Tampereen yliopisto

Milla Lappalainen

LIGNIINIJAUHEEN PARTIKKELIKOKO-MITTAUSMENETELMÄN KEHITYS LASERDIFFRATIOANALYSILLÄ

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Tammikuu 2022

TIIVISTELMÄ

Milla Lappalainen
Ligniinijauheen partikkelikokomittausmenetelmän kehitys laserdiffraktioanalyysillä
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden kandidaattiohjelma
Kandidaatintyö
1/2022

Laserdiffraktioanalyysi (LDA) on yleinen menetelmä partikkeleista koostuvan materiaalin partikkelikokojakauman mittaamiseen. Mittausmenetelmä perustuu valon ja partikkelin väliseen vuorovaikutukseen eli valonsirontaan. Partikkelikokojakaumalla on tärkeä merkitys niin materiaalin kuin lopullisen tuotteen laadun ja ominaisuuksien kannalta. Eri ominaisuuksia, joihin partikkelikoko vaikuttaa, ovat erimerkiksi liukenemisnopeus, jauheen virtaavuus, suspension viskositeetti, väri, stabiilisuus ja materiaalin homogeenisyys. Tästä syystä partikkelikokoanalyysiä käytetään muun muassa laadunvalvonnassa sekä tutkimus- ja kehitystyössä monilla eri teollisuuden aloilla kuten esimerkiksi elintarvike-, lääke-, metsä- ja kaivosteollisuuden aloilla.

Tämän työn tarkoituksena oli kehittää ligniinijauheen partikkelikokomittausta LDA:n kuiva- ja märkämittausmenetelmillä. Tavoitteena oli saada tietoa yksittäisten partikkelien (nk. *primääripartikkelien*) koosta. Lisäksi toisena tarkoituksena oli selvittää, miksi aikaisemmin kahdella eri LDA-laitteella tehtyjen mittauksien tulokset ligniinijauheelle ovat toisistaan poikkeavia. Tästä syystä työssä tutkittiin näiden eri LDA-laitteiden (*Mastersizer 3000* ja *PSA 1190*) partikkelikokomittausmenetelmien ja -tulosten vertailukelpoisuutta. Ligniinijauheen suuntaa antavaa partikkelikokoa, partikkelien muotoa, pinnan tasaisuutta ja optisia ominaisuuksia tarkasteltiin valo- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Sitten ligniinijauheelle suoritettiin partikkelikokomittauksia PSA 1190 -laitteen kahdella kuivamittausmenetelmällä sekä laitteen märkämittausmenetelmällä. Lopuksi ligniinijauheen partikkelikokoa mitattiin Mastersizer 3000 -laitteen kuiva- ja märkämittausmenetelmillä sekä tuloksia vertailtiin PSA 1190 -laitteen mittaustuloksiin.

PSA 1190 -laitteen kuivamittausmenetelmät eivät soveltuneet primääripartikkelien mittaamiseen. Mastersizer 3000 -laitteen kuivamittausmenetelmä sen sijaan soveltui ligniinijauheen partikkelikoon mittaamiseen, mutta menetelmälle ei voitu määritellä optimaalisia mittausparametreja. Mastersizer 3000 -laitteen märkämittaustuloksien ja valomikroskooppitutkimuksien perusteella havaittiin, ettei ilman mekaanista sekoitusta ja ultraäänikäsittelyä partikkelikasaumat hajonneet riittävästi. Tästä syystä mekaanista sekoitusta ja ultraäänikäsittelyä suositellaan käytettäväksi, kun halutaan tutkia ligniinijauheen primääripartikkelien kokoa märkämittausmenetelmällä. PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmää tutkiessa selvisi, että ligniinijauheelle aikaisemmin käytetty absorptiokertoimen arvo (1,0) ei ole sopiva. Sopivaksi märkämittausmenetelmässä käytettäväksi absorptiokertoimen arvoksi osoittautui 0,1.

PSA 1190 ja MS3000 -laitteiden välisten märkämittausmenetelmien vertailukelpoisuuden arvioitiin olevan suhteellisen hyvä. Ligniinijauheen mediaanikokojen ero märkämittaustuloksien välillä oli vain noin 2 %. Muiden partikkelikokojen välillä oli enemmän eroja, mutta niiden oletetaan johtuvan laitteiden ja mittausolosuhteiden välisistä eroista. Työssä havaittiin aikaisempien partikkelikokomittaustulosten erojen johtuvan siitä, että Mastersizer 30000 -laitteen kuivamittausmenetelmän tuloksia on vertailtu PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmän tuloksiin. Vertailukelpoisuuden arvioitiin olevan huono, mikäli kahden eri laitteen partikkelikokomittaukset ovat suoritettu eri mittausmenetelmin.

Avainsanat: Partikkelikokoanalyysi, partikkelikokojakauma, laserdiffraktio, ligniinijauhe

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämän kandidaatintyön kokeellinen osuus suoritettiin osana kesätöitä UPM:n Pohjois-Euroopan tutkimuskeskuksessa kesällä 2021. Työn teoriaosuuden sekä kokeellisen osuuden apuna olivat kirjallisuuslähteiden lisäksi laitteenvalmistajat sekä UPM:n tutkimuskeskuksen laboratorion sekä Analyysipalvelut -tiimin työntekijät.

Haluan kiittää kandidaatintyön ohjaajaani Sannaa työn ohjauksesta ja tuesta. Lisäksi haluan kiittää koko UPM:n tutkimuskeskuksen henkilökuntaa kiinnostavasta kesästä ligniinijauheen ja partikkelikokomittauksien parissa. Erityisesti haluan kiittää esimiestäni Tuomasta ja ligniinitiimiä mielenkiintoisesta kandidaatintyön aiheesta sekä mahdollisuudesta tehdä kesätyöprojektista kandidaatintyö. Haluan myös kiittää perehdyttäjääni Hannaa tuesta sekä yhteisistä pohdintahetkistä, jotka antoivat aina inspiraatiota jatkaa eteenpäin ja kokeilla jotain uutta. Lisäksi iso kiitos koko laboratorion henkilökunnalle avusta ja Jennalle perehdyttämisestä. Viimeisenä, muttei vähäisimpänä, lämmin kiitos yhteisen toimiston jakaneille mahtaville kesätyöntekijöille yhteisistä teehetkistä, tuesta ja hyvistä ideoista.

Tampereella, 7.1.2021

Milla Lappalainen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. LIGNIINI 3
2.1 Rakenne ja koostumus 3
2.2 Kraft-ligniini 4
2.3 Sovelluskohteet 5
3. PARTIKKELIKOKOANALYYSI 7
3.1 Partikkelit 8
3.1.1 Koko ja muoto 10
3.1.2 Kokojakauma 12
3.2 Laserdiffraktioon perustuva partikkelikokoanalyysi 16
3.3 Laitteen osat ja toiminta 17
3.4 Valonsironnan teoriat 18
3.5 Partikkelikokomittausmenetelmän vaiheet 22
3.6 Haasteet ja virhelähteet laserdiffraktioanalyysissä 23
4. PARTIKKELIKOKOMITTAUSMENETELMÄN KEHITYKSEN EDELLYTYKSET . 25
4.1 Näytteenotto 26
4.2 Optinen pitoisuus 27
4.3 Näytteen optiset ominaisuudet 29
4.4 Märkämittausmenetelmän kehittäminen 29
4.5 Kuivamittausmenetelmän kehittäminen 30
5. MATERIAALIT JA MENETELMÄT 32
5.1 Ligniinijauhe 33
5.2 Ligniinijauheen tutkiminen valomikroskoopilla 34
5.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi 35
5.4 Partikkelikokoanalyysi 35
5.5 PSA 1190 36
5.5.1 Kuivamittausmenetelmät 36
5.5.2 Märkämittausmenetelmä 38
5.6 Ligniinijauheen absorptiokertoimen määritys 38
5.7 Mastersizer 3000 39
5.8 Partikkelikokoanalyysilaitteiden väliset erot 40
6. TULOKSET JA ANALYSOINTI 42
6.1 Valomikroskooppikuvat 42
6.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat 50
6.3 Kuivamittaukset 54
6.3.1 PSA 1190 54

6.3.2 Mastersizer 3000 57
6.4 Absorptiokertoimen määrittely PSA 1190 -laitteella 59
6.5 Energian lisäämisen vaikutus dispersion stabiilisuuteen 61
6.6 MS3000 ja PSA 1190 -laitteiden vertailukelpoisuus 68
7. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET 72
LÄHTEET 76

LYHENTEET JA MERKINNÄT

D	partikkelin halkaisija (engl. diameter)
LDA	Laserdiffraktioanalyysi
MS3000	Mastersizer 3000 -partikkelikokoanalyysilaite
Obs	engl. obscuration, optinen pitoisuus
PSA	engl. particle size analysis, partikkelikokoanalyysi
PSA 1190	Particle Size Analyzer 1190 -partikkelikokoanalyysilaite
RSD	engl. relative standard deviation, suhteellinen standardipoikkeama
SEM	engl. scanning electron microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
D10	10 %:n kumulatiivinen partikkelikoko
D50	50 %:n kumulatiivinen partikkelikoko eli mediaani
D90	90 %:n kumulatiivinen partikkelikoko
D[4,3]	tilavuuspainotteinen partikkelikoon keskiarvo
Ψ	partikkelikokojakauman leveys
$I(\theta)$	kokonaissirontaintensiteetti sirontakulman funktiona
θ	valon sirontakulma
a	sironnan ja detektorin välinen etäisyys
x	dimensioton kokoparametri
k	absorptiokerroin

.

1. JOHDANTO

Partikkelikoolla, -muodolla ja kokojakaumalla on suuri vaikutus materiaalin prosessoituvuuteen, prosessimenetelmään sekä tuotteen lopullisiin ominaisuuksiin [1, s. 4]. Tällaisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi liukenemisnopeus, suspension viskositeetti, väri, jauheen virtaus, materiaalin koostumuksen homogeenisuus sekä stabiliteetti. Eri prosessointimenetelmiä, joihin partikkelikoolla, -muodolla ja kokojakaumalla voidaan vaikuttaa, ovat esimerkiksi sekoittaminen, jauhaminen, dispergointi ja tabletointi [2]. Tämän takia partikkelikokomittaukset ovat tärkeässä asemassa laadunvarmistuksessa, prosessimenetelmien säädöissä sekä tutkimus- ja kehitystyössä. Partikkelikokomittausmenetelmiä on olemassa monia eri ilmiöihin perustuvia, joista laserdiffraktioon perustuva mittausmenetelmä on yksi yleisimmistä sen monipuolisten ominaisuuksiensa ansiosta. Ligniinijauhetta voidaan käyttää monissa eri sovelluksissa, kuten esimerkiksi lujitemateriaalina. Tällöin partikkelikoon ja -jakauman tunteminen on tärkeää, sillä partikkelikoko vaikuttaa materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin. Tällä on puolestaan vaikutus esimerkiksi lopullisen tuotteen laatuun ja toiminnallisuuteen.

Tämän kandidaatintyön kokeellinen osuus suoritettiin osana kesätöitä UPM:n Pohjois-Euroopan tutkimuskeskuksessa kesällä 2021. Yrityksessä on aikaisemmin mitattu ligniinijauheen partikkelikokoa eri laitteenvalmistajien laserdiffraktioon perustuvilla laitteilla, PSA 1190 ja Mastersizer 3000 (MS3000). Näillä laitteilla tehtyjen partikkelikokomittausten tulokset ovat olleet toisistaan poikkeavia, vaikka mittaukset olivat suoritettu saman näyte-erän ligniinijauheelle. Tästä syystä työn keskeisempänä tavoitteena oli tutkia laitteiden partikkelikokomittaustulosten välistä vertailukelpoisuutta sekä kehittää laserdiffraktioanalyysin märkä- ja kuivamittausmenetelmiä ligniinijauheelle sopivaksi. Partikkelikokomittauksissa haluttiin tutkia kaikista pienempiä yksittäisiä partikkeleita eli niin sanottuja primääripartikkeleita.

Työ aloitettiin tutkimalla ligniinijauhetta valo- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Tämän jälkeen ligniinijauheen partikkelikokoa mitattiin PSA 1190 -laitteen eri kuivamittausmenetelmillä sekä märkämittausmenetelmällä. Lopuksi ligniinijauheen partikkelikokoa mitattiin MS3000 -laitteen märkä- ja kuivamittausmenetelmillä LUT-yliopiston Lappeenrannan kampuksen laboratoriossa. Partikkelikokomittausten jälkeen molempien laitteiden partikkelikokotuloksia vertailtiin keskenään vertailukelpoisuuden tutkimiseksi.

Tämän kandidaatintyön luvut 2–4 käsittelevät työn teoriaan liittyviä aiheita. Toisessa luvussa tarkastellaan ligniinin teoriaa eli sen rakennetta ja ominaisuuksia sekä tarkemmin kraft-ligniiniä ja sen sovelluskohteita. Kolmannessa luvussa tarkastellaan partikkelikokomittauksen teoriaa. Ensimmäisenä tarkastellaan partikkelin määritelmää sekä kuinka partikkelikoko ja -muoto vaikuttavat partikkelikokomittausmenetelmään. Tämän jälkeen esitellään partikkelikokojakauman teoriaa, jonka jälkeen tarkastellaan laserdiffraktioon perustuvaa partikkelikokomittausmenetelmää ja sen teoriaa. Lisäksi kolmannen luvun lopussa tarkastellaan laserdiffraktioon perustuvan partikkelikokomittausmenetelmän haasteita ja yleisimpiä virhelähteitä. Neljännessä luvussa perehdytään laserdiffraktioon perustuvan partikkelikokomittausmenetelmän kehittämiseen ja sen edellytyksiin. Lisäksi tarkastellaan erikseen sekä kuiva- että märkämittausmenetelmän kehityksen edellytyksiä. Tämän työn loput luvut 5–7 käsittelevät työn kokeellista osuutta. Viidennessä luvussa esitellään työssä käytetyt materiaalit ja analyysimenetelmät. Kuudennessa luvussa esitellään eri menetelmien tuloksia sekä analysoidaan niitä. Lopuksi seitsemännessä luvussa esitetään yhteenveto työn keskeisimmistä havainnoista, tuloksista ja johtopäätöksistä sekä esitetään eri jatkotoimenpide-ehdotuksia ligniinijauheen partikkelikokomittausmenetelmään liittyen.

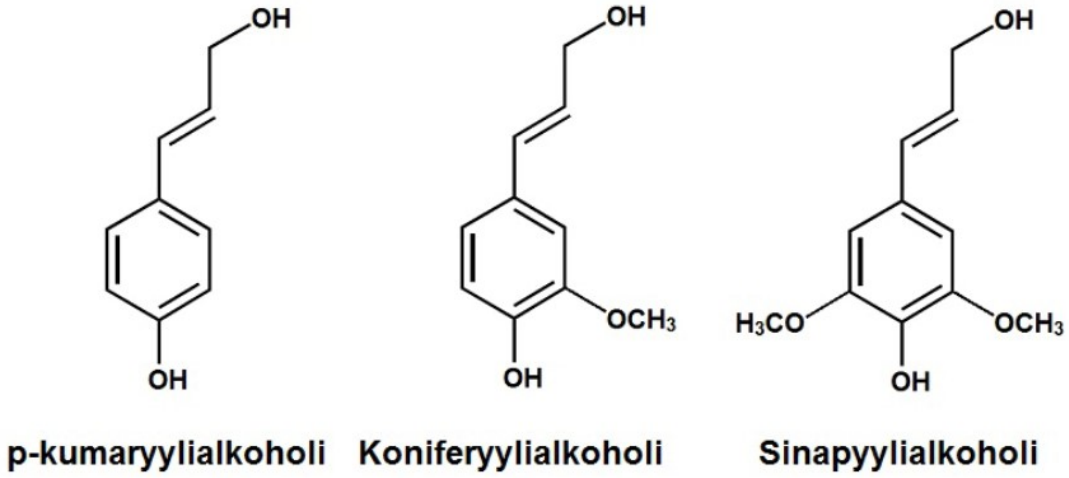
2. LIGNIINI

Ligniini on aromaattinen ja amorfinen biopolymeeri, joka on selluloosan ja hemiselluloosan lisäksi yksi keskeisin kuitujen soluseinän rakenneosa puissa ja muissa putkilokasveissa. Ligniini on toiseksi yleisin luonnossa esiintyvä raaka-aine heti selluloosan jälkeen [3, s. 76]. Ligniinin tehtävä puussa on toimia kuitujen liima-aineena ja antaa puun rakenteelle jäykkyyttä [4]. Luonnossa esiintyvä ligniini on ominaisuuksiltaan hydrofobinen, jonka vuoksi se osallistuu myös esimerkiksi veden kuljetukseen estämällä veden haihtumista [5, s. 2]. Tästä syystä ligniiniä esiintyy sellaisissa kasveissa, joissa veden johtuminen on tärkeää, kuten puissa ja muissa putkilokasveissa. Yleisesti ligniinin kuiva-ainepitoisuus kasvityypin mukaan on noin 15–40 % [6]. Ligniinit voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään sen perusteella, missä sitä esiintyy. Nämä ryhmät ovat pehmeät puut eli havupuut, kovapuut eli lehtipuut ja ruohokasvit. Merkittävimmät erot ryhmien välillä ovat ligniinin kuiva-ainepitoisuus sekä koostumus. Esimerkiksi eniten ligniiniä sisältävät havupuut, kun taas vähiten ruohokasvit [7, s. 28]. Havupuista esimerkiksi kuusen ligniinipitoisuus on noin 28 %, kun taas lehtipuista koivu sisältää noin 20 % ligniiniä [4].

2.1 Rakenne ja koostumus

Kemiallisesti ligniini on monimutkainen makromolekyyli, eikä vielä tähän päivään mennessä sen rakennetta ole pystytty määrittelemään tarkasti. Tämä johtuu siitä, että ligniinin polymeerirakenne on hyvin haaroittunut, epäsäännöllinen ja se koostuu molekyylimassoiltaan eri suuruisista rakenneyksiköistä [4]. Tämän lisäksi ligniinin rakennetta on vaikea tutkia muuttamatta sitä, sillä eri erotusmenetelmät muokkaavat alkuperäisen ligniinin rakennetta reagoimalla ligniinin funktionaalisten ryhmien kanssa [3, s. 78].

Ligniinin koostumuksesta on kuitenkin pystytty erottamaan kolme rakenneyksikköä, jotka ovat perusrakenteeltaan fenyylipropaaneja. Nämä rakenneyksiköt ovat esitelty kuvassa 1 ja ne ovat nimeltään p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi. Eri ligniiniryhmät sisältävät näitä kolmea rakenneyksikköä eri suhteissa, kuten esimerkiksi havupuissa ligniini koostuu enimmäkseen koniferyylialkoholista. Vastaavasti lehtipuissa ligniini koostuu puoliksi koniferyylialkoholista ja puoliksi sinapyylialkoholista. Näiden rakenneyksiköiden sitoutuminen on yksi syy ligniinin epäsäännölliselle rakenteelle, sillä toisiinsa sitoutuminen tapahtuu satunnaisessa järjestyksessä ilman systemaattista säännönmukaisuutta. [7, s. 40]



Kuva 1. *Ligniinin rakenneyksiköiden molekyylikaavat ja niiden nimet. [4]*

Ligniini sisältää eri funktionaalisia ryhmiä, kuten esimerkiksi metoksi-, hydroksyyli-, ja karbonyyliryhmiä [7, s. 40]. Usein ligniinit luokitellaan rakenneyksiköiden aromaattisiin renkaisiin liittyvien metoksiryhmien ($-OCH_3$) lukumäärän mukaan. Ligniinin rakenneyksikköä, jonka aromaattisessa renkaassa ei ole yhtään OCH_3-ryhmää, kutsutaan p-hydroksifenyyliksi, ja se on peräisin p-kumaryylialkoholista. Aromaattinen rengas, joka sisältää yhden metoksiryhmän on nimeltään guajasyyli ja se on peräisin koniferyylialkoholista, kun taas sinapyylialkoholin aromaattisessa renkaassa on kaksi OCH_3-ryhmää ja sitä kutsutaan syringyyliksi. [5, s. 3], [8, s. 1]

Puussa ligniini on sitoutunut selluloosaan vetysidoksin ja hemiselluloosaan kovalenttisin sidoksin. Nämä sidokset tekevät puun soluseinästä tiiviin ja sitovat kuidut toisiinsa antaen soluseinän rakenteelle jäykkyyttä. [3, s. 38] Kuitujen liima-aineena toimimisen lisäksi ligniini on antibakteerinen [9], hydrofobinen [10] sekä sillä on hyvä kestävyys UV-säteilyä ja hapettumista vastaan [3, s. 83]. Muun muassa nämä eri ominaisuudet sekä ligniinin suuri saatavuus sivutuotteena ja uusiutuvana raaka-aineena ovat herättäneet mielenkiinnon ligniinin mahdollisista sovelluskohteista.

2.2 Kraft-ligniini

Ligniiniä saadaan sivutuotteena teollisuudesta, jossa lignoselluloosaa käytetään raaka-aineena eri tuotteiden valmistukseen, kuten esimerkiksi paperin, tekstiilikuitujen ja biopolttoaineen valmistukseen [3, s. 75]. Näistä eniten ligniiniä tuottaa sellu- ja paperiteollisuus. Massan valmistuksen yhteydessä erotettua ligniiniä kutsutaan teollisuusligniiniksi.

Teollisuusligniinejä on erilaisia, ja ne voidaan jakaa ryhmiin erotusmenetelmän perusteella. Eri teollisuusligniinejä ovat esimerkiksi kraft-ligniini, alkaliligniini, lignosulfonaatti sekä organosolv-ligniini [3, s. 77], joista kraft-ligniini on tässä työssä merkityksellisin, sillä sitä käytetään tämän työn kokeellisessa osuudessa. Kraft-ligniiniä tuotetaan valkaisemattomasta sulfaattisellusta sivutuotteena. Sulfaattisellun osuus kaikista sellunvalmistusmenetelmistä maailmanlaajuisesti on noin 80 % [7, s. 61]. Teollisen ligniinin tuotanto maailmanlaajuisesti on noin 50–70 miljoonaa tonnia vuodessa, mutta suuresta sivutuotannosta huolimatta, sitä hyödynnetään enimmäkseen vain sellu- ja paperiteollisuudessa polttoaineena [9].

Sulfaattisellun keitossa käytetään korkeaa lämpötilaa (150–180˚C) sekä natriumhydroksidia ja natriumsulfidia sisältävää kemikaalia liuottamaan ligniini puulastuista. Keiton aikana muodostuu jätelientä eli niin kutsuttua mustalipeää, johon on liuennut ligniiniä noin 90 % sen alkuperästä. Mustalipeä erotetaan mahdollisimman tarkasti massasta pesemällä, jonka jälkeen ligniini erotetaan mustalipeästä. Kraft-ligniinin saostamiseksi ja talteen keräämiseksi on olemassa useita patentoituja menetelmiä, kuten esimerkiksi LignoBoost [11] ja LignoForce [12]. Ligniinin saostaminen ja talteen ottaminen perustuvat yleisesti ligniinin saostamiseen happamoimalla mustalipeää esimerkiksi hiilidioksidilla, suodattamalla ja lopulta pesemällä sakkapitoista ligniiniä happamalla vesiliuoksella epäpuhtauksien poistamiseksi. Lopuksi eroteltu ligniini kerätään talteen, kuivatetaan ja käsitellään lopputuotteen kannalta halutulla tavalla, esimerkiksi jauhamalla. Kraft-ligniini ei ole teollisista ligniineistä kaikista puhtainta, sillä se voi sisältää lähtöaineesta ja erotusmenetelmästä riippuen eri epäpuhtauksia, kuten esimerkiksi tuhkaa ja rikkiä. [7, s. 62–64]

Ligniinin alkuperä, käytetty erottelumenetelmä sekä käsittely vaikuttavat merkittävästi ligniinin ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi molekyylimassaan ja toiminnallisuuteen. Ligniinin erottelu ja käsittely voivat johtaa muun muassa suurempaan tai pienempään molekyylimassaan sekä vaikuttaa ligniinin liukenemiseen. Kraft-menetelmästä erotetun ligniinin molekyylimassa pienenee sekä ligniinin fenoliryhmiä irtautuu, joka kasvattaa ligniinin hydrofiilisyyttä. Lisäksi kraft-ligniinin rakenne muuttuu alkuperäiseen eli puussa esiintyvään ligniiniin verrattuna. [7, s. 63]

2.3 Sovelluskohteet

Sellu- ja paperiteollisuudesta saatavaa teollista ligniiniä tuotetaan kokonaisuudessaan yli 50 miljoonaa tonnia vuosittain, josta suurin osa hyödynnetään yhä energianlähteenä [13] ja vain muutamia prosentteja hyödynnetään kaupallisesti tuottamaan lisäarvoa tuotteille [14]. Teollisista ligniineistä kraft-ligniiniä tuotetaan noin 630 000 tonnia vuodessa

[3, s. 79]. Teollisten ligniinien matala kaupallinen hyödyntämisaste johtuu suurimmaksi osaksi ligniinin monimutkaisen rakenteen sekä heterogeenisyyden tuomista haasteista. Ligniini on fysikaalisilta ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan epästabiili, jonka vuoksi ligniinin käyttö sellaisenaan, ja ilman lisäkustannuksia, ei pysty korvaamaan kokonaan esimerkiksi petrokemikaalien käyttöä. Tästä syystä ligniinin yhtenä potentiaalisena sovelluskohteena on osittainen fossiilipohjaisten raaka-aineiden korvaaminen eri käyttökohteissa, kuten esimerkiksi hartseissa. [3, s. 75], [9, s. 235] Kraft-ligniini soveltuu muun muassa sidos- ja liima-aineeksi, kumin lujitemateriaaliksi, kestomuovien täyteaineeksi sekä dispergointiaineeksi väriaineissa [9, s. 236], [15, s. 175].

Ligniinin partikkelikoolla on tärkeä merkitys eri sovelluskohteissa, jonka vuoksi koon tunteminen on oleellista tuotteen valmistuksen, kehityksen ja ominaisuuksien tutkimisen kannalta. Esimerkiksi kumien lujitemateriaalina toimiminen riippuu ligniinin partikkelikoosta, koska koko vaikuttaa kumikomposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin [16,17]. Ligniinipartikkeleiden koko vaikuttaa myös esimerkiksi dispergointiaineiden stabiilisuuteen [18, 19].

3. PARTIKKELIKOKOANALYYSI

Partikkelikokoanalyysillä (PSA) tarkoitetaan mittausmenetelmää, jolla saadaan tietoa materiaalin, kuten esimerkiksi jauheen partikkelien kokojakaumasta. Partikkelikokojakauman mittaamiseen on olemassa monia eri vaihtoehtoja, ja niiden erot perustuvat eri fysikaalisten ominaisuuksien mittaamiseen hyödyntäen eri ilmiöitä. Muun muassa seulonta, sedimentaatio, kuva-analyysi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla sekä spektroskooppiset menetelmät, kuten esimerkiksi laserdiffraktioanalyysi, ovat esimerkkejä käytetyistä partikkelikokomittausmenetelmistä [20]. Tämän työn teoreettisessa osuudessa tarkastellaan vain laserdiffraktioon perustuvaa partikkelikokomittausmenetelmää, koska kyseistä menetelmää käytetään tämän työn kokeellisessa osuudessa.

Partikkelien koko, kokojakauma ja muoto vaikuttavat partikkelien prosessointiin, partikkeleista koostuvien materiaalien prosessoituvuuteen sekä tuotteen ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi mekaaniseen lujuuteen, tiheyteen ja termisiin ominaisuuksiin. Nämä ominaisuudet puolestaan vaikuttavat muun muassa lopullisen tuotteen laatuun, toiminnallisuuteen ja turvallisuuteen. [1, s. 3–5], [21, s. 1] Partikkelikoko vaikuttaa eri materiaalin eri ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi katalyyttien reaktiivisuuteen, suspension stabiilisuuteen, jauhemaalien ulkonäköön, jauheiden virtaavuuteen sekä keraamien pakkaustiheyteen [22]. Partikkelikoolla on siis suuri merkitys monella eri osa-alueella. Tästä syystä partikkelikokomittauksia käytetään muun muassa tutkimuksessa, tuotekehityksessä ja laadunvarmistuksessa, muun muassa elintarvike-, lääke-, metsä- ja kaivosteollisuuden aloilla sekä lisäksi osana maalien, papereiden ja päällysteiden valmistusta ja tutkimusta. [23], [24, s. 39]

Yli 75 % kaikista teollisuuden prosessoinnissa käytettävistä materiaaleista ovat partikkeleista koostuvia [1, s. 1], kun taas pelkästään kemian teollisuudessa valmistettavista tuotteista yli 66 % on valmistettu partikkeleista koostuvista materiaaleista tai tuotteiden prosessoinnissa käytetään niitä [24, s. 17]. Esimerkkejä partikkeleista koostuvista materiaaleista ovat eri jauheet sekä erilaiset dispersiot, kuten esimerkiksi nestemäiset seokset, kiinteät seokset ja aerosolit. Jauheita ovat esimerkiksi pigmentit, kun taas dispersioita ovat sellaiset seokset, jotka koostuvat vähintään kahdesta faasista, joita ovat jatkuva faasi ja dispergoitu faasi. Nämä faasit voivat olla olomuodoltaan kiinteitä, nesteitä ja/tai kaasuja. Nestemäinen seos voi koostua joko kahdesta nestemäisestä faasista (emulsio) tai nestemäisestä ja kiinteästä faasista (suspensio). Emulsioita ovat monet eri elintarvik-

keet, kuten esimerkiksi voi ja maito. Suspensioita puolestaan ovat sellaiset heterogeeniset seokset, joissa kiinteät partikkelit ovat sekoitettuna nesteeseen. [7, s. 176], [23] Esimerkiksi tässä työssä käytetty ligniinijauhe ja vesi muodostavat yhdessä suspension.

