

Märkälujaliimojen määrittäminen pyrolyysi- kaasukromatografi-massaspektrometrillä

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Soveltavan kemian osasto

4.10.2017

Tatu Kauppi

Tiivistelmä

Polymeerien, kuten märkälujaliimojen, analysoiminen on ollut nykyisillä menetelmillä erittäin työlästä tai hidasta. Pyrolyysi edustaa kuitenkin menetelmää, jolla esikäsittely ja aika saadaan minimiin. Menetelmässä näyte pilkotaan pienemmiksi yhdisteiksi, jolloin näyte saadaan helpommin analysoitavaan muotoon. Yleisimmin pyrolyysiä käytetään yhdessä kaasukromatografian kanssa.

Työn kirjallisessa osassa perehdyttiin yleisimpien märkälujaliimojen valmistukseen, rakenteisiin ja ominaisuuksiin. Kirjallisuuskatsauksessa käytiin myös läpi pyrolyysin periaatteet, sovellukset sekä kartongin ja eräiden märkälujaliimojen pyrolyysituotteet. Lisäksi työssä perehdyttiin typpimäärityksiin.

Työn kokeellisessa osassa kehitettiin määritysmenetelmä erilaisille märkälujaliimoille pyrolyysi-kaasukromatografi-massaspektrometrillä. Käytetyt märkälujaliimat olivat ureaformaldehydi, melamiiniformaldehydi, glyoksaalipolyakryyliamidi, polyaminoamidiepikloorihydrini ja kitosaani. Märkälujaliimoista selvitettiin tunnistamiseen käytetyt signaalit vertailemalla puhtaiden märkälujaliimojen kromatogrammeja puukuitupohjaisten massojen muodostamiin kromatogrammeihin. Lisäksi märkälujaliimoille tehtiin mahdollisimman tarkat kvantitatiiviset analyysit.

Jokaiselle märkälujaliimalle, lukuun ottamatta ureaformaldehydiä, löydettiin tunnistamiseen soveltuvat signaalit, mutta toteamisrajat jäivät osalla yhdisteistä toivottua korkeammiksi. Varsinkin glyoksaalipolyakryyliamidin tapauksessa toteamisraja jäi niin korkeaksi, että pitoisuuksilla, joilla sitä tuotteissa esiintyy, sitä ei välttämättä voida tunnistaa. Kvantitatiiviset määritykset olivat odotetusti melko epätarkkoja, joten määrälliseen tutkimukseen kyseinen menetelmä soveltuu huonosti.

Esipuhe

Tämä pro gradu –tutkielma tehtiin Stora Enso Oyj:n toimeksiannosta Stora Enson tutkimuskeskuksella Imatralla kevään ja syksyn 2017 välisenä aikana.

Ohjaajinani toimivat Stora Ensolta FT Markus Erola ja Jyväskylän yliopistolta professori Raimo Alén, joita haluan kiittää laadukkaasta ohjeistuksesta ja asiantuntevista kommentteista. Erityisesti haluan kiittää Markusta erittäin hyvistä neuvoista ja innostavasta ohjauksesta. Lopuksi haluan kiittää puolisoani Saraa tuesta koko opiskelujeni aikana.

Käytetyt lyhenteet

CPD	3-klooripropyleeniglykoli
DCP	1,3-dikloori-3-propanoli
ECD	elektronin sieppausdetektori
EDA	etyleenidiamiini
FID	liekki-ionisaatiidetektori
GC	kaasukromatografi
GPAM	glyoksaalipolyakryyliamidi
IR	infrapunaspektroskooppi
LOD	toteamisraja (limit of detection)
LOQ	määrittämisraja (limit of quantitation)
LWC	kevyesti päällystetty paperi (light weight coated paper)
MF	melamiiniformaldehydi
MF-PKM ₃	melamiiniformaldehydipitoinen puukuitupohjainen massa
MS	massaspektrometri
m/z	massa/varaus-suhde
PAE	polyaminoamidiepikloorihydriini
PAM	polyakryyliamidi
PEI	polyetyleni-imiini
PF	fenoliformaldehydi
PKM ₁	puukuitupohjainen massa
PKM ₂	ureaformaldehydipitoisen puukuitupohjaisen massan referenssimassa
PKM ₃	melamiiniformaldehydipitoisen puukuitupohjaisen massan referenssimassa
Py	pyrolyysi
TCD	lämmönjohtokykydetektori
UF	ureaformaldehydi
UF-PKM ₂	ureaformaldehydipitoinen puukuitupohjainen massa

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Käytetyt lyhenteet	iii
Sisällysluettelo	iv
Kirjallinen osa	1
1 Johdanto	1
2 Märkälujaliimat.....	1
2.1 Ureaformaldehydiharts (UF).....	3
2.2 Melamiiniformaldehydiharts (MF)	5
2.3 Polyaminoamidiepikloorihydrini (PAE).....	6
2.4 Glyoksaalipolyakryyliamidi (GPAM).....	9
2.5 Polyetylenei-imiini (PEI).....	13
2.6 Kitosaani	14
3 Pyrolyysi	17
3.1 Prosessi	17
3.2 Tuotteet	18
3.3 Toteutustavat.....	19
3.4 Biomassan pyrolyysi.....	20
3.5 Katalyytit	21
3.6 Reaktiot.....	22
4 Analyttinen pyrolyysi	26
4.1 Pyrolyysilaitteet	27
4.1.1 Hehkulankapyrolysaattori	27
4.1.2 Curie-pistepyrolysaattori	28
4.1.3 Pyrolyysiuuni	29
4.1.4 Laserpyrolyysi	31
4.2 Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometri (Py-GC/MS).....	32
4.3 Selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin pyrolyysianalyysi	34
4.3.1 Selluloosa.....	34
4.3.2 Hemiselluloosat	36
4.3.3 Ligniini	37

4.4	Liima-aineiden pyrolyysianalyysi.....	38
5	Tekninen pyrolyysi	42
5.1	Pyrolyysireaktorit.....	42
5.1.1	Kiinteäpetireaktori (fixed-bed reactor)	43
5.1.2	Leijupetireaktori (fluid bed).....	44
5.1.3	Pyörivä kartioreaktori	44
5.1.4	Vakuumireaktori	45
5.1.5	Ablatiivinen reaktori	45
6	Tyypin määrittäminen	47
6.1	Kjeldahl-menetelmä	47
6.2	CHNS-analyysi	48
	Kokeellinen osa.....	50
7	Johdanto	50
8	Työssä käytetyt laitteet ja näytteet.....	50
8.1	Laitteisto	50
8.1.1	Pyrolyysi-kaasukromatografi-massaspektrometri.....	50
8.1.2	CHNS-analysointilaitteisto	51
8.2	Näytteet.....	52
9	Näytteiden valmistus	53
10	Työn suoritus ja tavoitteet	54
10.1	GPAM ja PAE.....	54
10.2	UF ja MF.....	55
10.3	Kitosaani	56
11	Työn tulokset ja tarkastelu	56
11.1	GPAM.....	56
11.1.1	SCAN-ajo-ohjelma	56
11.1.2	SIM-ajo-ohjelma.....	60
11.1.3	Regressioanalyysi	61
11.2	PAE.....	64
11.2.1	SCAN-ajo-ohjelma	64
11.2.2	SIM-ajo-ohjelma.....	68
11.2.3	Regressioanalyysi	69
11.3	UF ja fenoliformaldehydi (PF).....	72
11.3.1	Signaalien identifioiminen.....	72

11.3.2	Regressioanalyysi	75
11.4	MF.....	76
11.4.1	Signaalien identifioiminen.....	76
11.4.2	Regressioanalyysi	79
11.5	Kitosaani	80
11.5.1	Signaalien identifioiminen.....	80
11.5.2	Regressioanalyysi	83
12	Yhteenveto	85
13	Kirjallisuusluettelo	87

Kirjallinen osa

1 Johdanto

Erilaisten polymeerien analysoiminen kromatografisilla menetelmillä on osoittautunut melko hankalaksi niiden suuren koon ja huonon liukoisuuden takia. Tämän takia niille on jouduttu tekemään monimutkaisia tai hitaita esikäsittelyjä, kuten uuttamista. Polymeerien tutkimiseen on kuitenkin yksi hyvä menetelmä, pyrolyysi. Pyrolyysianalyyseissä esikäsittelyn tarve on yleensä melko pieni tai sitä ei tarvita ensinkään. Pyrolyysissä tutkittava yhdiste pilkotaan lämmön avulla pieniksi yhdisteiksi, jotka voidaan analysoida esimerkiksi kaasukromatografilla.¹

Märkälujaliimat ovat tärkeä ainesosa paperin ja kartongin valmistuksessa. Ne ovat usein ketjumaisia polymeerejä, jotka vahvistavat paperin tai kartongin kuitujen välisiä sidoksia vahvistaen niiden märkälujuuutta. Käytetyin märkälujaliima on polyaminoamidiepikloorihydriini (PAE).² Sen analysoiminen on osoittautunut melko työlääksi, sillä polymeerinä se vaatii usein aikaa vievää näytekäsittelyä. Yleisin analyysimenetelmä PAE:lle on ollut Kjeldahl-menetelmä, jossa PAE:n määrä lasketaan typpimäärityksen avulla. Kjeldahl-menetelmän heikkoutena on kuitenkin se, että näytteessä saattaa olla muitakin typpipitoisia yhdisteitä.³ Tästä syystä märkälujaliimojen analysoimiseksi on haluttu kehittää uusi helppo ja nopea menetelmä, ja tällaiseksi menetelmäksi pyrolyysi vaikuttaisi olevan toimivin.

2 Märkälujaliimat

Paperin kestävyys heikkenee 90 – 97 % sen kastuttua.⁴ Kuitenkin paperilla on monia tehtäviä, jossa vedenkestävyyttä tarvitaan. Tällaisia ovat esimerkiksi teepussit, paperipussit ja nestepakkaukset. Tästä syystä on kehitetty erilaisia lisäaineita, kuten märkälujaliimoja, paperin kestävyuden lisäämiseksi. Märkälujaliimat tunnetaan myös märkälujahartseina. Määritelmän mukaan paperilla on märkälujuusominaisuuksia, jos sen kestävyys märkänä on vähintään 10 % verrattuna kuivaan paperiin. Usein

märkälujaliimoilla päästään 25 – 40 %:n kestävyteen verrattuna kuivaan paperiin, mutta joissakin tapauksissa kestävyys voi olla jopa 50 %. Liimojen vedenkestävyydet voivat olla joko pysyviä tai heikkeneviä.⁴⁻⁶

Paperissa olevat kuidut muodostavat toistensa välille vetysidoksia, jotka pitävät kuitumatriisin koossa. Vetysidokset ovat kohtuullisen heikkoja sidoksia ja ne katkeavat erittäin helposti veden vaikutuksesta. Märkälujaliimojen teho perustuu siihen, että niiden yhdisteet muodostavat kuitujen välille sidoksia, jolloin vedellä on vaikeampi erotella kuidut toisistaan. Kuitujen kestävyttä lisää myös se, että märkälujaliimojen yhdisteet liittyvät kuituihin ristisidoksilla.⁴⁻⁶

Ensimmäiset tiedetyt paperin märkälujuutta parantavat prosessit ovat olleet paperin lämmittäminen korkeaan lämpötilaan tai kastamalla paperit laimealla rikkihapolla. Myöhemmin huomattiin, että paperin käsitteleminen formaldehydillä paransi paperin märkäkestävyyttä. Formaldehydin ongelmana oli kuitenkin sen voimakas haju. Ensimmäinen kaupallinen märkälujaliima oli formaldehydistä valmistettu ureaformaldehydi (UF) ja hieman tätä myöhemmin kehitettiin melamiiniformaldehydi (MF), jolla oli paremmat ominaisuudet kuin UF:llä. Nämä märkälujaliimat toimivat happamissa paperinvalmistusprosesseissa (taulukko 1).^{2,4}

Paperinvalmistuksen siirryttyä happamista olosuhteista entistä neutraalimpaan suuntaan, 1950-luvulla kehitettiin PAE, josta tuli nopeasti erittäin käytetty märkälujaliima. Tämän jälkeen 1960-luvulla kehitettiin toinen neutraaliin tai alkaliseen paperinvalmistukseen tarkoitettu märkälujaliima, glyksaalipolyakryyliamidi (GPAM). Yhdiste ei kuitenkaan tuota yhtä voimakasta märkälujuutta paperiin kuin PAE. Lisäksi on olemassa useita muita vähemmän käytettyjä märkälujaliimoja, kuten polyetylenei-imiini (PEI) ja kitosaani.⁴ Esimerkiksi Solenis ja Kemira valmistaa ja toimittaa märkälujaliimoja PAE ja GPAM.^{7,8}

Taulukko 1. Märkälujaliimojen käytettävyyssalueet⁴

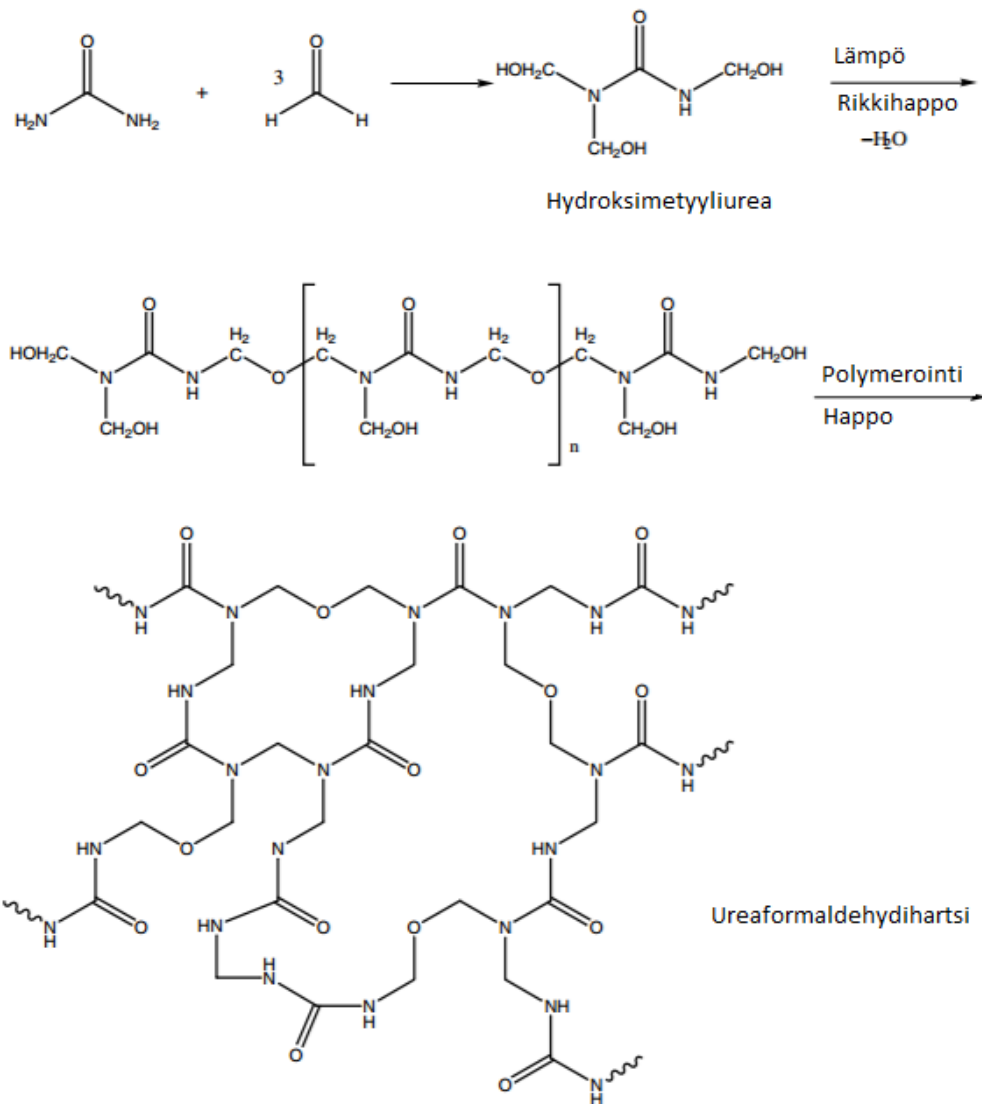
Märkälujaliima	Käytettävyys - pH-alue	Paras käytettävyys - pH
UF	3,8 – 4,5	4,0
MF	4,0 – 5,5	4,5
PAE	5,0 – 9,0	8,0
GPAM	4,5 – 7,5	6,0 – 7,0
PEI	7,0 – 9,0	

Usein liimojen lisäksi paperimassaan lisätään muitakin lisäaineita. Näillä on erilaisia vaikutuksia liittyen muun muassa ulkonäköön, nesteen imevyyteen, liimauslujuuteen tai muihin tarvittaviin ominaisuuksiin. Esimerkiksi hygieniatuotteissa, kuten vessapapereissa, käytetään paperia pehmentäviä lisäaineita.⁵

2.1 Ureaformaldehydihartsit (UF)

Märkälujaliimojen kehityksen voidaan sanoa alkaneen siitä havainnosta, että formaldehydiin kastettu paperi kestää vettä paremmin kuin käsittelemätön paperi. Formaldehydillä on kuitenkin monia epämieluisia ominaisuuksia, kuten haju, joten ratkaisuksi keksittiin sekoittaa formaldehydin sekaan ureaa, jolloin muodostui yhdistettä UF. Sen valmistuksessa on kaksi vaihetta, joista ensimmäinen tapahtuu alkalisissa ja toinen happamissa olosuhteissa (kuva 1). Ensimmäinen askel UF:n valmistuksessa on tuottaa hydroksimetyyliureaa, mikä tapahtuu yhdistämällä ureaa ja formaldehydiä pH:n ollessa välillä 7 – 8. Seuraava vaihe on polymerisoida hydroksimetyyliurea alentamalla reaktioliuos pH-arvoon 4 – 5 esimerkiksi rikkihapolla. Tässä vaiheessa hydroksimetyyliurea muodostaa itsensä kanssa oligomeerejä ja lopulta oligomeerit alkavat verkottua toistensa kanssa.

Lopputuotteena saadaan UF:ä, joka voi muodostaa kuitujen välisiä sidoksia. Lopputuote on yleensä vesiliuos, jonka hartsipitoisuus on 35 – 50 %.^{2, 4, 9}



Kuva 1. Ureaformaldehydihartsin valmistus.¹⁰

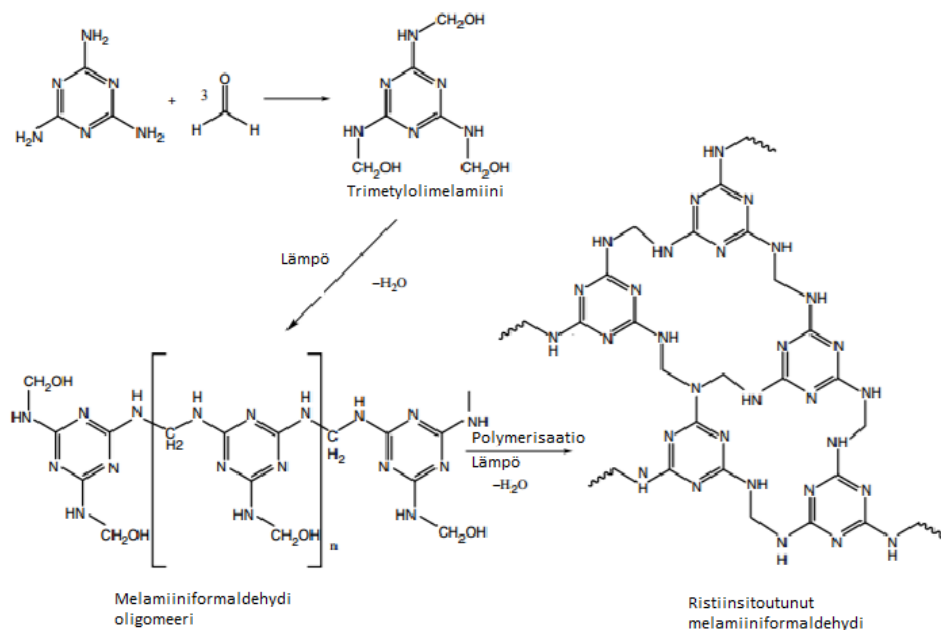
UF:n valmistuksessa pH-arvolla on iso merkitys. Vaikka eri pH-arvoilla voidaan saada yhtä hyvä märkälujuus, sillä on suuri merkitys UF:n kovenemisaikaan. UF:a voidaan käyttää pH-arvon ollessa 3,8 – 4,5 ja ideaalitapauksessa pH-arvo on 4,0. Parhaimmassa tapauksessa UF:n kovettuminen kestää noin kaksi viikkoa. Tyypillisesti UF:a lisätään paperimassaan 0,5 – 2,5 % riippuen paperin tavoitelluista ominaisuuksista.^{2, 4}

Märkälujaliimanimityksestä huolimatta UF ei kestä kovin hyvin kosteutta.^{9, 10} Toinen suuri heikkous UF:lla on formaldehydin haihtuminen. Formaldehydi on haitallinen ihmisille ja sillä on karsinogeenisiä vaikutuksia. UF:n hyviä puolia ovat edullisuus, palamattomuus, nopea kuivumisaika, kirkas väri ja helppo pulperoituvuus. Lisäksi UF ei sisällä yhtään orgaanista klooria, toisin kuin eräät muut märkälujaliimat.^{4, 9, 10}

2.2 Melamiiniformaldehydihartsit (MF)

MF valmistus tapahtuu hyvin samanlaisissa olosuhteissa kuin UF:n.^{4, 10} MF:llä on huomattavasti parempi vedenkestävyys kuin UF:llä, mutta sen käyttöä rajoittaa melamiinista johtuva korkea hinta. Vedenkestävyyden vuoksi MF:n käyttökohteita ovat esimerkiksi ulkona käytettävät vanerit, lastulevyt ja sormiliitokset. Lisäksi MF:ä käytetään laminaattien täytepaperissa. Melamiinin kalleuden takia on kehitetty myös UF:n ja MF:n seosliima melamiini-ureaformaldehydi. Sillä on parempi vedenkesto kuin UF:llä, mutta halvempi hinta kuin MF:llä.¹⁰ UF:ä ja MF:ä toimittaa asiakkaille muun muassa kreikkalainen Chimas-yhtiö.¹¹

MF:n lähtöaineina ovat melamiini ja formaldehydi. Ideaalitapauksessa välituotteeksi halutaan trimetyylimelamiinia, joka saadaan sekoittamalla lähtöaineet pH-arvon ollessa 7 – 8. Kuten UF:n tapauksessa, MF:n polymerointi tapahtuu laskemalla reaktion pH-arvo happamaksi (kuva 2). MF:n polymerointi tapahtuu pH-arvoilla 4,0 – 5,5 ja ideaalitapauksessa pH-arvo on 4,5. MF:ä lisätään paperimassaan yleensä 0,4 – 0,9 % kokonaismassasta.^{2, 6}



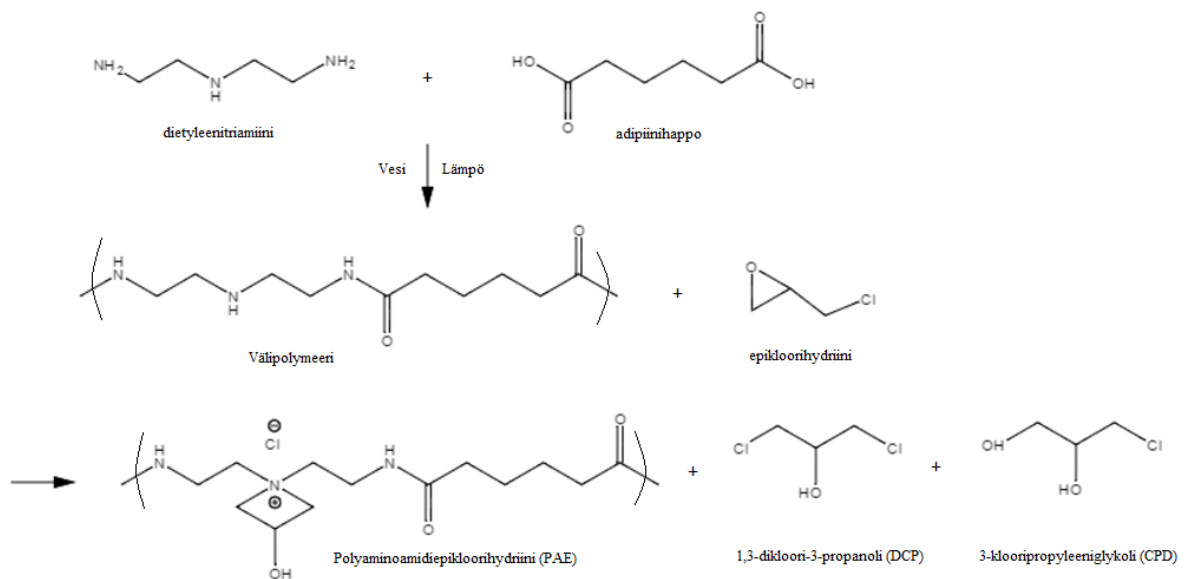
Kuva 2. Melamiiniformaldehydihartsin valmistus.¹⁰

MF:n etuihin kuuluu hyvä veden kestävyys ja pulperoituvuus. Vaikka MF on UF:iin verrattuna suhteellisen kallista, niin se on silti halvempi kuin useat muut märkälujaliimat. MF:n heikkouksiin kuuluu UF:n kaltaisesti formaldehydin haihtuminen, joten sen käyttökohteilla on rajoituksia. Koska UF:n ja MF:n valmistus tapahtuu happamissa olosuhteissa, niiden valmistamiseen käytettävissä laitteissa esiintyy voimakasta korroosiota. Tästä syystä on alettu suosimaan entistä neutraalimpien liimojen valmistusta.^{2, 5}

2.3 Polyaminoamidiepikloorihydrini (PAE)

Ensimmäinen alkaalisissa oloissa tehty märkälujaliima oli 1950-luvulla kehitetty PAE. Hapottomissa oloissa tehty liima nousi varsin nopeasti erittäin käytetyksi. PAE:n vedenkestävyys on voimakas, eikä se heikkene ajan myötä. Tästä syystä se onkin korvannut formaldehydipitoiset liimat lähes kokonaan erityisesti kartongin ja paperin tuotannossa.^{2, 5}

PAE:n valmistusprosessi on kaksivaiheinen (kuva 3). Kondensaatioreaktio tapahtuu jonkin polyalkeenipolyamiinin ja kaksiarvoisen hapon välillä. Yleensä nämä yhdisteet ovat dietyleenitriamiini ja adipiinihappo. Näistä muodostuu lämmön avulla neutraaleissa tai alkalisissa oloissa pienen molekyyli­massan omaava polyamidi. Toisessa vaiheessa välituotteena saatu polyamidi yhdistetään epikloorihydriinin kanssa, jolloin lopputuotteeksi saadaan PAE:ä. Tässä reaktiossa muodostuu myös kaksi sivutuotetta, jotka ovat 1,3-dikloori-3-propanoli (DCP) ja 3-klooripropyleeniglykoli (CPD).⁵

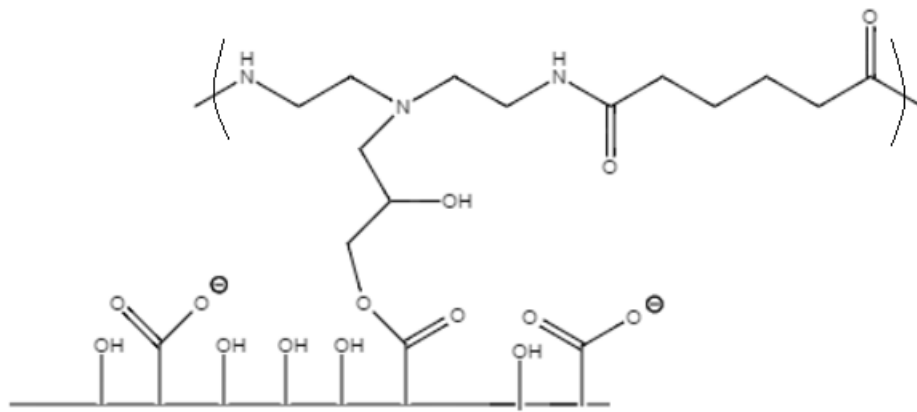


Kuva 3. PAE:n valmistus dietyleenitriamiinista ja adipiinihaposta.⁵

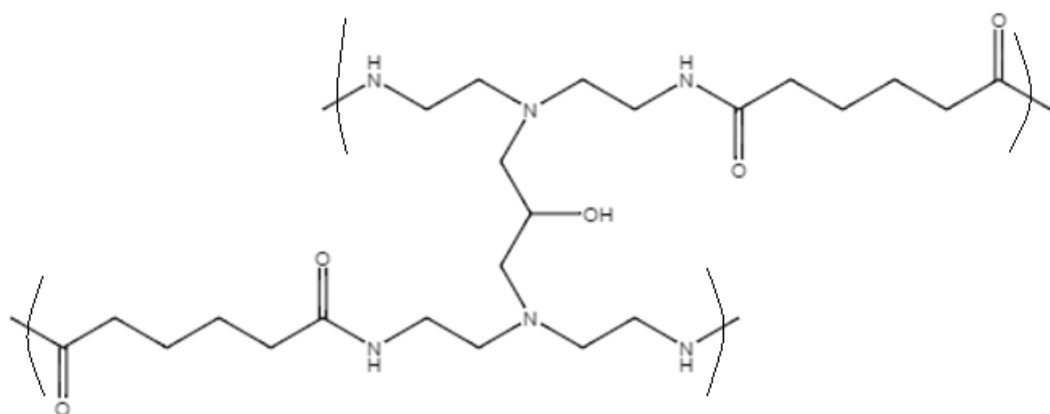
PAE on kehittynyt vuosien saatossa varsinkin reaktiossa muodostuvien sivutuotteiden osalta. Alkuaikoina esimerkiksi DCP-pitoisuudet saattoivat olla yli 1000 ppm. Menetelmää oli kehitetty 1980-luvulla jo niin paljon, että DCP-pitoisuudet saatiin alle 1000 ppm. Nykyään DCP- ja CPD-pitoisuudet ovat jopa alle 10 ppm, mikä mahdollistaa liimojen turvallisen käytön muun muassa elintarvikepakkauksissa, kuten nestekartongeissa ja teepusseissa.⁵

PAE on itsessään kationisesti orientoitunut ja sillä on typpi-atomeja, joilla on positiivinen varaus. Typpiatomit sijaitsevat PAE:n atsetidiniumkloridiryhmässä, joka

osallistuu kaikkien sidosten muodostamiseen. Paperikuidulla taas on negatiivisesti varautuneita karboksylaattiryhmiä, joten PAE:lle ja paperikuidulle muodostuu helposti keskinäisiä sidoksia (kuva 4). Toisaalta PAE:lla on myös typpiätomia, joilla on osittainen negatiivinen varaus, joten PAE muodostaa sidoksia itsensä kanssa ja se voi myös reagoida veden kanssa. PAE:n muodostamien sidosten valikoitumiseen vaikuttavat käytettävä pH-arvo, PAE:n paikallinen pitoisuus paperin pinnalla veden poistuttua ja käytettävä lämpötila. PAE:lla käsitellyn paperin kuivuttua PAE:n muodostamat sidokset eivät hajoa veden vaikutuksesta. Paperimassaan PAE:ä lisätään yleensä 0,2 – 0,7 %.^{2, 5, 6, 12}



