

KOIVUMASSAN UUTEAINEIDEN HALLINTA

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

23.11.2020

Santtu Heinonen

TIIVISTELMÄ

Kirjallisessa osassa käydään läpi pääpiirteisesti sellu- ja kartonkitehtaiden toimintaa. Tämän tutkielman kannalta tärkeimpiä läpi käytäviä prosesseja ovat kemiallisen sellun valkaisu ja sellumassan kuivaus. Kartonkitehtaan osiossa perehdytään märkäpäähän ja lisäaineisiin. Muita kirjallisen osan aiheita ovat puun uuteaineet ja niiden johdannaiset, uuteaineiden eristämiseen käytettävät laitteet sekä analyysimenetelmät uuteaineiden tunnistamiseksi. Tärkein laite uuteaineiden erotteluun ja tunnistamiseen on GC-MS, jolle on olemassa yliopistojen kokoamia valmiita kirjastoja ja kaupallisia kirjastoja, kuten NIST-kirjastot (National Institute of Standards and Technology). Tässä tutkielmassa käytettiin Åbo Akademin keräämää uuteainekirjastoa. Ennen uuteainetunnistuksia uutteen eristetään uuttolaitteella, kuten Soxtecilla tai ASE:lla.

Kokeellisessa osassa vertaillaan Soxtec- ja ASE-uuttolaitteita. Tarkoituksena oli selvittää ASE:n soveltuvuus analyysilaboratorioon Soxtecin rinnalle gravimetrisen määrittämiseen. Erilaisilla testeillä selvitettiin, kuinka uuttotulokset olivat vertailtavissa laitteiden välillä. ASE:lla rinnakkaisista uutoista saatiin hyvät tulokset punnituksissa, mutta Soxtec-uuttoihin verrattuna tulokset sijoituivat valvontakortin alarajoihin. Tulosten perusteella analyysilaboratorioon voitaisiin hankkia ASE, jolla voidaan lisätä laboratorion kapasiteettia uuteainemäärittämissä.

Uuteainekartoitus aloitettiin näytteenottokierroksilla sellutehtaalla. Myöhemmin samaa selluerää seurattiin kartonkitehtaalla ja näin pystyttiin paikantamaan uuteaineiden ja mahdollisten saostumien alkuperä. Uuteainetasot vastasivat toisiaan hyvin molemmilla tehtailla koeajojen aikana, eikä saostumaongelmia syntynyt. Sellutehtaan kuivauskoneiden kiertovesissä uuteainetasot pääsivät nousemaan koivujakson aikana korkeiksi, mutta valmiin sellun uuteainetasot pysyivät hallinnassa.

ESIPUHE

Tämä pro gradu -tutkielma on tehty syyskuun 2019 ja helmikuun 2020 välisenä aikana Äänekoskella Metsä Fibren biotuotetehtaalla ja Metsä Boardin teknologiakeskuksella. Työn ohjaajina toimivat Metsä Fibren puolella Kirsi Hirvonen ja Jyväskylän yliopiston puolella Kari Rissanen, joita haluan kiittää tuesta ja erinomaisesta ohjauksesta. Yhtä suuret kiitokset kuuluvat esimiehenäni toimineelle Raili Kuposelle, joka tuki työtäni teknisellä asiantuntemuksellaan. Projektissa mukana oli myös Aleks, joka teki diplomityötä selluprosessin muista osista. Pystyimme jakamaan omien alojemme tietämystä ja työn ohessa riitti mukavaa juttuseuraa. Lisäksi haluan kiittää biotuotetehtaan analyysilaboratorion ja kartonkitehtaan teknologiakeskuksen työntekijöitä, jotka olivat tiiviisti mukana työssäni ja pitivät yllä hyvää ryhmähenkeä.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	i
ESIPUHE	ii
SISÄLLYSLUETTELO.....	iii
KÄYTETYT LYHENTEET	v
<u>KIRJALLINEN OSA</u>	
1 JOHDANTO.....	1
2 SELLUTEHTAAN PROSESSIT	2
2.1 Kemiallisen sellun valkaisu.....	4
2.2 Sellumassan kuivaus	5
3 KARTONKITEHTAAN PROSESSIT	7
3.1 Massankäsittely ja lyhyt kierto.....	7
3.2 Kartonkikoneen lisäaineet.....	8
4 UUTEAINEET JA SUBERIINI.....	10
4.1 Rasvahapot, triglyseridit ja vahat	11
4.2 Hartsihapot	13
4.3 Terpeenit ja terpenoidit	14
4.4 Sterolit.....	16
4.5 Fenoliset yhdisteet.....	17
4.6 Betuliini.....	18
4.7 Suberiini	19
4.8 Epäorgaaniset aineet.....	20
5 MENETELMÄT JA ANALYYSIT	21
5.1 Uttomenetelmät	21
5.1.1 Soxhlet.....	21
5.1.2 Soxtec	22
5.1.3 ASE	24
5.1.4 MTBE neste-nesteutto.....	25

5.2	Sellun ominaisuuksien ja uuteaineiden analysointi.....	25
5.2.1	Kaasukromatografiset menetelmät ja massaspektrometria	26
5.2.2	Nestekromatografiset menetelmät.....	32
5.2.3	ICP-OES ja ICP-MS.....	34
5.2.4	Virtaussytometria	37
5.2.5	FTIR ja UV/Vis.....	41
5.2.6	Termogravimetrinen analyysi	42
5.2.7	Sameusmittaus.....	43
 <u>KOKEELLINEN OSA</u>		
6	TYÖN TARKOITUS	44
7	UUTTOLAITTEIDEN VERTAILUKOE.....	45
7.1	Soxtec-uuotot	45
7.2	ASE-uuotot ja valvontakortti	46
7.3	GC-MS-analyysit	48
8	NÄYTTEENOTOT JA -KÄSITTELYT.....	50
8.1	Näytteenotot sellutehtaalla	50
8.2	Koeajo kartonkitehtaalla	53
9	MITTAUKSET JA TULOKSET	53
9.1	Uuteaineiden määrittäminen.....	54
9.1.1	Sellutehtaan uuteainemääritykset.....	55
9.1.2	Kartonkitehtaan uuteainemääritykset.....	59
9.2	Natriumin, kalsiumin ja rikin määritykset kiertovesistä	61
9.3	Virtaussytometrin tulokset	63
9.4	Anionisuus ja COD	66
10	YHTEENVETO	68
KIRJALLISUUSLUETTELO.....		71
LIITTEET.....		78

KÄYTETYT LYHENTEET

ADt/d	Ilmakuivaa sellua päivässä
AKD	Alkyyliketeenidimeeri
APCI	IlmanpaineKemiallinen ionisaatio
ASA	Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi
ASE	Nopeutettu liuotinuutto
ATP	Adenosiinitrifosfaatti
BSTFA	N,O-Bis(trimetyylisilyyli)trifluoroasetamidi
CI	Kemiallinen ionisaatio
CoA	Koentsyymi-A
COD	Kemiallinen hapenkulutus
D0, D1	Valkaisun ensimmäinen ja toinen klooridioksidivaihe
DMAPP	Dimetyyliallyylipyrofosfaatti
DTPA	Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
ECF	Alkuaineklooriton valkaisu
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
EI	Elektroni-ionisaatio
EOP	Valkaisun alkalinen happi- ja peroksidivaihe
ESI	Sähkösumutusionisaatio
FCM	Virtaussytometria, virtaussytometri
FID	Liekki-ionisaatiodetektor
FPP	Farnesyylipyrofosfaatti
FTIR	Fourier-muunnos infrapuna
GCC	Jauhettu kalsiumkarbonaatti
GC-MS	Kaasukromatografi-massaspektrometri
GLC	Kaasu-nestekromatografia
GPP	Geranyylipyrofosfaatti
GSC	Kaasu-kiinteäkromatografia
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissiospektri

IPP	Isopentenyylipyrofosfaatti
IR	Infrapuna
KK1, KK2	Kuivauskone 1 ja 2
LK	Liuennot ja kolloidinen (uuteaine)
MC	Sakeamassa
MSD	Massaselektiivinen detektori
MTBE	Tert-butyylimetyylieetteri
MVAPP	Mevalonihappopyrofosfaatti
NADPH	Nikotiiniamidiadeniininukleotidifosfaatti
NIR	Lähi-infrapuna
PAA	Peretikkahappo
PCC	Saostettu kalsiumkarbonaatti
PMT	Valomonistinputki
Pyr	Pyrolyysi
SEC	Kokoeksklusiokromatografia
SPME	Kiinteäfaasi mikrouutto
SFA	Suberiinirasvahappo
TCF	Täysin klooriton valkaisu
TMCS	Trimetyylikloorisilaani
TMS	Trimetyylisilyyli
UV/Vis	Ultravioletti/näkyvä valo

KIRJALLINEN OSA

1 JOHDANTO

Sellutehtaiden kierroista tehdään jatkuvasti entistä suljetumpia. Tavoitteena on vähentää päästöjä ja nostaa energiategokkuutta, mutta haittapuolena tehdas joutuu käsittelemään prosessiin kertyviä vierasaineita. Vesikiertoihin kertyy uute- ja hienoaineita, jotka voivat saostua ongelmallisesti laitteiden pinnoille aiheuttaen prosessikatkoja.

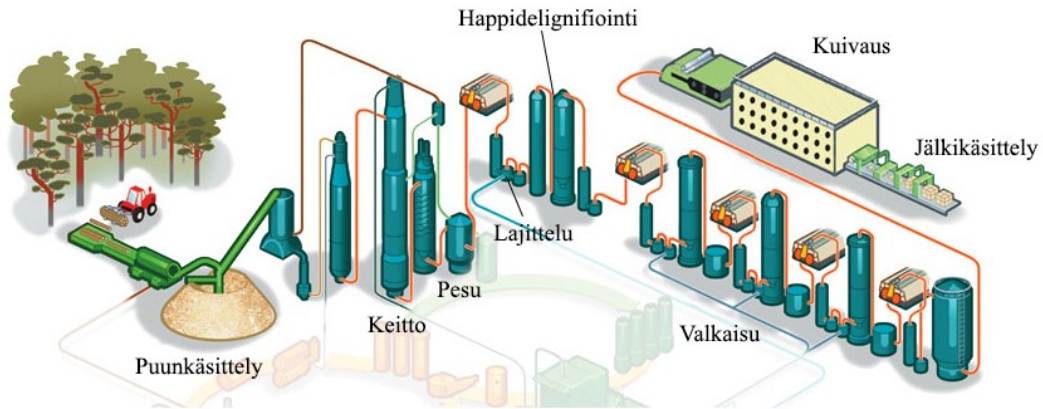
Tämä pro gradu -tutkielma on tehty Äänekosken Metsä Fibrelle. Kirjallisuusosassa käydään läpi sellu- ja kartonkitehtaan prosesseja, puun uuteaineiden kemiaa sekä laitteita ja menetelmiä uuteaineiden analysoimiseksi. Aihealue tehtaan prosessien osalta on rajattu massan valkaisun loppuvaiheisiin, kuivaukseen, valmiiseen selluun ja kartonkitehtaan märkämpähän. Tärkeimpiä tarkastelun kohteita ovat vesikierrat sekä uuteaineiden ja lisäaineiden käyttäytyminen massassa ja vedessä prosessivaiheiden aikana.

Kokeellisessa osassa selvitetään Soxtec ja ASE uuttolaitteiden eroja ja kerrotaan näytteenoton kulusta ja näytteiden käsittelystä. Näytteitä otettiin koivuajon aikana sellutehtaan massoista ja vesistä D1-vaiheen DD-pesurilta valmiiseen selluun asti. Myöhemmin otettiin samasta selluerästä näytteitä kartonkitehtaan märkämpäästä ja valmiista kartongista. Tavoitteena oli selvittää prosessien uuteainetaseita koivujakson edetessä. Näytteet analysoitiin Äänekoskella Metsä Boardin teknologiakeskuksessa ja Metsä Fibren analyysilaboratoriossa.

2 SELLUTEHTAAN PROSESSIT

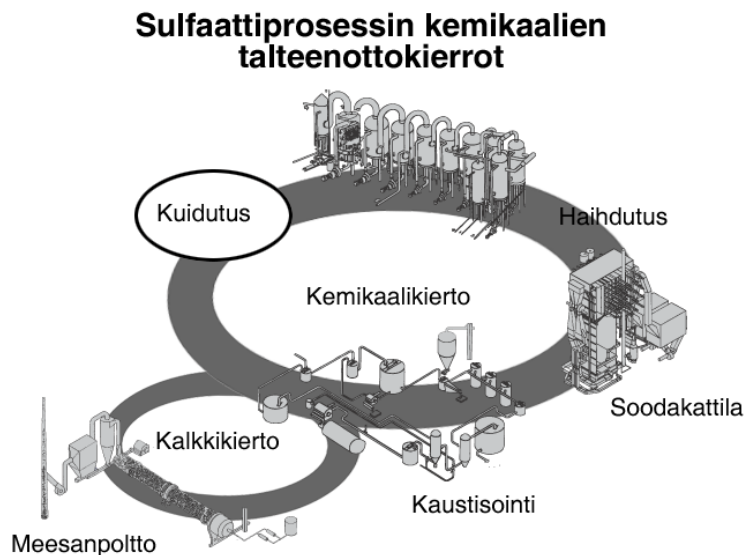
Sellutehtaalla valmistetaan puumassasta kemiallista sellua useimmiten sulfaattimenetelmää käyttäen. Prosessin aikana syntyy sivutuotteina tärpättiä, mäntyöljyä, ligniiniä ja hiilihydraattien hajoamistuotteita. Raakatärpätistä voidaan jatkojalostaa liuottimia esimerkiksi maaleihin ja lakkoihin. Raakamäntyöljystä saadaan tislamalla fraktioitua öljyä, rasvahappoja, hartseja ja pikeä. Hydrolysoituneista polysakkarideista voidaan valmistaa fermentoimalla etanolia. Ligniini ja loput orgaaniset aineet yleensä poltetaan energiaksi.^{1,2} Energian suhteen nykyajan sellutehtaat ovat pääosin omavaraisia. Vesikiertojen sulkeminen edesauttaa tehtaan energiatehokkuutta, kun sisään tulevaa lämmitettävää vettä käytetään vähemmän ja alhaisten jätevesivirtausten mukana ei hukata lämpöä. Samalla tuoreen veden kulutus ja puhdistettavan jäteveden määrä laskee, mikä vähentää ympäristön raskautusta.³ Kiertojen sulkemisen haittapuolena on prosessissa rikastuva orgaaninen ja epäorgaaninen aines, mikä tuo haasteita vesien käsittelyyn.^{3,4}

Sulfaattisellun valmistus voidaan karkeasti jakaa kuitulinjaan ja kemikaalikiertoon. Kuitulinja (kuva 1) alkaa puunkäsittelystä eli kuorinnasta ja hakettamisesta. Hake siirretään keittimelle, jossa sellukuidut ja ligniini erottuvat keittolipeässä.⁵ Keitossa aktiivisia komponentteja ovat natriumhydroksidista (NaOH) muodostuvat hydroksidi-ionit (OH^-) ja natriumsulfidista (Na_2S) muodostuvat sulfidi-ionit (HS^-).^{5,6} Keittimestä ruskea massa kulkee pesuun, jossa kuitumassasta erotetaan keiton jäteliemi eli mustalipeä. Pesusta massa kulkee lajittelun kautta happi- ja valkaisuvaiheisiin. Happidelignifioinnissa jäännösligniini poistetaan ennen valkaisuvaiheita. Valkaisusekvenssit ovat tehdaskohtaisia ja niihin sisältyy yleisimmin klooridioksidi-, alkali-, happi- ja peroksidikäsittelyjä. Valkaistu massa kuivataan ja paalataan, mutta integroiduissa tehtaissa märkä massa voidaan pumpata putkia pitkin suoraan jatkojalostettavaksi.⁵



Kuva 1. Sulfaattisellun prosessin kuitulinja puunkäsittelystä valmiiseen selluun.⁵

Kemikaalikierrossa (kuva 2) keitosta erottuva mustalipeä siirretään haihduttamolle, jossa keittokemikaaleja otetaan talteen ja lipeän kuiva-ainepitoisuutta nostetaan noin 80 %:iin. Haihduttamolta lipeä syötetään soodakattilaan poltettavaksi. Poltolla lipeästä saadaan talteen keittokemikaaleja ja orgaaninen aines muutetaan energiaksi. Kattilasta polttotuotteet, pääosin natriumkarbonaatti (Na_2CO_3) ja Na_2S , siirretään kaustisointiin eli niin kutsuttuun kalkkikiertoon. Meesanpoltosta saatavan kalsiumoksidin (CaO) avulla natriumkarbonaatti saadaan muutettua natriumhydroksidiksi.⁵

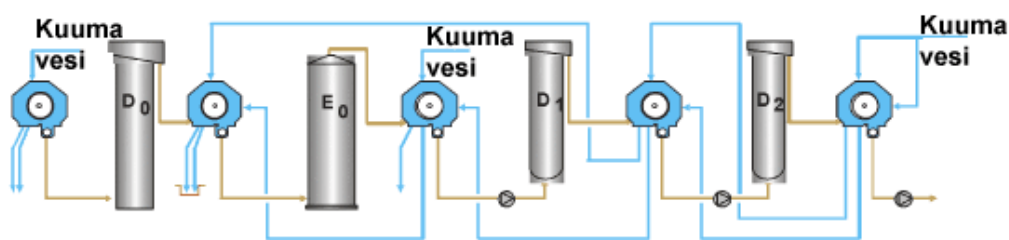


Kuva 2. Sulfaattisellun prosessin kemikaalikierto eli keittokemikaalien talteenotto.⁵

2.1 Kemiallisen sellun valkaisu

1930-luvulle asti yleisin sellun valkaisukemikaali oli kloori (Cl_2) ja hypokloriitti (OCl^-). Nykyään valkaisu prosessit ovat joko alkuainekloorittomia (ECF) tai täysin kloorittomia (TCF). Alkuainekloorista luopuminen on vähentänyt huomattavasti orgaanisten halogeeniyhdisteiden (AOX) päästöjä. ECF-valkaisu on vallitseva menetelmä, missä valkaisukemikaalina käytetään klooridioksidia (ClO_2). TCF-valkaisu perustuu vetyperoksidin (H_2O_2) käyttöön, mikä ei ennen ollut mahdollista valkaisemattoman sellun sisältämien siirtymämetallien takia. Siirtymämetallit hajottavat H_2O_2 :n tehokkaasti, mutta nykyään metallit saadaan eristettyä kelatointiaineilla, kuten EDTA:lla (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) tai DTPA:lla (dietyleenitriamiinipentaetikkahappo).^{4,7} Jätevesien käsittelyssä ja virtauksessa ei kuitenkaan ole suurta eroa ECF:n ja TCF:n välillä. TCF-valkaisussa vältytään AOX- ja klooripäästöiltä, mutta käytettävät kelatointiaineet eivät hajoa kovin helposti perinteisessä jätevedenpuhdistuksessa.^{3,4}

Valkaisun vaiheita merkitään isoin kirjaimin. Yleisimpiä valkaisu vaiheita ovat happokäsittely A, klooridioksidi D, alkalinen uutto E, happi O, vetyperoksidi P, kelatointi Q, peretikkahappo T ja otsoni Z.⁷ Valkaisu vaiheiden välissä massaa pestään nykyaikana vastavirtaperiaatteella DD-pesureilla (Drum Displacer) (kuva 3), jotta liuennut jäännösligniini sekä reaktiiviset ja tarttuvat komponentit saadaan syrjäytettyä sellumassasta. Pesua ja vedenpoistoa voidaan tehostaa pesupuristimella, joka puristaa massan korkeaan kuiva-ainepitoisuuteen.^{5,8,7}

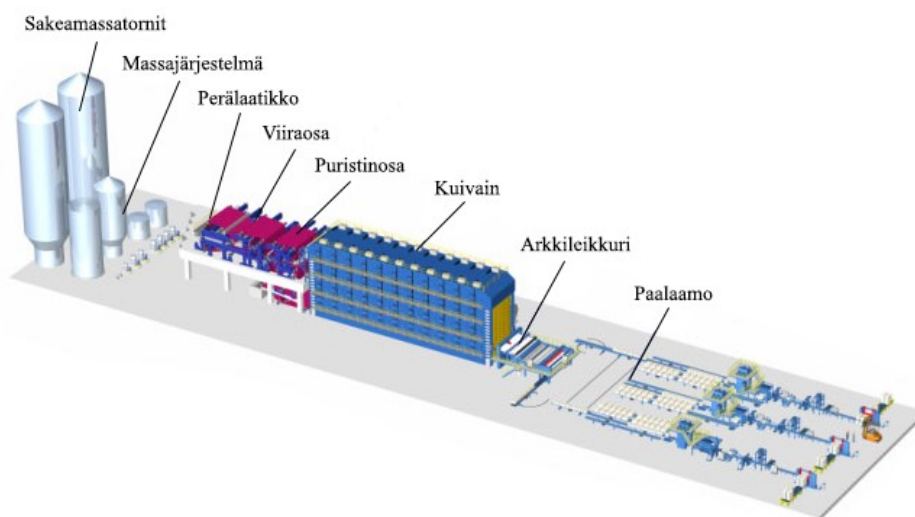


Kuva 3. Sellun valkaisu ja pesun periaate. Prosessin eri vaiheissa pesuun käytetään seuraavan vaiheen puhtaampaa vettä vastavirtaperiaatteella.⁵

Viimeisen D-vaiheen jälkeen massaan voidaan lisätä peretikkahappoa (PAA) massan jälkikellertymisen ehkäisemiseksi ja säilyvyyden parantamiseksi. PAA vähentää mikrobitoimintaa ja uuteaineiden aiheuttamia ongelmia reagoimalla rasvahappojen ja sterolien kaksoissidosten kanssa muodostaen epokseja ja edelleen dioleja.⁹ Pitkäketjuiset alifaattiset rasva-alkoholit ja tyydyttyneet rasvahapot selviävät ECF-valkaisusta reagoimatta niiden stabiilien rakenteiden vuoksi.¹⁰

2.2 Sellumassan kuivaus

Sellumassan kuivausmenetelmät ovat puhallin- ja sylinterikuivaus, joista puhallinkuivaus on nykyaikana paljon yleisempi. Kuivauskone koostuu märkämästä, jossa sijaitsee perälaatikko, viiraosa ja puristusosa. Puristimilta massarata kulkee kuivaimeen ja edelleen jälkikäsitteilyyn arkitettavaksi ja paalattavaksi (kuva 4).⁵