3.1 Partikkelit

Partikkelilla tarkoitetaan sitä pienintä erotettavaa osaa, josta jokin materiaali muodostuu. Esimerkiksi atomit ja molekyylit ovat mikroskooppisia partikkeleita, joista kaikki aines koostuu. Koska partikkelikokoanalyysillä tutkitaan esimerkiksi jauheita, tarkoitetaan partikkeleilla niitä makroskooppisia osia, joista materiaali koostuu. Partikkelit voidaan jakaa eri ryhmiin niiden kokojen perusteella taulukon 1 mukaisesti. Partikkeleita kutsutaan nanopartikkeleiksi, kun 90 % näytteen partikkeleista (D90) on alle 0,1 µm kokoisia, hienojakoisiksi, kun ne ovat kooltaan 1–10 µm, keskikokoisiksi, kun niiden koko on 10–1000 µm, suuriksi ollessaan 1–10 mm ja erittäin suuriksi ollessaan yli 10 mm kokoisia. [1, s. 2], [2], [24, s. 1], [25]

Taulukko 1. *Partikkelien luokittelu partikkelikoon perusteella. [1, s. 2]*

Nimitys	Partikkelikoko (D90)
Nanopartikkelit	< 0.1 µm
Erittäin pienet partikkelit	0.1–1 µm
Pienet partikkelit	1–10 µm
Keskikokoiset partikkelit	10–1000 µm
Isot partikkelit	1–10 mm

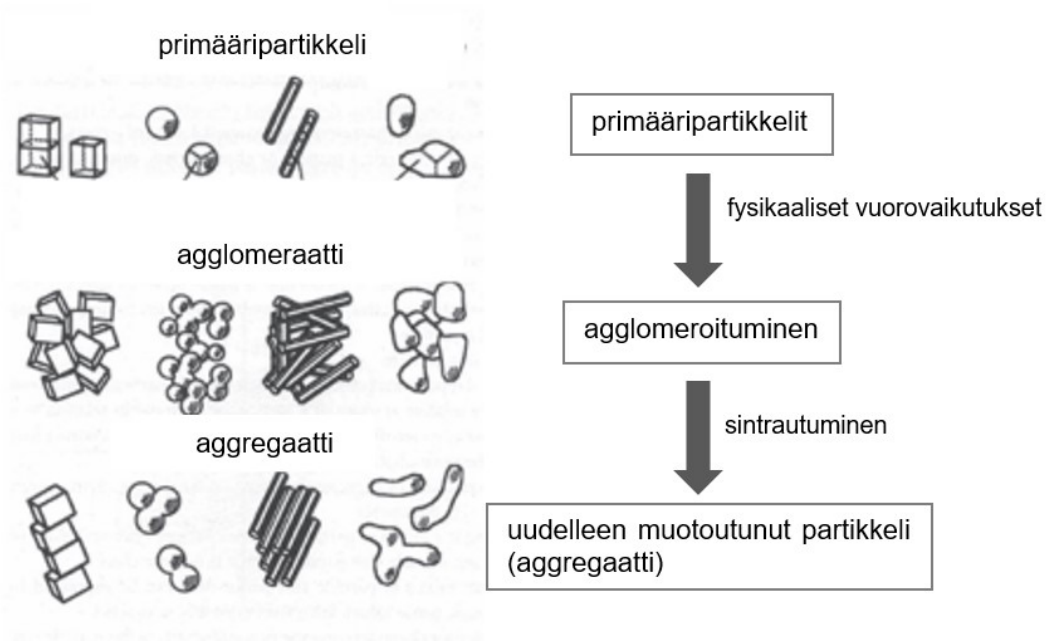
Partikkelikokoanalyysillä voidaan tutkia joko näytteen primääripartikkeleita tai partikkeleita sellaisenaan esimerkiksi jauheessa, joka sisältää primääripartikkeleiden lisäksi niistä muodostuneita agglomeraatteja ja aggregaatteja. Primääripartikkeleilla tarkoitetaan kaikista pienimpiä, erotettavissa olevia, erillisiä partikkeleita, joista materiaali koostuu. Agglomeraatit ja aggregaatit ovat primääripartikkeleista muodostuneita partikkelikasaumia, joita voi syntyä ja/tai hajota dispergoinnin yhteydessä, jonka takia on tärkeää määritellä mitä materiaalista halutaan mitata. [26, s. 14]

Primääripartikkeleista voi muodostua agglomeraatteja sekä aggregaatteja, mutta valitettavasti näitä termejä tavataan käyttää sekaisin sekä niiden määritelmät vaihtelevat kir-

jallisuuden mukaan [27]. Tässä työssä käytetään molempia termejä, ja niiden määritelmät ovat pääasiassa peräisin standardista ISO 14887:2000(E) *Sample preparation – Dispersing procedures for powders in liquids* [28] ja Walterin kirjasta *Nanomaterials* [29]. Näiden lähteiden mukaan agglomeraatit ovat heikoin sidoksin toisissaan kiinni olevia primääripartikkeleita ja/tai aggregaatteja. Aggregaatit puolestaan ovat niin sanotusti uudelleenmuodostuneita partikkeleita, sillä ne ovat vahvemmin ja tiiviimmin toisiinsa liittyneitä eikä niistä voida havaita primääripartikkeleiden esiintymistä, kuten agglomeraateista voidaan. [28, s. 1–2], [29, s. 10–11]

Agglomeraatit muodostuvat primääripartikkelien ja/tai aggregaattien fysikaalisten vuorovaikutuksien, kuten esimerkiksi törmäysten, seurauksena. Niissä primääripartikkelit ja/tai aggregaatit ovat kiinnittyneet suurempien partikkelien reunoihin muodostaen kasaumia, joita pitävät koossa heikot fysikaaliset voimat, kuten esimerkiksi Van der Waals voimat. Tämän takia agglomeraatit voivat helposti hajota takaisin primääripartikkeleiksi, pienemmiksi agglomeraateiksi tai kasvaa suuremmiksi. Siihen, hajoaako vai muodostuuko agglomeraatteja, voidaan vaikuttaa eri olosuhteilla, kuten esimerkiksi lämpötilalla, pH-arvolla, paineella ja viskositeetilla. [29, s. 10]

Agglomeraateista voidaan yhä erottaa primääripartikkelit ja aggregaatit sekä niiden muodot. Tämä johtuu siitä, että agglomeraatit eivät ole yhtenäisiä sekä tiiviisti toisissaan kiinni olevia primääripartikkeli- ja/tai aggregaattiyksiköitä, vaan ne voivat muuttua kooltaan ja muodoltaan. Aggregaateille puolestaan on ominaista yhtenäinen ja tiivis rakenne, jossa primääripartikkelit ovat ikään kuin ”sulautuneet” yhteen. Aggregaatit ovatkin niin sanotusti uudelleen muodostuneita partikkeleita eikä niitä voida hajottaa takaisin primääripartikkeleiksi yhtä helposti kuin agglomeraatteja vahvempien koossa pitävien voimien takia. Kuvassa 2 on esitelty primääripartikkeleiden, agglomeraattien ja aggregaattien rakenteet. [29, s. 10–11]

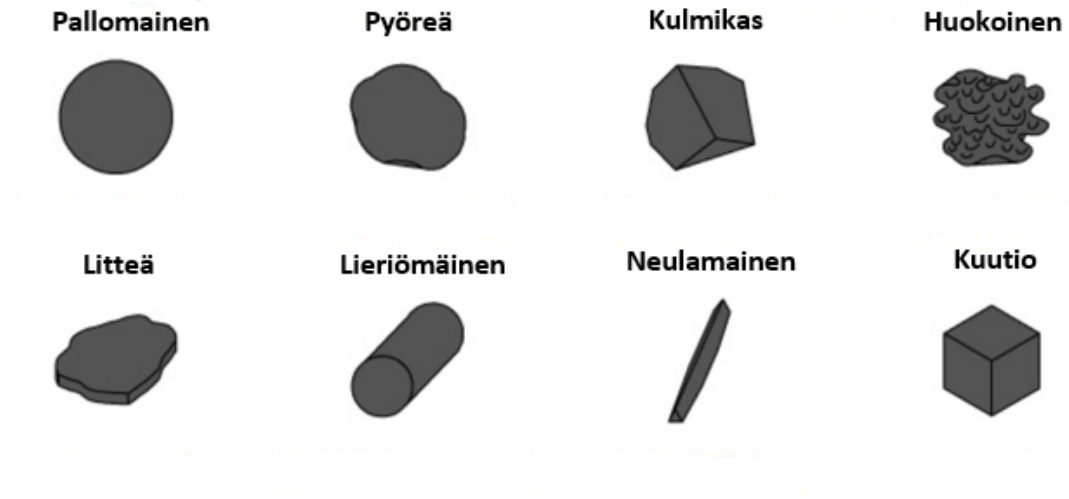


Kuva 2. *Primääripartikkelien, agglomeraattien ja aggregaattien rakenteet sekä muodostuminen. Kuvatekstit suomennettu. [29, s. 10]*

Partikkelikokoanalyysin kannalta on tärkeää valita sopiva mittauskohde, jonka takia on hyvä ymmärtää mitä primääripartikkelit, agglomeraatit ja aggregaatit ovat sekä kuinka ne käyttäytyvät. Mittauskohteella tarkoitetaan sitä, mitä partikkeleita näytteestä halutaan tutkia eli primääripartikkeleita vai primääripartikkeleita, agglomeraatteja ja aggregaatteja. Mikäli kohteena on esimerkiksi primääripartikkelit, täytyy mittauksissa ottaa huomioon mahdolliset agglomeraatit ja aggregaatit sekä pyrkiä hajottamaan ne.

3.1.1 Koko ja muoto

Partikkelin muodon kuvaamiseksi ei ole olemassa yhtä oikeaa tapaa, mutta muotoa voidaan tutkia eri mikroskooppisin menetelmin ja lisäksi muotoa voidaan kuvailla sanallisesti. Eri muotojen nimityksiä ovat esimerkiksi pallomainen, pyöreä, sauvamainen, kulmikas, litteä ja haarainen. Näitä eri muotoja ja niiden nimityksiä on havainnollistettu kuvassa 3.



Kuva 3. *Eri partikkelimuotoja ja niiden nimityksiä. Kuvaa muokattu suomentamalla tekstit. [30]*

Mitä monimutkaisempi partikkelin muoto on, sitä enemmän tarvitaan mittoja muodon kuvaamiseksi. Tästä syystä matemaattisesti helpoiten käsiteltävä muoto partikkelille on pallo, koska sen muodon kuvaamiseen riittää yksi mitta, joka on pallon halkaisija (*D*) [1, s. 13]. Vaikka todellisuudessa partikkelit ovat harvoin symmetrisiä ja sileitä palloja, useimmissa partikkelikokomittausmenetelmissä oletetaan partikkelien muodon olevan pallo [31].

Kun partikkeli oletetaan pallonmuotoiseksi, on sen halkaisija aina sama mistä tahansa orientaatiosta mitattuna. Halkaisijan käyttö sellaisenaan on kuitenkin ongelmallinen partikkelikokomittauksissa, sillä esimerkiksi epäsäännöllisten partikkelien tapauksessa halkaisijan mittaaminen vain yhdestä kohtaa voi olla vääristävä, sillä joistakin toisista kohdista otetut mitat voivat olla yhtä tärkeitä partikkelin muodon kuvaamisen ja käyttäytymisen kannalta. Ongelman ratkaisemiseksi partikkelikokomittauksissa käytetään niin kutsuttua ekvivalenttihalkaisijaa, joka mahdollistaa partikkelikoon määrittelemisen yhdellä parametrilla. Ekvivalenttihalkaisijalla tarkoitetaan sitä, että partikkelilla ja pallolla on samat ominaisuudet valitun periaatteen mukaan, joita ovat esimerkiksi tilavuus, pinta-ala ja projektio. Tällöin siis pallon ekvivalenttihalkaisija määrittelee partikkelin koon. [1, s. 16], [24, s. 43]

Eri mittausmenetelmät käyttävät tiettyjä ekvivalenttihalkaisijoita. Esimerkiksi kuvantamismenetelmät käyttävät projektiopinta-alan ekvivalenttihalkaisijaa (d_A). Sillä tarkoitetaan, että pallon poikkileikkauksen eli ympyrän pinta-alan oletetaan olevan sama kuin partikkelin projektiopinta-ala. Projektiopinta-alan ekvivalenttihalkaisija voidaan laskea seuraavasti kaavalla 1 [24, s. 43]

$$d_A = \left(\frac{4A}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

jossa A partikkelin projektiopinta-ala, joka oletetaan olevan sama ympyrälle.

Laserdiffraktiossa puolestaan käytetään tilavuusekvivalenttiahalkaisijaa (d_v), jolla tarkoitetaan sitä, että teoreettisen pallon tilavuuden oletetaan olevan sama kuin mitatun partikkelin tilavuuden. Tästä tilavuudesta lasketaan tilavuusekvivalenttihalkaisija kaavalla 2 seuraavasti [24, s. 45], [32, s. 18–19]

$$d_v = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2}$$

jossa V partikkelin tilavuus, joka oletetaan yhtä suureksi pallolle.

Kun käytetään ekvivalenttihalkaisijoita, oletetaan usein partikkelin ja sitä vastaavan pallon tiheydet yhtä suuriksi. Tällöin esimerkiksi tilavuusekvivalenttihalkaisijan tapauksessa saadaan samalla tietoa partikkelien massasta, josta voi olla hyötyä varsinkin kaupallisesta näkökulmasta.

3.1.2 Kokojakauma

Materiaalissa, kuten esimerkiksi jauheessa esiintyvien partikkelien koot ja niiden määrät muodostavat yhdessä kokojakauman, jonka avulla voidaan kuvata eri partikkelikokojen esiintymistä materiaalissa. Kokojakauma on monodispersiivinen (engl. *monodisperse*), mikäli vähintään 90 % näytteen mitattujen partikkelikokojen arvoista sijaitsevat 5 %:n sisällä mediaanikoosta. Eli toisin sanoen materiaali koostuu tasaisesti samankokoisista partikkeleista, jolloin kokojakauman kuvaaja on hyvin kapea. Kokojakauma on polydispersiivinen (engl. *polydisperse*), kun näyte sisältää vaihtelevasti eri kokoisia partikkeleja, jolloin kokojakauman kuvaaja on leveä ja siinä voi esiintyä useita huippuja. [1, s. 19–20], [21, s.149–150]

Partikkelikokomittaustuloksen kokojakauma voidaan ilmoittaa histogrammina tai graafisena kuvaajana. Histogrammin ja graafisen kuvaajan x-akselilla sijaitsee mittauksessa käytetyt kokoluokat, kun taas y-akselilla sijaitsee partikkelikokojen prosentuaalinen esiintyminen esimerkiksi lukumäärä-, pinta-ala- tai tilavuuspainotteisesti. Täten siis kuvaa-

jasta voidaan lukea mikä on näytteen partikkelien osuus kussakin kokoluokassa. Esimerkiksi laserdiffraktioanalyysin tulokset ilmoitetaan tilavuuskeskeisenä kokojakaumana käyttäen graafista kuvaajaa. [1, s. 20–23]

Graafiset kuvaajat voidaan esittää differentiaalisena tiheysjakaumana tai kumulatiivisena jakaumana (kuva 4). Differentiaalinen tiheysjakauma voidaan määritellä kumulatiivisen jakauman funktion kulmakertoimena yhtälön 3 mukaisesti [33, s. 6]

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \tag{3}$$

jossa $q_\mathrm{r}(x)$ tiheysjakauma

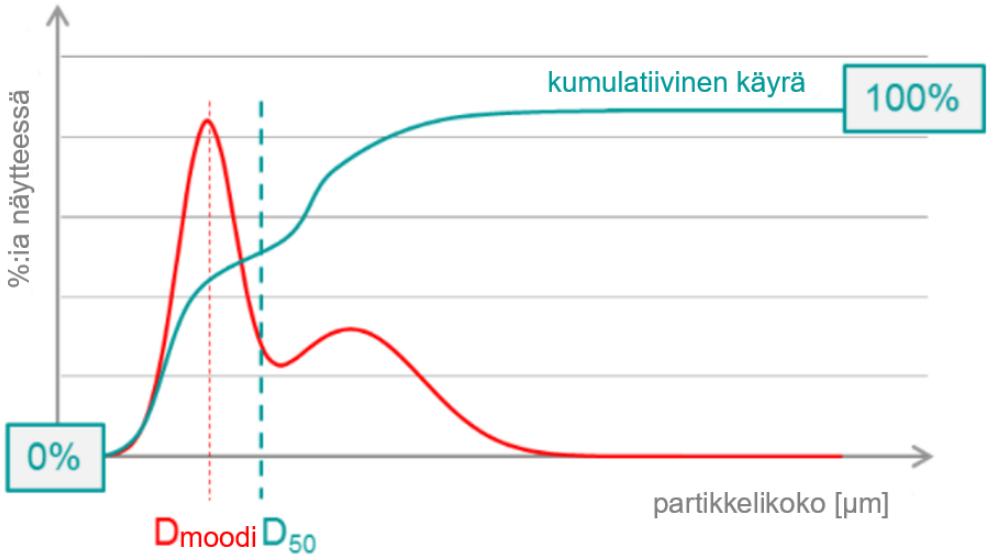
$Q_\mathrm{r}(x)$ kumulatiivinen jakauma

Alaindeksi *r* voi saada arvoksi 0, 1, 2 tai 3. Luku määräytyy sen mukaan, minkä ominaisuuden perusteella partikkelikokoa mitataan. Luku 0 viittaa lukumäärään, 1 pituuteen, 2 pinta-alaan ja 3 tilavuuteen. [33, s. 3–4]

Kumulatiivinen jakauma voidaan esittää joko alikoko- tai ylikokojakaumana, joista alikokojakauma on yleisempi. Se kertoo, kuinka suuri osuus partikkeleista on tiettyä partikkelikokoa pienempää. Vastaavasti ylikokojakauma kertoo, kuinka suuri osuus partikkeleista on tiettyä partikkelikokoa suurempaa. Tilavuuskeskeinen kumulatiivinen kokojakauma on halkaisijaa *d* pienempien partikkelien osuus kokonaistilavuudesta yhtälön 4 mukaan [33, s. 5]

$$Q_3(x) = \int_0^d q_3(x)dx \tag{4}$$

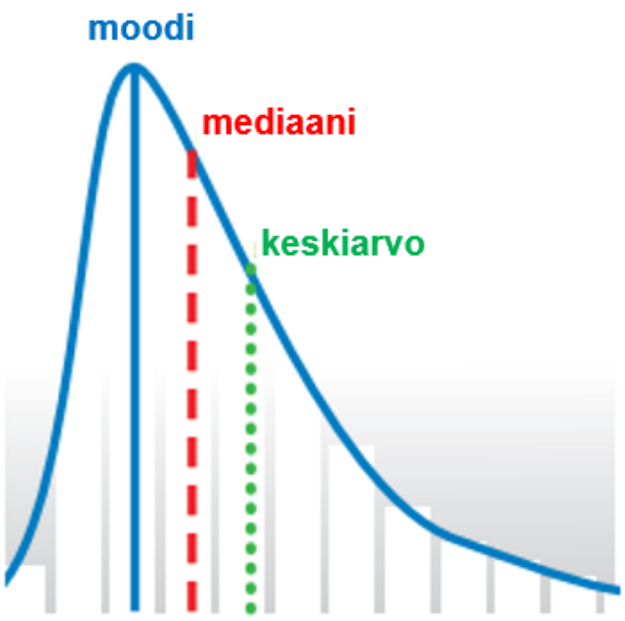
Kumulatiivisen jakauman etuna on, että siitä voidaan helposti nähdä yleisiä tunnuslukuja, kuten esimerkiksi jakauman keskikohta eli mediaani (D_{50}). Differentiaalisen jakauman etuihin puolestaan kuuluu esimerkiksi se, että siitä nähdään helposti eniten esiintyvä partikkelikoko eli moodi sekä partikkelikoon vaihtelu. Mikäli näyte esimerkiksi sisältää kahta toisistaan poikkeavaa partikkelikokoa paljon, havaitaan tämä differentiaalijakauman kuvaajassa kahtena huippuna, jota ei voida havaita yhtä helposti kumulatiivisesta jakaumasta. [1, s. 22–23]



Kuva 4. *Laserdiffraktioon perustuvasta partikkelikokomittauksesta saatavat kokojakaumat, joista punainen käyrä on tiheysjakauma ja turkoosi kumulatiivinen (alikoko)jakauma. Kuvaa muokattu suomentamalla tekstit. [34]*

Tilavuuspainotteista tiheysosuudesta käytetään merkintää $q_3(D)$, jossa *q*-kirjain viittaa tiheysjakaumaan, kun taas alaindeksin numero kolme viittaa tilavuuskeskeiseen jakaumaan. Sulkujen sisällä oleva *D*-kirjain viittaa ekvivalenttihalkaisijaan. Vastaava merkintä kumulatiiviselle jakauman tiheysosuudelle on $Q_3(D)$.

Partikkelikokoanalyysin mittaustuloksista saatavasta partikkelikokojakaumasta voidaan ilmoittaa eri tunnuslukuja, joita ovat muun muassa moodi, mediaani ja keskiarvo. Näitä on havainnollistettu kuvassa 5.



Kuva 5. *Ei-symmetrisen kokojakauman moodi, mediaani ja keskiarvo. Kuvaa muokattu suomentamalla tekstit. [35]*

Moodi on eniten esiintyvä partikkelikoko, joka havaitaan helposti differentiaalisen tiheysjakauman huippuna (kuvassa 4 punainen käyrä). Moodia ei aina ilmoiteta tuloksissa, mutta se voi olla hyödyllinen tieto silloin, kun partikkelikokojakauma sisältää useita huippuja differentiaalisessa tiheysjakaumassa. Mediaani (D_{50}) on jakauman keskikohta, joka havaitaan kumulatiivisesta kokojakaumasta (kuvassa 4 turkoosi käyrä) y-akselin 50 %:ia vastaavan x-akselin partikkelikokona. Se on siis näytteen partikkelikoko, josta puolet näytteen partikkeleista ovat pienempiä ja puolet sitä suurempia. [35], [36]

Keskiarvokoko on yksi yleisimmistä ilmoitetuista tuloksista partikkelikokomittauksissa. Kokojakauman keskiarvo voidaan ilmoittaa monella eri tavalla, kuten esimerkiksi lukumäärä-, pinta-ala- tai tilavuuspainotteisena keskiarvona. Laserdiffraktioon perustuvassa partikkelikokoanalyysissä käytetään yleisimmin tilavuuspainotteista keskiarvoa ($D[4,3]$), joka tunnetaan myös De Brouckerin keskiarvona [32, s. 12]. Se voidaan laskea kaavalla 5, kun tunnetaan kokoluokissa esiintyvien partikkelien määrät ja niiden keskimääräiset halkaisijat. [1, s. 24], [35], [36]

$$D[4,3] = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \tag{5}$$

jossa n_i partikkelien määrä kokoluokassa *i*

D_i partikkelien halkaisijoiden keskiarvo kokoluokassa *i*

Lisäksi partikkelikokojakaumasta voidaan ilmoittaa sen leveys. Sitä varten täytyy tuntea kumulatiivisesta jakaumasta eri alikokojen arvoja, joita ovat D_{10}, D_{50} ja D_{90}. Alaindeksi viittaa siihen prosentuaaliseen partikkelimäärään, joka on pienempää kuin kyseinen partikkelikoko. Esimerkiksi D_{10} tarkoittaa sitä, että näytteestä 10 % partikkeleista ovat pienempiä kuin ilmoitettu halkaisijan arvo. Vastaavasti D_{90} tarkoittaa, että 90 % näytteen partikkeleista ovat pienempiä kuin halkaisijan D_{90} arvo. Leveys voidaan määritellä kaavalla 6 seuraavasti [32, s. 12]

$$\Psi = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \tag{6}$$

Kun tunnetaan tilavuuspainotteinen partikkelikokojakauma, voidaan jakauma muuttaa pinta-ala- tai lukumääräkeskeiseksi kokojakaumaksi [24, s. 62]. On kuitenkin huomioitava, että alkuperäisen kokojakauman muuntaminen toiseksi lisää virheen määrää, koska tulos perustuu mittauksen sijaan puhtaasti uudelleenlaskentaan olettaen partikkelit palloiksi. Täten siis kokojakauman muuntaminen toisentyyppiseksi tulee tehdä harkiten ja virheen mahdollisuus huomioiden.

3.2 Laserdiffraktioon perustuva partikkelikokoanalyysi

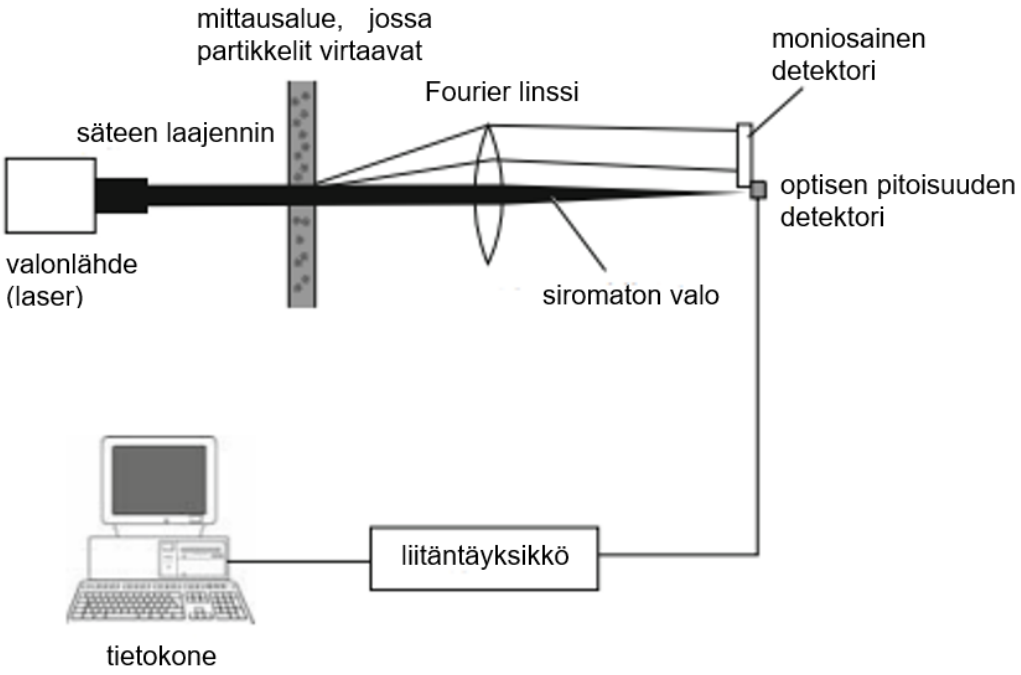
Laserdiffraktioon perustuva partikkelikokoanalyysi perustuu partikkelin ja valon väliseen vuorovaikutukseen eli valonsirontaan. Valon ja partikkelin kohdatessa, partikkeli siroaa valoa tietyllä kulmalla. Laserdiffraktioanalyysissä laite mittaa partikkelista sironneen valon intensiteettiä sirontakulman funktiona, josta saadaan jokaiselle partikkelille ominainen sirontakuvio. Lopullinen sirontakuvio on kaikkien partikkelien sirontakuvioiden summa. Partikkelikoon ja sirontakulman välinen riippuvuus on kääntäen verrannollinen, kun taas sironneen valon intensiteetti ja partikkelikoko ovat suoraan verrannollisia. Sirontakuvion muuntaminen partikkelikokojakaumaksi suoritetaan tietokoneohjelmistolla käyttäen matemaattisia operaatioita ja valittua optista mallia. Laserdiffraktioon perustuvassa partikkelikokoanalyysissä käytetään tilavuuspainotteista ekvivalenttihalkaisijaa, jolloin mittaustuloksena saatu partikkelikokojakauma on myös tilavuuspainotteinen. [26, s. 8], [34]

Laserdiffraktioanalyysin etuja ovat muun muassa sen mittausnopeus, luotettavuus ja mittausten uusittavuus. Menetelmällä voidaan mitata hyvin laajasti erikokoisia partikkeleita

alkaen sadoista nanometreistä muutamiin millimetreihin. Lisäksi laserdiffraktioanalyysilaitteilla mittaus voidaan suorittaa dispergoimalla näyte nesteeseen tai kaasuun sekä menetelmä sopii monelle eri näytetyypille, joita ovat emulsiot, suspensiot, sumut (engl. *sprays*) ja aerosolit. [1, s. 168], [37]

3.3 Laitteen osat ja toiminta

Laserdiffraktioanalyysilaitteisto koostuu yleensä yhdestä tai useammasta valonlähteestä, mittausalueesta, jossa partikkelit ja valonsäde kohtaavat, detektoreista, jotka mittaavat valon sirontakulmaa ja intensiteettiä, tietokoneesta sekä tietokoneohjelmistosta, joiden avulla hallitaan mittauksia sekä suoritetaan laskennat [26, s. 9]. Kuvassa 6 on esitelty yksinkertaistettuna LDA-laitteen keskeisimmät komponentit.



Kuva 6. *Laserdiffraktiolaitteen keskeisimmät osat. Kuvaa muokattu suomentamalla tekstit. [1, s. 269]*

LDA-laitteen valonlähteenä käytetään monokromaattista valoa, yleensä laseria ja/tai valoa emittoivaa diodia eli LED-valoa. Usein laitteissa käytetään useampaa kuin yhtä valonlähdettä, sillä käyttämällä eri aallonpituuden omaavia valonlähteitä, voidaan suurentaa LDA-laitteen partikkelikoon mittauslaajuutta. Mittakenno, johon näyte syötetään, voi sisältää esimerkiksi sekoittimen ja/tai ultraäänen, joilla pyritään stabiloimaan dispersio ja

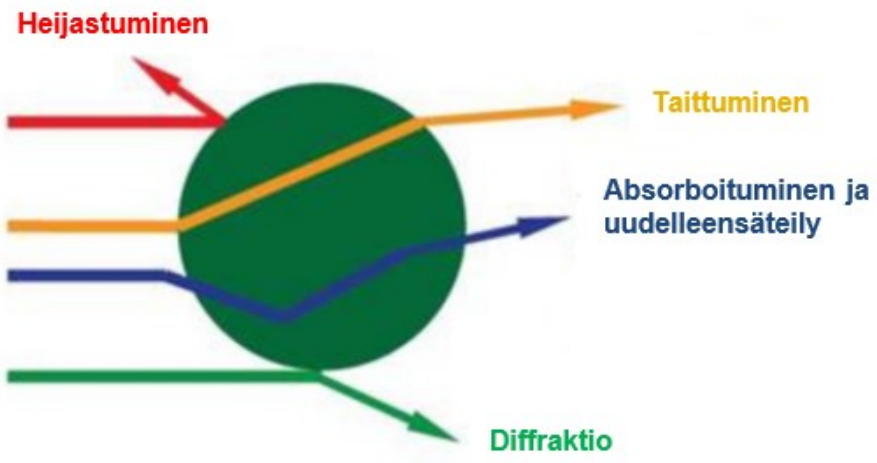
estämään agglomeraattien muodostuminen. Lisäksi mittakennoissa on usein pumppaussysteemi, jolla näyte kierrätetään mittausalueelle. Mittausalueella partikkelit kohtaavat valon, jonka siroamisintensiteettiä mitataan detektorien toimesta. Detektorit muuntavat mitatun sironneen valon intensiteetin sähköisiksi signaaleiksi, jotka prosessoidaan tietokoneohjelmiston ja monimutkaisten matemaattisen operaatioiden avulla partikkelikokojakaumaksi. Siroamattoman valon detektorilta saadaan tietoa optisesta pitoisuudesta, joka riippuvainen lisätyn näytteen määrästä. Usein laitteessa on mahdollisuus tarkastella reaaliajassa optisen pitoisuuden määrää, jonka avulla voidaan varmistua sopivasta näytemäärästä. [21, s. 98], [26, s. 9–13]

Partikkelikoon ja valon sirontakulman välinen yhteys on kääntäen verrannollinen. Tällöin siis suuret partikkelit siroavat valoa pienillä kulmilla, kun taas pienet partikkelit siroavat valoa suurilla kulmilla. LDA-laitteet käyttävät optisia detektoreita mittaamaan eri kulmista sironneen valon intensiteettiä. Partikkelikokojakauman laskemiseksi laitteen käyttämä algoritmi muuntaa näytteestä saadun valon kokonaissirontajakauman partikkelikokojakaumaksi matemaattisin operaatioiden avulla. Ensimmäisenä laitteen algoritmi laskee valitun optisen teorian avulla matriisin, jossa jokaiselle kokoluokalle lasketaan teoreettinen valon intensiteetti jokaisella detektiokulmalla. Kun laskenta on suoritettu, saadaan tulokseksi tarkka teoreettinen valonsirontakuvio. Tämän jälkeen tietokoneohjelmisto vertaa tätä laskettua sirontakuviota mittauksesta saatuun sirontakuvioon ja sovittaa sirontakuvioita useita kertoja keskenään, kunnes saadaan mahdollisimman hyvä sovite. Lopullinen sovitettu sirontakuvio on se, josta partikkelikokojakauma lasketaan. Eri LDA-laitteiden partikkelikokojakauman laskemiseen käytettyjen algoritmien välillä voi olla eroja, vaikka laskennan periaate on sama eri laitteissa. [1, s. 260], [34], [38] Tämä on yksi syy, miksi eri LDA-laitteilla voidaan saada toisistaan poikkeavia tuloksia samasta näytteestä.

3.4 Valonsironnan teoriat

Partikkelikokojakauman laskentaan vaikuttaa valittu optinen teoria, jonka avulla lasketaan teoreettinen sirontakuvio, ja jota sitten verrataan mitattuun sirontakuvioon ja lopulta sovitetaan niitä keskenään. Optisia malleja on olemassa useita, mutta laserdiffraktioanalyysissä yleisimmin käytettyjä ovat Fraunhoferin diffraktioteoria ja Mien sirontateoria. Tässä luvussa tarkastellaan molempia teoreettisia malleja lyhyesti, sillä kummallakin teorialla on omat rajoitteet käytön suhteen sekä valitulla teorialla on keskeinen merkitys partikkelikokomittauksissa. Ennen sitä on keskeistä ymmärtää, mitä valonsironnalla tarkoitetaan partikkelikokoanalyysin näkökulmasta.

Valonsironta on fysikaalinen ilmiö valon ja aineen välillä, joka johtaa valonsäteen etenemisen muutokseen kahden sellaisen väliaineen rajapinnalla, joilla on erilaiset optiset ominaisuudet. Esimerkkejä ilmiöstä ovat valon diffraktio, heijastuminen, taittuminen ja absorboituminen [26, s. 24]. Näitä eri ilmiöitä on esitelty kuvassa 7, jossa vihreä pallo kuvaa partikkelia ja eri väriset nuolet kuvaavat valonsäteen etenemistä.



Kuva 7. *Valon ja partikkelin väliset vuorovaikutukset. Kuvaa muokattu suomentamalla tekstit. [39]*

Heijastumisessa valonsäde muuttaa suuntaa partikkelin pinnalta. Valon taittuminen tapahtuu partikkelin pinnalla, kun valonsäde kulkee väliaineesta partikkeliin ja partikkelista väliaineeseen. Diffraktiossa puolestaan valonsäde taipuu partikkelin reunalta, kun taas absorboituminen tapahtuu partikkelin sisällä ja siinä valon intensiteetti pienenee. Sironneen valon suunta riippuu partikkelin koosta ja muodosta, mutta yleisesti ottaen suuret, pallonmuotoiset partikkelit siroavat valoa eteenpäin, kun taas pienemmät partikkelit siroavat valoa suurilla kulmilla. Yhdessä eri siroamisvuorovaikutukset johtavat interferenssi-ilmiöön, joka luo partikkelille ominaisen valon sirontakuvion. Todellisuudessa siroaminen on monimutkaisempi ilmiö ja se riippuu käytetyn valon polarisaatiosta, partikkelin optisista ominaisuuksista sekä partikkelin pinnan ominaisuuksista. [1, s. 261], [21, s. 94–96], [26, s. 24]

Laserdiffraktioanalyysi olettaa partikkelien olevan homogeenisiä, muodoltaan sileitä palloja sekä itsenäisiä kokonaisuuksia, jolloin valo siroaa vain kerran yhdestä partikkelista.