PAE:n ja kuidun muodostama sidos



PAE:n muodostama sidos itsensä kanssa

Kuva 4. PAE:n muodostamat sidokset paperinvalmistuksessa.⁵

PAE:n ja paperin välisten reaktioiden onnistumiseen vaikuttaa monet eri tekijät. Paperikoneesta tullessaan paperilla ei ole vielä tarvittavan suurta märkälujuuutta, vaan sen kehittymiseen tarvitaan aikaa. Kuivatuslämpötilaa nostamalla tarvittavaa aikaa voidaan kuitenkin vähentää. Paperinvalmistuksessa käytettävän veden laatu vaikuttaa myös märkälajuuden syntymiseen. Lisäksi käytettävän pH-arvon ohella veden kovuus voi huonontaa märkälujaliiman ja paperin sidoksien syntymistä. Esimerkiksi kationiset kalsium ja magnesium voivat sitoutua kuidun anionisiin karboksyyliiryhmiin ja näin estää PAE:n sitoutumisen.⁵

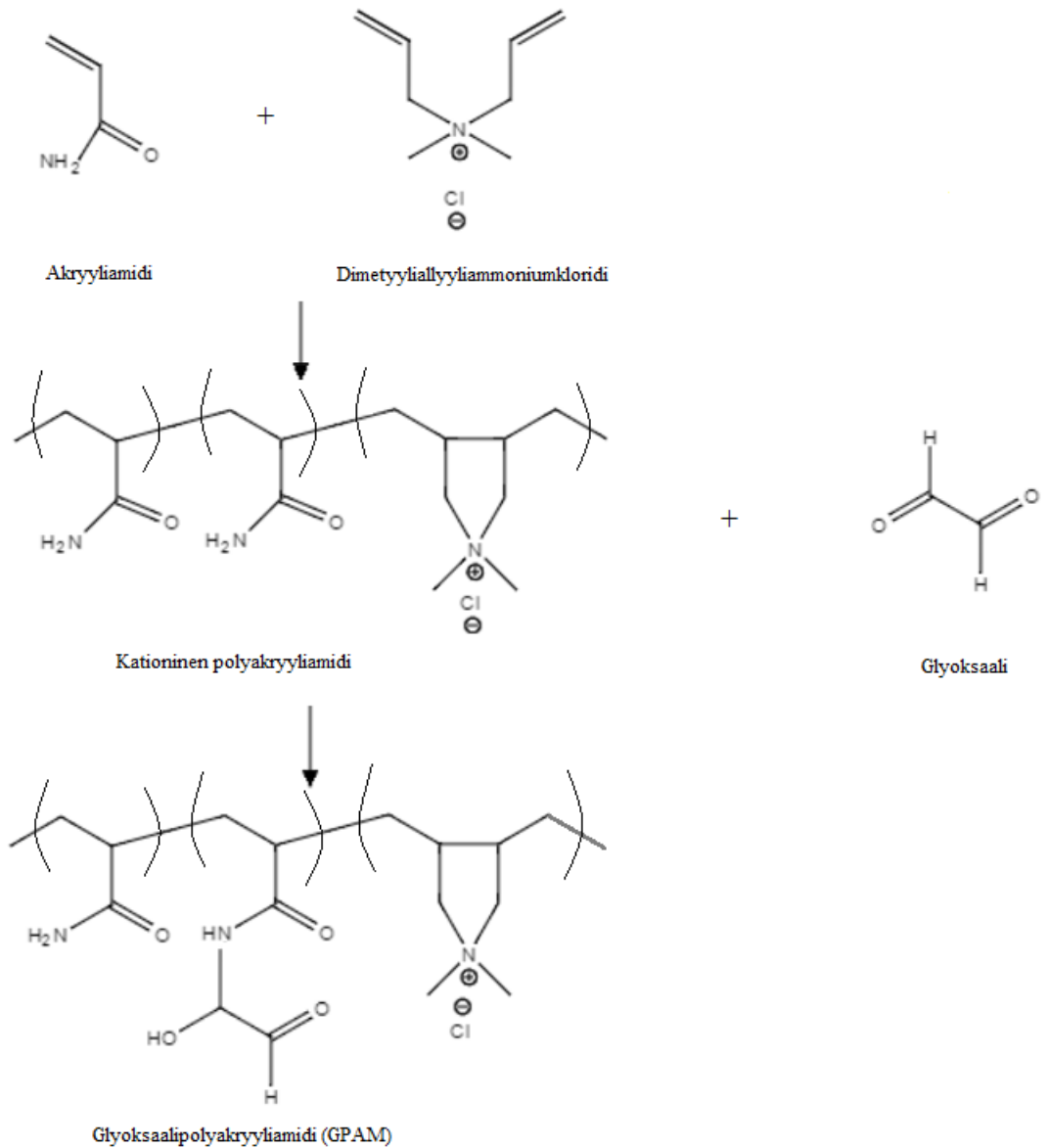
PAE:n suurimpiin vahvuuksiin kuuluu sen mahdollisuus saada aikaan ei-happamissa olosuhteissa erinomainen veden kestävyys ja kestävyuden pysyvyys. Heikkouksina PAE:lla on huono kierrätettävyys ja orgaanisen kloorin olemassaolo. Lisäksi PAE:lla käsitellyllä paperilla on huonompi imukyky kuin esimerkiksi GPAM:lla käsitellyllä tai kokonaan käsittelemättömällä paperilla. PAE on kuitenkin erittäin monipuolinen märkälujaliima ja sitä voidaan käyttää lähes missä tuotteissa tahansa. Ainoastaan vessapaperiin sitä ei kuitenkaan suositella käytettävän, sillä pysyvä märkälujuus haittaa paperin huuhtoutuvuutta ja kierrätettävyttä.^{2, 5, 13}

2.4 Glyoksaalipolyakryyliamidi (GPAM)

GPAM-märkälujaliima ilmestyi markkinoille 1960-luvulla ja siitä on tullut PAE:n lisäksi merkittävä paperinvalmistuksen märkälujaliima. Toisin kuin PAE:lla, GPAM:lla märkälujuus ei ole pysyvää. Siitä huolimatta GPAM:lle löytyy monia eri käyttökohteita, kuten erilaiset pehmpaperit. GPAM:n pääsääntöisiä hyödyntämiskohteita ovatkin hygieniapaperit ja erityisesti sitä käytetään vessapaperissa. Näissä märkälajuuden pysyvyys olisi enemmänkin haitaksi, joten GPAM sopii niihin erittäin hyvin.^{2, 5, 13}

GPAM:n valmistus on samantapainen kuin PAE:n ja sitä saadaan usealla eri tavalla. Usein GPAM:n lähtöaineina käytetään akryyliamidia ja dimetyyliallyyliammoniumkloridia (kuva 5). Kyseiset yhdisteet muodostavat kationisen polyakryyliamidin, jonka molekyyliaino on polymeeriksi vielä melko pieni. Tätä välituotetta kutsutaan myös esipolymeeriksi. Valmistuksen toisessa vaiheessa polyakryyliamidi reagoi glyoksaalin kanssa, jolloin glyoksaali liittyy

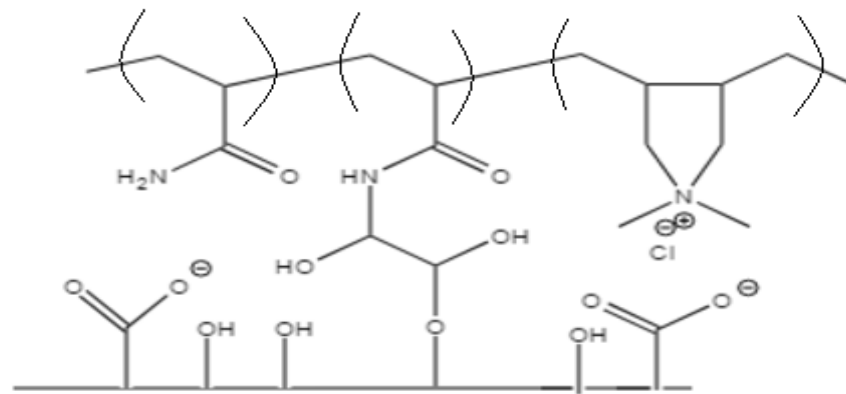
polyakryyliamidin amidiryhmän tyypeen veden lohjetessa. Lopputuotteena syntyy kationinen GPAM, jolla on positiivisella varauksella olevia tyyppiatomeita.⁵



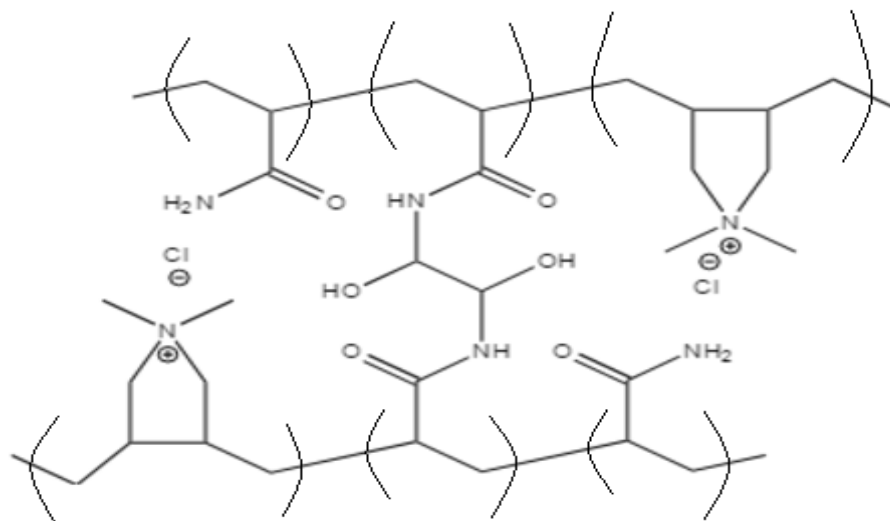
Kuva 5. GPAM:n valmistus. Kuva muokattu lähteistä.^{2,5}

PAE:n tavoin GPAM pystyy muodostamaan sidoksia sekä paperikuidun että itsensä kanssa. Ero näiden liimojen sidosten muodostamisessa on kuitenkin se, että PAE:n muodostaessa sidokset paperikuidun karboksyyliiryhmien kanssa GPAM muodostaa sidokset GPAM:n glyoksaalikomponentin ja kuidun hydroksyyliiryhmän välille (kuva

6). Tämä on myös syy siihen, miksi GPAM:n sidokset hajoavat veden vaikutuksesta. Lisäksi GPAM muodostaa sidoksia itsensä kanssa ja nämä sidokset muodostuvat glyksaalikomponentin hydroksyyliyhmän ja amidiryhmän tyypen välille. Etuna PAE:n verrattuna GPAM:lla on se, että reaktiossa ei muodostu lainkaan tarpeettomia sivutuotteita.⁵



GPAM:n ja kuidun muodostama sidos

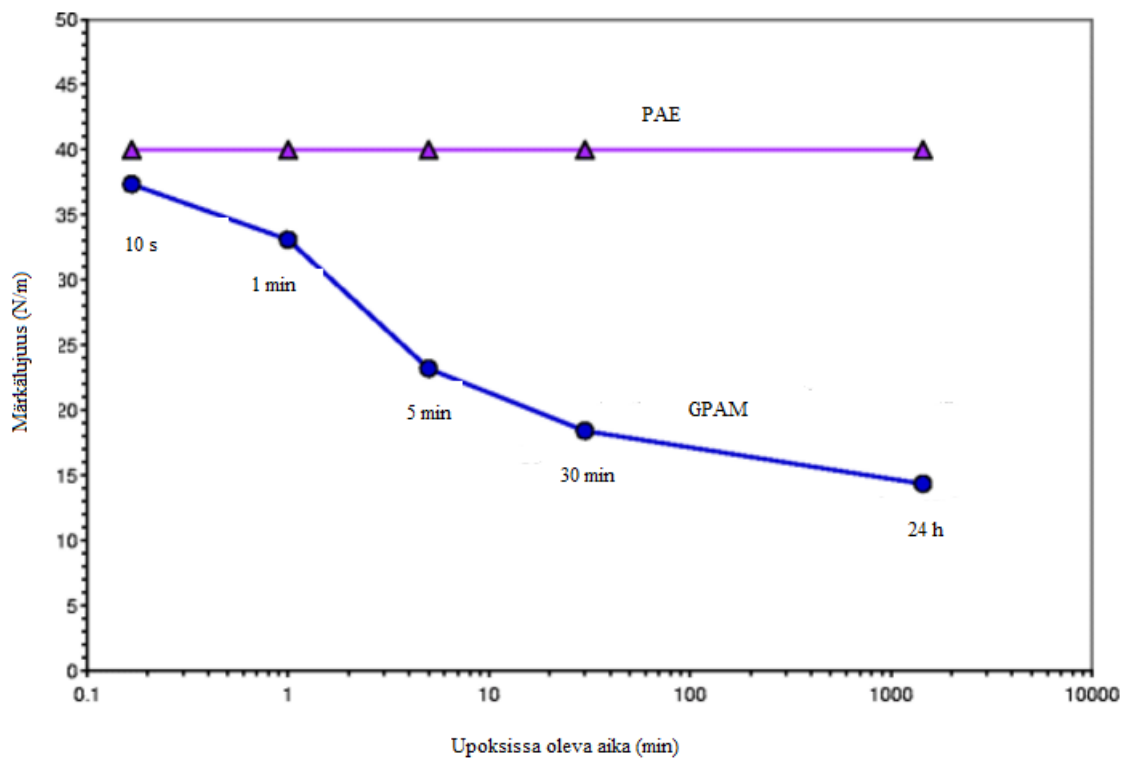


GPAM:n itsensä kanssa muodostama sidos

Kuva 6. GPAM:n muodostamat sidokset paperinvalmistuksessa.⁵

PAE:iin verrattuna huonosta märkäkestävyydestään huolimatta GPAM:lla (kuva 7) on monia etuja muihin liimoihin nähden. GPAM voidaan valmistaa sekä happamissa että neutraaleissa oloissa ideaaliolosuhteiden ollessa pH-arvolla 6,0 – 7,0. Alkalisissa

oloissa valmistus ei kuitenkaan onnistu, koska silloin GPAM ja paperikuitu muodostavat heikommin sidoksia keskenään. Toisaalta GPAM kestää kovaa vettä paremmin kuin esimerkiksi PAE. Huonoa märkäkestävyyttä GPAM kompensoi vahvalla kuivakestävyydellä, minkä vuoksi sen kanssa voi käyttää hieman heikompaaakin kuitua. Huonon märkälujutensa vuoksi GPAM:a sisältävä paperi on helppo kierrättää ja lisäksi GPAM:lla käsitellyllä paperilla on muun muassa erittäin hyvä imukyky.^{2, 5}

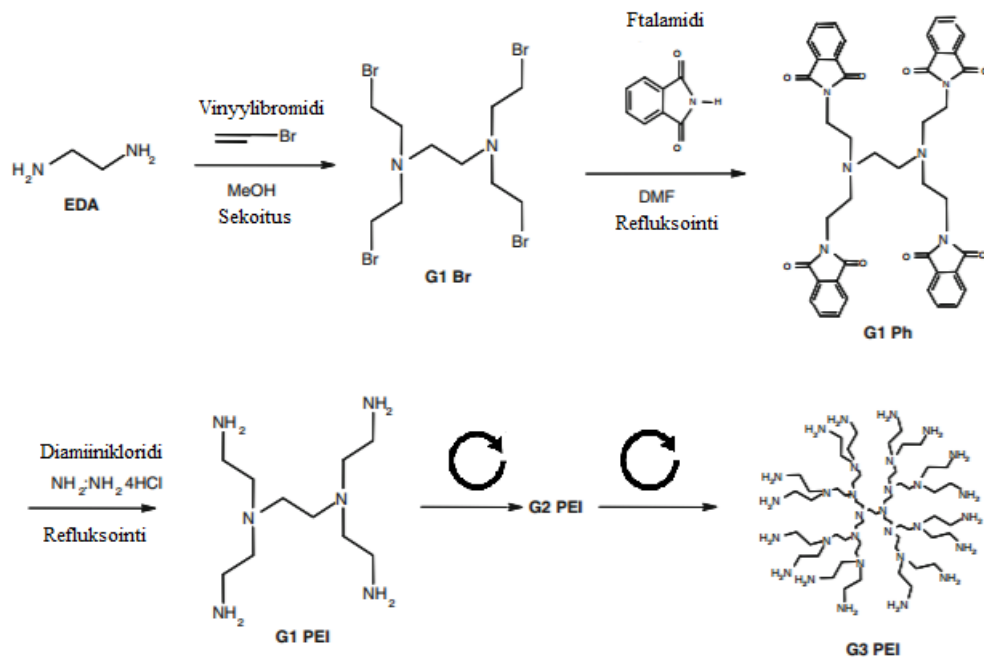


Kuva 7. PAE:n ja GPAM:n märkälujutuksen muuttuminen veteen upotettuna. Kuva muokattu lähteestä.⁵

2.5 Polyetyyleeni-imiini (PEI)

PEI:ä on käytetty jo vuosikymmeniä ja sen valmistus on kehittynyt useamman kerran. Nykyään PEI:n käyttökohteet ovat ensisijaisesti lääketieteen alueella, mutta sitä voidaan käyttää myös paperissa märkälujaliimana. PEI:n valmistus on melko monimutkaista ja lähtöaineena PEI:lle toimii etyleenidiamiini (EDA). EDA reagoi vinyylibromidin kanssa metanoliliuoksessa, jolloin ensimmäiseksi välituotteeksi saadaan ensimmäisen sukupolven (G1) PEI:n kaltainen tuote (kuva 8) kuitenkin sillä erolla, että aminoryhmät ovat korvattu bromilla. Seuraavassa vaiheessa seokseen lisätään ftaali-imidiä ja dimetyyliformaldehydiä. Tätä seosta refluksoidaan, jolloin bromit korvaantuvat ftaali-imideillä. Lopuksi seokseen lisätään diamiinikloridia ja seosta refluksoidaan, jolloin ftaali-imidit korvaantuvat aminoryhmillä ja tuotteena saadaan yhdistettä PEI.¹⁴⁻¹⁶

G1-PEI ei ole kovin iso polymeeri, minkä takia polymerisoitumisen tehokkuutta on kehitetty edelleen. G1-PEI:n jälkeen tuli molekyylimassaltaan noin kaksi kertaa suurempi G2-PEI. G3 on tähänastisista PEI-laaduista suurin ja se onkin lähes kuusi kertaa niin iso kuin G1. G3 valmistetaan tekemällä samat reaktiot kuin G1-PEI:n tapauksessa useamman kerran peräkkäin (kuva 8). G3-PEI:n rakennekaava on $C_{58}H_{148}N_{30}$ eli typen osuus polymeerissä on melko suuri. Massaprosentti typellä PEI:ssä on 33,19 % hiilimäärän ollessa 55,03 %. Moolimäärällisesti eniten olevaa vetyä on PEI:ssä 11,78 % sen painosta.¹⁶



Kuva 8. PEI:n valmistus EDA:sta.¹⁶

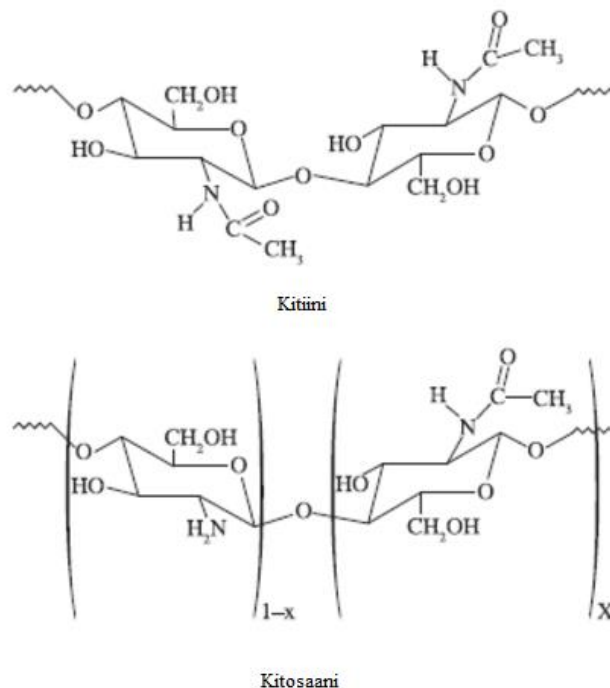
PEI:n käytettävyyttä vahvistaa se, että yhdisteeseen on helppo kiinnittää erilaisia orgaanisia ryhmiä, mikä tekee siitä erittäin hyvän katalyytin.¹⁷ PEI on biologisesti inertti ja veteen liukenematon, vaikkakin paperissa vedenkestävyys ei ole pysyvää.¹⁵ PEI:tä käytetään nykyään muun muassa erilaisissa suodatinpapereissa yhdessä esimerkiksi PAE:n kanssa.¹⁸

2.6 Kitosaani

Kitiini on toiseksi yleisin luontainen polysakkaridi selluloosan jälkeen. On arvioitu, että kitiiniä syntyy vuosittain lähes yhtä paljon kuin selluloosaa. Toisaalta kitiinin valmistus on vähäistä verrattuna raaka-aineen saatavuuteen, mikä on herättänyt kiinnostuksen sen tuottamiseen. Aiemmin kitiini ja kitosaani (kuva 9) ovat olleet jätettä, joita on syntynyt esimerkiksi rapujen kuorista. Kaupallisesti kitiini ja kitosaani ovat mielenkiintoisia niiden suhteellisen korkean typpipitoisuksiensa takia. Erikoista on myös se, että kitiini on hydrofobinen, mutta kitosaani on hydrofiilinen tietyissä olosuhteissa. Kitosaani itsessään ei liukene veteen

alkaliolosuhteissa, mutta useiden aminoryhmiensä takia se liukenee happopitoiseen veteen. Tästä syystä kitosaanilla käsitellyn paperin märkäkestävyys heikkenee huomattavasti, jos pH laskee alle arvon 5.¹⁹⁻²¹

Kitosaania löytyy luonnosta kitiinin tapaan, mutta yleensä sitä valmistetaan deasetyloimalla kitiiniä ja se onkin kitiinin käytetyin johdannainen.^{19, 22} Deasetylointi tapahtuu harvoin täydellisesti, jolloin kitosaanillakin on kiinnittyneenä asetyyliryhmiä ja niiden määrä kitosaanissa voikin vaihdella huomattavasti. Kitosaanin kemiallisiin ominaisuuksiin kuuluu lineaarinen rakenne, aktiiviset amino- ja hydroksiryhmät sekä kelatointimahdollisuus useiden metallien kanssa. Kitosaanin muihin ominaisuuksiin kuuluvat hyvät liimaominaisuudet sekä mekaaninen vahvuus. Lisäksi kitosaani on myrkytön ja luontainen tuote, joten se on helposti kierrätettävissä.^{19, 23, 24}



Kuva 9. Kitiinin ja kitosaanin rakenteet.²⁵

Kitosaanilla on useita eri käyttökohteita esimerkiksi paperi-, tekstiili- ja ruokateollisuudessa sekä maataloudessa. Lisäksi kitosaanin hyvän adsorbointikyvyn

takia sitä käytetään jätevesien raskasmetallien poistamiseen. Tässä tehtävässä kitosaani on yleensä komposiittina, jossa toisena ainesosana on yleensä jokin toinen polymeeri, kuten selluloosa.^{19, 21, 26}

Kitosaani on merkittävä kuivalujuuden kasvattaja, mutta sitä voidaan käyttää myös märkälujutta lisäävänä lisäaineena. Paperiteollisuudessa biohajoavaa kitosaania käytetään varsinkin kierrätyspaperin märkälujaliimana, jolloin tuotteen ympäristöystävällisyys kasvaa. Kitosaania on käytetty myös kevyesti päällystetyissä (LWC) papereissa. Lisäksi Vartiainen *et al.*²⁷ huomasivat, että kitosaani voi toimia paperissa barrierina muun muassa hapelle. Kitosaani kasvattaa paperin märkä- ja kuivalujuutta sekä antaa paperille sileän pinnan. Kitosaanin käyttöä on eniten rajoittanut sen korkea hinta, vaikka sen antibakteerinen ominaisuus ja myrkyttömyys ovatkin lisänneet kiinnostusta sen hyödyntämisestä esimerkiksi elintarvikepakkauksien käyttökohteissa.¹⁹⁻²²

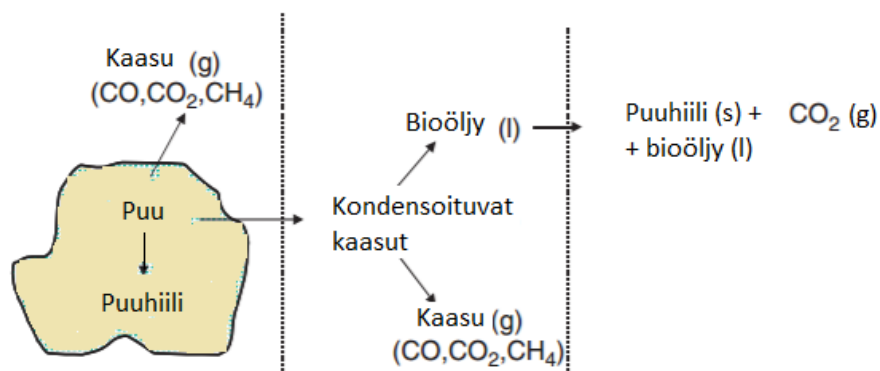
Kitosaania voidaan käyttää kemiallisesti tuotetun massan lisäaineena, mutta mekaanisen massan märkälujuteen sillä ei ole vaikutusta. Mekaanisessa massassa sitä käytetäänkin kuivalujuuden lisäämiseen. Paperissa olevaan kuituun kitosaani voi tehdä sidoksen kolmella eri tavalla: vetysidoksella, ionisidoksella tai kovalenttisella sidoksella.¹⁹

Liimaominaisuuksista huolimatta kitosaani on herättänyt eniten kiinnostusta lääketieteen alalla. Sillä on tutkittu olevan muun muassa haavoja parantava ja bakteerien kasvua estävä vaikutus. Lisäksi sillä on monia muita fysiologisia ominaisuuksia, kuten kolesterolin alentaminen.^{23, 28}

3 Pyrolyysi

3.1 Prosessi

Pyrolyysi on kemiallinen hajotusreaktio, joka johtuu ainoastaan lämpöenergiasta. Pyrolyysin lopputuotteina on siis yhdisteitä, jotka ovat pienempiä kuin alkuperäiset yhdisteet. Pyrolyysissä näyte kuumennetaan vähintään lämpötilaan 300 °C hapettomissa tai hyvin happiköyhissä olosuhteissa, jolloin näyte ei pala, vaan se hajoaa itseään pienemmiksi yhdisteiksi. Pyrolyysissä orgaaninen kiinteä aines hajoaa pyrolyysissä erilaisiksi kaasuiksi, nesteiksi ja kiinteäksi aineeksi (kuva 10). Pyrolyysiprosessi voidaan suorittaa useilla erilaisilla aika- ja lämpötilaparametreilla. Lämpötilat voivat pyrolyysissä vaihdella välillä 300 – 1000 °C. Tervan poltto on hyvä esimerkki hitaasta matalalla lämpötilalla toimivasta pyrolyysistä.²⁹



Kuva 10. Esimerkki puun pyrolyysistä. Kuva muokattu lähteestä.³⁰

Jotta pyrolyysi onnistuisi mahdollisimman hyvin, näytteen täytyy olla mahdollisimman kuiva. Pyrolyysimenetelmiä on useita ja niitä ovat esimerkiksi lämpökrakkaus, plasmapyrolyysi sekä mikroaaltopyrolyysi. Lisäksi on olemassa muitakin pyrolyysimenetelmiä, mutta niiden käyttö on edellisiä harvinaisempaa. Lämpökrakkaus on menetelmistä vanhin sekä käytetyin. Menetelmä perustuu lämpötilan nostoon, jolloin aineen yhdisteet alkavat pilkkoutua lämpötilan takia.³¹

Pyrolyysissä varsinkin todella pitkän ja suuret yhdisteet, kuten polymeerit, hajoavat pienemmiksi yhdisteiksi.³²

Pyrolyysillä on kaksi tärkeää sovellutusta:^{1, 29} biomassan jalostaminen uusiksi tuotteiksi ja pyrolyysianalyysi. Biomassaa on käytetty energialähteenä niin kauan kun ihminen on osannut tehdä tulta, mutta vasta viime vuosina siitä on tullut käyttökelpoinen vaihtoehto fossiilille polttoaineille energian tuotannossa. Tämä johtuu fossiilisten polttoaineiden vähenemisestä ja biomassan jalostuksen kehittymisestä. Biopohjaisten polttoaineiden etuja fossiiliseen verrattuna ovat pienemmät päästöt ja uusiutuvuus.³² Pyrolyysianalyseja voidaan tehdä useilla eri laitteilla, kuten pyrolyysikaasukromatografilla (Py-GC), pyrolyysikaasukromatografi-massaspektrometrillä (Py-GC/MS) tai pyrolyysi-infrapunaspektroskopilla (Py-IR).¹

3.2 Tuotteet

Pyrolyysin tuotteet ovat moolimassaltaan pienempiä yhdisteitä kuin lähtöaineet ja ne koostuvat kaasuista, nesteistä ja kiinteästä aineesta. Biomassan pyrolyysistä saatava kiinteä aines on pääosin hiiltä, mutta siinä voi olla jonkin verran myös happea ja vetyä. Pyrolyysineste tunnetaan myös nimillä bioöljy tai terva. Se koostuu useista hiilivedyistä, jotka höyrystyvät huonosti tai eivät lainkaan. Bioöljyssä voi olla erilaisia yhdisteitä jopa 300 - 400 ja pyrolyysistä muodostuvia kaasuja on myös lukuisia. Ne voidaan jakaa käytännössä kahteen ryhmään: kondensoituviin ja ei-kondensoituviin kaasuihin. Ei-kondensoituviin kaasuihin kuuluvat esimerkiksi hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja metaani eli pienen molekyyli­massan omaavat kaasut. Kondensoituvat kaasut koostuvat muun muassa vedestä ja muista suuremman molekyyli­massan omaavista yhdisteistä. Nämä kaasut kondensoituessaan kasvattavat pyrolyysin nestesaantoa.^{29, 32, 33}

Vaikka biomassassa on myös haitallisia rikki- ja typpi­yhdisteitä, sen käyttäminen energiaksi on huomattavasti vähemmän saastuttavaa kuin fossiilisten polttoaineiden. Lisäksi biomassasta saadaan vieläkin puhtaampaa polttoainetta nopealla pyrolyysillä, jossa biomassaa muutetaan mahdollisimman paljon nestemäiseen muotoon eli bioöljyksi. Pyrolyysi onkin asettunut viime vuosikymmenenä suuren

mielenkiinnon kohteeksi varsinkin sen hyvän biomassa-bioöljyhyötysuhteen takia. Bioöljyillä on viime vuosina korvattu lähinnä liikenteen polttoaineita, kuten bensiiniä ja dieseliä. Bioöljyä voidaan käyttää myös erilaisten kemikaalien valmistukseen. Bioöljyjen polttamisesta aiheutuu huomattavasti vähemmän typen ja rikin oksidien vapautumista ilmakehään ja lisäksi hiilidioksidin määrä voi olla jopa negatiivinen, kun ottaa huomioon kasvien kyvyn sitoa sitä enemmän kuin polttamisessa on vapautunut.³²

Bioöljy muodostuu suurimmaksi osaksi biomassan selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin polymeereistä, mutta osa bioöljyn yhdisteistä muodostuu uuteaineista. Bioöljyssä on aina pieni määrä vettä, mutta suurin osa bioöljyn yhdisteistä on hydrofobisia yhdisteitä, joten bioöljy ei liukene veteen. Bioöljyn raaka-aineet voidaan jakaa veden lisäksi viiteen kategoriaan:^{29, 32} hydroksialdehydeihin, hydroksiketoneihin, sokereihin, karboksyylihappoihin ja fenolisiin yhdisteisiin.

