	8
5.2	Hersteller II von Archivmaterial.....	8
5.3	Phototüten für Photofinisher und Minilabbetreiber.....	8
5.4	Verschiedene Materialien	8
6	Versuche mit einem farbigen Colorpapierdetektor	8
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	9
8	Abbildungen.....	10
9	Unterstützende Firmen und Einrichtungen	17
10	Literaturverzeichnis	18

Alle im Text benannten Abbildungen sind im Kapitel 8 Abbildungen aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit zusammen aufgeführt

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Problemstellung

Mit dieser Untersuchung sollte eine ganze Reihe bekannter Fragen^{5, 6} beantwortet werden bzw. neu angeschnitten werden.

- Wie stark streuen die Messungen und gibt es eine optimale Messanordnung
- Bestehen die Archivmaterialien eines Anbieters A den PAT
- Bestehen die Archivmaterialien eines Anbieters B den PAT
- Bestehen Consumer-Produkte wie z.B. Fototüten aus dem Supermarkt oder Fotofachhandel, in denen die Fotoabzüge vom Finisher ausgeliefert werden, den Test
- Bestehen zu erwartende schlechte Materialien wie Braune Briefumschläge oder ähnliches den Test
- Kann der Test wie in der Norm beschrieben problemlos auf Colorpapier ausgedehnt werden.

Um diese Fragestellungen strukturiert angehen zu können, wurde folgender Ablauf der experimentellen Arbeiten geplant.

1. Systematische Einarbeitung in die Methode mit Überprüfung der experimentellen Streuung und Arbeiten zum Reaktionsmechanismus
2. Tests mit Handelsprodukten eines Herstellers A, die bereits einmal den Test am IPI bestanden haben
3. Tests mit Handelsprodukten eines Herstellers B, die bereits einmal den Test am IPI bestanden haben
4. Tests mit Produkten der Hersteller A und B, die noch nicht getestet wurden
5. Tests mit Fototüten von Fotofinishern
6. Tests mit verschiedenen Materialien für die Aufbewahrung von Fotos
7. Ausdehnung der Tests auf Colorpapier, das zu Dmin (weiss) verarbeitet wurde
8. Wiederholungsmessungen bei unklarer Ergebnislage
9. Übertragung der Tests auf Colorpapier, das jeweils in den drei Grundfarben Yellow, Cyan und Magenta entwickelt wurde.

1.2 Einleitung

Von Verpackungsmaterialien aller Art können chemische Verbindungen auf verarbeitete (im allgemeinen Sprachgebrauch „entwickelte“) Fotomaterialien übergehen. In der über einhundertfünfzigjährigen Geschichte der Fotografie sind aus Museen und Archiven zahlreiche Fälle bekannt, in denen durch den Kontakt des verarbeiteten Fotomaterials mit dem Verpackungsmaterial Schäden am Fotomaterial entstanden sind. Verpackungsmaterialien sind in einer erweiterten Definition Materialien, die mit der Vorderseite und der Rückseite des Fotomaterials in Kontakt kommen können, z.B. Photoalben, Einlegefolien für Fotos, Umschläge, Fototüten, aber auch Klebstoffe für Fototüte, Tinten zum Beschriften oder Klebeetiketten. Um die potentielle chemische Reaktivität eines Verpackungsmaterials zu testen, bedarf es eines genormten Tests. In einer entsprechenden Arbeitsgruppe innerhalb der ANSI (American National Standard Institute) wurde mit Vertretern der Industrie und von unabhängigen Forschungsinstituten ein solcher Test ausgearbeitet und auch immer wieder überarbeitet. Dieser Test ist als PAT (Photographic Activity Test)¹ bekannt. Aussagekräftig ist er vor allem in Bezug auf SchwarzWeiß-Fotomaterialien. Der PAT hat für Hersteller von Archivmaterialien und für potentielle Kunden in Archiven und Museen enorme Bedeutung. Bei Neubeschaffungen von Archivmaterial wird in der Regel nur solches Material angeschafft, dass den Test bestanden hat. Einziger kommerzieller Anbieter, der diesen Test anbietet, ist das IPI (Image Permanence Institute) in Rochester, New York². Das IPI hat auf diesen Test ein Quasi-Monopol. Es war von Beginn an Mitglied in der Normkommission für diesen Test und ist fast als einziger im Besitz einer für diesen Test notwendige Prüffolie. Dabei handelt es sich um die AGFA-Silbergelbfolie³, die nur als Laborversuchsprodukt hergestellt wurde und nie als

kommerzielles Produkt erhältlich war. Im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit⁴ erhielt er Silbergelbfolien und mit diesen wurden vor Beginn dieser Arbeiten bereits orientierende Versuche zum PAT durchgeführt. Diese Vorversuche und Tests im Rahmen von Praktika führten zu stark streuenden und wenig reproduzierbaren Ergebnissen.

2 Der PAT

2.1 Testaufbau

Der PAT ist eine Testmethode, um den möglichen chemischen Einfluß eines Verpackungsmaterials auf verarbeitetes Fotomaterial zu testen. Er besteht darin, zwei verschiedene Detektorarten mit dem Testmaterial während 15 Tage bei 70°C und 86 % relativer Luftfeuchte in einem Klimaschrank einzulagern. Dies geschieht in einer speziellen Halterung und die Detektoren werden wie bei einem Sandwich übereinandergestapelt. Die Detektoren und das Testmaterial werden durch eine Zwischenlage aus Filterpapier getrennt. Dadurch wird diffundierenden chemischen Verbindungen der Übertritt vom Probenmaterial in den Detektor gewährleistet, es wird aber ein Verkleben des Probenmaterials mit der Detektoroberfläche verhindert.

Abbildung 1 zeigt den Testaufbau

2.2 Die Detektoren

Der eine Detektor wird als Image Interaction Detector bezeichnet. Er besteht aus fein verteiltem Silber in Gelatine auf einem Polyesterträger. Dieser Detektor ist die oben erwähnte AGFA-Silbergelbfolie. Sie ist nicht kommerziell erhältlich und kann als das Herzstück des Test bezeichnet werden. Der Silbergelb-Detektor simuliert chemische Reaktionen am Silberbild eines Fotomaterials. Die Reaktion kann homogen auf dem Detektor ablaufen und resultiert in einem gleichmäßigen Verblässen (**Fading**). Bei inhomogener Reaktion auf dem Detektor erscheinen ungleichmäßige fleckige Verfärbungen (**Mottling**). Das Fading kann messtechnisch durch Messen der Blaudichte vor und nach Einlagerung erfasst werden, das Mottling kann nur visuell beurteilt werden.

Der andere Detektor wird als Stain-Detector bezeichnet. Er besteht aus nicht entwickeltem, ausfixierten SW-Fotopapier (Baryt-Papier). Dieses ist noch kommerziell erhältlich. Dieser Detektor simuliert Schäden an der Gelatine, die sich in einem Vergilben (**Staining**) äußern. Hier wird ebenfalls die Blaudichte vor und nach der Einlagerung gemessen. Die Rückseite des Detektors wird durch eine darüber liegende Polyesterfolie vom darüber liegenden Probenmaterial getrennt, um einen direkten Kontakt zu vermeiden.

Beide Detektortypen sind universelle Detektoren. Sie repräsentieren produktunabhängig alle SchwarzWeiss-Fotomaterialien.