Toisin sanoen oletetaan, että valon ja partikkelien välillä ei tapahdu monisirontaa. Yksittäisen, optisesti homogeenisen ja pallomaisen partikkelin siroaman polarisoidun valon sirontaintensiteetti voidaan määritellä yhtälön 7 mukaan seuraavasti [1, s. 262–263]

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2a^2}\{[S_1(\theta)]^2 + [S_2(\theta)]^2\} \tag{7}$$

jossa	$I(\theta)$	kokonaissirontaintensiteetti sirontakulman funktiona
	θ	valon sirontakulma
	I_0	tulevan valon intensiteetti
	k	aaltoluku ($2\pi/\lambda$)
	λ	valonsäteen aallonpituus
	a	sironnan ja detektorin välinen etäisyys
	S_1 ja S_2	kompleksisia funktioita, jotka kuvaavat amplitudin muutosta kohtisuorassa ja samansuuntaisessa polarisoidussa valossa kulman θ ja partikkelikoon funktiona.

Fraunhoferin diffraktioteoria oli ensimmäinen optinen malli, jota hyödynnettiin partikkelikokomittauksissa [26, s. 27]. Se on approksimaatio Mien teoriasta, sillä Fraunhoferin teorian mukaan partikkelin ja valon välillä tapahtuu vain valon diffraktiota eli valon taipumista kaksiulotteisen kohteen reunoilta. Tällöin materiaalin optisia ominaisuuksia ei tarvitse tuntea. Tästä syystä Fraunhoferin teoria soveltuu tilanteisiin, joissa näytteen optisista ominaisuuksista ei ole tietoa tai näyte on seos eri materiaaleja. Lisäksi Fraunhoferin diffraktioteoria olettaa partikkelien olevan kaksiulotteisia ja läpinäkymättömiä sekä kooltaan vähintään kymmenkertaisia valon aallonpituuteen verrattuna. [26, s. 27], [40] Kun diffraktio oletetaan ainoaksi vuorovaikutukseksi valon ja partikkelin välillä, sievenee yhtälö 7 yhtälöksi 8, jossa S_1 ja S_2 ovat yhtä suuria [21, s. 119]

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2a^2}x^4\left[\frac{J_1(xsin\theta)}{xsin\theta}\right]^2 \tag{8}$$

jossa	x	dimensioton kokoparametri ($x = \pi D/\lambda$)

J_x	*x* kokoluokan Bessel funktio

Mien teoria on tarkka matemaattinen ratkaisu pallonmuotoisen partikkelin aiheuttamaan valonsirontaan. Teoria sopii parhaiten pallonmuotoisille partikkeleille, jotka ovat optisesti homogeenisiä ja isotrooppisia. Etuna Fraunhoferin teoriaan verrattuna, Mien teoria sopii kaiken kokoisille partikkeleille. Mien teoria ottaa huomioon kaikki valon vuorovaikutukset partikkelin kanssa. [26, s. 27] Tästä syystä partikkelien ja väliaineen optisten ominaisuuksien tunteminen on teorian käytön edellytys partikkelikokomittauksissa. Partikkelin optiset ominaisuudet voidaan määritellä kompleksisen taitekertoimen avulla seuraavasti yhtälön 9 mukaan [1, s. 264–265]

$$\underline{n}_p = n_p - ik_p \tag{9}$$

jossa	n_p	partikkelin todellinen taitekerroin
	i	imaginääriluku eli neliöjuuri luvusta -1
	k_p	partikkelin absorptiokerroin

Yhtälön 9 kompleksisen taitekertoimen reaaliosa kuvaa partikkelin taiteominaisuuksia, kun taas imaginääriosa (ik_p) kuvaa partikkelin absorptio-ominaisuuksia. Kompleksinen taitekerroin riippuu monista eri tekijöistä, joita ovat muun muassa materiaalin koostumus, kiderakenne ja puhtaus sekä lämpötila ja valon aallonpituus. Nämä tekijät tekevät Mien teorian käytöstä joissain tapauksissa haasteellisen, sillä kaikkien materiaalien optisia ominaisuuksia ei välttämättä tunneta entuudestaan. Usein materiaalien taitekertoimien arvoja löytyy valmiiksi kirjallisuudesta tai muista lähteistä, mutta absorptiokertoimen arvoja on haasteellisempi löytää. Absorptiokertoimen määrittely tapahtuu usein empiirisesti esimerkiksi mikroskooppitutkimuksien ja eri imaginääriluvuilla suoritettujen partikkelikokomittausten avulla. [1, s. 264–265], [26, s. 50], [41]

Valinta Fraunhoferin ja Mien teorian välillä voi olla haastavaa, sillä epäsopivan optisen mallin valinta johtaa vääristyneeseen partikkelikokomittaustulokseen. Siksi ennen valintaa tulee selvittää, onko materiaalin optiset ominaisuudet tiedossa sekä materiaalia tulee tarkastella valomikroskoopilla siinä dispersiossa, jossa mittaukset suoritetaan. Tällä tavoin saadaan tietoa partikkelien optisista ominaisuuksista ja partikkelikoosta. Näiden tietojen perusteella voidaan tehdä päätös sopivasta optisesta teoriasta. Useimmilla PSA-

laitteilla voidaan jälkeen päin laskea partikkelikokomittaustuloksia uudelleen käyttäen eri optista teoriaa, jolloin eri teorioiden tuloksia voidaan vertailla keskenään.

3.5 Partikkelikokomittausmenetelmän vaiheet

Laserdiffraktioon perustuva partikkelikokomittaus koostuu useasta eri vaiheesta, jotka ovat esitelty kuvassa 8. Tässä työssä tutkittavana materiaalina on ligniinijauhe, jonka vuoksi partikkelikokomittauksen teoriaa käsitellään jauhemaisen materiaalin kannalta.

Kuva 8. *Laserdiffraktioon perustuvan partikkelikokomittauksen eri vaiheet.*

Partikkelikokomittausmenetelmän ensimmäinen vaihe on näytteenotto, josta kerrotaan tarkemmin luvussa 4. Näytteenoton jälkeinen vaihe eli näytteenvalmistus riippuu siitä, mitataanko partikkeleita neste- vai kaasudispersiossa. Näitä mittausmenetelmiä kutsutaan tässä työssä märkä- ja kuivamittauksiksi. Märkämittauksella tarkoitetaan, että näyte dispergoidaan nestemäiseen väliaineeseen, kuten esimerkiksi veteen, kun taas kuivamenetelmässä näyte dispergoidaan kaasumaiseen väliaineeseen, yleisimmin ilmaan. Näytteen dispergointi tulee tehdä huolella, sillä optimaalisten dispersio-olosuhteiden avulla voidaan parantaa partikkelikokomittausmenetelmän toistettavuutta ja tuloksien

luotettavuutta [21, s. 105]. Kuivamittausmenetelmässä näytteenvalmistus on yksinkertaisempaa, koska usein näytettä ei välttämättä tarvitse erikseen valmistella, sillä jauhe usein syötetään sellaisenaan LDA-laitteeseen. Märkämittausmenetelmässä näytteelle täytyy löytää sopiva neste, johon se dispergoidaan. Lisäksi dispersioita täytyy erikseen tutkia esimerkiksi valomikroskoopilla, arvioida sen stabiilisuutta, lisäenergian tarvetta sekä tutkia partikkeleiden käyttäytymistä nesteessä. Näistä on kerrottu enemmän luvussa 4.

Kun näyte on valmistettu ja se on stabiili, siirrytään LDA-laitteelle. Yleensä laite puhdistetaan laitteenvalmistajan ohjeiden mukaisesti ennen varsinaisen mittaamisen aloittamista. Sen jälkeen kohdistetaan optinen reitti ja kerätään taustasignaali, jonka avulla voidaan tarkistaa, ettei laitteessa ole esimerkiksi epäpuhtauksia mittausalueen ikkunoissa. Huono taustasignaali johtaa usein vääristyneisiin tuloksiin, jonka takia on tärkeää pitää laite puhtaana.

Kun tausta on tarkistettu, voidaan aloittaa näytteen mittaaminen. Ennen tätä käyttäjä on säätänyt mittaukseen liittyvät asetukset, asettanut sopivat mittausparametrit ja tiedot näytteestä. Näytettä lisätään mittakennoon, jolloin optisen pitoisuuden määrä alkaa kasvamaan. Näytettä lisätään, kunnes optinen pitoisuus on sopivalla tasolla. Tämän jälkeen aloitetaan mittaus, jolloin laite kerää mittauksesta saadut signaalit. Mittauksen päätyttyä laitteen tietokoneohjelmisto laskee näytteelle partikkelikokojakauman ja ilmoittaa sen. Lopuksi mittaustuloksia voidaan vielä käsitellä esimerkiksi piirtämällä eri kuvaajia sekä poimia raakadatasta sellaisia tunnuslukuja, joita laite ei ilmoita automaattisesti mittaustuloksissa.

3.6 Haasteet ja virhelähteet laserdiffraktioanalyysissä

Laserdiffraktioon perustuvassa partikkelikokoanalyysissä on useita haasteita ja virhelähteitä, jotka käyttäjän on hyvä ottaa huomioon mittausprosessin aikana sekä tulosten analysoinnissa. Suurin virhelähde riippuu tutkittavan näytteen partikkelikoosta sekä siitä, käytetäänkö kuiva- vai märkämenetelmää. Yleisesti ottaen pienten partikkelien kohdalla suurin virhelähde on dispergointi, kun taas suurille partikkeleille se on näytteenotto. Lisäksi partikkelien ominaisuuksiin ja mittausprosessiin liittyy monia haasteita ja virhelähteitä.

Näytteenotossa suurin haaste on saada edustava näyte koko materiaalin kannalta. Edustavalla näytteellä tarkoitetaan sellaista näytettä, joka on ominaisuuksiltaan mahdollisimman samanlainen kuin sen bulkkimateriaali. Usein bulkkimateriaalia voi olla hyvin

paljon saatavilla suhteessa tarvittavan näytteen määrään, jolloin voi olla hankala ottaa näyte, joka edustaa kaikilta ominaisuuksiltaan koko materiaalia. Vastaavasti bulkkimateriaalia voi olla hyvin rajallinen määrä, joka myös vaikeuttaa edustavaa näytteenottoa. Epäedustava näyte ei vastaa materiaalin ominaisuuksia, jolloin myöskään partikkelikokomittaustulokset eivät vastaa alkuperäisen materiaalin partikkelikokojakaumaa. Näytteenottomenetelmistä on kerrottu enemmän luvussa 4. Näytteenvalmistukseen liittyvät virhelähteet liittyvät pääsääntöisesti dispergointiin. Niitä ovat muun muassa agglomeraattien epätäydellinen hajottaminen, partikkeleiden turpoaminen tai kasaantuminen dispergoitumisen aikana sekä uudelleen agglomeroituminen tai hajoaminen mittauksen aikana. [1, s. 279], [21, s. 112]

Partikkelien eri ominaisuudet voivat myös aiheuttaa vääristymää tuloksissa. Näitä eri ominaisuuksia ovat partikkelin muoto, pinnan laatu, optinen heterogeenisyys, fluoresenssi ja partikkelien kannalta epäsopivan optisen mallin käyttäminen [26, s. 46]. LDA-laitteet olettavat partikkelien olevan muodoltaan palloja, jolloin ei-pallomaisten partikkelien sirontavaikutusala riippuu partikkelin orientaatiosta mittaushetkellä, kun valonsäde ja partikkeli kohtaavat. Tämä usein suurentaa virheellisesti partikkelikokojakauman leveyttä. Lisäksi partikkelin koostumuksella ja pinnan epätasaisuudella on vaikutus kompleksiseen taitekertoimeen ja sitä kautta mittaustuloksiin. [1, s. 279], [20]

LDA olettaa partikkelin pinnan olevan sileä. Todellisuudessa pinta voi olla epätasainen, joka aiheuttaa hajaantunutta valonsirontaa ja valon intensiteetin pienenemistä. Partikkeli voi olla optisilta ominaisuuksiltaan homogeeninen tai heterogeeninen. Jälkimmäinen ominaisuus on tyypillistä huokoisille partikkeleille, aggregaateille tai eri materiaaleja sisältäville seoksille. Optinen heterogeenisyys voi aiheuttaa vääristävästi pienten partikkelikokojen esiintymisen tuloksissa. Lisäksi optisen heterogeenisyys voi aiheuttaa haasteita erityisesti näytteen taitekertoimien määrittämisessä. [26, s. 46–47]

Partikkelikokomittauksessa on myös monia tekijöitä, jotka voivat aiheuttaa virheellisiä tuloksia. Näitä tekijöitä ovat esimerkiksi liiallinen taustasignaali, joka voi johtua esimerkiksi laitteen epäpuhtauksista. Lisäksi eri mittausparametrit voivat aiheuttaa vääristyneitä mittaustuloksia. Näitä parametreja ovat muun muassa mittausaika, näytteen konsentraatio, märkämittauksissa sekoituksen nopeus ja kuivamittauksissa paineen määrä sekä partikkelien epätasainen virtaus. Esimerkiksi liian suuri näytemäärä aiheuttaa monisirontaa, liian suuri paine tai pitkä ultraäänikäsittely voi hajottaa partikkeleita sekä liian suuri sekoitusnopeus voi aiheuttaa ilmakuplia mittausalueelle. [26, s. 47], [42]

4. PARTIKKELIKOKOMITTAUSMENETELMÄN KEHITYKSEN EDELLYTYKSET

Tässä luvussa tarkastellaan laserdiffraktioon perustuvan partikkelikokomittausmenetelmän kehittämiseen liittyviä edellytyksiä ja toimenpiteitä. Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli kehittää ligniinijauheen partikkelikokomittausmenetelmää laserdiffraktioanalyysillä, jolla on mahdollista suorittaa partikkelikokomittauksia sekä kuiva- että märkämittausmenetelmällä. Molemmilla menetelmillä on omat edellytykset ja vaatimukset menetelmän kehittämisen suhteen, joita tarkastellaan erikseen omissa aliluvuissaan.

Kun kyseessä on tietyn materiaalin mittausmenetelmän kehittäminen, pyritään sille löytämään optimaalinen tapa suorittaa mittaus ja minimoida mittauksessa aiheutuvan virheen määrää. Partikkelikokomittauksen tapauksessa menetelmän kehitys koostuu mittausmenetelmän eri vaiheiden (kuva 8) sekä virhelähteiden tarkastelusta, mittausten suorittamisesta eri mittausparametreilla sekä tuloksien vertailusta. Tavoitteena on saavuttaa mahdollisimman hyvä toistettavuus mittaukselle, jota voidaan arvioida suhteellisen standardipoikkeaman (engl. *relative standard deviation*, RSD) avulla [2]. Standardin ISO 13320:2020(E) *Particle size analysis – Laser diffraction methods* [26] mukaan, RSD-arvon tulisi olla mediaanikoolle alle 1,5 %, partikkelikoolle D_{10} alle 2 % ja partikkelikoolle D_{90} alle 3 %. Samalle näytteelle suositellaan vähintään 6 peräkkäistä mittausta, kun tarkastellaan toistettavuutta.

Partikkelikokoanalyysin kehityksen ensimmäisenä vaiheena tulee harkita mitä halutaan mitata ja miksi. Menetelmän kehityksen kannalta on oleellista tietää mihin partikkelikokotuloksia käytetään. Eli onko mittausten tarkoituksena esimerkiksi laadunvarmistus vai tuotekehitys. Tämän tiedon avulla voidaan pohtia seuraavaksi mitä jauheesta halutaan tutkia. Vaihtoehtoina on tutkia primääripartikkeleita, näytettä osittain dispergoituneena tai jauhetta sellaisenaan. Primääripartikkeleiden tapauksessa täytyy jauheen dispergointiin kiinnittää erityisesti huomiota, sillä tarkoituksena on hajottaa kaikki mahdolliset agglomeraatit, jotta vain primääripartikkeleita olisi läsnä. Jauheen tutkiminen sellaisenaan viittaa siihen, että tutkittaessa näytettä, siinä ei pyritä hajottamaan agglomeraatteja primääripartikkeleiksi vaan halutaan saada tietoa jauheen partikkeleista sellaisena kuin ne esiintyvät jauheessa normaalisti.

Yleisesti voidaan sanoa, että kaikista hyödyllisin tieto saadaan, kun jauhetta tutkitaan siinä tilassa, kun sitä käytetään sen käyttökohteessa. Mikäli kyseessä olisi esimerkiksi tuotteen laadunvarmistus, jonka tuotantoprosessissa jauhetta sekoitettaisiin nesteeseen

käyttäen alhaista sekoitusenergiaa, tulisi partikkelikokomittaus myös suorittaa käyttäen alhaista energiaa, jotta partikkelit esiintyisivät mahdollisimman samoin kuin sen todellisessa käyttökohteessa [28, s. v]. Näiden tietojen avulla vältytään siltä, ettei partikkelikokomittausmenetelmän tulokset ole vääristyneitä ja sitä kautta hyödyttömiä tutkimuksen kannalta. Lopuksi tulisi vielä valita mittaustapa, eli suoritetaanko mittaukset märkä- vai kuivamenetelmällä. Valintaan vaikuttaa pääasiassa näytteen tietyt ominaisuudet, joita ovat esimerkiksi näytteen määrä, reaktiivisuus liuottimiin, heterogeenisyys ja myrkyllisyys. Lisäksi valintaan vaikuttaa mitä jauheesta halutaan tutkia ja miten. Laserdiffraktioon perustuvan partikkelikokoanalyysin kolme tärkeintä osa-aluetta menetelmän kehityksen kannalta ovat näytteenotto, dispergointi ja mittausolosuhteet, joista kahden jälkimmäisen optimointi riippuu mittaustavasta.

4.1 Näytteenotto

Näytteenottoprosessi koostuu monesta välivaiheesta, joista ensimmäisenä otetaan näyte bulkkimateriaalista, jonka jälkeen otettua näytettä voidaan jakaa vielä useampaan osaan ennen mittausalueelle päätymistä. Näytteenoton tavoitteena on saada mahdollisimman edustava näyte koko materiaalin kannalta. Edustavan näytteen ottaminen onkin yksi tärkeimmistä vaiheista, koska se on myös yksi suurimmista virhelähteistä laserdiffraktioon perustuvassa partikkelikokomittausmenetelmässä.

Edustavan näytteenoton tarkoituksena on ottaa näyte bulkkimateriaalista siten, että otetun näytteen osuus vastaa fysikaalisilta ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan mahdollisimman hyvin koko bulkkimateriaalia. Lisäksi näytteenottomenetelmän tulisi olla yhtenäinen eli se tulisi suorittaa aina samalla tavalla näytteenottajasta riippumatta. Erityisesti heterogeenisten jauheiden ja suurten partikkeleiden tapauksessa näytteenottamiseen tulisi kiinnittää huomiota, sillä niiden kohdalla näytteenotto on suurin virhelähde. Näytteenottomenetelmää varten tulisi ottaa huomioon muun muassa jauheen määrä, josta näyte otetaan, tarvittavan näytteen määrä, jauheen eri ominaisuudet, kuljetustapa ja näytteenottoa varten tarvittavat taidot. [21, s. 7]

Näytteenottomenetelmät voidaan jakaa staattisiin ja dynaamisiin menetelmiin. Staattisella menetelmällä tarkoitetaan sellaista menetelmää, jossa jauhe on paikallaan, kun siitä otetaan näyte. Staattisista menetelmistä yksi yleisimmistä, mutta samalla huonoimmista menetelmistä on bulkkijauheen pinnalta kauhottu näyte. Menetelmä voi vaikuttaa helpolta ja nopealta tavalta suorittaa näytteen ottaminen, mutta todellisuudessa tällä tavoin näytteen ottaminen voi tehdä näytteestä epäedustavan ja sitä kautta aiheuttaa vääristyneen partikkelikokomittaustuloksen. Tämä johtuu siitä, että jauheen päällimmäinen

kerros koostuu enimmäkseen jauheen suurimmista partikkeleista, partikkelien segregaatiosta takia, jota esimerkiksi näyteastian sekoittaminen voi lisätä. Pinnalta kauhomista parempi staattinen menetelmä on käyttää pitkää näytteenottosauvaa. Sen toisessa päässä on avattava ja suljettava näytekammio, jota käyttäjä voi hallita sauvan toisesta päästä. Näytteenotto kyseisellä sauvalla perustuu näytteenottajan useampaan valitsemaan alueeseen jauheesta, josta näyte kerätään sauvan kammioon. [21, s. 12], [43, s. 68–70]

Staattisia menetelmiä on olemassa useita erilaisia, mutta usein näitä parempi vaihtoehto on dynaamiset menetelmät. Syy tähän on se, että dynaamisissa menetelmissä näytteenotto tapahtuu jauheen ollessa liikkeessä. Esimerkki tällaisesta dynaamisesta näytteenottomenetelmästä on pyörivä näytteenjakaja (engl. *rotary sample divider*). Laitteessa jauhe altistuu mekaaniselle voimalle, joka pitää jauheen vakiovirtauksessa. Virtaava jauhe kulkeutuu laitteessa pyörivän jakajan päähän, jossa jauheesta kerätään näytteet. Dynaamisilla menetelmillä on kuitenkin omat rajoitteensa ja vaatimuksena jauheelle, kuten esimerkiksi edellä mainitulla pyörivällä näytteenjakajalla jauheen täytyy olla vapaasti virtaavaa. [21, s. 7–16], [43, s. 72]

4.2 Optinen pitoisuus

Optisella pitoisuudella (engl. *obscuration*) tarkoitetaan valonsäteen osuutta, jonka intensiteetti on pienentynyt absorboitumisen ja/tai siroamisen seurauksena partikkeleista [26, s. 3]. Optinen pitoisuus voidaan esittää matemaattisesti yhtälöllä 10 [32, s.12–13]

$$Obs = 1 - \frac{L_s}{L_b} \tag{10}$$

jossa L_s sironneen valon intensiteetti

L_b valon intensiteetti, kun näytettä ei ole laitteessa

Optinen pitoisuus on riippuvainen näytteen konsentraatiosta eli partikkelien määrästä. Mitä enemmän partikkeleita läsnä, sitä enemmän valon intensiteetti pienenee ja sitä suurempi on optinen pitoisuus. Näytteen määrällä on tärkeä merkitys partikkelikokoanalyy-

sin kannalta, sillä epäsopiva optinen pitoisuus, eli näytteen määrä johtaa virheellisiin tuloksiin. Tästä syystä sopivan optisen pitoisuuden löytäminen on keskeistä mittausmenetelmän kehityksen kannalta.

Sopiva optinen pitoisuus riippuu mittausmenetelmästä (märkä- vai kuivamittaus), oletetusta partikkelikoosta ja näytteen siroamisominaisuuksista. Lisäksi laserdiffraktioon perustuvat PSA-laitteet olettavat, että valo siroaa vain kerran yhdestä partikkelista. Liian suuri pitoisuus johtaa monisirontaan, jolloin valonsäde siroaa useaan kertaan eri partikkeleista ennen kuin se päätyy detektorille. Tällöin sirontakulma kasvaa ja vääristää tuloksia siirtäen kokojakaumaa pienempien kokoluokkien puolelle eli pienentäen partikkelikokoja, erityisesti D_{10} arvoa. Liian pienellä pitoisuudella puolestaan ei voida saavuttaa riittävää signaali-kohinasuhdetta, joka heikentää mittausten uusittavuutta. [1, s. 275], [26, s. 15]

Sopiva optinen pitoisuus löytyy parhaiten suorittamalla mittauksia näytteelle eri pitoisuuksilla sekä tuntemalla suuntaa antavan partikkelikoon. Esimerkiksi pienet partikkelit (D_{50} < 20 µm) aiheuttavat helpommin monisirontaa. Tästä syystä pienille partikkeleille suositellaan käytettävän alhaisempaa optista pitoisuutta. Sopivan optisen pitoisuuden löytämiseen vaikuttaa myös mittausmenetelmä, eli onko kyseessä märkä- vai kuivamittaus. Yleisesti kuivamittauksissa sopivan optisen pitoisuuden arvo on pieni, noin 0,5–5 %, kun taas märkämittauksissa arvo voi olla 5–30 %. Mittausmenetelmän lisäksi kokojakauman leveys eli partikkelikoon vaihtelu vaikuttaa tarvittavan optisen pitoisuuden määrään. Taulukossa 2 on esitelty eri mittausmenetelmille, partikkelikokojakaumille ja kokotyypeille optisen pitoisuuden arvoja. On kuitenkin huomioitava, että taulukon optisten pitoisuuksien arvot ovat kullekin tapaukselle vain suuntaa antavia ja sopiva arvo löytyy suorittamalla mittauksia eri optisilla pitoisuuksilla ja analysoimalla tuloksia. [2]

Taulukko 2. *Ohjeistus sopivalle optiselle pitoisuudelle mittausmenetelmän, kokojakauman leveyden ja mediaanikoon mukaan. [2, 44]*

Mittausmenetelmä	Kokojakauma	Partikkelikoko (D50)	Optinen pitoisuus
Kuiva	Leveä	> 20 µm	6–8 %
Kuiva	Kapea	< 20 µm	0,5–5 %
Märkä	Leveä	> 20 µm	10–30 %
Märkä	Kapea	< 20 µm	5–10 %

Taulukon 2 kokojakauman kapealla jakaumalla tarkoitetaan, että partikkelikoko on monodispersiivinen eli se koostuu lähes samankokoisista partikkeleista, kun taas leveällä jakaumalla tarkoitetaan näytteen materiaalin sisältävän eri kokoisia partikkeleita.

4.3 Näytteen optiset ominaisuudet

Ennen partikkelikokomittauksien aloittamista täytyy valita, käytetäänkö mittausten laskennassa Fraunhoferin diffraktioteoriaa vai Mien sirontateoriaa. Väärän optisen mallin valinta johtaa virheellisiin tuloksiin, jonka vuoksi valinta tulisi tehdä perusteellisesti.

Optisten mallien perusteita tarkasteltiin edellisessä luvussa ja kuten todettiin, Fraunhoferin approksimaatio soveltuu parhaiten tilanteisiin, jossa partikkelien koko on vähintään kymmenenkertainen käytetyn valon aallonpituuteen verrattuna, partikkelit ovat läpinäkymättömiä ja diffraktiokulma on pieni. Lisäksi näytteen ja väliaineen taitekertoimen eron tulisi olla suuri (> 1,3). Fraunhoferin teorian käytön hyvä puoli on se, ettei se vaadi tietoa näytteen kompleksisesta taitekertoimesta, mutta tulosten virheen määrä kasvaa mitä pienemmistä partikkeleista on kyse. Mikäli Fraunhoferin approksimaatiota käytetään sellaisille näytteille, joille se ei todellisuudessa sovi, voi virheen määrä olla jopa 30 % [32, s. 21].

Mien teorian edellytyksiä käytiin läpi edellisessä luvussa. Tärkeimpänä näistä ovat näytteen kompleksisen taitekertoimen sekä väliaineen taitekertoimen tunteminen. Kuitenkin kaikille materiaaleille ei välttämättä ole saatavilla taitekertoimien arvoja. Tällöin voi joutua joko selvittämään kompleksisen taitekertoimen arvon eri menetelmin tai valita Fraunhoferin approksimaation. Mien teorian etuna on se, että sillä saadaan hyvin tarkkoja tuloksia, kun tunnetaan materiaalin optiset ominaisuudet. [32, s. 21–22]

4.4 Märkämittausmenetelmän kehittäminen

Märkämittauksen tärkeimmät osat menetelmän kehityksen kannalta voidaan jakaa kolmeen osaan, jotka ovat: 1) sopivan dispergointinesteen valinta ja testaus, 2) dispergoinnissa käytettävän energian ja/tai lisäaineiden tarpeen selvittäminen ja 3) optimaalisten mittausparametrien löytäminen. Lisäksi partikkeleita olisi hyvä tutkia visuaalisesti esimerkiksi valomikroskoopin avulla. Siten saadaan tietoa muun muassa partikkelikoosta, partikkelien käyttäytymisestä dispersiossa sekä voidaan arvioida jauheen kompleksisen taitekertoimen imaginääriosan arvoa. [2]

Märkämittausmenetelmässä näytteenoton jälkeen on dispergoitava näyte sopivaan nesteeseen eli jatkuvaan faasiin. Sopivan nesteen löytämiseksi on olemassa useita kriteereitä, jotka on hyvä ottaa huomioon, kun tarkastellaan eri vaihtoehtoja. Neste ei saa reagoida jauheen kanssa, eli partikkelit eivät saa turvota tai kutistua yli 5 % halkaisijaltaan eikä jauhe saa liueta kiloon nestettä enempää kuin 5 grammaa [28, s. 3]. Näiden lisäksi nesteen taitekertoimen täytyy olla eri kuin jauheen sekä mittauskohteella on vaikutusta nesteen valintaan. Kun kyseessä on primääripartikkelien koon mittaaminen, täytyy nesteen olla sellainen, jossa partikkelit eivät muodosta kasaumia. Dispergointinesteen sopivuutta voidaan tutkia helposti valomikroskoopilla sekä suorittamalla testin dekantterissa. Tarkemmat ohjeet testaukseen sekä eri lisäaineiden käyttöön löytyy standardista ISO 14887:2000(E) *Sample preparation – Dispersing procedures for powders in liquids* [28]. Tässä työssä ei käytetty lisäaineita, kuten esimerkiksi pinta-aktiivisia aineita tai stabilointiaineita, joten aiheen rajauksen vuoksi teoriaosuudessa ei käsitellä sen tarkemmin eri lisäaineiden teoriaa ja käyttötarkoituksia.

Kun sopiva dispergointineste on löytynyt, täytyy tarkastella dispersion stabiilisuutta sekä arvioida energian ja lisäaineiden tarvetta. Stabiilisuutta voidaan tutkia esimerkiksi valomikroskoopilla sekä suorittamalla dispersiolle peräkkäisiä partikkelikokomittauksia ja arvioimalla suhteellisen standardipoikkeaman arvoja mediaanikoolle D_{50}. Mikäli peräkkäisten mittausten arvot pienenevät tai suurenevat, ei dispersio ole stabiili. Tällöin tulisi testata energian, kuten esimerkiksi mekaanisen sekoituksen ja/tai ultraäänen käyttöä. Energian lisäämisen tarkoituksena on estää agglomeraattien muodostuminen sekä hajottaa jo olemassa olevat agglomeraatit. [28, s. 5]

Märkämittausmenetelmään liittyy useita mittausparametreja, jotka tulee ottaa huomioon menetelmän kehityksessä. Näitä ovat esimerkiksi ultraäänikäsittelyn aika ja voimakkuus, pumppauksen ja sekoituksen nopeus, mittausaika sekä näytteen määrä. Mittausajan pituus riippuu partikkelikoosta sekä partikkelikokojakauman leveydestä. Kun kyseessä on esimerkiksi polydispersiivinen näyte tai isokokoiset partikkelit, täytyy mittausajan olla riittävän pitkä, jotta kaikki näytteen partikkelit tulevat mitattua. Pienikokoisille partikkeleille ja monodispersiiviselle näytteelle riittää usein lyhyempi mittausaika. [1, s. 272], [44]

4.5 Kuivamittausmenetelmän kehittäminen

Kuivamittauksessa näyte mitataan dispergoituneena kaasuun, yleensä paineilmaan. Tästä syystä näytettä ei yleensä tarvitse erikseen valmistella, kuten märkämittausmenetelmässä. Kuivamittauksessa tärkeimmät kehityksen kohteet näytteenoton lisäksi ovat

eri mittausparametrit, joita ovat muun muassa ilmanpaine, syöttönopeus, mittausaika ja optinen pitoisuus.

Sopivan paineen löytämiseksi suoritetaan usein painetitraus, jossa mittauksia suoritetaan esimerkiksi paineen arvoa kasvattamalla, ja tutkimalla, kuinka paineen kasvattaminen vaikuttaa partikkelikokoihin D_{10}, D_{50} ja D_{90}. Sopiva paineen arvo on se arvo, jonka jälkeen partikkelikoot pysyvät samanlaisina. Kuivamittausmenetelmän tuloksia voi verrata märkämittausmenetelmän tuloksiin, mikäli tiedetään niiden olevan luotettavia. Jos kuivamittauksen tulokset eroavat märkämittauksen tuloksista, on mahdollista, että kuivamittausmenetelmä vaatii esimerkiksi mittausajan, näytteen määrän ja/tai syöttönopeuden säätämistä. [1, s. 272], [2]

5. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tutkimuksen tarkoituksena oli kehittää ligniinijauheen partikkelikokomittausmenetelmää PSA 1190 -laitteen sekä kuiva- että märkämittausmenetelmiä. Lisäksi haluttiin selvittää, miksi yrityksessä on aikaisemmin saatu erilaisia tuloksia kahdella eri laitteenvalmistajan partikkelikokoanalyysilaitteella. Ligniinijauheen partikkelikokomittauksista haluttiin saada tietoa primääripartikkelien koosta ja kokojakaumasta, jolloin tutkimuksen kohteena ovat primääripartikkelit. Niitä tutkittaessa täytyy hankkia tietoa partikkelien käyttäytymisestä dispersiossa, löytää sopiva(t) menetelmä(t) mahdollisten agglomeraattien ja aggregaattien hajottamiseksi sekä varmistua ettei hajoteta itse primääripartikkeleita.