Vaikka pyrolyysillä on mahdollista saada tuotteiksi kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia tuotteita, teollisissa prosesseissa pääosin haluttu tuote on bioöljy. Bioöljyllä on monia vahvuuksia verrattuna muihin polttoaineisiin. Sen lisäksi, että se on huomattavasti ympäristöystävällisempi kuin fossiiliset polttoaineet, sillä on monia etuja verrattuna perinteiseen biomassaan. Bioöljy on helposti varastoitavaa ja kuljetettavaa, joten se säästää muun muassa logistiikkakustannuksia. Monet olemassa olevat voimalaitokset ovat helposti muunnettavissa käyttämään bioöljyä.³²

3.3 Toteutustavat

Toteutuksiltaan pyrolyysit voidaan jakaa aikaparametrin perusteella karkeasti nopeaan ja hitaaseen menetelmään. Pyrolyysi on hidas, jos aineen pyrolyysiin tarvittavaan lämpötilaan kulunut aika on huomattavasti suurempi kuin aineelle ominainen pyrolyysin reaktioaika. Nopeassa pyrolyysissä parametrit ovat päinvastaisia. Hitaassa ja nopeassa pyrolyysissä muodostuu erilaisia lopputuotteita, joten niitä käytetään eri tarkoituksiin. Hidasta pyrolyysiä sovelletaan, jos tarkoituksena on saada mahdollisimman paljon kiinteää lopputuotetta eli puuhiiltä. Se voidaan jakaa kahteen alaryhmään, hiillytykseen ja perinteiseen pyrolyysiin

(taulukko 2). Hitaissa pyrolyyseissä kuumennus tapahtuu useiden minuuttien tai jopa tuntien ajan.^{29, 34}

Taulukko 2. Pyrolyysimetodien ominaisuuksia²⁹

Pyrolyysimetodi	Kuumennusaika	Lämpötila (°C)	Kuumennusnopeus	Tuotteet
Hiilletys	Päiviä	~400	Erittäin hidas	Puuhiili
Perinteinen	5-30 min	~600	Hidas	Hiili, bioöljy, kaasu
Nopea	0,5-10 s	~500	Nopea	Bioöljy
Flash	< 1 s	< 650	Nopea	Bioöljy, kemikaali kaasu
Ultra-rapid	< 0,5 s	~1000	Erittäin nopea	Kaasu, kemikaali

Nopeaa pyrolyysiä käytetään silloin, kun lopputuotteiksi halutaan mahdollisimman paljon bioöljyä ja kaasua. Nopeassa pyrolyysissä kuumennus tapahtuu millisekunneista sekunteihin. Nopeassa pyrolyysissä lämmön nousu voi vaihdella välillä 1000 – 10000 °C/s. Todella nopeita pyrolyysejä merkitään etuliitteillä *flash* ja *ultra-rapid*. Flash-pyrolyysillä tuotteeksi saadaan pääosin bioöljyä ja ultra-rapid-pyrolyysillä tuotteet ovat pääosin kaasuja. Loppulämpötila nopealle pyrolyysille asetetaan sen mukaan, mitä halutaan lopputuotteiden olevan. Alhaisemmilla lämpötiloilla eli noin 600 °C:ssa lopputuotteet painottuvat nesteisiin, kun taas korkeammilla lämpötiloilla kaasujen osuus kasvaa.²⁹

3.4 Biomassan pyrolyysi

Biomassa koostuu pääosin selluloosasta, hemisellulooseista ja ligniinistä. Näin ollen pyrolyysissä myös lopputuotteet muodostuvat suurimmaksi osaksi näistä polymeereistä. Niillä on kuitenkin erilaiset ominaisuudet, joten ne käyttäytyvät eri tavalla pyrolyysissä.³²

Hemiselluloosien pyrolyysi on näistä helpoin lähtöaineen pienen koon ja yksinkertaisuuden takia. Seuraavaksi helpoiten hajoaa selluloosa ja vaikeimmin pyrolysoitava on ligniini. Erikoista on se, että vaikka ligniini ja hemiselluloosat eivät vaikuta toistensa pyrolyysiin, ne voivat vaikuttaa selluloosan pyrolyysiin. Selluloosalla, hemisellulooseilla ja ligniinillä on taipumukset muuttua vain tietyn tyyppisiksi pyrolyysituotteiksi. Selluloosasta ja hemisellulooseista muodostuu pääosin bioöljyä, kun taas ligniinistä muodostuu pääosin puuhiiltä. Näin ollen biomassan valinta vaikuttaa tuotejakaumaan. Esimerkiksi pähkinäkuoressa voi olla jopa puolet ligniiniä, joten pyrolyysistä lopputuotteena saataisiin eniten hiiltä.³²

Nopealla pyrolyysillä reaktio on niin nopea, että siinä ei käytännössä ole havaittavissa eri vaiheita. Sen sijaan suhteellisen hitaalla pyrolyysillä, kuten puun hiililytyksellä, kyseiset vaiheet on nähtävissä. Ensimmäinen vaihe puun hiililytyksessä on veden höyrystyminen, jolloin lämpötila pysyttelee pitkään 100 °C:ssa. Tässä lämpötilassa ja vähän sen yli alkavat haihtua massasta myös terpeenit, joista muodostuu tärpättiä. Toinen vaihe alkaa noin lämpötilassa 170 °C, jolloin itse puuainees alkaa hajota. Tällöin hajoamisen seurauksena muodostuu muun muassa hiilen oksideja ja vesihöyryä. Lisäksi tässä lämpötilassa tärpätin muodostus kiihtyy ja samalla syntyy myös muita erilaisia yhdisteitä, kuten asetonia.³⁵

Kolmas vaihe käynnistyy lämpötilavälillä 270 – 400 °C. Alkuvaiheen reaktiot ovat endotermisiä, mutta kolmannen vaiheen aikana puussa alkaa tapahtua eksotermisiä hajoamisreaktioita. Tässä vaiheessa hiilen oksidien syntyminen vähenee, mutta hiilivetyjen, kuten metaanin, syntyminen kasvaa. Lisäksi kolmannessa vaiheessa alkaa muodostua tervaa. Viimeisessä eli neljännessä vaiheessa puusta syntyy enää hyvin vähän kaasuja ja jäljelle jää vain puuhiili. Puun hiililytyksessä loppulämpötila on 400 – 500 °C.³⁵

3.5 Katalyytit

Kuten kaikissa prosesseissa, myös pyrolyysissä on tarkoitus saada mahdollisimman hyvä lopputulos. Lopputulokseen ja -tuotteisiin voidaan vaikuttaa lämpö- ja aikaparametrien lisäksi katalyyteillä. Niiden ensisijaisena tehtävänä on lisätä suurien molekyylien hajoamista pienemmiksi hiilivedyiksi. Katalyytteja on mahdollista

käyttää useilla eri tavoilla. Ne on mahdollista esimerkiksi sekoittaa biomassan sekaan ennen pyrolyysiä tai lisätä reaktoriin pyrolyysin aikana.³²

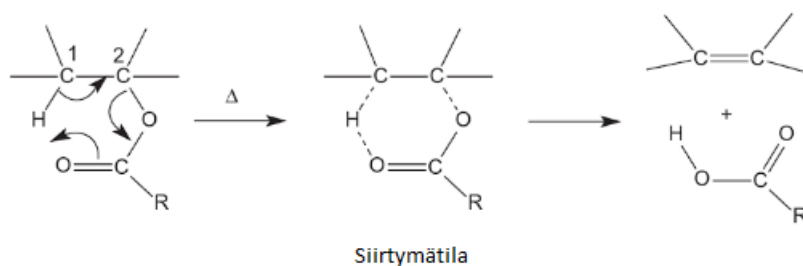
Erilaisia katalyytteja on useita. Yleensä katalyytit sisältävät metalleja, alkali- tai maa-alkalimetalleja. Eri katalyytit vaikuttavat erilailla pyrolyysin tuotteisiin. Esimerkiksi kaliumia ja kalsiumia sisältävät katalyytit lisäävät kiinteiden tuotteiden määrää, kun taas natriumin käyttö lisää haihtuvien yhdisteiden määrää.^{32, 36}

Katalyyttien käyttö kasvattaa pääosin pyrolyysin kiinteitä tuotteita ja vähentää kaasuntuuvia tuotteita, mikä vähentää katalyytin käytön hyötyä pyrolyysianalyysissä.³⁶

3.6 Reaktiot

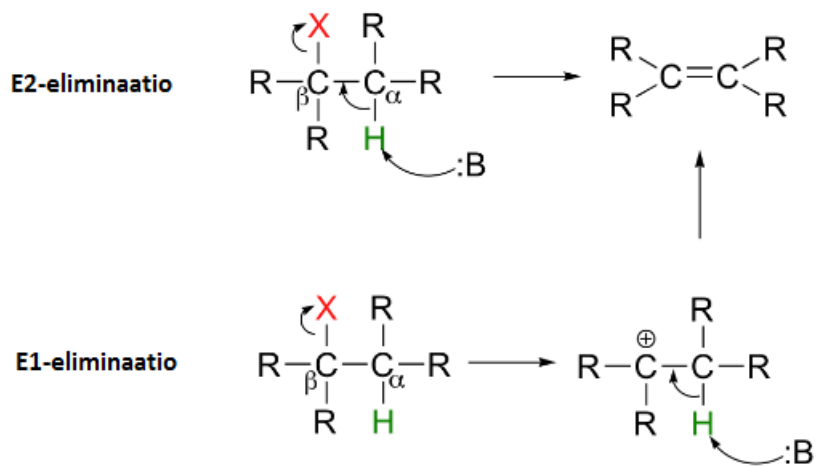
Pyrolyysissä tapahtuvat reaktiot ovat monimutkaisia ja niitä tapahtuu runsaasti. Tyypillisiä pyrolyysireaktioita ovat eliminaatio-, additio- ja substituutioreaktiot. Lisäksi yhdisteissä voi tapahtua atomien tai elektronien uudelleen järjestäytymistä.^{1, 37}

Eliminaatioreaktio ja varsinkin β -eliminaatioreaktio on luultavasti yleisin pyrolyysireaktio. Kyseisessä reaktiossa kaksi vierekkäisissä atomeissa olevat ryhmät lohkeavat yhdisteestä pois. B-reaktioista yleisimpiä ovat E_1 -reaktiot (kuva 11). Myös E_1 - ja E_2 -reaktiot (kuva 12) ovat mahdollisia pyrolyysissä, mutta ovat paljon epätodennäköisempiä kuin E_1 -reaktiot. E_1 -eliminaatioreaktiot ovat ensimmäisen kertaluvun reaktioita eli niissä elektroniparien siirtyminen tapahtuu yksi kerrallaan. E_2 -eliminaatioreaktioissa kahden elektroniparin siirtyminen tapahtuu sen sijaan yhtä aikaa. Pyrolyysissä voi tapahtua myös muita β -eliminaation tapaisia reaktioita, joissa elektronien siirtyminen ei tapahdu vierekkäisten hiilien kautta.^{1, 37}



Kuva 11. Esimerkki E_i-eliminaatioreaktiosta.³⁷

E_i-reaktion elektronien siirtymisissä on aina mukana 4, 5 tai 6 atomia. E_i-reaktiossa yhdisteestä lohkeaa jotakin, jolloin yhdisteeseen muodostuu hiilien välille kaksoissidos. Jotta E_i-reaktio voisi tapahtua, lohkeavien ryhmien täytyy olla syn-konfiguraatiossa toisiaan nähden.^{1, 37}

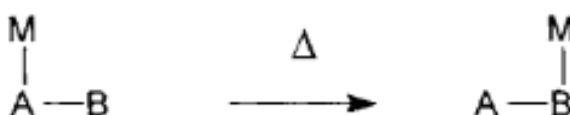


Kuva 12. Esimerkit E₁- ja E₂-eliminaatioreaktioista.³⁸

B-eliminaation lisäksi pyrolyysissä voi tapahtua muitakin eliminaatioreaktioita. Tällaisia ovat esimerkiksi lohkeamisreaktio, puristusreaktio ja

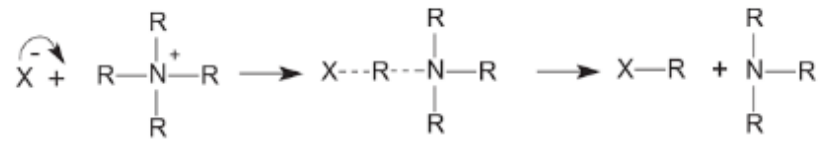
konjugaattieliminaatio. Lohkeamisreaktiossa yleensä poistuvat ryhmät tai atomit ovat halogeeneja. Myös dehydraatioreaktiot ovat lohkeamisreaktioita. Puristusreaktiossa yhdisteestä lohkeaa jokin ryhmä hiiliketjun keskeltä, jolloin viereiset hiilet muodostavat uuden sidoksen toistensa kanssa. Konjugaattieliminaatio on hyvin harvinainen pyrolyysissä. Siinä hiiliketjun päissä olevat konjugaatit lohkeavat ja muodostavat uuden yhdisteen. Lisäksi hiilivetyyn, josta lohkeaminen on tapahtunut, muodostuu kaksoissidos.^{1, 37}

Yhdisteiden atomien tai elektronien uudelleen järjestäytyminen on mahdollista, mutta melko harvinaista. Vaikkakin pidemmätkin siirrot ovat myös mahdollisia, yleisin tapaus on 1,2-siirto (kuva 13), jossa kaksi vierekkäistä atomia tai ryhmää vaihtavat keskenään paikkaa. Yleensä 1,2-siirrot ovat tyypillisiä aryyli-, vinyyli- ja asetoksiryhmille sekä halogeeneille. Elektronien uudelleen järjestäytymisessä on kyse sidosten hajoamisesta ja syntymisestä. Esimerkiksi kuumennettaessa kaksoissidokset voivat hajota ja tällöin vapaat elektronit muodostavat uusia sidoksia.^{1, 37}



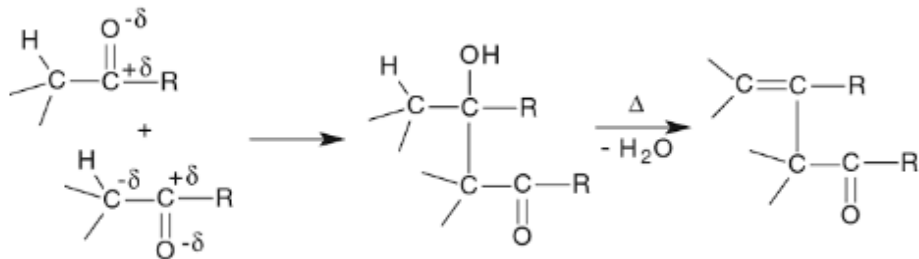
Kuva 13. Esimerkki 1,2-siirrosta.¹

Vaikka pyrolyysin tarkoitus analyysissä on usein yhdisteiden hajottaminen, pyrolyysissä tapahtuu myös substituutio- ja additioreaktioita. Näitä reaktioita tapahtuu koko pyrolyysireaktion aikana, mutta myös sen jälkeen. Substituutioreaktiossa nukleofiili yleensä syrjäyttää jonkun yhdisteessä olevan atomin tai ryhmän, mutta se voi myös esimerkiksi kaapata atomin tai ryhmän, jos yhdiste on positiivisesti varautunut (kuva 14). Nukleofiili itsessään voi olla negatiivisesti varautunut tai neutraali.³⁷



Kuva 14. Esimerkki substituutioreaktiosta.³⁷

Pyrolyysissä tapahtuvat additioreaktiot (kuva 15) ovat melko harvinaisia, mutta ne ovat kuitenkin mahdollisia. Pyrolyysissä additioreaktiot tapahtuvat useimmiten syklopropaniin tai kaksois- tai kolmoissidokseen. Additioreaktiot tapahtuvat yleensä pyrolyysireaktion alkuvaiheessa.³⁷



Kuva 15. Esimerkki additioreaktiosta.³⁷

4 Analyyttinen pyrolyysi

Suurta osaa luonnosta löytyvistä orgaanisista yhdisteistä on usein mahdotonta analysoida perinteisillä analyyseilla, kuten kromatografialla ja massaspektrometrialla.^{39, 40} Tällaisia ovat monet erittäin isot yhdisteet, kuten monimutkaiset polymeerit. Nämä polymeerit ovat usein huonosti liukenevia liuottimiin, eivätkä ne ole helposti haihtuvia. Pyrolyysin avulla yhdisteet voidaan kuitenkin hajottaa pienempiin osiin, jolloin perinteiset analyysit onnistuvat.⁴⁰ Pyrolyysianalyysistä saatava tieto voi olla kvantitatiivista, kvalitatiivista tai rakenteellista. Pyrolyysianalyysin käyttökohteita ovat muun muassa polymeerien tutkiminen, rikostekninen tutkimus ja muiden yhdisteiden tunnistaminen polymeereistä.¹

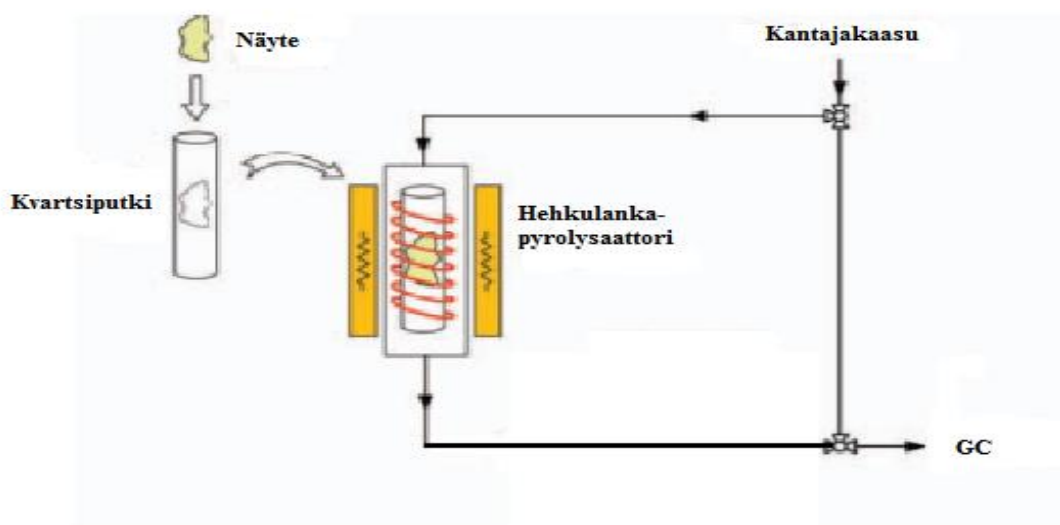
Yleensä pyrolyysianalyysissa käytettävä menetelmä on flash-pyrolyysi tai ultra-rapid-pyrolyysi. Siinä lämmitysnopeus voi olla jopa 10000 °C/s, jolloin näyte hajoaa pääosin kaasumaisiksi tuotteiksi.¹ Pyrolyysianalyysissä tärkeintä on lämpötilan hallinta. Analyysin toistettaessa lämpötilan ja lämpötilan nousu tulee olla täysin samat, koska eri lämpöparametreilla näyte hajoaa erilaisiksi yhdisteiksi, mikä näkyy erona spektreissä. Pyrolyysi on järkevää tehdä välillä 350 – 950 °C, koska tällöin on mahdollista tunnistaa lähes kaikki syntyvät tuotteet. Vaikka sopiva lämpötila jokaiselle pyrolyysilaitteelle ja näytteelle on tapauskohtainen, pyrolyysianalyysi suoritetaan yleensä lämpötilassa 600 – 800 °C. Tätä alemmilla lämpötiloilla näytteiden hajoaminen voi olla liian vähäistä ja tätä suuremmilla lämpötiloilla taas pienet ja yksinkertaiset yhdisteet, kuten hiilidioksidi, tulevat vallitseviksi tuotteiksi.^{37, 40}

Koska eri yhdisteet reagoivat erilaisilla eri lämpötiloihin, pyrolyysianalyysijä voidaan tehdä monella eri tavalla. Samassa analyysissä on mahdollista käyttää eri lämpötiloja portaittain tai vaihtoehtoisesti tehdä useita analyysejä samalle näytteelle eri lämpötiloilla.¹

4.1 Pyrolyysilaitteet

4.1.1 Hehkulankapyrolysaattori

Pyrolyysilaitteita on useita erilaisia. Perinteisin näistä on hehkulankatyypinen laite (kuva 16). Siinä näyte laitetaan hehkulangan sisään ja kuumennuksessa langan läpi johdetaan sähkövirtaa, jolloin se kuumentaa näytettä. Hehkulankapyrolysaattorissa näyte ei kosketa kuumennuslankaa, vaan se on laitettu johonkin kuumennuksen kestävään putkeen, kuten kvartsiputkeen. Tällaista pyrolyysilaitetta käytetään usein hyvinkin nopeisiin flash-pyrolyyseihin, sillä se voi kuumentua huoneenlämmöstä lämpötilaan 1000 °C jopa 7 ms:ssa. Hehkulangan suurimpiin etuihin verrattuna muihin menetelmiin kuuluu sen erittäin nopea kuumeneminen ja sitä pystyy käyttämään eri lämpötiloilla hyvin laajalla alueella. Hehkulangan heikkouksiin kuuluu puolestaan lämpötilan epävarmuus tarkkuudessa sekä tasaisuudessa ja nämä epävarmuudet voivat olla kriittisiä näytteiden mittaustoistettavuuden kannalta.^{40, 41}



Kuva 16. Hehkulankapyrolysaattorin toimintaperiaate. Kuva muokattu lähteestä.⁴²

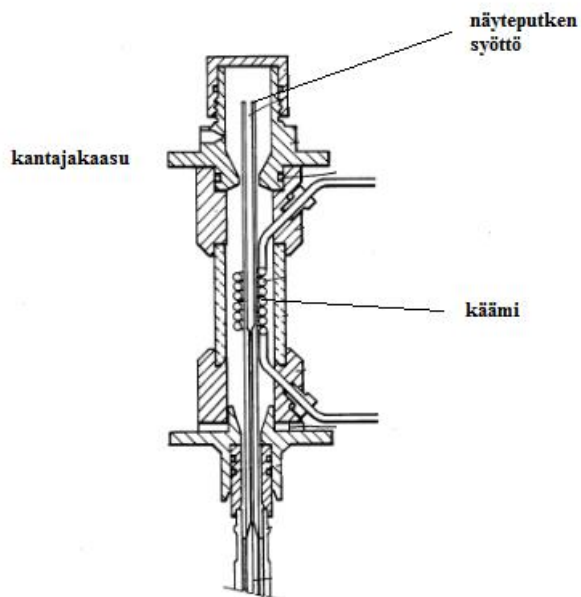
4.1.2 Curie-pistepyrolysaattori

Toinen kuumennustapa on Curie-piste pyrolyysi. Siinä lämmitys perustuu ferromagneettisen metallin korkeataajuiseen värähtelyyn. Menetelmässä jokin ferromagneettinen metalli on asetettu sähköä johtavan käämin sisälle ja käämiin johdetaan sähkövirtaus, jolloin metalli muuttuu magneettiseksi. Sähkövirran suuntaa vaihtamalla muuttuu samalla metallin magneettikentän suunta ja käämistä muodostuva lämpö sitoutuu metalliin. Sähkövirran muutosten avulla metalli saavuttaa ominaisen Curie-pisteen lämpötilan, jossa lämpötila pysyy vakiona. Tämä lämpötila on vakio jokaiselle metallille ja metalliseokselle (taulukko 3).^{40, 43}

Taulukko 3. Raudan, nikkelin, koboltin ja niiden seoksien Curie-pisteet⁴¹

Fe %	Ni %	Co %	Curie-piste (°C)
0.0	100	0.0	358
61.7	0.0	38.3	400
55.0	45.0	0.0	400
50.6	49.4	0.0	510
40.0	60.0	0.0	590
42.0	41.0	16.0	600
29.2	70.8	0.0	610
33.3	33.3	33.4	700
100.0	0.0	0.0	770
0.0	55.0	45.0	800
0.0	40.0	60.0	900
0.0	0.0	100.0	1128

Curie-pistepyrolysaattorilla (kuva 17) voidaan käyttää useita eri lämpötiloja välillä 160 °C – 1140 °C, mutta vain metallien ominaisuuksien sallimissa lämpötiloissa. Tämän metodin suurimpana heikkoutena onkin lämpötilan säätäminen, joka pitää tehdä metallia tai metalliseosta vaihtamalla. Toisaalta lämpötila pysyy samana jokaisella metallilla, mikä on erittäin suotavaa toistettavuuden kannalta.^{40, 43}

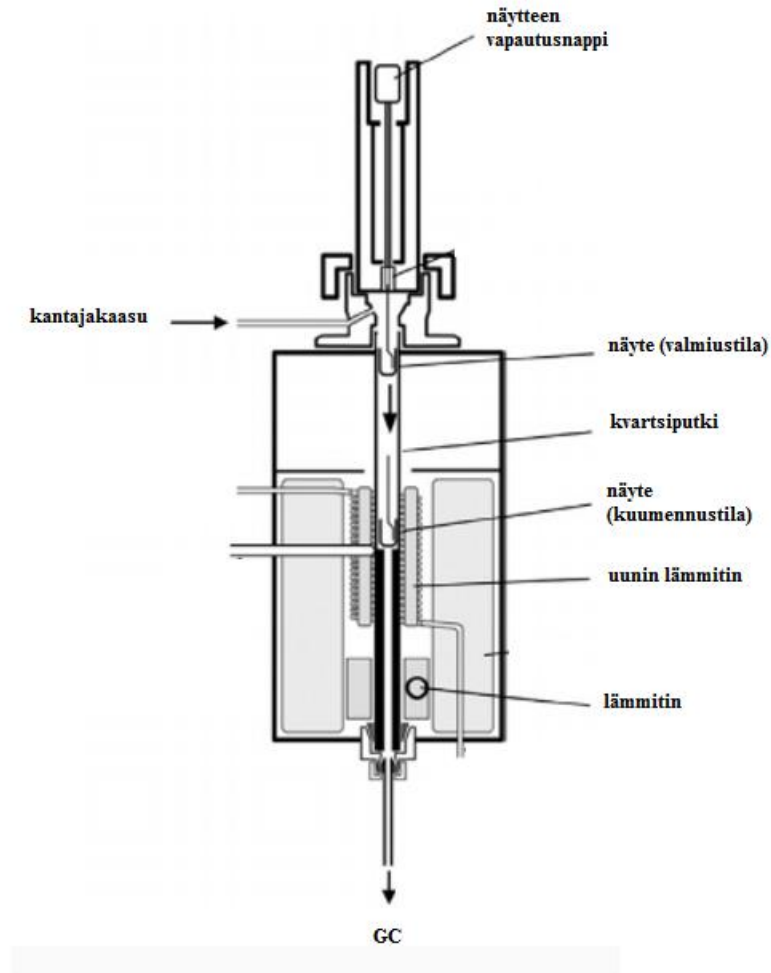


Kuva 17. Curie-pistepyrolysaattori. Kuva muokattu lähteistä.^{40, 44}

Curie-pistepyrolysaattoria voidaan käyttää joko GC-MS- tai GC-IR-laitteessa. Curie-pistepyrolysaattori on erittäin hyvä laite varsinkin polymeerien analysoinnissa. Metodien suurimpina vahvuuksina ovat lämpötilan erittäin nopea nousu sekä hyvä lämpötilakontrolli.^{40, 43}

4.1.3 Pyrolyysiuuni

Kolmantena metodina on pyrolyysiuuni (kuva 18). Pyrolyysiuunilla voidaan tehdä nopeita pyrolyysejä tai hitaita gradienttipyrolyysejä. Pyrolyysiuunilla ei välttämättä päästä yhtä nopeisiin lämmityksiin kuin edellisillä metodeilla, mutta sen vahvuus on huomattavasti suuremmat näytemäärät. Tämä ominaisuus on tarpeellinen esimerkiksi silloin, jos näyte on vaikeasti homogenisoitavissa.^{40, 43}

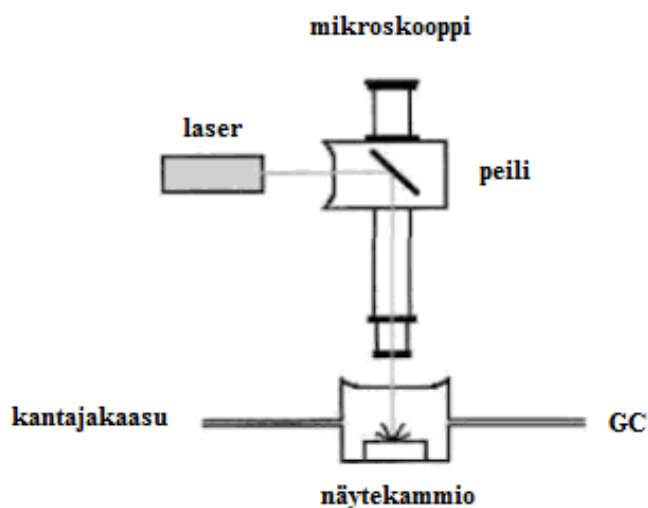


Kuva 18. Pyrolyysiuunin rakenne. Kuva muokattu lähteestä.⁴⁵

Pyrolyysiuuni toimii siten, että uuni lämmitetään yleensä sähkövirralla haluttuun lämpötilaan, minkä jälkeen näyte syötetään uuniin. Uunin läpi kulkee samalla kaasuvirtaus, joka ohjaa kaasuuntuneet pyrolyysituotteet kolonniin. Pyrolyysin heikkouksiin kuuluu lämpötilan vaihtelut näytteen ja uunin välillä. Toisinaan näytteen ja uunin kontakti ei ole tarpeeksi suuri, jolloin uunin näyttämä lämpötila ei välttämättä vastaakaan todellista pyrolyysilämpötilaa. Tämä vaikuttaa merkittävästi pyrolyysin toistettavuuteen ja luotettavuuteen. Pyrolyysiuunia käytetäänkin usein vain huonosti homogenisoitaviin tuotteisiin.^{40, 43}

4.1.4 Laserpyrolyysi

Jos tarvitaan äärimmäisen korkealla lämpötilalla tehtävä pyrolyysi, kuumentamiseen voidaan käyttää laseria. Laserpyrolyysin yleisin käytetty lämpötila-alue on 500 – 2000 °C, mutta sillä pystytään kuumentamaan näyte jopa lämpötilaan 10000 °C. Laser itsessään ei pysty kuumentamaan näytettä riittävän kuumaksi, vaan laser ohjataan linssin läpi, jolloin lasersäde keskittyy huomattavasti pienemmälle alueelle. Laserpyrolysaattoreita (kuva 19) on useita erilaisia, mutta normaalipulssinen laseri on kaikkein käytetyin. Laserpyrolyysiä on yritetty käyttää hajottamaan vain tietyn tyyppisiä sidoksia käyttämällä spesifisiä aallonpituuksia.⁴³