Kuva 4. Sellutehtaan kuivauskone massatorneilta valmiiseen selluun asti.⁵

Sellumassa tulee märkämpään massasäiliöön valkaistun sakeamassan varastotorneilta. Massajärjestelmään kuuluu massasäiliön lisäksi konesäiliö. Massa- ja konesäiliöiden välillä massa laimennetaan viirakaivon vedellä ennen perälaatikkoa 1–2 %:n sakeuteen. Lyhyessä kierrossa viiraosan suodosvesi kulkeutuu viirakaivoon, jonka tehtävä on poistaa vedestä ilmaa ja pitää prosessi stabiilina. Stabiilius varmistetaan pitämällä viirakaivon pinta maksimissa ja ylikaatava vesi palautetaan kiertoveteen.⁵

Kiertovesijärjestelmä vastaa koko koneen vesitaseesta normaaliajossa ja katkojen aikana. Normaalissa ajossa vettä menee kiertovesisäiliöltä hakuvedeksi sakeamassatorneille ja pesuvedeksi valkaisu- loppuvaiheisiin. Kiertovesitornin vedellä hoidetaan kuivan ja märän hylyn hajotus eli pulpperointi ja palautus uusiokäyttöön. Hylkytornista massaa ajetaan tasaisesti takaisin kiertoon muun massan mukaan. Katkojen sattuessa vesi ohjataan hylyn pulpperointiin kiertovesisäiliöltä ja sakeamassatornien hakuvesi pumpataan kiertovesitornilta.⁵

Kuivauskoneen vesikierron sulkeminen aiheuttaa ongelmia uute- ja hienoaineiden kanssa, koska niiden konsentraatiot pääsevät kasvamaan ja lopulta voi muodostua saostumia. Kuivauskoneiden likaantuvia vesiä kierrätetään yleensä valkaisuun massan pesuun, jotta tilalle voidaan ottaa puhtaampaa vettä.¹¹ Pihkan aiheuttamien prosessiongelmien torjuntaan voidaan valkaisu- ja kuivauskoneella käyttää talkkia, anionisia dispergointiaineita ja kationisia fiksatiiveja. Talkki ($Mg_3SiO_{10}(OH)_2$) annostellaan normaalisti valkaisu- alkuvaiheilla happivaiheen jälkeen ja tarvittaessa valkaisu- vaiheiden väleihin. Talkin tarkoitus on hydrofobisten ominaisuuksien avulla adsorboida pihkasta ja orgaanisesta aineksesta muodostuneita kolloidisia partikkeleita, jotka muuten saostuisivat laitteiden pinnoille. Talkkipartikkelit ovat levymäisiä ja niiden pinnat ovat hydrofobisia sekä varaukseltaan neutraaleja. Partikkelien reunojen pinnat ovat hydrofiilisiä ja omaavat pienen varauksen, joka on negatiivinen emäksisissä ja lievästi happamissa olosuhteissa. Talkin lisäysmäärä on noin 2–8 kg sellutonna kohden, mikä on vähän tuotantoon suhteutettuna. Dispergointiainetta voidaan annostella saostuma- alttiin paikkoihin pihkapartikkelien hajottamiseksi, jotta irtoavien paakkujen aiheuttamilta häiriöiltä vältyttäisiin. Myöhemmin pihkapartikkelit johdetaan pois prosessista kiinnittämällä ne fiksatiivin avulla kuituihin kiinni. Fiksatiivit ovat yleensä kationisia polymeerejä.⁵

3 KARTONKITEHTAAN PROSESSIT

Uuteaineiden kannalta tärkeimmät prosessivaiheet kartongin valmistuksessa ovat massankäsittely ja lyhyt kierto, jotka ovat osa koneen alussa sijaitsevaa märkääpäättä. Massankäsittelyssä integroimattomissa kartonkitehtaissa kuivatut sellupaalit pulperoidaan ja massa johdetaan perälaatikolle erilaisten vaiheiden kautta. Lyhyessä kierrossa käytetään viiran läpi suotautunutta vettä sakeussäätöihin, kuten sellun laimennukseen.¹²

3.1 Massankäsittely ja lyhyt kierto

Massankäsittelyssä sellupaalit pulperoidaan eli hajotetaan veteen. Pulperoinnin tehokkuuteen vaikuttavia olosuhteita ovat lämpötila ja pH. Korkea lämpötila ja alkalinen pH tehostavat kuituuntumista ja alentavat energiantarvetta. Syntyvä sulppu laimennetaan tarvittaessa sopivaan sakeuteen ennen pumppausta massan varastotorneihin. Varastotorneilta massa kulkee kuidutukseen, joka tehdään varsinkin vaikeasti kuituuntuvalle massalle. Kuidutuksen tarkoitus on hajottaa pulperoinnista jääneet kuitukimput ja varmistaa massan homogeenisyys. Jauhatuksessa kuituja muokataan mekaanisen energian avulla ja näin parannetaan kuitujen sitoutumista ja tuotteen lujuutta.¹²

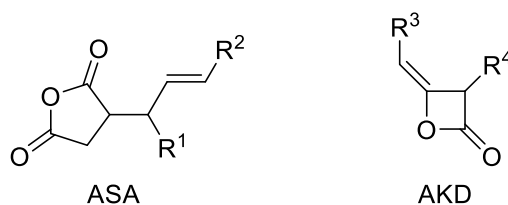
Jauhatuksesta massa siirretään lajitteluun, jossa massasta poistetaan epäpuhtauksia, kuten tikkuja, oksia, kuorta ja prosessiin ajautuneita vierasesineitä. Lajittelun aksepti ohjataan perälaatikolle. Lisäksi lajittelussa massa voidaan fraktioida erilaisiin kuitujakeisiin, joita pystytään käyttämään eri kohteisiin.¹²

Lyhyessä kierrossa viiraosalta suotautunut nollavesi sisältää veden lisäksi kuituja ja täyteaineita. Nollavesi virtaa viirakaivon kautta takaisin kiertoan.¹² Kartonkikoneen lyhyt kierto on siis hyvin samankaltainen kuin sellutehtaan kuivauskoneella. Suuri osa kemikaaleista ja täyteaineista lisätään prosessin märkääpäässä.¹³

3.2 Kartonkikoneen lisäaineet

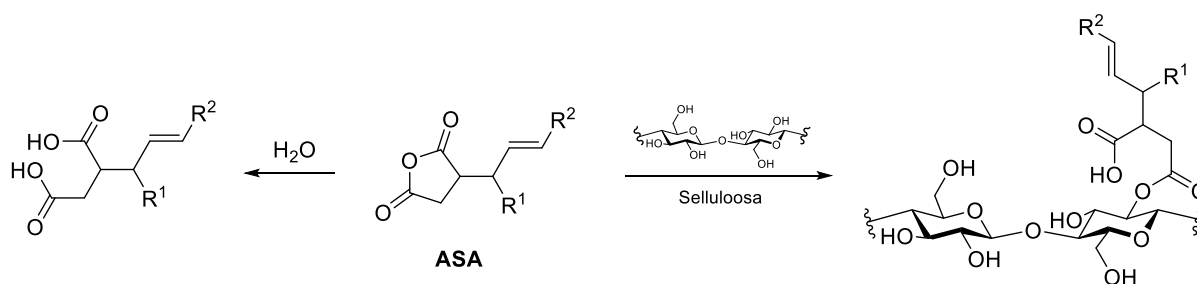
Tärkeimpiä kartongin- ja paperinvalmistuksessa käytettäviä täyteaineita ovat kalsiumkarbonaatti (CaCO_3), kaoliini ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), talkki ja titaanioksidi (TiO_2). Samoja aineita käytetään myös päällystyspigmenteinä. Täyteaineena käytetty kalsiumkarbonaatti on joko saostettua (PCC) tai jauhettua (GCC) kalsiumkarbonaattia.¹² CaCO_3 :n käyttö on yleistynyt sen alhaisen hinnan ja hyvän laadun vuoksi. Samalla paperin valmistuksessa on pystytty siirtymään happamasta neutraalimpaan suuntaan. Prosessissa pH on pidettävä yli 6,5:n, koska sen alapuolella CaCO_3 alkaa hajoamaan.¹⁴ Hajoamisessa syntyvä hiilidioksidikaasu lisää vaahtoamista, vaikeuttaa pumppaamista ja häiritsee optisia mittareita.¹²

Paperin ja kartongin valmistuksessa käytetään liima-aineina hydrofobi-, kuivaluja- ja märkälujaliimoja. Hydrofobiliimoilla vähennetään nesteen absorptiota, kuivalujaliimoilla lisätään kuivan paperin lujuutta ja märkälujaliimoilla lisätään vastaavasti märän paperin lujuutta. Kartongin valmistuksessa ovat yleistyneet neutraalit hydrofobiliimat ASA (alkenyylimeripihkahappoanhydridi) ja AKD (alkyyliketeenidimeeri) (kuva 5), jotka ovat korvanneet hartsiliimat. CaCO_3 :n käyttö täyteaineena on yleistynyt ja se vaatii neutraalit tai emäksiset olosuhteet, kun taas hartsiliimat toimivat happamalla pH-alueella.¹² Neutraaliliimoja pidetään reaktiivisina, koska niiden sanotaan reagoivan sellukuitujen kanssa muodostaen kovalenttisia sidoksia. Hartsiliimat sen sijaan adsorboituvat tai saostuvat kuitujen pinnalle ja muodostavat ionisidoksia. Joissain tutkimuksissa on kuitenkin todettu, että neutraaliliimojen ei välttämättä tarvitse reagoida kuitujen kanssa hydrofobisuuden nostamiseksi.¹⁵ Hartsiliimaukseen verrattuna neutraaliliimat pitävät kiertovedet puhtaampina, antavat paremman lujuuden, mahdollistavat täyteainepitoisuuden kasvattamisen ja vähentävät laitteiden korroosiota. Neutraaliliimojen lisäysmäärät ovat hartsiliimoihin verrattuna pieniä, joten liimausasteen säätely on vaikeaa.¹²



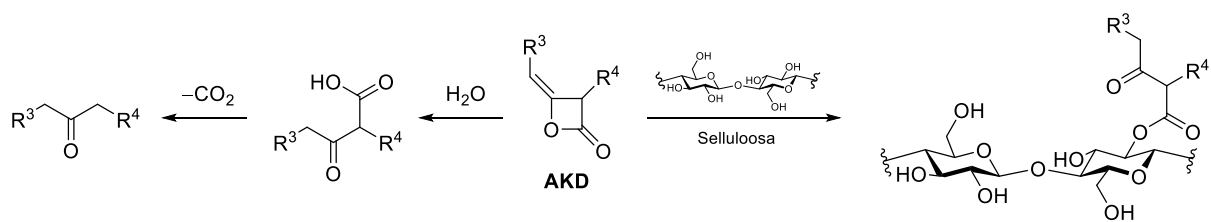
Kuva 5. Neutraaliliimat ASA ja AKD.

ASA on öljynjalostuksessa syntyvä sivutuote. Se on hyvin reaktiivinen, joten emulgointi tehdään vasta juuri ennen prosessiin lisäämistä kationiseen tärkkelykseen tai polymeeriliuokseen. ASA voi reagoida veden kanssa ja muodostaa tarttuvia suojoja kalsiumin ja magnesiumin kanssa. Reaktiot voidaan estää lisäaineilla ja ASA:n annostelun oikealla sijainnilla.^{12,16} ASA:ä valmistetaan tyydyttymättömän hiilivetyketjun ja maleiininhydridin välisellä reaktiolla, josta saadaan nestemäistä tuotetta. Hiilivetyketjujen pituudet vaihtelevat tyypillisesti 16–20 hiilen välillä. ASA:n reaktiot (kuva 6) ovat nopeita ja irreversiibeileitä. Ei toivotussa reaktiossa veden kanssa syntyä dikarboksyylihappoa, joka ei voi enää reagoida sellukuidun kanssa. Toivotussa reaktiossa kationinen ASA levittäytyy anionisten kuitujen pinnoille ja sitoutuu kovalenttisesti selluloosan hydroksyyli ryhmien paikoille muodostaen suojaavan kerroksen. Reaktionopeutta voidaan tehostaa nostamalla lämpötilaa ja pH:ta. ASA:n yksityiskohtaista käyttäytymistä kuivauksen aikana ei kuitenkaan täysin tunneta.¹⁴



Kuva 6. ASA:n reaktiot veden ja selluloosan kanssa.

Vahamaisen AKD:n raaka-aineena käytetään pitkäketjuisia rasvahappoja. Reaktiot ASA:n verrattuna ovat hitaampia, joten AKD voidaan emulgoida ennen käyttökohteeseen kuljetusta. AKD vaatii kuivausosan lämpöä sellukuidun kanssa reagoimiseksi, mutta sekään ei välttämättä riitä reaktioiden loppuun viemiseksi. ASA:n verrattuna AKD on kalliimpaa ja liimausasteen hallinta on vaikeampaa. Ongelmana on myös muodostuvat ketonit, jotka eivät toimi liimauksessa.¹² AKD:n Hiilivetyketjut ovat yleensä peräisin steariinihaposta (C18), mutta ketjujen pituudet voivat vaihdella 14, 16 ja 18 hiilen välillä. Veden ja AKD:n välillä voi tapahtua ei toivottu esterihydrolyysi. Hydrolyysireaktiossa syntyy välituotteena epästabiili β -ketohappo, joka dekarboksyloituu enoliksi ja muodostuu ketoni (kuva 7). ASA:n tapaan AKD levittäytyy kuitujen pinnoille ja muodostaa selluloosan kanssa kovalenttisia sidoksia. Hydrofobiset ryhmät asettuvat kuituun nähden ulospäin ja muodostavat vettä hylkivän pinnan kartongille.¹⁴



Kuva 7. AKD:n reaktiot veden ja selluloosan kanssa.

Tärkkelystä voidaan käyttää kartongin valmistuksessa moneen eri tarkoitukseen, joita ovat pintaliimaus, kuivalujuuden parantaminen, veden poiston parantaminen ja kiintoaineen retention parantaminen. Märkäpäässä käytetty tärkkelys on kationista ja kationisuus määräytyy koneen olosuhteiden mukaan. Muita yleisesti kartonginvalmistuksessa käytettyjä aineita ovat väripigmentit, vaahdonestoaineet, retentioaineet, biosidit ja fiksatiivit. Retentioaineilla parannetaan täyte- ja hienoaineen kiinnittymistä kuituihin. Kationisilla fiksatiiveilla kiinnitetään anionisia partikkeleita kuituihin tai saostetaan häiriöaineita pois prosessista.¹³

4 UUTEAINEET JA SUBERIINI

Puun uuteaineet ovat orgaanisiin neutraaleihin liuottimiin liukenevia aineita, joihin kuuluu lukuisia eri hydrofobisia ja osittain hydrofiilisiä yhdisteitä.¹⁷ Uuteaineet eli pihka voidaan jakaa patologiseen ja fysiologiseen pihkaan, joihin sisältyvät rasvat, vahat, terpenit, sterolit ja fenoliset yhdisteet. Uuteaineet sijaitsevat havupuiden pihkatiehyissä sekä havu- ja lehtipuiden parenkyymisoluisissa eli tylppysoluissa. Pitoisuudet ovat suurempia puiden sydänpuussa, lehdissä, kuoressa, neulasissa ja oksistossa. Uuteaineiden määrään vaikuttavat myös vuodenajat sekä puun ikä ja sijainti leveysasteilla. Männyn (*Pinus sylvestris*) rungossa uuteaineiden kokonaismäärät vaihtelevat 2,5–4,5 % välillä, kuusen (*Picea abies*) rungossa 1–2 % välillä ja koivun (*Betula pendula*) rungossa 1–3,5 % välillä. Patologinen pihka koostuu hartsihapoista ja monoterpeeneistä ja sitä esiintyy havupuiden pihkatiehyissä. Lehtipuiden uuteaineet sijaitsevat enimmäkseen tylppysoluissa fysiologisena pihkana ja se koostuu steroleista, rasvoista ja vahoista.^{5,18} Pihkatiehyiden pihkan tehtävänä on suojella puuta hyönteisiltä ja mikrobeilta. Tylppysolujen sisältämien uuteaineiden uskotaan olevan mukana puun solujen metaboliassa.¹⁹

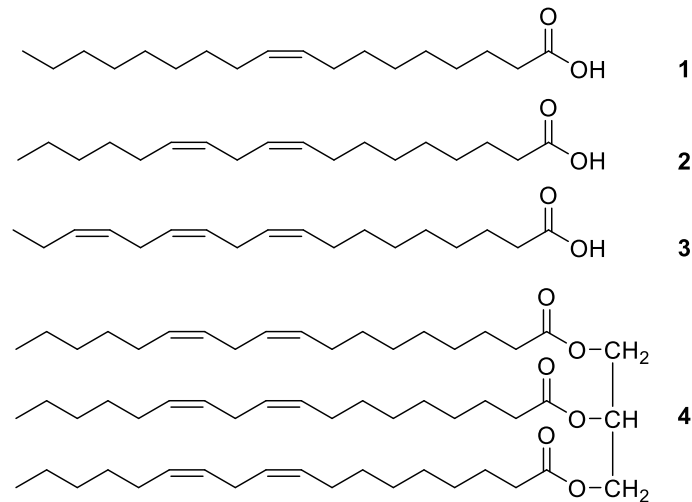
Yleisimpiä uuteaineiden aiheuttamia ongelmia ovat sellun, kartongin ja paperin valmistuksessa syntyvät laikut ja reiät. Uuteaineet voivat vaikuttaa tuotteen lujuuteen, vedenkestävyyteen, hajuun ja pinnan ominaisuuksiin. Tuotevikojen lisäksi uuteaineet häiritsevät prosesseja saostumalla laitteisiin. Kertyneet saostumat häiritsevät kuivauskoneen virtauksia ja veden poistoa viiraosalla tukkimalla viiran kudoksia. Perälaatikolta irtoavat saostumapaakut voivat tehdä reikiä viiralle muodostettavaan rainaan.¹⁹ Kaikkea uuteainetta ei saada poistettua puun soluista keiton aikana. Sellun valmistusprosessin eri vaiheissa uuteaineet vapautuvat rikkoutuvista soluista massaan. Havupuiden tapauksessa ongelmat eivät ole suuria, koska pihkatiehyiden uuteaineet vapautuvat helposti jo keiton alussa ja peseytyvät pois. Havupuiden uuteaineet ovat myös suurelta osin hyvin haihtuvia.^{5,20}

Keittoon menevän hakkeen uuteaineiden määrää voidaan vähentää hakkeen varastoinnilla. Kevyet yhdisteet, kuten monoterpeenit, haihtuvat tehokkaasti, esterit hydrolysoituvat ja tyydyttymättömät yhdisteet hapettuvat. Kosteat ja lämpimät olosuhteet tehostavat näitä tapahtumia.^{19,18} Keitossa ja valkaisussa helpoimmin poistettavia uuteainekomponentteja ovat fenoliset yhdisteet, tyydyttymättömät rasvahapot ja hartsihapot. Vaikeimpia ovat suurimolekyyliset neutraalit sterolit, betuliini ja tyydyttyneet rasvahapot, koska ne ovat rakenteiltaan stabiileja eivätkä hajoa yleisesti käytetyillä valkaisukemikaaleilla. Tässä kohtaa joudutaan usein turvautumaan pihkantorjunta-aineisiin.^{21,22} Kiinnostus uuteaineiden talteenottoa kohtaan on kasvanut, koska ne ovat hyviä lähtöaineita erilaisille terveystuotteille ja kemikaaleille.¹⁸

4.1 Rasvahapot, triglyseridit ja vahat

Rasvahapot toimivat puiden solujen energianlähteenä.¹⁷ Lehti- ja havupuissa esiintyy tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä rasvahappoja, jotka ovat normaalisti esterimuodossa triglyserideinä, vahoina tai steryyliestereinä. Glyserideissä rasvahapot ovat esteröityneinä glyserolin kanssa mono-, di- tai triglyserideiksi. Vahat ovat rasvahappojen ja pitkäketjuisten rasva-alkoholien estereitä ja steryyliesterit ovat rasvahappojen ja sterolien estereitä. Pituudeltaan tärkeimpien rasvahappojen hiiliketjut ovat 16–24 hiiltä pitkiä (C16–C24). Hiilten määrä ketjussa on lähes aina parillinen. Yleisimpiä ovat tyydyttymättömät C18-rasvahapot, joista tärkeimpiä ovat oleiini-, linoli- ja linoleenihappo (kuva 8). Esimerkiksi oleiinihappoa

voidaan merkitä 18:1-rasvahapoksi, jossa 18 tarkoittaa hiilien määrää ja 1 kaksoissidosten määrää. Vastaavasti tyydyttynyt C18-rasvahappo eli steariinihappo voidaan merkitä 18:0-rasvahapoksi. C18-rasvahappojen lisäksi esiintyy pienemmissä määriin muun pituisia ja haaroittuneitakin rasvahappoja. Koivussa ja muissa lehtipuissa tyydyttyneiden rasvahappojen osuus on yleensä korkeampi kuin havupuissa.^{19,20}

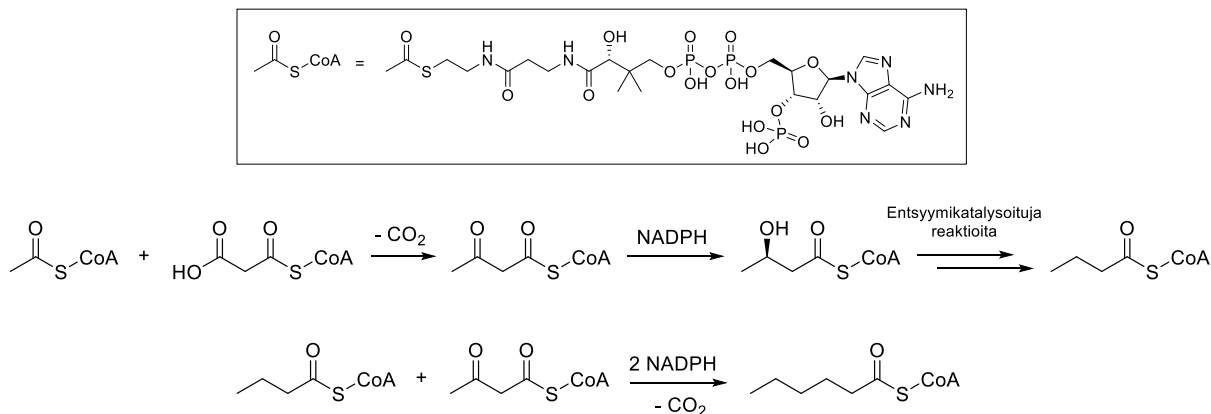


Kuva 8. Rasvahapot oleiinihappo (1), linolihappo (2) ja linoleenihappo (3) sekä triglyseridi trilinoleiini (4).