Kokeellinen osuus aloitettiin tutkimalla ligniinijauhetta optisin menetelmin valomikroskoopilla ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Tarkoituksena oli saada tietoa ligniinijauheen partikkeleiden koosta, muodosta, pinnanlaadusta käyttäytymisestä sellaisenaan, vesidispersiosta sekä mekaanisen sekoituksen ja ultraäänen vaikutuksesta partikkeleihin. Näiden lisäksi valomikroskoopilla tutkittiin ligniinipartikkelien taipumusta agglomeroitua vesidispersiossa. Valomikroskooppitutkimuksia käytettiin myös osana ligniinijauheen kompleksisen taitekertoimen imaginääriosan määrittelyssä.

Mikroskooppitutkimuksien jälkeen jauheelle suoritettiin partikkelikokomittauksia PSA 1190 -laitteella sekä kuiva- että märkämittausmenetelmillä. Kuivamittauksien tarkoituksena oli selvittää, voidaanko laitteella mitata ligniinijauheen primääripartikkelien kokoa ja mahdollisesti määritellä mittaukselle sopivat mittausparametrit. PSA 1190 -laitteen märkämittauksilla puolestaan tutkittiin ligniinijauheen absorptiokerrointa yhdessä valomikroskooppitutkimustuloksien kanssa. Työn kokeellisen osuuden lopussa partikkelikokomittauksia käytiin suorittamassa myös LUT-yliopiston Lappeenrannan kampuksen laboratoriossa eri valmistajan Mastersizer 3000 LDA-laitteella. Mastersizer 3000 -laitteella tutkittiin sekoituksen ja energian lisäämisen tarvetta ja vaikutuksia märkämittauksissa. Lisäksi Mastersizer 3000 -laitteella suoritettiin kuivamittausmenetelmällä partikkelikokomittauksia. Tarkoituksena oli selvittää PSA 1190 -laitteen tapaan, että voidaanko kuivamittausmenetelmällä mitata jauheen primääripartikkelien kokoa. Eri laitteenvalmistajien LDA-laitteiden partikkelikokomittausten tarkoituksena oli selvittää, mikäli laitteiden mittaustulokset ovat vertailukelpoisia keskenään ja selvittää, miksi aikaisemmat mittaustulokset ovat olleet toisistaan poikkeavia saman näyte-erän ligniinijauheelle.

5.1 Ligniinijauhe

Tässä työssä käytettiin saman näyte-erän kraft-ligniinijauhetta, joka on esitelty kuvassa 9. Jauhe on raaka-ainekoostumukseltaan peräisin havupuusta ja ligniini on eroteltu sulfaattisellun valmistusprosessista. Erotusmenetelmän perusteista on kerrottu tarkemmin ensimmäisessä luvussa.

Kuva 9. *Kokeellisessa osuudessa käytetty kraft-ligniinijauhe.*

Kuvan 9 perusteella voidaan havaita ligniinijauheen olevan paakkuista, jonka voidaan olettaa johtuvan partikkelien muodostamista agglomeraateista. Kun jauhetta tutkittiin tarkemmin, havaittiin siinä olevan satunnaisia hyvin paljon suurempia ja tiiviimpiä paakkuja. Tällaiset suuremmat paakut ovat jätetty kuvasta sekä myöhemmistä mittauksista pois.

Liian suuri koko voi aiheuttaa ongelmia LDA-laitteessa mittauksien aikana, kuten esimerkiksi laitteen tukkeutumisen. On kuitenkin hyvä huomioida suurten paakkujen läsnäolo jauheessa, mikäli niiden esiintyminen ei ole toivottua sovelluskohteessa tai jos niiden koko haluttaisiin kokojakauman mittaukseen mukaan. Kun jauheen paakkuja paineli hieman lastalla, pienikokoiset paakut hajosivat helposti verrattuna kuvasta ja mittauksista pois jätettyihin suurempiin paakkuihin.

5.2 Ligniinijauheen tutkiminen valomikroskoopilla

Ligniinijauhetta tutkittiin Zeiss Axioplan -valomikroskoopilla ja jauheesta otettiin kuvia tietokoneohjelmalla (AxioVision SE64). Jauheesta otettiin kuvia 100- ja 400-kertaisilla suurennoksilla. Valomikroskooppitarkastelun tarkoituksena oli saada tietoa partikkelien koosta, kokojakaumasta ja agglomeroitumisesta sekä tutkia partikkelien dispergoitumista jatkuvaan faasiin, joka tässä työssä oli vesi. Lisäksi valomikroskooppikuvien avulla voitiin myöhemmin arvioida ligniinin kompleksiselle taitekertoimelle sopivaa absorptiokerrointa. Valomikroskoopin avulla voidaan myös arvioida partikkelikokomittaustulosten paikkansapitävyyttä. [26, s.14], [42]

Valomikroskoopilla tutkittiin ensimmäisenä jauhetta sellaisinaan eli kuivana. Tämän jälkeen jauhetta tutkittiin dispergoituneena veteen. Lopuksi tutkittiin mekaanisen sekoituksen vaikutusta partikkeleihin pitämällä näytettä magneettisekoittajassa vähintään viiden minuutin ajan. Tämän tarkoituksena oli selvittää, hajoaako agglomeraatteja riittävästi käyttämällä alhaista energiaa. Lopuksi dispersiota tarkasteltiin partikkelikokomittauksen jälkeen, kun se oli mittauksen aikana altistunut ultraäänelle minuutin ajan. Tämän tarkoituksena oli saada suuntaa antavaa tietoa ultraäänen vaikutuksesta eli hajottaako se riittävästi agglomeraatteja. Näiden havaintojen vahvistamiseksi sekoituksen ja ultraäänikäsittelyn vaikutuksia tarkasteltiin myöhemmin myös Mastersizer 3000 -laitteella tehdyillä partikkelikokomittauksilla käyttäen märkämittausmenetelmää.

Ligniinijauhetta vesidispersiossa tutkittiin siten, että aluslasin päälle lisättiin pipetillä tippa puhdistettua vettä, ja vesipisaran päälle siroteltiin varovasti hyvin pieni määrä jauhetta. Tämän jälkeen näytteen päälle asetettiin peitinlasi. Näyte ei siis altistunut mekaaniselle sekoitukselle vielä tässä vaiheessa, koska tarkoituksena oli tarkastella, kuinka ligniinijauhe käyttäytyy vedessä sellaisenaan. Valomikroskooppikuvaus suoritettiin samalla tavalla pipetoimalla pisara näytettä aluslasin päälle niille näytteille, jotka olivat altistuneet mekaaniselle sekoitukselle sekä ultraäänelle.

5.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

Ligniinijauheita tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (FE-SEM Hitachi SU5000). Tarkoituksena oli saada tietoa ligniinin primääripartikkeleiden ja partikkelikasaumien koosta, muodosta ja kokojakaumasta. Lisäksi menetelmän avulla pystyttiin arvioimaan ligniinijauheen pinnan epätasaisuutta, jonka avulla voitiin myöhemmin arvioida ligniinijauheen taitekertoimen imaginääriosan arvoa yhdessä valomikroskooppikuvien ja partikkelikokomittaustulosten kanssa.

Ligniinijauheesta otetut näytteet pinnoitettiin pinnoituslaiteella (Leica EM ACE600 Sputter coater) ja pinnoitemateriaalina käytettiin platinaa. Näytteiden valmistuttua, niistä otettiin kuvia 100-, 2000-, 5000- ja 20 000-kertaisilla suurennoksilla. Näytteestä mitattiin sekundäärielektroneja ja kiihdytysjännitteen arvona oli 3.0 kV.

5.4 Partikkelikokoanalyysi

PSA-mittauksia suoritettiin kahdella eri laitteenvalmistajan laitteella: PSA 1190 (Anton Paar) ja Mastersizer 3000 (Malvern). Molempien laitteiden märkämittauksissa käytettiin samaa dispergoivaa nestettä eli vettä. Vesi täyttää asetetut ehdot nesteelle, sillä kraftligniini on muun muassa veteen liukenematonta [45], se ei reagoi veden kanssa sekä niillä on eri suuruiset taitekertoimet. Veden taitekertoimena käytettiin arvoa 1.33 ja ligniinijauheen taitekertoimena käytettiin kirjallisuudesta löytyvää arvoa 1,6 [46,47]. Märkämittausmenetelmällä selvitettiin ensin ligniinijauheelle sopiva kompleksisen taitekertoimen imaginääriosan absorptiokerroin. Kun sopiva absorptiokerroin selvitettiin, käytettiin sitä ligniinijauheen imaginääriosan absorptiokertoimen arvona eli lukua 0,1. PSA 1190 -laitteen kuivamittauksissa absorptiokertoimen arvona käytettiin lukua 1,0 ja MS3000 -laitteen kuivamittauksissa käytettiin lukua 0,1. Laitteiden partikkelikokomittaustulosten vertailussa käytettiin tuloksia, jotka oli laskettu Fraunhoferin approksimaation mukaan, sillä tiedossa ei ollut ligniinijauheen taitekertoimien arvoja eri aallonpituuksilla.

Partikkelikokomittausdatasta piirrettiin kuvaajat differentiaalisina jakaumina Excelillä. Mittausdatasta poimittiin myös partikkelikokojen D_{10}, D_{50}, D_{90} ja $D[4,3]$ arvot. Lisäksi mittaustuloksista ilmoitettiin optisen pitoisuuden ja sovitteen arvot, sillä niillä pystytään arvioimaan muun muassa näytemäärän, taitekertoimien ja optisen mallin sopivuutta. Molemmilla laitteilla on omat menetelmät sovitearvon laskemiseksi sekä omat raja-arvot sovitteelle, jonka alapuolella olevia arvoja voidaan pitää hyvinä. PSA 1190 -laitteella sovitearvo ilmoitetaan ”fit error”-arvona ja sen rajana pidetään arvoa 0,002. Vastaavasti

MS3000 -laitteella sovitetta kuvataan ”weighted residual” -arvolla, jonka tulisi olla alle yhden prosentin [32, s. 11–12].

5.5 PSA 1190

PSA 1190 -laitteella saadut mittaustulokset analysoitiin laitteen Kalliope -tietokoneohjelmalla (versio 18.2.20000), josta data siirrettiin Exceliin tuloksien analysointia ja kuvaajien piirtämistä varten. Tutkimuksen ensisijaisena tavoitteena oli kehittää PSA 1190 -laitteen kuiva- ja märkämittausmenetelmiä. Yrityksessä ei ole aikaisemmin käytetty laitteen kuivamittausmenetelmää ligniinijauheen partikkelikokojakauman mittauksessa. Tästä syystä tiedossa ei ollut optimoituja mittausparametrien arvoja ligniinijauheen mittaamiseksi. Sen sijaan ligniinijauheelle on suoritettu partikkelikokomittauksia märkämittausmenetelmällä. Siinä käytetyt mittausparametrit ovat esitelty taulukossa 3

Taulukko 3. *PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmällä aikaisemmin käytetyt mittausparametrit ja niiden arvot.*

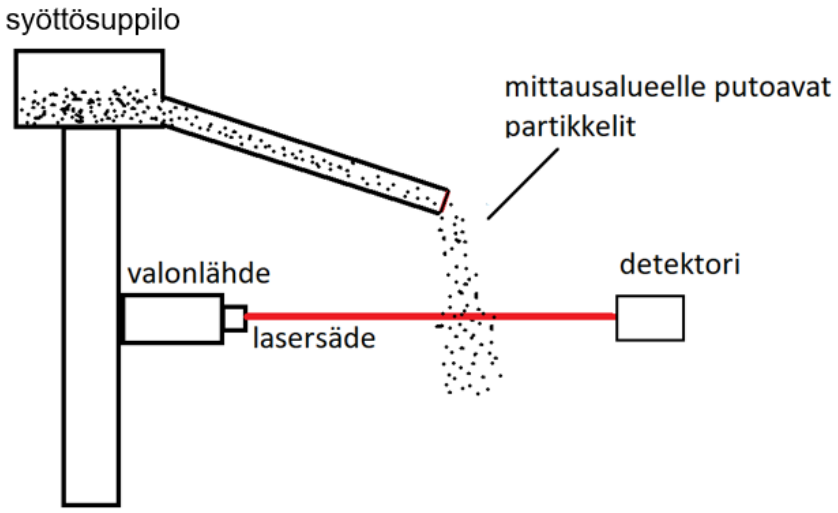
Mittausparametri	Parametrin arvo
Ultraäänikäsittelyaika ennen mittausta	1 min
Optinen pitoisuus	noin 15 %
Mittausaika	1 min
Sekoituksen nopeus	250 rpm
Pumppauksen nopeus	120 rpm
Optinen malli	Mie
Ligniinin taitekerroin	1,6
Ligniinin imaginääriosa	1,0
Toistomittausten määrä	0

Ensimmäisenä tutkittiin PSA 1190 -laitteen kuivamittausmenetelmää ja sen toimivuutta. Sen jälkeen tutkittiin märkämittausmenetelmää ja suoritettiin partikkelikokomittauksia kyseisellä menetelmällä. Työn rajaamisen vuoksi PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmän mittausparametreistä tarkastellaan vain ligniinijauheen imaginääriosan absorptiokertoimen tutkimista.

5.5.1 Kuivamittausmenetelmät

Kuivamittaukset aloitettiin suorittamalla mittauksia PSA 1190 -laitteen Freefall kuivamittausmenetelmällä, jossa jauhetta ensin lisätään syöttösuppiloon. Sieltä jauhe kulkeutuu

putkea pitkin tärinän vaikutuksesta mittausalueelle niin sanotusti vapaasti pudoten. Menetelmän toimintaa on havainnollistettu yksinkertaistetussa kuvassa 10. Siinä esiintyvät laitteen osat eivät ole todenmukaisessa järjestyksessä, vaan ne ovat sijoitettu siten, että menetelmän toimintatapa olisi selkä hahmottaa.



Kuva 10. *Yksinkertaistettu kuva työssä käytetyn laserdiffraktiolaitteen (PSA 1190) kuivamittausmenetelmän toiminnasta.*

Jauheen virtausnopeuteen voidaan vaikuttaa muuttamalla syöttönopeutta, jota voidaan säätää tärinän taajuudella ja voimakkuudella. Menetelmän käytön edellytyksenä on, että jauhe on vapaasti virtaavaa sekä se ei saa olla pintoihin takertuvaa. Työssä käytetty ligniini oli helposti virtaavaa, vaikkakin hyvin paakkuista, joten se sopi menetelmään käytettäväksi. Mittauksia suoritettiin ligniinijauheelle tällä menetelmällä yhteensä 11 kertaa vaihdellen mittausaikoja alkaen 10 sekunnista 27 sekuntiin. Syöttönopeuden asetukset pidettiin vakioina (tärinän taajuus 68 Hz ja voimakkuus 65 %) ja optisena mallina käytettiin Mien teoriaa.

PSA 1190 -laitteella on mahdollista myös mitata partikkelikokoa toisella kuivamittausmenetelmällä, jossa hyödynnetään paineilmaa. Siinä jauhetta syötetään samalla tavalla syöttösuppiloon, mutta ennen mitta-alueelle kulkeutumista jauhe dispergoidaan paineilman avulla, jonka suuruutta voidaan säätää. Menetelmää testattiin ligniinijauheella useamman kerran eri paineilla, joiden arvot olivat 1,0 bar, 1,5 bar ja 2,0 bar.

5.5.2 Märkämittausmenetelmä

PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmällä voidaan mitata partikkeleita, joiden koko on 0,04 µm – 2500 µm [48]. Laitteen märkämittausmenetelmässä oli käytössä noin 45 ml näytekuppi, johon näytettä pipetoitiin. Märkämittauksissa on aikaisemmin käytetty taulukon 3 mukaisia mittausparametrien arvoja ja asetuksia. Märkämittausmenetelmän näytteenvalmistuksessa ligniinijauhetta punnittiin noin 0,30–0,40 grammaa 50 ml mittaasiaan, joka täytettiin puhdistetulla vedellä.

Ensimmäisenä tutkittiin ligniinijauheen optisten ominaisuuksia, josta on kerrottu tarkemmin seuraavassa aliluvussa. Tämän jälkeen suoritettiin mittauksia sekoittamalla näytettä 15 minuutin ajan magneettisekoittajassa, käyttäen 30 sekunnin mittausaikaa, mutta mittauksissa ei käytetty ultraääntä. Tarkoituksena oli, että mittaukset voitaisiin suorittaa mahdollisimman samalla tavalla MS3000 -laitteella. Näytteelle ei tehty ultraäänikäsittelyä, koska PSA 1190 ja MS3000 -laitteiden ultraäänien voimakkuuksista ei ollut tietoa. Mittauksissa pidettiin sekoituksen ja pumppauksen nopeudet sekä optinen malli taulukon 3 mukaisina. Mittauksen päätyttyä tulokset laskettiin uudelleen käyttäen Fraunhoferin teoriaa, jotta tuloksia voitiin vertailla myöhemmin Mastersizer 3000 -laitteella tehtyihin partikkelikokomittauksien tuloksiin.

5.6 Ligniinijauheen absorptiokertoimen määritys

Yrityksessä aikaisemmin PSA 1190 -laitteella suoritettujen partikkelikokomittauksien tuloksien perusteella havaittiin, että tuloksien sovitearvot olivat usein yli raja-arvon. Suurempi sovitearvo voi viitata ongelmiin optisissa ominaisuuksissa, sillä sovitearvo kuvaa sitä, kuinka optisen mallin avulla laskettu teoreettinen ja mittauksesta saatu todellinen sirontakuvio vastaavat toisiaan [32, s. 22], [38]. Aiemmissa ligniinijauheen partikkelikokomittauksissa märkämittausmenetelmällä oli käytetty Mien teoriaa, ja kompleksisen taitekertoimen reaaliosan arvona 1,60 ja imagääriosan absorptiokertoimen arvona 1,0.

Kirjallisuudesta löydettiin ligniinille reaaliosan taitekertoimen arvoksi 1,60–1,61 [46, 47], jonka vuoksi voitiin olettaa taitekertoimen arvo oikeaksi. Koska absorptiokertoimen arvoja harvoin löytyy kirjallisuudesta, päädyttiin tarkastelemaan imagääriosan absorptiokertoimen oikeellisuutta märkämittausmenetelmällä. Absorptiokertoimen määrittelyssä käytettiin kahta eri menetelmää, joista ensimmäinen oli valo- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tutkiminen. Tähän tarkoitukseen käytettiin aikaisemmin valomikroskoopilla otettuja kuvia kuivasta ligniinijauheesta sekä ligniinijauheesta sekoitettuna veteen. Valomikroskoopilla tutkittiin partikkeleiden esiintymistä ja arviotiin valon läpäisevyyttä. SEM-

kuvien avulla puolestaan tarkasteltiin ligniinipartikkeleiden pinnan epätasaisuutta. Sopivan absorptiokertoimen valinnan apuna käytettiin taulukkoa 4, jossa annetaan esimerkkejä eri materiaalien absorptiokertoimista ja kuvataan absorptiokertoimen riippuvuutta partikkelin pintaominaisuuksiin ja valon läpäisevyyteen väliaineessa.

Taulukko 4. *Näytteen absorptiokertoimen määrittelyssä käytetyt suuntaa antavat ohjeet. [2] [49]*

Absorptiokerroin	Partikkelin pinnanlaatu ja läpäisevyys	Esimerkki
0	Sileä ja läpinäkyvä	Lateksit
0,001	Lähes sileä ja lähes läpinäkyvä	Emulsiot
0,01	Kiteinen ja hieman läpinäkyvä	Kiteiset jauheet
0,1	Epätasainen ja hieman värjätty	Hieman värjätyt jauheet
1	Epätasainen ja läpinäkymätön	Metallijauheet ja pigmentit

On kuitenkin huomioitava, että taulukko on vain suuntaa antava, jonka takia absorptiokertoimen sopivuutta tutkittiin vielä suorittamalla partikkelikokomittauksia PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmällä jokaisella taulukon 4 absorptiokertoimen arvolla. Kaikki muut mittausparametrit pidettiin taulukon 3 mukaisina. Jokaisesta mittausdatasta piirrettiin partikkelikokojakaumat Excelillä ja niiden sopivuutta arvioitiin sekä jakaumia vertailtiin keskenään. Lisäksi tuloksien sovitearvoja vertailtiin keskenään. Mitä pienempi sovitearvo, sitä paremmin mitattu sirontakuvio sopii optiseen teoriaan. Sopivin absorptiokerroin on se, jonka sovitearvo on pienen sekä pienimmän sovitearvon omaavan kertoimen täytyy sopia mikroskooppitutkimuksien ja taulukon 4 perusteella valittuun absorptiokertoimen arvoon.

5.7 Mastersizer 3000

Mastersizer 3000 -laitteella suoritettiin ligniinijauheelle sekä kuiva- että märkämittausmenetelmällä partikkelikokomittauksia. Ligniinijauheen kompleksisen taitekertoimen reaaliosan arvona käytettiin lukua 1,6 ja imaginääriosan arvona käytettiin PSA 1190 -laitteella tehdyn absorptiokertoimen tutkimustuloksen mukaista absorptiokertoimen arvoa eli lukua 0,1.

MS3000 -laitteella on käytössä vain yksi kuivamittausmenetelmä, joka perustuu PSA 1190 -laitteen tavoin paineilman käyttöön. Laitteen syöttösuppilo kuitenkin erosi PSA 1190 -laitteen kuivamittausmenetelmän syöttösuppilosta, sillä siinä oli käytössä metalliverkko, jonka päälle jauhe syötettiin. Tämän jälkeen jauheen päälle asetettiin pieni metallikuula, jonka tarkoituksena oli yhdessä metalliverkon ja tärinän kanssa hajottaa suurimmat kasaumat jauheesta. MS3000 -laitteella suoritettiin kuivamittauksia testaamalla

eri paineen arvoja (1,0 bar, 2,0 bar, 3,0 bar ja 4,0 bar), tarkoituksena löytää optimaalinen paine ligniinijauheen primääripartikkelien mittaamiseksi sekä tutkia paineen vaikutusta partikkelikokoon. Syöttönopeus oli 60 % ja mittausaika kesti niin pitkään, kunnes kaikki jauhe oli virrannut syöttösuppilolta mittausalueelle. Syöttösuppilo oli tilavuudeltaan pieni (verrattuna PSA 1190 -laitteen syöttösuppiloon), jolloin jauhetta ei voitu lisätä kuin muutamia lusikallisia, ja siksi kuivamittausmenetelmässä mittausajat olivat alle 20 sekuntia. Mittaustuloksia verrattiin myöhemmin MS3000 -laitteen märkämittausmenetelmästä saatuihin tuloksiin. Tällä tavoin voitiin arvioida kuivamittausmenetelmästä saatujen partikkelikokomittaustuloksien luotettavuutta sekä tuloksien vertailukelpoisuutta.

MS3000 -laitteen märkämittausmenetelmässä näytteen valmistus suoritettiin samalla tavalla kuin PSA 1190 -laitteella. Näytettä punnittiin 50 ml mitta-astiaan, joka täytettiin puhdistetulla vedellä. Partikkelikokomittauksissa käytettiin Mien teoriaa ja lopuksi tulokset laskettiin uudelleen Fraunhoferin teoriaa käyttäen, jotta tuloksia voitaisiin vertailla PSA 1190 -laitteella suoritettujen mittauksien tuloksiin.

MS3000 -laitteella tutkittiin ligniininäytteen stabiilisuutta ja energian lisäämisen tarvetta märkämittausmenetelmässä. Ensimmäiseksi tutkittiin dispersion stabiilisuutta, kun näytettä sekoitettiin vain näytepurkkia ravistellen useita minuutteja. Mittausaika oli 15 sekuntia, sekoituksen nopeus 2500 rpm. Seuraavaksi valmistettiin uusi näyte, jonka annettiin olla magneettisekoittajassa vähintään 15 minuuttia ennen partikkelikokomittausta. Tämän jälkeen samalle näytteelle suoritettiin uudelleen viisi peräkkäistä partikkelikokomittausta, mutta ennen aloittamista näytteelle tehtiin minuutin ultraäänikäsittely. Ultraäänen voimakkuus oli 50 %. Lopuksi samalle näytteelle suoritettiin vielä kolmas viiden peräkkäisen mittauksen sarja, jossa ultraääni oli käytössä mittauksien aikana siten, että ultraääni oli vuorotellen päällä 8 sekunnin ajan ja pois päältä 2 sekunnin ajan. Magneettisekoitus- ja ultraäänimittausten tapauksissa mittausaika oli 30 sekuntia.

5.8 Partikkelikokoanalyysilaitteiden väliset erot

Tässä työssä käytettyjen partikkelikokoanalyysilaitteiden välillä on eroja, joilla voi olla vaikutusta tuloksiin. Yleisesti eri LDA-laitteiden välisiä eroja ovat muun muassa laitteiston väliset erot, kuten esimerkiksi näytteen kuljetus sekä detektoreihin ja tietokoneohjelmistoihin liittyvät erot, joita ovat esimerkiksi tietokoneen algoritmit ja käytetty mallintaminen. [1, s.71] Eri tietokoneohjelmistot, algoritmit ja mallintaminen vaikuttavat mittaustulosten laskentaan, jonka takia tulokset voivat poiketa toisistaan. Lisäksi laitteen suunnit-

teluerot ja käytetyt osat voivat luoda eroja laitteiden välille. Esimerkiksi PSA 1190 -laitteessa on yhteensä 3 valonlähdettä, joista kahden aallonpituus on 830 nm ja yhden 635 nm. Mastersizer 3000 -laite puolestaan käyttää kahta valonlähdettä, jotka ovat punainen laser (4mW He-Ne), jonka aallonpituus on 632,8 nm ja sininen LED-valo, jonka aallonpituus on 470 nm.

Eri aallonpituuksien omaavat valonlähteet voivat aiheuttaa ongelmia laitteiden välisten tuloksien vertailuissa, mikäli laskennassa käytetään Mien teoriaa. Tällöin täytyisi tuntea ligniinin kompleksinen taitekerroin näillä eri aallonpituuksilla. Koska ligniinin taitekertoimesta ei ole tietoa eri aallonpituuksilla, suoritettiin vertailumittaukset käyttäen Fraunhoferin laskentatapaa. Tällä tavoin pystyttiin välttymään mahdollisilta taitekertoimien aiheuttamilta vääristymiltä tuloksissa, sillä Fraunhoferin laskennassa ei tarvita tietoa näytteen optisista ominaisuuksista.

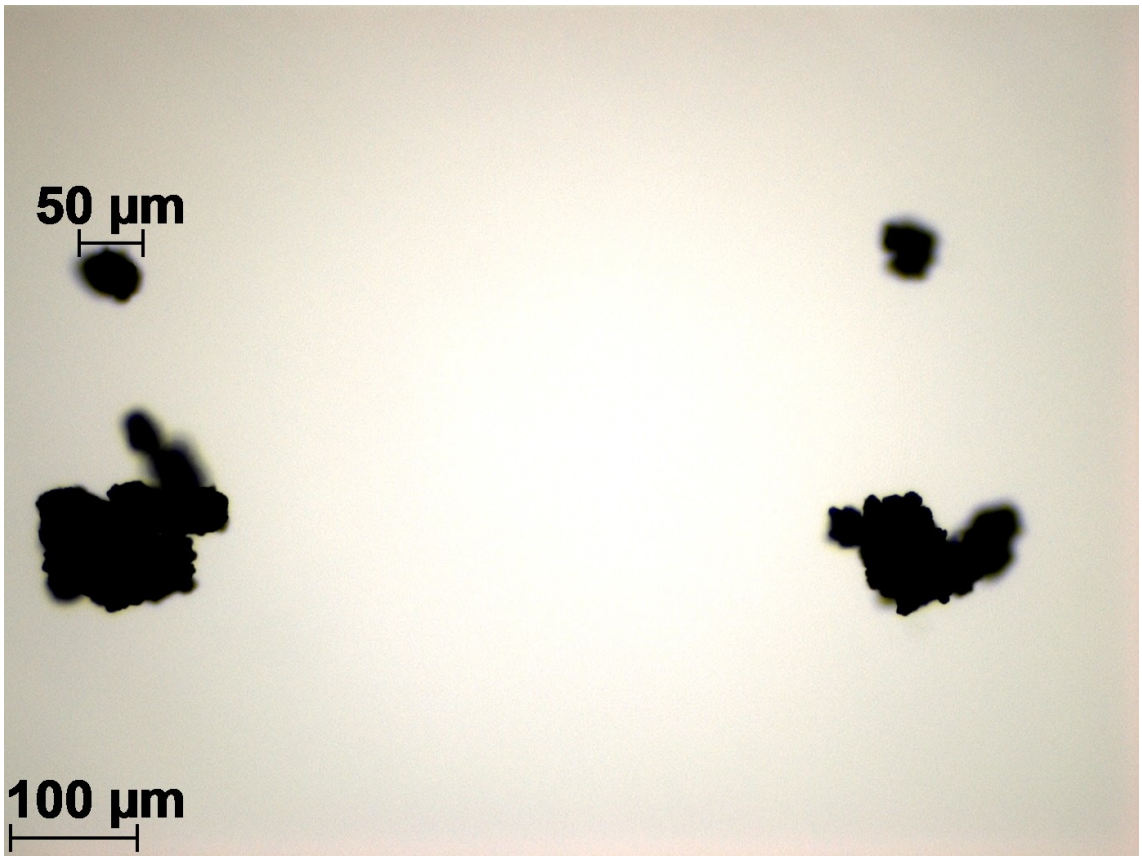
Märkämittausmenetelmien välillä on eroja toisiinsa nähden. PSA 1190 -laitteella käytettiin pienemmän tilavuuden (noin 45 ml) näytesäiliötä, kun taas MS3000 -laitteella käytettiin suurta näytesäiliötä, jonka tilavuus oli noin 800 ml. Suurempi näytesäiliö mahdollistaa suuremman määrän näytettä mitattavaksi. Tämä on tuloksien kannalta hyvä asia, sillä suurempi näytemäärä takaa, että enemmän partikkeleita tulee mitattua, joka antaa todellisemman kuvan partikkelikokojakaumasta. On siis hyvä ottaa huomioon, että PSA 1190 -laitteessa mitatun näytteen määrä on ollut huomattavasti pienempi MS3000 -laitteen märkämittauksiin verrattuna. Mittausasetuksissa oli myös eroja, sillä MS3000 -laitteen suuremman näytesäiliön käytön takia esimerkiksi laitteen sekoittajan nopeus oli suurempi kuin PSA 1190 -laitteessa. Laitteiden ultraäänikäsittelyiden voimakkuudesta ei ollut tarkkaa tietoa, jonka takia vertailumittauksissa ei käytetty ultraääntä. MS3000 -laitteella ultraäänen voimakkuutta pystyy säätämään prosentuaalisesti, kun taas PSA 1190 -laitteella pystyy säätämään vain ultraäänen käytön kestoa eikä voimakkuutta. Vaikka siis molemmilla laitteilla ultraäänen käyttöajat pidettiin samoina, niin niiden voimakkuuksissa voi olla eroja.

6. TULOKSET JA ANALYSOINTI

Tässä luvussa tarkastellaan tämän työn kokeellisen osuuden tutkimuksien ja mittauksien tuloksia sekä analysoidaan niiden merkityksiä. Lisäksi samalla tarkastellaan mahdollisia virhelähteitä.

6.1 Valomikroskooppikuvat

Ensimmäisenä ligniinijauhetta tutkittiin valomikroskoopilla sellaisenaan, eli siinä muodossa, jossa sen partikkelikokoa mitataan kuivamittausmenetelmällä. Kuvassa 11 on esitelty valomikroskooppikuva ligniinijauheesta 100-kertaisella suurennoksella.