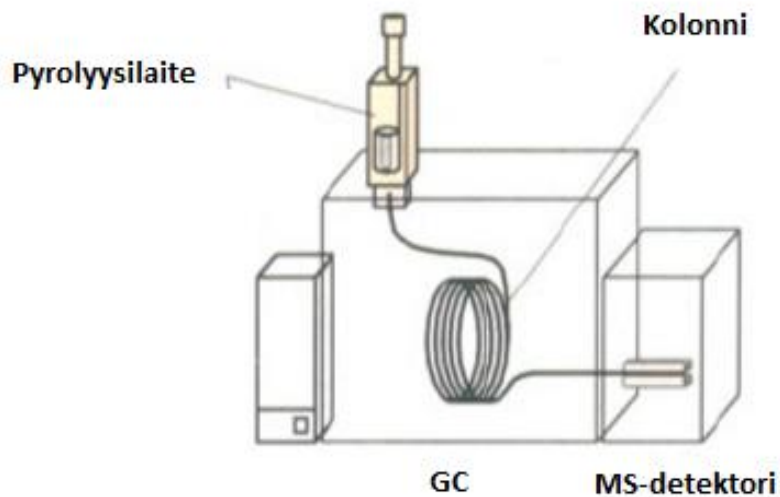


Kuva 19. Laserpyrolyysin rakenne. Kuva muokattu lähteestä.⁴³

Laserpyrolyysissä kuumennus ja jäähtytys ovat erittäin nopeita. Näytteen kuumennus haluttuun pyrolyysilämpötilaan kestää yleensä vain 100 – 300 µs. Toisaalta kuumennuskohta on melko pieni, joten on mahdollista, että koko näyte ei pyrolysoitu halutulla tavalla. Laserpyrolyysissä näytteen esikäsittely ei vaadi homogenisointia ja sillä pystyykin valitsemaan mittauskohdan hyvin tarkasti. Pyrolyysin lämpötilan mittaamisessa on ollut ongelmia, jolloin ei esimerkiksi voida olla varmoja siitä, onko mittaus toistettavissa riittävän tarkasti.^{40, 43}

4.2 Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometri (Py-GC/MS)

Pyrolyysianalyysissä pelkkä pyrolyysilaitte ei sinänsä mittaa vielä mitään, vaan siihen on liitettävä vähintään yksi lisälaitte, jotta analyysi voidaan suorittaa. Kaasukromatografia ja kaasukromatografi-massaspektrometri (kuva 20) ovat näistä luultavasti yleisimmät.¹ Kyseisissä metodeissa pyrolyysilaitte on asennettu kaasukromatografian injektorin paikalle, jolloin pyrolyysikaasu ajetaan suoraan kromatografian kolonniin kantajakaasun avulla. Kolonnilta tutkittavat yhdisteet ajautuvat detektorille eri aikoina, jolloin yhdisteiden tunnistus tapahtuu.⁴⁰



Kuva 20. Py-GC/MS-laittekokonaisuus.⁴⁶

Kaasukromatografian tärkein osa on kolonne. Kolonnissa yhdisteiden erot tulevat esiin mitattavien yhdisteiden ominaisuuksien mukaan. Kolonnin materiaalilla ja muilla ominaisuuksilla on suuri vaikutus mittaustuloksiin. Kolonnit voidaan jakaa kahteen kategoriaan: pakattuihin ja kapillaarikolonneihin. Pakattujen kolonnien pituus on tyypillisesti 1 – 3 m ja paksuus 2 – 4 mm. Pakatussa kolonnissa kolonnin sisään on pakattu jokin inertti aine ja se on yleensä jokin nestemäinen paikallaan pysyvä faasi eli stationaarifaasi. Stationaarifaasin valinnassa on lukemattomia mahdollisuuksia ja sen valinta riippuu mitattavista yhdisteistä. Esimerkiksi poolisille yhdisteille on

suotavaa käyttää poolista stationaarifaasia ja päinvastoin. Tällöin yhdisteet viettävät pidemmän ajan kolonnissa ja ne erottuvat helpommin. Eräs poolinen stationaarifaasi on polyetyleeniglykoli, joka soveltuu hyvin esimerkiksi erilaisten alkoholien analysointiin.⁴⁰

Kapillaarikolonnit ovat pitkiä, ohuita ja onttoja putkia, joissa stationaarifaasi on kiinnitetty putken sisäseinään kiinni. Kolonnit ovat usein pituuksiltaan 10 – 150 m ja paksuudeltaan vain 0,25 – 0,75 mm. Näiden kolonnien läpäisevyys on kuitenkin niin korkea, että suuresta pituudesta ei ole haittaa. Kolonnin periaate on hyvin yksinkertainen. Injektorilta, tässä tapauksessa pyrolyysilaitteelta, tuleva näyte johdetaan inertin kantajakaasun avulla kolonniin, jossa stationaarifaasi hidastaa jokaista eri yhdistettä eri määrän ennen kuin yhdisteet kulkevat kolonnin läpi detektorille. Näin ollen jokaiselle yhdisteelle muodostuu oma retentioaikansa, joka näkyy detektorin muodostamassa tiedossa. Inerttinä kantajakaasuna käytetään usein esimerkiksi heliumia tai typpikaasua.⁴⁰

Kolonnin jälkeen mitattavat yhdisteet kulkeutuvat detektorille, jossa yhdisteet voidaan tunnistaa. Massaspektrometri on erittäin käytetty detektori pyrolyysikaasukromatografian kanssa, sillä se yhdistettynä kaasukromatografiaan muodostaa erittäin tehokkaan analyysityökalun. Lisäksi detektorina voidaan käyttää muun muassa detektoreita TCD (lämmönjohtokykydetektori), FID (liekki-ionisaatiotektori) tai ECD (elektronin sieppausdetektori). Edellä mainituista detektoreista FID-detektoria käytetään usein orgaanisille yhdisteille kvantitatiiviseen analyysiin ja TCD-detektoria voidaan käyttää myös epäorgaanisille yhdisteille. Molemmat ovat myös erittäin käytettyjä detektoreja Py-GC-analyyseissä.⁴⁰

Massaspektrometri koostuu kolmesta pääkomponentista: ionisoijasta, massa-analysaattorista ja ionidetektorista. Ionisoijan tehtävä on tehdä spektrometriin tulleeseen yhdisteeseen sähköinen varaus, jonka jälkeen ne ohjataan massa-analysaattoriin. Massa-analysaattorissa yhdisteet erotellaan vakuumeissa olosuhteissa sähkö- ja/tai magneettikentän avulla toisistaan. Lopulta yhdisteet ohjataan ionidetektorille, jossa yhdisteen tuottama sähkövirta mitataan ja tunnistetaan.⁴⁷

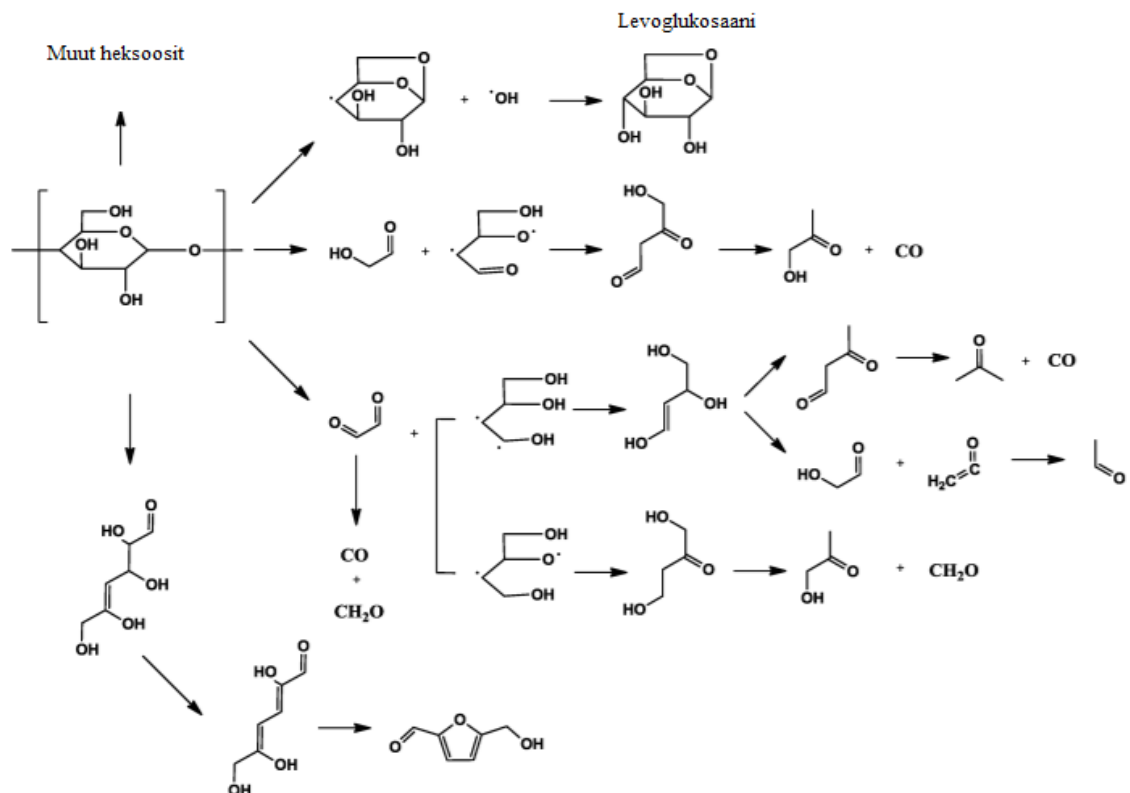
4.3 Selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin pyrolyysianalyysi

Paperin ja pahvin pääraaka-aineena on selluloosa. Sitä tuotetaan yleisimmin keittämällä puuhaketta alkalisissa olosuhteissa, jolloin suurin osa ligniinistä ja hemisellulooseista liukenee keittoliuokseen. Näin ollen hemiselluloosien ja erityisesti ligniinin osuus paperin ja pahvin raaka-aineena on pieni. Kaikkea paperia ei kuitenkaan tehdä kemiallisesta massasta, vaan osa niistä valmistetaan esimerkiksi mekaanisesta massasta. Mekaanisesta massasta ligniiniä tai hemisellulooseja ei poisteta lainkaan, joten siinä niiden pitoisuudet voivat olla hyvinkin suuret.^{36, 48, 49}

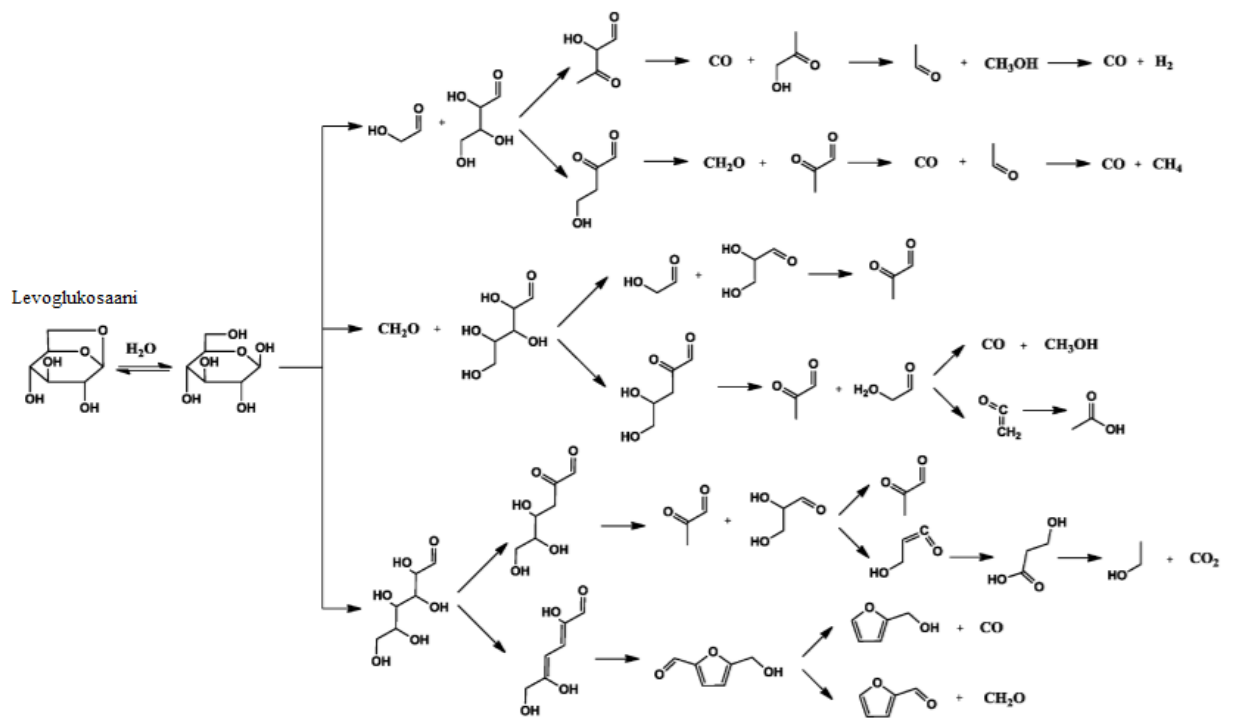
Selluloosa koostuu ketjuuntuneista glukoosiyksiköistä ja paperiin käytettyjen kuitujen polymerisaatioaste vaihtelee normaalisti välillä 600 – 1500. Hemiselluloosat koostuvat erilaisista heksoosi- ja pentoosikomponenteista. Näitä ovat glukoosi, galaktoosi, mannoosi, ksyloosi ja arabinoosi, jotka muodostavat polymeerejä polymerisaatioasteella 120 – 200. Ligniini on biomassan polymeereistä monimutkaisin ja sen tarkkaa rakennetta ei voida määrittää. Se koostuu pääosin kolmesta erilaisesta fenolisestä perusrakenteesta: kumaryyli-, koniferyyli- ja sinapyylialkoholista. Nämä yhdisteet voivat muodostaa keskenään sidoksia kahdeksalla eri tavalla joko happi–hiili- tai hiili–hiili-sidoksella.^{36, 48, 49}

4.3.1 Selluloosa

Selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin pyrolyysiä on tutkittu varsin merkittävästi, mutta näistä selluloosan pyrolyysiä on tutkittu eniten. Selluloosan pyrolyysistä on tunnistettu GC-MS:n avulla 27 eri yhdistettä, joista yksi on kiinteä hiili. Selluloosa muuttuu nestemäiseksi ennen polymeerin hajoamista, joka voi tapahtua kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä reaktiotiessä selluloosa hajoaa suoraan pieniksi molekyyleiksi, kuten furaaniksi, levoglukosaaniksi, glykolaldehidiksi ja hydroksyyliasetoniksi. Toisessa reaktiotiessä selluloosa hajoaa ensi oligomeereiksi, jotka hajoavat edelleen pienemmiksi yhdisteiksi. Selluloosan päätuotteet pyrolyysissä ovat levoglukosaani hydroksialdehydi, furfuraali, muurahaishappo, etikkahappo ja erilaiset aldehydrit (kuva 21). Näistä levoglukosaani jatkaa hajoamistaan pyrolyysin aikana (kuva 22).³⁶



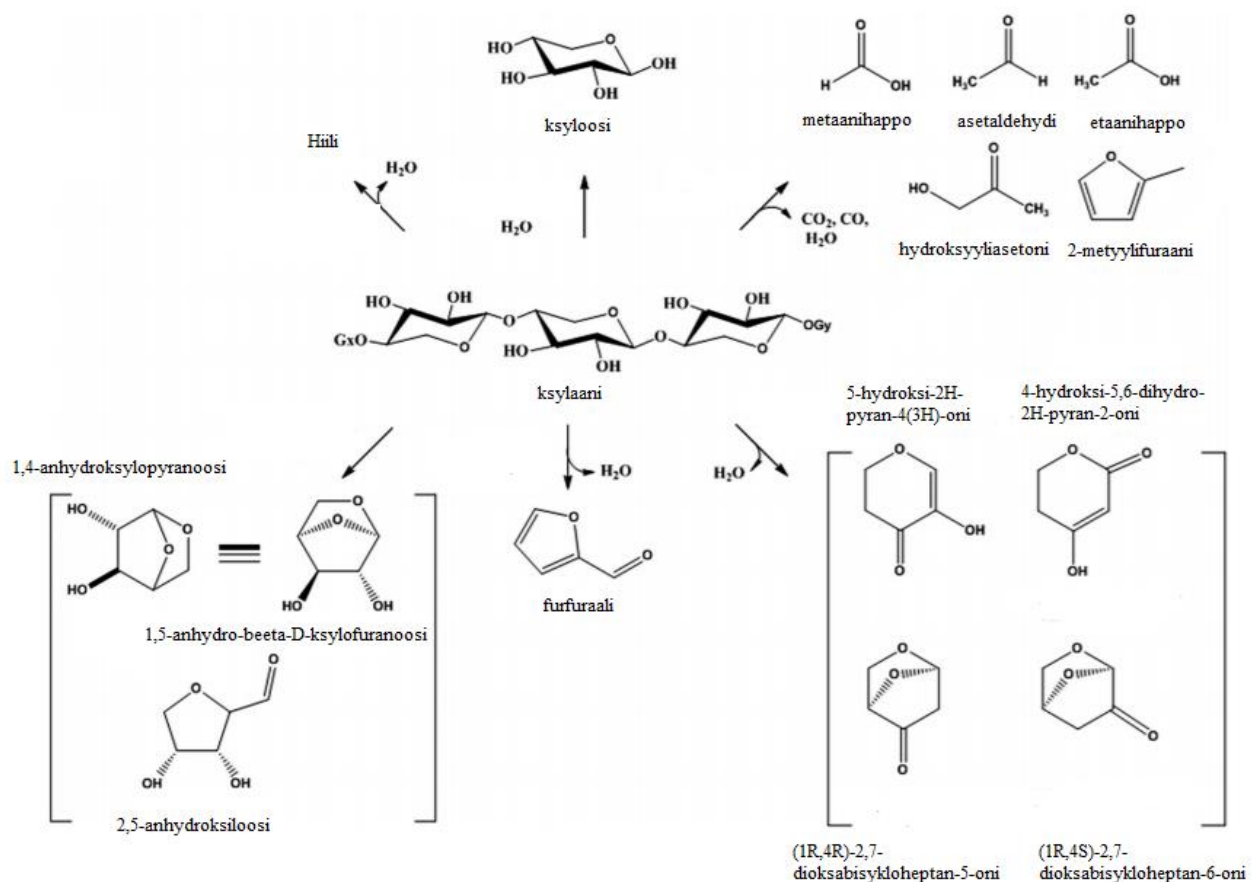
Kuva 21. Selluloosan hajoamistuotteita pyrolyysissä.³⁶



Kuva 22. Levoglukosaanin hajoaminen pyrolyysissä.³⁶

4.3.2 Hemiselluloosat

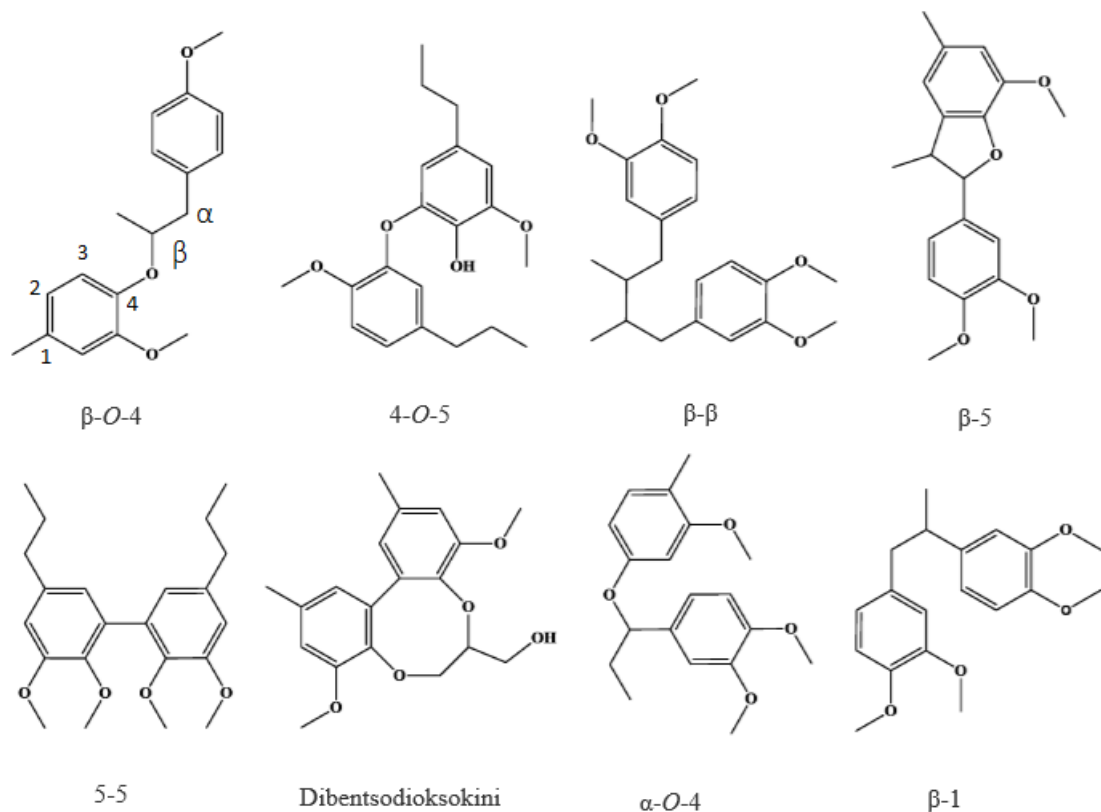
Hemisellulooseja on useita erilaisia, mutta ksylaanin suuren määrän takia sitä käytetään usein esimerkkinä kuvatessa hemiselluloosien pyrolyysiä (kuva 23). Lehti- ja havupuiden hemiselluloosat eroavat toisistaan huomattavasti. Havupuissa yleisin hemiselluloosa on galaktoglukomannaani, kun taas lehtipuissa pääosa hemiselluloosista on ksylaania. Ksylaania tavataan myös havupuissa tietyssä määrin. Lisäksi kaikissa puulajeissa esiintyy vähäisin määrin myös muita hemisellulooseja, kuten arabinogalaktaania. Hemiselluloosat hajoavat pyrolyysissä pienemmän polymerisaatioasteen ja amorfisuutensa takia helpommin kuin selluloosa ja ligniini. Hemiselluloosien pääpyrolyysituotteet ovat vesi, metanoli, hydroksyyli-1-propanoni, hydroksyyli-1-butanoni, 2-metyylifuraani, 2-furfuraalialdehydi, dianhydroksylopyranoosi, anhydroksylopyranoosi sekä muurahais-, etikka- ja propionihappo.³⁶



Kuva 23. Ksylaaniin mahdollisia hajoamistuotteita pyrolyysissä.³⁶

4.3.3 Ligniini

Ligniinin pyrolyysituotteet riippuvat olennaisesti lämpötilasta, sillä sen sisältämät sidokset (kuva 24) hajoavat tyypillisesti eri lämpötiloissa. Hajoaminen alkaa jo 200 °C:ssa, jolloin yleisimmät sidokset, β -O-4-sidokset, alkavat purkautua. Tällöin ligniinistä muodostuu gujakolia, dimetoksifenoleja, dimetoksiasetofenoleja ja trimetoksiasetofenoleja. Noin 300 °C:ssa alifaattiset ryhmät alkavat irrottautua rengasrakenteista. Korkeammassa lämpötiloissa ligniinin perusyksiköiden väliset muut sidokset alkavat katketa. Ligniinin päätuotteita pyrolyysistä ovat erilaiset fenolit, metyyliifenolit, guajakolit ja vanilliini.^{36, 50}



Kuva 24. Ligniinin yleisimmin muodostamat sidokset. Kuva muokattu lähteestä.³⁶

4.4 Liima-aineiden pyrolyysianalyysi

Liima-aineisiin lukeutuu huomattava määrä erilaisia yhdisteitä, joista useat ovat synteettisiä polymeerejä. Terminen hajotus, kuten pyrolyysi, on näille yhdisteille erittäin kätevä menetelmä tutkia niiden kemiallista koostumusta, rakennetta ja stabiilisuutta. Pyrolyysin suurimpia etuja on se, että näytekäsittelyä ei käytännössä tarvitse tehdä. Tämä sopii erittäin hyvin polymeereille, joita voi olla hyvinkin vaikea tutkia perinteisillä menetelmillä.⁴⁰

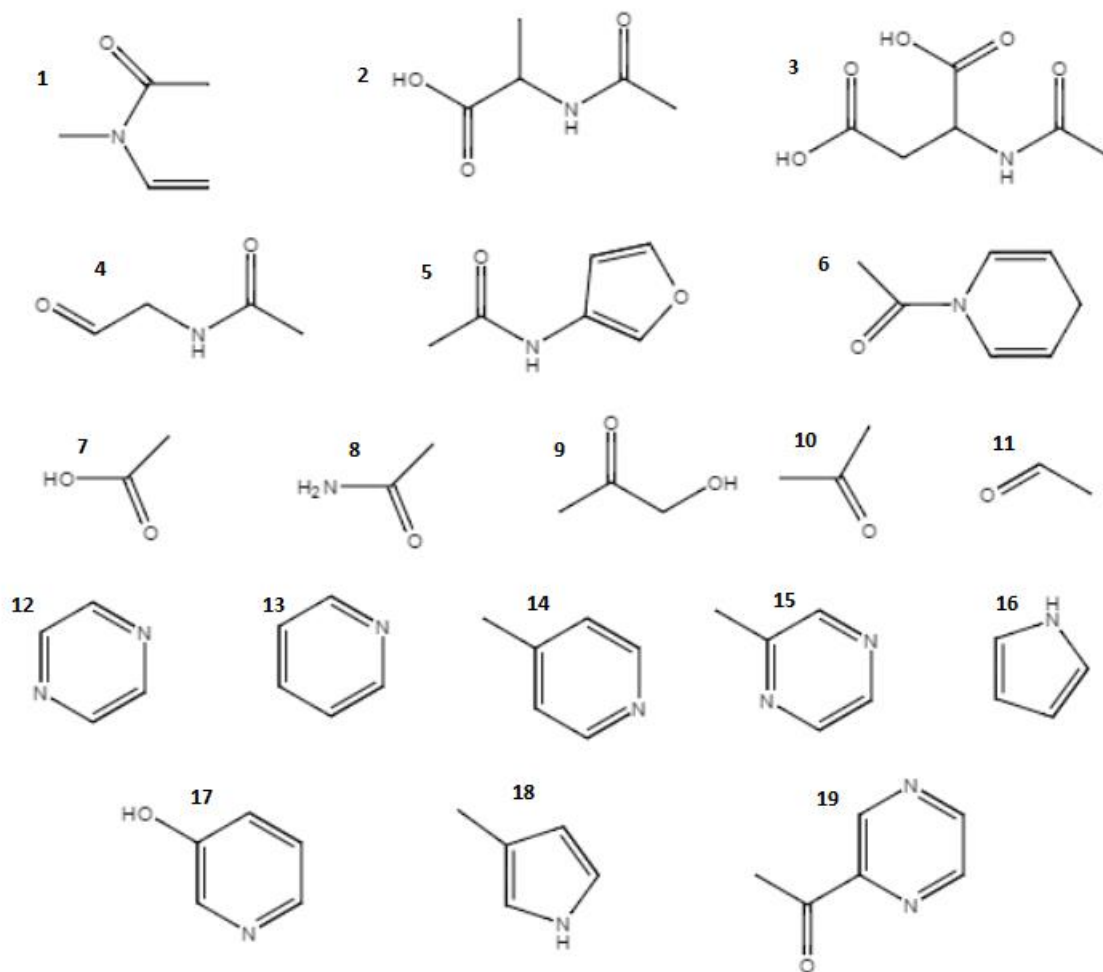
Pyrolyysi tehdään usein GC-MS-laitteen avulla ja se sopii polymeerien kvalitatiiviseen sekä semikvantitatiiviseen tutkimiseen. Liima-aineita on tutkittu jonkin verran varsinkin Py-GC- ja Py-MS-laitteilla ja esimerkiksi eräässä tapauksessa 179 tutkitusta näytteestä tunnistettiin kaikki paitsi 14 näytettä (taulukko

4). Menetelmästä onkin tullut erittäin käytetty varsinkin rikosteknisessä tutkimuksessa, kuten kotitekoisten pommien tutkimisessa.⁴⁰

Taulukko 4. Liima-aineista saatavia tyypillisiä pyrolyysituotteita⁴⁰

Yhdiste	Yhdiste
Buteeni	Dimetyylisulfidi
Butadieeni	Butanoli
Isopreeni	Butyyliakrylaatti
Asetaldehydi	Dipenteeni
Asetoni	Styreeni
Kloropreeni	Asetaattihappo
Metyyliakrylaatti	Pyrroli
Bentseeni	Indeeni
Vinyylisyklohekseeni	Kloropreenidimeeri
Tolueeni	

Märkälujaliimoja ei ole tutkittu hirveästi pyrolyysianalyysin avulla. Kitosaanista ja PAE:sta löytyy muutamia mainintoja ja PEI:stä on todettu se, ettei pyrolyysianalyysi sovi sen määrittämiseen. Kitosaanin pyrolyysissä asetoamidiryhmät irtoavat ja muodostavat etikkahappoa tai asetamideja. Kitosaanin tyypillisiä pyrolyysituotteita 600 °C:ssa ovat asetamidit sekä pyridiini- ja pyrimidiiniyhdisteet (kuva 25).^{51, 52}



Kuva 25. Kitosaanin pyrolyysituotteita: ⁵¹ **1** *N*-vinyyli-*N*-metyyliasetamidi, **2** asetyylialaniini, **3** asetyylasparagiinihappo, **4** *N*-(2-oksoetyyli)asetamidi, **5** *N*-3-furanyyliasetamidi, **6** 1-(1(4*H*)-pyridinyyli)etanoni, **7** etikkahappo, **8** asetamidi, **9** 1-hydroksi-2-propanoni, **10** 2-propanoni, **11** asetaldehydi, **12** pyratsiini, **13** pyridiini, **14** 4-metyylipyridiini, **15** 2-metyylipyratsiini, **16** 1*H*-pyrroli, **17** 3-pyridinoli, **18** 3-metyyli-1*H*-pyrroli, **19** 1-(2-pyratsinyyli)etanoni.

PAE:n määrän selvittäminen paperista on ollut melko vaikeaa, sillä se sitoutuu paperin selluloosaan hyvin voimakkaasti. Tästä syystä esimerkiksi sen uuttaminen paperista on osoittautunut erittäin vaikeaksi. Eräs epäsuora keino selvittää PAE:n pitoisuus paperista on tehdä typen määrittys Kjeldahl-menetelmällä, mutta se on melko hidas metodi. PAE:n määrittäminen Py-GC-laitteistolla on mahdollista, mutta PAE:n pienen pitoisuuden takia hieman hankalaa. Puhdasta PAE:a pyrolysoitaessa

pyrogrammista voidaan tunnistaa useampia yhdisteitä (taulukko 5), mutta paperin ja PAE:n seoksesta yhdisteiden tunnistaminen on huomattavasti vaikeampaa.³ Tatsuya Yano *et al.*³ huomasivat, että PAE:n, paperin ja niiden seoksen pyrogrammeissa ainoastaan syklopentanonin signaali ilmaisi paperin sisältävän PAE:ä.