Bei Colormaterialien gibt es innerhalb des PAT nur einen Test für die sogenannte Restkuppleraktivität. Das sind die Farbstoffvorläufer, die nach der Verarbeitung an den nicht belichteten Stellen im Fotomaterial verbleiben. Diese Stoffe können bei Reaktion mit eindiffundierenden Stoffen des Verpackungsmaterials Verfärbungen ergeben. Der Versuchsaufbau ist wie beim SchwarzWeiss-PAT. Als Detektor dient in diesem Fall ein Colorfotopapier. Der Test ist detektorspezifisch, d.h. eine Aussage gilt jeweils nur für ein spezielles Colorfotopapier. Die Verfärbungen werden analog zum Stain-Test gemessen, allerdings müssen hierbei gleichzeitig Grün-, Rot- und Blaudichte gemessen werden.

2.3 Referenzmaterialien und Grenzwerte

Die Messwerte bezieht man auf ein Referenzmaterial, von dem man weiß, daß es als Verpackungsmaterial unschädlich ist. In der Norm wird als Beispiel das Filterpapier der Firma Whatman genannt. Dieses kommerziell leicht erhältliche Material wurde auch bei allen experimentellen Arbeiten eingesetzt. In der obigen Meßanordnung wird an Stelle des Probenmaterials ein weiteres Stück Filterpapier eingesetzt.

Die Grenzwerte betragen für den Image Interaction Detector $\pm 20\%$ vom Meßwert des Referenzmaterials. Eine Zunahme der Blaudichtedifferenz auf der Probe gegenüber dem Referenzwert beruht auf einer zusätzlichen Oxidation von Silber. Deshalb wird der obere Grenzwert auch als Oxidationslimit bezeichnet. Eine Abnahme der Blaudichtedifferenz auf der Probe gegenüber dem Referenzwert beruht auf einer zusätzlichen Reduktion von Silberionen im Detektor. Der untere Grenzwert wird deshalb auch als Reduktionslimit bezeichnet.

Für Mottling gibt es keinen Grenzwert, das Probenmaterial sollte kein Mottling produzieren.

Beim Stain Detector beträgt der Grenzwert $+ 0,08$ vom Meßwert des Referenzmaterials. Dies gilt genauso für den Colorpapier-Detektor.

Ein Material muß alle drei Einzeltests bestehen, damit es das Gesamtzertifikat Bestanden erhält.

3 Versuche zum Reaktionsmechanismus und zur Reproduzierbarkeit

3.1 Versuche zum Reaktionsmechanismus im Silbergelb-Detektor

Zum Reaktionsmechanismus der beschleunigten Alterungstests gibt es Literaturhinweise nur für den Silbergelbdetektor. Während der Inkubation wird durch die Reaktionsparameter Hitze und Feuchtigkeit die Oxidation von Bildsilber beschleunigt. Dabei entstehen aus dem gelben Silber farblose Silberionen. Dieses führt zum Verblassen (Fading) des Detektors. Meßtechnisch nimmt die Blaudichte des Detektors ab. Bezugsgröße für die Probenmaterialien ist dabei die Blaudichteänderung des Referenzprobenmaterials Filterpapier. Probenmaterialien, die mehr Oxidationsmittel als das Filterpapier enthalten, führen zu mehr farblosen Silberionen und damit zu einer größeren Blaudichteänderung als die Referenzprobe. Probenmaterialien, die reduzierende Stoffe freisetzen, vermindern die Oxidation wie bei der Referenz. Es entstehen weniger farblose Silberionen und die Blaudichteänderung ist geringer als bei der Referenz.

Um diese Theorie zu testen, wurden Filterpapierstreifen mit verschiedenen Konzentrationen an Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln behandelt und anschließend eingelagert.

Abbildung 2 zeigt die eingesetzten Substanzen und die Ergebnisse

Die beiden eingesetzten Oxidationsmittel bewirkten den erwarteten Schaden, allerdings resultierte kein homogenes Fading, sondern ein ungleichmäßiges, fleckiges Ausbleichen. Dagegen reagierten die beiden eingesetzten Reduktionsmittel nicht. Da nur diese beiden Reduktionsmittel eingesetzt wurden, kann keine allgemeine Aussage über das Verhalten von Reduktionsmitteln getroffen werden. Aus Zeit- und Kapazitätsgründen im Klimaschrank wurde dieser Untersuchungsteil nicht weiterverfolgt.

Zum Mottling wurden keine Untersuchungen vorgenommen. In der Literatur^{5,6} findet sich keine Hypothese, durch welche Reaktionen diese Braunverfärbungen mit Dichtezunahme zu erklären sind.

3.2 Messungen mit dem Image Interaction-Detektor (Fade-Detektor)

Herstellungsbedingt schwanken die Blaudichtewerte auf den Silbergelbfolien, die von AGFA zur Verfügung gestellt wurden, um einen Mittelwert von 3,20 zwischen ca. 3,14 und 3,23. Auf einem Detektor soll vor und nach der Inkubation an mindestens vier identischen Meßstellen die Blaudichteänderung ermittelt werden. Für beide Detektoren aus einer Sandwicheinheit resultieren insgesamt acht Messstellen. Von allen acht gemessenen Blaudichteänderungen soll der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet werden. Es gibt in der Norm keine Angabe, welche Standardabweichung noch zu tolerieren ist. Ein experimentelles Problem ist, dass vom Filterpapier nach der Entnahme der Proben aus dem Klimaschrank an der weichen Gelatineschicht des Detektors Fasern anhaften. Die Norm sieht vor, diese Fasern bei der Messung zu ignorieren bzw. an einer anderen Meßstelle als der ursprünglichen zu messen. Da für die veränderte Meßstelle der Ausgangswert nicht

bekannt ist, wird der ursprüngliche Wert eingesetzt. Dies führt natürlich zu einer Meßunsicherheit. Vorversuche mit dem Referenzmaterial Filterpapier zeigten, dass die Blaudichtewerte nach der Inkubation im Klimaschrank schwankten. Da keine Erfahrungswerte mit einer gleichzeitig eingelagerten größeren Probenzahl vorlagen, wurde in einer ersten Versuchsreihe die Reproduzierbarkeit des Referenzwertes getestet.

Die Detektorgröße wird in der Norm mit mindesten (2x10) cm angegeben. Die von AGFA gelieferten Folien sind alle auf ein Maß von (6x10) cm konfektioniert. Es wurden insgesamt drei Detektorgrößen eingesetzt, (2x10) cm, (3x10) cm und (6x10) cm. Es wurde mit Hilfe einer Schablone an vier Meßstellen beim (2x10)-Detektor, an fünf beim (3x10)-Detektor und an zehn beim (6x10)-Detektor gemessen. Vom IPI werden Folien in der Größe (2x12) cm mit vier Meßflächen verwendet.

Abbildung 3 enthält die verwendeten Detektorgrößen

Da mit der AGFA-Silbergelbfolie gleichzeitig auch das Mottling beurteilt wird und dies nur visuell bewertet wird, schien es sinnvoll, eine größere Detektorfläche als die Mindestfläche zu wählen. Bei den (6x10) cm Detektoren war allerdings nicht sicher, ob an den beiden innenliegenden Meßflächen die gleichen Feuchtigkeitsbedingungen vorlagen wie an den äußeren. Bei den Messergebnissen an diesen Stellen gab es keine signifikante Abweichung. Insgesamt wurden zwei verschiedene Messreihen durchgeführt.