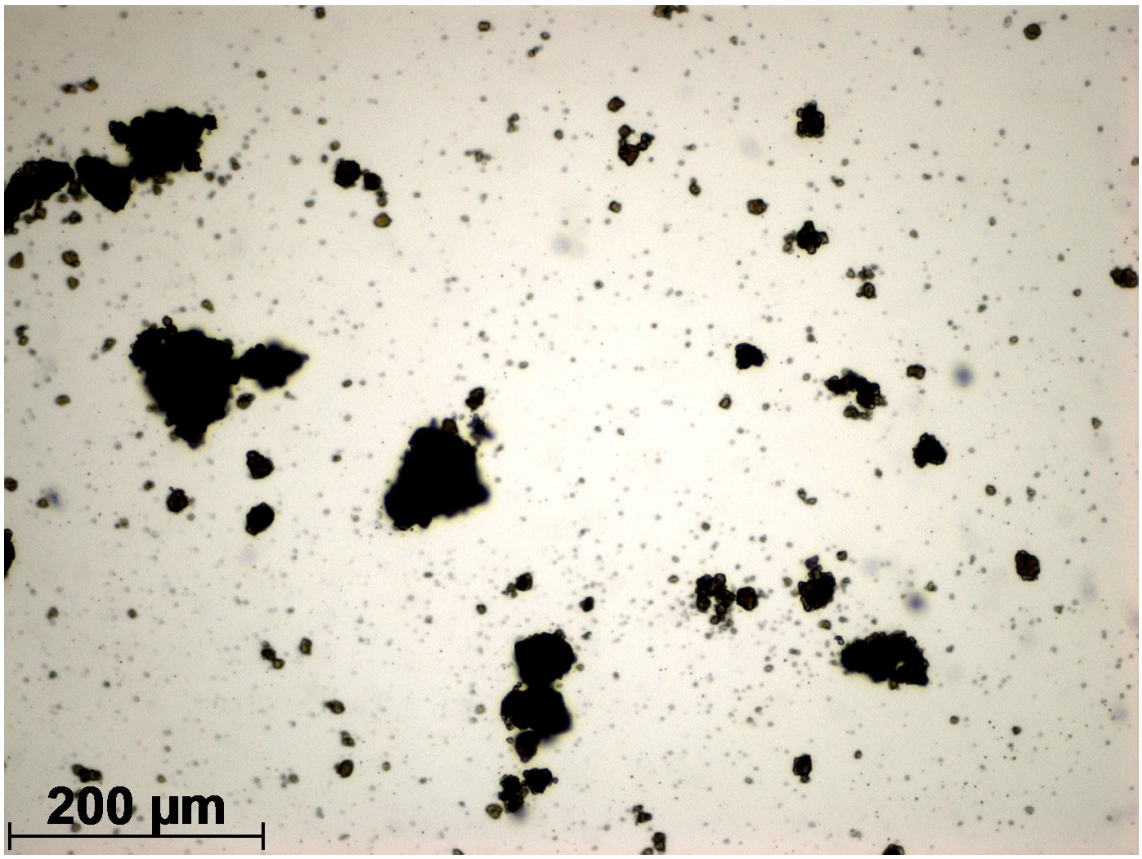
Kuva 11. *Valomikroskooppikuva kuivasta ligniinijauheesta. 100-kertainen suurennos.*

Kuvan 11 perusteella voidaan havaita ligniinijauheen olevan kuivana hyvin paakkuista eli partikkelit esiintyvät kiinnittyneinä toisiinsa muodostaen kasaumia eli agglomeraat-

teja. Tämä sama havainto pystyttiin tekemään jo silmämääräisesti ilman valomikroskooppia kuvan 9 perusteella. Valomikroskooppikuvan perusteella voidaan arvioida vain kasaumien kokoa, sillä niistä ei voida erikseen erottaa yksittäisten partikkelien kokoa. Näytteessä esiintyvät kasaumat kuvassa 11 ovat jopa yli 100 µm kokoisia. Lisäksi kuvan perusteella voidaan havaita, että partikkelikasaumat ovat valoa läpäisemättömiä, jonka vuoksi partikkeleiden erottaminen kasaumista on haastavaa.

Kuvan 9 ja 11 perusteella voidaan siis todeta, että kuivamittausmenetelmällä partikkelikokoa mitattaessa tarvitaan energiaa kasaumien hajottamiseksi, kun mittauskohteena on primääripartikkelit. Lisäksi on hyvä huomioida, että kuivan jauheen muodostamat kasaumat ovat läpinäkymättömiä, joka tulisi ottaa huomioon optisen mallin valinnassa ja kompleksisen taitekertoimen imaginääriosan absorptiokertoimen määrittelyssä.

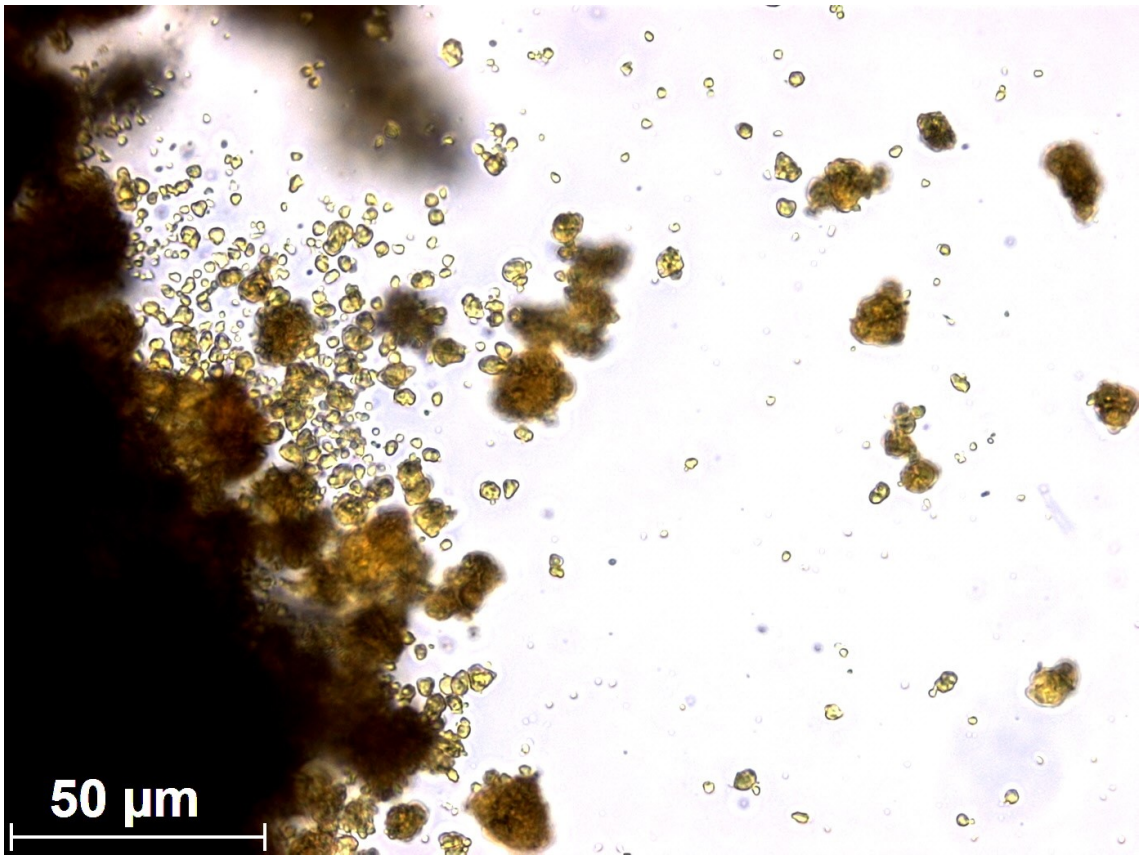
Seuraavaksi tutkittiin ligniinijauheen käyttäytymistä vedessä sekä partikkelikokoa ja agglomeraattien esiintymistä verrattuna kuivaan jauheeseen. Kuvassa 12 on esitelty valomikroskooppikuva 100-kertaisella suurennoksella, kun jauhetta on siroteltu tippaan vettä. Tällöin näyte ei altistunut minkäänlaiselle sekoitukselle.



Kuva 12. *Valomikroskooppikuva ligniinijauheesta vedessä. 100-kertainen suurennos, jossa mittaskaala on kaksinkertainen edelliseen kuvaan verrattuna.*

Kuvan 12 perusteella havaitaan näytteessä olevan sekä suuria että pieniä agglomeraatteja, mutta myös hyvin pieniä partikkeleita, joiden oletetaan olevan primääripartikkeleita tai aggregaatteja. Kun kuvaa 12 verrattiin kuivan ligniinijauheen valomikroskooppikuviin, havaittiin selkeä ero: vedessä ligniinipartikkelien muodostamat kasaumat hajoavat pienemmiksi, jolloin on mahdollista havaita yksittäisiä partikkeleita sekä niiden kokoa voidaan arvioida. Kuitenkaan 100-kertaisen suurennoksen perusteella ei voida sanoa, ovatko yksittäiset pienet partikkelit primääripartikkeleita vai esimerkiksi aggregaatteja. Kuvan 12 perusteella suurimman kasauman koko on noin 100 µm, joka on yhtä suuri kuin kuivan jauheen valomikroskooppikuvassa kuvassa 11.

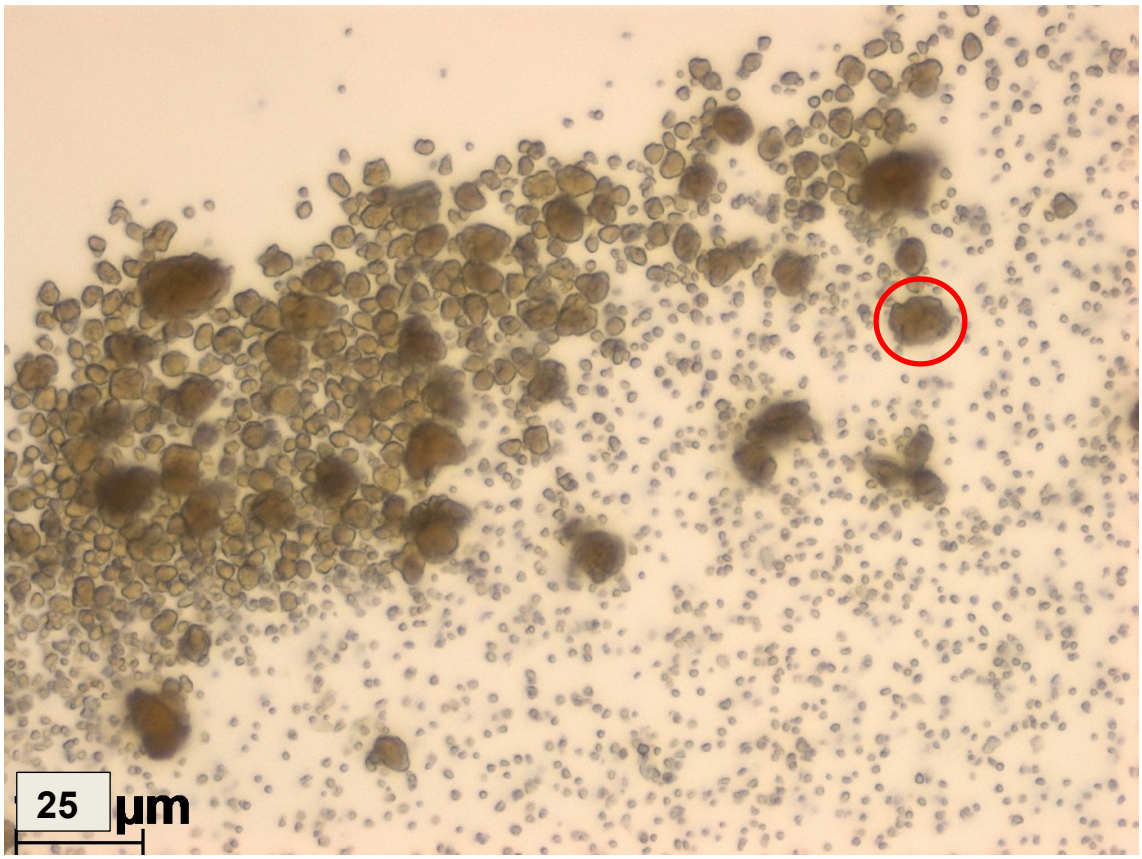
Kun kasaumia tutkittiin suuremmalla suurennoksella, havaittiin, että kasaumat niin sanotusti purkautuivat vedessä, sillä niistä irtosi pienempiä partikkelikasaumia sekä primääripartikkeleita ja/tai aggregaatteja. Lisäksi ne liikkuivat kasaumista poispäin, joka viittaa siihen, että vedessä ligniinipartikkelit eivät pyri kiinnittymään toisiinsa. Kuvassa 13 on esitelty 400-kertainen suurennos tällaisesta kasaumasta, josta partikkelit lähtivät irtoamaan ja liikkumaan siitä pois päin.



Kuva 13. *Valomikroskooppikuva ligniinijauheesta vedessä, jossa isosta partikkelikasaumasta irtosi pienempiä agglomeraatteja ja primääripartikkeleita sekä mahdollisesti aggregaatteja. 400-kertainen suurennos.*

Kuvien 12 ja 13 perusteella vesi on sopiva dispergointineste ligniinille sen agglomeraatteja hajottavan vaikutuksen takia. Kuvan 13 avulla voidaan arvioida partikkelien (suuntaa antavaa) kokoa. Kuvan kaikista pienimmät partikkelit ovat alle 10 µm kokoisia ja ne ovat läpikuultavia. Näiden oletetaan olevan primääripartikkeleita, sillä valomikroskoopilla tutkiessa ei näissä partikkeleissa havaittu olevan kiinni partikkeleita. Kuvasta voidaan kuitenkin havaita myös kasaumasta irtoavan pienempiä agglomeraatteja, jonka perusteella energian lisääminen on tarpeen, koska kyseessä on primääripartikkeleiden tutkiminen.

Tästä syystä seuraavaksi tutkittiin ligniinijauhetta sekoitettuna veteen. Ensin jauhetta lisättiin mitta-astiaan, jossa oli vettä. Astiaa ravisteltiin hieman, jonka jälkeen siitä otettiin näyte valomikroskooppia varten. Kuvassa 14 on esitelty 400-kertainen valomikroskooppikuva tästä näytteestä. Kuvan mittaskaala on nyt puolet pienempi edellisestä (kuva 13).

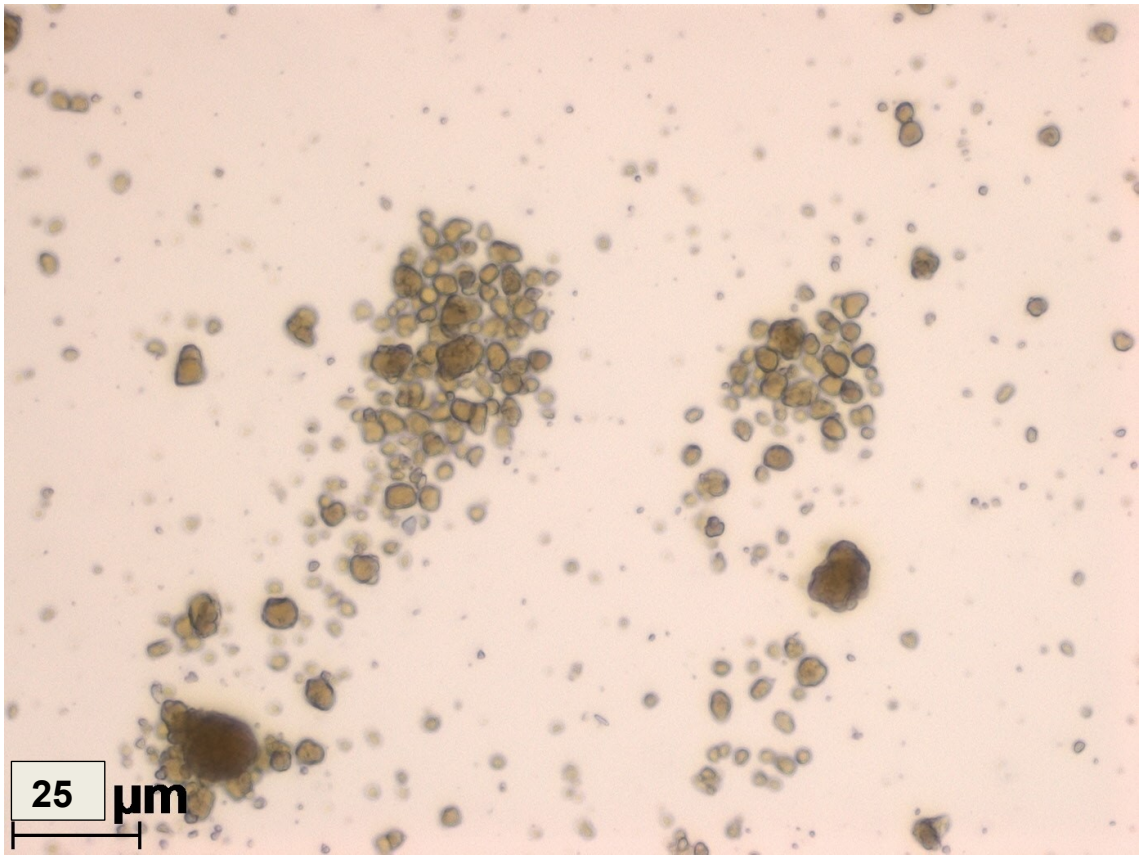


Kuva 14. *Valomikroskooppikuva ligniinijauheesta veteen sekoitettuna. Esimerkki agglomeraatista on ympyröity punaisella. 400-kertainen suurennos.*

Kun veteen sekoitettua ligniiniä verrataan kuvan 13 ja 12 tapaukseen, jossa ligniinijauhetta oli vain ripoteltu veden päälle eikä sekoitettu, havaittiin, että kuvan 14 näytteessä ei ollut yhtä suuria partikkelikasaumia. Lyhyen sekoituksen vaikutuksena kaikista suurimmat kasaumat olivat hajonneet, mutta näytteessä oli kuitenkin agglomeraatteja nähtävissä. Kuvasta 14 voidaan havaita, että näytteessä oli agglomeraattien lisäksi läsnä primääripartikkeleita sekä mahdollisesti aggregaatteja. Lisäksi partikkelit olivat kooltaan hyvin erikokoisia, mutta keskimäärin lähes kaikki kuvan 14 partikkelit ovat alle 25 µm kokoisia.

Koska aggregaatit ovat niin sanotusti uudelleen muodostuneita partikkeleita, niiden muodon ja pinnan perusteella ei niitä voida erottaa primääripartikkeleista. Agglomeraattien tapauksessa kasaumasta voidaan tunnistaa toisiinsa takertuneet primääripartikkelit ja tai aggregaatit kasauman muodon ja pinnan rajojen avulla. Kuvasta 14 on ympyröity punaisella esimerkki agglomeraatista, joka voi koostua primääripartikkeleista ja/tai aggregaateista. Se voidaan tunnistaa muun muassa sen epäsäännöllisestä muodosta primääripartikkeleihin verrattuna sekä siinä esiintyvistä tummista rajoista pinnalla.

Seuraavaksi ligniinijauhetta sekoitettiin veteen käyttämällä enemmän energiaa. Ligniinijauhetta lisättiin mitta-astiaan, jossa oli vettä ja näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla noin viiden minuutin ajan. Kuvassa 15 on esitelty valomikroskooppikuva mekaanisen sekoituksen jälkeen.

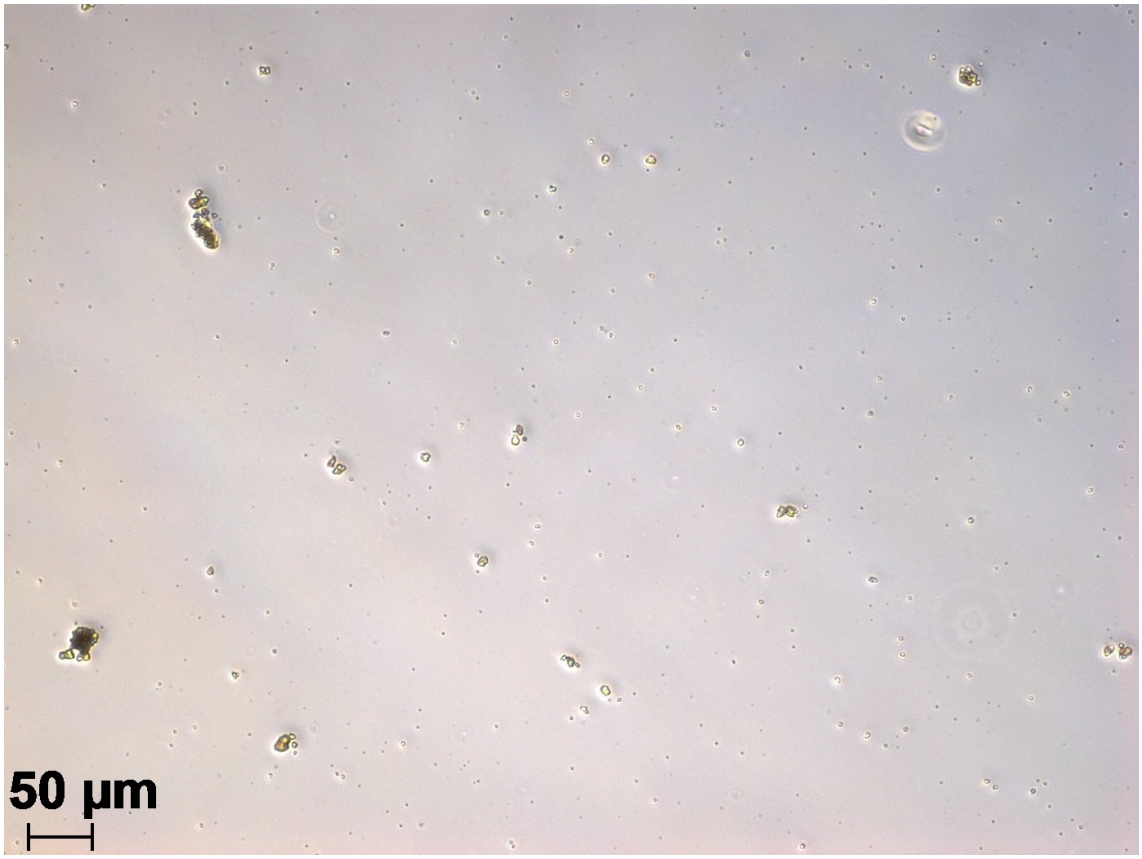


Kuva 15. *Valomikroskooppikuva ligniinijauheen partikkeleista vesidispersiossa, kun se oli ollut magneettisekoittajassa vähintään viiden minuutin ajan. 400-kertainen suurennos.*

Kun tarkastellaan kuvaa 15, havaitaan siinä esiintyvän samalla tavalla partikkelikasaumia kuten kuvassa 14. Kuitenkin vertaillessa mekaanisesti sekoitetun näytteen (kuva 15) ja sekoittamattoman näytteen (kuva 13) valomikroskooppikuvia, voitiin havaita, että mekaanisen sekoituksen jälkeen partikkelit olivat enemmän erillään toisistaan ja liikkuivat enemmän toistensa suhteen. Havaittiin myös, ettei pelkkä mekaaninen sekoitus ole riittävä hajottamaan agglomeraatteja, koska kuvan 15 perusteella niitä oli yhä läsnä. Tämän perusteella oli tarpeen tutkia vielä ultraäänen vaikutusta mekaanisen sekoituksen lisäksi.

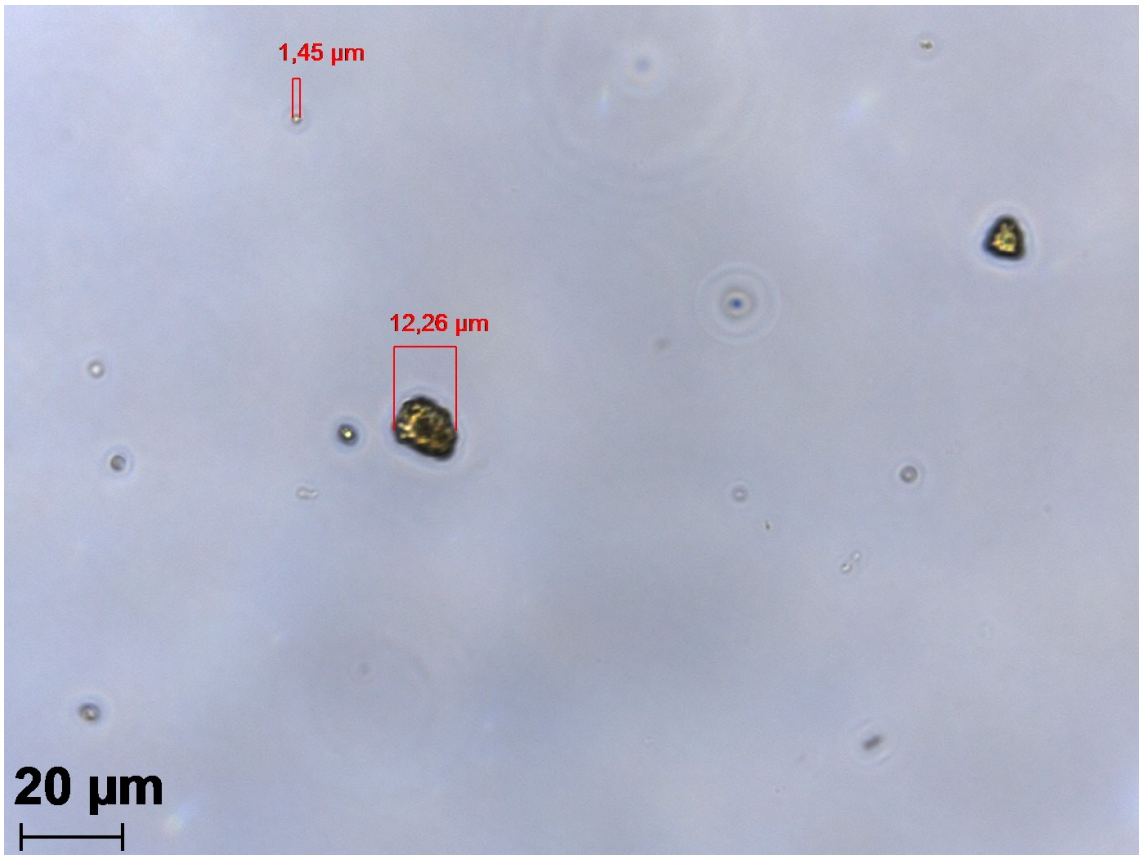
Kuvassa 16 on valomikroskooppikuva ligniinijauheen vesidispersiosta partikkelikokomittauksen jälkeen PSA 1190 -laitteella. Tällöin partikkelit olivat altistuneet ensin mekaaniselle sekoitukselle magneettisekoittajassa, sitten PSA 1190 -laitteen mekaaniselle sekoitukselle ja lopuksi vielä ultraäänelle. Mittauksessa käytetyn ultraäänikäsittelyn kesto

oli yksi minuutti. On hyvä huomioida aikaisempiin kuviin verrattuna, että kuvan 16 valomikroskooppikuva on vain 100-kertainen suurennos sekä siinä on pienempi mittaskaala aikaisempiin saman suurennoksen kuviin verrattuna.



Kuva 16. *Valomikroskooppikuva ligniinijauheen vesidispersiosta partikkelikokomittauksen jälkeen, kun partikkelit olivat altistuneet mekaanisen sekoituksen lisäksi ultraäänelle. 100-kertainen suurennos.*

Kun kuvaa 16 verrataan edelliseen kuvaan 15, voidaan havaita, että ultraääni on hajottanut paljon tehokkaammin agglomeraatteja, kuin pelkkä mekaaninen sekoitus. Lisäksi ultraäänikäsittelyn jälkeen näytteessä otetuissa kuvissa oli huomattavasti vähemmän kooltaan suurempia partikkeleita sekä partikkelikasaumia. Kuvan 16 näytteessä on kuitenkin havaittavissa pieniä kasaumia, jotka voivat olla partikkelien törmäyksistä muodostuneita heikoin sidoksin toisissaan kiinni olevia agglomeraatteja. Ultraäänikäsittelyn jälkeisiä kuvia tarkastellessa havaittiin partikkelikoon olevan suurimmillaan noin 30 µm. Kuvassa 17 on esitelty 400-kertainen valomikroskooppikuva näytteestä ultraäänikäsittelyn jälkeen.



Kuva 17. *Valomikroskooppikuva ligniinijauheen vesidispersiosta partikkelikokomittauksen jälkeen, kun partikkelit olivat altistuneet mekaanisen sekoituksen lisäksi ultraäänelle. 400-kertainen suurennos.*

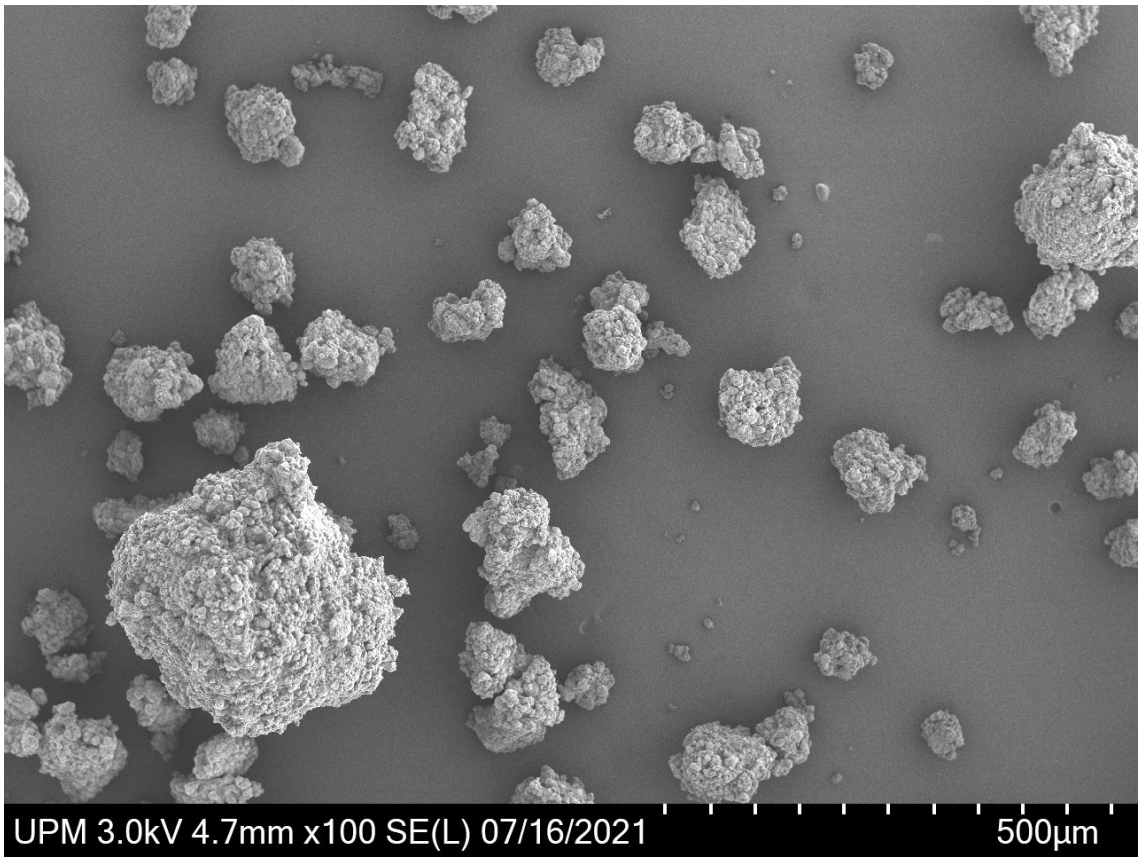
Kuvassa 17 pienimpien partikkelien koko oli vain mikrometrin luokkaa, mutta niiden kokoa oli vaikea arvioida. Tämä johtui siitä, että 400-kertaisen kuvan ottaminen näytteestä oli haastavaa, koska partikkelit olivat hyvin pieniä sekä ne liikkuivat suhteellisen nopeasti aiheuttaen epätarkkoja kuvia, kuten kuvasta 17 voidaan huomata. Kuvaan on lisätty valomikroskoopin tietokoneohjelmistolla suuntaa antavat mitat kahdelle partikkelille. Nämä mitat ovat lisätty, jotta pienempien partikkeleiden kokoa olisi helpompi arvioida ja saada jonkinlainen käsitys niiden kokoluokasta. On kuitenkin hyvä huomioida, että mitat vain suuntaa antavia

Ultraääni on tehokas tapa hajottaa agglomeraatteja, mutta sen käytössä on riskinä primääripartikkelien hajoaminen. Toisaalta ultraääni lisää partikkelien liikettä, joka lisää törmäysten mahdollisuutta ja sitä kautta mahdollisten agglomeraattien muodostumista. Kuvia 16 ja 17 tarkasteltaessa on hyvä myös huomioida, että näyte on otettu partikkelikokomittauksen jälkeen suoraan laitteen näytekennosta pipetillä. Tällöin on haastavaa saada näytettä siten, että se sisältäisi partikkeleita riittävästi valomikroskooppitutkimuk-

siin. Kuitenkin valomikroskooppikuvien perusteella ultraäänikäsittelyn käyttö partikkelikokomittauksissa on perusteltua, sillä pelkkä mekaaninen sekoittaminen ei riittänyt hajottamaan agglomeraatteja riittävästi eikä yhtä tehokkaasti kuin ultraääni.