Taulukko 5. PAE:n ja paperin eräitä pyrolyysituotteita³

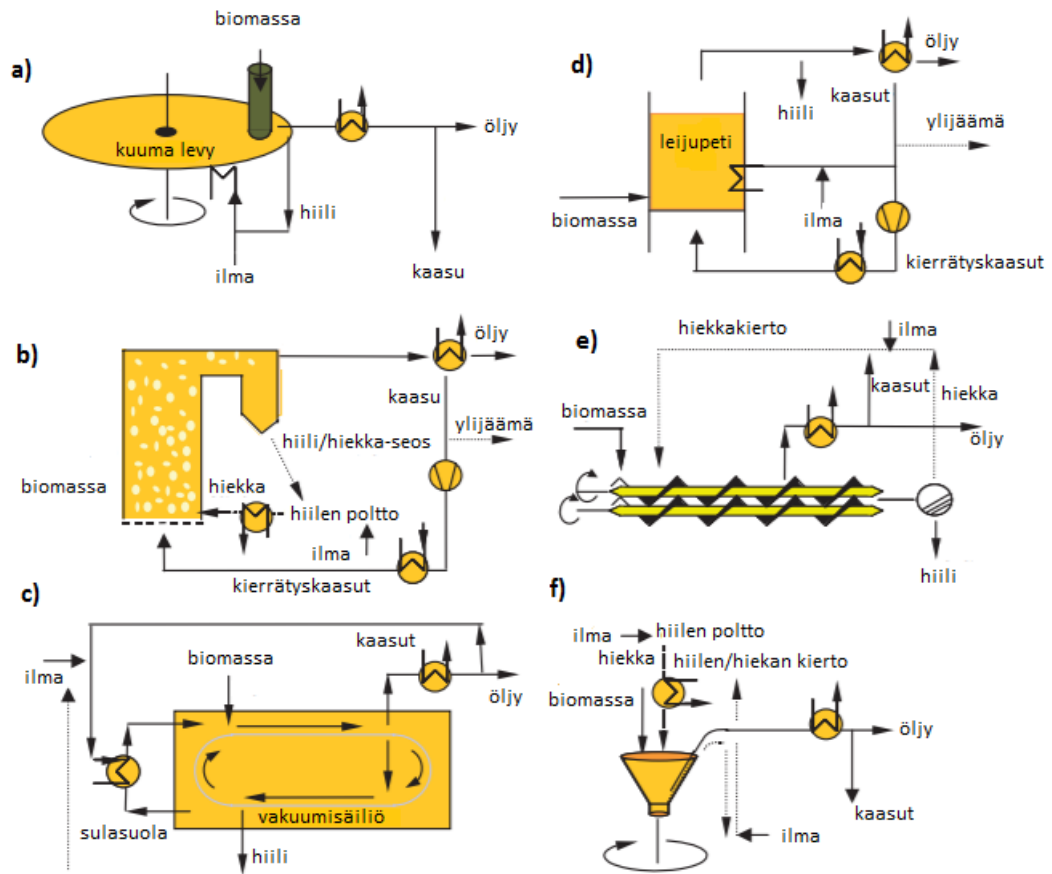
PAE	Paperi
Kloorietaani	Furaani
Allyyliamiini	1-hydroksi-2-propanoni
1-syano-1,3-butadieeni	1-hydroksi-2,3-diasetyyli
Syklopentanoni	2-tetrahydrofuraldehydi-5-oni
Pyratsiini	5-hydroksimetyylitetrahydrofuran-2-oni
2-metyyli-1,4-diatsiini	Levoglukosoni
Aniliini	Levoglukosaani
Fenyyli-1,2-diamiini	

5 Tekninen pyrolyysi

Analytiikan lisäksi pyrolyysistä ollaan kiinnostuneita myös siinä muodostuvien kaasuja ja nestetuotteiden takia. Näitä tuotteita olisi helppo käyttää energian tuotantoon ja niillä voitaisiin korvata osa fossiilisista polttoaineista.³¹ Pyrolyysissä pääosa tuotteina tulevista kaasuista ovat vetykaasu ja hiilimonoksidi. Näiden muodostamaa kaasuseosta kutsutaan synteetikaasuksi ja siitä voidaan jatkojalostaa useita erilaisia tuotteita. Tällaisia ovat esimerkiksi Fischer-Tropsch-synteetillä valmistettu dieselpolttoaine ja metanoli. Pyrolyysinesteistä eli bioöljystä voidaan jatkojalostaa myös dieselpolttoainetta. Lisäksi bioöljyä käytetään muuhun energian tuotantoon ja kemikaalien valmistukseen. Bioöljystä voidaan valmistaa muun muassa ruoan lisäaineita, lannoitteita ja liimoja. Saataviin tuotteisiin vaikuttaa eniten pyrolyysireaktion lämpötila ja tyyppi sekä käytettävä pyrolyysireaktori.²⁹

5.1 Pyrolyysireaktorit

Pyrolyysireaktori on pyrolyysireaktion sydän.³² Pyrolyysireaktorissa aineiden hajoaminen tapahtuu, joten reaktorin olosuhteita ja mallia muuttamalla saadaan erilaisia lopputuloksia. Reaktorityyppejä on useita erilaisia. Perinteisin malli on kiinteäpetireaktori. Sillä tuotetaan pääasiassa puuhiiltä, joten nykyään käytetäänkin yhä useammin toisenlaisia reaktoreita, jotta päätuotteeksi saataisiin bioöljyä tai biokaasua. Nykyään käytettyjä reaktoreita ovat esimerkiksi pyörivä kartio-, vakuumi- ja ablatiivinen reaktori (kuva 26). Lisäksi ehkä yleisimmällä reaktorilla, leijupetireaktorilla, on useita erilaisia muunnoksia.^{29, 32}



Kuva 26. Pyrolyysireaktoreita: **a)** ablatiivinen reaktori, **b)** kierrättävä leijupetireaktori, **c)** vakuumireaktori, **d)** leijupetireaktori, **e)** ruuvireaktori ja **f)** pyörivä kartioreaktori. Kuva muokattu lähteestä.³⁰

5.1.1 Kiinteäpetireaktori (fixed-bed reactor)

Kiinteäpetireaktori on vanhin käytetty reaktorimalli.²⁹ Kiinteäpetireaktorin teknologia on yksinkertainen, luotettava ja se on hyvä sellaiselle biomassalle, joka on hyvin homogeenistä ja puhdasta. Reaktorin rakenne on yksinkertainen ja siinä on vain muutama yksikkö. Reaktorissa polttoaine syötetään ylhäältä uuniin siten, että se laskeutuu pyrolyysikaasuja vastaan. Pyrolyysikaasuille on oma poistumkanavansa, kuten myös tuhkalle. Suurin ongelma kiinteäpetireaktorilla on tervan poisto, mutta siihenkin on tapahtunut kehitystä viime aikoina. Kiinteäpetireaktorille tyypillisiä kohteita ovat pienen mittakaavan lämpö- ja voimasovellukset.³²

5.1.2 Leijupetireaktori (fluid bed)

Leijupetireaktoreissa on useampia sovelluksia. Leijupetireaktorin tekniikka perustuu siihen, että reaktorissa on kova virtaus pohjasta ylöspäin, jolloin polttoaine jää leijumaan ilmaan. Virtaus tehdään yleensä inertillä kaasulla, kuten pyrolyysikaasuilla, hiekalla tai näiden sekoituksella. Leijupetireaktoreilla käytetään yleensä nopeaa pyrolyysiä, sillä virtauksen lämpötila on mahdollista saada tarvittavan korkeaksi.^{29, 32}

Perinteisessä leijupetireaktorissa murskattu biomassa syötetään reaktoriin, jossa virtauksena toimii hiekan ja jonkin inertin kaasun seos. Kaasuna käytetään monesti pyrolyysikaasuja. Hiekan avulla virtauksen lämpötilaa on helppo säädellä. Leijupetireaktorissa päätuote on bioöljy ja sitä muodostuu noin 75 % polttoaineen kuivapainosta. Jäljelle jäänyt kiinteä aines erotellaan sykloneilla.^{29, 32}

Perinteisen leijupetireaktorin lisäksi on olemassa myös kierrättävä leijupetireaktori. Siinä on kaksi erillistä uunia, joista ensimmäinen toimii perinteisen reaktorin tavoin. Toinen uuni on tarkoitettu pyrolyysissä muodostuvan kiinteän aineksen polttamiseen suoraan. Polttouuniin syötetään palamiseen tarvittava happi, jolloin palamistuotteet, muun muassa hiilen oksidit, ohjataan ensimmäisen uuniin virtaukseksi. Tällä menetelmällä voidaan päästä jopa 82 %:n nestesaantoon.^{29, 32}

5.1.3 Pyörivä kartioreaktori

Tehokkain keino siirtää lämpö pyrolyysissä käytettyyn biomassaan on sekoittaa se todella kuumaan inerttiin kiinteään aineeseen, kuten hiekkaan. Pyörivässä kartioreaktorissa tämä on avainasemassa reaktorin toiminnassa. Pyörivässä kartioreaktorissa biomassa syötetään hiekkaan eräänlaisessa kartiossa, joka pyörii jopa nopeudella 960 r/min. Näin biomassa kuumenee todella nopeasti osuessaan kartion kuumiin seiniin.²⁹

Nopean kuumennuksen ansiosta kartioon syötetty biomassa alkaa hajota höyrystyviin kaasuihin, jotka nousevat ylhäällä olevan kanavan kautta ulos reaktorista. Kaasussa on mukana bioöljyn sekä biokaasun raaka-aineita, joten kaasusta kondensoituu myöhemmin nestettä. Pyrolyysin jälkeen kiinteä aines sinkoutuu hiekan mukana ulos

kartiosta alapuolella olevalle leijukerrokselle, jossa se palaessaan tuottaa lämmön pyrolyysissä tarvittavalle reaktorille. Leijukerroksessa oleva kuuma hiekka pumpataan takaisin pyörivään kartioon.^{29, 32}

Pyörivän kartioreaktorin rakenne on melko monimutkainen, mutta sillä päästään korkeisiin bioöljyn saantoihin. Öljyn saannot voivat vaihdella välillä 60 – 80 %. Pyörivään kartioreaktoriin ei tarvita mitään erikseen lisättävää inertoivaa kaasua, jolloin käytön edullisuus myös kasvaa. Tällaista reaktoria on käytetty esimerkiksi palmuöljyn tuotannossa Malesiassa.^{29, 32}

5.1.4 Vakuumireaktori

Vakuumpyrolyysireaktori on hitaaseen pyrolyysiin tarkoitettu reaktori. Siinä lämpötila vaihtelee yläosan 200 °C:sta alaosan 400 °C:seen. Hitaan pyrolyysin takia vakuumireaktorin nestesaanto on huomattavasti pienempi kuin esimerkiksi leijupetireaktori. Reaktorin rakenne on melko monimutkainen ja reaktori on kallis. Toisaalta vakuumireaktorissa voidaan käyttää polttoaineena erityisen suurta partikkelikokoa olevaa biomassaa ja lisäksi vakuumireaktorissa ei tarvita erikseen inerttiä kaasua.^{29, 32}

Vakuumireaktorin rakenne on monikerroksinen. Biomassa syötetään ylimmälle kuumennuslautaselle, jolloin pyrolyysireaktio alkaa. Kuumennuslautasilla on kaapimia, jotka pudottavat biomassaa alaspäin reaktorissa. Jokaisessa kerroksessa on poistokanava kaasuille, jotka menevät kondensaattorille. Kiinteä aines ajautuu reaktorin pohjalle, josta se poistetaan.^{29, 32}

5.1.5 Ablatiivinen reaktori

Ablatiivinen reaktori eroaa muista reaktoreista siten, että siinä lämpö johdetaan biomassaan osittain kitkan avulla. Ablatiivisessa reaktorissa biomassaa painetaan pyörivään ja kuumennettuun tasoon hapettomissa olosuhteissa, jolloin bioöljy valuu tasoa pitkin pois. Prosessia on verrattu voion laittamisella kuumalle pannulle.^{32, 53}

Ablatiivisen prosessissa käytetään pääasiassa kahta erilaista menetelmää: pyörrettä ja pyörivää levyä. Pyörremetodissa biomassa puhalletaan inertin kaasun avulla kammioon, jolloin massa saa kosketuksen seinän kanssa, jolloin pyrolyysi tapahtuu. Toinen tapa on työntää paineella biomassaa pyörivää kuuma levyä vasten, jolloin neste valuu levyä pitkin pois. Ablatiivisen reaktorin nestesaanto voi olla jopa 80 %.²⁹

32

6 Typen määrittäminen

Typen määrä on voitu selvittää orgaanisesta näytteestä jo yli 150 vuotta.⁵⁴ Puussa typpeä on yleensä alle 0,3 % painosta, joten käsittelemättömässä paperissa sitä on myös melko vähän. Paperiin lisättävissä märkälujaliimoissa typpeä on kuitenkin huomattavasti enemmän. Esimerkiksi PEI:ssä typen osuus massasta on yli 30 %. Typen alkuainemäärittäminen voidaan tehdä pääasiassa kahdella eri tavalla:^{16, 54-56} Kjeldahl-menetelmällä tai spesifisellä analyysilaitteella, kuten CHNS-analyysilaitteella (hiili, vety, typpi ja rikki).

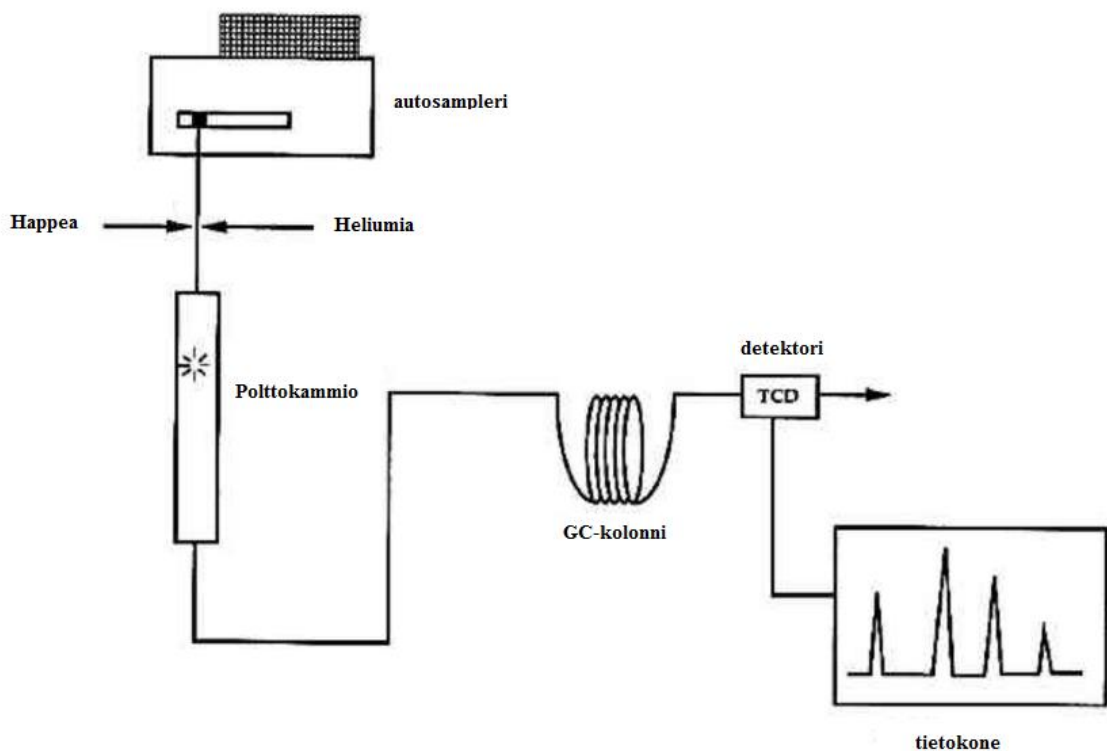
6.1 Kjeldahl-menetelmä

Kjeldahl-menetelmä on vanha ja luotettava analyysi, jolla voidaan mitata ainoastaan alkuainetyypen määrä. Metodia käytetään nykyään erityisesti ruokateollisuudessa proteiinien määrittämiseen.⁵⁷ Kjeldahl-metodissa orgaaninen aine hajotetaan vahvan rikkihapon avulla, jolloin näyte pilkkoutuu kaasumaisiksi rikkidioksidiksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi sekä vesiliuokseen jääväksi ammoniumsulfaatiksi. Seuraavaksi ammoniumsulfaatti tislataan lisäämällä liuokseen vahvaa natriumhydroksidia, jolloin ammoniumsulfaatti pelkistyy kaasumaiseksi ammoniakiksi, joka johdetaan boorihappoliuokseen. Lopuksi boorihappoliuokseen lisätään väri-indikaattori ja liuos titrataan esimerkiksi rikkihapolla, jolloin typen määrän voi laskea titrauksen kulutuksesta. Kjeldahl-menetelmä on tarkka ja helppo toteuttaa, mutta se on melko hidas analyysi ja siinä joutuu käyttämään vahvoja happoja sekä emäksiä. Lisäksi menetelmällä ei pystytä analysoimaan suoraan kaikkia tyyppiyhdisteitä, kuten nitraattia, vaan ne on ensin pelkistettävä ammoniumtyypeksi.⁵⁸

6.2 CHNS-analyysi

Nykyään typen määrityksen voi tehdä helpommin ilman näytekäsittelyä alkuainemääritykseen käytettävillä laitteilla. Pääsääntöisesti analyysilaitteiden periaate on samanlainen. Näyte poltetaan erittäin kuumassa lämpötilassa ja korkeassa happipitoisuudessa, jolloin palamistuotteet ovat pääsääntöisesti hyvin yksikertaisia yhdisteitä. Nämä yhdisteet tunnistetaan jollakin detektorilla, kuten IR:llä tai TCD:llä.^{56, 59, 60}

CHNS-analyysilaitteessa (kuva 27) on kolme pääkomponenttia: näytteen palamiseen käytettävä uuni, erotteluun tarkoitettu kolonni sekä detektori. Analyysissä näytteitä käytetään melko pieni määrä. Näytteen massa tulisi olla 0,1 – 350 mg riippuen näytteestä ja laitteesta. Jotta analyysi antaisi luotettavan tuloksen, näytteiden tulee olla mahdollisimman homogeenistä ja hienojakoista. Hienojakoisuuden rajana on pidetty korkeintaan 1 mm kokoisia paloja. Lisäksi näytteiden kuiva-aineprosentti tulee olla tiedossa ennen analyysiä.^{59, 61, 62}



Kuva 27. CHNS-analyysilaitteisto TCD-detektorilla.⁶²

Analyysi alkaa näytteen polttamisella, jolloin homogenoitu näyte syötetään polttouuniin, jonka lämpötila vaihtelee näytteestä riippuen välillä 900 – 1800 °C. Uuniin syötetään myös erittäin puhdasta happea, jotta palaminen tapahtuisi mahdollisimman täydellisesti. Polton tarkoituksena on saada tuotteiksi ainoastaan hiilidioksidia, vesihöyryä, typpikaasua ja typen oksideja. Jos näytteessä on rikkiä, tuotteeksi muodostuu myös rikkidioksidia. Polton jälkeen syntyneet kaasut ohjataan kolonnille erottelua varten heliumin toimiessa kantajakaasuna. Kolonnissa yhdisteet erottuvat, minkä jälkeen ne päätyvät detektorille, jossa yhdisteet tunnistetaan.^{24, 56, 59}

Kokeellinen osa

7 Johdanto

Opinnäytetyön kokeellisessa osassa laajennettiin Stora Enson tutkimuskeskuksen Py-GC/MS:n sovellusmenetelmiä liittämällä niihin märkälujaliimojen analysointi. Laitteen suurimpiin etuihin kuuluu se, että näytteille ei tarvitse tehdä esikäsitteilyä yleensä lainkaan, mikä nopeuttaa tulosten saamista huomattavasti.

Tutkimus aloitettiin selvittämällä viiden märkälujaliiman, GPAM:n, PAE:n, UF:n, MF:n ja kitosaanin, toteamisrajat Py-GC/MS:lla. Lisäksi työn tavoitteena oli tehdä kyseisille yhdisteille mahdollisimman tarkka kvantitatiivinen analyysi.

8 Työssä käytetyt laitteet ja näytteet

8.1 Laitteisto

Työssä käytettiin kahta analyysilaitteistoa. Py-GC/MS-laitteistoa sovellettiin märkälujaliimojen varsinaiseen analyysiin ja CHNS-laitteistoa käytettiin mittaamaan UF- ja MF-pitoisten näytteiden märkälujaliimapitoisuuksia.

8.1.1 Pyrolyysi-kaasukromatografi-massaspektrometri

Työssä käytetty Py-GC/MS-laitteisto oli kahden eri laitevalmistajan yksiköistä koottu kokonaisuus (taulukko 6).

Taulukko 6. Pyrolyysianalyysilaitteisto ja ajo-ohjelmat

Laite	Malli	Ajo-ohjelma
Pyrolyysilaite	Frontier Lab: Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY- 3030D-pyrolyysiuuni	Uuni: 500 ja 600 °C Liitäntä: 300 °C Pyrolyysiaika: 30 s
GC	Shimadzu GC-2010 plus	Injektori: 310 °C
Kolonni	Frontier Lab Ultra ALLOY -5 Capillary column	Uuni: 40 °C (2 min) → 20 °C/min → 310 °C (16 min)
MS	Shimadzu GC-MS- QP2010 SE	Ionisaattori: 230 °C Massa-analysaattori: 280 °C Detektori: 1,2 kV

8.1.2 CHNS-analysaattori

CHNS-analysaattoria käytettiin mittaamaan yhdisteiden typpipitoisuudet, jolloin voitiin muun muassa selvittää UF-pitoisen puukuitupohjaisen massan (UF-PKM₁) ja MF-pitoisen puukuitupohjaisen massan (MF-PKM₂) hartsipitoisuudet. Laitteena käytettiin Thermo scientific Flash 2000 Elemental Analyzer-laitetta. Laite mittasi näytteen hiili-, vety-, typpi- ja rikkipitoisuudet. Happipitoisuus laskettiin vähentämällä näytteen massasta muut alkuaineet sekä tuhka. Laitteessa olevan uunin lämpötila oli 950 °C ja kolonnin lämpötila oli 65 °C.

8.2 Näytteet

Näytteinä käytettiin yleisimpiä märkälujaliimoja PAE:a, GPAM:a, UF:a, MF:a ja kitosaania. PAE:n, GPAM:n ja kitosaanin näytteet valmistettiin puhtaista aineista sekä puukuitupohjaisesta massasta (PKM₁) (taulukko 7). UF:n ja MF:n näytteinä toimivat UF-PKM₂ ja MF-PKM₃ sekä niiden referenssimassat PKM₂ ja PKM₃. PAE ja GPAM olivat vesiliuoksina, joten niiden tarkan määrän selvittämiseksi oli tehty kuiva-ainemääritys. UF:n ja MF:n pitoisuudet puukuitupohjaisista massoista selvitettiin typen määrityksen avulla.

Taulukko 7. Analyyseissä käytetyt näytteet

Yhdiste	Olomuoto	Kuiva-ainepitoisuus (%)
GPAM	vesiliuos	11,45
PAE	vesiliuos	24,52
UF	liiman ja puukuitupohjaisen massan seos	10,9 ¹⁾²⁾
MF	liiman ja puukuitupohjaisen massan seos	44,4 ¹⁾
Kitosaani	kiinteä	3)

¹⁾ Määrä on laskettu typpimäärityksen avulla. Laskutapa on esitetty alapuolella.

²⁾ Todellinen UF-pitoisuus on 1 – 2 %. Todellista suurempi määrä selittyy typpimäärityksessä muiden typpipitoisten yhdisteiden olemassaololla

³⁾ Tuotteen deasetylointiaste on 75 – 85 %.

UF-PKM₂:n ja MF-PKM₃:n tapauksissa oletettiin, että massoissa ei ollut muita typpipitoisia yhdisteitä tai että muut typpipitoiset yhdisteet löytyivät myös referenssimassoista. UF:n määrän selvittämisessä laskettiin ensin kuvan 1 mukaisen verkottuneen UF:n typen massaprosentti, jonka arvoksi saatiin 33,73 %. Tätä massaprosenttia verrattiin UF-PKM₂:n typpipitoisuuteen, joka oli PKM₂ huomioon otettua 3,68 %. Näin ollen UF:n pitoisuudeksi määritettiin 10,9 %. Arvo ei kuitenkaan

ollut oikea, sillä UF-PKM₂:n todellinen UF-pitoisuus oli 1 – 2 %, joten UF-PKM₂:ssa oli huomattava määrä muita tyypipitoisia yhdisteitä.

MF:n pitoisuuden määrittäminen tehtiin samalla tavalla kuin UF:n tapauksessa. MF-PKM₃:n määrittämisessä oletettiin, että kaikki tyyppi, joka eroaa PKM₃:n tyyppimäärästä, kuuluu MF:lle. MF:n tyyppien teoreettinen massaprosentti laskettiin kuvan 2 verkottuneen MF:n rakenteesta. Puhtaan MF:n tyyppien massaprosentiksi saatiin 56,43 %. Tätä massaprosenttia verrattiin MF-PKM₃:n tyypipitoisuuteen, joka oli PKM₃ huomioiden 25,05 %. Näin ollen MF:n pitoisuudeksi määritettiin 44,4 %.

9 Näytteiden valmistus

Py-GC/MS-menetelmän suurimpia etuja oli se, että näytteitä ei käytännössä tarvinnut esivalmistella juuri ollenkaan. Analyysiä varten PAE:n ja GPAM:n vesiliuoksille tehtiin sopivat laimennokset, jotta analyysiin saatiin helposti mitattua sopiva määrä näytettä. Laimennokset tehtiin siten, että sopiva määrä näytettä saatiin pipetoimalla laimennosta 2 – 40 µl. Pienimpiin määriin käytettiin neularuiskua ja suurempiin automaattipipettiä. UF:lle ja MF:lle varsinaisia valmisteluja ei tarvinnut tehdä, vaan ne voitiin punnita suoraan UF-PKM₂:sta ja MF-PKM₃:sta analyysiä varten. UF-PKM₂ vaikutti kuitenkin melko heterogeeniseltä, joten siitä tehtiin omat analyysit myös jauhetulla massalla. Kitosaani mitattiin kiinteänä aineena ja se jauhettiin huumareella ennen punnitsemista.

Analyysiä varten näytteitä punnittiin tai pipetoitiin pyrolyysiunille tarkoitettuihin pyrolyysikuppeihin. Ennen punnitsemista tai pipetoimista kaikki käytettävät välineet puhdistettiin joko pyyhkimällä ne etanolilla tai mahdollisuuksien mukaan kuumentamalla ne hehkuvan kuumiksi bunsenpolttimella. Puhdistettuihin ja taarattuihin kuppiin punnittiin 0,05 – 0,6 mg näytettä. Liian suuri näytemäärä saattoi jättää jäämiä laitteistoon, mikä näkyi seuraavan näytteen kromatogrammissa. Liian pienellä näytemäärällä taas näyte saattoi hajota liian nopeasti antaen suuria signaaleja liian pienille yhdisteille kuten hiilidioksidille.

PAE:n ja GPAM:n analyysissä näytteet muodostuivat märkälujaliiman ja PKM₁:n sekoituksesta. Näissä tapauksissa kuppeihin punnittiin ensin PKM₁, minkä jälkeen

niihin pipetoitiin PAE:n tai GPAM:n vesiliuosta tarvittava määrä. Näytekupeissa oleva vesi haihdutettiin uunissa, jonka lämpötila oli 50 °C.

10 Työn suoritus ja tavoitteet

Työn tavoitteena oli selvittää, onko pyrolyysilaitteella mahdollista analysoida erilaisia märkälujaliimoja kvalitatiivisesti ja kvantitatiivisesti. Näytteiden analysointi aloitettiin selvittämällä mahdolliset kromatogrammin signaalit, joista yhdisteet voitaisiin tunnistaa. Tämä tehtiin suurilla märkälujaliimapitoisuuksilla ja signaaleja verrattiin PAE:n, GPAM:n ja kitosaanin tapauksissa PKM₁:n antamaan kromatogrammiin. UF:n ja MF:n tapauksissa vertailu tehtiin PKM₂:aan ja PKM₃:aan.

10.1 GPAM ja PAE

GPAM:n ja PAE:n analyysit tehtiin lähes samalla tavalla. Molemmista valmistettiin vesiliuokset, joista pipetoimalla voitiin mitata sopiva määrä yhdistettä näytekuppiin. Yhdisteiden muodostamien signaalien tunnistamisen jälkeen molemmista yhdisteistä selvitettiin, miten pienillä pitoisuuksilla ne olivat tunnistettavissa. GPAM:a ja PAE:ä mitattiin sekä puhtaana että PKM₁-matriisin kanssa, jolloin saatiin selville, oliko matriisilla vaikutusta pyrolyysituotteisiin ja niiden määrään.

Pyrolyysi tehtiin lämpötiloissa 500 °C ja 600 °C. Lämpötilan muutoksella tarkasteltiin, onko sillä vaikutusta haluttujen signaalien kasvuun ja sitä kautta tunnistettavuuteen. Lisäksi lämpötilan säätelyllä tutkittiin, muuttuiko pyrolyysituotteet vai vaikuttiko se vain tuotteiden keskinäisiin määriin.

Kaasukromatografian asetuksia ei muutettu missään vaiheessa, mutta massadetektorilla käytettiin erilaisia tunnistustapoja. Aluksi yhdisteet tunnistettiin SCAN-menetelmällä, jossa massadetektorilla mitattiin kaikki massa/varaus-suhteet (m/z) väliltä 38 – 750. Myöhemmin ajot suoritettiin SIM-menetelmällä, jossa tarkasteltiin vain haluttujen m/z-lukujen muodostumista. Tämän menetelmän etuna oli nähdä GPAM:n ja PAE:n

muodostamat signaalit paremmin varsinkin, jos ne sattuivat osumaan osittain PKM₁:n muodostamien signaalien päälle.

Tunnistamisen lisäksi GPAM:lle ja PAE:lle tehtiin kvantitatiivista analyysiä. Tämä tehtiin vertailemalla yhdisteen pitoisuutta kromatogrammien signaalien pinta-alaan. Näistä arvoista tehtiin regressiosuora ja pohdittiin niiden luotettavuutta. Lisäksi pitoisuuksien ja pinta-alojen suhteita tarkasteltiin laskemalla arvot LOD (toteamisraja) ja LOQ (määrittäysraja). Ennen LOD:n ja LOQ:n määrittämistä, regressiosuoran avulla täytyi selvittää regressiosuoran yhtälön kulmakerroin a sekä keskivirhe SE . Keskivirheen avulla voitiin laskea keskihajonta SD kaavalla

$$SD = SE * \sqrt{N}, \quad (1)$$

missä N on otannan suuruus. Tämän jälkeen LOD laskettiin kaavalla

$$LOD = 3,3 * \frac{SD}{a} \quad (2)$$

ja LOQ laskettiin kaavalla

$$LOQ = 10 * \frac{SD}{a}. \quad (3)$$

GPAM:n tutkimisen apuna käytettiin aikaisempia mittauksia erilaisista polyakryyliamideista (PAM). Näin voitiin varmistaa GPAM:n pyrolyysituotteiden ero PAM:n tuotteisiin.

10.2 UF ja MF

UF:n ja MF:n analyysit olivat lähes samanlaiset. Aluksi selvitettiin UF-PKM₂:n ja MF-PKM₃:n muodostamat signaalit vertailemalla niitä niiden referenssimassoihin. Tunnistamiseen käytettävien signaalien löydyttyä, UF:lle ja MF:lle selvitettiin toteamis- ja määrittäysrajat. Ne määritettiin tekemällä erilaisten pitoisuuksien ja signaalien pinta-alojen regressiosuorien avulla. Regressiosuorista laskettiin LOD- ja LOQ-arvot kaavojen 1 – 3 avulla. UF:n ja MF:n pyrolyyseissä käytettiin ainoastaan SCAN-ajo-ohjelmaa ja lämpötilaa 600 °C.