Valmiissa kemiallisessa sellussa ei juurikaan esiinny tyydyttymättömiä rasvahappoja eikä rasvahappojen estereitä. Puuhakkeen varastoinnin ja keiton aikana glyseridit hydrolysoituvat rasvahapoiksi sekä glyseroliksi ja tyydyttymättömät rasvahapot hapettuvat dioleiksi. Steryyliesterit ja vahat hajoavat hitaammin varastoinnin aikana kuin glyseridit, joten koivuhakkeen varastointiajalla on suuri merkitys uuteaineenpoistossa. Esterisidosten hydrolysoituminen on tärkeää, koska vapaat rasvahapot muodostavat liukoisia saippuoita emäksisissä olosuhteissa heti sellunkeiton alussa ja poistuvat prosessista.^{17,19}

Rasvahappojen biosynteesi lähtee liikkeelle asetyyli-CoA:n (asetyylikoentsyymi-A) ja malonyyli-CoA:n välisellä kondensaatioreaktiolla (kuva 9), jossa samalla vapautuu hiilidioksidia. Malonyyli-CoA:ä syntyy asetyyli-CoA:n karboksylaatioissa. Ketoni pelkistyy hydroksyyli ryhmäksi koentsyymi NADPH:n (nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaatti) vaikutuksesta. Seuraavissa vaiheissa hydroksyyli ryhmä ja vety eliminoituvat ja muodostuu trans-tyyppinen kaksoissidos, joka pelkistyy NADPH:n vaikutuksesta. Tässä vaiheessa

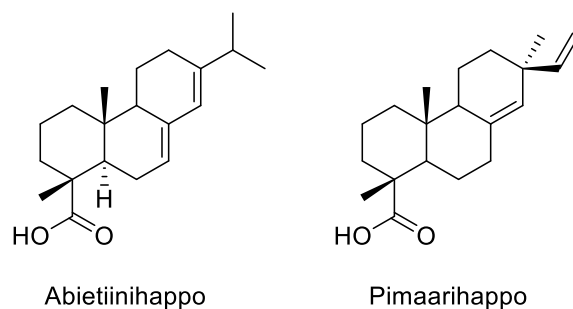
muodostuvalle rasvahapolle on tullut hiiliketjuun kaksi hiiltä asetyyliä, mutta seuraavat hiilet muodostuvat malonyyli-CoA:stä kaksi hiiltä kerrallaan. Tämän vuoksi luonnon rasvahapoilla on lähes ainoastaan parillinen määrä hiiliä ketjussa.²³



Kuva 9. Rasvahappoketjun biosynteesi asetyyli-CoA:n ja malonyyli-CoA:n välisillä reaktioilla.

4.2 Hartsihapot

Hartsihappoja esiintyy muun muassa männyn ja kuusen pihkatiehyissä. Pohjoisen havupuissa hartsihappojen pääkomponentti on diterpenoideihin kuuluva abietiinihappo (kuva 10) ja muut samankaltaiset konjugoituneen systeemin omaavat hapot, kuten neoabietiini-, palustriini- ja levopimaarihappo. Pimaarihappo (kuva 10) ja pimaarihapon kaltaiset yhdisteet ovat myös yleisiä. Havupuissa esiintyy pienemmissä määrin myös muita diterpenoideja.^{19,20} Diterpenoidien lisäksi hartsihappoihin kuuluu kevyitä mono- ja seskviterpeenejä hiilivetymuodossa tai terpenoideja alkoholimuodossa, mitkä aiheuttavat havuille ominaisen tuoksun.¹⁹ Terpeeneistä ja terpenoideista kerrotaan tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

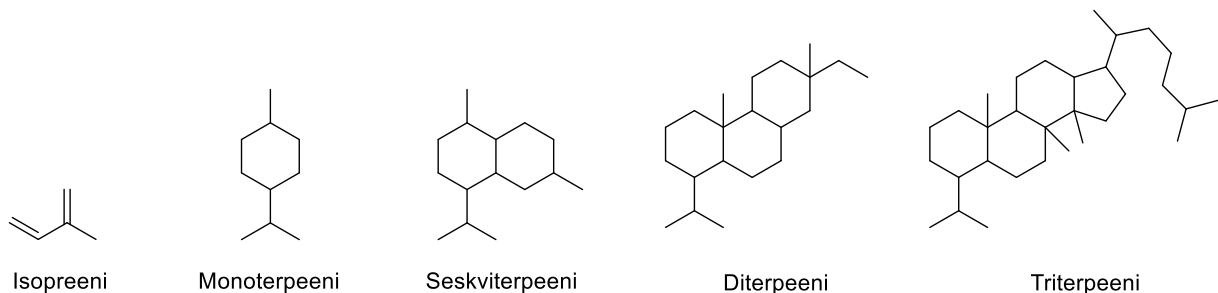


Kuva 10. Diterpenoideihin kuuluvat abietiinihappo ja pimaarihappo.

Hartsihappojen rooli uuteaineen poistossa on tärkeä. Ne toimivat rasvahappojen kanssa pintaaktiivisina aineina ja muodostavat sopivassa seossuhteessa misellejä, jotka pystyvät solubilisoimaan neutraaleja veteen liukenemattomia uuteaineita, kuten steroleja. Happojen hydrofiiliset päät ovat kosketuksissa ympäröivään veteen ja hydrofobiset päät ohjautuvat miselliaggregaatin keskelle, johon neutraalit uuteaineet voivat jäädä loukkuun. Misellien muodostus on tärkein tapa pestä liukenemattomat uuteaineet pois sellumassasta.^{19,20}

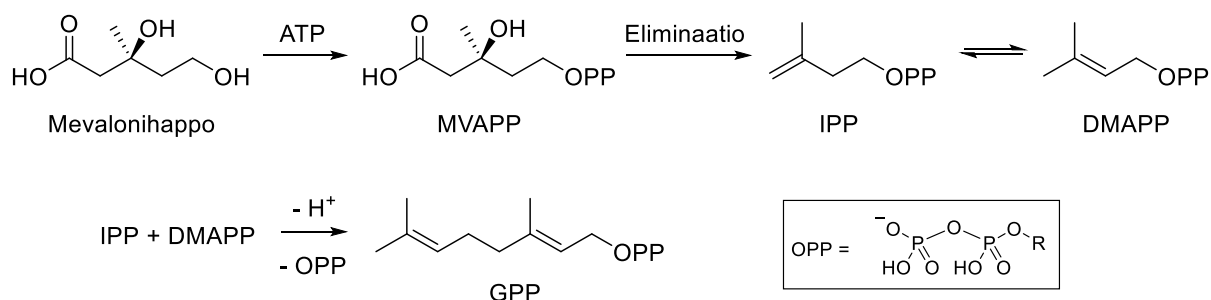
4.3 Terpeenit ja terpenoidit

Terpeenit koostuvat useimmiten kahdesta tai useammasta isopreeniyksiköstä, jotka ovat sitoutuneet päistään toisiinsa. Joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta lähes kaikkien terpeenien on todettu noudattavan tätä niin kutsuttua isopreenisääntöä. Terpeenit voidaan jakaa isopreeniyksiköiden määrän mukaan, missä kaksi isopreeniyksikköä muodostaa yhden terpeniyksikön. Terpeeniryhmiä ovat mono-, seskvi-, di-, tri-, tetra- ja polyterpeenit (kuva 11), jotka voivat olla syklisiä ja asyklisiä.²⁴ Happea sisältäviä terpeenejä kutsutaan terpenoideiksi.¹⁹



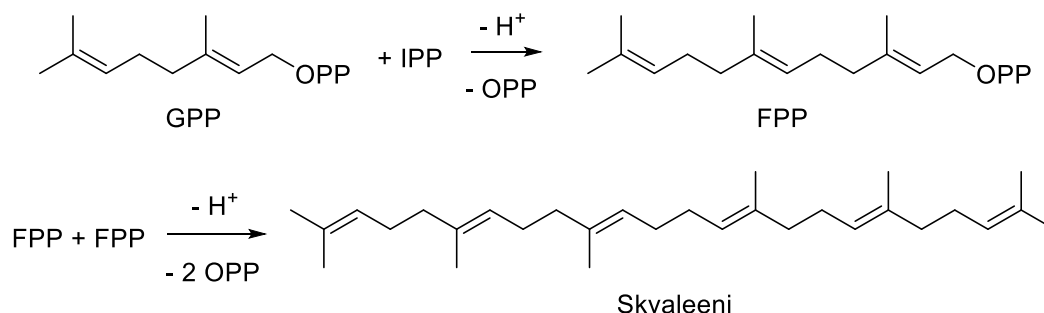
Kuva 11. Terpeenien perusrakenteita.

Todellisuudessa terpeenien biosynteesit eivät tapahdu suoraan isopreeniyksiköiden välillä. Oikea prekursori kaikille terpeeneille on rasvahappojen tapaan asetyyli-CoA:stä peräisin oleva asetaatti. Kolmesta asetyyli-CoA:stä muodostuu mevalonihappoa, joka fosforyloituu kahdesti adenosiinitrifosfaatin (ATP) vaikutuksesta mevalonihappopyrofosfaatiksi (MVAPP) (kuva 12), josta edelleen muodostuu isopentenyylipyrofosfaattia (IPP). IPP isomerisoituu reversiibelisti dimetyyliallyylipyrofosfaatiksi (DMAPP). DMAPP:n ja IPP:n välillä tapahtuu allyylinen substituutioreaktio ja muodostuu geranyylipyrofosfaattia (GPP), joka on osallisena monoterpeenien biosynteseissä sekä lisäreaktioiden kautta raskaampien terpeenien biosynteseissä.^{17,23}



Kuva 12. Geranyylipyrofosfaatin biosynteesi mevalonihaposta lähtien.

Esimerkki asyklisestä triterpeenistä on skvaleeni (kuva 13), jota esiintyy yleisesti kaikkialla kasvikunnassa. Skvaleeni on välivaihe sterolien ja triterpenoidien biosynteseissä ja sitä syntyy kahden farnesyylipyrofosfaatin (FPP) välisessä kondensaatioreaktiossa.^{17,24} Muita asyklisiin terpeeneihin kuuluvia yhdisteitä ovat esimerkiksi koivussa esiintyvät betulaprenolit, joiden isopreeniyksikköjen määrät vaihtelevat 6–9 kappaleen välillä.¹⁷

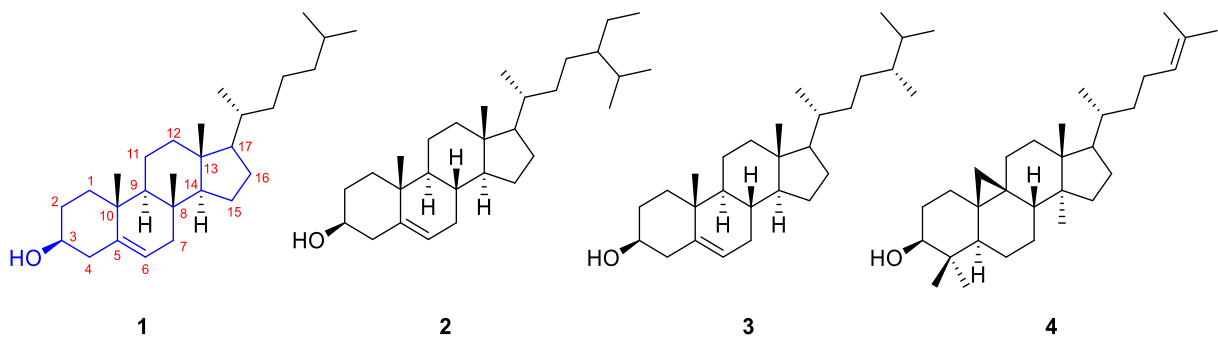


Kuva 13. Skvaleenin muodostuminen farnesyylipyrofosfaattien välisessä kondensaatioreaktiossa.

Havu- ja lehtipuiden terpeenikoostumukset eroavat toisistaan. Havupuissa esiintyy enemmän kevyitä ja haihtuvia terpeenejä, kuten mono-, seskvi- ja diterpeenejä sekä lisäksi steroleja. Lehtipuissa on enemmän steroleja, tri- ja polyterpeenejä. Kemiallisessa sellussa mono- ja seskviterpeenejä ei juurikaan esiinny niiden korkean haihtuvuuden takia. Kevyimpiä terpeenejä otetaan talteen keittimeltä tärpätin mukana.¹⁹

4.4 Sterolit

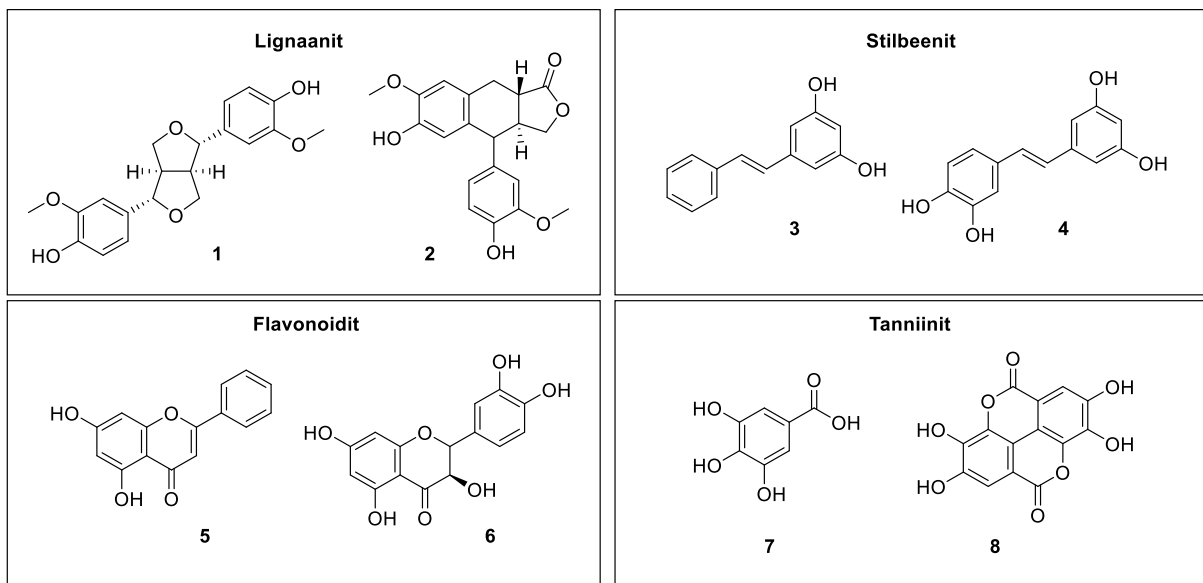
Rakenteeltaan ja biologisuudeltaan sterolit muistuttavat läheisesti triterpeenejä, mutta steroleja esiintyy sekä havu- että lehtipuissa. Sterolit koostuvat terpeenien tapaan isopreeniyksiköistä ja skvaleeni on niiden esiaste. Steroleilla on eri biosynteesireitit verrattuna triterpeeneihin, mistä lopputuotteiden erot johtuvat. Tärkeimmät erot ovat hiilirungossa, stereokemiassa ja funktionaalisissa ryhmissä. Puussa sterolit sijaitsevat pääosin tylppysoluissa enimmäkseen esteröityneinä rasvahappojen kanssa steryyliestereiksi. Yleisin lehti- ja havupuissa esiintyvä steroli on sitosteroli. Pienemmissä ja vaihtelevin määrin esiintyy esimerkiksi kampesterolia, sykloartenolia, kolesterolia (kuva 14) ja sterolien tyydyttyneitä muotoja eli stanoleja.^{17,20} Vaikka kolesteroli mielletään eläinkunnasta löytyväksi steroliksi, esiintyy sitä kasvien solukalvoissa ja lehtien pinnoilla, mutta uuteaineiden kokonaismäärään verrattuna osuus on hyvin pieni.²⁵ Kaikille steroleille yhteistä on tetrasyklinen hiilirunko ja hydroksyyliiryhmä kolmannessa hiilessä, mitä ei muilla triterpenoideilla ole. Joillakin steroleilla esiintyy yksi tai kaksi metyyliiryhmää neljännessä hiilessä, kuten sykloartenolilla. Kolesterolilla on havainnollistettu sterolien hiilirunko ja hydroksyyliiryhmän paikka kuvassa 14.^{17,20}



Kuva 14. Kolesteroli (1), sitosteroli (2), kampesteroli (3) ja sykloartenoli (4). Kolesterolista on korostettu sinisellä sterolien rakenne.

4.5 Fenoliset yhdisteet

Fenolisiin uuteaineisiin lasketaan muun muassa lignaanit, stilbeenit, flavonoidit ja tanniinit, mitkä toimivat fungisideina ja ovat osa puun luonnollista väriä. Nämä pääosin puun kuoresta ja sydänpuusta löytyvät yhdisteet ovat enimmäkseen vesiliukoisia ja poistuvat helposti heti sellunkeiton alussa. Fenolisia yhdisteitä (kuva 15) esiintyy eri kasveissa ja puissa vaihtelevin määrin.^{17,19}

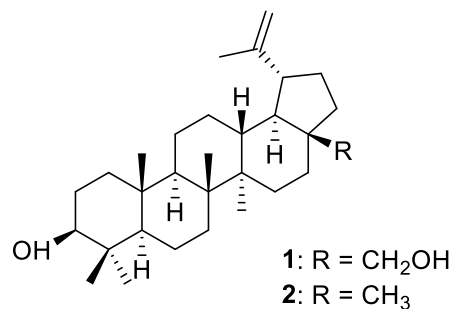


Kuva 15. Esimerkkejä fenolisista yhdisteistä. Pinoresinoli (1), konidendriini (2), pino sylviini (3), pikeatannoli (4), krysiini (5), taksifoliini (6), gallushappo (7), ellagihappo (8).

Tanniinit voidaan jakaa kondensoituneisiin ja hydrolysoituviin tanniineihin. Kondensoituneet tanniinit ovat polymeroituneita flavonoideja ja sijaitsevat joidenkin puulajien kuorissa. Hydrolysoituvat tanniinit eivät ole yleisiä puussa. Ne hajoavat hydrolysoitaessa gallus- ja ellagihapoiksi (7 ja 8) sekä sokereiksi.¹⁷ Lignaaneja 1 ja 2 löytyy muun muassa kuusen sydänpuusta ja oksista, stilbeenejä 3 ja 4 esiintyy kuusen kuoresta ja flavonoidia 6 esiintyy männynneulasissa. Kondensoituneita tanniineja esiintyy muun muassa koivussa ja männyssä.^{17,18}

4.6 Betuliini

Betuliini eli betulinoli (kuva 16) on koivun ulkokuoressa esiintyvä pentasyklinen triterpenoidi, jolla ei ole sterolirakennetta. Koivun ulkokuoren kuivamassasta 15–30 % on kiteistä betuliinia, joka aiheuttaa kuoren valkoisen värin. Koivukuoren kokonaisuuteainepitoisuus on keskimäärin 10–12 %. Elävän koivun puurungossa betuliinia ei esiinny ollenkaan. Toinen yleinen koivun ulkokuoressa esiintyvä triterpenoidi on lupeoli, joka muistuttaa rakenteeltaan betuliinia (kuva 16).^{17,19,20}



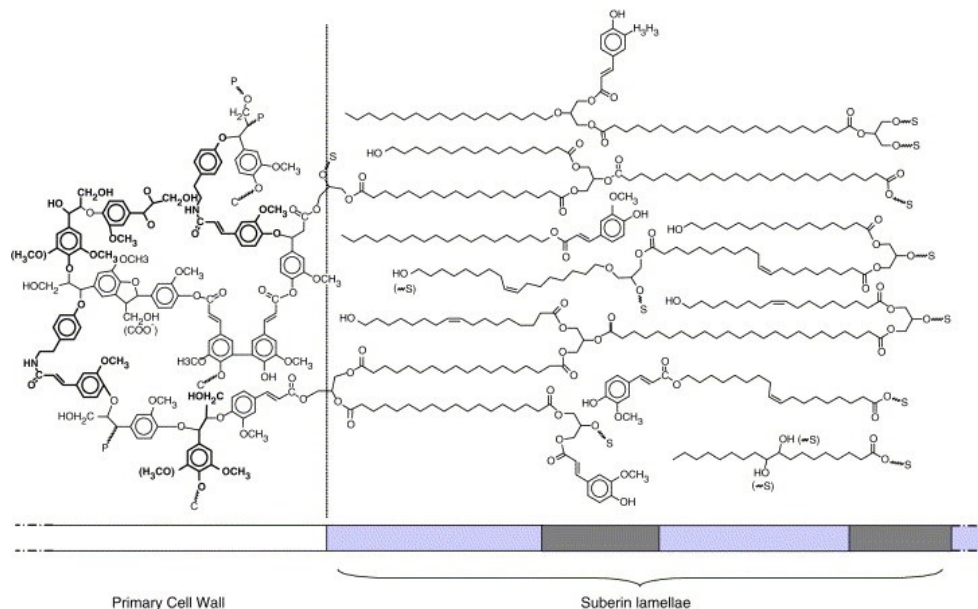
Kuva 16. Betuliinin (1) ja lupeolin (2) rakenteet.