In der ersten Meßreihe wurde der Sandwichaufbau mit zwei Detektoren gewählt und drei Detektorgrößen eingesetzt: sechs Proben mit (2x10) cm, drei Proben mit (3x10) cm und zwei Proben mit (6x10) cm. In der zweiten Meßreihe wurde auf den Sandwichaufbau verzichtet und nur ein Detektor mit nur zwei Detektorgrößen eingesetzt: fünf Proben mit (3x10) cm und drei Proben mit (6x10) cm. Allerdings erfolgte die Messung auf den (3x10) cm-Detektoren einmal mit linearer Anordnung der Messstellen und zum zweiten mit versetzter Anordnung. Bei beiden Messreihen wurden nur die Fade-Detektoren alleine und nicht zusammen mit den Stain-Detektoren in einer Halterung gemessen.

Abbildung 4 enthält die Ergebnisse der Messreihe 1 (Sandwichaufbau)

Abbildung 5 enthält die Ergebnisse der Messreihe 2 (Einfachaufbau)

Bei den Messungen mit zwei Detektoren im Sandwichaufbau wurden der Mittelwert aus den Einzelmessungen beider Detektoren gebildet. Es ergab sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Einzelergebnissen des oben liegenden und des unten liegenden Detektors. Insgesamt ist die Streuung der Mittelwerte geringer als erwartet. Bei den Messungen mit einfachem Aufbau resultiert ebenfalls nur eine geringe Streuung der Mittelwerte. Berücksichtigt werden muß zudem, dass bei der Kalibrierung des Messgerätes mit Teststreifen ebenfalls eine Streuung der Messwerte resultiert, die allerdings von geringerer Größe ist.

3.3 Messungen mit dem Stain-Detektor (Barytpapierdetektor)

Der Detektor selbst ist weiß mit einer minimalen Streuung der Blaudichtewerte. Durch Vorversuche, aber auch durch Literaturhinweise war bekannt, dass auf dem Stain-Detektor durch den Test nur gleichmäßige Vergilbungen ohne fleckige Verfärbungen erzeugt werden. Die Stain-Detektoren wurden unabhängig von den Fade-Detektoren getestet. Wie bei den Fade-Detektoren wurde ebenfalls mit drei Detektorgrößen gearbeitet. Insgesamt wurden sechs Detektoren mit dem Format (2x10) cm, drei mit dem Format (3x10) cm und einer mit dem Format (6x10) cm getestet. Die Abbildung 5 zeigt, daß die Streuung der Messergebnisse minimal ist. Dieses Ergebnis war auch erwartet worden.

Abbildung 6 enthält die Streuung der Messwerte auf den Stain-Detektoren.

3.4 Vergleichsmessungen mit Materialproben und Detektoren aus dem IPI

Nach Abschluß der Gesamtarbeiten wurden dem Autor vom IPI vier Materialproben, sowie Detektoren zur Verfügung gestellt, mit denen ein Vergleichstest mit den Detektoren des Autors durchgeführt werden sollte. Jede der Materialproben sollte zu einem der vorher beschriebenen unerwünschten Reaktionen führen. Dies sind im einzelnen das Überschreiten des Oxidationslimits, das Überschreiten des Reduktionslimits, Mottling und das Überschreiten des Stain-Limits.

Die Tests führten zu nahezu identischen Ergebnissen. Eventuell wurde dem Autor von AGFA eine modifizierte Version der Silbergelbfolien ausgehändigt. Die Detektoren des Autors wiesen größere Blaudichteänderungen auf als die IPI-Detektoren und nach dem Test war das Anhaften von Fasern an den Detektoren des Autors geringfügig höher. Da die Grenzwerte jedoch auf der prozentuale Änderung gegenüber dem Referenzwert beruhen, ergab sich für das Testergebnis keine signifikante Abweichung.

Abbildung 7 enthält den Vergleichstest von IPI- und AOE-Detektoren

4 Tests mit Verpackungsmaterialien für SchwarzWeiss-Fotomaterial (SW-PAT)

In der Literatur findet man nur spärliche Hinweise über Tests mit den dazugehörigen Messergebnissen. Da das IPI als kommerzieller Anbieter die Testergebnisse seiner Kunden verständlicherweise nicht veröffentlicht, ist man auf die Verkaufsprospekte des Fachhandels für Archivmaterialien angewiesen. Die Angaben über einen erfolgreich bestandenen Test werden in der Regel vom Handel von den Herstellern dieser Materialien übernommen. Üblicherweise lässt der Handel nur in Ausnahmefällen seine Vertriebsprodukte selber testen. Archivmaterialien ohne Testzertifikat können durchaus geeignet sein. Eine Liste von Produkten, die den PAT nicht bestanden hat, gibt es allenfalls beim IPI. Die große Anzahl der Verpackungsmaterialien, z.B. Photoalben und Phototüten, die die Verbraucher einsetzen und als Consumerprodukte bezeichnet werden, sind in Deutschland im Normalfall nicht getestet. Werbeaufschriften wie Formaldehydfrei oder archivfest, die man gelegentlich antrifft, haben keine Aussagekraft.

An einem breit ausgewählten Spektrum an Verpackungsmaterialien sollte untersucht werden, ob nur die Fachhandelsprodukte oder auch preisgünstige Alternativverpackungen den Erfordernissen des PAT genügen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass z.B. Verpackungsmaterialien aus minderen Papierqualitäten den Test nicht erfüllen würden.

4.1 Anbieter I von Archivmaterial

Begonnen wurden die Arbeiten zunächst mit Fachhandelsprodukten, bei denen der Hersteller, bzw. der Händler dieser Produkte eine ausführliche papiertechnische Information zur Verfügung stellt. Alle Handelsprodukte dieses Anbieters wurden beim Image Interaction Test (Silbergelb-Folie) in zwei verschiedenen Halterungen unabhängig voneinander getestet.

Zusätzlich wurde ein Versuchsprodukt getestet, das bei der Massenentsäuerung von Papier als Referenzmaterial für ein stark saures Papier dient. Hier wurden sogar drei unabhängige Tests mit der Silbergelbfolie parallel durchgeführt. Von diesem Produkt wurde angenommen, dass es den Test nicht besteht.

Alle Materialien einschließlich des schlechten Versuchsprodukts zur Papierentsäuerung bestanden.

Abbildung 8 enthält die Testergebnisse der Materialien von Anbieter I

4.2 Anbieter II von Archivmaterial

Hier wurden ebenfalls Handelsprodukte eines Anbieters getestet. Ein Fotoalbum, das noch nicht das PAT-Zertifikat erhalten hatte, wurde zweimal mit der Silbergelbfolie getestet. Die Version mit schwarzen Seiten fiel beim Mottling-Test durch. Bei einer späteren Wiederholungsmessung trat dieses Mottling nicht mehr auf. Da es sich um eine

Nachlieferung handelte, war nicht mehr zu klären, ob alle vier getesteten Materialstücke aus derselben Charge waren.

Abbildung 9 enthält die Testergebnisse der Materialien von Anbieter II

4.3 Fototüten für Photofinisher und Minilabbetreiber

Viele Fotografien werden nach der Verarbeitung nicht archiviert, sondern in Fototüten belassen. Das sind die Tüten, in denen der belichtete nicht entwickelte Film zur Verarbeitung abgegeben wird. Nach der Verarbeitung werden die Papierabzüge in der selben Fototüte zurückgegeben. Auch Abzüge von digital erstellten Fotografien werden in diesen Tüten an die Auftraggeber zurückversandt. Europas größter Photofinisher verwendet Tüten von vier Herstellern, die an einer Codierung zu erkennen sind (1,7,8,9). Von diesem Finisher zur Verfügung gestellte Tüten, aber auch selbst beschaffte Tüten aus Verbrauchermärkten oder ähnlichem wurden getestet. Alle Fototüten bestanden den Test.