10.3 Kitosaani

Kitosaanin analyysit tehtiin PAE:n ja GPAM:n tapaan puhtaasta aineesta. Vesiliuoksen sijaan kitosaani mitattiin kiinteästä aineesta suoraan. Tähän päädyttiin siitä syystä, että kitosaani on huono liukenemaan erilaisiin liuottimiin. Kitosaania yritettiin liuottaa etikkahappoon, sillä kitosaanin pitäisi liueta erilaisiin happoihin, mutta luultavasti matala deasetylointiaste vaikutti liukenemiseen negatiivisesti, jolloin täydellistä liukenemistä ei tapahtunut.

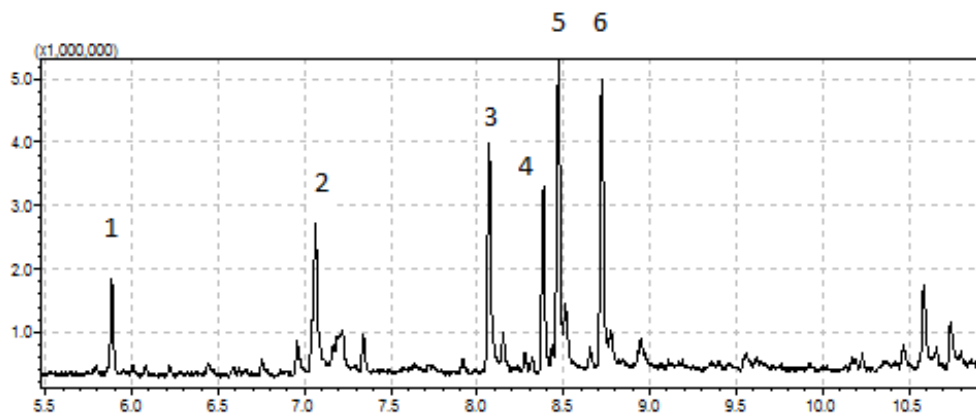
Kitosaanin analysointi aloitettiin tunnistamalla signaalit, jotka erosivat PKM₁:n tuottamista signaaleista SCAN-ajo-ohjelmalla. Myöhemmin ajot suoritettiin SIM-menetelmällä, jotta tunnistaminen voitaisiin tehdä mahdollisimman pienillä pitoisuuksilla. Lisäksi SIM-ajo-ohjelmalla mitattaessa signaalien muodot saatiin mahdollisimman helposti integroitaviksi. Lopuksi kitosaanille tehtiin regressioanalyysi ja sille määritettiin LOD- ja LOQ-arvot kaavojen 1 – 3 avulla.

11 Työn tulokset ja tarkastelu

11.1 GPAM

11.1.1 SCAN-ajo-ohjelma

GPAM:n analysointi aloitettiin käyttämällä suurta näytemäärää, jolloin saatiin tietää, mitä signaaleja sen pyrolysointi muodostaa (kuva 28). Taulukossa 8 on listattu signaalien antamien massaspektrien intensiteetiltään suurimpien ionien m/z-luvut.

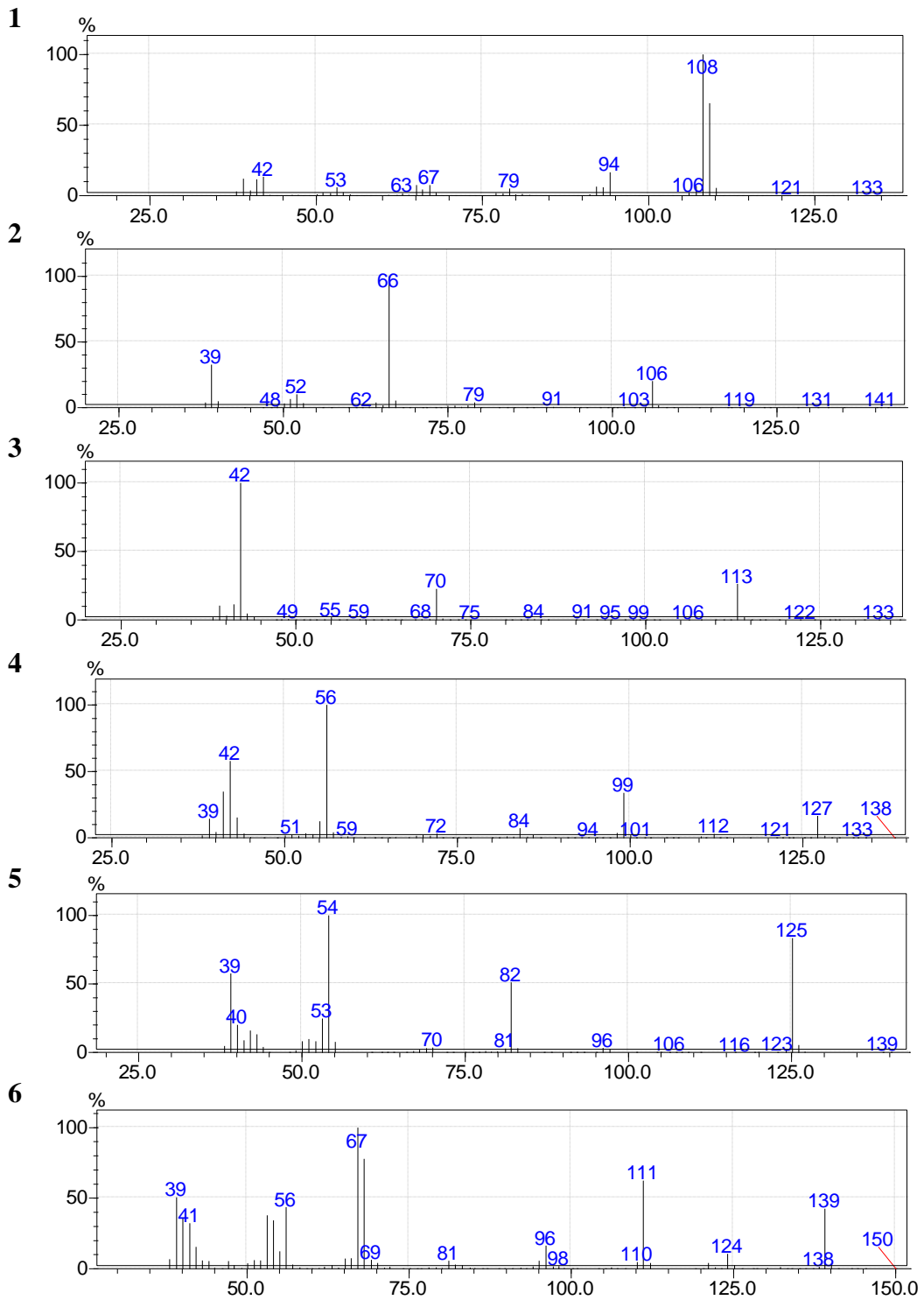


Kuva 28. GPAM:n kromatogrammi SCAN-ajolla. Käytetty näytemäärä on 65,0 µg ja lämpötila 600 °C.

Taulukko 8. GPAM:n m/z-luvut näytemäärällä 65,0 µg

Signaali	Retentioaika (min)	m/z
1	5,880	<u>108/109</u>
2	7,060	<u>66/106</u>
3	8,060	<u>42/70/113</u>
4	8,375	<u>56/99/127</u>
5	8,465	<u>54/82/125</u>
6	8,715	<u>67/68/111/139</u>

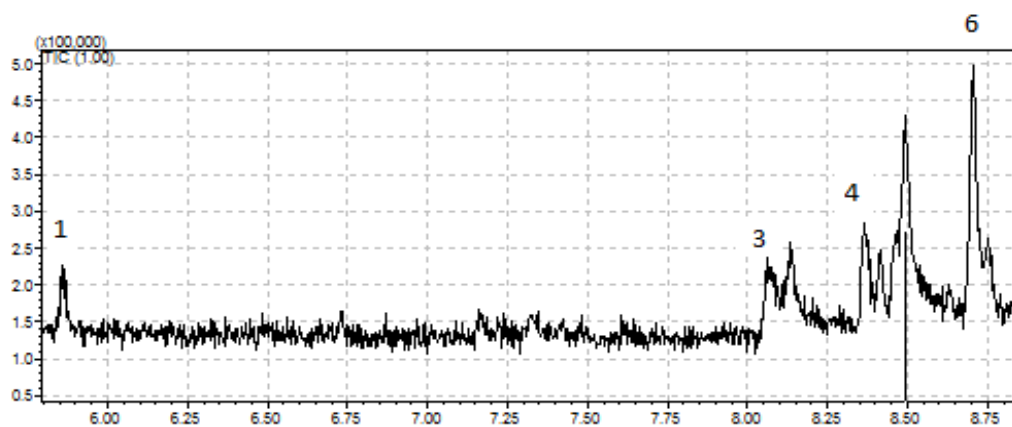
Jokaisen signaalin massaspektri on esitetty kuvassa 29.



Kuva 29. GPAM:n muodostamien signaalien massaspektrit SCAN-ajolla.

Näytemääriä pienennettäessä osa signaaleista ei ollut enää tunnistettavissa (kuva 30). Näytemäärän ollessa 6,6 µg osa signaaleista oli tunnistettavissa kromatogrammissa,

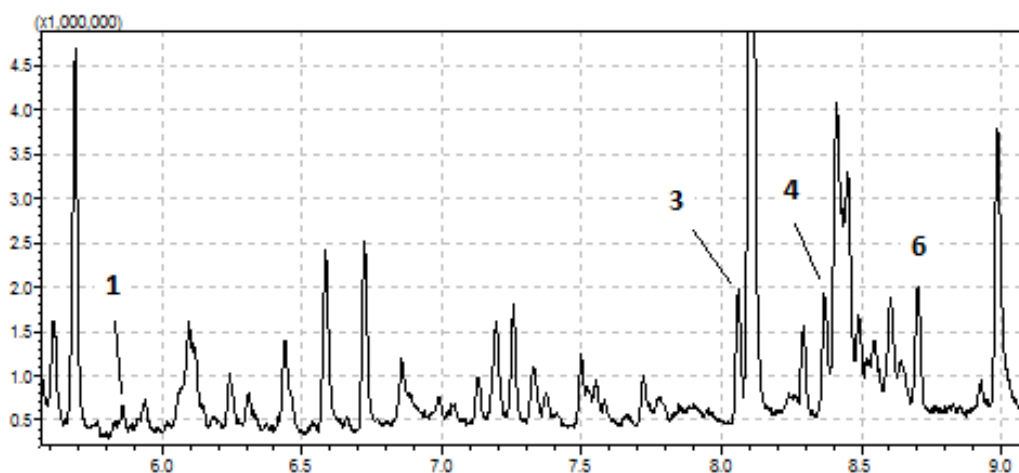
mutta näytemäärän ollessa 2,5 µg tai pienempi, yhtään signaalia ei voitu enää tunnistaa. Lisäksi lämpötilan lasku 500 °C:seen huononsi signaalien detektoimista entisestään.



Kuva 30. GPAM:n kromatogrammi SCAN-ajolla. Käytetty näytemäärä on 6,6 µg ja lämpötila 600 °C.

Pyrolyysituotteiden tunnistaminen tietyiksi yhdisteiksi oli melko hankalaa. Tietokoneen käsittelyohjelma tunnistoi vain yhden massaspektrin kirjastojensa avulla. Signaali numero 3 tunnistettiin yhdisteeksi 2,6-piperidiinidioni. Tämä yhdiste oli muodostunut myös muiden PAM:ien pyrolyysissä, joten GPAM:n spesifiseen tunnistamiseen sitä ei voitu käyttää.

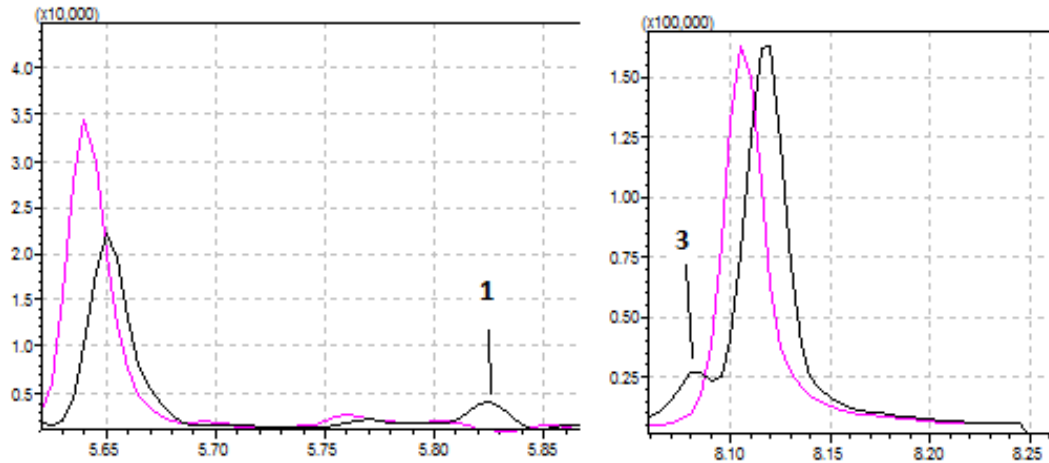
GPAM:n matriisina käytettiin PKM₁:a. Tällöin voitiin jäljitellä tilannetta, jossa PKM₁:sta tehdyssä tuotteessa olisi lisäaineena GPAM:a. Matriisin lisääminen vaikeutti signaalien tunnistamista huomattavasti (kuva 31). Halutut signaalit olivat mahdotonta tunnistaa SCAN-ajolla, jos GPAM:n määrä näytteessä oli riittävän pieni. Lisäksi PKM₁-matriisin kasvattaminen vaikeutti signaalien tunnistamista entisestään.



Kuva 31. SCAN-ajon kromatogrammi, kun näytteessä on GPAM:a 30,7 μg ja PKM₁:a 135,5 μg .

11.1.2 SIM-ajo-ohjelma

GPAM:n osuus papereissa, joissa GPAM:a on käytetty märkälujaliimana, on yleensä 0,2 – 0,4 % ⁶, joten SCAN-ajolla niistä ei GPAM:a voida tunnistaa. SIM-ajolla pystyttiin kuitenkin tunnistamaan huomattavasti näitä pienempiä pitoisuuksia. SIM-ajomenetelmällä kyettiin GPAM tunnistamaan jopa pitoisuudella 2 μg PKM₁:n ollessa 600 μg (kuva 32). Näin pienillä pitoisuuksilla kromatogrammista oli mahdollista tunnistaa vain signaalit **1** ja **3**. Lisäksi kvantitatiiviseen analyysiin näistä kelpasi vain signaali **1**, sillä signaali **3** asettui osittain päällekkäin toisen signaalin kanssa, minkä takia kyseinen signaali oli mahdotonta integroida luotettavasti. Signaalin **3** tunnistaminen täytyi tehdä m/z-luvun 113 avulla, sillä m/z-luvuilla 42 ja 70 signaalia ei voitu erottaa matriisin tuottamasta signaalista.



Kuva 32. GPAM:n tunnistamiseen käytetyt signaalit **1** ja **3** SIM-ajossa. Vasemman puoleisessa kuvassa seurattavat m/z-luvut ovat 108 ja 109. Oikean puoleisessa kuvassa seurattava m/z-luku on 113. Mustalla näyte, jossa on 2 µg GPAM:a ja 600,0 µg PKM₁:a. Punaisella näyte, jossa on 604,0 µg PKM₁:a.

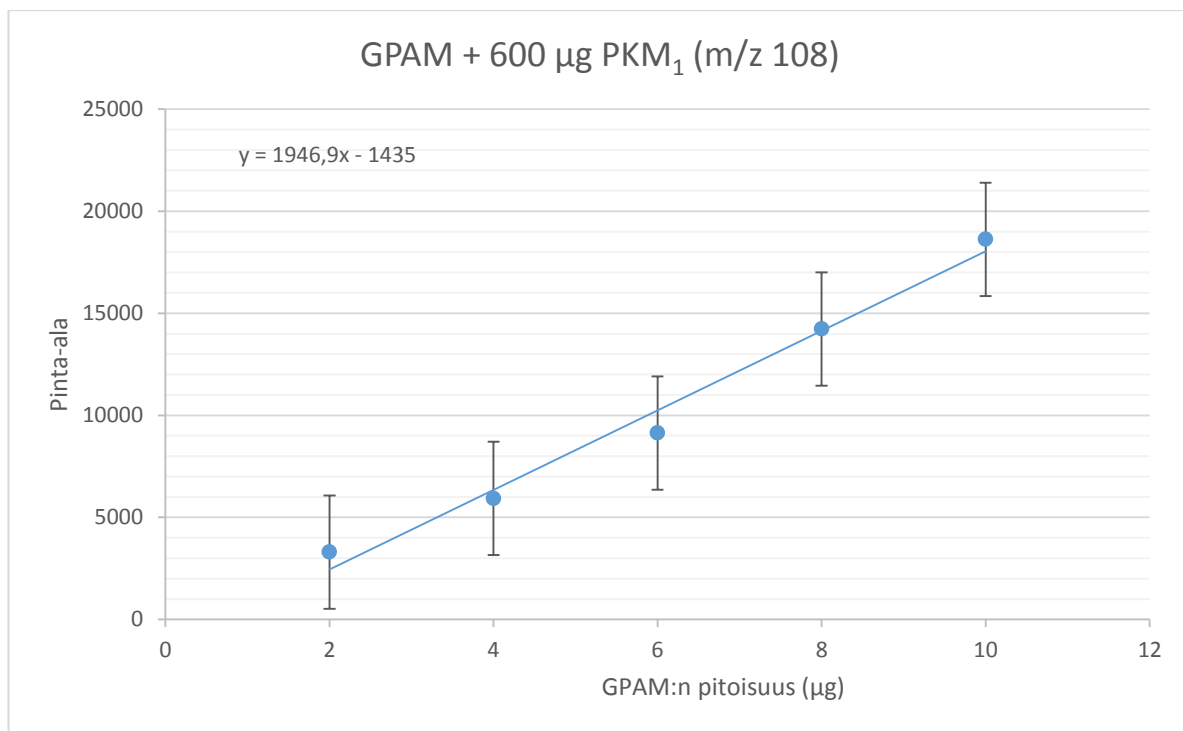
11.1.3 Regressioanalyysi

GPAM:n kvantitatiivista analyysiä varten pyrolysoitiin SIM-ajolla useita näytteitä, joissa oli GPAM:a ja PKM₁:a. GPAM:a lisättiin näytteisiin 2, 4, 6, 8 ja 10 µg PKM₁-matriisiin ollessa 300 µg ja 600 µg. Eri pitoisuuksia mitattiin kutakin viisi kertaa, joten yhteensä näytteitä tuli 50 kpl. Näistä laskettiin **1**- ja **3**-signaalien muodostamat pinta-alat siten, että **1**-signaalin pinta-ala on laskettu m/z-luvusta 108 ja **3**-signaalin pinta-ala m/z-luvusta 113. Jokaiselle pitoisuudelle laskettiin keskiarvo ja keskihajonta (taulukko 9).

Taulukko 9. GPAM:n ja PKM₁-näytteiden pinta-alojen keskiarvot ja keskihajonnat

Pitoisuus (GPAM + PKM₁), µg	Pinta-alojen keskiarvo (m/z 108)	Keskihajonta (m/z 108)	Pinta-alojen keskiarvo (m/z 113)	Keskihajonta (m/z 113)
2 + 300	4731	882	25400	11241
2 + 600	3239	1348	30604	3323
4 + 300	10341	2814	47912	14592
4 + 600	5931	2855	57677	23522
6 + 300	12473	1174	67155	10975
6 + 600	9139	1252	83231	14852
8 + 300	19663	3149	103465	13291
8 + 600	14233	4871	111650	13989
10 + 300	27180	2449	137954	15611
10 + 600	18623	2685	133063	11950

Pinta-alojen laskemisen jälkeen, niiden keskiarvoista muodostettiin regressiosuorat (kuva 33), jolloin niiden avulla voitiin laskea LOD- ja LOQ-arvot sekä korrelaatiokerroin.



Kuva 33. Esimerkki GPAM:n pitoisuuden ja pinta-alojen regressiosuorasta signaalille **1**, kun PKM₁:a on 600 µg.

GPAM:n regressiosuorat olivat melko suoria ja niiden korrelaatiokertoimet (taulukko 10) vahvistivat pinta-alojen ja pitoisuuksien välistä suhdetta ollen kaikilla yli 0,98. Korrelaatiot vahvistivat myös sen, että seuratut signaalit tosiaan muodostuivat GPAM:n pyrolyysissä. Toisaalta pinta-alojen keskinäisissä suhteissa keskihajonta oli melko suurta, jolloin regressiosuorat eivät olleet kovin luotettavia.

Taulukko 10. GPAM:n regressiosuorien LOD- ja LOQ-arvot (kaavat 1 – 3) sekä korrelaatiokertoimet

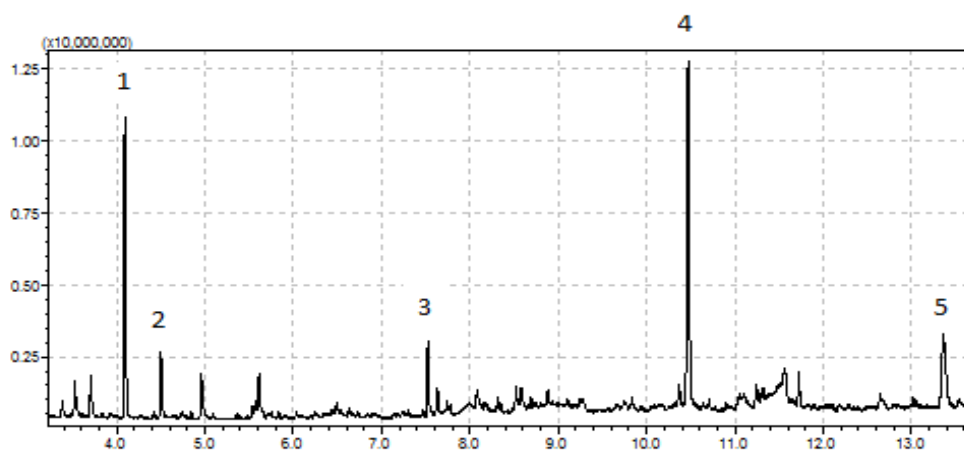
PKM ₁ (µg)	m/z	LOD (µg)	LOQ (µg)	Korrelaatiokerroin
300	108	5,1	15,5	0,984
300	113	5,5	16,6	0,991
600	108	3,6	10,9	0,992
600	113	1,1	3,5	0,999

Eri signaalien ja pitoisuuksien LOD- ja LOQ-arvot vaihtelivat jonkin verran, mikä johtui pinta-alojen suuresta hajonnasta. LOD-arvoista kolme suurinta vaikuttivat järkeviltä, kun taas viimeinen arvo oli liian pieni. Erikoista oli se, että PKM₁:n osuuden kasvaessa, m/z-luvun 108 muodostaman signaalin pinta-ala pieneni. Siitä huolimatta näytemäärä oli suositeltavaa pitää mahdollisimman suurena, jolloin GPAM:n määrä saatiin niin ikään mahdollisimman suureksi ja sitä kautta mahdolliseksi tunnistaa. LOQ-arvoja ei voitu pitää luotettavina pinta-alojen suuren hajonnan takia, vaan pinta-alasta määritettävä kvantitatiivisuus oli vain suuntaa antava. Semikvantitatiivista analyysiä varten näytemäärä olisi tärkeää pitää lähellä arvoa 600 µg, sillä tuloksien perusteella **1** signaalin pinta-ala vaihteli PKM₁:n määrän mukaan. Karkeasti voitiin sanoa, että 600 µg:n näytteessä signaalin numero **1** pinta-alan arvo 3000 vastasi 2 µg GPAM:a. Melko luotettavana toteamisrajana voitiin pitää LOD-arvon ja havaintojen perusteella GPAM:n määrää 3 µg. Näytematriisin ollessa 600 µg, toteamisraja vastaa määrää 5 kg/t.

11.2 PAE

11.2.1 SCAN-ajo-ohjelma

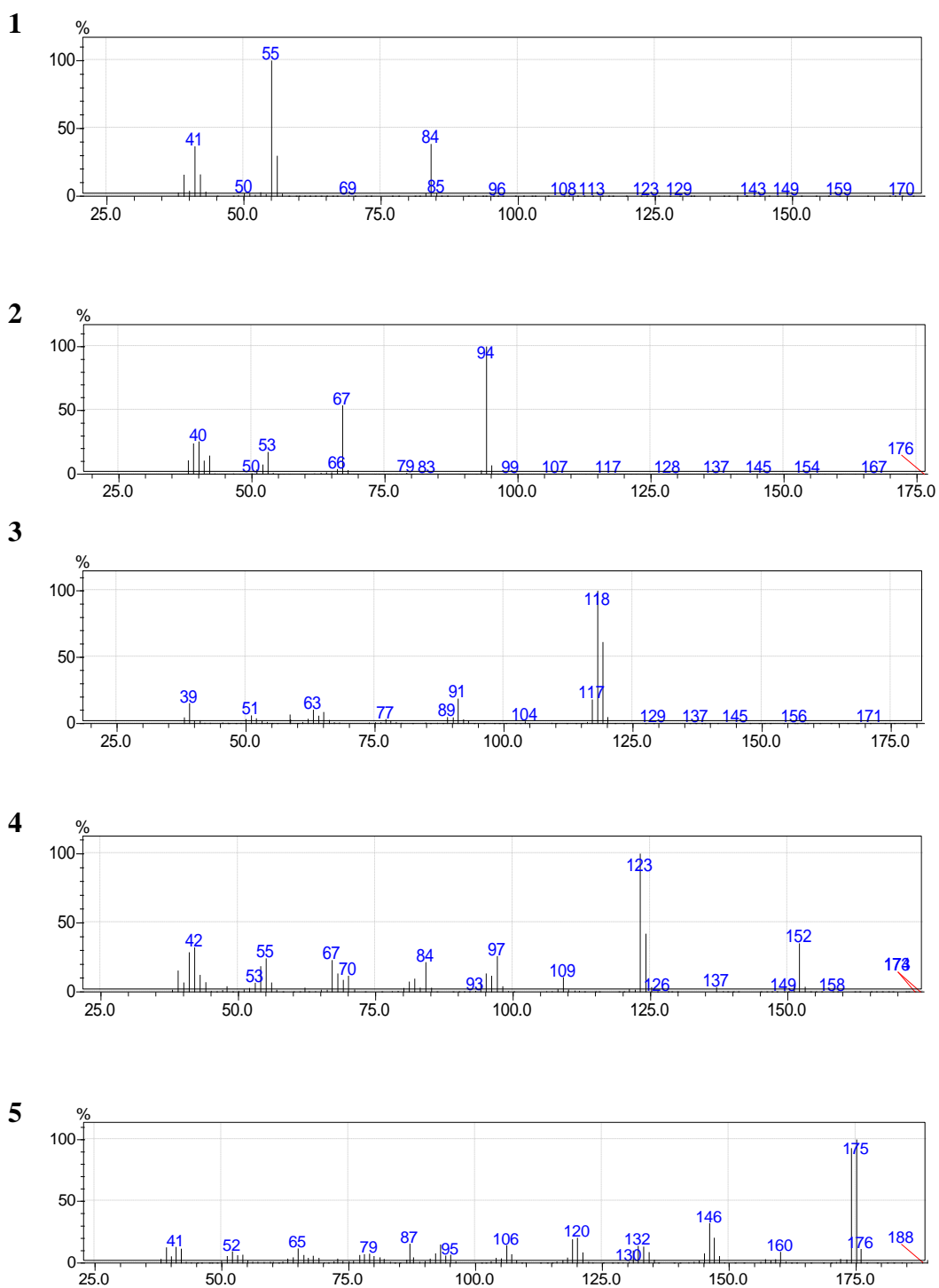
PAE:n analysointi tehtiin samalla tavalla kuin GPAM:n analyysi. Ensin PAE:stä selvitettiin pyrolyysituotteiden antamat signaalit kromatogrammeista (kuva 34) ja signaalien massaspektrit (taulukko 11 ja kuva 35). PAE:n muodostamista signaaleista tarkasteluun valittiin vain suurimmat, sillä näytemäärien pienentyessä vain ne näkyivät kromatogrammeissa.



Kuva 34. PAE:n kromatogrammi SCAN-ajolla. Käytetty näytemäärä on 98,0 µg ja lämpötila 600 °C.

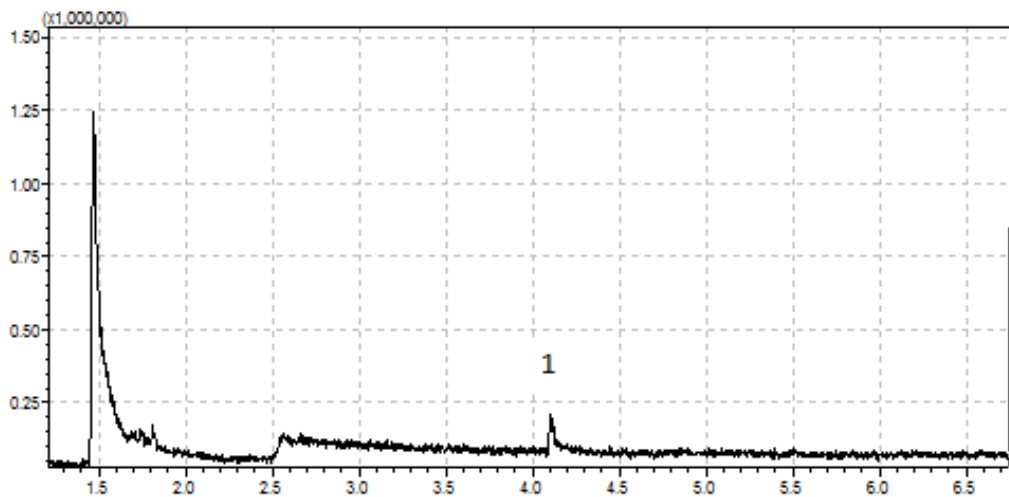
Taulukko 11. PAE:n m/z-suhteet näytemäärällä 98,0 µg

Signaali	Retentioaika (min)	m/z
1	4,095	<u>55/56/84</u>
2	4,500	<u>67/94</u>
3	7,525	91/ <u>118/119</u>
4	10,475	<u>123/124/152</u>
5	13,365	146/174/ <u>175</u>



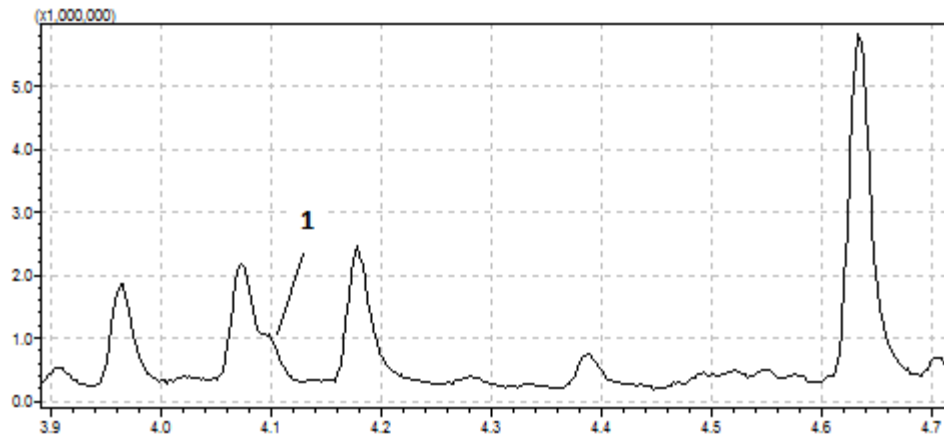
Kuva 35. PAE:n muodostamien signaalien massaspektrit.