6.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat

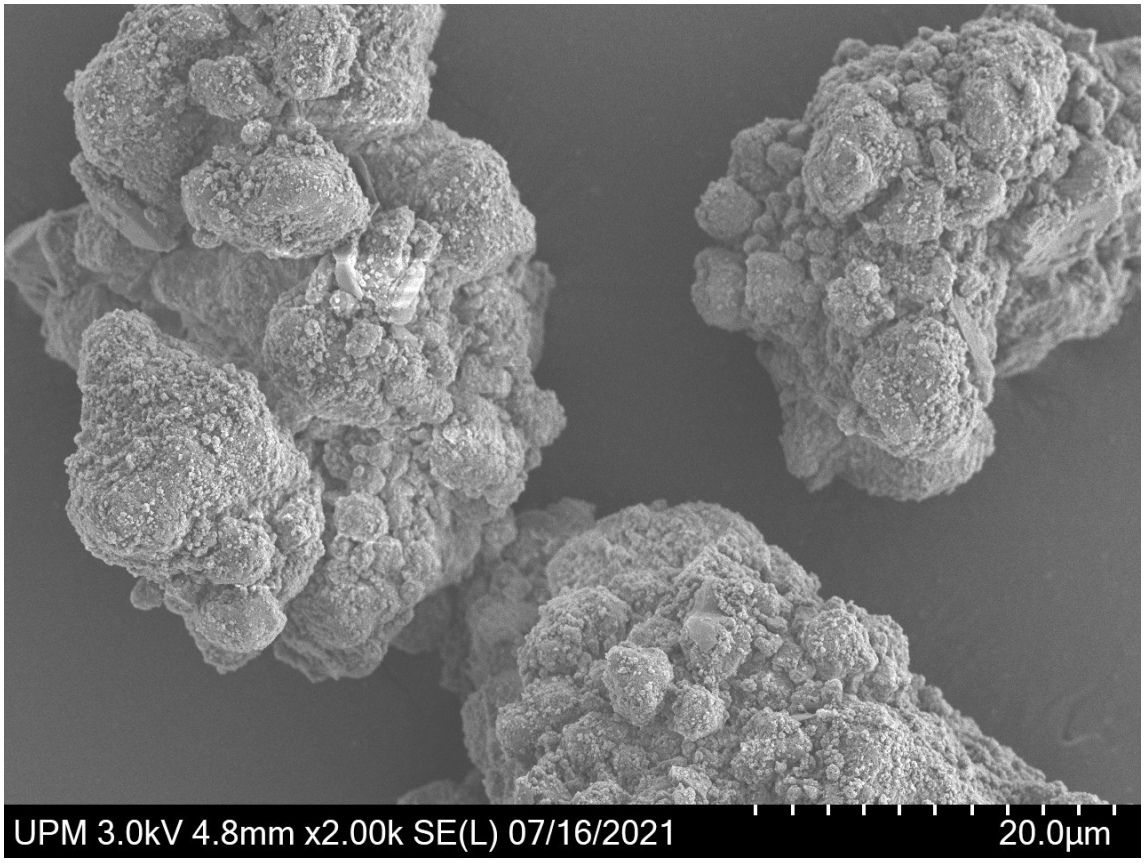
Ligniinijauhetta tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla 100-, 2000-, 5000- ja 20 000-kertaisin suurennoksin. Kuvien avulla oli tarkoitus saada tietoa partikkelikoosta, muodosta, pinnanlaadusta sekä agglomeraateista. Kuvassa 18 on esitelty 100-kertainen SEM-kuva ligniinijauheesta.



Kuva 18. *Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva ligniinijauheesta. 100-kertainen suurennos.*

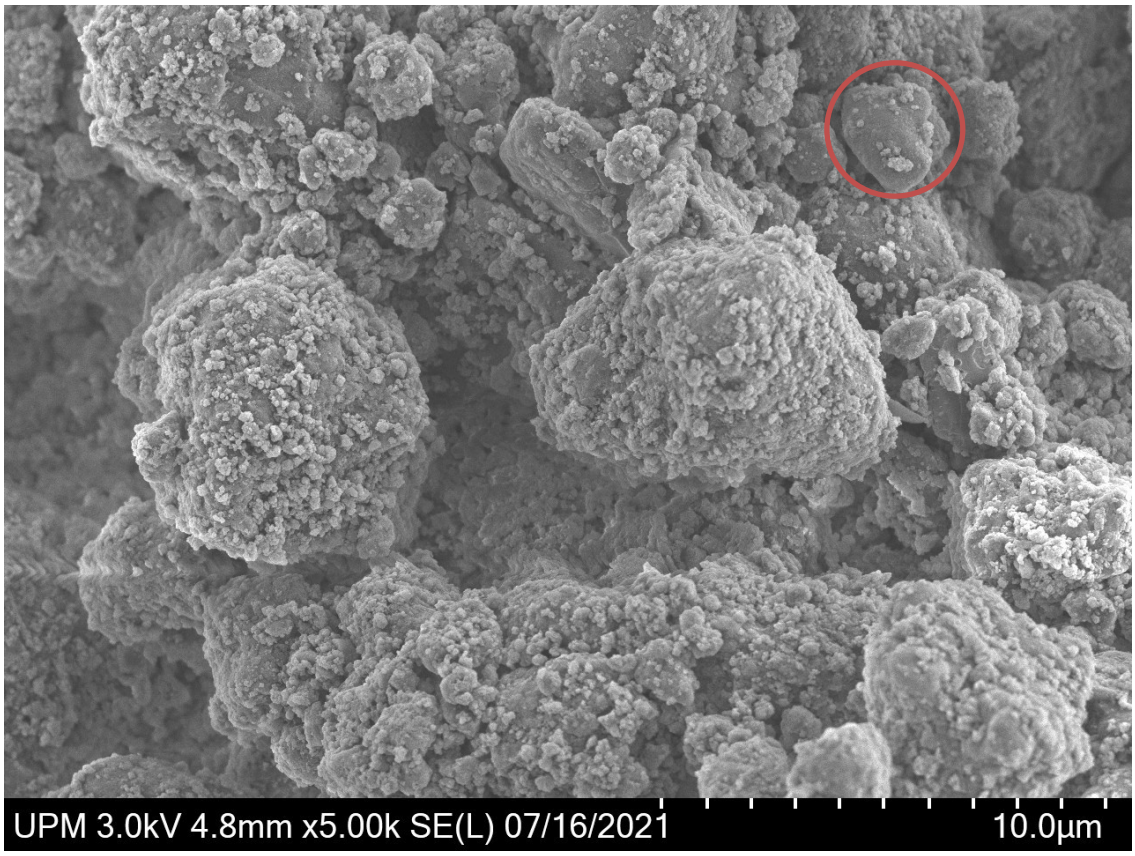
Kuvan 18 avulla voidaan tarkastella partikkelikokojakaumaa. Kuvasta voidaan tehdä sama havainto kuin aikaisempien valomikroskooppikuvien avulla, eli näyte sisältää paljon erikokoisia partikkeleita, jotka ovat kiinnittyneitä toisiinsa muodostaen agglomeraatteja. Kuvan perusteella pienimmät partikkelit ovat alle 10 µm, kun taas suurin partikkelikasauma on jopa yli 300 µm kokoinen.

100-kertaisella suurennoksella ei voitu juurikaan arvioida yksittäisten partikkelien muotoa tai pinnan tasaisuutta. Tästä syystä näytettä tutkittiin 2000-kertaisella suurennoksella, jonka SEM-kuva on esitelty kuvassa 19.



Kuva 19. *Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva ligniinijauheesta. 2000-kertainen suurennos.*

Kuvasta 19 voidaan tarkastella ligniinipartikkelien ja niistä muodostuneiden kasaumien muotoa. Havaitaan, että ligniinipartikkelit ovat liittyneinä toisiinsa muodostaen hyvin epäsäännöllisiä kasaumia. Lisäksi kasaumista voidaan silmämääräisesti erottaa pienempiä partikkeleita, jotka ovat kiinni suurempien partikkelien pinnalla. On kuitenkin vaikea arvioida yhden kuvan perusteella, onko partikkelin pinta ominaisuudeltaan epätasainen vai ovatko pinnalla esiintyvät partikkelit primääripartikkeleita. Koska kuvan 19 partikkelikasaumat eivät näy kuvassa kokonaan, ei kasaumien kokoja arvioida tämän kuvan perusteella. On kuitenkin hyvä huomata 2000-kertaisesta suurennoksesta, kuinka partikkelikasauman koon määrittely riippuu siitä, mistä kohdasta halkaisija mitataan. 100-kertaisen suurennoksen (kuva 18) tapauksessa tätä ei välttämättä havaita yhtä selkeästi. Kuvasta 19 ei voida tarkasti arvioida primääripartikkelien kokoa, muotoa tai pintaa, jonka vuoksi kasaumia tutkittiin suuremmalla suurennoksella. Kuvassa 20 on esitelty 5000-kertaisella suurennoksella otettu SEM-kuva ligniinijauheen partikkelikasauman pinnalta.



Kuva 20. *Pyyhkäisyelektronimikroskooppi kuva ligniinijauheen partikkelikasauman pinnalta. Kuvasta ympyröity lähes sileän näköinen partikkeli. 5000-kertainen suurennos.*

Kuvan 20 perusteella voidaan tarkastella tarkemmin partikkelikasaumassa esiintyviä partikkeleita ja arvioida primääripartikkelien esiintymistä ja kokoa. Kuvassa esiintyvät partikkelit ovat hyvin erikokoisia ja -muotoisia. Esimerkiksi kuvan keskellä olevat kaksi partikkelia ovat halkaisijaltaan ovat noin 7 µm ja 8 µm, kun taas kuvassa esiintyvien kaikista pienempien erotettavissa olevien partikkelien halkaisijat ovat jopa alle mikrometrin kokoisia. Se ovatko 7 ja 8 µm kokoiset partikkelit primääripartikkeleita, on vaikea määritellä. Ligniini on hyvin heterogeeninen polymeeri, jonka takia voisi olla mahdollista, että ligniinijauhe sisältäisi myös hyvin erikokoisia primääripartikkeleita. Tästä syystä oletetaan, että myös mikrometriä suuremmat erotettavissa olevat yksittäiset partikkelit ovat primääripartikkeleita. Kun tarkastellaan kuvan 20 punaisella ympyröityä partikkelia, voidaan havaita, että sen pinta on epätasainen sen pinnalla olevien pienten partikkelien takia. Mikäli sen pinnalta poistettaisiin pienet partikkelit, olisi partikkelin pinta enemmän sileä, kuin epätasainen. Lisäksi, kun jätetään ympyröidyn partikkelin pinnalla olevat pienemmät partikkelit huomioimatta, havaitaan, että partikkeli näyttää olevan tiivis ja yhtenäinen kokonaisuus, jonka perusteella se voisi olla joko primääripartikkeli tai aggregaatti. Sama voidaan havaita, kun tarkastellaan muita kuvassa esiintyviä partikkeleita. Tämän

perusteella, vaikuttaa siltä, että ligniinijauhe koostuu agglomeraateista, erikokoisista primääripartikkeleista sekä mahdollisesti aggregaateista. Lisäksi kaikista pienimmät primääripartikkelit ovat kiinnittyneenä suurempien primääripartikkelien ja/tai aggregaattien pinnalle.

Lopuksi ligniinijauheen partikkelikasaumien pintaa tutkittiin 20 000-kertaisella suurennoksella. Tarkoituksena oli tarkastella partikkelin pintaa ja primääripartikkeleita tarkemmin. SEM-kuva on esitelty kuvassa 21.

Kuva 21. *Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva ligniinijauheen partikkelin pinnalta. 20000-kertainen suurennos.*

Kuvasta 21 voidaan havaita hyvin partikkelin pinnan epätasaisuus, joka johtuu pinnassa tiiviisti kiinni ja tiheästi esiintyvistä pienemmistä partikkeleista. Kuvan perusteella nämä pienet pinnassa kiinni olevat partikkelit ovat kooltaan jopa alle 0,2 µm. SEM-kuvien perusteella ei voida sanoa, kuinka nämä pinnalla esiintyvät partikkelit käyttäytyvät partikkelikokomittauksissa. Koska tämän työn tavoitteena on saada tietoa primääripartikkelien koosta, tulisi pintaan kiinnittyneiden partikkelien irrota, jotta laserdiffraktioanalyysissä niiden koko voitaisiin mitata. Mikäli partikkelit eivät irtoa, kasvattavat ne suurempien partikkelien kokoa eikä siten saada tietoa pienten partikkelien todellisesta koosta ja niiden määrästä näytteessä. Ultraäänikäsittelyn jälkeisissä valomikroskooppikuvissa (kuvat 16 ja 17) pienimmät havaittavissa olevat partikkelit olivat noin mikrometrin kokoisia. Koska

kuvassa 21 esiintyvät pinnalla olevat primääripartikkelit ovat pienimmillään jopa alle 0,2 µm kokoisia, ei valomikroskoopilla voitaisi havaita niitä valomikroskoopin resoluution takia. Laserdiffraktioanalyysillä voidaan kuitenkin havaita esimerkiksi märkämittausmenetelmällä partikkeleita, joiden koko on 0,04–2500 µm. Tällöin partikkelikokomittaustulosten perusteella voidaan arvioida pienten partikkelien irtoamista pinnalta.

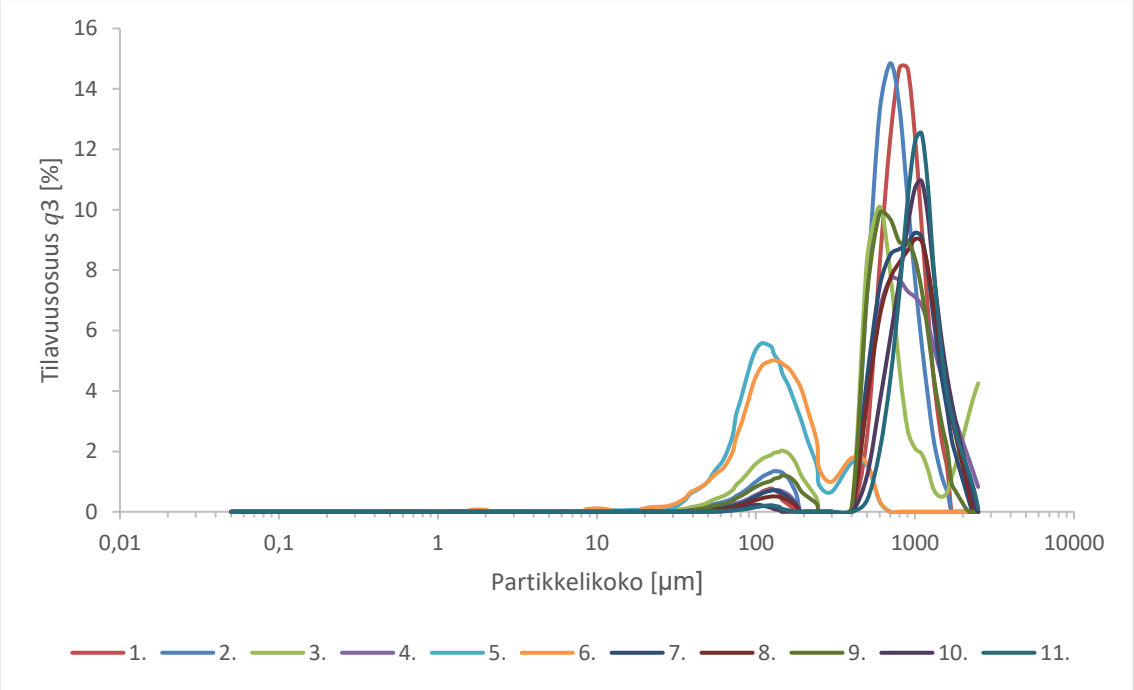
SEM-kuvien perusteella ligniinijauheen partikkelit ovat epäsäännöllisiä kooltaan ja muodoltaan. Tämä johtuu jauheen valmistusmenetelmästä, kuten esimerkiksi ligniiniliuoksen kuivatuksesta. Kontrolloimaton kuivatus uunissa johtaa epäsäännöllisten, heterogeenisten ja kasaumien muodostumiseen [19]. Eri tutkimuksissa [50, 51] on myös havaittu, että ligniinipartikkeleiden epätasaisuus johtuu pienemmistä partikkeleista, jotka ovat kiinnittyneenä suurempien partikkelien pintaan. Partikkelin epäsäännöllisellä muodolla sekä pinnan epätasaisuudella on vaikutusta partikkelikokomittauksiin, sillä LDA-laitteet olettavat partikkelit pallonmuotoisiksi sekä niiden pinnat sileiksi. Koska ligniinipartikkelit eivät täytä näitä oletuksia, tulee mittaustuloksissa ottaa huomioon nämä virhelähteet.

6.3 Kuivamittaukset

Tämän työn yhtenä keskeisempänä tavoitteena oli kehittää kuivamittausmenetelmää ligniinijauheen partikkelikokojakauman mittaamiseksi PSA 1190 ja Mastersizer 3000 -laitteilla. Tavoitteena oli vertailla saatuja tuloksia sekä selvittää, mikäli kuivamittauksilla onnistuttaisiin mittaamaan primääripartikkeleita ja asettaa optimaaliset mittausparametrit ligniinijauheen partikkelikokomittaukselle.

6.3.1 PSA 1190

Ligniinijauheelle suoritettiin yhteensä yksitoista kuivamittausta PSA 1190 -laitteen free fall -menetelmällä. Mittauksissa pidettiin syöttönopeuden parametrit eli tärinän voimakkuuden ja taajuuden asetukset vakioina. Ainoastaan mittausaikoja kasvatettiin hiljalleen siten, että ensimmäisen mittauksen mittausaika oli 10 sekuntia ja viimeisen mittauksen 27 sekuntia. Kuvassa 22 on esitelty 11 mittauksen tulokset tiheysjakaumina.



Kuva 22. *PSA 1190 -laitteen free fall kuivamittausmenetelmän partikkelikokomittauksien tulokset ligniinijauheelle*

Kuivamittaustuloksissa on erittäin paljon hajontaa, kuten kuvan 22 mittaustuloksien jakaumista voidaan havaita. Yksi syy suureen hajontaan on se, että PSA 1190 -laitteen kuivamittauksissa oli erittäin haastavaa pitää jauheen virtaus tasaisena. Kun virtaus ei ole tasaista, ei myöskään näytteen määrä pysy tasaisena, joka näkyy tuloksissa vaihtelevina optisen pitoisuuden arvoina. Tästä syystä mittaustulosten toistettavuus ei ole hyvä. Kuitenkin jokaisen yksittäisen mittauksen sovitearvot olivat erinomaisia, joka viittaa siihen, että Mien teoriaa käytettäessä kuivamittauksissa, kompleksisen taitekertoimen imaginääriosan absorptiokertoimen arvoksi sopisi luku 1,0. Myös valomikroskooppilöydökset tukevat tätä havaintoa, sillä kuivan jauheen partikkelit olivat läpinäkymättömiä partikkelien tiiviin kasautumisen takia. Havainnon varmistamiseksi tulisi kuitenkin tutkia absorptiokertoimen sopivuutta erikseen kuivamittausmenetelmällä sekä vertailla mittaustuloksia eri absorptiokertoimen arvoilla.

Kuvan 22 mittauksien 5 ja 6. tulokset poikkeavat muiden mittauksien tuloksista huomattavasti. Näiden kahden mittaustuloksen kokojakaumat ovat erilaisia muihin kokojakaumiin verrattuna. Eron syynä on se, että neljännen mittauksen jälkeen jauhe jäi noin puoleksi tunniksi laitteeseen odottamaan mittausten jatkumista. Kun mittauksia sitten jatkettiin, havaittiin, että laitteessa odotelleen jauheen väri oli muuttunut. Kuvassa 23 on jauheesta otettu kuva PSA 1190 -laitteen syöttösuppilossa. Kuvassa punaisella ympyröity tummempi jauhe on säilytysastiasta lisättyä jauhetta, kun taas vaaleampi jauhe on

laitteen syöttösuppilossa odotellut jauhe. Kun jauheelle suoritettiin kaksi peräkkäistä mittausta (mittaukset 5. ja 6.), oli partikkelikokotulokset huomattavasti pienempiä, kuin aikaisemmat tulokset. Värin muutos sekä mittaustulokset viittaavat jauheen kuivumiseen. Kun partikkelikokomittauksia suoritetaan kuivamittausmenetelmällä, syöttösuppilo tärisee tietyllä taajuudella, jonka myötä laitteen osat voivat lämmetä, joka selittäisi myös jauheen kuivumisen.

Kuva 23. *Ligniinijauhe PSA 1190 -laitteen syöttösuppilossa. Punaisella ympyröity tummempi jauhe on suoraan säilytysastiasta lisättyä jauhetta, kun taas vaaleampi jauhe on laitteessa odotellutta kuivunutta jauhetta.*

Kun lähes kaikki kuivunut jauhe oli kulkeutunut mitta-alueelle syöttösuppilosta ja mitattu, suurenivat partikkelikoot takaisin samaan suuruusluokkaan, kuin ennen 5. mittausta. Tämä voidaan havaita kuvan 22 mittaustulosten 7–11 jakaumista. Taulukossa 5 on esitelty jauheelle suoritettujen kuivamittauksien D_{10}, D_{50}, D_{90} ja keskiarvokokojen keskiarvot, keskihajonnat ja RSD-% eli tuloksien suhteelliset standardipoikkeamat.

Taulukko 5. *Kuivamittausmenetelmän keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset standardipoikkeamat 11 partikkelikokomittaukselle.*

	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]
Keskiarvo	378,82	666,44	1210,56	761,99
Keskihajonta	207,01	297,41	490,17	318,28
RSD-%	54,65	44,63	40,49	41,77

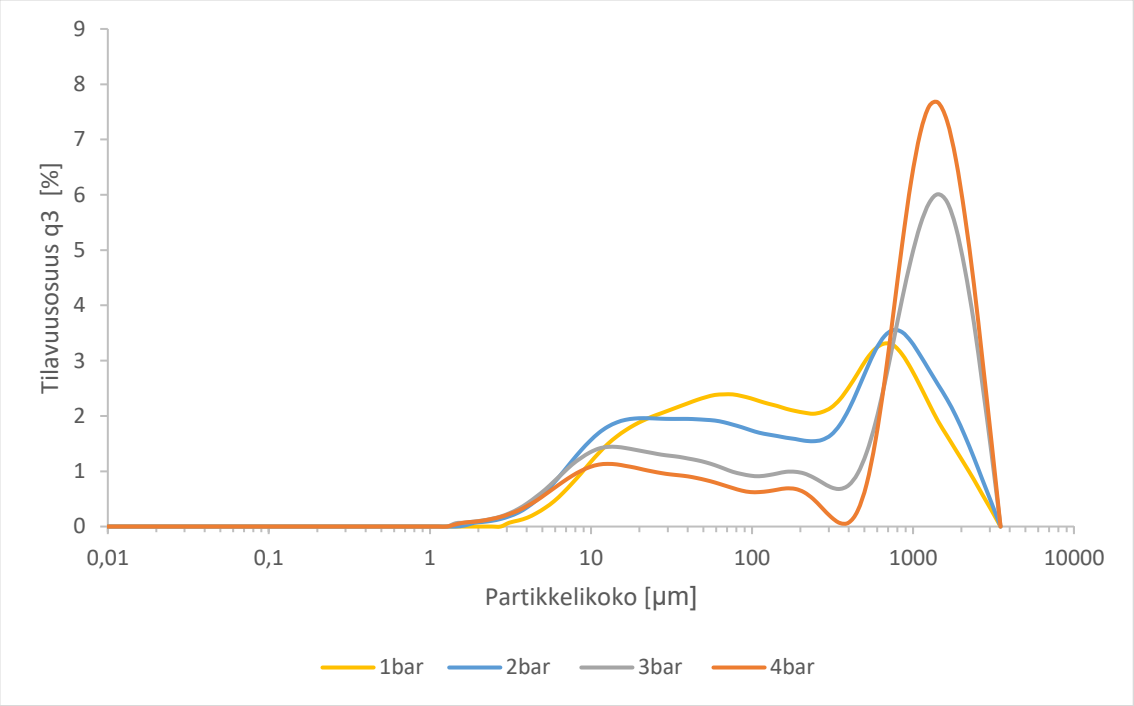
Partikkelikokomittaustulosten suuri hajonta voitiin havaita kuvan 22 kokojakaumia tarkastelemalla. Sama havainto voidaan tehdä myös taulukon 5 tulosten perusteella. Taulukon 5 mukaan ligniinijauheen keskimääräinen partikkelikoko on yli 760 µm. Kun taulukon 5 tuloksia vertaillaan mikroskooppitutkimuksien löydöksiin, voidaan todeta, ettei kyseinen kuivamittausmenetelmä kykene hajottamaan agglomeraatteja, jolloin se ei sovi primääripartikkeleiden partikkelikoon mittaamiseen. Mittausmenetelmässä jauhe kulkee tärinän vaikutuksesta loivaa suoraa putkea pitkin, kunnes se putoaa alueelle, johon laser on kohdistettu. Menetelmässä jauheen partikkelikasaumat voivat esimerkiksi törmätä putken seinämiin tai toisiin partikkeleihin, mutta nämä törmäykset yksinään eivät riitä hajottamaan agglomeraatteja.

PSA 1190 -laitteella suoritettiin mittauksia myös sen toisella kuivamittausmenetelmällä, joka perustuu paineilman käyttöön. Ligniinijauheella yritettiin suorittaa mittauksia useampaan otteeseen vaihdellen paineen arvoa, mutta yrityksistä huolimatta mittausmenetelmällä ei onnistuttu saamaan tuloksia. Syy tähän oli se, että laite meni jokaisella yrittämällä tukkoon. Tukkeutumisen syyksi selvisi laitteen suunnitteluun liittyvä ongelma. Jauheen syöttämisen jälkeen jauhe liikkuu tärinän avulla syöttösuppilosta putkeen, josta sen tulisi kulkeutua suuttimen läpi alueelle, jossa paineilma vaikuttaa. Suutin, josta jauheen tulisi kulkea läpi, on halkaisijaltaan 0,5 mm eli partikkelien tulisi olla kooltaan pienempiä kuin 500 µm. Kuten edellisissä kuivamittauksissa havaittiin, partikkelikasaumien koko oli keskimäärin yli 700 µm, jolloin ne eivät mahdu aukosta sellaisenaan. Lisäksi kuivan ligniinijauheen partikkelit kiinnittyvät helposti toisiinsa, jolloin partikkelikasaumat tukkivat nopeasti laitteen jäämällä jumiin kyseiseen aukkoon.

6.3.2 Mastersizer 3000

Mastersizer 3000 -laitteen kuivamittausmenetelmällä suoritettiin partikkelikokomittauksia eri paineen arvoilla, jotka olivat 1, 2, 3 ja 4 bar. Tulosten laskennassa on käytetty Mien teoriaa, jolloin ligniinijauheen reaaliosan taitekertoimen arvona käytettiin lukua 1,6 ja absorptiokertoimen arvona 0,1. Rajallisen ajan vuoksi, eri paineen arvoille suoritettiin eri

määrä mittauksia, joista laskettiin keskiarvot. Tämä on hyvä huomioida mahdollisena virhelähteenä tuloksissa. Esimerkiksi 1 ja 3 baarin paineilla suoritettiin kummallakin vain yksi mittaus, kun taas 2 ja 4 baarin paineille suoritettiin kummallakin kolme mittausta. Jokaisen mittauksen keskiarvojakaumat ovat esitelty kuvassa 24.



Kuva 24. *Mastersizer 3000 -laitteen kuivamittausmenetelmän partikkelikokomittausten tulokset ligniinijauheelle eri paineen arvoilla.*

Kuivamittaustulokset eri paineilla olivat odotuksista poikkeavia, sillä paineen tarkoituksena on hajottaa agglomeraatteja ja sitä kautta pienentää partikkelikokoa, mutta kuvan 24 tuloksien perusteella paineen lisääminen johti päinvastaiseen tilanteeseen. Taulukossa 6 on esitelty keskiarvot eri paineilla tehdyille mittauksille. Partikkelikoot D_{50} ja D_{90} kasvoivat painetta lisätessä, mutta partikkelikoko D_{10} pieneni hieman, kun paine nostettiin yhdestä baarista kahteen baariin.

Taulukko 6. *Mastersizer 3000 -laitteen partikkelikokomittaustulokset ligniinijauheelle kuivamittausmenetelmällä käyttäen eri paineen arvoja.*

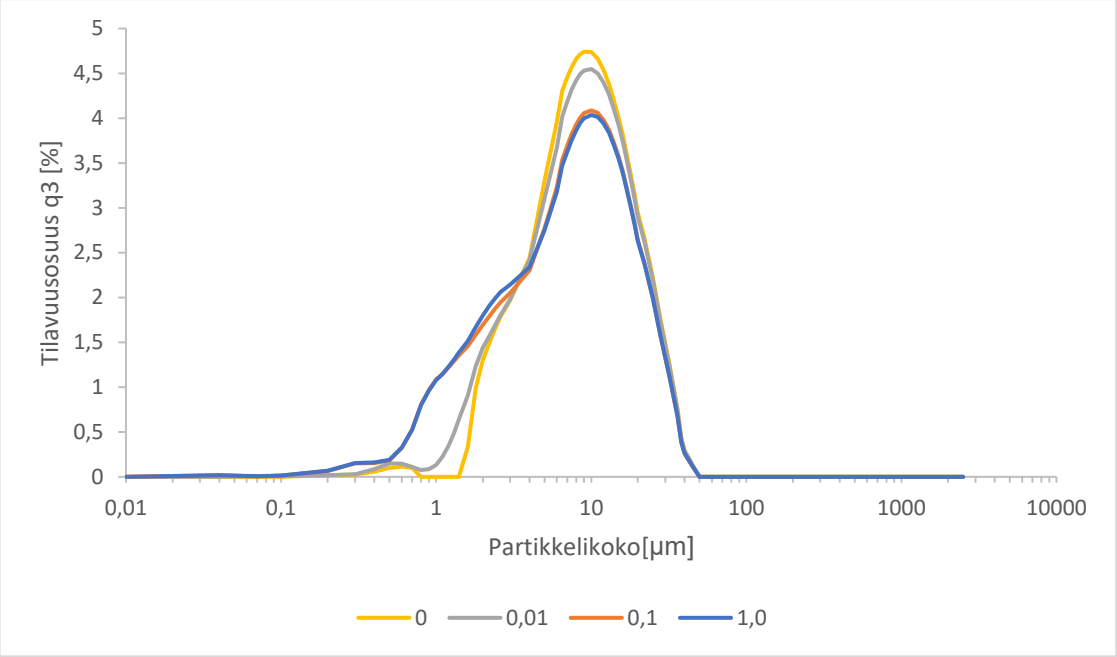
Paine	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]
1bar	17,30	179,00	1260,00	453,00
2bar	12,83	205,33	1503,33	529,00
3bar	13,00	852,00	2230,00	947,00
4bar	15,63	1123,33	2323,33	1126,67

Tuloksien sovitearvot olivat satunnaisesti mittaustuloksissa yli raja-arvon (1 %), mutta tämän oletetaan johtuvan siitä, että mittauksissa absorptiokertoimen arvona käytettiin

lukua 0,1. Valomikroskooppitutkimuksien perusteella kuiva ligniinijauhe on valoa läpäisemätöntä, jonka takia 1,0 voisi olla sopivampi absorptiokertoimen arvo kuivamittausmenetelmiin. Näiden kuivamittaustulosten perusteella ligniinijauheelle ei voida asettaa optimaalista paineen arvoa, sillä optimaalisten arvojen löytäminen vaatisi vielä painetitrauksen toistamisen ja absorptiokertoimen määrittelyn kuivamittausmenetelmälle sopivaksi. Tällä tavoin voitaisiin varmistua siitä, että aiheuttaako suurempi paine partikkelien kasaantumisen ja sitä kautta partikkelikoon kasvun. Kun taulukon 6 tuloksia vertaillaan valomikroskoopilla ja SEM:llä tehtyihin havaintoihin, voidaan todeta, ettei MS3000 -laitteen kuivamittausmenetelmällä saatu agglomeraatteja hajotettua eikä näin ollen primääripartikkelien koosta saatu tietoa.

6.4 Absorptiokertoimen määrittely PSA 1190 -laitteella

Absorptiokertoimen määrittelyssä hyödynnettiin valomikroskooppi- ja SEM-kuvia, taulukon 4 ohjeita sekä PSA 1190 -laitteella suoritettujen partikkelikokomittauksien tuloksia märkämittausmenetelmällä. Taulukon 4 ja valomikroskooppikuvien (kuvat 13–15) perusteella märkämittausmenetelmän absorptiokertoimeksi sopisi luku 0,1 tai 0,01, sillä partikkelit ovat värillisiä ja hieman läpikuultavia. SEM-kuvien perusteella partikkelien pinta todettiin epätasaiseksi, jolloin taulukon 4 perusteella absorptiokertoimeksi sopisi luku 0,1 tai 1. Näiden tietojen perusteella märkämittausmenetelmässä sopivin absorptiokerroin olisi 0,1, mutta asian varmistamiseksi tarkasteltiin partikkelikokomittaustuloksia eri absorptiokertoimilla, jotka ovat esitelty kuvassa 25. Partikkelikokomittauksessa oli käytössä 1 minuutin ultraäänikäsittely ennen mittauksen aloittamista sekä ultraääni oli käytössä läpi mittauksen, eli kolmen minuutin ajan. Ultraääni oli siis yhteensä käytössä neljä minuuttia. Mittauksen jälkeen tulokset laskettiin uudelleen PSA 1190 -laitteen tietokoneohjelmistolla käyttäen eri absorptiokertoimen arvoja.