Abbildung 10 enthält die Testergebnisse der Fototüten

4.4 Stadtarchiv einer mittelgroßen westdeutschen Großstadt

Bei bestehenden Archiven öffentlicher Einrichtungen werden aus Kostengründen vielfach unsachgemäße und nicht geeignete Materialien zur Archivierung eingesetzt. So war für das Archiv einer mittelgroßen Stadt (300.000 Einwohner) von wesentlichem Interesse, ob die Verpackungsmaterialien in seinem Archiv als unkritisch einzustufen waren. Ein PAT mit ausgewählten repräsentativen Verpackungsmaterialien zeigte, daß drei von sechs Proben die Testkriterien nicht erfüllten.

Abbildung 11 enthält die Testergebnisse aus dem Archiv der mittleren Großstadt

4.5 Verschiedene Materialien

Vor allem im Consumerbereich werden wie bei den Fototüten der Photofinisher erwähnt, die verschiedensten Materialien zum Aufbewahren eingesetzt. Als wichtig angesehene Fotos werden meist in Fotoalben einsortiert, während weniger wichtige z.B. in Klarsichtfolien, Briefumschlägen, Prospekthüllen oder oft auch in Schuhkartons gelagert werden. Hier sollten einige Tests mit solchen Materialien einen Einblick geben. Ein repräsentativer Querschnitt ist wegen der Vielzahl der Materialien wohl nicht möglich. Erwartungsgemäß bestand ein brauner Briefumschlag den Test nicht, er führte zu erheblichem Mottling. Das stark holzschliffhaltige Papier wird von Konservatoren immer als ungeeignet eingestuft. Überraschend war dagegen, dass eine Klarsichthülle aus Polypropylen den Test bestand. Die vorhandenen Weichmacher in diesem Material werden von dem Test wohl nicht erfasst. Eine Diplomarbeit aus dem Institut für Restaurierung der FH-Köln wurde ebenfalls miteinbezogen.

Abbildung 12 enthält die Testergebnisse von Verschiedenen Materialien

5 Tests mit Verpackungsmaterialien für Color-Fotopapiere (Color-PAT)

Die Norm zum PAT enthält auch einen Abschnitt zur Durchführung eines Tests mit Color-Fotopapieren. Der Testaufbau ist wie beim SchwarzWeiss-PAT. Als Detektoren dienen zur Minimaldichte verarbeitete Fotopapiere, die dann weiß aussehen. In den Schichten der Fotopapiere sind noch Farbkuppler enthalten. Diese ergeben bei der Verarbeitung an den belichteten Stellen die Farbstoffe, an den unbelichteten Stellen bleiben sie farblos und man erscheint das Weiss des Papierträgers. Da die Farbkuppler sich bei den Color-Fotopapieren verschiedener Hersteller, manchmal auch beim selben Hersteller, chemisch unterscheiden,

kann der Test nur für das jeweilige Fotopapier aussagekräftig sein. Es gibt anders als beim SchwarzWeiss-PAT keinen universellen Detektor. Da der Testaufwand nicht mehr zu überblicken ist, wenn man jedes im Handel befindliche Color-Fotopapier testet, wurden in dieser Arbeit vier Fotopapiere eingesetzt. Von der Firma AgfaPhoto wurde das Papier Agfa-Laser III und von dem Photofinisher CeWe-Color AG wurden die drei Papiere Agfa-Prestige, Fuji-Chrysal Archive und Kodak-Royal zur Verfügung gestellt. Im Consumerbereich decken diese Papiere eine große Marktbreite ab.

Die Einlagerungsbedingungen sind beim Color-PAT milder, es wird nur bei 60°C getestet, ansonsten sind die Testbedingungen gleich. Bei höheren Temperaturen als 60°C können die Farbstoffkuppler Reaktionen eingehen, die normalerweise bei Raumtemperatur nicht ablaufen.

Meßgrößen sind die drei Farbdichtedifferenzen Rot, Grün und Blau. Gegenüber dem SchwarzWeiss-PAT bedeutet dies einen erheblich größeren Aufwand für Messungen und Auswertungen.

Alle getesteten Materialien haben den Test bestanden.

5.1 Anbieter I von Archivmaterial

Vom Anbieter I der Archivmaterialien wurden zwei Handelsprodukte und das in Abschnitt 4.1 näher beschriebene Testpapier für die Entsäuerung getestet.

Abbildung 13 enthält die Testergebnisse des Color-PAT von Anbieter I

5.2 Hersteller II von Archivmaterial

Vom Anbieter I der Archivmaterialien wurden vier Handelsprodukte getestet.

Abbildung 14 enthält die Testergebnisse des Color-PAT von Anbieter II

5.3 Phototüten für Photofinisher und Minilabbetreiber

Alle beim SchwarzWeiss-PAT getesteten Fototüten wurden auch beim Color-PAT getestet. Wie eingangs erwähnt haben alle Materialien den Test bestanden.

Abbildung 15 enthält die Testergebnisse des Color-PAT Fototüten

5.4 Verschiedene Materialien

Drei der bereits beim SchwarzWeiss-PAT getesteten Materialien wurden ebenfalls in den Color-PAT mit einbezogen.

Abbildung 16 enthält die Testergebnisse des Color-PAT Verschiedene Materialien

6 Versuche mit einem farbigen Colorpapierdetektor

Analog zu dem Aufbau beim SchwarzWeiss-PAT wurden insgesamt sechs farbige Colorpapier-Detektoren in einer Halterung mit Filterpapier als Referenzmaterial im Klimaschrank bei den milderen Bedingungen des Color-PATs eingelagert. Bei dem Papier handelte es sich um das AgfaPhoto-Laser III, das jeweils in den Grundfarben Yellow, Magenta und Cyan zu einer Farbdichte von ca 1,00 verarbeitet worden war. Auch bei einer fast sechswöchigen Einlagerungszeit war auf dem Colorpapier keine signifikante Farbdichteänderung messbar. Deshalb wurde die Meeßreihe abgebrochen, da eine Testdauer von länger als fünfzehn Tagen den Klimaschrank zu lange blockiert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Beim SchwarzWeiss-PAT wurde zunächst in breit angelegten Messreihen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dem Silbergelbdetektor, dem Stain-Detektor und einer optimalen Detektorgröße ermittelt. Wie aus der Literatur und Vorversuchen bekannt war, erwies sich die Schwankung beim Stain-Detektor als minimal. Da beim Silbergelb-Detektor bereits eine Schwankung der Blaudichte von bis zu 2% vorliegt, war bei den inkubierten Detektoren mit einer größeren Schwankung der Blaudichtedifferenzen zu rechnen. Diese hielt sich jedoch in engen Grenzen. Da in der Norm bei den Detektoren keine Angabe über die maximal tolerierbare Standardabweichung angegeben ist, sollte man Messungen, bei denen die Standardabweichung größer als 0,10 ist wiederholen. Neben der Messung des Referenzwertes mit Filterpapier sollte man eine zusätzliche Referenzmessung mit einem Material vornehmen, das entweder das Oxidationslimit oder das Reduktionslimit überschreitet. Diese Zusatzmessung bindet zwar Messkapazität, erhöht aber nach Ansicht des Autors die Zuverlässigkeit einer Meßserie erheblich.