Betuliini on yksi suurimmista uuteaineongelmien aiheuttajista koivumassan keitossa. Keiton lisäksi sitä esiintyy huomattavia määriä valkaisussa ja valmiissa sellussa, vaikka koivu kuoritaan ennen hakettamista. Mahdollisimman tehokas kuorinta on paras tapa estää betuliinin päätyminen lopputuotteeseen, mutta hydrofobista betuliinia kuitenkin tarttuu kuorinnan yhteydessä puun pinnalle, josta sitä kulkeutuu mukaan prosessiin. Betuliini itsessään ei ole tarttuva pihkakomponentti, mutta se kerää muita tarttuvia aineita itseensä, kuten rasva- ja hartsihappoja, kalsiumsaippuonia ja vaahdonestoaineita. Betuliinisaostumia muodostuu helpoiten alkalisissa olosuhteissa. Myös liian korkea talkin annostelu voi johtaa saostumiin.²⁶

Kiinnostus betuliinin hyötykäyttöä kohtaan on kasvanut, koska sitä on hyvin saatavilla ja se on biologisesti aktiivinen. Betuliinia ja betuliinihappoa voidaan mahdollisesti hyödyntää virusten ja kasvainten kasvua estävien aineiden kehityksessä.²⁷ Markkinoilla on jo monia kosmetiikkatuotteita, jotka sisältävät betuliinia. Myös käyttöä paperin täyteaineena on ajateltu mahdolliseksi.²⁸

4.7 Suberiini

Suberiini on biopolyesteri, joka on osa useimpien eri kuorten rakennetta. Suberiinia esiintyy runsaasti muun muassa korkkikuoren ja koivun ulkokuoren soluissa. Suberiinin tehtäviä ovat kasvin nestetasapainon ylläpito sekä vaurioiden sattuessa suojata kasvia ulkopuolisilta mikrobeilta. Suberiinilla on ligniinin tapainen aromaattisia renkaita sisältävä rakenne, johon on sitoutunut erilaisia vahamaisia alifaattisia komponentteja (kuva 17). Yleisimpiä alifaattisia ryhmiä ovat pitkäketjuiset rasvahapot, rasva-alkoholit, hydroksirasvahapot ja dikarboksyylit, jotka ovat esteröityneinä glyseroleihin. Suberiinin varsinaista rakennetta ei tunneta, koska sen eristäminen kokonaisuutena ei onnistu.^{19,29}



Kuva 17. Suberiinin oletettu rakenne.³⁰

Suberiinia saadaan eristettyä suberiinirasvahappoina (SFA) esimerkiksi koivun kuoresta samalla betuliinin kanssa isopropanoliuutolla ja NaOH-hydrolyysillä. Tästä saadaan eristettyä betuliini ja SFA:t saadaan talteen hapotuksen jälkeen.³¹ Mahdollisia käyttökohteita SFA:lle ovat erilaiset hydrofobiset pinnoitteet, joilla voitaisiin myös korvata perinteisiä polymeeripinnoitteita. Yksi tutkimuskohde on ollut lääketablettien sellupohjaisten pinnoitteiden barrier-ominaisuuksien parantaminen.^{32,33}

4.8 Epäorgaaniset aineet

Elävässä puussa yleisimpiä metalleja ovat kalsium, kalium ja magnesium.¹⁷ Prosessiin päätyviä alkuaineita ovat esimerkiksi Na, Ca, S, K, Si, Fe, Mg, Mn, Ba, Al, Cu, P, Pb ja As, joista osa tulee puun lisäksi käytetyistä lisäaineista. Vaikka epäorgaanisen aineksen määrä puussa on alhainen, joudutaan sitä käsittelemään tehtaalla useita tonneja vuodessa. Metallit poistuvat pääosin jätevirtausten ja ilmapäästöjen mukana, mutta kiertojen sulkeminen aiheuttaa metallien kerääntymistä, josta seuraa laitteiden korroosiota ja tukkeutumisia. Sopivissa lämpö- ja pH-olosuhteissa vesiin konsentroituneet metalli-ionit voivat muodostaa saostumia, kuten kalsiumoksalaatti-, bariumsulfaatti- ja kalsiumkarbonaattisaostumia. Prosessien pH-säädöt tapahtuvat yleensä natriumhydroksidin ja rikkihapon avulla.^{3,34}

Valkaisussa siirtymämetalli-ionit hajottavat vetyperoksidia katalyyttisesti vedeksi ja hapeksi, mikä vaikuttaa lopputuotteen vaaleuteen. Yleisiä ja haitallisimpia metalleja ovat rauta, mangaani ja kupari. Esimerkiksi Mn^{2+} -ionit hapettuvat vetyperoksidin vaikutuksesta Mn^{3+} -ioneiksi muodostaen samalla radikaaleja. Radikaalit pelkistävät mangaani-ionit takaisin kaksiarvoisiksi muodostaen samalla vettä ja happea. Hydroksyyli-radikaalit hajottavat myös selluloosan polymeerirakennetta.^{3,7} Ennen peroksidivaiheita valkaisuun kannalta hyödyllisiä metalleja ovat magnesium ja kalsium, koska ne estävät haitallisten ionien toimintaa.^{7,17} Mg^{2+} -ionit voivat muodostaa alkalisissa olosuhteissa mangaanin ja raudan kanssa karbonaatteja, hydroksideja ja silikaatteja.⁷

Tärkeimmät menetelmät metallien poistoon ovat hapotus ja sen jälkeinen pesu tai kelatointiaineiden käyttö korkeassa tai neutraalissa pH:ssa. Käytettyjä kelaatteja selluteollisuudessa ovat EDTA ja DTPA. Kelaatit muodostavat metalli-ionien kanssa stabiileja komplekseja, jotka voidaan pestä pois massasta.⁷

5 MENETELMÄT JA ANALYYSIT

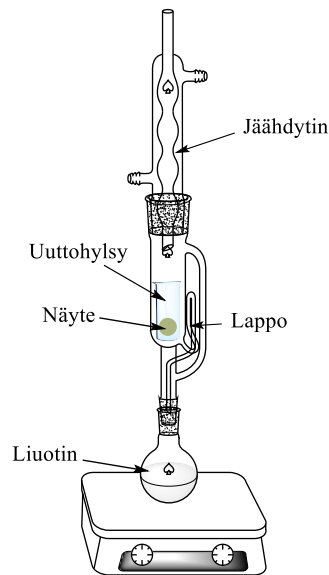
Yleisessä käytössä on kolme uuttomenetelmää lipofiilisten uuteaineiden eristämiseksi: Soxhlet, Soxtec ja ASE eli nopeutettu liuotinuutto. Näistä kaksi ensimmäistä ovat standardin mukaisia uuttomenetelmiä selluteollisuudessa, kun selvitetään uuteaineiden gravimetrista määrää asetoniuutolla.³⁵ ASE-uuttoa voidaan käyttää, jos tarkoituksena on tunnistaa ja erotella uuteaineita tai uuteaineryhmiä esimerkiksi GC-FID/MS-tekniikalla.³⁶

5.1 Uttomenetelmät

Uuttomenetelmiä on erilaisia ja niistä voidaan valita käyttökohteen tarpeiden mukaan sopivin. Uuton lopputuloksen kannalta tärkein on oikean liuottimen valinta.²⁰ Dikloorimetaani on erittäin selektiivinen lipofiilisille uuteaineille, mutta nykyään terveys- ja ympäristösyistä käytetään asetonia tai asetonivesi-seosta. Asetoni on halpaa ja se on helppo haihduttaa, mutta siihen uuttuu myös hydrofiilisiä komponentteja. Uttaminen asetonilla ei siis anna edustavaa tulosta lipofiilisistä uuteaineista gravimetrisessä määrittämisessä.³⁷ Asetoniuutolle on olemassa standardi SCAN CM 49-03, jolla määritetään asetoniin liukenevan aineen määrä.³⁵ Asetoniuutteiden komponentit voidaan kuitenkin luotettavasti erotella ja määrittää sekä kvalitatiivisesti että kvantitatiivisesti kromatografisilla menetelmillä.^{20,37}

5.1.1 Soxhlet

Soxhlet-uuton avulla (kuva 18) saadaan määritettyä uuteaineet gravimetrisesti standardin SCAN-CM 49:03 mukaan.³⁵ Soxhlet on laboratorioissa yleisimmin käytetty uuttolaite sen helpon käytettävyyden ja halvan hinnan vuoksi. Laite toimii samalla periaatteella kuin refluksointilaitteisto. Soxhlet-uutossa liuottimen tarve normaalisti on noin 250 ml ja uuttoaika 4 h 10 g:aa massanäytettä kohden, kun noudatetaan standardimenetelmää.³⁷



Kuva 18. Soxhlet-laitteiston rakenne.

Uutettava aine sijoitetaan uuttohylsyyn, jotta kiintoaine saadaan pidettyä erillään lopputuotteesta. Liutinta kiehutetaan ja höyrystynyt liuotin kulkeutuu uuttohylsulle. Liuotin tiivistyy uuttohylsyyn ja sitä ympäröivään putkeen. Näytteestä uutteet siirtyvät liuottimeen ja liuotin valuu takaisin liuotinastiaan lapon avulla. Sama sykli toistuu samalla liuottimella useita kertoja. Uuton jälkeen liuotin haihdutetaan ja uuteaineet jäävät liuotinastian pohjalle.³⁸

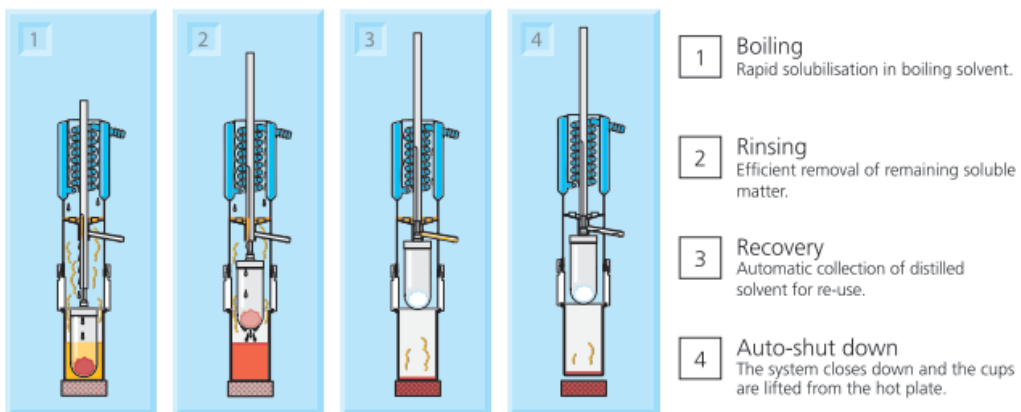
5.1.2 Soxtec

Soxtec (kuva 19) on Soxhletista kehittyneempi ja automatisoitu uuttomenetelmä, jolla voidaan uutaa 6 näytettä tai rinnakkaisessa systeemissä 12 näytettä kerralla. Tämä menetelmä on myös Soxhletin tapaan standardin mukainen.^{35,37} Soxtec kuluttaa liuotinta huomattavasti vähemmän kuin Soxhlet, noin 50–100 ml näytettä kohden. Automaattisesti toimivan uutto-ohjelman pituus on normaalisti 1–2 tuntia.³⁷



Kuva 19. Soxtec-laitteisto, jossa on kaksi laitetta rinnakkain.

Uutto tapahtuu Soxtecilla vaiheittain (kuva 20). Uuttohylsy laskeutuu näytteeseen taarattuun lasiseen uuttoastiaan, jossa uuteaineet erottuvat kiehuvaan liuottimeen (vaihe 1). Kiehtuksen jälkeen uuttohylsy nousee liuottimesta ja näytettä huuhdellaan liuotinhöyryllä (vaihe 2). Uuton lopuksi laite kerää liuottimen haihuttamalla keruuastiaan ja uutteen jäävät lasiastian pohjalle (vaiheet 3 ja 4). Gravimetrisen tulos saadaan laskettua punnitsemalla astia uutteen. Uutteet voidaan liuottaa talteen jatkotutkimuksia varten.^{37,39}



Kuva 20. Soxtec-laitteen uuttovaiheet.³⁹

5.1.3 ASE

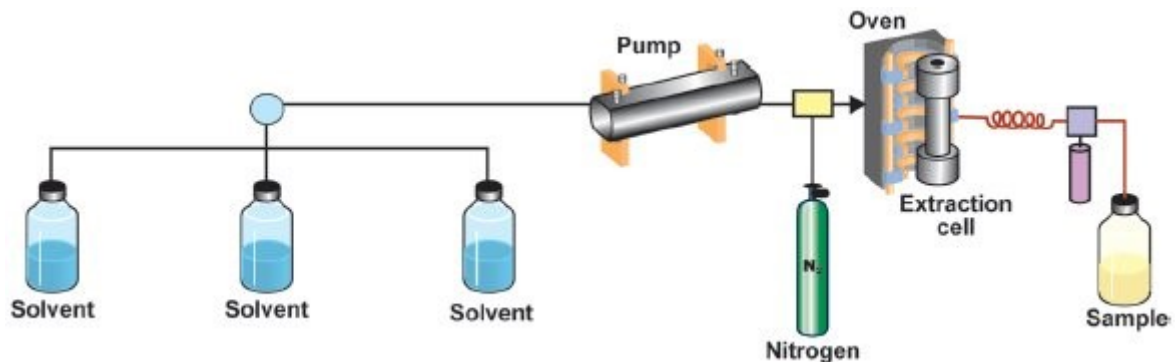
ASE-lyhenne tulee englanninkielisistä sanoista accelerated solvent extraction eli nopeutettu liuotinuutto (kuva 21). ASE on Soxtecista vielä kehittyneempi menetelmä, jossa uuton tehostamiseksi käytetään lämpöä ja painetta. ASE:lla voidaan uuttaa 24 näytettä yhdellä uutto-ohjelmalla. Näytteet asetetaan ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin sylinterin muotoisiin uuttohylsyihin. Hylsyet suljetaan suodattimilla varustetuilla kierrekansilla, joiden läpi liuotin syötetään hylsyyn. Liuotin ja uutteen kerätään hylsyjen alapuolella sijaitsevassa karusellissa oleviin keruuputkiin ja jäte kerätään isompiin keruustasioihin karusellin keskellä. Liuottimet voidaan valita näytteen tarpeen mukaan kolmesta eri liuotinpullosta joko yksittäin tai seoksina.⁴⁰



Kuva 21. ASE 350 -laitteisto.

Kuvasta 22 nähdään ASE:n yksinkertaistettu rakenne ja toimintaperiaate. Ennen ajoa valitaan näytteille sopiva menetelmä. Laite pumpkaa liuotimen liuotinpulloista menetelmän määrittämällä tavalla. Uuttohylsy siirtyy uuton ajaksi uuniin, jonka lämpötila on säädetty näytteelle sopivaksi. Liuotinta injektoidaan hylsyyn korkin septumin läpi, kunnes tavoitepaine saavutetaan. Staattisessa uuttovaiheessa lämpötila ja paine pysyvät tasaisina muutamia minutteja. Uute siirtyy liuotimen mukana hylsystä keruustasiaan neulalla septumin läpi.

Samalle näytteelle voidaan asettaa useampi uuttosykli, jotta saadaan paras mahdollinen saanto. Viimeisen syklin lopussa uuttohylsy huuhdellaan puhtaalla liuottimella ja tyhjenetään typpikaasun avulla.⁴⁰



Kuva 22. ASE-laitteen toimintakaavio.⁴¹

5.1.4 MTBE neste-nesteuutto

Tert-butyylimetyylieetterillä (MTBE) voidaan uuttaa hyvällä saannolla sellu-, paperi- ja kartonkitehtaiden prosessi- ja jätevesistä uuteaineita. Ennen uuttoa näytteen pH säädetään 3,5:een, jolla saadaan lignaaneille paras saanto. pH-säädöllä ei ole todettu olevan vaikutusta rasva- ja hartsihappojen saannoille. Eetterifaasiin jäävät lipofiiliset uuteaineet ja lignaanit. Vesifaasista voidaan tutkia ligniinejä UV/Vis-spektrofotometrillä (ultravioletti-näkyvä valo). MTBE haihdutetaan typpivirrassa ja näyte kuivataan, minkä jälkeen uutteen derivatisoidaan ja analysoidaan kaasukromatografilla.⁴²

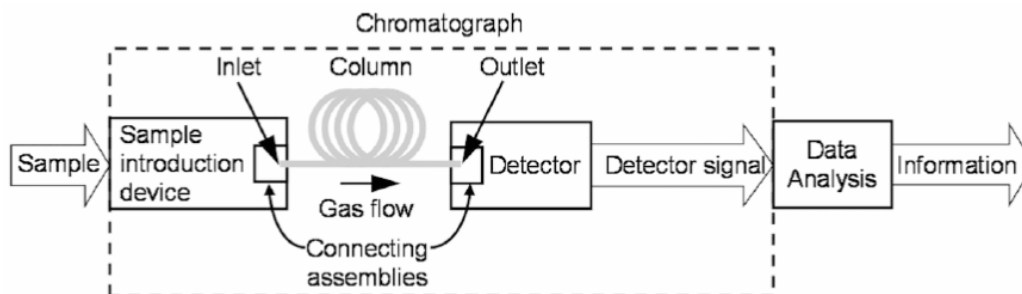
5.2 Sellun ominaisuuksien ja uuteaineiden analysointi

Uuteaineita ja saostumia voidaan analysoida lukemattomilla eri tavoilla. Suosituin menetelmä kokonaisuuteaineiden määrittämiseen teollisuuden laadunvalvonnassa on sujuvuuden vuoksi gravimetrinen määrittäminen, mutta punnitukseen päätyy samalla myös hydrofiilisiä komponentteja.³⁷ Ylivoimaisesti suosituin analyysimenetelmä lipofiilille uuteaineille on kaasukromatografia (GC), jolla eri ryhmät ja komponentit saadaan nopeasti erotettua ja analysoidua joko FID- tai MS-detektorilla. GC:n huono puoli on näytteiden vaativa käsittely ja analyysien pitkät kestot, joten se ei sovellu nopeaan laadunvalvontaan. On myös huomattu, että

GC-FID/MS:llä ei saada aivan kaikkea ainetta analysoitua uutteen, jos tuloksia verrataan gravimetrisen määritykseen. Eri sellulaatujen määrityksessä voi jäädä tunnistamatta jopa 20–80 % yhdisteistä. Eniten tuntemattomia komponentteja on valkaistuissa sellulaaduissa. Tunnistamattomia yhdisteitä on pystytty selvittämään muun muassa pyrolyysi-GC-MS-menetelmällä (Pyr-GC-MS).²² GC:n lisäksi nestekromatografiset menetelmät ovat paperi- ja selluteollisuudessa käyttökelpoisia analyysimenetelmiä.³⁷

5.2.1 Kaasukromatografiset menetelmät ja massaspektrometria

Kaasukromatografia (GC) on yleinen orgaanisessa analytiikassa käytetty menetelmä haihtuvien yhdisteiden analysointiin. GC:lla voidaan analysoida kaasuja, nesteitä ja kiinteitä aineita. Kiintoaine liuotetaan sopivaan liuottimeen näytteen analysoimiseksi. GC:n toiminta perustuu komponenttien erottamiseen kolonnissa kahden faasin välillä, jotka ovat liikkuva- ja stationäärifaasi. Liikkuvassa faasissa haihdutettu näyte kulkee kantajakaasun avulla stationäärifaasin läpi.^{43a} GC:n rakenteeseen kuuluvat näytteensyöttö, kolonni ja detektori (kuva 23). Kolonnille injektoitava näytemäärä on useimmiten 1 µl.^{44a}



Kuva 23. Kaasukromatografian rakenne.^{45a}

Kolonneja on kahdenlaisia, kapillaarisia ja pakattuja. Normaalisti käytettävät kolonnit ovat kapillaarikolonneja niiden parempien hyötysuhteiden vuoksi. Pakattuja kolonneja kuitenkin käytetään edelleen, erityisesti nestekromatografiassa. Kapillaarisessa kolonnissa stationäärifaasina toimii neste (GLC) tai kiinteä aine (GSC). GLC:ssa neste on normaalesti kemiallisesti kiinnitetty kolonnin sisäpinnalla olevaan silikaan eli piioksiidiin. Eri analysoitavat molekyylit kulkeutuvat stationäärifaasin läpi eri nopeuksilla eli eri retentioajoilla heikkojen vuorovaikutusten vaikutuksesta. Aineen poolisuudella on siten suuri merkitys ja sen perusteella

tulee valita oikea kolonni sopivalla pinnoitteella. GLC:n pinnoitteina käytetään erilaisia tyydyttyneitä hiilihydraatteja, silikonipolymeerejä tai polyetyleeniglykoleja. Kiinteitä stationäärifaaseja käytetään yleensä pakatuissa kolonneissa ja usein GSC:a voidaan käyttää myös GLC:n tukena. Kiinteän aineen tulee olla partikkelikooltaan pientä ja pinta-alaltaan suurta.^{43a,46}

Kolonnin pituudella voidaan vaikuttaa komponenttien retentioaikoihin ja erotuskykyyn. Lyhyellä kolonnilla analyysiajat ovat nopeita, mutta erotuskyky kärsii. Lyhyt kolonni (5–10 m) sopii yksinkertaisille näytteille tai eri yhdisteryhmien tunnistamiseen. Pitkällä kolonnilla (60–100 m) jopa yli 50 eri komponentin erottelu onnistuu esimerkiksi luonnonaineista. Analyysiajat ovat kuitenkin huomattavan pitkiä. Keskipitkät kolonnit (25–30 m) ovat yleiskäyttöön sopivia.^{36,43a,47} Muita kolonnin ominaisuuksia ovat filmin paksuus eli stationäärifaasin paksuus sekä kolonnin halkaisija.^{43a}

GC:lla tutkittavia selluprosessin uuteaineita ovat rasvahapot, hartsihapot, sterolit, steryyliesterit ja triglyseridit. Pitkällä kolonnilla saadaan analysoitua uuteaineet kevyistä rasvahapoista steroleihin asti. Uuteaineanalyseissä pitkä kolonni tarkoittaa useimmiten 30 metrin kolonnia. Lyhyen kolonnin ohjelmalla erotuskyky ei riitä yksittäisiin komponentteihin, mutta uuteaineryhmät saadaan eroteltua, mukaan lukien monet esterit ja glyseridit. Suuret polymerisoituneet molekyylit jäävät usein analysoimatta, koska ne ovat liian raskaita ja huonosti haihtuvia.^{20,36} Alkalisella hydrolyysillä saadaan rikottua suurien molekyyliden esterisidoksia ja tästä syntyviä tuotteita, kuten rasvahappoja, steroleja ja rasva-alkoholeja, voidaan analysoida. Happohydrolyysillä vastaavasti saadaan hajotettua kalsium- ja alumiinisaippuista sekä rikottua muita sidoksia, kuten glykosididoksia.^{20,48} Vapaiden ja esteröityneiden uuteaineiden suhde saadaan selville analysoimalla näyte ennen ja jälkeen hydrolyysin.²⁰