Pienillä pitoisuuksilla PAE muodosti ainoastaan yhden signaalin hiilidioksidin lisäksi (kuva 36). Toisaalta tämä signaali näkyi jopa alle 1 μg :n painoisissa näytteissä. Lämpötilan lasku 500 $^{\circ}\text{C}$:seen ei parantanut signaalien näkyvyyttä.



Kuva 36. PAE:n kromatogrammi SCAN-ajolla. Käytetty näytemäärä on 1 μg ja lämpötila 600 $^{\circ}\text{C}$.

SCAN-ajolla PAE:n tunnistaminen piti tehdä vain yhden signaalin perusteella. Toisaalta kyseinen signaali näkyi selvästi pienilläkin pitoisuuksilla. Käsittelyohjelman ja kirjallisuuden³ perusteella signaali tunnistettiin syklopentanoniksi. Vaikka kyseinen signaali erottui selvästi puhtaan näytteen pyrolyysissä, sitä ei voitu käyttää näytteissä, joissa oli PKM₁:a, sillä kyseinen signaali osui osittain PKM₁:n muodostaman signaalin kanssa päällekkäin (kuva 37).

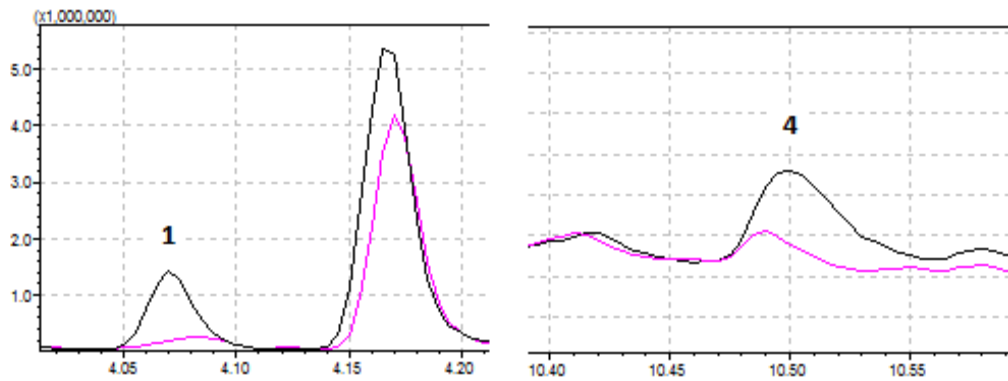


Kuva 37. SCAN-ajon kromatogrammi, kun näytteessä on PAE:a 5 μg ja PKM₁:a 235 μg .

11.2.2 SIM-ajo-ohjelma

PAE:a käytetään tuotteissa yleensä hieman enemmän kuin GPAM:a. Pitoisuudet ovat yleensä alle arvon 1 %, mutta myös suuremmat pitoisuudet ovat mahdollisia. Siitä huolimatta pitoisuudet ovat niin pieniä, että SCAN-ajolla tunnistusta ei voitu tehdä. Lisäksi PKM₁:n muodostamat signaalit menivät päällekkäin PAE:n muodostamien signaalien kanssa, mikä vaikeutti tunnistamista entisestään. Näin ollen tunnistaminen kannatti tehdä SIM-ajolla.

PAE:n tapauksessa SIM-ajolla saatiin tunnistettua signaalit **1** ja **4**. Nämä signaalit pystyttiin tunnistamaan vähintään PAE:n määrällä 2 μg . Tunnistamista vaikeutti kuitenkin PKM₁:n muodostamat signaalit samoille kohdille PAE:n muodostamien signaalien kanssa (kuva 38). Riippumatta m/z-luvusta PKM₁-matriisi muodosti signaalin samaan kohtaan. SIM-ajo-ohjelmaan valitut ionit olivat ainoat, joilla PAE pystyttiin riittävän suurella pitoisuudella erottamaan käytetystä näytematriisista.



Kuva 38. PAE:n tunnistamiseen käytetyt signaalit **1** ja **4** SIM-ajossa. Vasemman puoleisessa kuvassa seurattavat m/z-luvut ovat 55, 56 ja 84. Oikean puoleisessa kuvassa seurattavat m/z-luvut ovat 123, 124 ja 152. Mustalla näyte, jossa on 10 µg PAE:a ja 604,0 µg PKM₁:a. Punaisella näyte, jossa on 604,0 µg PKM₁:a.

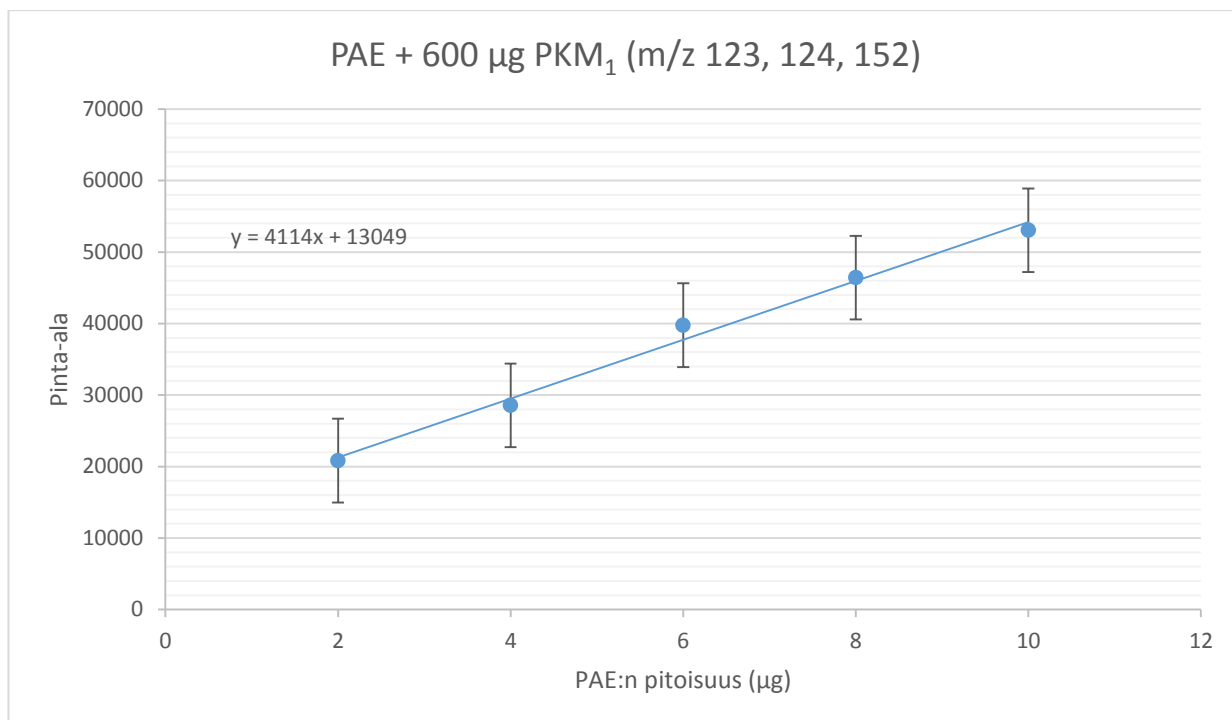
11.2.3 Regressioanalyysi

PAE:n tarkka kvantitatiivinen analyysi osoittautui mahdottomaksi PKM₁:n muodostamien signaalien takia, mutta suunta antavaa tietoa regressioanalyysistä oli mahdollista saada. PAE:n regressioanalyysi tehtiin samalla tavalla kuin GPAM:n tapauksessa eli SIM-ajolla. Näytteiden massat olivat samat sekä toistoja tehtiin yhtä paljon eli yhteensä mitattiin 50 eri näytettä. Lisäksi tässä tapauksessa laskettiin myös PKM₁:n muodostamien signaalien pinta-alat, jolloin pystyttiin arvioimaan toteamisrajoja myös vertailemalla PKM₁:n ja PAE:n pinta-aloja keskenään. Pinta-alat ja keskihajonnat ovat koottu taulukkoon 12.

Taulukko 12. PAE:n ja PKM₁:n pinta-alojen keskiarvot ja keskihajonnat.

Näyte (PAE + PKM ₁), µg	Pinta-alojen keskiarvo (m/z 55, 56, 84)	Keskihajonta (m/z 55, 56, 84)	Pinta-alojen keskiarvo (m/z 123, 124, 152)	Keskihajonta (m/z 123, 124, 152)
2 + 300	436341	29712	17896	1204
2 + 600	730597	69012	20838	1051
4 + 300	706252	184401	29042	3569
4 + 600	967197	105476	28574	727
6 + 300	1003108	202328	48910	10206
6 + 600	1218682	185507	39778	2948
8 + 300	1463079	250495	61334	20633
8 + 600	1527858	169641	46417	1664
10 + 300	1706024	459653	73118	16491
10 + 600	2035298	64301	53057	5459
0 + 300	232340	23461	6079	1326
0 + 600	416097	41697	10460	877

Pinta-alojen laskemisen jälkeen, niiden keskiarvoista muodostettiin regressiosuorat (kuva 39), jolloin niiden avulla voitiin laskea LOD- ja LOQ-arvot sekä korrelaatiokerroin.



Kuva 39. Esimerkki PAE:n pitoisuuden ja pinta-alojen regressiosuorasta signaalista **4**, kun PKM₁:a on 600 µg.

PAE:n regressiosuorat olivat kaikki melko tarkkoja korrelaatiokertoimien ollessa kaikilla vähintään 0,98 (taulukko 13). Toisaalta pinta-alojen pitoisuuskohtaiset erot olivat melko suuria keskihajonnan mukaan, joten suorien luotettavuus ei ollut näin pienellä otoksella kovinkaan suuri.

Taulukko 13. PAE:n regressiosuorien LOD- ja LOQ-arvot (kaavat 1 – 3) sekä korrelaatiokerroimet

PKM ₁ (µg)	m/z	LOD (µg)	LOQ (µg)	Korrelaatiokerroin
300	55, 56, 84	2,8	8,5	0,995
300	123, 124, 152	2,7	8,3	0,995
600	55, 56, 84	4,8	14,6	0,986
600	123, 124, 152	2,8	8,5	0,995

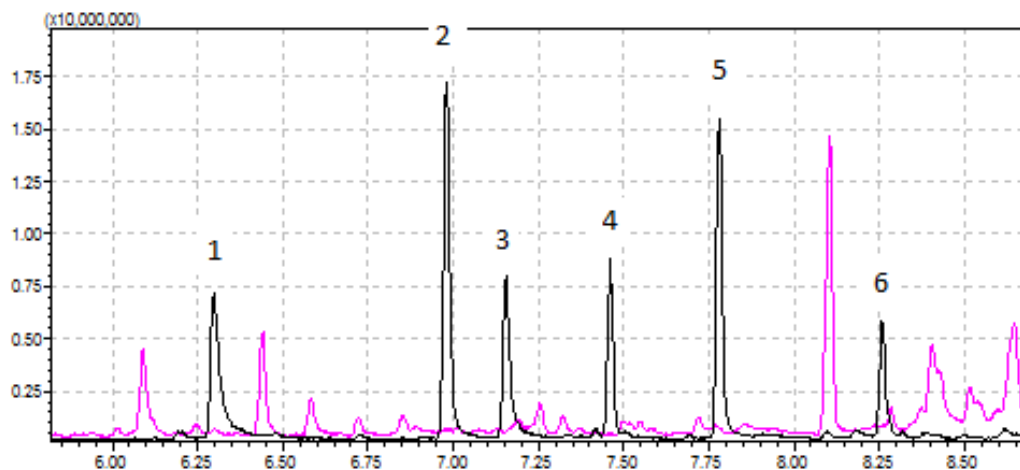
PAE:n regressiosuorien avulla lasketut LOD- ja LOQ-arvot olivat yhtä poikkeusta lukuun ottamatta lähes samat. Näitä arvoja voitiinkin pitää luotettavina, mitä tuki myös korrelaatiokertoimien suuruus. Signaalin numero **1** antamat pinta-alat olivat loogiset ja niistä oli mahdollista arvioida näytteen PAE-pitoisuutta siten, että pinta-ala kasvaa 200000 – 300000 PAE:n 2 µg lisäyksellä. Pinta-aloissa oli kuitenkin huomattava, että 300 µg PKM₁:a muodosti noin 200000 kokoisen signaalin. Näin ollen kvantitatiivisessa analyysissä pitoisuuden laskemisessa oli huomioitava näytteen kokonaispaino. Kvantitatiivista analyysiä ei kuitenkaan voitu pitää kovinkaan tarkkana, sillä pinta-aloilla oli suuret keskihajonnat. Signaalin numero **4** muodostama pinta-ala oli vaikeampi integroida, koska muodostunut signaali oli huomattavasti pienempi kuin signaali numero **1**. Lisäksi signaalin ympäristössä oli useita samojen m/z-arvojen muodostamia signaaleja, jolloin signaalin alatasoa oli vaikea arvioida. Näin ollen signaalia numero **4** ei voitu käyttää kvantitatiivisessa analyysissä, mutta sitä voitiin hyödyntää PAE:n tunnistamisen varmistuksessa. On kuitenkin huomattava, että matriisin muuttaminen voi vaikuttaa signaalin numero **1** muodostamaan pinta-alaan, joten varman tuloksen saamiseksi PAE-pitoista näytettä olisi hyvä verrata referenssinäytteeseen. PAE:n toteamisrajana voitiin pitää LOD-arvojen ja havaintojen perusteella määrää 3 µg. Näytematriisin ollessa 600 µg, määrä vastasi pitoisuutta 5 kg/t.

11.3 UF ja fenoliformaldehydi (PF)

11.3.1 Signaalien identifioiminen

UF:n muodostamien signaalien tunnistaminen tehtiin hieman eri tavalla kuin GPAM:n ja PAE:n tapauksissa. UF ei ollut puhtaassa muodossa, vaan analyysihin käytettiin UF-PKM₂:a, joten signaalien tunnistaminen täytyi tehdä vertailemalla UF-PKM₂:n ja PKM₂:n signaaleja keskenään (kuva 40). Ainoat eroavat signaalit, jotka voitiin havaita varmasti myös pienillä pitoisuuksilla, eivät todennäköisesti olleet UF:n muodostamia. Sen sijaan kyseiset signaalit vaikuttavat olevan PF:n muodostamia (taulukko 14). UF-PKM₂:n suurilla pitoisuuksilla voitiin löytää myös kohtuullisen suuria todennäköisiä typpiyhdisteiden muodostamia signaaleja, mutta UF:n tunnistamiseen niitä ei

kuitenkaan voitu käyttää, sillä typpimäärittelyn mukaan UF-PKM₂:ssa olevista typpipitoisista yhdisteistä suurin osa oli muita kuin UF:a.

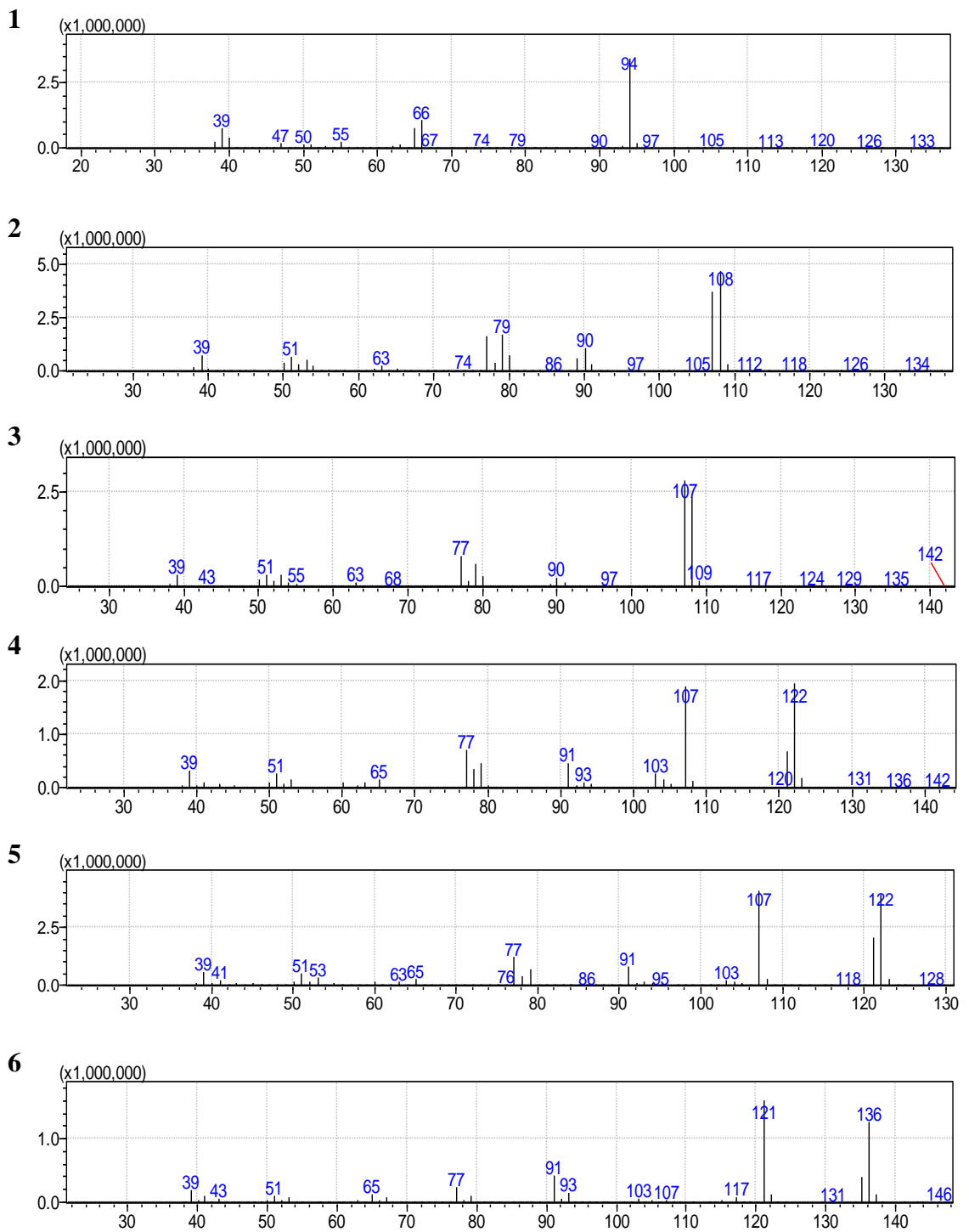


Kuva 40. Mustalla UF-PKM₂:n muodostama kromatogrammi näytemäärällä 70,5 µg ja punaisella PKM₂:n muodostama kromatogrammi näytemäärällä 181,5 µg.

Taulukko 14. PF:n spesifiset signaalit

Signaali	Retentioaika (min)	m/z	Yhdiste
1	6,300	65/66/94	Fenoli
2	7,000	77/79/107/108	2-metyylifenoli
3	7,155	77/79/107/108	4-metyylifenoli
4	7,460	77/91/107/121/122	2,6-dimetyylifenoli
5	7,780	77/91/107/121/122	2,5-dimetyylifenoli
6	8,260	91/121/135/136	2,3,5-trimetyylifenoli

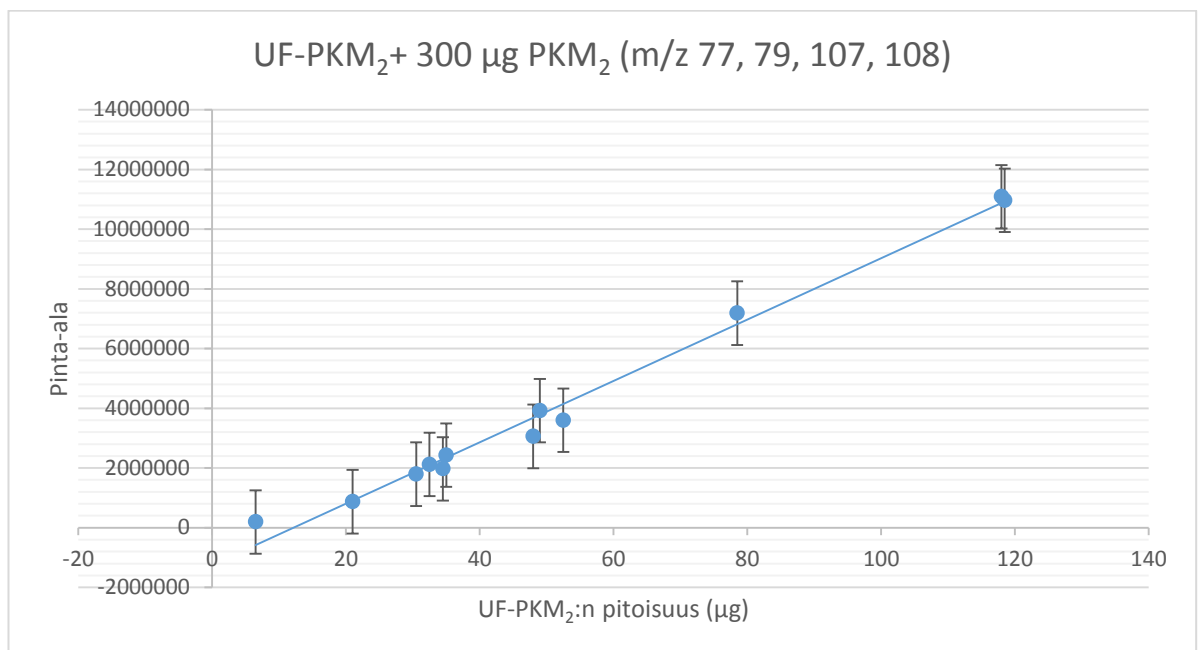
Jokaisen signaalin massaspektri on esitetty kuvassa 41.



Kuva 41. PF:n muodostamien signaalien massaspektrit.

11.3.2 Regressioanalyysi

Kvantitatiiviseen analyysiin mitattiin 12 näytettä, joilla oli sattumanvarainen PF-pitoisuus. PF:n tarkkaa pitoisuutta UF-PKM₂:ssa ei tiedetty, joten määrät ovat esitetty UF-PKM₂:n määrinä. UF-PKM₁ mitattiin homogenisoidusta massasta ja näytteisiin lisättiin jokaiseen 290 – 310 µg PKM₂:a. Näytteiden kromatogrammeista laskettiin signaalien **1** – **6** pinta-alat ja niistä muodostettiin regressiosuorat (kuva 42). Regressiosuorien avulla PF:lle määritettiin LOD- ja LOQ-arvot.



Kuva 42. Esimerkki UF-PKM₂:n pitoisuuden ja pinta-alojen regressiosuorasta signaalista **2**, kun PKM₂:a on 300 µg.

Regressiosuorat olivat jokaisen signaalin tapauksessa melko tarkkoja korrelaatiokertoimien ollessa kaikilla yli 0,98 (taulukko 15).

Taulukko 15. PF:a sisältävän UF-PKM₂:n regressiosuorien LOD- ja LOQ-arvot (kaavat 1 – 3) sekä korrelaatiokerroimet

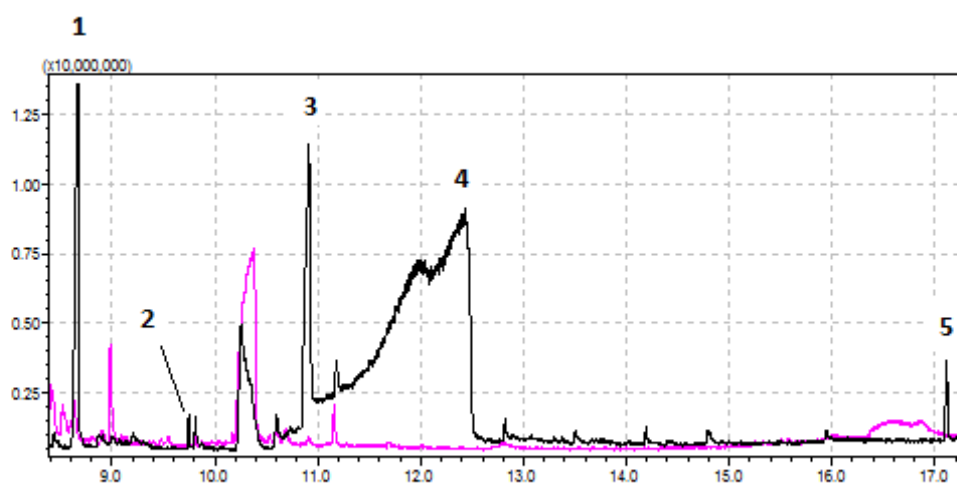
Signaali	LOD (µg)	LOQ (µg)	Korrelaatiokerroin
1	23,3	70,5	0,988
2	12,2	37,0	0,996
3	15,2	46,0	0,994
4	17,1	51,7	0,993
5	14,4	43,5	0,995
6	19,4	58,7	0,991

Jotta tuloksista olisi voitu tehdä esitettyjä tarkempia johtopäätöksiä, PF:n pitoisuus UF-PKM₂:ssa olisi pitänyt selvittää. Tuloksien perusteella voitiin kuitenkin sanoa, että PF voidaan tunnistaa alle 10 µg pitoisuuksilla. UF:n tunnistamiseen käytettävää menetelmää ei voitu käytetyn UF-PKM₂:n avulla tehdä, koska UF:n pitoisuus massassa oli huomattavan pieni. Lisäksi muiden tyyppiyhdisteiden olemassaolo teki UF:n pyrolyysituotteiden varman identifioimisen erittäin vaikeaksi.

11.4 MF

11.4.1 Signaalien identifioiminen

MF:n signaalien tunnistus tehtiin UF:n tapaan vertailemalla MF-PKM₃:n kromatogrammia PKM₃:n kromatogrammiin (kuva 43). MF-PKM₃:n kromatogrammista määritettiin viisi signaalia, joiden avulla MF:n olemassaolo voitiin todentaa (taulukko 16). Näistä signaaleista kolme identifioitiin käsittelyohjelman avulla tietyiksi yhdisteiksi.

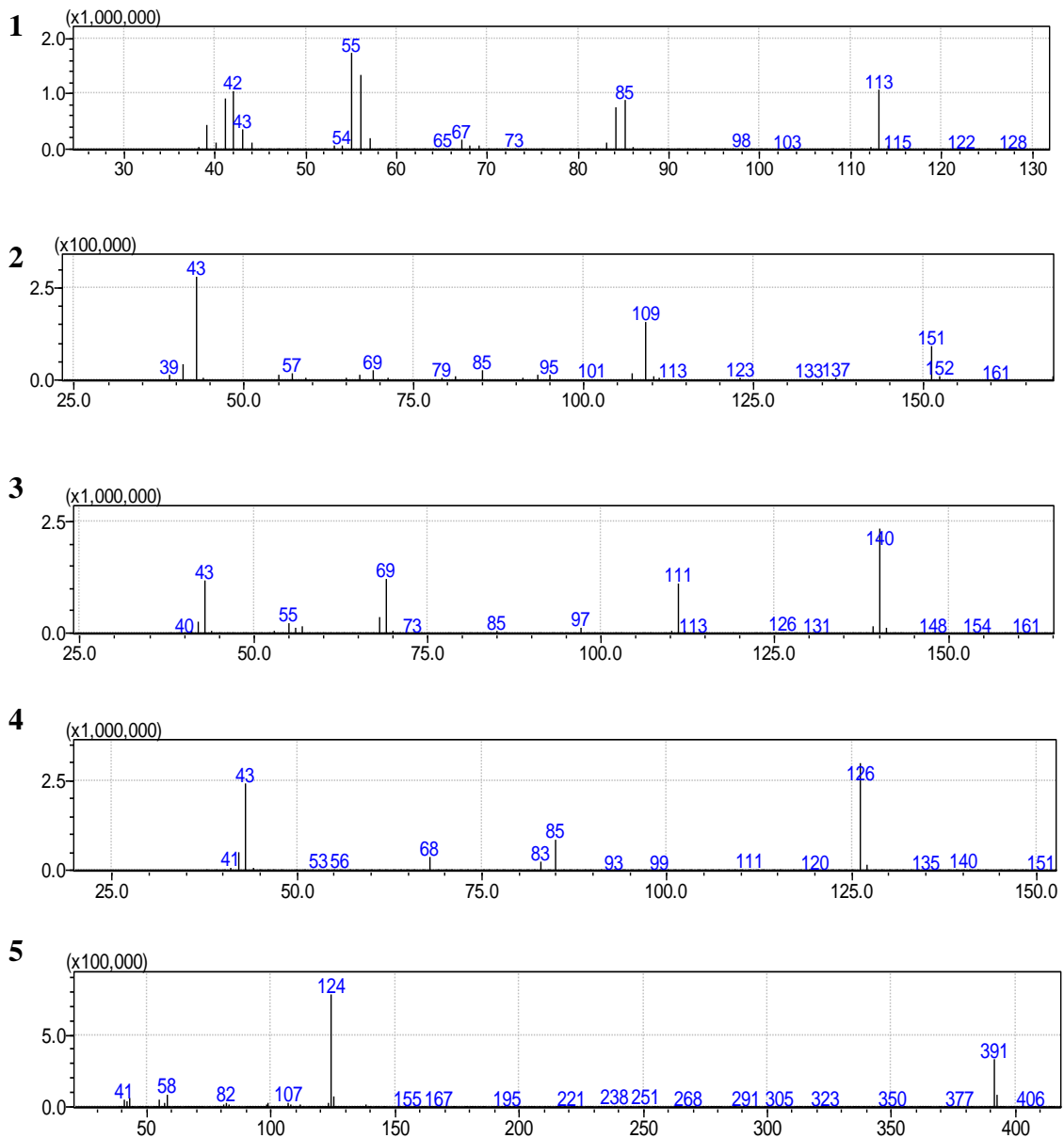


Kuva 43. Mustalla MF-PKM₃:n muodostama kromatogrammi näytemäärällä 171,0 µg ja punaisella PKM₃:n muodostama kromatogrammi näytemäärällä 107,0 µg.

Taulukko 16. MF:n tunnistamiseen käytetyt signaalit

Signaali	Retentioaika (min)	m/z	Yhdiste
1	8,665	<u>55</u> /56/84/85/113	Kaprolaktaani
2	9,750	<u>43</u> /109/151	2,4,7,9-tetrametyyli- 5-dekyyni-4,7-dioli
3	10,910	43/69/111/ <u>140</u>	-
4	11,000 – 12,500	43/85/ <u>126</u>	Melamiini
5	17,110	<u>124</u> /391	-

Jokaisen signaalin massaspektri on esitetty kuvassa 44.