Eine Detektorgröße von (3x10) cm-Folien mit fünf Meßstellen auf einer Folie werden für Erstuntersuchungen von unbekanntem Material gegenüber den Detektoren mit (2x10) cm mit vier Meßstellen wie in der Norm angegeben bevorzugt. Die etwas breitere Folie bietet nach den individuellen Erfahrungen des Autors mehr Chancen, Mottling oder vereinzelte kleine rundliche Flecken, sogenannte Hot Spots, zu erkennen.

Von den zahlreichen getesteten Materialien sind nur ganz wenige beim Test durchgefallen. In einem Fall ließ sich dieses Ergebnis jedoch nicht wiederholen. Beim Wiederholungstest lag allerdings keine identische Materialprobe vor. Da ein Teil der Testmaterialien als Handelsprodukte für den professionellen Archivbedarf bereits vom IPI getestet wurden, war bei diesen Proben das Ergebnis eine zusätzliche Bestätigung für das sichere Beherrschen der Arbeitsmethodik.

Für den sogenannten Amateurbereich, bei dem meist preiswerte Produkte ohne Zertifikat und in vielen Fällen die Fototüten der Photofinisher die Aufbewahrungsmittel der Wahl sind, erfüllten alle eingesetzten Tüten die Testkriterien.

Bei den vor Beginn der Tests als kritisch eingeschätzten Materialien fiel nur ein Produkt, ein brauner Briefumschlag aus holzschiffhaltigem Papier, durch den Test.

Allgemein kann man demjenigen, der an einer sicheren Aufbewahrung interessiert ist, auf die Produkte des Fachhandels zurückzugreifen.

Für den Bereich der Colorpapiere, die im Amateurbereich fast ausschließlich verbreitet sind, sollten mit diesen Testreihen verlässliche Aussagen getroffen werden. Da diese Messung nur für jeden Detektor einzeln aussagefähig sind und damit produktspezifisch sind, wurden insgesamt vier verschiedene Fotopapiere der drei großen Hersteller AgaFoto, Fuji und Kodak eingesetzt. Die eingesetzten Papierarten sind zumindest in Deutschland sehr weit verbreitet. Alle getestete Produkte bestanden den Test.

Ein umfassender Test sollte noch einmal mit Fotoalben, die im Bereich der Amateurfotografie die wohl am weitesten verbreitete Aufbewahrungsmöglichkeit sind, durchgeführt werden und zwar als SchwarzWeiss- und als Color-PAT.

Unbefriedigend ist, dass es keinen Test für die Beständigkeit der Farbstoffe in einem Colorfoto gegenüber dem Verpackungsmaterial gibt. Hier sollten die fehlgeschlagenen Versuche noch einmal mit höheren Temperaturen aufgenommen werden. Die Prüfung der Beständigkeit der Bildfarbstoffe gegenüber Wärme und Feuchte wird bei einigen der getesteten Papiere nach Herstellerangaben bei höheren als der Color-PAT-Temperatur durchgeführt. Die inhärente Beständigkeit ist also so groß, daß mit Filterpapier als Referenz keine ausreichende Farbdichteänderung erzielt wird.

8 Abbildungen

Abbildung 2: Testaufbau

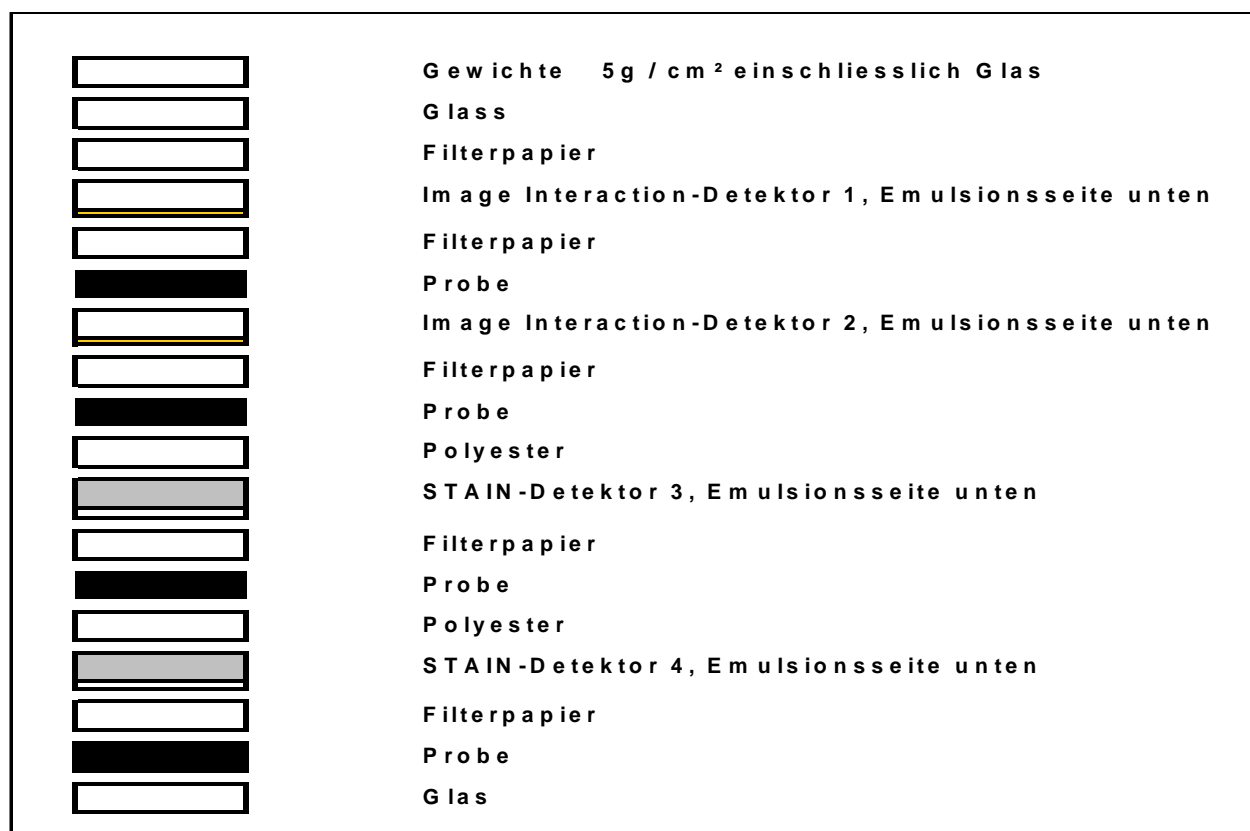


Abbildung 3: Verwendete Oxidations- und Reduktionsmittel

Behandlungsmittel	Kategorie	Konzentration	Aussehen des Detektors
H ₂ O ₂	Ox.-Mittel	0,3-Gew.-%	unregelmäßiges Ausbleichen
K ₂ S ₂ O ₈	OX.-Mittel	0,3-Gew.-%	starkes Ausbleichen
Na ₂ SO ₃	Red.-Mittel	bis 3-Gew.-% getestet	keine Abweichung vom Referenzwert
K ₂ S ₂ O ₅	Red.-Mittel	bis 3-Gew.-% getestet	keine Abweichung vom Referenzwert