Kvantitatiiviseen määrittelyyn tarvitaan yksi tai useampi sisäinen standardi sekä sopiva määrä näytettä määritysrajan ylittämiseksi. Standardien on oltava kemiallisesti samankaltaisia kuin tutkittavat komponentit. Sopivia standardeja ovat esimerkiksi kolesteroli sekä 17:0- ja 21:0-rasvahapot, koska niitä ei esiinny luonnostaan suurina määriä puussa. Betuliini myös soveltuu sisäiseksi standardiksi, jos analysoitavana ei ole koivua. Raskaampia standardeja käytetään

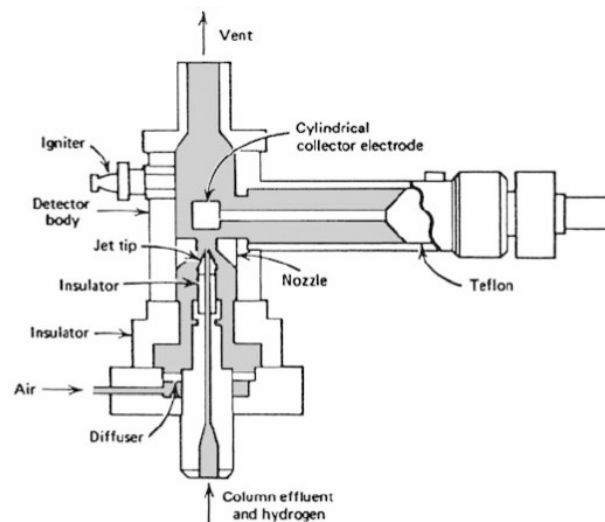
steroleille ja muille suurille molekyyille sekä uuteaineryhmille. Kevyempiä standardeja käytetään suurimmalle osalle rasvahapoista sekä muille steroleja kevyemmille uuteaineille ja uuteaineryhmille. Uuteainemäärityksissä vähimmäisuuttomäärät GC-analyysistä varten ovat massanäytteille 5 g ja vesinäytteille 50 ml.^{20,35,42}

Derivatisointi on menetelmä, jolla muokataan molekyylien funktionaalisia ryhmiä ennen laitteella analysointia. GC-analyysistä varten muokataan molekyylien haihtuvuutta, parannetaan lämmönkestävyyttä ja vähennetään poolisuutta. Yleisin uuteaineiden derivatisointimenetelmä on silylointi, jossa aktiiviset vedyt korvataan trimetyylisilyylillä (TMS), joka tekee yhdisteestä stabiilimman ja haihtuvamman sekä laskee yhdisteen poolisuutta. Matalampi poolisuus vähentää vetysitoutumisen mahdollisuutta kolonnin stationääri faasin kanssa. Muita derivatisointimenetelmiä ovat esimerkiksi asylointi ja alkylointi. Asyloinnilla lasketaan yhdisteen poolisuutta lisäämällä halogeeniryhmiä hydroksyyli-, tioli- ja amiiniryhmiä sisältäviin erittäin poolisiin yhdisteisiin. Menetelmä on erinomainen havaittavuuden lisäämiseksi käytettäessä elektronisieppausdetektoria (ECD). Alkyloinnilla muokataan happamia vetyjä sisältäviä yhdisteitä.^{49,50}

Yleisimmin käytettyjä detektoreja ovat liekki-ionisaatiotektori (FID) ja massatektori (MSD), joista FID on käytetyin detektorityyppi nykyaikana. Muita GC:ssä käytettyjä detektoreja ovat muun muassa TCD (lämmönjohtokykytektori), ECD ja FTIR (Fourier-muunnos infrapuna). TCD on tekniikaltaan halpa, luotettava ja kestävä, mutta sen herkkyys on huono. TCD soveltuu kevyiden ja pysyvien kaasujen analysointiin. ECD on herkkä menetelmä ja se on selektiivinen halogenoiduille komponenteille.^{45c} FTIR soveltuu funktionaalisten ryhmien tunnistamiseen ja ei-destruktiivisena menetelmänä se voidaan asettaa esimerkiksi GC:n ja MS:n väliin.^{43b}

FID on erityisesti GC:a varten kehitetty tektori, joka havaitsee näytteistä kaiken orgaanisen aineen. FID ei ole selektiivinen, mutta se on hyvä valinta kvantitatiivisiin analyysiin. FID on rakenteeltaan melko yksinkertainen (kuva 24). Kolonnista tuleva virtaus johdetaan vetyyn sekoitettuna polttimelle, jossa palaminen tapahtuu runsaan ilmavirtauksen avulla. Detektorilla lämpötila pidetään normaalisti 250 °C:ssa tai korkeammalla, jotta palamistuotteena syntyvä vesi ja vaikeammin haihtuvat aineet eivät kondensoidu laitteeseen. Palamisessa syntyvät ionit

kerätään elektrodille, joka toimii kollektorina. Kollektorin varaukseen nähden vastakkain varautuneet ionit synnyttävät sähkövirran, joka vahvistetaan ja signaali muutetaan digitaaliseen muotoon. FID:lla pystytään useimmiten määrittämään näytteen yksittäisten komponenttien kokonaismäärät alle 2 %:n virheellä todellisesta määrästä. Pitoisuuksissa päästään jopa muutamien kymmenien ppb:n eli miljardisosien luokkiin ja lineaarinen toiminta-alue on erittäin laaja.^{43b,45c}

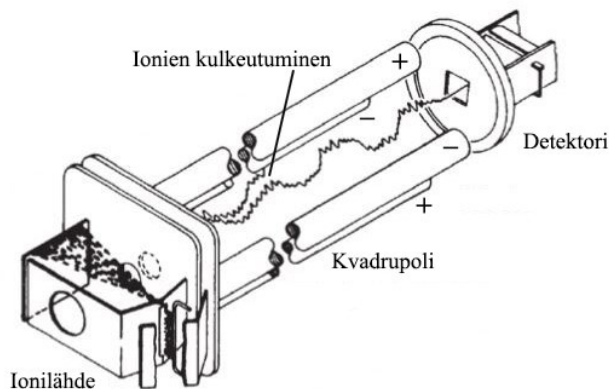


Kuva 24. Liekki-ionisaatiotekijän (FID) kaaviokuva.^{43b}

GC-MS-laitteessa on yhdistetty kaasukromatografi ja massaspektrometri (MS). MSD ei ole yhtä herkkä kuin FID, mutta GC-MS:lla voidaan tunnistaa yksittäisiä komponentteja eli laite soveltuu hyvin kvalitatiiviseen analyysiin. GC-FID:lla tunnistus perustuu vain retentioaikoihin, mutta MS:llä saadaan massaspektri, josta tunnistuksia voidaan tehdä massapiikkien avulla. Useimmiten tunnistukset kuitenkin tehdään olemassa olevien kirjastojen avulla.^{44b}

MS:n rakenteeseen kuuluvat ionilähde, massa-analysointilaitteisto ja detektori. Yleisiä ionisaatiotekniikoita ovat elektroni-ionisaatio (EI) ja kemiallinen ionisaatio (CI) sekä sähkösumutus-ionisaatio (ESI), joka GC-MS-laitteissa ei ole kovin yleinen. Näistä yleisin GC-MS:n kanssa käytettävä ionisaatiotekniikka on EI, joka on yksinkertainen ja vanhin tekniikka. EI on niin sanottu kova ionisaatiotekniikka, jossa syntyy fragmentoituneita ioneja muodostaen runsaasti piikkejä massaspektriin. ESI ja CI ovat pehmeitä tekniikoita, jotka muodostavat kokonaisia molekyyliä vastaavia ioneja ilman merkittävää fragmentoitumista.^{44b} Käytettyjä m/z -analysointilaitteita eli massa-analysointilaitteita ovat muun muassa QMF tai Q (kvadrupolimassa-

analysaattori), QIT (kvadrupoli-ioniloukku), TOF (lentoaika) ja orbitrap. QMF (kuva 25) on yleisin ja GC/LC-MS-laitteissa käytetyin analysaattorimalli.^{44b}

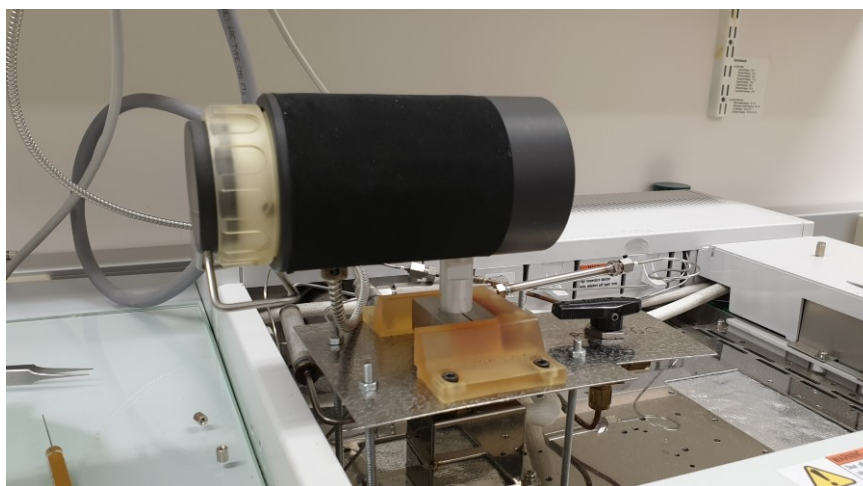


Kuva 25. Kvadrupolimassa-analysaattori eli QMF tai Q koostuu neljästä tangosta.^{44b}

m/z -arvo on yksikötön ja se tulee ionin massan ja varauksen suhteesta. GC-MS-laitteissa QMF:n toiminta-alue vaihtelee 1–1200 m/z :n välillä, mutta rajat vaihtelevat laitekohtaisesti. Ionisaattorilta ionit ohjataan kvadrupolin keskelle. Halutut ionit saadaan eroteltua m/z -arvon perusteella QMF:ssä tasavirran ja radiotaajuuksien avulla. Neljästä tangosta kaksi vastakkaista tankoa ovat positiivisesti varattuja ja toiset kaksi negatiivisesti varattuja. Tietyllä radiotaajuudella tasavirtojen suuntaa vaihdellaan ja yhden m/z -arvon omaavat ionit pääsevät ionilähteeltä kvadrupolin läpi detektorille asti muiden ionien törmätessä tankoihin. Eri ionit saadaan kulkeutumaan läpi muuttamalla virtojen taajuuksia, mutta niiden suhde pidetään samana. Laite tulee erikseen säätää ennen mittausta positiivisille tai negatiivisille ioneille. Ionit iskeytyvät detektoriin aiheuttaen elektroni- tai fotoniryöpyä. Muodostuva signaali on suoraan verrannollinen tarkasteltavilla m/z -arvoilla esiintyvien ionien määrään. Tulokset ilmoitetaan atomimassayksiköinä (u) tai Daltonina (Da).^{44b}

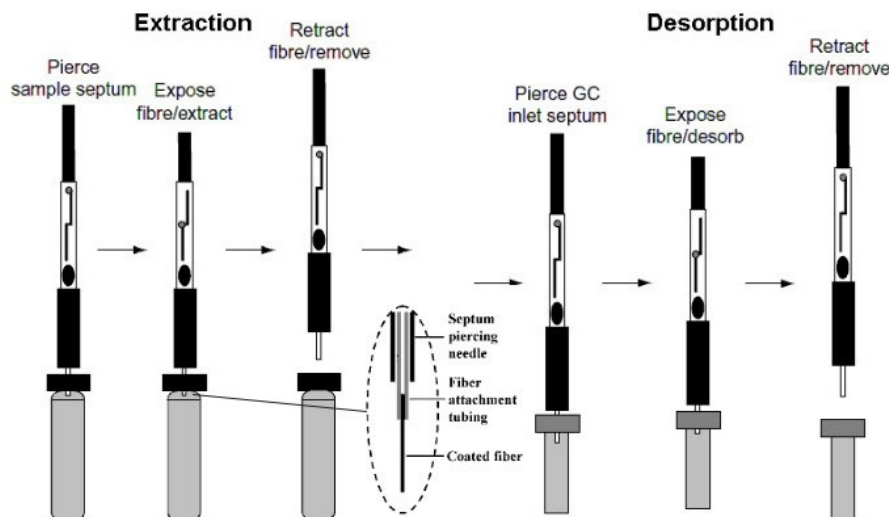
Pyr-GC-MS:n eli pyrolyysikaasukromatografi-massaspektrometrin toiminta perustuu pyrolyysituotteiden analysointiin. Pyrolyysi tarkoittaa biomassan kuumentamista ja hajottamista kovalla lämmöllä muutamien sekuntien ajan alhaisella happimäärällä. Saatavat tuotteet ovat kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia. Analyttisissä sovellutuksissa lämpötilat ovat normaalisti 600–800 °C:n välillä. Eri lämpötiloilla ja happipitoisuuksilla saadaan eri hajoamistuotteita, jotka johdetaan pyrolyysikammioista (kuva 26) GC:n kolonniin.⁵¹ Näytteet eivät siis vaadi derivatisointia, koska muodostuneet fragmentit ovat haihtuvia ja pystyvät

kulkeutumaan kolonnin läpi. Alemmilla lämpötiloilla ensimmäisenä katkeavat heikoimmat sidokset ja lämpötilaa nostamalla yhdisteet saadaan hajoamaan kontrolloidusti. Tulosten tulkinta vaatii hyvää kemiallista tietämystä alkuperäisestä makromolekyylisestä ja siihen liittyvistä reaktioista. Yleisiä lämpöhajoamisen aiheuttamia reaktioita ovat dehydraatio, dekarboksylaatio ja erilaiset radikaalireaktiot sekä näistä seuraavat toisiintumisreaktiot ja muut jatkoreaktiot.^{45b} Menetelmä on sellu- ja paperiteollisuudessa erityisen hyvä liukenemattomien yhdisteiden, polymeerien ja lopputuotteissa esiintyvien epäpuhtauksien tutkimiseen.³⁷



Kuva 26. Pyrolyysikammio liitettynä GC-MS-laitteeseen.

SPME eli kiinteäfaasi mikrouutto on yksi GC-MS:lla hyödynnettävä näytteensyöttömenetelmä. SPME-laite on kuituja sisältävä neula (kuva 27). Kuitujen pinnoitemateriaali valitaan näytteen tyyppin mukaan. Neulalla lävistetään näytevialin septumi ja kuidut paljastetaan vialin sisällä neulan kärjestä. Kuituja altistetaan näytteelle ennalta määrätty aika ja kuidut vedetään takaisin neulan sisään. Seuraavaksi neula lävistetään GC-laitteen näytteensyötön septumin läpi ja kuidut paljastetaan. Näytteen desorptio tapahtuu lämmön avulla ja yhdisteet siirtyvät kantajakaasun avulla GC:n kolonnille.⁵²



Kuva 27. SPME-laitteen toiminta.⁵²

Online-mittaukseen on pyritty kehittämään monipuolisempia menetelmiä, mutta esteenä on laitteiden monimutkaisuus, suuri huoltotarve ja vaikea integrointi tehdasympäristöön. Prosessin rasva- ja hartsihappokonsentraatioiden määrittämiseen on ollut kehitteillä APCI-MS-tekniikkaan perustuva menetelmä, jossa ei tarvita kaasukromatografiaa. APCI (ilmanpainekeemiallinen ionisaatio) on ESI:n ja CI:n tapaan pehmeä ionisaatiomenetelmä. Näyte pumpataan keraamisen suodattimen läpi ja rikastetaan ennen MS-laitteelle pumppaamista.^{53,54}

5.2.2 Nestekromatografiset menetelmät

Nestekromatografia (LC) on menetelmä, jossa liikkuvana faasina käytetään nestettä. Usein puhuttaessa LC:sta tarkoitetaan nykyaikana korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa (HPLC). Verrattuna perinteiseen LC-tekniikkaan, HPLC:n kolonnissa käytetään korkeaa painetta, mikä mahdollistaa stationäärifaasissa pienemmän partikkelikoon käyttämisen ja paremman erotuskyvyn saavuttamisen. Erittäin korkeaa painetta käyttävä LC-menetelmä on UHPLC eli ultra-HPLC, jossa kolonnin paine voi saavuttaa jopa 1300 bar. HPLC-laitteiston tärkeimpiä osia ovat kolonni, pumppu ja detektori. Kolonnit ovat malliltaan pakattuja kolonneja. Yleisimmät kolonnityypit HPLC:lla ovat käänteisfaasi- ja normaalifaasikolonni.^{55a} Käänteisfaasikolonni (RP) on näistä yleisempi, missä liikkuva faasi on poolinen ja stationäärifaasi pooliton. RP-kolonnin stationäärifaasi voi olla esimerkiksi huokoista silikaa, johon on kemiallisesti

kiinnitetty alkyyliketjuja. RP sopii hyvin laajasti erilaisille poolisille yhdisteille.^{55b,56} Normaalifaasikolonissa (NP) liikkuva faasi on pooliton tai heikosti poolinen ja stationäärifaasi poolinen. NP-kolonne soveltuu hyvin poolittomiin liuottimiin uutetuille yhdisteille, mikä on hyödyksi esimerkiksi ympäristö- ja lääketieteen aloilla.^{55b,57} Detektorina käytetään useimmissa HPLC-laitteissa UV/Vis- tai MS-detektointia.^{55c}

Kokoekskluusiokromatografia (SEC) on menetelmä, jolla saadaan liuenneet orgaaniset aineet eroteltua molekyylipainon mukaan.^{55b} Menetelmä tunnetaan polymeeritieteissä myös nimellä geelipermeaatiokromatografia (GPC) ja biotieteissä nimellä geelisuodatuskromatografia (GFC). HPLC:lla ja SEC-kolonilla (HPSEC) saadaan GC:n tapaan eroteltua uuteaineryhmiä. Vahvuutena HPSEC:lla on polymeroituneiden uuteaineiden havaitseminen ja eristäminen. HPSEC:iin voidaan liittää esimerkiksi FTIR tai MS, millä saadaan eroteltujen molekyyliden rakenteista tarkempaa tietoa.^{20,58}

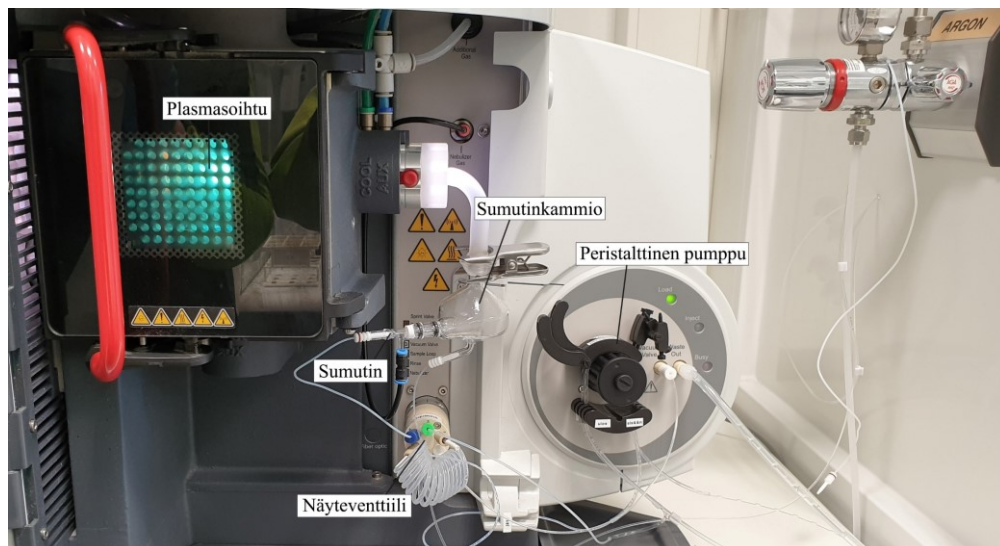
Ylikriittinen kromatografia (SFC) on ominaisuuksiltaan GC:n ja HPLC:n kaltainen. Menetelmä sopii vaikeasti haihtuville ja lämpöherkille yhdisteille.^{37,59} Liikkuvana faasina käytetään ylikriittistä nestettä eli yli kriittisen pisteen lämmitettyä ja paineistettua kaasua, jolla on kaasun ja nesteen kaltaisia ominaisuuksia. SFC-tekniikkaa on pystytty teollisuudessa hyödyntämään online-prosessimittauksissa.⁵⁹ Puu- ja sellu-uutteiden analysointiin SFC on nopea menetelmä eikä se vaadi derivatisointia.³⁷

Nestekromatografiassa näyte voidaan derivatisoida tulosten toistettavuuden parantamiseksi tekemällä näyte stabiilimmaksi tai vähentämällä näytematriisin aiheuttamia häiriöitä. Derivatisointi voi helpottaa komponenttien eristämistä, erottumista tai havainnointia. Esimerkiksi UV/Vis-detektoinnissa molekyyliden absorptiota tietyllä aallonpituudella voidaan parantaa kromoforeilla.⁶⁰

5.2.3 ICP-OES ja ICP-MS

ICP-OES tulee englannin kielen sanoista inductively coupled plasma – optical emission spectrometry eli induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissio. OES:n lisäksi ICP-laitteissa voidaan hyödyntää massaspektrometriaa (ICP-MS). Sellu- ja paperiteollisuudessa molempia ICP-laitteita voidaan hyödyntää moniin eri sovellutuksiin. Käyttökohteita ovat esimerkiksi tuhkien, sellun, lipeiden ja kiertovesien metallipitoisuuksien määrytykset.⁶¹ Nestemäiset ja kaasumaiset näytteet voidaan analysoida suoraan, mutta kiinteät näytteet pitää uuttaa tai liuottaa hapon avulla. Muihin alkuainemäärytysmenetelmiin verrattuna, kuten atomiabsorptiospektrometriin (AAS), ICP:n hyötyjä ovat hyvin korkea atomisaatiolämpötila, mahdollisuus lukuisien alkuaineiden samanaikaiseen mittaamiseen, plasman inertti mittausympäristö ja erittäin hyvät havainnointirajat alhaisillakin pitoisuuksilla sekä laaja lineaarinen mittausalue.⁶²

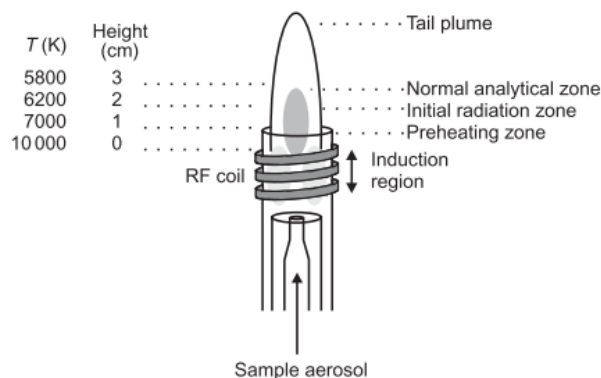
ICP:n rakenne koostuu näytteensyöttöjärjestelmästä, plasmasoihdusta, optiikasta ja detektorista (kuva 28). Peristalttinen pumppu syöttää plasmalle kantajaliuosta, joka myös toimii huuhteluliuksena. Näyteliuos siirtyy vakuumpumpun avulla näytteenottimelta näyteventtiiliin silmukkaan, josta injektiovaiheessa peristalttinen pumppu siirtää näytteen plasmalle.⁶³ Pumppu pystyy annostelevaan tarkasti näytettä ja se soveltuu myös syövyttävälle ja viskoottisille nesteille, koska nesteet ovat kosketuksissa vain letkuun.⁶⁴



Kuva 28. ICP-OES:n näytteensyöttö.