Kuva 25. *PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmän partikkelikokomittaustulokset samalle mittaukselle eri absorptiokertoimen arvoilla.*

Kuvasta 25 havaitaan, että absorptiokertoimen arvoilla 1,0 ja 0,1 lasketut partikkelikokojakaumat ovat hyvin lähellä toisiaan. Sen sijaan arvolla 0 lasketun jakauman mukaan näyte ei sisältäisi ollenkaan noin 0,8–1,5 µm kokoisia partikkeleita. Kuitenkin ultraäänikäsittelyn jälkeisissä valomikroskooppikuvissa oli havaittavissa noin mikrometrin kokoisia partikkeleita. Tämän lisäksi taulukon 3 mukaan imaginääriosan arvo 0 sopii sellaisille materiaaleille, jotka ovat läpinäkyviä ja sileitä. SEM-kuvien perusteella ligniinipartikkeleiden pinta on hyvin epätasainen, jonka vuoksi arvo 0 ei ole sopiva. Taulukossa 7 on esitelty D_{10}, D_{50}, D_{90} ja keskiarvokokojen tulokset sekä Fit error eli sovitearvot jokaiselle eri absorptiokertoimen mittaustulokselle.

Taulukko 7. *Märkämittausmenetelmän partikkelikokomittaustulokset eri absorptiokertoimen arvoilla PSA 1190 -laitteella.*

Absorptiokerroin	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Fit error
1	1,25	6,81	19,73	9,33	0,002434
0,1	1,25	6,92	19,78	9,40	0,000582
0,01	2,30	8,01	20,68	10,49	0,000678
0	2,76	8,26	20,82	10,79	0,001106

Taulukon 7 tulosten avulla havaitaan absorptiokertoimien 1 ja 0,1 tulosten olevan hyvin lähellä toisiaan. Erottava tekijä näiden välillä on kuitenkin sovitearvon suuruus. Absorptiokertoimen ollessa 1, sovitearvo menee yli raja-arvon, jonka vuoksi voidaan todeta,

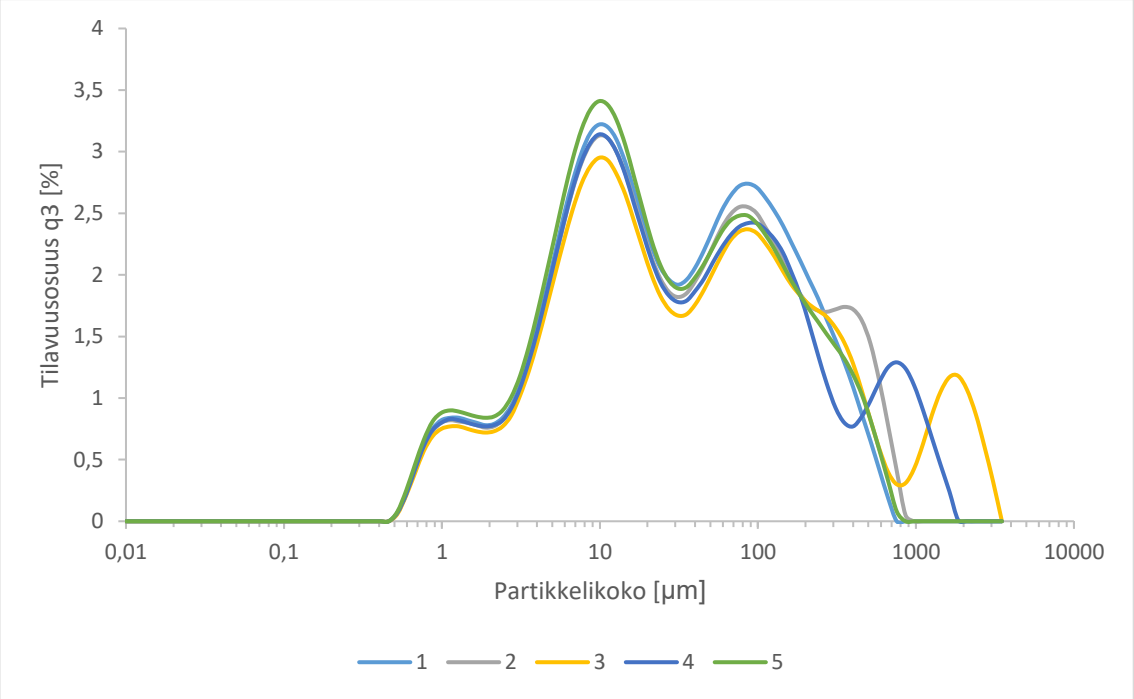
ettei kyseinen luku sovi imaginääriosan absorptiokertoimen arvoksi. Samaa päätelmää tukee myös valomikroskooppikuvat, sillä partikkelit eivät ole valoa läpäisemättömiä vedessä.

Absorptiokerroin arvojen 0,1 ja 0,01 välillä ei ole sovitearvojen välillä juuri suurta eroa, mutta arvon ollessa 0,1 sovite on parempi. Kuvan 25 perusteella absorptiokertoimen arvon ollessa 0,01, näyte sisältäisi huomattavasti vähemmän pienempien kokoluokan partikkeleita. Valomikroskooppikuvien perusteella kuitenkin tiedetään, että ultraäänikäsittelyn jälkeen näyte sisälsi paljon pieniä partikkeleita agglomeraattien hajoamisen takia. Näiden syiden perusteella ligniinijauheen absorptiokertoimen arvoksi sopii parhaiten luku 0,1. Samalla menetelmällä laskettiin uudelleen vanhoja mittaustuloksia eri imaginääriosan arvoilla ja tuloksia vertailtiin keskenään. Lopputuloksena vertailuissa päädyttiin myös siihen, että 0,1 imaginääriosan arvo on sopivin.

6.5 Energian lisäämisen vaikutus dispersion stabiilisuuteen

Valomikroskooppikuvissa havaittiin, että ilman mekaanista sekoitusta partikkelit olivat vedessä kiinnittyneenä toisiinsa muodostaen eri kokoisia ja muotoisia kasaumia. Lisäksi havaittiin, että kasaumien hajottamiseksi dispersio täytyi altistaa mekaaniselle sekoitukselle sekä ultraäänikäsittelylle.

Partikkelikokomittauksilla haluttiin selvittää, pitääkö valomikroskoopilla tehdyt havainnot paikkansa. MS3000 -laitteella suoritettiin viisi toistomittausta jokaiselle partikkelikokomittaukselle. Tulosten laskennassa käytettiin Mien teoriaa, koska tuloksista haluttiin samalla tarkastella optisten ominaisuuksien sopivuutta. Ensimmäisenä suoritettiin mittaus näytteelle, jota oli vain ravisteltu muutamia minuutteja ennen mittaamista. Mittauksessa oli käytössä sekoitus nopeudella 2500 rpm ja mittausaika oli 15 sekuntia. Kuvassa 26 on esitelty partikkelikokojakaumat viidelle peräkkäiselle mittaukselle samalle näytteelle.



Kuva 26. *MS3000 -laitteella suoritettujen viiden peräkkäisen märkämittauksen partikkelikokojakaumat samalle ligniininäytteelle ilman magneettisekoittajan ja ultraäänen käyttöä.*

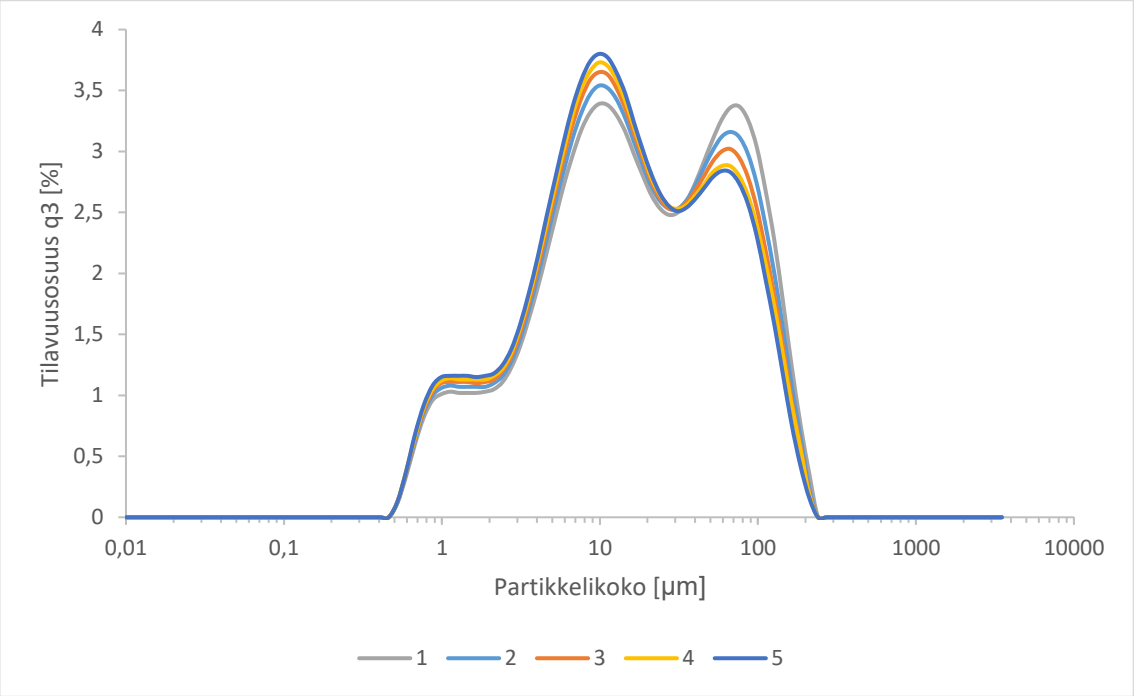
Kuten kuvasta 26 voidaan havaita, tuloksissa on paljon hajontaa varsinkin isomman kokoluokan puolella. Taulukossa 8 on esitelty näiden viiden peräkkäisen mittauksen tuloksien keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset standardipoikkeamat. Taulukossa 8 ja myös myöhemmissä taulukoissa oleva sarake ”Obs. [%]” viittaa mittauksen optisen pitoisuuden määrään, kun taas ”Residual [%]” viittaa MS3000 -laitteen partikkelikokomittauksen sovitearvoon, jonka raja-arvo on yksi prosentti.

Taulukko 8. *MS3000 -laitteen märkämittaustulokset ligniinijauheelle, kun ei käytetty magneettisekoittajaa ja ultraäänikäsittelyä.*

Mittaus	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Obs. [%]	Residual [%]
keskiarvo	3,34	28,08	364,40	129,36	8,26	0,50
keskihajonta	0,21	5,03	146,43	68,43		
RSD-%	6,38	17,92	40,18	52,90		

Taulukon 8 tuloksista nähdään, että keskimääräinen optinen pitoisuus oli 8,26 % ja sovitearvo oli noin 0,5 %. Kuitenkin taulukon 8 tulosten perusteella voidaan todeta, ettei dispersio ole stabiili, sillä keskihajonnan ja suhteellisen standardipoikkeaman arvot ovat suuria. Suhteelliset standardipoikkeamat eivät ole suositeltujen rajojen sisällä, joka viittaa siihen, ettei mittauksen toistettavuus ole hyvä. Näiden tulosten perusteella voidaan

todeta, että pelkkä näyteastian ravistelu ja LDA-laitteen sekoittaja eivät riitä hajottamaan agglomeraatteja. Tästä syystä seuraavaksi valmistettiin uusi näyte siten, että näytteen annettiin sekoittua magneettisekoittajassa 15 minuuttia ennen partikkelikokomittausta. Viiden peräkkäisen mittauksen kokojakaumat samalle näytteelle ovat esitelty kuvassa 27. Mittausaika oli 30 sekuntia eli puolet suurempi kuin edellisissä mittauksissa.



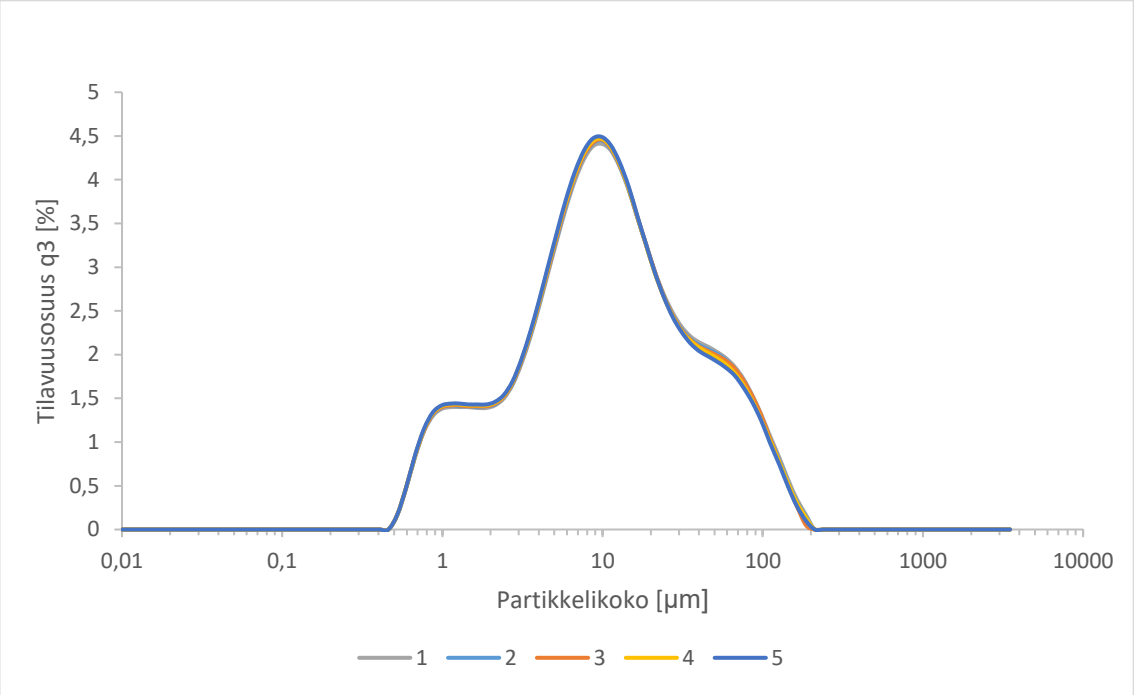
Kuva 27. *MS3000 -laitteen viiden peräkkäisen märkämittauksen partikkelikokojakaumat samalle ligniininäytteelle, joka oli magneettisekoittajassa 15 minuuttia ennen mittauksen suorittamista. Mittauksessa ei käytetty ultraääntä.*

Kun kuvaa 27 verrataan edelliseen (kuva 26) havaitaan jo jakaumien perusteella, että magneettisekoittajalla on suuri merkitys dispersion stabiilisuuden kannalta. Kuvan 27 jakaumaien partikkelikoot pienenevät jokaisen mittauksen aikana, jolloin selkeästi laitteen sekoitus hajottaa suurempia agglomeraatteja. Taulukossa 9 on esitelty taulukon 8 tavoin tuloksien keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset standardipoikkeamat.

Taulukko 9. *MS3000 -laitteen märkämittaustulokset ligniinijauheelle, kun näyte oli magneettisekoittajassa 15 minuuttia, mutta ei käytetty ultraääntä.*

Mittaus	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Obs. [%]	Residual [%]
keskiarvo	2,23	16,16	98,04	35,36	7,60	0,76
keskihajonta	0,12	1,49	6,26	2,70		
RSD-%	5,47	9,24	6,39	7,64		

Taulukon 9 perusteella voidaan myös todeta, että dispersio on stabiilimpi verratessa taulukon 8 keskihajonnan ja RSD-%:n -arvoihin. Sovitearvo on hieman suurempi, mikä voi johtua esimerkiksi alhaisemmasta optisesta pitoisuudesta. Taulukon 9 tuloksista havaitaan myös, kuinka paljon partikkelikoot ovat pienentyneet edellisen mittauksen tuloksiin (taulukko 8) verrattuna. Esimerkiksi mediaanikoko pieneni yli puolella aikaisempaan verrattuna. Toistettavuus ei kuitenkaan ole suositeltujen rajojen sisällä, jonka takia laitteessa olevalle samalle näytteelle suoritettiin uudestaan viisi peräkkäistä mittausta, mutta tällä kertaa näyte altistui aina minuutin verran ultraäänikäsittelylle ennen mittauksen aloittamista. Yhteensä näyte siis altistui ultraäänelle 5 minuutin ajan. Kuvassa 28 on esitelty viiden peräkkäisen mittauksen partikkelikokojakaumat.



Kuva 28. *MS3000 -laitteen viiden peräkkäisen märkämittauksen partikkelikokojakaumat samalle ligniininäytteelle. Näyte oli aikaisemmin magneettisekoittajassa 15 minuuttia ja lisäksi näyte altistui ultraäänelle minuutin ajan aina ennen mittauksen aloittamista.*

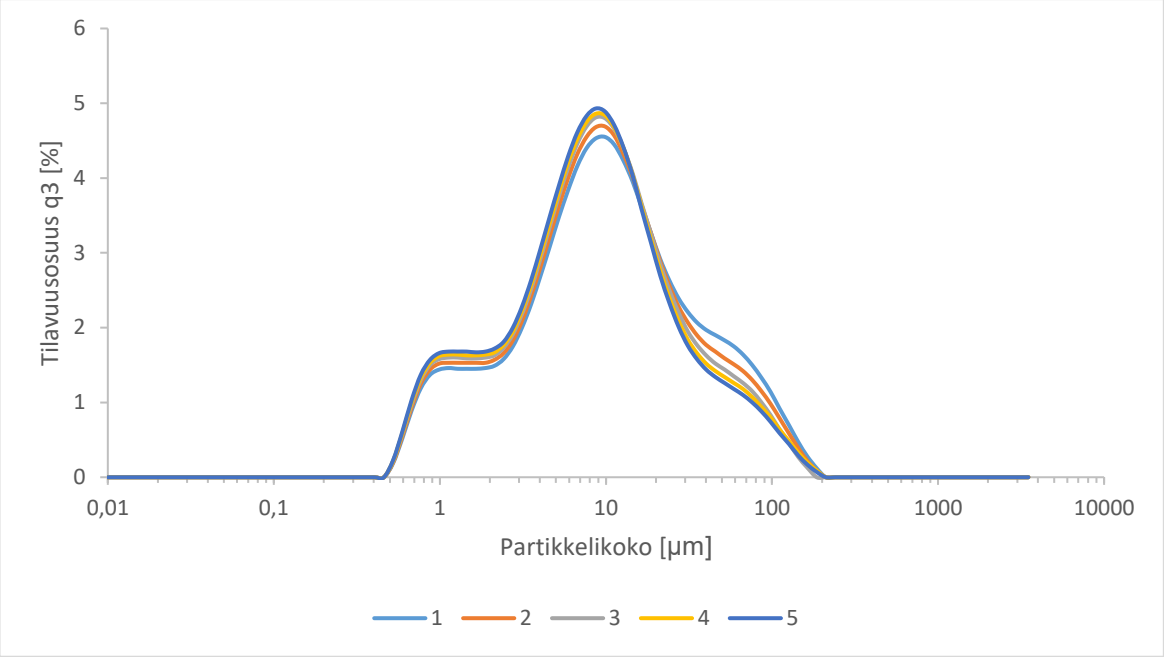
Verrattuna kuviin 26 ja 27, kuvan 28 dispersio on huomattavasti stabiilimpi, sillä suurempia vaihteluita ei havaita partikkelikokojakaumien välillä. Kuvasta 28 voidaan havaita, että partikkelien koot pienenevät viiden mittauksen aikana eniten kokoluokkien 30–100 µm kohdalla. Jakauman leveys on hieman pienempi edelliseen (kuva 27) verrattuna, mutta suurin muutos kuvien 27 ja 28 välillä on jakaumien muodot. Taulukossa 10 on esitelty mittaustuloksien keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset standardipoikkeamat viidelle peräkkäiselle mittaukselle.

Taulukko 10. *MS3000 märkämittaustulokset, kun käytettiin magneettisekoittajaa 15 minuutin ajan sekä ultraääntä 1 minuutin ajan ennen jokaista mittausta.*

Mittaus	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Obs. [%]	Residual [%]
keskiarvo	1,71	10,84	62,72	22,64	8,55	0,76
keskihajonta	0,02	0,11	1,28	0,42		
RSD-%	0,92	1,05	2,04	1,86		

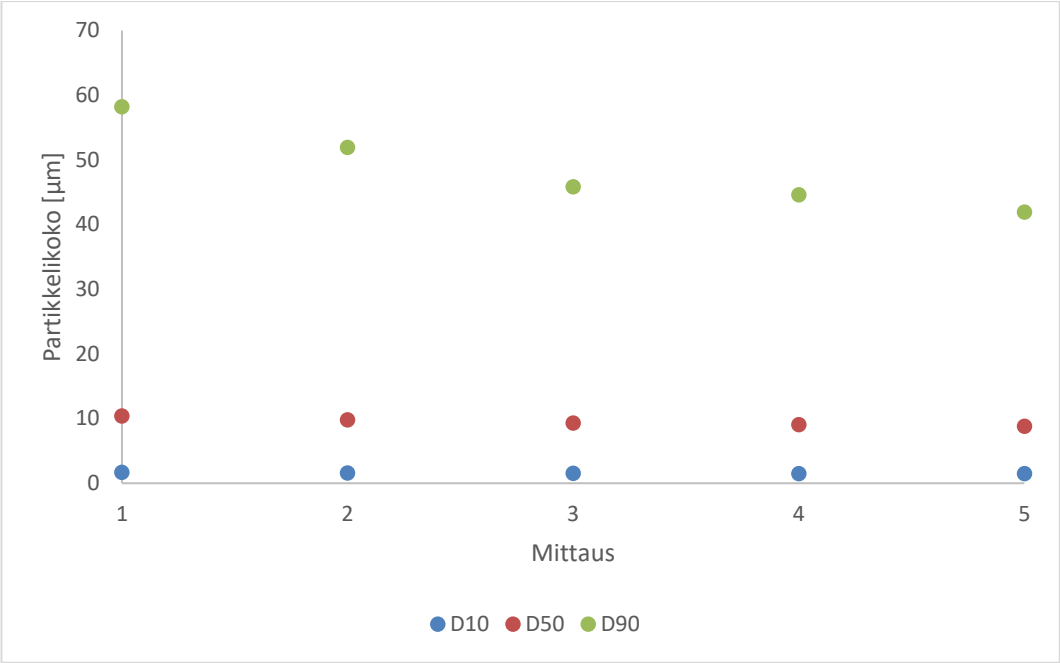
Taulukon 10 perusteella voidaan sanoa dispersion olevan stabiili, sillä sen toistettavuus on suositeltujen rajojen sisällä. Lisäksi sovitearvo lähes samansuuruinen edellisen mittauksen kanssa, joka on alle raja-arvon eli yhden prosentin. Optinen pitoisuus kasvoi edellisestä mittauksesta lähes yhden prosentin verran, joka viittaa siihen, että partikkelien määrä on lisääntynyt eli partikkelikasaumia on hajonnut pienemmiksi ultraäänen avulla. Viidestä peräkkäisestä mittauksesta lasketut partikkelikokojen keskiarvot ovat yhteensopivia valomikroskooppihavaintojen kanssa. Kun ultraäänikäsittelyn jälkeen tutkittiin ligniinipartikkeleita, havaittiin, että pienimmät partikkelit olivat noin reilun mikrometrin kokoisia. Taulukosta 10 voidaan havaita, että partikkelikoon D_{10} keskiarvoksi saatiin myös saman kokoluokan arvovalomikroskooppihavaintojen kanssa. Sama havainto voitiin myös tehdä partikkelikoolle D_{50}. Taulukon 10 tuloksia vertaillessa taulukon 8 tuloksiin, havaitaan että mediaanikoko on pienentynyt ultraäänen vaikutuksesta yli 60 % verrattuna mediaanikokoon, kun näytettä sekoitettiin vain ravistelemalla. Suurempi muutos tapahtui partikkelikoolle D_{90} ja mittauksen keskiarvopartikkelikoolle, sillä ne pienenivät yli 80 % taulukon 8 partikkelikokoon D_{90} ja keskiarvopartikkelikokoon verrattuna.

Lopuksi laitteessa olevalle samalle näytteelle suoritettiin vielä viisi peräkkäistä mittausta, joissa ultraääni oli käytössä mittausten aikana aina 8 sekunnin pätkissä, jonka jälkeen se oli 2 sekuntia pois päältä. Ultraäänen voimakkuus oli 50 %. Kuvassa 29 on esitelty viiden peräkkäisen mittauksen kokojakaumat.



Kuva 29. *MS3000 -laitteen viiden peräkkäisen märkämittauksen partikkelikokojakaumat samalle ligniininäytteelle. Näyte oli aikaisemmin magneettisekoittajassa 15 minuuttia ja näyte altistui ultraäänelle mittausten aikana.*

Kuvan 29 perusteella havaitaan, että kokojakaumien välillä on enemmän hajontaa verrattuna edelliseen mittaukseen (kuva 28). Erityisesti hajontaa voidaan havaita kokoluokkien 20–200 µm välillä. Tämä viittaisi siihen, että kyseisten kokoluokkien partikkelit hajosivat mittausten edetessä. Kuvassa 30 on esitelty saman näytteen partikkelikokojen D_{10}, D_{50} ja D_{90} pieneneminen viiden peräkkäisen mittauksen aikana.



Kuva 30. *Samalle näytteelle suoritetun viiden peräkkäisen partikkelikokomittauksen aikana käytetyn ultraäänen vaikutus ligniinipartikkelien kokoihin D_{10}, D_{50} ja D_{90}.*

Kuvan 30 perusteella voidaan havaita, että partikkelikoot D_{10} ja D_{50} pysyvät samankokoisina viiden peräkkäisen mittauksen aikana. Partikkelikoko D_{90} sen sijaan pienenee jyrkästi kolmanteen mittaukseen asti, jonka jälkeen koon pieneneminen hieman tasoittuu. Tämän perusteella voidaan todeta, että näytteessä on yhä läsnä isompia partikkeleita, joiden hajoamista tulisi tutkia vielä tarkemmin. Siten voitaisiin löytää optimaalinen aika ja voimakkuus ultraäänikäsittelylle, joka hajottaisi riittävästi agglomeraatteja.

Se, ovatko isommat partikkelit aggregaatteja, agglomeraatteja vai suurempia primääripartikkeleita, on vaikea määritellä, sillä laserdiffraktioanalyysi ei osaa erotella näiden väliltä eikä siten LDA:llä saada tietoa partikkelityypistä. Tästä syystä voidaan vain tehdä olettamuksia hyödyntäen valomikroskooppi- ja SEM-kuvia. Taulukossa 11 on esitelty edellisistä taulukoista poiketen viiden peräkkäisen mittauksen (kuvien 29 ja 30) tulokset, niille lasketut keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset standardipoikkeamat.

Taulukko 11. *MS3000 -laitteen viiden peräkkäisen märkämittauksen partikkelikokotulokset ligniininäytteelle, joka altistui ultraäänelle mittausten aikana.*

Mittaus	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Obs. [%]	Residual
1.	1,66	10,4	58,2	21,4	8,64	0,77
2.	1,59	9,77	51,9	19,7	8,9	0,79
3.	1,53	9,29	45,8	17,9	9,07	0,8
4.	1,5	9,06	44,6	17,8	9,2	0,81
5.	1,47	8,8	41,9	17	9,3	0,83
keskiarvo	1,55	9,464	48,48	18,76	9,022	0,8
keskihajonta	0,08	0,63	6,55	1,78		
RSD-%	4,89	6,69	13,51	9,47		

Taulukon 11 arvoja verrattaessa edellisen mittauksen (taulukko 10) vastaaviin keskihajonnan ja RSD-%:n arvoihin, havaitaan, että mittausten aikana käytetty ultraääni hajottaa entisestään partikkeleita johtaen heikompaan toistettavuuteen. Toistettavuus heikentyi huomattavasti, sillä se ei enää ole suositeltujen rajojen sisällä. Optinen pitoisuus kasvoi 8,64 %:sta 9,02 %:iin, joka myös viittaa siihen, että partikkelikasaumia hajosi, sillä partikkelien määrä kasvoi. Taulukon 11 tuloksista havaitaan, että partikkelikokojen D_{10}, D_{50} ja keskiarvopartikkelikoon keskiarvot eivät pienentyneet huomattavasti verrattuna taulukon 10 vastaaviin arvoihin. Partikkelikoko D_{90} puolestaan pieneni edelliseen verrattuna hieman yli 20 %. Nämä tulokset viittaavat siihen, että minuutin ultraäänikäsittelyllä saadaan stabiili dispersio, jonka viiden mittauksen hajonta on pieni ja toistettavuus hyvä, mutta minuutin ultraäänikäsittely ei ole riittävä, koska taulukon 11 tuloksien perusteella, näytteessä oli yhä läsnä agglomeraatteja, joita tulisi hajottaa. Tästä syystä, sopivan ultraäänikäsittelyn aikaa tulisi tutkia tarkemmin.

Kun lopuksi tutkittiin jokaisen eri suoritetun mittauksen mittausdataa, havaittiin, että kaikissa mittauksissa pienin mitattu partikkelikoko oli noin 0,5 µm. Tämä viittaisi SEM-kuvan (kuva 22) perusteella siihen, että suurempien partikkelien pinnalla olevat hyvin pienet partikkelit irtoavat ultraäänen vaikutuksesta.

6.6 MS3000 ja PSA 1190 -laitteiden vertailukelpoisuus

PSA 1190 ja Mastersizer 3000 -laitteilla suoritettiin ligniininäytteelle viisi peräkkäistä märkämittausta 30 sekunnin mittausajalla ilman ultraäänikäsittelyä. Molemmissa mittauksissa näyte oli magneettisekoittajassa 15 minuuttia ennen mittausten aloittamista. Molemmissa mittauksissa käytettiin Fraunhoferin teoriaa. Taulukossa 12 on esitelty viiden peräkkäisen partikkelikokomittauksen tulokset PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmällä.

Taulukko 12. *Partikkelikokomittaustulokset PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmällä ilman ultraäänikäsittelyä.*

Mittaus	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Obs. [%]	Fit error
1.	1,99	14,67	72,80	28,70	10,59	0,0017
2.	1,98	14,60	72,69	28,56	10,62	0,001768
3.	1,97	14,44	73,14	28,68	10,66	0,00177
4.	1,93	13,74	67,80	26,24	10,67	0,001999
5.	1,92	13,47	65,78	25,54	10,69	0,001911
ka	1,96	14,19	70,44	27,54	10,65	0,00183
st.dev.	0,03	0,54	3,41	1,53		
RSD-%	1,76	3,84	4,85	5,55		

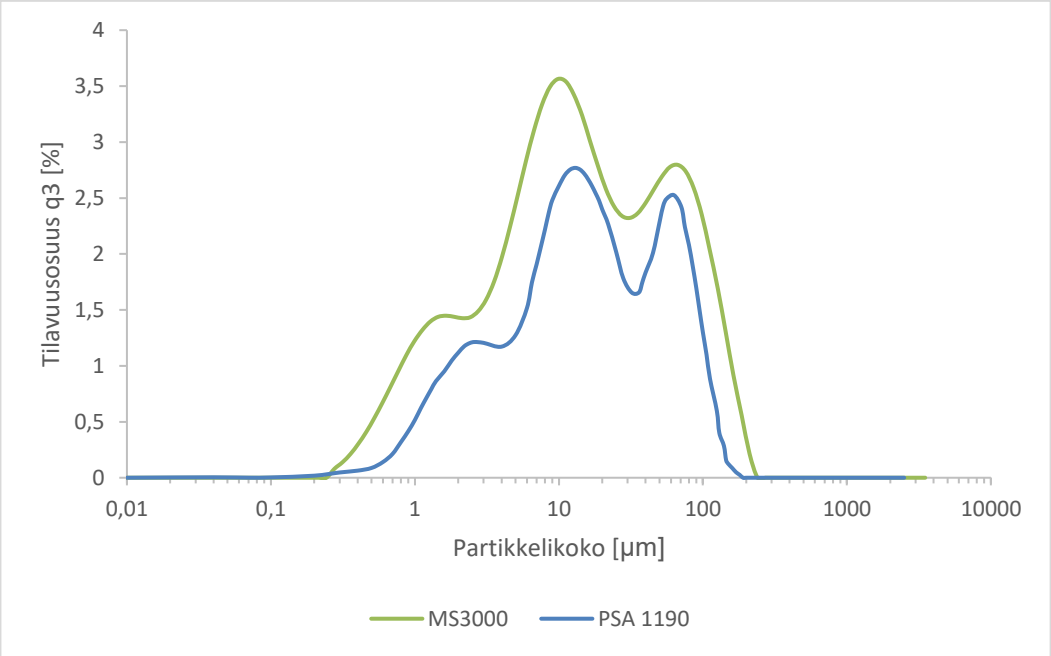
PSA 1190 -laitteen tuloksista havaitaan toistettavuuden olevan suhteellisen hyvä, ottaen huomioon, että partikkelikokomittauksissa ei käytetty ultraäänikäsittelyä. RSD-% arvot eivät ole rajojen sisällä. Tämä oli kuitenkin odotettavissa, sillä aikaisemmissa mittauksissa havaittiin, että ultraäänikäsittely on ligniinijauheen partikkelikokomittauskissa tarpeen. Mittauksissa ei kuitenkaan käytetty ultraääntä, koska PSA 1190 ja MS3000 -laitteiden ultraäänien voimakkuuksista ei ollut tietoa, jonka vuoksi ultraäänikäsittelyn pois jättämisellä pyrittiin minimoimaan niiden aiheuttamat erot. Taulukossa 13 on esitelty MS3000 -laitteella suoritettujen viiden peräkkäisen märkämittauksen partikkelikokomittaustulokset ligniinijauheelle.