Abbildung 4: Verwendete Detektorgrößen

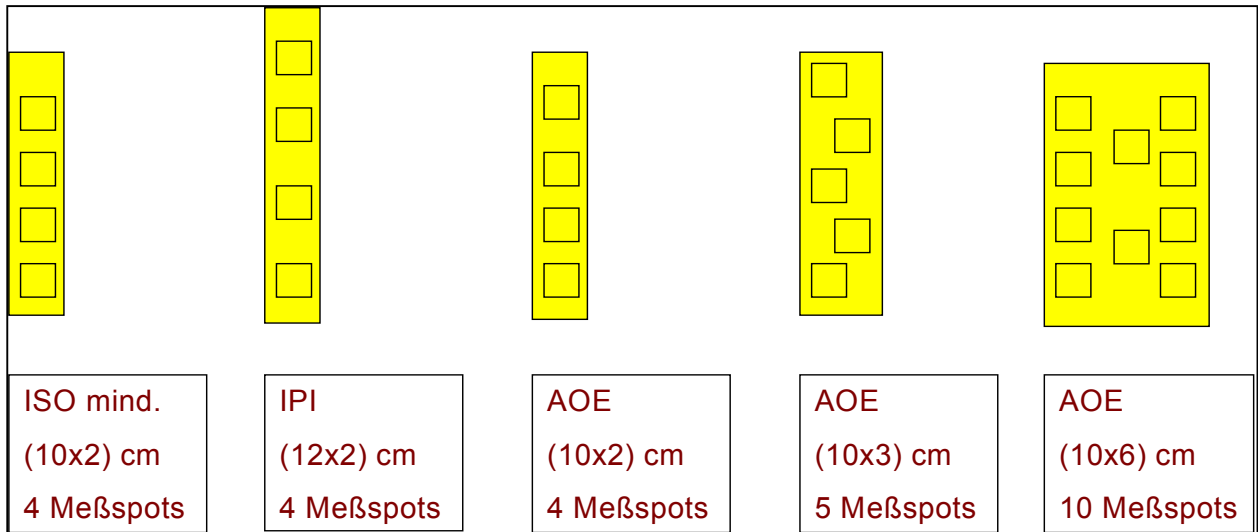
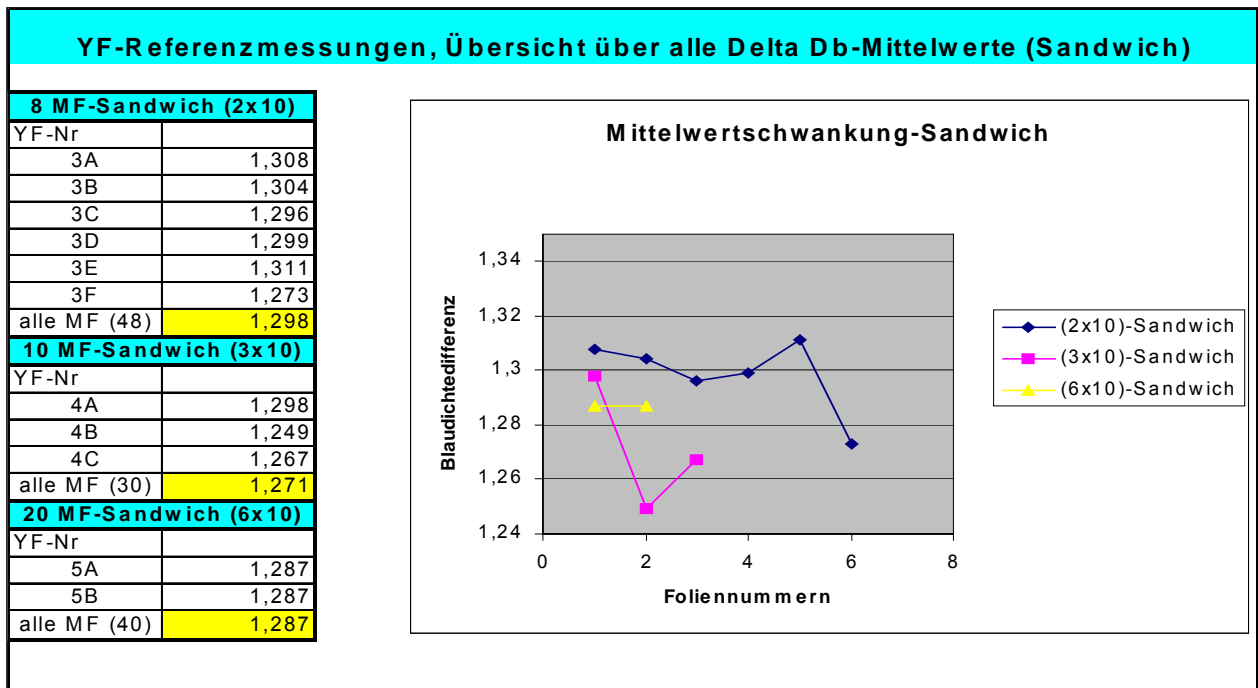


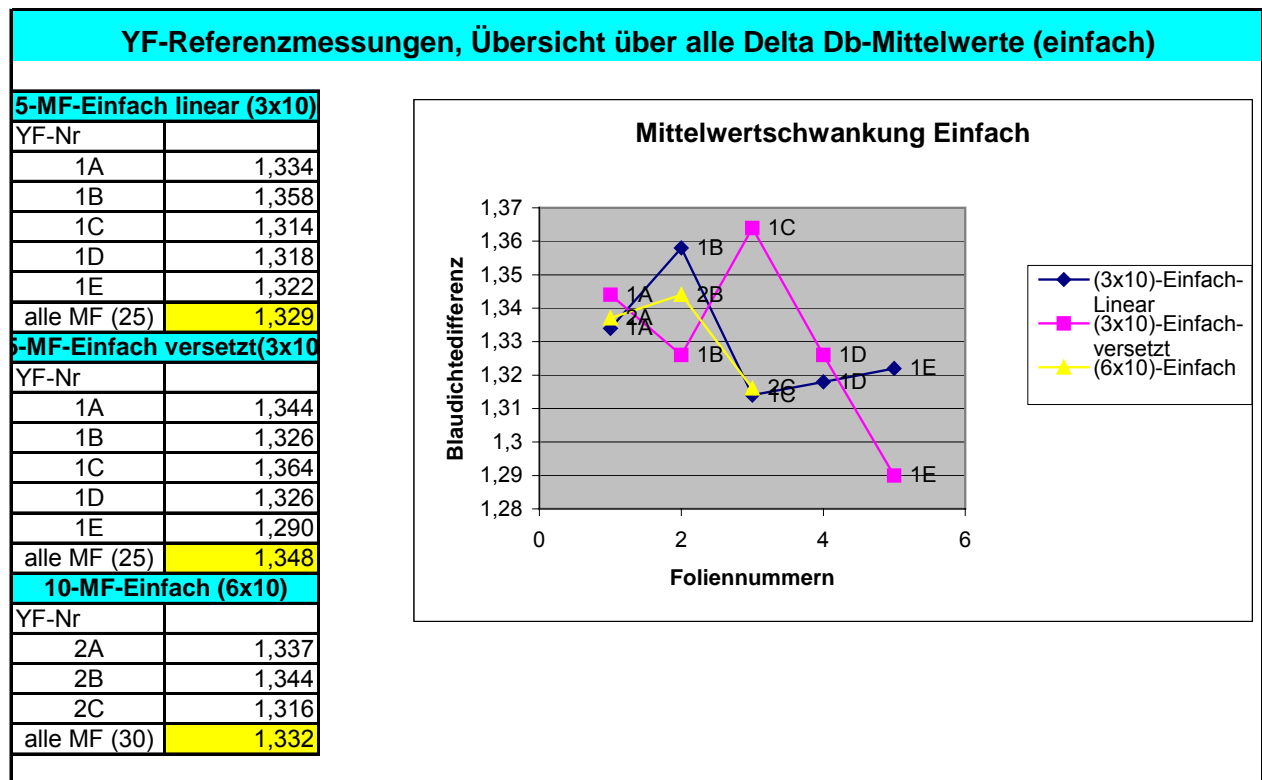
Abbildung 5 Meßreihe 1, Streuung der Mittelwerte auf den Fade-Detektoren (Sandwichaufbau)