Pumpun jälkeen sijaitsevat sumutin ja sumutinkammio, joiden materiaali ja malli valitaan näytteen ominaisuuksien, kuten viskositeetin tai happamuuden mukaan. Sumutin tekee näyteliuoksesta paineen avulla hienoa aerosolia ja sumutinkammio erottaa suuret pisarat jätteisiin ja tarpeeksi pienet pisarat analysoitavaksi plasmalle. Myös ultraäänellä toimivia sumuttimia on käytössä.⁶²

Plasmasoihdut (kuva 29) ovat joko kvartsisia tai keraamisia. Soihdussa on vesijähdytteinen kuparikäämi, joka on yhdistetty RF-generaattoriin. Tuotettavat radiotaajuudet ovat tyypillisesti 27 MHz tai 40 MHz ja tehona käytetään 700–1500 W. Käämin keskellä oskilloivan radiotaajuuden luoma sähkömagneettinen kenttä ionisoi soihtuun syötettävän argonin ja syntyy plasmaa, jonka lämpötila vaihtelee eri kohdissa 5800–10000 kelvinin välillä. Sisempi argonvirtaus kuljettaa näytesumun plasmalle ja ulompi virtaus kohdistaa ja ylläpitää plasmaa. Plasman esilämmitysalueella näytteestä haihtuu liuotin ja jäljelle jää mikroskooppisten partikkelien muodostama aerosoli. Partikkelit hajoavat kaasumaiseen muotoon ja molekyylit atomisoituvat. Plasman säteilyalueella atomit virittyvät ja ionisoituvat. Viritystilojen purkautuessa vapautuu säteilyä fotonien muodossa, jotka kerätään analyttisellä alueella optiikan avulla. Fotonien aallonpituuksista voidaan päätellä alkuaineet.⁶²



Kuva 29. ICP:n plasmasoihtu ja sen eri lämpötilavyöhykkeet.⁶²

Plasmasoihtua voidaan käyttää radiaalisessa tai aksiaalisessa asennossa. Radiaalisessa asennossa soihtu on pystyssä ja mitta-alue sijaitsee plasman kyljessä. Mitta-alue voidaan kohdistaa plasman eri osiin eli eri lämpötila-alueille, mikä voi vaikuttaa häiriöihin ja näytteiden mitattavuuteen. Tässä asennossa vältetään pahimmilta spektraalisilta häiriöiltä ja matriisihäiriöiltä, mutta herkkyys ei ole mahdollisimman hyvä. Spektraaliset häiriöt ovat

yleisimpiä häiriöitä ICP:lla ja enimmäkseen se tarkoittaa spektrien päällekkäisyyttä samalla mittausaallonpituusalueella. Matriisihäiriöt johtuvat näytetaustasta ja sitä voidaan korjata esimerkiksi sisäisellä standardilla tai säätämällä taustat samankaltaisiksi.^{62,65}

Aksiaalisesä asennossa soihtu on vaaka-asennossa ja mittausalue sijaitsee kohtisuorassa soihtun kärkeen nähden, millä saavutetaan parempi herkkyys ja paremmat havainnointirajat, mutta häiriöiden määrä kasvaa. Tietyillä ICP-laitteilla molemmat mittausasennot ovat mahdollisia. Valon spektrit kerätään optiikan avulla ja eri alkuaineiden aallonpituudet erotellaan toisistaan polykromaattorilla. Usean alkuaineen analyseissä käytetään detektorina valoherkkää CCD- (charge-coupled device) tai CID-kennoa (charge injection device), joiden toiminta perustuu fotonien muuttamiseen elektroneiksi. Yksittäisten alkuaineiden rutiinianalyysiin sopii myös yksi tai useampi valomonistinputki (PMT), joka on herkkyydeltään parempi verrattuna CCD- ja CID-tekniikoihin.⁶²

Hydridinmuodostus on menetelmä, jolla esikäsitellään vaikeasti mitattavia alkuaineita ennen ICP:lle syöttöä. Menetelmästä käytetään lyhennettä HG-ICP-OES. Alkuaineet ovat arseeni, vismutti, germanium, lyijy, antimoni, seleeni, tina ja telluuri, joista monet ovat erittäin haitallisia ympäristölle jo pienissä pitoisuuksissa. Hydridinmuodostuksessa happoon liuotettu näyte pelkistetään yleensä natriumhydroksidiin laimennetun natriumboorihydridin avulla. Natriumboorihydridi ja happo muodostavat vetyä, joka pelkistää metalli-ionit hydrideiksi. Normaaliolosuhteissa kaasumaiset hydridit saadaan analysoitua hyvällä saannolla ja alhaisilla havainnointirajoilla sekä välttyään matriisihäiriöiltä. Spektraalisia ja kemiallisia häiriöitä voi kuitenkin ilmaantua. Reaktio-olosuhteet tulee hallita hyvin, jotta hydridinmuodostus onnistuu.^{62,66}

ICP-MS:llä halutut ionit johdetaan ja suodatetaan ionioptiikan avulla massa-analysaattorille ja edelleen ionidetektorille. Laitteella on mahdollista tutkia näytteen sisältämien alkuaineiden isotooppeja. Tulokset ilmoitetaan MS:n tapaan atomimassayksiköinä tai Daltonena. Spektraaliset häiriöt ovat ICP-MS:llä hyvin vähäisiä ja laitteen havainnointirajat ovat jopa 1–10 biljoonasosia, kun ICP-OES:llä päästään 1–10 miljardisosiin. ICP-MS:n hinta ja ylläpitokustannukset ovat paljon korkeammat kuin ICP-OES:llä ja käyttö vaatii kokemusta.⁶⁷

5.2.4 Virtaussytometria

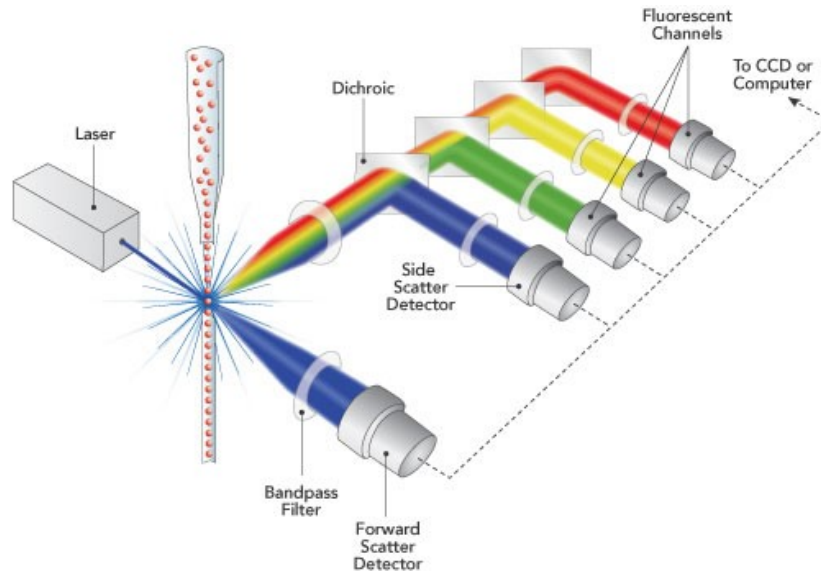
Virtaussytometrillä (FCM) (kuva 30) partikkelit ajetaan nestesuspensiossa valonlähteen lävitse ja siroava valo sekä fluoresenssi mitataan, minkä avulla saadaan selvitettyä partikkelien kokoja, granulaarisuuksia ja hydrofobisuuksia.⁶⁸ FCM kehitettiin alun perin verisolujen laskemiseen ja kokojen arviointiin. Menetelmä on osoittautunut erinomaiseksi lääketieteessä ja sillä on tutkittu paljon erilaisia solutyyppejä. Käyttökohteet ovat tästä laajentuneet muuallekin, kuten eri elintarvikealoille, vedenkäsittelyyn ja paperiteollisuuteen.^{68,69} Valonlähteenä käytetään usein tietyllä aallonpituudella toimivaa laseria tai useampaa eri aallonpituudella toimivaa laseria samanaikaisesti. Aallonpituudet ovat normaalisti näkyvän valon tai lähi-infrapunan (NIR) alueella. Laserin lisäksi valonlähteenä käytetään ledivaloja ja kaarilamppuja.^{69b} Näytteen partikkelit värjätään fluoresoivalla aineella eli fluorokromilla, joka valitaan käytettävän valonlähteen aallonpituuden mukaan. Solutyyppejä tutkiessa värjäykseen käytetään apuna tietynlaisia vasta-aineita, jotka päällystetään fluorokromeilla. Vasta-aineet kykenevät kiinnittymään solujen pintojen antigeeneihin ja näin fluoresenssi voidaan mitata.^{69d,70}



Kuva 30. Virtaussytometri.⁷¹

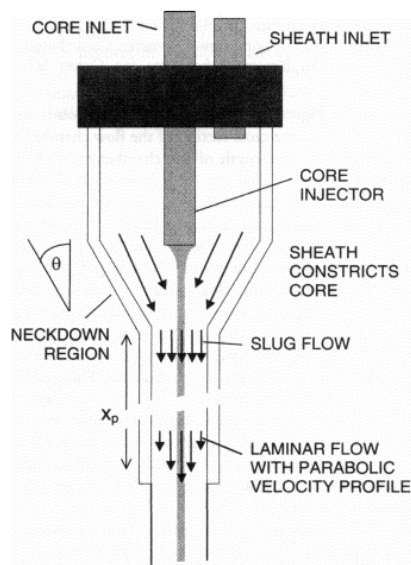
FCM:llä kerätään partikkeleista siroavaa valoa optiikan avulla detektoreille. Siroava valo on aineesta fotonien muodossa heijastuvaa ja taittuvaa valoa. Fotonit virittävät aineen elektroneja, jotka vuorostaan vapauttavat välittömästi energialtaan samanlaisia fotoneja, mutta fotonien eli valon suunta voi vaihtua.^{69a} Etusironna (forward scatter) on partikkeleista pienessä kulmassa siroavaa valoa, joka havaitaan detektorilla kohtisuoraan valonlähteeseen nähden (kuva 31). Sivusironna (side scatter) on yli 90 asteen kulmassa siroavaa valoa, joka ohjataan sivusironnan

detektorille. Fluoresenssia mitataan eri aallonpituusalueilla fluoresenssikanavilla, joille emissio johdetaan värijakosuodattimien avulla.^{68,70,72} 488 nm:n aallonpituudella virittyvää niilinpunaista käytetään useasti sellu- ja paperiteollisuudessa fluoresoivana väriaineena.^{68,69e,73}



Kuva 31. Virtaussytometrin perusrakenne ja toiminta.⁷²

Nesteen virtaus FCM:n virtauskammiossa tapahtuu kuvan 32 mukaisesti. Näyteliuos (core fluid) syötetään vaippaliuoksen (sheath fluid) keskelle. Tätä kutsutaan hydrodynaamiseksi keskittämiseksi eli vaippaliuoksella keskitetään partikkeleita sisältävä näyteliuos virtauksen keskelle liuoksia sekoittamatta. Keskittämällä näyteliuos ei osu laitteen seinämille ja vältytään näytevirtauksessa tapahtuvasta turbulenssista. Näytepartikkelit saadaan tasaisesti kulkemaan laserin läpi ilman tukkeutumien syntymistä. Liuosten virtaus kavennetaan niin, että partikkelit kulkeutuvat lasersäteeseen läpi yksi kerrallaan. Kavennukseen kulkeutuessa neste virtaa samalla nopeudella (slug flow) koko kapillaarin poikkileikkaukselta ja edetessään siirtyy laminaariseen virtaukseen, jossa vaippaliuos virtaa hitaammin kapillaarin seinämien lähellä, mutta näyteliuos jatkaa tasaisena virtauksena kapillaarin keskellä. Mahdolliset virtausta haittaavat ilmakuplat saadaan poistettua vakuumilla.^{69c}

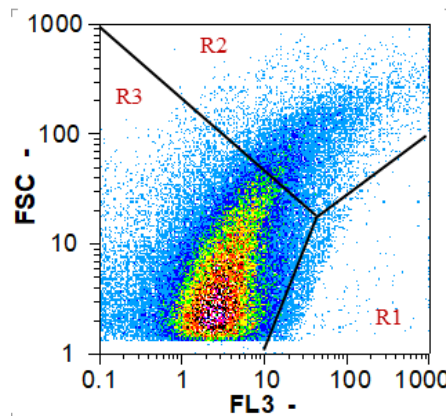


Kuva 32. Nesteiden virtaukset virtauskammiossa.^{69c}

Detektorina FCM:llä voidaan käyttää CCD- tai CID-kennoja, jotka havaitsevat hyvinkin alhaisia intensiteettejä. Tekniikaltaan ne ovat kuitenkin suhteellisen hitaita käytettäväksi FCM:llä. Yleisemmin käytössä ovat PMT:t, joiden korkea herkkyys sopii myös fluoresenssin mittaamiseen. Jossain tapauksissa käytössä ovat vyöryvalodiodit (APD) ja fotodiodit, mutta fotodiodit eivät sovellu heikkojen fluoresenssisignaalien mittaamiseen. APD lyhenne tulee englannin kielen sanoista avalanche photodiode ja se yhdistää fotodiodin ja PMT:n hyötyjä.^{69c}

Sellu- ja paperiteollisuudessa suodoksista ja kiertovesistä voidaan FCM:n avulla tutkia bakteerikasvustoja ja pihkapartikkeleita. Ennen mittausta näytteestä tulee suodattaa kuidut ja muut suuremmat roskat pois. Näyte laimennetaan niin, että partikkelien virtausmäärä on laitteelle sopiva ja näyte värjätään sopivalla fluorokromilla. Kokonaisuudessaan FCM:llä analysointi on hyvin nopeaa. Logaritmisessa tiheyskuvaajassa y-akseli kuvaa etusirontaa eli partikkelikoko kasvaa alhaalta ylös ja x-akseli kuvaa fluoresenssia eli hydrofobisuus kasvaa vasemmalta oikealle (kuva 33). Partikkelit rajataan eri tieteenaloilla eri tavoin, mutta paperi- ja selluteollisuudessa on monesti käytetty rajaamista luokkiin R1, R2 ja R3 partikkelin koon ja hydrofiilisyyden mukaan.^{68,73,74} Näistä luokat R1 ja R2 ovat tärkeimpiä seurattavia, joista R1 sisältää pienet hydrofobiset partikkelit ja R2 suuret hydrofobiset partikkelit. Korkeat partikkelimäärät näissä luokissa voivat myös viitata kasvaviin uuteainepitoisuuksiin. Luokkaan R3 kuuluvat hydrofiiliset partikkelit, jotka eivät ole prosessin ajettavuuden kannalta haitallisia.

Pisteiden väri vaihtelee vaalean sinisestä punaiseen. Partikkelien määrä on matalampi sinisillä alueilla ja määrä kasvaa punaiseen mentäessä.^{75,74}



Kuva 33. Esimerkki tiheyskuvaajasta ja rajauksesta kolmeen ryhmään.

Tulosten laadunvarmistusta varten FCM:n tuloksia tulee seurata ja laite kalibroida säännöllisesti. Seuranta ja kalibrointi suoritetaan joko synteettisillä partikkeleilla eli kalibroitihelmillä tai biologisella materiaalilla, kuten soluilla. Tasalaatuisten synteettisten kalibroitihelmien valmistus ei ole yksinkertaista, mikä vaikeuttaa menetelmien standardisointia. Fluoresenssistandardit on luokiteltu neljään tyyppiin, joista yksi on sokeanäyte eli 0-standardi. Se sisältää suunnilleen solun kokoisia partikkeleita, jotka ovat fluoresenssiltaan hyvin matalia. Solun koolla viitataan lymfosyytteihin eli valkosoluihin. Kolme muuta standardityyppiä ovat kohdistuspartikkelit, referenssipartikkelit ja kalibroitipartikkelit.^{69e}

Kohdistukseen ja toiminnan tarkastamiseen käytettävät standardit ovat korkeita fluoresenssisignaaleja tuottavia partikkeleita. Erilaisille valonlähteille on olemassa eri aallonpituuksilla virittyviä partikkeleita. Partikkelien koot ovat säännöllisiä ja käytössä on joko soluja pienempiä tai solun kokoisia partikkeleita. Niiden avulla FCM:n virtauskammio ja optiikka saadaan kohdistettua optimaalisen etusironnan ja fluoresenssin saamiseksi. Samalla fluoresenssijakauman hajonta pyritään saamaan mahdollisimman pieneksi. Hyvin kohdistettu laite tuottaa symmetrisiä piikkejä.^{69e}

Referenssistandardit ovat korkeita fluoresenssisignaaleja tuottavia solun kokoisia partikkeleita, jotka jaetaan vielä kolmeen tyyppiin. A-typin partikkelit sisältävät eri spektrialueen fluorokromia kuin näyte ja fluoresenssi ei ole herkkä ympäristön aiheuttamille muutoksille

kestävän värjäyksen ansiosta. B-tyyppin partikkelit puolestaan sisältävät saman spektrialueen fluorokromia kuin näyte ja fluoresenssi on herkkä muutoksille. C-tyyppin partikkeleita ei ole värjätty, mutta ne pystyvät sitomaan värjättyä vasta-ainetta eli spektri ja fluoresenssin herkkyys ympäristölle ovat näytteen kaltaisia.^{69e}

Kalibroitistandardit ovat solun kokoisia partikkeleita, joita on saatavilla eri fluoresenssi-intensiteeteillä. Ominaisuuksiltaan myös kalibroitistandardit jaotellaan ryhmiin referenssistandardien tavoin. Standardisoitua mittaamista varten kalibroinnissa on hyvä käyttää joko B- tai C-tyyppin referenssi- ja kalibroitistandardeja, mikä helpottaa eri laitteiden välisten tulosten vertailua poistamalla valomonistinputkista ja fluoresenssikanavista johtuvia vaikutuksia. Laitteen päivittäiseen kalibrointiin ja toiminnan arviointiin on kuitenkin hyvä käyttää A-tyyppin helmiä sekä 0-standardia.^{69e}

5.2.5 FTIR ja UV/Vis

IR-laitteet (infrapuna) ovat hyvin yleisiä teollisuuden laboratorioissa ja prosesseissa, koska niillä pystytään tunnistamaan nopeasti tuntemattomien orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden rakenteita.^{37,76} Teollisuudessa käytetään usein keski- ja lähi-IR-alueiden (MIR ja NIR) aallonpituuksia. MIR:n alue on 2,5–25 μm ja NIR:n alue on näkyvän valon ja MIR:n välillä eli 0,7–2,5 μm . IR-spektrit esitetään aaltolukuina yksikössä cm^{-1} ja suurin osa absorptiosta sijoittuu 4000–400 cm^{-1} :n välille. Yhdisteissä eri vahvuiset sidokset värähtelevät eri taajuuksilla absorboidessaan IR-valoa. Funktionaaliset ryhmät sijoittuvat spektrissä 4000–1500 cm^{-1} :n välille ja niin kutsuttu sormenjälkialue on välillä 1500–400 cm^{-1} .⁷⁶

IR-laitteista puhuttaessa tarkoitetaan yleensä FTIR-spektrometriä. FTIR:ssä mitataan suoran valon intensiteetin sijaan optisesti luotua interferogrammia, joka Fourier-muunnoksella saadaan taajuusspektriksi. Interferometrin optiikka on herkkä ulkoisille värähtelyille ja lämpötilan muutoksille, joten tehdasolosuhteissa käytettäessä FTIR-laitteelta vaaditaan erityistä rakennetta.^{37,76} FTIR sopii orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden mittaamiseen. Spektreistä voidaan päätellä molekyylien rakenteita funktionaalisten ryhmien perusteella, mutta kattavia IR-spektrikirjastoja on myös olemassa. Molekyyli-rakenteita voidaan saada nopeasti selville vertailemalla sormenjälkialueita kirjastojen spektreihin.^{77,78} IR-tekniikkaa voidaan suoraan

hyödyntää esimerkiksi sellun ja paperin laaduntarkkailussa sekä erilaisten saostumien tunnistamisessa. Tekniikkaa hyödynnetään usein rinnakkain muiden laitteiden kanssa, joita ovat esimerkiksi FTIR-mikroskopia, GC-IR ja LC-IR.^{37,77,78}

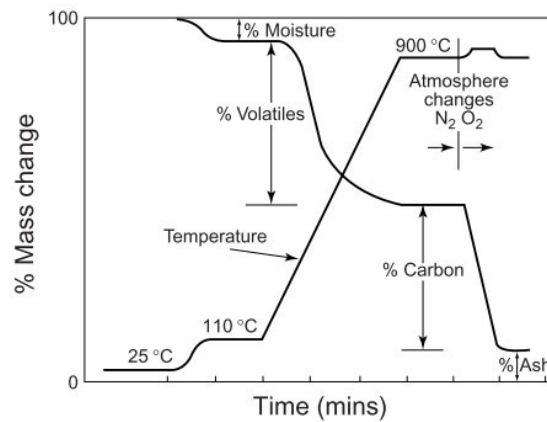
UV/Vis-spektrofotometrillä mitataan valon intensiteettiä ultraviolett- ja näkyvän valon alueilla. Näyte asetetaan valonlähteen ja detektorin välille. Detektorina voidaan käyttää esimerkiksi fotodiodeja tai PMT:a. Sopivat aallonpituudet suodatetaan optiikan ja suotimien avulla. Näytteen läpi kulkevan valon intensiteettiä verrataan tyhjään referenssinäytteeseen, mistä saadaan selville absorbanssi.^{55c,79}