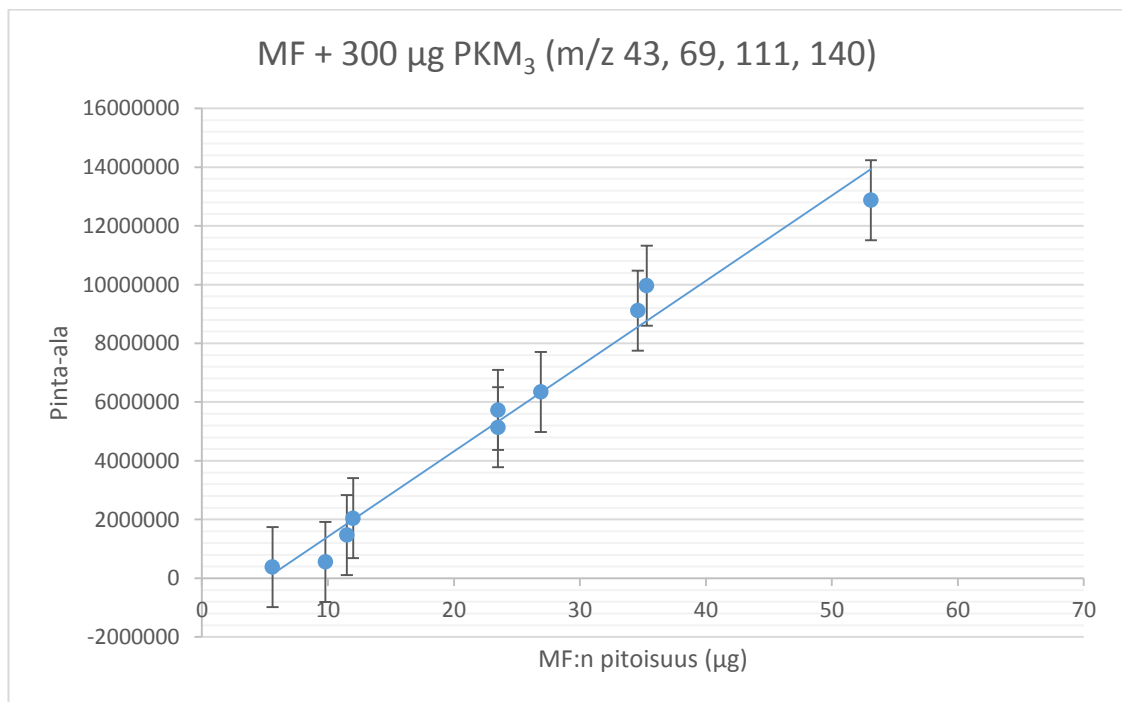


Kuva 44. MF:n muodostamien signaalien massaspektit.

Tunnistetuista signaaleista numero **2** osoittautui mahdottomaksi tunnistaa pienillä MF-pitoisuuksilla. Lisäksi melamiinin muodostama signaali oli niin laaja, että sitä oli mahdotonta integroida luotettavasti. Tämän takia kyseistä signaalia ei voitu käyttää kvantitatiivisuutta tarkasteltaessa.

11.4.2 Regressioanalyysi

Kvantitatiiviseen analyysiin valittiin signaalit **1**, **3** ja **5**. Analyysiin tehtiin 12 näytettä sattumanvaraisilla MF:n määrillä kuitenkin niin, että jokaiseen lisättiin 290 – 310 µg PKM₃:a. Näyte, jossa oli MF:a 1,5 µg, ei pystytty identifioimaan yhtään signaalia, joten sitä ei voitu käyttää analyysissä. Lopulta siis analyysissä käytettiin 11 näytettä, joista laskettiin signaalien **1**, **3** ja **5** pinta-alat ja niistä muodostettiin regressiosuorat (kuva 45). Regressiosuorien avulla MF:lle määritettiin LOD- ja LOQ-arvot (taulukko 17).



Kuva 45. Esimerkki MF:n pitoisuuden ja pinta-alojen regressiosuorasta signaalista **3**, kun PKM₃:a on 300 µg.

Regressiosuorissa oli huomattavasti hajontaa toistensa suhteen (taulukko 17). Ainoastaan signaalin numero **3** muodostaman regressiosuoran korrelaatiokerroin oli lähellä arvoa 0,99. Signaalin numero **5** muodostama regressiosuora oli kohtuullisen tarkka, mutta signaalin numero **1** muodostamissa pinta-aloissa oli niin suuri hajonta, ettei regressiosuoraa ei voitu pitää luotettavana.

Taulukko 17. MF:n regressiosuorien LOD- ja LOQ-arvot (kaavat 1 – 3) sekä korrelaatiokerroimet

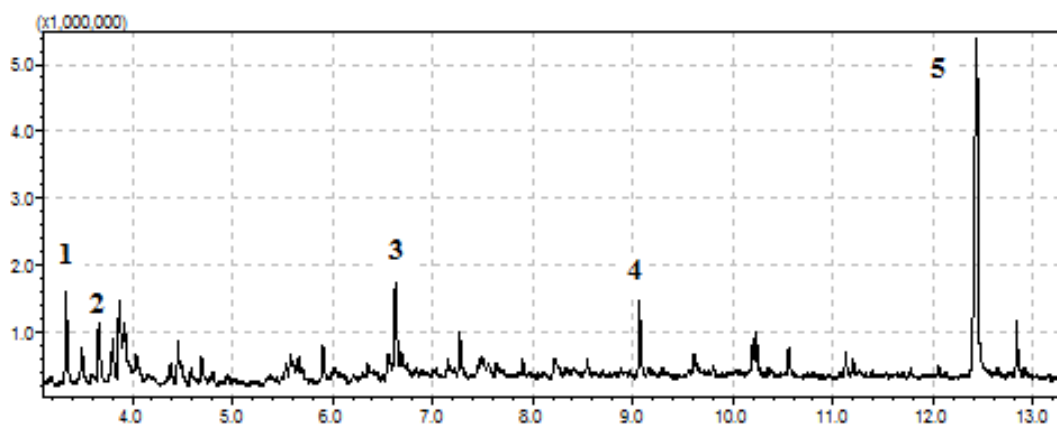
Signaali	LOD (μg)	LOQ (μg)	Korrelaatiokerroin
1	105,6	320,1	0,587
3	11,1	33,5	0,988
5	29,2	88,4	0,934

Signaalien **1** ja **5** pinta-alojen muodostamissa regressiosuorissa oli suuria epätarkkuuksia, joten niitä ei voitu käyttää kvantitatiivisessa analyysissä edes suuntaa antavina. Signaalin numero **3** regressiosuora taas oli riittävän tarkka, joten pitoisuuksia selvittäessä oli suotavaa käyttää kyseisen signaalin pinta-aloja. Suunta antavana tuloksena voitiin sanoa, että signaalin numero **3** pinta-alan ollessa 1400000, MF:a oli noin 10 μg . Havaintojen ja LOD-arvojen perusteella MF:n toteamisrajana voitiin pitää 10 μg . Näytematriisin ollessa 300 μg , toteamisraja vastasi MF:n pitoisuutta 33 kg/t. Todellinen toteamisraja voi olla tätä alhaisempi, sillä MF:n pitoisuus oli määritetty typpipitoisuuden avulla. Jos MF-PKM₃:ssa esiintyi muita typpipitoisia yhdisteitä, jotka eivät ole referenssimassassa, MF:n pitoisuus, MF-PKM₃:ssa, saattoi olla mitattua pienempi.

11.5 Kitosaani

11.5.1 Signaalien identifioiminen

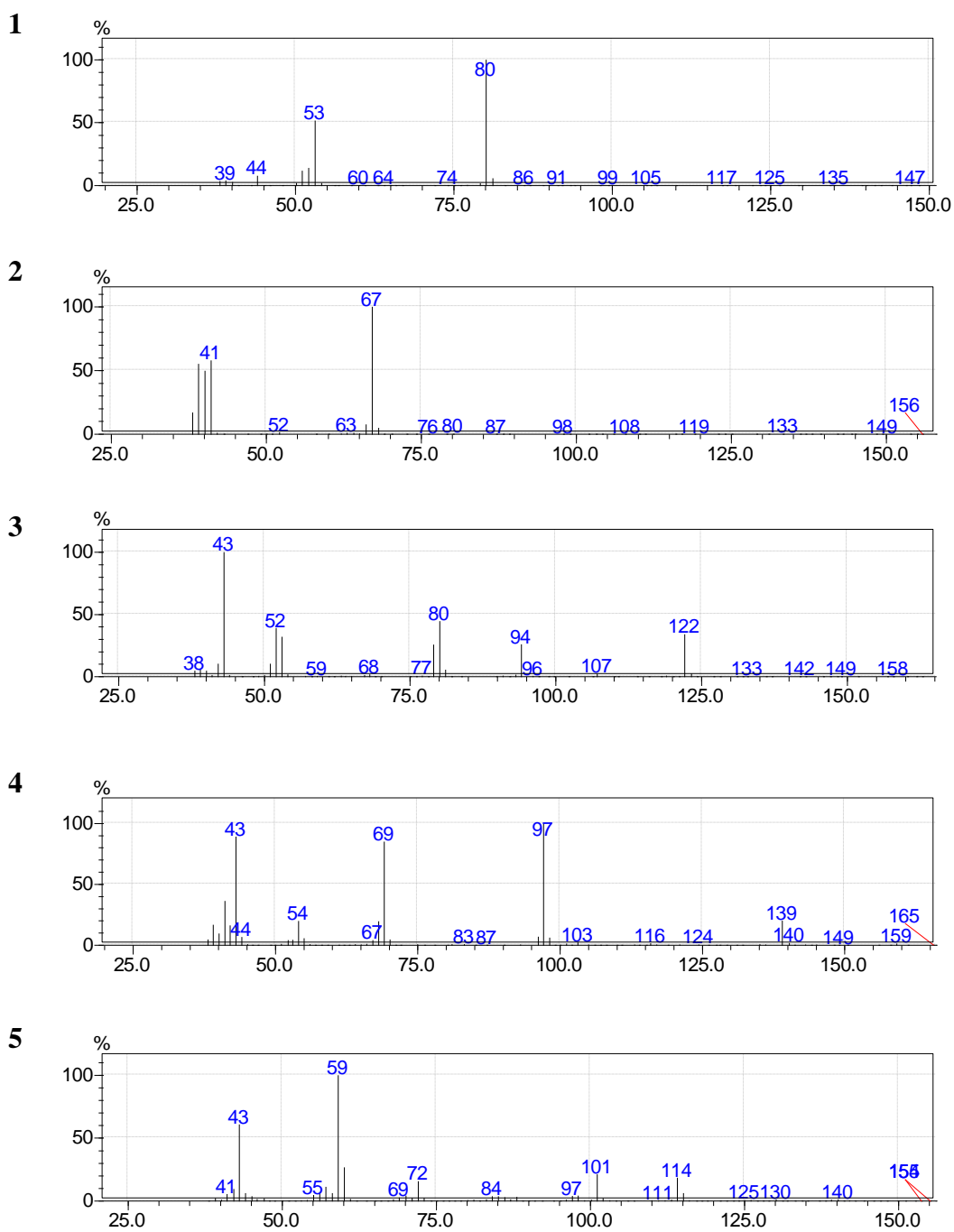
Kitosaanin analyysit aloitettiin pyrolysoimalla sitä suurilla pitoisuuksilla, jolloin saatiin selville, mitä signaaleja kitosaani muodosti (kuva 46). Tämän jälkeen kitosaanin muodostamaa kromatogrammia verrattiin PKM₁:n muodostamaan kromatogrammiin, jolloin saatiin selville kitosaanin tunnistamiseen käytetyt signaalit. Signaalien retentioajat on listattu taulukkoon 18 ja massaspektrit kuvaan 47.



Kuva 46. Kitosaanin kromatogrammi SCAN-ajolla. Käytetty näytemäärä on 112,5 µg ja lämpötila 600 °C.

Taulukko 18. Kitosaanin tunnistamiseen käytetyt signaalit

Signaali	Retentioaika (min)	m/z
1	3,350	53/ <u>80</u>
2	3,670	39/40/41/ <u>67</u>
3	6,650	<u>43</u> /52/53/79/80/94/122
4	9,090	43/69/ <u>97</u> /139
5	12,430	43/ <u>59</u> /72/101/114

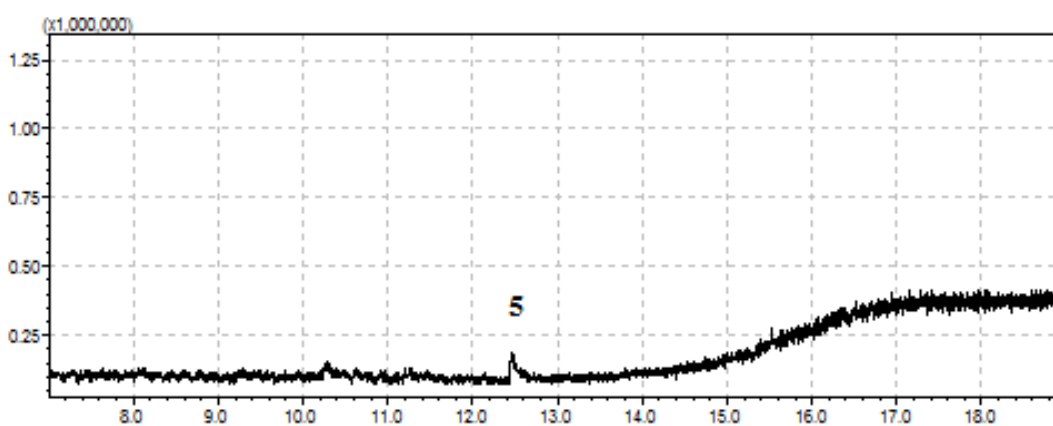


Kuva 47. Kitosaanin muodostamien signaalien massaspektrit.

Analyseissä käytetyn kitosaanin deasetylointiaoste oli 75 – 85 %, joten oli mahdollista, että osa pyrolyysituotteista oli kitiinistä lähtöisin. Lisäksi oli todennäköistä, että kitosaani ja kitiini muodostavat osittain samoja pyrolyysituotteita. Tässä tutkimuksessa

kuitenkin oletettiin, että edellä määritetyt signaalit muodostuivat kitosaanista. Täyden varmuuden saamiseksi, tulisi kitosaanin ja kitiinin pyrolyysituotteita verrata keskenään.

Koska kitosaania ei saatu nestemäiseen muotoon, mittaukset jouduttiin tekemään kiinteällä aineella. Tästä syystä näytemäärät jäivät melko suuriksi, mikä vaikeutti toteamisrajan määrittämistä. SCAN-ajolla pienimmät näytemäärät, joilla yhdiste voitiin todeta, oli noin 7,5 µg (kuva 48). SIM-ajo-ohjelmalla tunnistamisessa voitiin päästä huomattavasti pienempiin pitoisuuksiin. Välineiden asettamisrajoissa kitosaani pystyttiin kuitenkin tunnistamaan pitoisuudella 3,5 µg näytematriisin ollessa 600 µg.



Kuva 48. Kitosaanin kromatogrammi SCAN-ajolla. Käytetty näytemäärä on 7,5 µg ja lämpötila 600 °C.

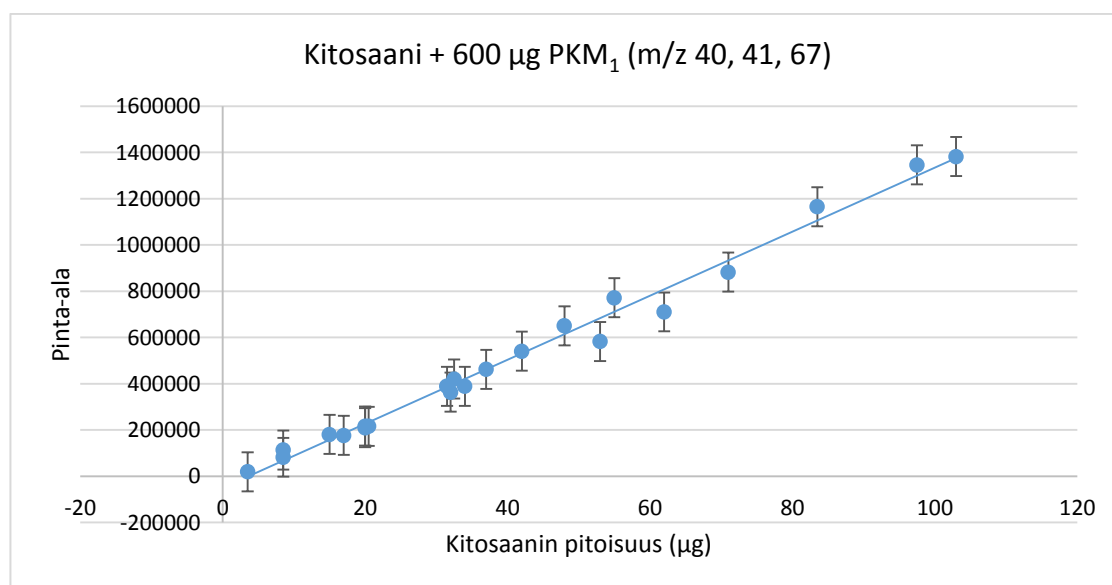
11.5.2 Regressioanalyysi

Kitosaanin regressioanalyysi suoritettiin samalla tavalla kuin MF:n tapauksella, sillä erolla, että ajo-ohjelmalla käytettiin SIM-menetelmää. Analyysiin valittiin signaalit **1** – **5** ja niiden massaspektreistä valittiin sopivat ionit, joista pinta-alat määritettiin (taulukko 19). Näihin m/z-lukuihin päädyttiin, jotta signaali ei häiriintyisi näytematriisin vaikutuksesta.

Taulukko 19. Signaalien pinta-alojen laskemiseen käytetyt ionit

Signaali	m/z
1	53/80
2	40/41/67
3	79/80/94/122
4	139
5	59/72/101/114

Regressioanalyysiin valittiin 22 näytettä erilaisilla kitosaanipitoisuuksilla. Kitosaania punnittiin jokaiseen näytteeseen sattumanvaraisesti 3,5 – 110 µg ja PKM₁:a noin 600 µg. Näiden näytteiden kromatogrammeista laskettiin taulukossa 19 määrättyjen signaalien pinta-alat ja niistä muodostettiin regressiosuorat (kuva 49). Regressiosuorien avulla kitosaanille määritettiin LOD- ja LOQ-arvot (taulukko 20).



Kuva 49. Esimerkki kitosaanin pitoisuuden ja pinta-alojen regressiosuorasta signaalille 2, kun PKM₁:a on 600 µg.

Taulukko 20. Kitosaanin regressiosuorien LOD- ja LOQ-arvot (kaavat 1 – 3) sekä korrelaatiokerroimet

Signaali	LOD (μg)	LOQ (μg)	Korrelaatiokerroin
1	10,6	32,2	0,992
2	9,0	27,1	0,994
3	10,9	33,0	0,991
4	10,6	32,1	0,992
5	42,9	130,1	0,884

Neljän ensimmäisen signaalin regressiosuorista lasketut LOD- ja LOQ-arvot olivat hyvin lähellä toisiaan. Signaalin **5** LOD- ja LOQ-arvot olivat huomattavan paljon suuremmat, mikä johtui pinta-alojen suuresta hajonnasta. Laskennalliset toteamisrajat olivat havaittuja huomattavasti suuremmat, mikä johtui korrelaatioiden pienuudesta. Huomattavaa oli, että kitosaanin regressiosuorat näyttivät samoilta signaaleille **1 – 4** riippumatta, mistä ionista pinta-ala oli laskettu. Näin ollen voitiin olettaa, että regressiosuorien korrelaatioiden pienuus selittyi ainakin osittain punnitsemisvirheestä tai aineen heterogeenisyydestä. Tarkemman toteamisrajan saamiseksi tulisi kitosaani olla täysin puhdasta ja mielellään nestemuodossa, jolloin näytteet saataisiin tehtyä pienemmillä kitosaanipitoisuuksilla.

12 Yhteenveto

Työn tulokset vaihtelivat odotetusti. Pyrolyysimenetelmä osoittautui varsin toimivaksi osalle märkälujaliimoille, kun taas osalle menetelmä asetti erilaisia haasteita. Suurin haaste menetelmällä oli mitata märkälujaliimoja pienillä pitoisuuksilla. Varsinkin märkälujaliimoja, joita käytetään tuotteissa pieniä määriä, voi olla mahdotonta tunnistaa. Lisäksi märkälujaliimojen kvantitatiivisissa analyyseissä oli epäluotettavuuksia.

Pyrolyysimenetelmällä pystyttiin tunnistamaan, UF:a lukuun ottamatta, kaikki tutkitut yhdisteet. Lisäksi UF-PKM₂:sta voitiin tunnistaa PF:n olemassa olo ja sille tehtiin muiden yhdisteiden tapaan regressioanalyysi. Toteamisrajat olivat pääsääntöisesti

melko matalia ja yhteisenä havaintona voitiin sanoa, että näytemäärän ollessa alle 3 µg tunnistaminen vaikeutui huomattavasti.

Menetelmä soveltui tarkkaan kvantitatiiviseen analyysiin huonosti. Signaalien pinta-aloissa oli niin suuria hajontoja, ettei niiden kokoa voitu pitää riittävän luotettavana. Pinta-alojen avulla voitiin kuitenkin arvioida märkälujaliimapitoisuuksia prosenttien tarkkuudella.

Työstä jäi muutamia jatkotutkimuksia edellyttämiä asioita. UF:n ja MF:n tapauksessa analyysit olisi hyvä tehdä puhtailla aineilla, jolloin niiden pitoisuudet olisivat tarkasti selvillä. Lisäksi puhtailla aineilla pyrolyysituotteiden identifioiminen olisi esitettyä varmempaa. Kitosaanin tapauksessa mittaukset olisi hyvä tehdä liuotetulla kitosaanilla, jolloin näytteiden pitoisuudet saataisiin toteamisrajaa pienemmiksi ja sitä kautta toteamisraja voitaisiin määrittää laskennallisten arvojen lisäksi havaintojen perusteella.

13 Kirjallisuusluettelo

1. S.C. Moldoveanu, *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
2. G. Henriksson, G. Gellerstedt ja M. Ek, *Pulp and Paper Chemistry and Technology, Vol. 4, Paper Products Physics and Technology*, De Gruyter, Berliini, 2009.
3. T. Yano, H. Ohtani ja S. Tsuge, Determination of wet-strength resin in paper by pyrolysis-gas chromatography, *Tappi Journal*. **1991**, 72(2), 197-201.
4. J.C. Roberts, *Chemistry of Paper*, Royal Society of Chemistry, 1996.
5. M.T. Crisp ja R.J. Riehle, Chapter 8 Wet-strengthening of paper in neutral pH papermaking conditions. Kirjassa: I. Thorn ja C.O. Au (toim.), *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, 2, Springer, Lontoo, 2009.
6. L. Neimo, *Papermaking Science and Technology: Part 4, Papermaking Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, 1999.
7. Pysyvä ja tilapäinen märkälujuus, <http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/sivut/pysyva-ja-tilapainen-markalujuus.aspx>, Kemira (3.5.2017).
8. Global Wet-strength Leader, <https://cdn-solenis.netdna-ssl.com/files/7914/9155/4070/170053-PC-KymeneBrochureWB.pdf>, Solenis (4.5.2017).
9. M. Dunky, Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood, *International Journal of Adhesion & Adhesives*. **1998**, 18(2), 95-107.
10. C.R. Frihart, Chapter 9, Wood adhesion and adhesives. Kirjassa: R.M. Rowell (toim.), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
11. UF/MF/PF for impregnation of paper, <http://www.chimarhellas.com/technology/know-how/formaldehyde-resins/ufmfpf-for-impregnation-of-paper/>, Chimar (4.5.2017).
12. H.H. Espy ja T.W. Rave, The mechanism of wet-strength development by alkaline-curing amino polymer-epichlorohydrin resins, *Tappi Journal*. **1998**, 5 133-137.
13. C. Campbell, H. Goldsberry, K. Wittich ja F. Higa, Grade specific optimization: Permanent (PAE) versus temporary (GPAM) wet strength utilization, *Tissue World Magazine*. **16.9.2016**.
14. Y. Chang ja T.M. Swi, *Selected Topics In Nanomedicine*, World Scientific, Singapore, 2014.

15. Y. Bledi, A.J. Domb ja M. Linial, Culturing neuronal cells on surfaces coated by a novel polyethyleneimine-based polymer, *Brain Research Protocols*. **2000**, 5 282-289.
16. O. Yemul ja T. Imae, Synthesis and characterization of poly(ethyleneimine) dendrimers, *Colloid Polymer Science*. **2008**, 286 747-752.
17. R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Kataoka ja S. Saito, High molecular weight linear poly(ethylenimine) and poly(N-methylethylenimine), *Macromolecules*. **1983**, 16(6), 849-853.
18. P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry: Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 2015.
19. P.K. Dutta, J. Dutta ja V.S. Tripathi, Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, *Journal of Scientific & Industrial Research*. **2004**, 63 20-31.
20. M. Laleg, Surface sizing with chitosan and chitosan/starch blends, *PAPTAC 87th Annual Meeting: Book C*. **2001** 67-75.
21. T. Lindström, L. Wåkberg ja T. Larssons, On the nature of joint strength in paper – A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing, *Advances in Paper 51 Science and Technology: 13th Fundamental Research Symposium*. **2005**, 32 457-562.
22. R. Nicu, E. Bobu ja J. Desbrieres, Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking systems, *Cellulose Chemistry and Technology*. **2011**, 2 105-111.
23. J.K.F. Suh ja H.W.T. Matthew, Applications of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review, *Biomaterials*. **2000**, 21 2589-2598.
24. R.K. Nagarale, J.M. Lee ja W. Shin, Electrochemical properties of ferrocene modified polysiloxane/chitosan nanocomposite and its applications to glucose sensor, *Electrochimica Acta*. **2009**, 54 6508-6514.
25. R.C. Goy, D. de Britto ja O.B.G. Assis, A review of the antimicrobial activity of chitosan, *SciELO*. **2009**, 19(3),.
26. W.S. Wan Ngaha, L.C. Teonga ja M.A.K.M. Hanafiaha, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*. **2011**, 83 1446-1456.
27. J. Vartiainen, R. Motion, H. Kulonen, M. Rättö, E. Skyttä ja R. Ahvenainen, Chitosan-coated paper: Effects of nisin and different acids on the antimicrobial activity, *Journal of Applied Polymer Science*. **2004**, 94(3), 986-993.
28. J. Bergera, M. Reista, J.M. Mayera, O. Felth, N.A. Peppasc ja R. Gurnyb, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **2004**, 57 19-34.

29. P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*, Elsevier, Oxford, 2010.
30. R.H. Venderbosch ja W. Prins, Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, bioproducts and biorefining*. **2010**, 4(2), 178-208.
31. J.C. Brandt ja W.S. Donahue, *Pyrolysis Types, Processes, and Industrial Sources and Products*, Nova Science Publishers, New York, 2009.
32. M.I. Jahirul, M.G. Rasul, A.A. Chowdhury ja N. Ashwath, Biofuels production through biomass pyrolysis – a technological review, *Energies*. **2012**, 5(12), 4952-5001.
33. V.K. Guda ja V.K. Penmetsa, *Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Review and Recent Progress*, Nova Science Publishers, New York, 2014.
34. T. Kan, V. Strezov ja T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2016**, 57 1126-1140.
35. M. Kytö, M. Äijälä ja E. Panula, Metsäenergian käyttö ja jalostus – Osa 8. Puun ominaisuudet ja energiakäyttö, VTT kirjallisuustutkimus 237, VTT, Espoo, 1982.
36. C. Liu, H. Wang, A.M. Karim, J. Sun ja Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *The Royal Society of Chemistry*. **2015**, 46(6),.
37. S.C. Moldoveanu, *Pyrolysis of Organic Molecules: Applications to Health and Environmental Issues*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
38. Elimination by the E1 and E2 mechanisms, [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/14%3A_Reactions_with_stabilized_carbanion_intermediates%2C_part_II/14.3%3A_Elimination_by_the_E1_and_E2_mechanisms](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/14%3A_Reactions_with_stabilized_carbanion_intermediates%2C_part_II/14.3%3A_Elimination_by_the_E1_and_E2_mechanisms), Chemistry Libretexts (3.5.2017).
39. T.P. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1995.
40. W.J. Irwin, *Analytical Pyrolysis: a Comprehensive Guide*, Marcel Dekker, New York, 1982.
41. S.C. Moldoveanu, *Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*, Elsevier, 2005.
42. F. Ronsse, X. Bai, W. Prins ja R.C. Brown, Secondary Reactions of levoglucosan and char in the fast pyrolysis of cellulose, *Environmental Progress & Sustainable Energy*. **2012**, 31 256-260.
43. N. Oguri ja P. Kirn, Design and Applications of a Curie Point Pyrolyzer, *International Laboratory*. **1989**, 19 58-62.
44. H.L. Meuzelaar ja W.H. McClennen, Micro-volume Curie-point pyrolysis/desorption apparatus, *US Patent*, US4980131 A, 1990.

45. A. Shiono, A. Hosaka, C. Watanabe ja H. Ohtani, Thermoanalytical characterization of polymers: a comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable pyrolyzer, *Polymer Testing*. **2015**, 42 54-61.
46. J.H. Shin ja Y.G. Ahn, Identification of the derivated species from traditional coating films, *The Korean Journal of Community Living Science*. **2013**, 24(2), 243-249.
47. K. Downard, *Mass Spectrometry, A Foundation Course*, The Royal Society of Chemistry, Lontoo, 2004.
48. G.A. Smook, *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, Tappi, Atlanta, Georgia, 1982.
49. M. Sten, *Johdatus paperikemiaan*, Lappeenranta, 1997.
50. Y.M. Kim, H.W. Lee, J.K. Jeon, S.H. Park, S.C. Jung, I.G. Lee, S. Kim ja Y.K. Park, In-situ catalytic pyrolysis of xylan and dealkaline lignin over SAPO-11, *Topics in Catalysis*. **2017**.
51. C. Liu, H. Zhang, R. Xiao ja S. Wu, Value-added organonitrogen chemicals evolution from the pyrolysis of chitin and chitosan, *Carbohydrate Polymers*. **2017**, 156 118-124.
52. A. Croce ja C. Tonini, Gas chromatography by pyrolysis for identification of resins in wet-strength papers, *Industria della Carta*. **1977**, 15(10),.
53. M. Verma, S. Godbout, S.K. Brar, O. Solomatnikova, S.P. Lemay ja J.P. Larouche, Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies, *International Journal of Chemical Engineering*. **2012**.
54. R.B. Bradstreet, *The Kjeldahl Method for Organic Nitrogen*, Academic Press, New York, 1965.
55. V.P. Fadeeva, V.D. Tikhova ja O.N. Nikulicheva, Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers, *Journal of Analytical Chemistry*. **2008**, 63(11), 1094-1106.
56. Kemiälliset menetelmät kiinteille biopolttoaineille, http://p29596.typo3server.info/fileadmin/Files/Documents/05_Workshops_Training_Events/Taining_materials/finnish/D19_5_FI_Chemical_Properties.pdf, Phydades (21.4.2017).
57. E. Barbarino ja S.O. Lourenco, Comparison of CHN analysis hach acid digestion to quantify total nitrogen in marine organism, *Limnology and Oceanography: Methods*. **2009**, 7(11), 751-760.
58. Laboratorioanalyysit: Kokonaistypen määrittäminen jätevedestä, http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_kokonaistypen_maaritys_jatevedesta.html, Opetushallitus (21.4.2017).

59. Elemental analysis: carbon, hydrogen and nitrogen (EN 15104), <http://ise.uc3m.es/biolab/carbon-hydrogen-and-nitrogen/>, Energy System Engineering (21.4.2017).
60. FlashEA 1112 Elemental Analyzer (CHNS): User Guide, <https://rosetta.iodp.tamu.edu/A/TechDoc/18?encoding=UTF-8>, International Ocean Discovery Program (21.4.2017).
61. Organic Elemental Analysis, Flash 2000 Elemental Analyzer: Operating Manual, <http://pcce.genetics.cas.cn/ptjs/zwyjyjt/201301/P020130917350296624330.pdf>, Thermo Scientific (21.4.2017).
62. M.R. Derrick, E.F. Doehne, A.E. Parker ja D.C. Stulik, Some new analytical techniques for use in conservation, *Journal of the American Institute for Conservation*. **1994**, 33(2), 171-184.