YF-Referenzmessung: Messung mit dem Image Interaction Detector (Synonyme: Fade-Detector, AGFA-Silbergelbfolie, YF-Folie)

Delta Db: Differenz der Blaudichte an einer Messstelle vor und nach der Inkubation des Detektors

Abbildung 6: Meßreihe 2, Streuung der Mittelwerte auf den Fade-Dektoren (Einfachaufbau)



YF-Referenzmessung: Messung mit dem Image Interaction Detector (Synonyme: Fade-Detector, AGFA-Silbergelbfolie, YF-Folie)
 Delta Db: Differenz der Blaudichte an einer Messstelle vor und nach der Inkubation des Detektors

Abbildung 7: Streuung der Messwerte auf den Stain-Dektoren

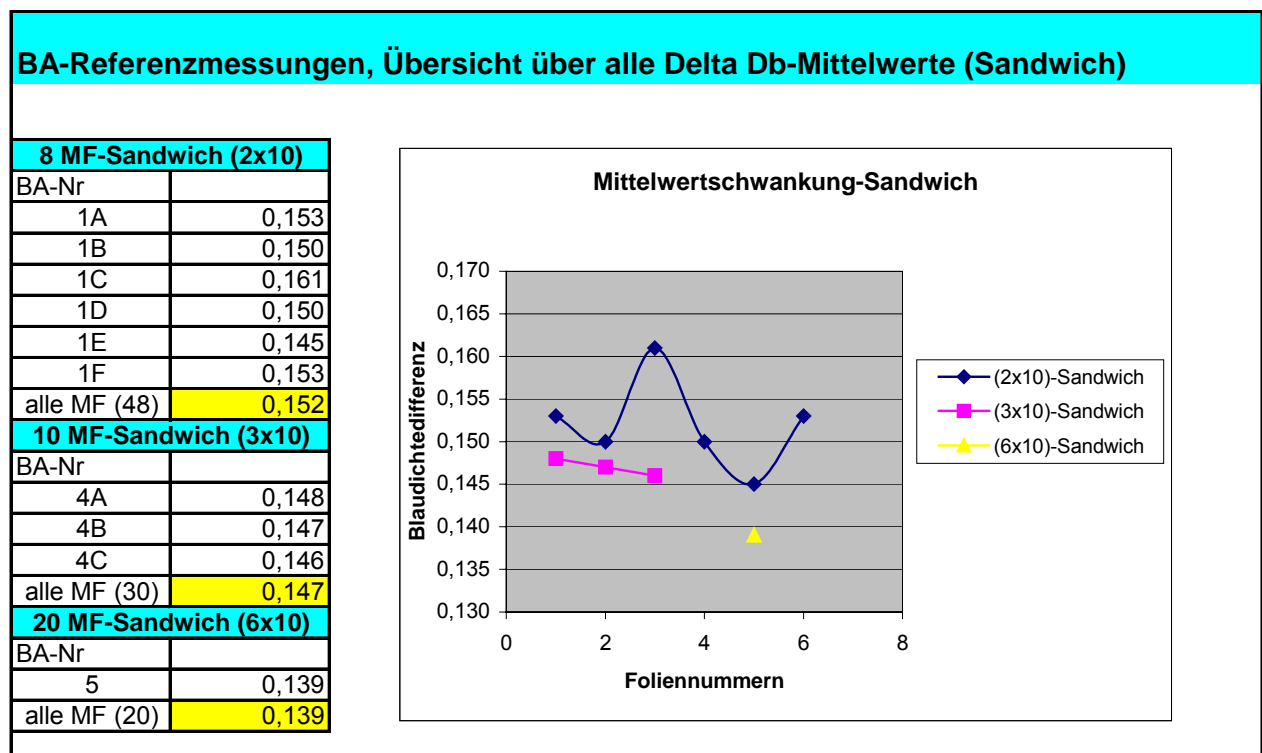


Abbildung 8: PAT-Vergleichstest mit IPI- und AOE Detektoren

PAT-Vergleichstest mit IPI- und AOE-Detektoren Testproben aus dem IPI								
Testprobe	IPI-Detektoren				AOE-Detektoren			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Fade: Ox.-Limit			NB	NB			NB	
Fade: Red.-Limit	NB	NB			NB	NB		
Mottling	NB	NB			NB	NB		
Stain				NB				NB
Gesamt	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
NB = Nicht Bestanden								

Abbildung 9: Testergebnisse des Anbieters I

SW-PAT Gesamtübersicht über die Testergebnisse				
	IMAGE INTERACTION	STAIN	MOTTLING	Gesamtergebnis
Detektor	(YF-Detektor)	(BA-Detektor)	YF-Detektor	Alle Detektoren
Messgröße	Blaudichte (ΔDb)	Blaudichte (ΔDb)	Visuell	
Anbieter I von Archivmaterial				
Fotoarchivpapier (Test A)	B	B	B	Bestanden
Fotoarchivpapier (Test B)	B		B	Bestanden
Passepartoutkarton Naturweiss (Test A)	B	B	B	Bestanden
Passepartoutkarton Naturweiss (Test B)	B		B	Bestanden
Passepartoutkarton Weiss (Test A)	B	B	B	Bestanden
Passepartoutkarton Weiss (Test B)	B		B	Bestanden
Hüllen für Mikrofiches (Test A)	B	B	B	Bestanden
Hüllen für Mikrofiches (Test B)	B		B	Bestanden
Fotoarchivwellpappe Hellgrau (Test A)	B	B	B	Bestanden
Fotoarchivwellpappe Hellgrau (Test B)	B		B	Bestanden
Fotoarchivwellpappe Naturweiss (Test A)	B	B	B	Bestanden
Fotoarchivwellpappe Naturweiss (Test B)	B		B	Bestanden
Fotoarchivkarton (Test A)	B	B	B	Bestanden
Fotoarchivkarton (Test B)	B		B	Bestanden
Testpapier ligninhaltig + sauer (Test A)	B	B	B	Bestanden
Testpapier ligninhaltig + sauer (Test B)	B		B	Bestanden
Testpapier ligninhaltig + sauer (Test C)	B		B	Bestanden