UV/Vis-laitteita käytetään paljon laboratorion lisäksi teollisuuden online-mittauksissa. Laboratoriossa laitteet mittaavat normaalisti nestefaasia ja prosessissa kaasufaasia. Teollisuuden prosesseissa UV/Vis-analysointilaitteita käytetään esimerkiksi klooridioksidin, typen oksidien, rikkidioksidin ja rikkivedyn seurantaan.⁷⁹ Selluteollisuudessa tekniikka soveltuu myös ligniinikonsentraation seurantaan ruskeasta massasta, minkä perusteella keittoa voidaan säätää. Laboratoriossa UV/Vis-spektrofotometriä voidaan käyttää esimerkiksi ligniinin rakennetutkimuksessa ja COD-mittauksissa.^{80,81} UV- ja näkyvän valon mittaus ja analysointi on osa monien eri laitteiden tekniikkaa, kuten FCM:llä ja ICP-OES:llä. Myös HPLC-laitteilla UV/Vis-detektorit ovat yleisiä.^{55c,62,69c}

5.2.6 Termogravimetrinen analyysi

Termogravimetrinen analyysi (TGA) soveltuu monille materiaaleille, joissa tapahtuu lämpöhajoamista. Tutkittavia kohteita voivat olla esimerkiksi kompleksiyhdisteet, mineraalit ja monenlaiset luonnonaineet.^{82,83} TGA:lla seurataan aineen massan muutoksia tarkkaan säädellyn lämpötilan funktiona. Käytetyt lämpötilat vaihtelevat normaalisti $-160-1600$ °C:n välillä ja lisättävä näytemäärä yleisimmillä laitteilla on 10–100 mg. Punnitustarkkuudet ovat mikrogrammojen luokkaa. Kuumennuksen aikana yhdisteissä tapahtuu fysikaalisia ja kemiallisia muutoksia. Irtoavia ja muodostuvia komponentteja voidaan tutkia tarkemmin TGA-laitteen perään liitettyllä FTIR-spektrometrillä tai MS:llä. Kuumennuksen aikana (kuva 34) ensimmäisenä haihtuu kosteus, jonka jälkeen helposti haihtuvat yhdisteet poistuvat ja heikosti

sitoutuneet ryhmät hajoavat. Massan muutoksista voidaan päätellä lähtevät yhdisteet ja ryhmät. Lopun jäännös on tuhkaa, joka ei enää hajoa palamalla.⁸³



Kuva 34. Esimerkki TGA:n kuvaajasta. Näytteen massa vähenee asteittain kuumennuksen aikana.⁸³

5.2.7 Sameusmittaus

Sameuden mittaaminen on yksinkertainen perusmenetelmä nesteen laadun tarkkailuun. Markkinoilla on myös online-mittareita, jotka voidaan asentaa suoraan prosessiin. Mittaaminen perustuu valon siroamiseen partikkeleista ja valonlähteenä voidaan käyttää normaalia hehkulamppua, lediä tai laseria. Nestesuspensiossa sameuteen vaikuttavat partikkelien konsentraatiot sekä koot. Mitattava näyte tulisi siis puhdistaa esimerkiksi suodattamalla ennen mittausta, koska myös suuremmat roskat vaikuttavat sameuteen.⁸⁴ Mittaus tapahtuu normaalisti UV/Vis-alueella, mutta NIR-alueita voidaan myös käyttää. Laajempaa mittausaluetta hyödyntämällä voidaan sameuden lisäksi selvittää partikkelikokoja.⁸⁵ Sellutehtaan vesissä sameuden nousu voi olla epäsuora merkki uuteaineiden määrän lisääntymisestä.⁸⁶

KOKEELLINEN OSA

6 TYÖN TARKOITUS

Kokeellisen työn tarkoituksena oli löytää luotettava ja nopea käytöntarkkailuun sopiva mittaus- ja seurantamenetelmä uuteaineille sekä selvittää uuteaineiden reitit valkaisu- ja kuivauskoneympäristössä ja edelleen asiakkaan prosessissa.

Luotettavan ja nopean mittausmenetelmän osalta työ aloitettiin Soxtec- ja ASE-uuttolaitteiden vertailukokeella, jolla oli tarkoitus vertailla laitteiden välisiä eroja asetoniuutteiden gravimetrisessä määrittämisessä. Käytetyt massanäytteet valmistettiin varastoiduista selluarkeista. Tulosten perusteella harkitaan analyysilaboratorioon ASE-laitteen hankkimista Soxtecin rinnalle analyysikapasiteetin nostamiseksi. Laitteiden uuttamien komponenttien eroja selvitettiin GC-MS-laitteella. ASE:lla uutettiin myös 20 näytteen sarja käyttäen tarkastusmassaa, jolla laboratoriossa tehdään valvontakorttia laitteiden toiminnan seuraamiseksi. Saatuja tuloksia verrattiin laboratorion valvontakorttiin.

Uuteaineiden kulkureittejä selvitettiin näytteenottokierroksilla. Työssä esitellään tehtaiden näytteenotot ja näytteiden käsittelyt. Kokonaisnäytteistä ja sentrifugoiduista suodoksista selvitettiin uuteainepitoisuudet GC-MS:lla, jolla kvalitatiivinen määrittäminen tehtiin MS-detektorilla ja kvantitatiivinen FID-detektorilla. Kokonaismassanäytteet ja -vesinäytteet sisältävät kaiken uuteaineen massa- ja vesifaaseista. Sentrifugoidut suodokset sisältävät vain veteen liuenneen ja kolloidisen (LK) uuteaineen. Massanäytteet uutettiin ASE:lla ja vesinäytteet MTBE:llä neste-nesteuuttana. Uuteainemääritysten ja vesitaseiden avulla selvitettiin uuteainetaseet kuivauskoneille. ICP-OES:llä mitattiin kokonaisvesinäytteiden natrium-, kalsium- ja rikki-pitoisuudet. Virtausyhtymetrillä (FCM) selvitettiin näytteiden vesisuodoksissa olevien hydrofobisten partikkelien määrät ja kokoluokat. Lisäksi mitattiin johtokykyjä, anionisuuksia ja kemiallisia hapenkulutuksia (COD).

7 UUTTOLAITTEIDEN VERTAILUKOE

Analyysilaboratoriossa on käytössä Soxtec-uuttolaite asetoniuuttojen tekoa varten ja kehityslaboratoriossa ASE-uuttolaite, jolla uutetaan massanäytteitä GC-MS-laitteella tehtäviä jatkoanalyysyjä varten. Tarkoituksena on selvittää ASE-laitteen soveltuvuus gravimetristen asetoniuutteiden tekemiseen. ASE-laitteen sanotaan olevan nopeampi ja tehokkaampi kuin Soxtec ja liuotinta kuluu uutossa huomattavasti vähemmän.

Uutoissa noudatettiin standardia SCAN-CM 49-03 ja massojen kuiva-ainemäärittelyssä standardia EN ISO 638:2008.^{35,87} Molemmilta laitteilta uuteaineet määritettiin gravimetrisesti ja tuloksia vertailtiin keskenään sekä aiemmin tehtyihin laadunvalvonnan tuloksiin, jotka saatiin tehtaan DNA-järjestelmästä. Sellunäytteet haettiin analyysilaboratorion näytevarastosta ja ne valittiin siten, että mukaan saatiin matala, keskitasoinen ja korkea uuteainemäärä. Lisäksi otettiin varastoitua tarkastusmassaa, jolla saatiin alustavasti määritettyä ASE-laitteelle valvontakortti, jota voitiin vertailla olemassa olevaan analyysilaboratorion valvontakorttiin. Samalla testattiin haihdutuslämpötilojen vaikutuksia gravimetrisen määrittelyyn.

7.1 Soxtec-uutot

Näytteet valmistettiin selluarkeista silppuamalla. Arkit leikattiin paperileikkurilla noin 1 cm²:n kokoisiksi palasiksi, joiden annettiin olla avonaisessa astiassa vähintään 15 min ennen mittauksia, jotta massan kosteus tasaantuisi. Kuiva-ainemäärittelyä varten taarattuihin astioihin punnittiin ilmakeuivaa sellua noin 5 g. Haihdutuksen jälkeen astiat punnittiin näytteineen ja tuloksista laskettiin haihtuneen kosteuden määrä.

Gravimetriset asetoniuutemäärittelyt tehtiin pieniä poikkeuksia lukuun ottamatta standardin SCAN-CM 49-03 mukaan FOSS Soxtec 8000 -uuttolaitteella. Analyysiä varten Soxtec-uuttoastiat kuivattiin ja taarattiin kiehumahelmien kanssa. Näytteet sekä rinnakkais- ja nollanäytteet punnittiin ja siirrettiin uuttohylsyihin. Uutossa käytettiin liitteen 1 mukaista ohjelmaa ja eluenttina oli asetoni. Valmiita uutteita kuivattiin 105 °C:ssa lämpökaapissa 1 h lopun liuottimen haihduttamiseksi. Uutteiden massat punnittiin ja niistä vähennettiin

nollanäytteen jäännös. Punnituksen jälkeen uutteen liuotettiin asetoniin ja siirrettiin korkillisiin lasipulloihin GC-MS-analyysijä varten. Gravimetriset tulokset on esitetty seuraavassa kappaleessa taulukossa 1 ja GC-MS-määritykset kappaleessa 7.3.

7.2 ASE-uutot ja valvontakortti

Näytteet valmistettiin ja kuiva-ainemäärät selvitettiin samalla tavalla kuin Soxtec-uutoissa. Laitteena käytettiin Thermo Scientific Dionex ASE 350 -uuttolaitetta ja eluenttina asetonia. Laitteella käytetty menetelmä löytyy liitteestä 1. Massaa punnittiin kaikkiin uuttohylsyihin noin 4 g. Samaa massaa punnittiin neljään hylsyyn ja uuton jälkeen kahden hylsyn uutteen yhdistettiin, jotta uutteen määritysrajat ylittyisivät. Ennen uutteen kuivaamista liuottimet haihdutettiin vetokaapissa.

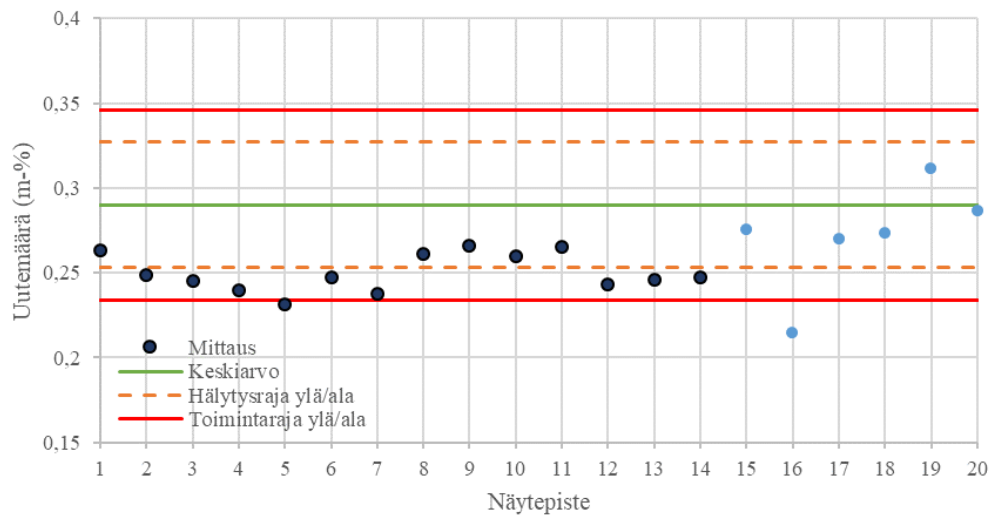
Taulukossa 1 on gravimetrisesti määritetyt uuteaineet Soxtecilla ja ASE:lla uutettuina. Vertailuna ovat analyysilaboratorion laadunvalvonnan aiemmin määrittämät uuteainemäärät. Eri työskentelytavat ja sellunäytteiden varastointiajat saattavat vaikuttaa tuloksiin. Erät C58240 ja F57732 ovat kuivauskone 2:lta (KK2) otettuja näytteitä ja erät C31299 ja C31217 ovat kuivauskone 1:ltä (KK1) otettuja. Eränäytteet ovat olleet varastoituna huoneenlämmössä. TM tarkoittaa tarkastusmassaa, joka on pakastimessa säilöttyä kuivaa massaa.

Taulukko 1. Gravimetristen määritysten vertailu Soxtecin, ASE:n ja laadunvalvonnan välillä

Erä	Uuteaine %		
	Soxtec	ASE	Laadunvalvonta
C58240	0,05	0,04	0,05
C31299	0,09	0,09	0,11
C31217	0,19	0,18	0,23
F57732	0,12	0,12	0,14
TM	0,26	0,25	0,29

TM-massoista selvitettiin gravimetrisesti asetoniuutteet ASE:lla uutettuna. Massaa punnittiin 20 uuttohylsyyn, mutta suuren näytemäärän takia rinnakkaisia määrityksiä ei tehty. Kuvassa 35 ovat TM-massojen määritykset. 14 uutetta käsiteltiin standardin SCAN-CM 49-03 mukaan gravimetristä määritystä varten. Näytteet 15–20 käsiteltiin erikseen GC-MS-analyysijä varten,

jotta uutteen saatiin paremmin talteen haihdutuksen jälkeen. Lisäksi näytteitä 15–20 käsiteltiin eri tavoin, jotta haihdutuslämpötilojen vaikutuksia uuteainemääriin ja komponenttien eroihin saatiin samalla selvitettyä. Näytteitä 15 ja 16 kuumennettiin lämpölevyllä 165 °C:ssa 10 min ajan ennen liuottimien haihduttamista lämpökaapissa 105 °C:ssa, millä jäljiteltiin Soxtec-lämpölevyllä mahdollisesti tapahtuvaa paistamista ennen uuteastian nousua levyllä. Näytteitä 17 ja 18 haihdutettiin normaalisti 105 °C:ssa 1 h. Näytteitä 19 ja 20 haihdutettiin lämpökaapissa 40 °C:ssa 2 h, millä vältettiin mahdolliset uuteaineissa tapahtuvat muutokset, kuten hapettuminen ja haihtuminen. Saadut tulokset asetettiin analyysilaboratorion valvontakortin rajoihin (kuva 35).

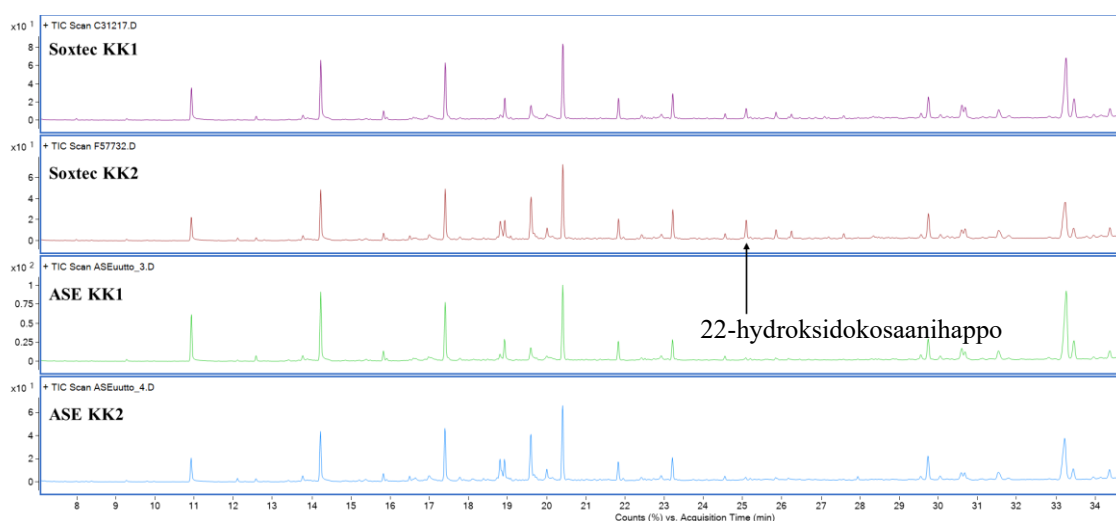


Kuva 35. ASE-uutoista tehty valvontakortti.

Näytteet 15–20 on merkitty valvontakorttiin vaaleansinisellä. Lämpölevyllä lämmitettyjen näytteiden 15 ja 16 välinen ero on suuri, koska lämmitys oli mahdollisesti epätasaista näytteiden välillä, mutta kuumennuksella vaikuttaisi silti olevan vaikutusta punnittuun määrään. 40 °C:ssa haihdutettujen näytteiden uuteainepitoisuudet ovat muita korkeammat, mutta haihtumaton liuotin voi vaikuttaa tuloksiin. ASE-määritykset menevät analyysilaboratorion valvontakortin keskiarvon alle, vaikka ASE:n yleisesti uskotaan uuttavan Soxtecia tehokkaammin. Punnitustulosten hajonta on pientä ja niiden vaihteluväli sopisi hyvin hälytys- ja toimintarajojen väliin, jos rajoja siirrettäisiin ASE:lle sopivaksi.

7.3 GC-MS-analyysit

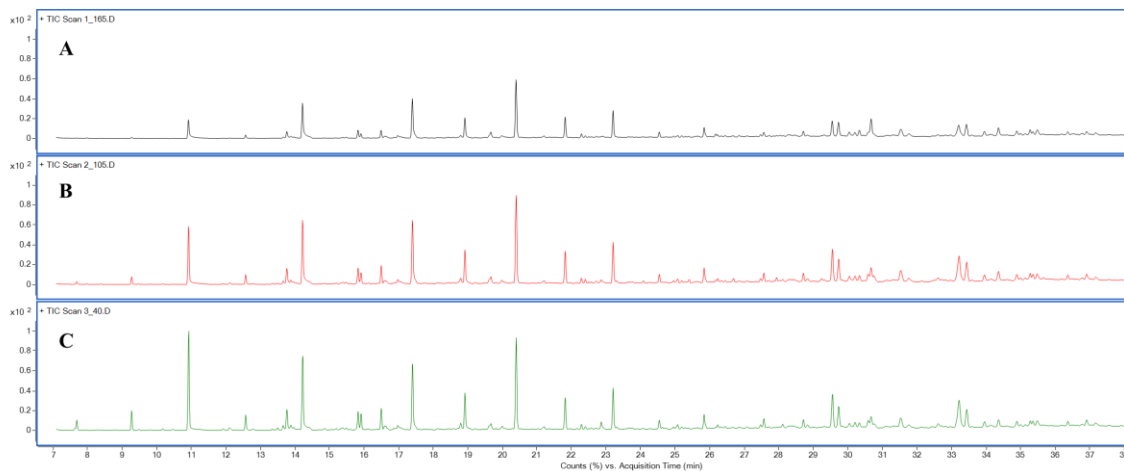
Komponenttien eroja selvitettiin näytteistä GC-MS-analyysillä ilman sisäistä standardia. Näytteet silyloitiin ja analysoitiin Agilent Technologies 5977B MSD / 7890B GC System - kaasukromatografi-massaspektrometrillä kvalitatiivisesti käyttämällä massadetektoria. Käytetty menetelmä käydään tarkemmin läpi luvussa 8 ja laitteen parametrit löytyvät liitteestä 1. Kuvassa 36 on vertailtu uuttolaitteiden eroja GC-MS-analyysillä. Kaksi ylimmäistä kromatogrammia on saatu Soxtec-uutoista ja kaksi alimmaista ASE-uutoista. Kuivauskoneiden välisiä eroja ei voida vertailla, koska uutetut massat ovat eri koivujaksoilta.



Kuva 36. Suurin ero ASE:n ja Soxtecin välillä näkyy retentioajalla 25 min, joka on kuvassa osoitettu nuolella.

Retentioajalla 25 min nähdään omega-hydroksirasvahappoihin kuuluvan 22-hydroksidokosaanihapon piikki Soxtec-uutteissa, mutta ASE-uutteissa sitä ei ole havaittavissa. Samankaltainen huomio on tehty Koistisen pro gradu -tutkielmassa vuonna 2007 koskien eukalyptusmassaa. Laitteiden ero voi johtua esimerkiksi uutotehokkuudesta tai uuton aikana tapahtuvista reaktioista, mutta asian selvittäminen vaatisi jatkotutkimuksia.⁸⁸ Samalla alueella voi esiintyä myös dikarboksyylihappoja.

Kuvasta 37 nähdään lämmityksen vaikutuksia uuteaineisiin. Kromatogrammissa **A** ovat yhdistettynä näytteet 15 ja 16, kromatogrammissa **B** näytteet 17 ja 18 ja kromatogrammissa **C** näytteet 19 ja 20. Mitattu massa oli TM-massaa, jota käytettiin valvontakortin (kuva 35) tekemiseen. Näytteiden käsittelyt on käyty läpi edellisessä kappaleessa.



Kuva 37. Kromatogrammissa **A** on uutteita kuumennettu 165 °C:ssa, kromatogrammissa **B** haihdutettu 105 °C:ssa ja kromatogrammissa **C** haihdutettu 40 °C:ssa.

Kuumennuksella selkein ero nähdään 14:0- ja 15:0-rasvahappojen häviämällä retentioajoilla 7–10 min välillä. Vaikutus on suuri myös muihin kevyisiin komponentteihin. Erot johtuvat oletettavasti haihtumisesta ja osittain myös reaktioista. **B**- ja **C**-kromatogrammien välillä ei ole juurikaan eroa 16:0-rasvahapon jälkeen myöhemmillä retentioajoilla. Haihdutus 40 °C:ssa ei kuitenkaan ole gravimetrisessä määrittäksessä luotettava, koska näytteeseen voi jäädä liuottimia, mikä vaikuttaa punnitustuloksiin.