Taulukko 13. *Partikkelikokomittaustulokset MS3000 -laitteen märkämittausmenetelmällä ilman ultraäänikäsittelyä.*

Mittaus	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Keskiarvo [µm]	Obs. [%]	Residual [%]
1.	1,66	15,6	103	36,1	7,47	0,51
2.	1,6	14,4	96,7	33,8	7,56	0,46
3.	1,56	13,6	92,3	32,1	7,62	0,42
4.	1,53	13,2	89,9	31,1	7,66	0,4
5.	1,5	12,7	85,9	29,8	7,7	0,3
ka	1,57	13,9	93,56	32,58	7,602	0,418
st.dev	0,06	1,14	6,57	2,45		
RSD-%	3,98	8,17	7,02	7,52		

MS3000 -laitteen märkämittaustulosten perusteella toistettavuus on huonompi kuin PSA 1190 -laitteen vastaavat tulokset. Kun vertaillaan taulukon 12 ja 13 tuloksia, havaitaan, että mediaanikoot ovat hyvin lähellä toisiaan. Ero mediaanikokojen välillä on vain noin 2

%, kun taas PSA 1190 -laitteen partikkelikoko D_{90} on noin 25 % ja D_{10} noin 20 % pienempi kuin MS3000 -laitteen vastaavien partikkelikokojen arvot. Molempien laitteiden viidestä peräkkäisestä mittaustuloksesta laskettiin keskiarvot ja piirrettiin partikkelikokojakaumat Excelillä, jotka ovat esitelty kuvassa 31. Kuvasta voidaan havaita molempien laitteiden kokojakaumien muotojen olevan hyvin samankaltaiset.



Kuva 31. *MS3000 ja PSA 1190 -laitteilla ilman ultraääntä ja 30 s mittausajalla suoritettujen viiden mittauksen keskiarvojen kuvaajat*

Mittaustuloksien perusteella voidaan sanoa, että laitteiden partikkelikokomittaustulokset märkämittausmenetelmällä ovat vertailukelpoisia, sillä jakaumien muodot ovat samankaltaiset ja mediaanikoot ovat hyvin lähellä toisiaan. Kuitenkin PSA 1190 -laitteen mittaustulokset olivat pienempiä, kuin MS3000 -laitteen tulokset. Vaikka mittauksissa käytettiin mahdollisimman samoja mittausmenetelmiä (näytteenvalmistus ja mittausparametrit), on vertailussa kuitenkin huomioitava useampi tärkeä tekijä, jotka voivat vaikuttaa vertailuun ja mittaustuloksien eroihin. Esimerkiksi optisen pitoisuuden arvot (taulukoiden ”Obs.” -sarakkeet) eivät välttämättä ole vertailukelpoisia, sillä PSA 1190 -laitteen näytekupin tilavuus oli vain 45 ml, kun taas MS3000 -laitteella se oli noin 800 ml. PSA 1190 -näytekuppiin lisättävän näytteen määrä on vain joitakin kymmeniä tippoja pipetistä, kun taas MS3000 -näytekuppiin lisättiin useita pipetillisiä näytettä. Tästä syystä mittaustulosten vertailussa ei vertailla eri optisten pitoisuuksien vaikutuksia tuloksiin, koska niiden vertailukelpoisuudesta ei ole tietoa. Tämä tarkoittaa sitä, että MS3000 -laitteella analysoitavan näytteen määrä on huomattavasti suurempi kuin PSA 1190 -laitteella. Lisäksi

sovitearvoja (Fit error -sarake taulukossa 12 ja Residual -sarake taulukossa 13) tarkasteltaessa, voidaan havaita, että PSA 1190 -laitteella sovitearvot ovat hyvin lähellä PSA 1190 -laitteen raja-arvoa eli lukua 0,002, kun taas MS3000 -laitteen tuloksissa sovitearvot eivät ole yhtä lähellä 1 %:n raja-arvoa. Tuloksien laskennassa käytettiin Fraunhoferin teoriaa, joka voi mahdollisesti olla epäsopiva ligniinijauheelle. Fraunhoferin teoria valittiin tarkoituksella optiseksi malliksi, jotta mittauksissa ei tarvitsisi ottaa optisia ominaisuuksia huomioon. Laitteet käyttävät hieman erilaisia valonlähteitä, joilla on eri aallonpituudet eikä tiedossa ollut ligniinijauheen taitekertoimia eri aallonpituuksilla. Tästä syystä Mien teoriaa ei käytetty vertailumittauksissa, jotta mahdollisia virheitä olisi vähemmän ja niitä olisi helpompi tutkia. Toinen tulosten välisiin eroihin vaikuttava tekijä on tietokoneohjelmistojen käyttämät algoritmit, joilla laskennat suoritetaan. Vaikka tulosten laskennan periaate on yleisesti laitteissa sama, on menetelmien ja toimintojen välillä eroja. Nämä vaikuttavat merkittävästi tuloksiin ja laitteiden väliseen vertailukelpoisuuteen.

Lisäksi näytetyypillä on tässä tapauksessa myös merkitystä. Kyseessä on luonnostaan monimutkainen ja heterogeeninen materiaali, jonka muoto on epäsäännöllinen ja pinta epätasainen. Tästä syystä voi saman näyte-erän välillä olla luonnostaan paljon hajontaa partikkelikokojakaumissa. Siksi olisi tärkeä selvittää hajonta samalle näyte-erälle esimerkiksi valmistamalla samasta näyte-erästä useita kymmeniä näytteitä ja suorittamalla niille partikkelikokomittauksia. Laitteiden näytekuppien tilavuuksien, laskentatapojen sekä näytetyypin lisäksi, PSA 1190 ja MS3000 -laitteiden mittaukset suorittivat eri henkilöt, jolloin mittausmenetelmän aikana tapahtuneet käyttäjästä riippuvat toimenpiteet ja niiden erot ovat voineet vaikuttaa tuloksiin.

7. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Kirjallisuusosuuden ja kokeellisen osuuden perusteella voidaan tehdä monia havaintoja sekä ehdotuksia jatkotoimenpiteille ligniinijauheen partikkelikokomittauksiin liittyen, joista tärkeimmät liittyvät näytteenottoon, mikroskooppitutkimuksiin, ligniinijauheen kompleksisen taitekertoimen imaginääriosan absorptiokertoimeen, rinnakkaismittauksiin sekä tässä työssä käytettyjen PSA-laitteiden välisten mittaustulosten vertailukelpoisuuteen. Tässä luvussa jokaisesta edellä mainitusta aiheesta on kerrottu lyhyesti tärkeimmät havainnot ja johtopäätökset sekä mahdolliset jatkotoimenpide-ehdotukset.

Luvussa 4 tarkasteltiin partikkelikokomittausmenetelmän kehityksen edellytyksiä, joista yksi tärkeimmistä tekijöistä sekä samalla suurimmista virhelähteistä oli näytteenotto. Yrityksessä on käytetty staattista näytteenottomenetelmää, jossa näyte on otettu mittalusikalla suoraan laboratorioon toimitetusta näyteastiasta. Partikkelikokomittauksia suorittavalle henkilölle tarkoitetuissa ohjeissa ei ole erikseen määritelty, kuinka näyte tulisi ottaa laboratorioon toimitetusta näyteastiasta. Tästä syystä eri työntekijät saattavat ottaa näytteen eri tavalla, joka voi johtaa epäedustaviin näytteisiin ja siten vääristää partikkelikokomittauksien tuloksia. Jatkotoimenpiteenä ehdotetaan kehittämään yhtäläinen menetelmä näytteenottoa varten, jotta laboratoriossa voitaisiin saavuttaa edustava näytteenottomenetelmä, ja siten pienentää mahdollista virhelähdettä mittauksissa sekä saada mahdollisimman yhtenäinen partikkelikokomittausmenetelmä alusta alkaen mittauksen suorittajasta riippumatta.

Ligniinijauheen mikroskooppitutkimuksista selvisi monia asioita ligniinipartikkeleista. Sekä valo- että pyyhkäisyelektronimikroskoopilla havaittiin, että kuivana jauheena ligniinipartikkelit esiintyvät pääasiassa partikkelikasaumina eli agglomeraatteina, jotka ovat valoa läpäisemättömiä. SEM-kuvista voitiin todeta, että kuivassa jauheessa agglomeraatit ovat epäsäännöllisiä muodoltaan sekä niiden koot vaihtelevat alle 10 mikrometristä jopa yli 300 mikrometriin. Kun partikkelikasaumia tutkittiin suuremmilla suurennoksilla, voitiin havaita partikkelien pintojen olevan hyvin epätasaisia, joka johtui partikkelien pintoihin tiiviisti liittyneistä hyvin pienistä (jopa alle 0,2 µm kokoisista) ligniinipartikkeleista. Nämä pintaan liittyneet pienet ligniinipartikkelit vaikuttavat partikkelin muodon epäsäännöllisyyteen, joka puolestaan vaikuttaa partikkelikokomittaustuloksiin, sillä laserdiffraktioanalyysi olettaa partikkelien olevan muodoltaan palloja, joiden pinnat ovat sileitä. Täten siis ligniinipartikkelien epäsäännöllinen muoto ja pinnan epätasaisuus aiheuttavat virhettä partikkelikokomittaustuloksissa, joka on hyvä huomioida tuloksia tarkasteltaessa.

Valomikroskooppikuvien perusteella voitiin todeta, että ligniinipartikkelit läpäisevät enemmän valoa, kun ligniinijauhe on dispergoitu veteen, verrattuna kuivaan ligniinijauheeseen. Tämän oletetaan johtuvan siitä, että vedessä ligniinikasaumat hajoavat pienemmiksi kasaumiksi sekä yksittäisiksi partikkeleiksi, kun taas kuivana jauheena suurempi määrä ligniinipartikkeleita ja -kasaumia ovat tiiviisti liittyneitä toisiinsa, jolloin valon täytyy läpäistä enemmän partikkeleita. Lisäksi kuvien perusteella voitiin havaita energian lisäämisen vaikuttavan agglomeraattien hajoamiseen. Samaan havaintoon päädyttiin, kun MS3000 -laitteella suoritettiin partikkelikokomittauksia märkämittausmenetelmällä. Tuloksien perusteella tehokkain tapa hajottaa agglomeraatteja oli pitää näytettä magneettisekoittajassa ennen mittauksen suorittamista sekä käyttää minuutin verran ultraääntä ennen mittauksen aloittamista. Tällä tavoin mittausmenetelmän toistettavuus oli hyvä sekä dispersio stabiili, sillä mittaustuloksien hajonnan ja suhteelliselle standardipoikkeaman arvot olivat pienimmät muihin mittauksiin verrattuna, ja lisäksi nämä tulokset toistettavuudelle olivat standardin ISO 13320:2020(E), *Particle size analysis — Laser diffraction methods* [26, s. 19–20] mukaisten rajojen sisällä.

PSA 1190 -laitteen kuivamittaustulosten perusteella todettiin, ettei laitteen kuivamittausmenetelmät soveltuneet ligniinijauheen primääripartikkelien koon tutkimiseen. Freefallmenetelmällä saatujen partikkelikokomittaustuloksien perusteella voitiin todeta, että kyseinen menetelmä sopii käytettäväksi silloin, kun halutaan tutkia jauhetta sellaisenaan eli kun tavoitteena ei ole hajottaa agglomeraatteja ollenkaan. PSA 1190 -laitteen paineilmaa hyödyntävä kuivamittausmenetelmä ei soveltunut ligniinijauheen primääripartikkelien koon mittaamiseen, koska laitteen suuttimen halkaisija oli partikkelikasaumien kannalta liian pieni. Menetelmällä ei ollut mahdollista hajottaa partikkelikasaumia ennen suuttimelle päätymistä, sillä paineilmalle altistuminen tapahtuu vasta, kun partikkelit kulkevat suuttimen läpi. Paineilmalla on kuitenkin mahdollista hajottaa agglomeraatteja, eli menetelmää olisi mahdollista kehittää ligniinijauheelle sopivaksi primääripartikkelien tutkimiseksi. Mikäli tällä menetelmällä halutaan tutkia ligniinijauhetta suuttimen pienestä koosta huolimatta, yhtenä jatkotoimenpiteenä voidaan ehdottaa ligniinijauheen siivilöintiä siten, että näytteestä siivilöidään suuttimen halkaisijan (500 µm) kokoiset partikkelit pois. Tällä tavoin voitaisiin ehkäistä laitteen tukkeutuminen sekä suorittaa partikkelikokomittauksia PSA 1190 -laitteen kuivamittausmenetelmällä.

Mastersizer 3000 -laitteella oli vain yksi kuivamittausmenetelmä, joka perustui paineilmaan PSA 1190 -laitteen tavoin, mutta MS3000 -laitteella ei ollut tukkeutumisongelmia kuten PSA 1190 -laitteella. Sen sijaan MS300- laitteen partikkelikokomittaustulokset kuivamittausmenetelmällä olivat odotuksista poikkeavia. Mittaustulosten perusteella paineen kasvattaminen kasvatti erityisesti suuren kokoluokan partikkelikokoja. Tämä viittaa

siihen, että suurempi paine saa partikkelit takertumaan yhteen muodostaen isoja kasaumia, kun taas yleisesti paineilman odotetaan toimivan päinvastoin, eli hajottavan partikkelikasaumia. Havainnon varmistamiseksi suositellaan mittauksien suorittamista uudelleen MS3000 -laitteen kuivamittausmenetelmällä. Lisäksi suositellaan tutkimaan ligniinijauheelle sopivaa paineen arvoa testaten myös syöttönopeuden vaikutusta, sillä sen asetukset pidettiin vakioina tässä työssä tehdyissä mittauksissa. MS3000 -laitteen kuivamittauksissa käytettiin absorptiokertoimena lukua 0,1, vaikka valomikroskooppikuvissa havaittiin kuivan ligniinijauheen olevan valoa läpäisemätöntä. Tästä syystä olisi hyvä tutkia sopivan absorptiokertoimen arvoa myös kuivamittausmenetelmällä.

Kuiva- ja märkämittausmenetelmillä saadut partikkelikokomittaustulokset selittävät miksi yrityksessä on aikaisemmin saatu toisistaan poikkeavia tuloksia PSA 1190 ja MS3000 -laitteilla. Vertailtavat tulokset ovat olleet eri menetelmien tuloksia, eli on vertailtu PSA 1190 -laitteen märkämittausten partikkelikokotuloksia MS3000 -laitteen kuivamittaustuloksiin. MS3000 -laitteen kuivamittaustuloksien perusteella ligniinijauheelle ei pystytty määrittelemään optimaalisia mittausparametrejä ja -asetuksia, sillä tulokset eivät vastanneet laitteella saatujen märkämittausmenetelmän partikkelikokotuloksiin. Tästä syystä MS300 -laitteen kuivamittausmenetelmän partikkelikokotulokset eivät ole verrattavissa PSA 1190 -laitteen märkämittaustuloksiin. Tästä voitiin tehdä päätelmä, että kahdella eri laitteella saatujen tuloksien vertailu voidaan tehdä vain silloin, kun mittaukset ovat suoritettu samalla menetelmällä eli joko kuiva- tai märkämittausmenetelmällä tai kun tiedetään, että eri menetelmät ovat optimoitu näytteelle sopivaksi. Lisäksi tulee varmistaa, että samalla menetelmällä suoritettavissa mittauksissa käytetään mahdollisimman samanlaisia mittausparametreja, -asetuksia ja -olosuhteita, jotka ovat todettu näytteelle sopiviksi.

Yrityksessä aikaisemmin saaduissa ligniinijauheen märkämittausmenetelmän partikkelikokomittaustuloksissa sovitearvo oli usein yli raja-arvon, joka voi viitata ongelmiin esimerkiksi näytteen ja/tai väliaineen optisissa ominaisuuksissa. Ligniinille löytyi kirjallisuudesta taitekertoimelle arvoksi 1,6, jota on käytetty aikaisemmin mittauksissa. Sen sijaan aikaisemmin käytetylle absorptiokertoimen arvolle (1,0) ei löytynyt mitään varmistusta kirjallisuudesta. Tästä syystä PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmällä ja valomikroskoopilla selvitettiin, että onko aikaisemmin käytetty absorptiokertoimen arvo epäsopiva ligniinijauheelle sekä syy sovitearvo-ongelmaan. Tutkimuksien perusteella ligniinille sopiva absorptiokertoimen arvo oli 0,1, kun partikkelikokomittauksia suoritetaan märkämittausmenetelmällä. Kyseisellä absorptiokertoimen arvolla mittaustuloksissa ei esiintynyt ongelmia sovitearvoissa sekä se vastasi paremmin ligniinipartikkelien ominaisuuk-

sia (taulukko 4). Tästä syystä jatkotoimenpiteenä ehdotetaan käytettävän ligniinin märkämittauksissa absorptiokertoimena lukua 0,1 luvun 1,0 sijaan. On myös huomioitava, että taitekertoimen arvo ei ole sama kaikilla valon aallonpituuksilla. Esimerkiksi PSA 1190 -laite käyttää kahta valonlähdettä, joilla on eri aallonpituudet, jolloin tulisi tuntea ligniinin taitekerroin molemmilla aallonpituuksilla. Tiedossa oli kuitenkin vain yksi taitekertoimen arvo, jonka vuoksi tarkkojen taitekertoimien arvojen puute eri aallonpituuksilla voi vaikuttaa Mien teorian avulla laskettuihin mittaustuloksiin virheellisesti.

PSA 1190 ja MS3000 -laitteiden märkämittausmenetelmien välisten partikkelikokomittaustulosten verrattavuutta tutkittiin suorittamalla molemmilla laitteilla mahdollisimman samalla tavalla viisi peräkkäistä mittausta ligniinijauheelle. Tulosten laskennassa käytettiin Fraunhoferin teoriaa, jotta voitaisiin ehkäistä mahdollisia virheitä taitekertoimien käytöstä johtuen. Laitteiden märkämittausmenetelmien välisen partikkelikokomittaustulosten verrattavuuden todettiin olevan suhteellisen hyvä, sillä laitteiden mittaustulosten partikkelikokojakaumien muodot olivat hyvin samanlaiset sekä mediaanikokojen välinen ero oli vain noin 2 %. Muiden partikkelikokojen välillä oli hieman enemmän eroja, joiden oletettiin johtuvan osittain näytetyypistä sekä laitteiden välisistä eroista, kuten esimerkiksi näytekuppien kokoeroista, jotka vaikuttivat merkittävästi näytteen määrään mittauksissa sekä laitteiden tietokoneohjelmistot ja niiden käyttämät menetelmät laskennassa.

PSA 1190 -laitteen märkämittausmenetelmässä oli käytössä 45 ml kokoinen näytekuppi, joka oli suuremman näytekupin sisällä. Laitteella olisi siis mahdollista suorittaa mittauksia suuremman tilavuuden näytekupilla. Jatkotoimenpiteenä ehdotetaan tämän suuremman näytekupin käyttöönottoa, sillä se mahdollistaisi suuremman näyte- eli partikkelimäärän mittaamista. Tämä puolestaan parantaisi mittatuloksien luotettavuutta ja lisäisi edustavuutta tutkittavan materiaalin kannalta. Toisena PSA 1190 -laitteen partikkelikokomittauksiin liittyvänä jatkotoimenpiteenä ehdotetaan toistomittauksien käyttöönottoa. Aikaisemmin mittauksia on suoritettu vain yhden kerran yhdelle näytteelle. Tällä tavoin ei saada tietoa hajonnasta eikä voida olla varmoja, onko esimerkiksi dispersio stabiili tai poikkeavatko sovitearvot useammassa peräkkäisessä mittauksessa. Tästä syystä samalle näytteelle suositellaan jatkotoimenpiteenä suorittavan vähintään kolme toistomittausta, jotta tulosten hajontaa voitaisiin arvioida.

LÄHTEET

[1] H.G. Merkus, *Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality,* 1. painos, Springer, 2009, s. 1-533.

[2] A. Virden (2017), Particle Sizing by Laser Diffraction, [PowerPoint diat]. Saatavissa: https://docplayer.net/53963017-Particle-sizing-by-laser-diffraction.html. [Viitattu: 1.7.2021].

[3] H. Chen, "'3 - Lignocellulose biorefinery feedstock engineering," *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, Woodhead Publishing, 2015, s. 37-86.

[4] "Kuitujen kemiallinen rakenne", KnowPap.com. Saatavissa: http://www.knowpap.com/extra-net/suomi/raw_materials/1_fibers/4_fiber_chem_structure/frame.htm?zoom_highlightsub=ligniini [Viitattu: 20.7.2021].

[5] C. Heitner, D. Dimmel and J.A. Schmidt, "'1 - Overview," *Lignin and lignans : advances in chemistry,* Boca Raton: Taylor & Francis, 2010, s. 1-10.

[6] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.K. Naskar, J.N. Saddler, T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan and C.E. Wyman, "'Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery," *Science*, vol. 344, no. 6185, s. 709, 2014. Saatavissa: http://science.sciencemag.org/content/344/6185/1246843.abstract. [Viitattu: 28.7.2021].

[7] P. Stenius, *Papermaking science and technology. Book 3, Forest products chemistry,* Helsinki: Fapet, 2000, s. 1-350.

[8] S. Haghdan, S. Renneckar and G.D. Smith, "'1 - Sources of Lignin," *Lignin in Polymer Composites*, William Andrew Publishing, 2016, s. 1-11.

[9] A. Tribot, G. Amer, M. Abdou Alio, H. de Baynast, C. Delattre, A. Pons, J.D. Mathias, J.M. Callois, C. Vial, P. Michaud and C.G. Dussap, "'Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material," *European Polymer Journal*, vol. 112, s. 228-240, 2019. Saatavissa: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007 [Viitattu: 29.7.2021].

[10] A. Zoghlami and G. Paës, "'Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis," *Frontiers in chemistry*, vol. 7, s. 874, 2019. Saatavissa: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31921787. [Viitattu: 29.7.2021].

[11] P. Tomani, "'The lignoboost process," *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 44, s. 53-58, 2010. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/264842444_The_lignoboost_process. [Viitattu: 1.8.2021].

[12] L. Kouisni, A. Gagné, K. Maki, P. Holt-Hindle and M. Paleologou, "'LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization," *ACS sustainable Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, s. 5152-5159, 2016. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00907. [Viitattu: 1.8.2021].

[13] P.J. De Wild, W.J.J. Huijgen and R.J.A. Gosselink, "'Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries," *Biofuels, Bioprod.Bioref*, vol. 8, no. 5, s. 645-657, 2014. Saatavissa: https://doi.org/10.1002/bbb.1474. [Viitattu: 1.8.2021].

[14] R.J.A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran and A. Abächerli, "'Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EURO-LIGNIN)," *Industrial Crops and Products*, vol. 20, no. 2, s. 121-129, 2004. Saatavissa: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669004000652. [Viitattu: 3.8.2021].

[15] E.K. Pye, "'Industrial Lignin Production and Applications," *Biorefineries-Industrial Processes and Products,* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005, s. 165-200.

[16] C. Jiang, H. He, H. Jiang, L. Ma and D.M. Jia, "'Nano-lignin filled natural rubber composites: Preparation and characterization," *Express polymer letters*, vol. 7, no. 5, s. 480-493, 2013. Saatavissa: https://explore.openaire.eu/search/publication?articleId=doajarticles::cf6c99a2ff8701b2d30807a6c3f645f4. [Viitattu: 3.8.2021].

[17] P. Frigerio, L. Zoia, M. Orlandi, T. Hanel and L. Castellani, "'Application of Sulphur-Free Lignins as a Filler for Elastomers: Effect of Hexamethylenetetramine Treatment," *Bioresources*, vol. 9, no. 1, s. 1387-1400, 2014. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.15376/biores.9.1.1387-1400. [Viitattu: 2.9.2021].

[18] A. Czaikoski, A. Gomes, K.C. Kaufmann, R.B. Liszbinski, M.B. de Jesus and R.L.d. Cunha, "'Lignin derivatives stabilizing oil-in-water emulsions: Technological aspects, interfacial rheology and cytotoxicity," *Industrial crops and products*, vol. 154, s. 112762, 2020. Saatavissa: https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112762.

[19] M. Österberg, M.H. Sipponen, B.D. Mattos and O.J. Rojas, "'Spherical lignin particles: a review on their sustainability and applications," *Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC*, vol. 22, no. 9, s. 2712-2733, 2020. Saatavissa: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/d0gc00096e. [Viitattu: 10.9.2021].

[20] H. Li, J. Li, J. Bodycomb and G.S. Patience, "'Experimental Methods in Chemical Engineering: Particle Size Distribution by Laser Diffraction—PSD," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 7, s. 1974-1981, 2019. Saatavissa: https://doi.org/10.1002/cjce.23480. [Viitattu: 28.7.2021].

[21] A. Jillavenkatesa, S.J. Dapkunas and L.H. Lum, *Particle Size Characterization,* National Institute of Standards and Technology, 2001, s. 1-165.

[22] "Mastersizer 3000", Malvernpanalytical.com. Saatavissa: https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000 [Viitattu: 29.9.2021].

[23] A. Ämmälä. Mekaaniset yksikköprosessit [Luentodiat]. Oulun yliopisto: Kuitu- ja partikkelitekniikan laboratorio: 477011P Prosessi- ja ympäristötekniikan perusta 1. Saatavissa: https://www.oulu.fi/sites/default/files/content/PYP%20I%202014%20Teema%202.pdf. [Viitattu: 5.7.2021].

[24] J. Seville and C. Wu, *'"* Chapter 3 - Particle Characterization*,"* *Particle Technology and Engineering*, Netherlands: Butterworth-Heinemann, 2016, s. 39-65.

[25] L. Bates, *'"*Glossary of Terms in Powder and Bulk Technology*,"* United Kingdom: The British Materials Handling Board, 2012.

[26] Particle size analysis - Laser diffraction methods, ISO 13320:2020(E), International Organization for Standardization, ed. Second edition, 2020.

[27] G. Nichols, S. Byard, M.J. Bloxham, J. Botterill, N.J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N.C. North and J.D. Sherwood, "'A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization," *J.Pharm.Sci.*, vol. 91, no. 10, s. 2103-2109, 2002. Saatavissa: https://doi.org/10.1002/jps.10191 [Viitattu: 10.7.2021].

[28] Sample preparation - Dispersing procedures for powders in liquids, ISO 14887:2000(E), International Organization for Standardization 2000. [Viitattu: 1.7.2021]

[29] D. Walter, '"Primary Particles – Agglomerates – Aggregates," *Nanomaterials,* 2013, s. 9-10.

[30] K. Chaudhari, 2016, "Characteristic of Metal Powders", EngineersGallery.com. Saatavissa: https://www.engineersgallery.com/characteristic-metal-powders/. [Viitattu: 20.7.2021].

[31] B. Shekunov, P. Chattopadhyay, H. Tong and A. Chow, '"Particle Size Analysis in Pharmaceutics: Principles, Methods and Applications," *Pharm.Res.*, vol. 24, s. 203-27, 2007. Saatavissa: https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11095-006-9146-7. [Viitattu 20.7.2021].

[32] Malvern, '"Viewing measurement results," *Mastersizer 3000 User Manual*: Malvern Instruments Ltd, 2013, s. 1-22.

[33] Representation of results of particle size analysis — Part 1: Graphical representation, ISO 9276-1:1998(E*)*, International Organization for Standardization, 1998.

[34] "Laser diffraction for particle sizing", Wiki.Anton-Paar.com. Saatavissa: https://wiki.anton-paar.com/en/laser-diffraction-for-particle-sizing/ [Viitattu: 15.10.2021].

[35] "Understanding and Interpreting Particle Size Distribution Calculations", Horiba.com. Saatavissa: https://www.horiba.com/en_en/static-light-scattering-sls-particle-size-distribution-calculations/ [Viitattu: 15.10.2021].

[36] "Particle size distribution", Wiki.Anton-Paar.com Saatavissa: https://wiki.anton-paar.com/en/particle-size-distribution/ [Viitattu: 20.10.2021].

[37] Z. Ma, H.G. Merkus, J.G.A.E. de Smet, C. Heffels and B. Scarlett, '"New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape," *Powder technology*, vol. 111, no. 1, s. 66-78, 2000. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00242-4. [Viitattu: 19.8.2021].

[38] "Technical Note - Algorithm Iterations", Horiba.com. Saatavissa: https://www.horiba.com/en_en/staticlight-scattering-sls-laser-diffraction-particle-size-distribution-analysis/ [Viitattu: 19.10.2021].

[39] "Static Light Scattering (SLS) / Laser Diffraction Particle Size Distribution Analysis", Horiba.com. Saatavissa: https://www.horiba.com/en_en/staticlight-scattering-sls-laser-diffraction-particle-size-distribution-analysis/ [Viitattu: 19.7.2021].

[40] "Mie and Fraunhofer Diffraction Theories", Beckman.com. Saatavissa: https://www.beckman.com/resources/technologies/laser-diffraction/mie-fraunhofer-theories [Viitattu: 23.10.2021].

[41] Z. Wang, N. Wang, D. Wang, Z. Tang, K. Yu and W. Wei, '"Method for refractive index measurement of nanoparticles," *Optics letters*, vol. 39, no. 14, s. 4251-4254, 2014. Saatavissa: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25121699. [Viitattu: 10.8.2021].

[42] A. Sabin, '"Problems in particle size: laser diffraction observations," *GXP*, vol. 15, no. 4, 2011. Saatavissa: https://particletechlabs.com/images/articles/problems_in_particle_size.pdf [Viitattu: 29.7.2021].

[43] H.G. Brittain, '"Particle-Size Distribution II: The Problem of Sampling Powdered Solids," *Pharmaceutical Technology*, vol. 26, no. 7, s. 67-73, 2002. Saatavissa: https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/pharmtech/de34b5bfb6233f928bb88c5ba58c237ad72b3b4e.pdf/article-24133.pdf. [Viitattu: 29.7.2021].

[44] "How to Prepare and Disperse Your Sample for Particle Size Measurement by Laser Diffraction", Anton-paar.com. Saatavissa: https://www.anton-paar.com/corp-en/services-support/document-finder/application-reports/how-to-prepare-and-disperse-your-sample-for-particle-size-measurement-by-laser-diffraction/ [Viitattu: 10.9.2021].

[45] F. Kong, S. Wang, J. T. Price, M.K.R. Konduri and P. Fatehi, '"Water soluble kraft lignin-acrylic acid copolymer: Synthesis and characterization," *Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC*, vol. 17, no. 8, s. 4355-4366, 2015. Saatavissa: https://doi.org/10.1039/C5GC00228A [Viitattu: 5.10.2021]

[46] R. S. Aries and A. Pollak, '"Commercial lignins," *Journal of the Japanese Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, vol. 4, s. 64-67, 1950. Saatavissa: https://doi.org/10.2524/jtappij1947.4.61 [Viitattu: 12.9.2021]

[47] S. Fink, '"Transparent wood - A new approach in the functional study of wood structure," *Holzforschung*, vol. 46, no. 5, s. 403-408, 1992. Saatavissa: https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=DE93T1044. [Viitattu: 19.9.2021].

[48] "Particle size analyzer: PSA", Anton-paar.com. Saatavissa: https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/psa-series/ [Viitattu: 20.9.2021].

[49] P. Kippax, '"Appraisal of the laser diffraction particle-sizing," *Pharm Technol*, vol. 3, s. 88-89 2005. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/228682093_Appraisal_of_the_Laser_Diffraction_Particle-Sizing. [Viitattu: 22.10.2021].

[50] O. Gordobil, R. Herrera, F. Poohphajai, J. Sandak and A. Sandak, '"Impact of drying process on kraft lignin: lignin-water interaction mechanism study by 2D NIR correlation spectroscopy," *Journal of materials research and technology*, vol. 12, s. 159-169, 2021. Saatavissa: https://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.080. [Viitattu: 22.10.2021].

[51] H. Zhang, F. Chen, X. Liu and S. Fu, '"Micromorphology Influence on the Color Performance of Lignin and Its Application in Guiding the Preparation of Light-colored Lignin Sunscreen," *ACS sustainable chemistry & engineering*, vol. 6, no. 9, s. 12532-12540, 2018. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03464. [Viitattu: 22.10.2021].