Abbildung 10: Testergebnisse des Anbieters II

SW -PAT Gesamtübersicht über die Testergebnisse				
	IMAGE INTERACTION	STAIN	MOTTLING	Gesamtergebnis
Detektor	(YF-Detektor)	(BA-Detektor)	YF-Detektor	Alle Detektoren
Messgröße	Blaudichte (ΔDb)	Blaudichte (ΔDb)	Visuell	
Anbieter II von Archivmaterial				
Passpartoutkarton Sorte A	B	B	B	Bestanden
Passpartoutkarton Sorte B	B	B	B	Bestanden
Passpartoutkarton Sorte C	B	B	B	Bestanden
Fotoalbum Karton Creme (Test A)	B	B	B	Bestanden
Fotoalbum Karton Creme (Test B)	B	B	B	Bestanden
Fotoalbum Karton Schwarz (Test A)	B	B	NB	Nicht Bestanden
Fotoalbum Karton Schwarz (Test B)	B	B	NB	Nicht Bestanden
Fotoalbum Karton Schwarz (Test A) Wiederholungsmessung	B	B	B	Bestanden
Fotoalbum Karton Schwarz (Test B) Wiederholungsmessung	B	B	B	Bestanden

Abbildung 11: Testergebnisse von Fototüten

SW-PAT Gesamtübersicht über die Testergebnisse				
	IMAGE INTERACTION	STAIN	MOTTLING	Gesamtergebnis
Detektor	(YF-Detektor)	(BA-Detektor)	YF-Detektor	Alle Detektoren
Messgröße	Blaudichte (ΔDb)	Blaudichte (ΔDb)	Visuell	
Fototüten				
Fotohandelskette 1 _ Tüte Nr.9	B	B	B	Bestanden
Fotohandelskette 2 _ Tüte Nr.8	B	B	B	Bestanden
Supermarktkette R _ Tüte Nr.1	B	B	B	Bestanden
Fotohandelskette 3 _ Tüte Nr.7	B	B	B	Bestanden
Elektronikmarkt _ Tüte Nr.8	B	B	B	Bestanden
Drogeriemarkt-Kette	B	B	B	Bestanden
Supermarktkette S _ Tüte Nr.8	B	B	B	Bestanden

Abbildung 12: Testergebnisse Stadtarchiv mittlere Großstadt

SW-PAT Gesamtübersicht über die Testergebnisse				
	IMAGE INTERACTION	STAIN	MOTTLING	Gesamtergebnis
Detektor	(YF-Detektor)	(BA-Detektor)	YF-Detektor	Alle Detektoren
Messgröße	Blaudichte (ΔDb)	Blaudichte (ΔDb)	Visuell	
Stadtarchiv (300.000-Einwohner Stadt)				
Seite aus Fotoalbum	B	NB	B	Nicht Bestanden
orange Pappe	B	B	B	Bestanden
Hängeregister	B	B	B	Bestanden
Pappkarton	B	B	B	Bestanden
SW-Photopapier-Karton	B	B	NB	Nicht Bestanden
grau-brauner Karton	B	B	NB	Nicht Bestanden

Abbildung 13: Testergebnisse von verschiedenen Materialien

SW-PAT Gesamtübersicht über die Testergebnisse				
	IMAGE INTERACTION	STAIN	MOTTLING	Gesamtergebnis
Detektor	(YF-Detektor)	(BA-Detektor)	YF-Detektor	Alle Detektoren
Messgröße	Blaudichte (ΔDb)	Blaudichte (ΔDb)	Visuell	
Diplomarbeit an FH-Köln				
Kapa Platte (Polystyrol)	B	B	B	Bestanden
entwickeltes Fotopapier (SW-Direktpositiv)	B	B	B	Bestanden
Verschiedene Materialien				
Brauner Briefumschlag Test A	B	B	NB	Nicht Bestanden
Brauner Briefumschlag Test B	B		NB	Nicht Bestanden
Negativhülle Pergamin	B	B	B	Bestanden
Fotohülle für Fotoalbum	B	B	B	Bestanden
Klarsichthülle PP	B	B	B	Bestanden

Abbildung 14: Testergebnisse Color-PAT von Anbieter I

Color-PAT												
Anbieter I von Archivmaterial												
Detektor	Agfaphoto Laser III			Agfaphoto Prestige			Fuji Crystal Archive			Kodak Royal		
Farbdichtedifferenz	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau
	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fotoarchivpapier	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Mikrofichehülle	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Testpapier	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
B = Bestanden												

Abbildung 15: Testergebnisse Color-PAT von Anbieter II

Color-PAT												
Anbieter II von Archivmaterial												
Detektor	Agfaphoto Laser III			Agfaphoto Prestige			Fuji Crystal Archive			Kodak Royal		
Farbdichtedifferenz	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau
Passpartoutkarton Sorte A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Passpartoutkarton Sorte B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Fotoalbum Karton Creme	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Fotoalbum Karton Schwarz	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

B = Bestanden

Abbildung 16: Testergebnisse Color-PAT Fototüten

Color-PAT												
Fototüten												
Detektor	Agfaphoto Laser III			Agfaphoto Prestige			Fuji Crystal Archive			Kodak Royal		
Farbdichtedifferenz	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau
Fotohandelskette 1 Tüte Nr.9	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Fotohandelskette 2 Tüte Nr.8	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Supermarktkette R Tüte Nr.1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Fotohandelskette 3 Tüte Nr.7	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Elektronikmarkt Tüte Nr.8	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Drogeriemarkt-Kette	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Supermarktkette S Tüte Nr.8	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

B = Bestanden

Abbildung 17: Testergebnisse Color-PAT Verschiedene Materialien

Color-PAT												
Verschiedene Materialien												
Detektor	Agfaphoto Laser III			Agfaphoto Prestige			Fuji Crystal Archive			Kodak Royal		
Farbdichtedifferenz	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau
Brauner Briefumschlag	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Fotohülle für Fotoalbum	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Klarsichthülle PP	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

B = Bestanden

9 Unterstützende Firmen und Einrichtungen

Im folgenden werden alle Firmen und Einrichtungen in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt, die die Arbeit unterstützen haben.

Agfaphoto, Leverkusen: Silbergelbfolien und verarbeitetes Colorpapier der Marke Laser III

CeWe Color AG, Oldenburg und Labor Mönchengladbach: verarbeitetes Colorpapier der Marken Agfa Prestige, Fuji Chrystal Archive, Kodak Royale

Klug Conservation, Immenstadt, Testpapier für Massenentsäuerung und andere Materialien für Präsentation und Archivierung von Fotos

IPI, Image Permanence Institute, Rochester New York, Silbergelbdetektoren und Testproben für Vergleichsuntersuchung

MonoChrom, Kassel, Berlin, Materialien für Präsentation und Archivierung von Fotos

10 Literaturverzeichnis

⁵ Reilly,J.M., D.W.Nishimura, and P.Z.Adelstein 1991. Improvements to the Photographic Activity Test in ANSI standard IT9.2. *Journal of Imaging Technology* 17(6)245-258

⁶ Kilde K.,2001. The Photographic Activity Test:-What Is It And How Is It Useful. *The Capstone Research Project, The Andrew W. Mellon Advanced Residency Program in Photograph Conservation, George Eastman House International Museum of Photography and Film*

¹ PAT, ISO 14523, Photography-Processed photographic materials –Photographic activity test for enclosure materials

² <http://www.imagepermanenceinstitute.org>

³ Weyde,E. 1972. A simple test to identify gases which destroy silver images. *Photographic Science and Engeneering*, 16 (4):283-286

⁴ Schmidt.A 1988 Die Herstellung und Charakterisierung von Gelbfilterschichten als Schadstoffdetektoren im Labormaßstab und die Untersuchung von chromogen erzeugten Farbstoffen hinsichtlich ihrer Stabilität in Alterungstests. *Diplomarbeit an der FH-Koeln*