Tulosten perusteella ASE sopisi analyysilaboratorioon Soxtecinn rinnalle. ASE-uuttojen toistettavuus vaikuttaa hyvältä ja tulokset ovat vertailtavissa Soxteciin. ASE:lla yksittäisten näytteiden uutto sujuu nopeasti ja kätevämmiin kuin Soxteciilla. ASE:lle voidaan ladata kerralla 24 näytettä, joiden uutto onnistuu automaattisesti ilman valvontaa. Haihdutuslämpötilojen vaikutuksia testattiin vain pintapuolisesti, eikä niistä voida tehdä lopullisia johtopäätöksiä. Soxtecinn uutto-ohjelmassa tulisi kuitenkin olla tarkkana, että uutteet eivät jäisi lämpölevylle liuottimien haihduttua. Liian korkeilla lämpötiloilla voi olla suurikin vaikutus punnitustuloksiin.

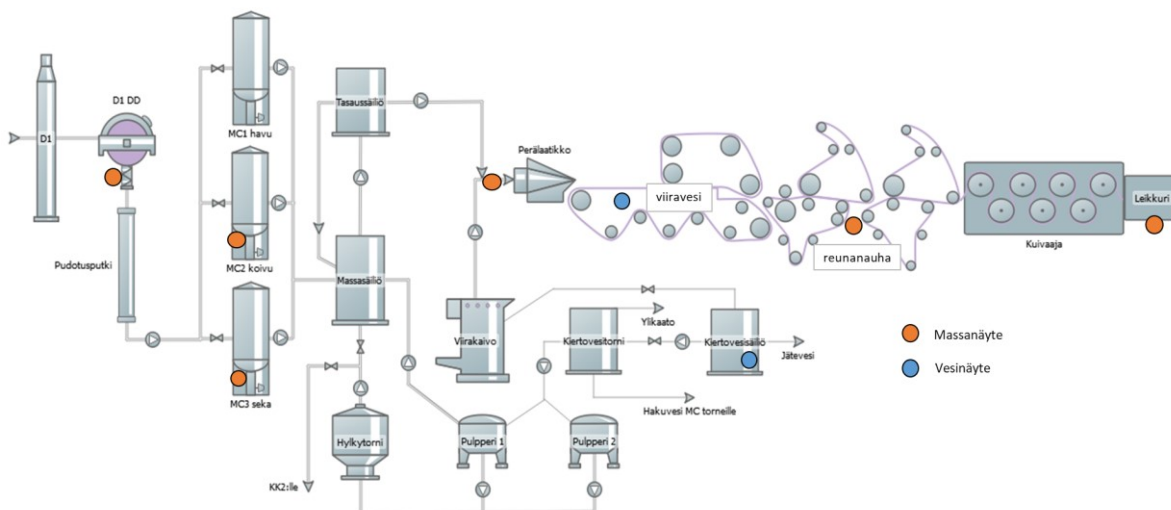
8 NÄYTTEENOTOT JA -KÄSITTELYT

Uuteainekartoituksen näytteitä otettiin massoista ja vesistä sellutehtaalla ja viikkoa myöhemmin kartonkitehtaalla. Kaikki sakeudeltaan alle 7 % olevat näytteet sentrifugoitiin, jolla saatiin sulpusta ja vesistä eroteltua LK-uuteaine vesifaasiin. Sakeammista sulppunäytteistä LK-uuteaineen määritykseen tarvittavan suodosmäärän sentrifugointi olisi ollut liian haastavaa. Molempien tehtaiden näytteet otettiin ja käsiteltiin samoilla menetelmillä.

Sellutehtaalla suoritettiin kolme näytteenottokierrosta. Ensimmäinen kierros tehtiin heti koivujakson alussa, kun vesikierrot olivat vielä lähes puhtaat koivumassan uuteaineista. Toiset näytteet otettiin koivujakson puolessavälissä, kun vedet olivat likaantuneet. Kolmantena näytteenottopäivänä valkaisussa ja KK2:lla oli jo havumassaa, mutta KK1:llä ajettiin edelleen koivumassaa. Havujakson aikana vesikierrot alkavat puhdistua koivun uute- ja hienoaineista, mitä pystyttiin seuraamaan viimeisen päivän näytteiden avulla. Uuteainetuloksista rakennettiin Excel-ohjelmalla uuteainetase, jonka pohjalta saatiin esimerkkinä liitteen 6 mukainen kaavio. Ensimmäisen ja toisen päivän näytekiirroksissa otettiin huomioon säiliöviiveet. Kolmantena päivänä viivästys ei onnistunut ajanpuutteen ja lajinvaihdon vuoksi. Kartonkitehtaalla näytteitä otettiin yhden vuorokauden aikana.

8.1 Näytteenotot sellutehtaalla

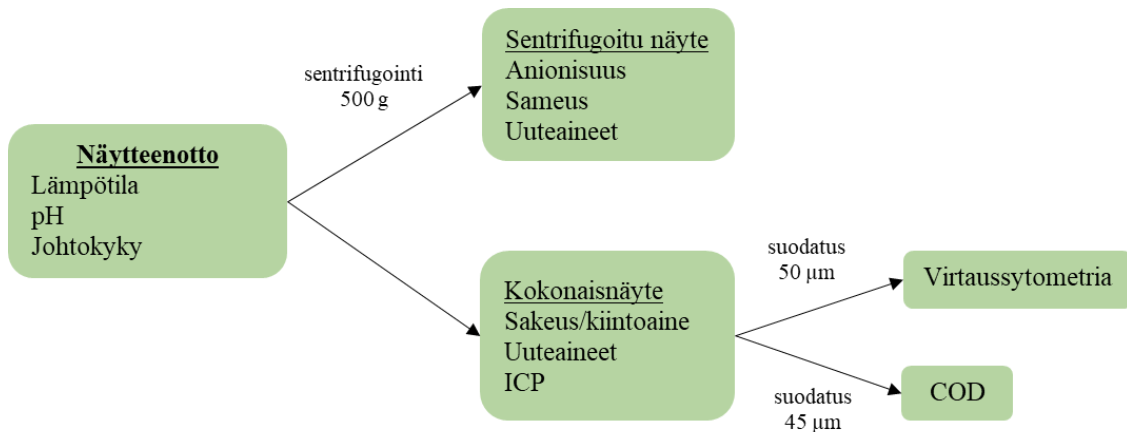
Näytteitä otettiin kolmena peräkkäisenä päivänä D1-vaiheen DD-pesurilta, valkaistun massan varastotorneilta (MC-tornit) ja molemmilta kuivauskoneilta (KK1 ja KK2) koivujakson alussa, keskivaiheella ja lopussa. Viimeisenä näytteenottopäivänä KK2:lla ehdittiin ajaa havua puoli tuntia ennen näytteenottoa. Kuvassa 38 ovat näytteenottopisteet kuivauskoneilla, missä kiertovesinäytteet on merkitty sinisillä palloilla ja massanäytteet oransseilla. Kaikki näytepisteet ja mittaustulokset löytyvät liitteestä 3, johon on vertailuksi merkitty myös online-mittausten arvoja.



Kuva 38. Näytteenottopisteet kuivauskoneilla.

D1 DD -näyte otettiin pesurin ruuvilta. Valkaistun massan varastotornien näytteet otettiin koivumassa- (MC2) ja sekamassatornin (MC3) pohjalta viivästetysti noin kolme tuntia myöhemmin. Perälaatikonäyte otettiin ennen jakotukkia sijaitsevalta näytteenotto paikalta pian MC-torninäytteiden oton jälkeen. Viiravesinäyte otettiin heti viiraosan alussa suotautuneesta vedestä varrellisen astian avulla ja kiertovesinäyte otettiin suoraan kiertovesisäiliöltä käsiventtiilin kautta. Ennen puristinta otettiin talteen massaradasta leikkautuvaa reunanauhaa. Arkkileikkurin jälkeen otettiin valmiin sellun näyte viivästetysti 10–20 min reunanauhanäytettä myöhemmin. Sulppu- ja vesinäytteitä otettiin noin 2–4 litraa näytenpistettä kohden. Valmista sellua otettiin yhden arkin verran ja reunanauhaa noin 500 g. Näytteet otettiin kummaltakin kuivauskoneelta ja KK2:n näytteet otettiin ennen KK1:n näytteitä.

Kuvassa 39 on esitetty yksinkertaistettuna näytteiden käsittelyt ja käytetyt mittausmenetelmät. Kaavio käsittää massojen ja vesien kokonaisnäytteet sekä sentrifugoidut näytteet. Kokonaisnäytteet sisältävät kuitu- ja vesifaasin. Sentrifugoidut näytteet sisältävät vain vesifaasin, jossa uuteaineet ovat liuenneena ja kolloidisena. Sentrifugoitujen näytteiden avulla voidaan selvittää, miten uuteaineet jakautuvat massan ja veden välillä.



Kuva 39. Kaavio näytteiden käsittelyistä ja mittauksista.

Massanäytteet kylmäkuivattiin siten, että sellumassa vesineen oli mukana kuivauksessa eli molempien faasien uuteaineet kuivattiin kiinni massaan ja analysoitiin kokonaisuutena. Vesien kokonaisnäytteet uutettiin MTBE:llä, koska suuren vesimäärän kylmäkuivaus ei ole mielekäästä. Kylmäkuivauksella varmistetaan, että uuteaineet pysyvät reagoimattomina ja haihtumattomina ennen analyysijä. Valmis sellumassa ei vaadi kylmäkuivausta alhaisen kosteuden vuoksi.

Kaikki vesi- ja sulppunäytteet sentrifugoitiin 500 g:n voimalla.⁴² D1 DD-näytteitä ei sentrifugoitu korkeiden sakeuksien vuoksi, koska näytettä olisi tarvittu paljon sopivan vesisuodospöydän saamiseksi. Sentrifugoiduista näytteistä pipetoitiin varovasti nestefaasit toisiin näyteastioihin ja niistä mitattiin heti anionisuudet ja sameudet, jonka jälkeen ne uutettiin MTBE:llä. Sentrifugiastioiden pohjalle laskeutunut kuitu ja sakka hävitettiin. Vesistä mitattiin COD-arvot ja ICP-OES:llä natrium-, kalsium- ja rikkipitoisuudet. Virtaussytometrin näytteet otettiin kaikkien kokonaisnäytteiden vesisuodoksista ensimmäiseltä ja viimeiseltä näytteenottopäivältä.

Anionisuuksien ja virtaussytometrin osalta tuloksia ei käydä kovin syvällisesti läpi, koska niissä on vielä paljon tulkinnanvaraa. Tulokset ovat kuitenkin tärkeitä jatkotutkimusten kannalta. Pidemmällä aikavälillä ja useammilla mittauskerroilla tuloksista voitaisiin löytää korrelaatiota selluolosuhteiden tapahtumien kanssa. Mittaukset ovat helppoja ja nopeita tehdä verrattuna esimerkiksi nykyiseen lipofiilisten uuteaineiden määrittämiseen.

8.2 Koeajo kartonkitehtaalla

Koeajon tarkoituksena oli seurata uuteaineiden kulkeutumista ja vaikutuksia asiakastehtaalla kartongin valmistuksessa. Koeajo oli jatko sellutehtaan näytteenottokierroksille. Koeajon kesto oli yksi vuorokausi ja massan pulpperointi aloitettiin edeltävänä iltana. Näytteitä otettiin prosessista taulukon 2 mukaisesti. Kartongin valmistuksessa käytettiin samaa koivumassaa, josta otettiin näytteet sellutehtaalla koivujakson toisena päivänä, jolloin uuteainetasot olivat korkealla. Mitatuista tuloksista käydään läpi vain uuteainetulokset.

Taulukko 2. Näytteenottopisteet kartonkitehtaalla

Näytteenottopiste
Mäntysellu, jauhin 2 jälkeen
Koivumassa tornin jälkeen
Koivumassa jauhimen jälkeen
Pinta konesäiliö
Pinta perälaatikko
Tausta konesäiliö
Tausta perälaatikko

9 MITTAUKSET JA TULOKSET

Näytteenottohetkellä kaikista näytteistä, lukuun ottamatta reunanauhasta ja valmiista massasta, mitattiin lämpötilat, pH:t ja johtokyvyt (liite 2) kannettavilla Hach HQ11d ja HQ14d -mittareilla. Sellumassojen sakeudet eli konsentraatiot määritettiin standardin T 240 om-93 mukaan ja niitä hyödynnettiin uuteainemäärien laskemisessa.⁸⁹ Kellonajat otettiin ylös näytteitä ottaessa, jotta tuloksia voitiin vertailla online-mittauksiin. Online-mittauksia seurattiin Wedge prosessidatan hallintaohjelmasta ja tehtaan Valmet DNA -järjestelmästä. KK1:n viiravesinäyte puuttuu kaikista analyyseistä ensimmäiseltä päivältä, koska näytteenotto ei onnistunut.

9.1 Uuteaineiden määrittäminen

Massanäytteet pakastettiin ja kylmäkuivattiin ennen ASE-uuttoa. Vedet ja sentrifugoidut suodokset uutettiin MTBE:llä Åbo Akademin kehittämän menetelmän mukaan.⁴² Mittaukset suoritettiin Agilent Technologies 5977B MSD / 7890B GC System -kaasukromatografi-massaspektrometrillä liitteen 1 mukaisella ohjelmalla Åbo Akademin kehittämää menetelmää mukaillen.⁴⁷ Sisäinen standardi valmistettiin 21:0-rasvahaposta, kolesterolista, kolesteryylipalmitaattista ja 1,3-dipalmityyli-2-oleiinista MTBE:n liuotettuna.

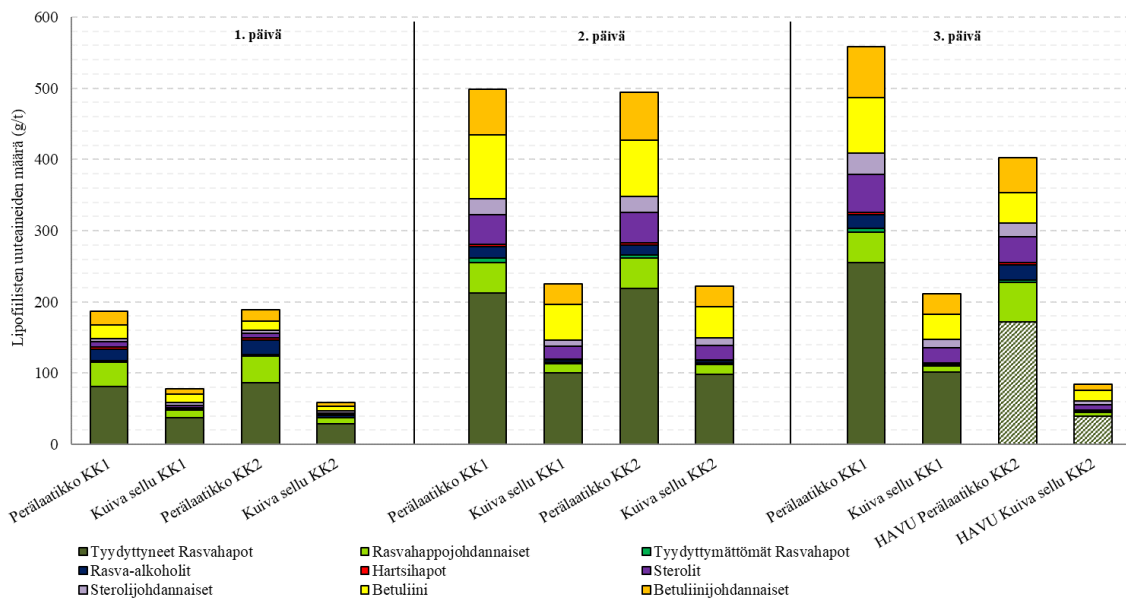
Massanäytteistä määritettiin kylmäkuivauksen jälkeen kuiva-ainemäärät. Uutot suoritettiin liitteen 1 mukaisella ASE-laitteen uutto-ohjelmalla, missä eluenttina käytettiin asetonia ja ultrapuhdasta vettä suhteella 95:5. Uuton jälkeen uutevialien pinnat tasattiin asetonilla 25 ml:aan. Vialeista utteita pipetoitiin 5 ml kierrekorkillisiin koeputkiin, joihin oli lisätty jokaiseen 1 ml standardiliuosta. Korkittomat koeputket siirrettiin 70 °C:een lämpölokkiin, jossa näytteet kuivattiin typpivirrassa. Kuivauksen jälkeen koeputkiin lisättiin vielä 2 ml asetonia seinämien huuhtelemiseksi ja lopun veden poistamiseksi. Uutteiden annettiin kuivua vielä hetki.

Kuivattuihin utteisiin lisättiin silylointireagenssit eli 100 µl pyridiiniä, 80 µl BSTFA:a ja 40 µl TMCS:a. Uutteiden annettiin reagoida suljetuissa koeputkissa 40 min 70 °C:ssa, jonka jälkeen ne siirrettiin GC-MS-näytevialeihin. Kvantitatiivinen määrittäminen tehtiin GC-FID:lla ja komponenttien tunnistus MSD:lla. Uuteaineiden piikit integroitiin MassHunter-ohjelmalla ja pinta-aloja verrattiin sisäisen standardin 21:0-rasvahapon ja kolesterolin piikkeihin, mistä saatiin tulokseksi uuteaineiden pitoisuudet. Massojen uuteainepitoisuudet ilmoitetaan grammoina per kuiva sellutonne (g/t) ja vesien pitoisuudet milligrammoina per litra (mg/l).

Lipofiilisten uuteaineiden määrittäminen ei ole standardoitu ja analyyseissä on paljon tulkinnanvaraa. Parhaiten uutto- ja GC-menetelmät toimivat kuiville sellunäytteille, joista saatiin luotettavia uuteainetuloksia. Sulppunäytteiden ja standardien välillä ilmeni haasteita, joten niistä on absoluuttisten uuteainemäärien sijaan mielekkäämpää tarkastella suhteita näytenäytteiden ja päivien välillä. Vesinäytteiden kohdalla luotettavuus on alhaisempi uutomenetelmän vuoksi, mutta menetelmä on paras mahdollinen.

9.1.1 Sellutehtaan uuteainemääritykset

Kuvassa 40 ovat kokonaismassanäytteiden uuteainetulokset kaikilta päiviltä. Viimeisen päivän havunäytteet on merkitty osittain kuvioiduin palkein. Uuteaineet on jaoteltu tässä analyysissä yhdeksään ryhmään, mutta jako voidaan tehdä monella muullakin tavalla. Työssä analysoidut ryhmät ja niihin lukeutuvat uuteaineet ovat listattuna liitteessä 4. Sterolijohdannaiset sisältävät hapettuneita ja tunnistamattomia steroleja, mahdollisia steryyliestereitä ja triterpenoideja. Tunnistamattomilla steroleilla tarkoitetaan tässä analyysissä sitä, että tarkkaa rakennetta ei voida sanoa, mutta yhdiste kuuluu suurella varmuudella steroleihin. Rasvahappojohdannaisiin kuuluu enimmäkseen hapettuneita ja kloorautuneita rasvahappoja eli prosessissa tyydyttymättömistä rasvahapoista reaktioiden kautta muodostuneita johdannaisia. Myös rasvahappojen isomeerejä ja omega-hydroksirasvahappoja kuuluu tähän ryhmään. Betuliinijohdannaisiin kuuluvat esimerkiksi betulaprenolit, metyylibetulinaatti ja muut betuliinin kaltaiset yhdisteet. Lupeoli integroitaisiin betuliinin kanssa samaan ryhmään, mutta näihin analyysiin sitä ei otettu mukaan alhaisten pitoisuuksien vuoksi. Pelkkä betuliini jaoteltiin kokonaan omaan ryhmäänsä. Steryyliesterit ja triglyseridit jäivät alle määritysrajojen.

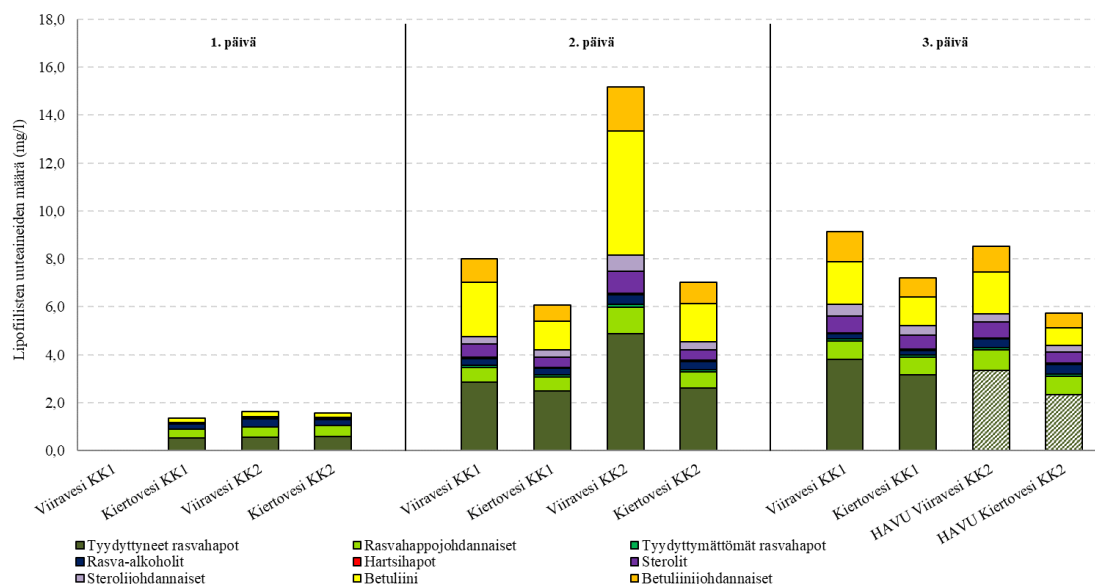


Kuva 40. Kokonaisuuteainemäärät sellutehtaan massoissa.

Uuteainetasot nousevat toiseen päivään mennessä alhaisista pitoisuuksista hyvin korkeiksi. Betuliinien, sterolien ja rasvahappojen osuudet kokonaismäärästä nousevat, mutta rasva-

alkoholien, hartsihappojen ja tyydyttymättömien rasvahappojen määrät pysyvät alhaisina. Hartsihapot ovat peräisin havupuusta ja prosessiin lisätystä hartsisaippuusta. Valmiin kuivan sellun uuteainetasot nousevat 70 g/t:sta yli 200 g/t:iin, mutta sen ei pitäisi vielä olla ongelma kartonkitehtaan ajettavuudelle. Kuivassa sellussa on huomattavasti alhaisemmat uuteainetasot kuin määrässä sulussa eli veden uuteaineilla on suuri vaikutus kokonaisuuteainemääriin.

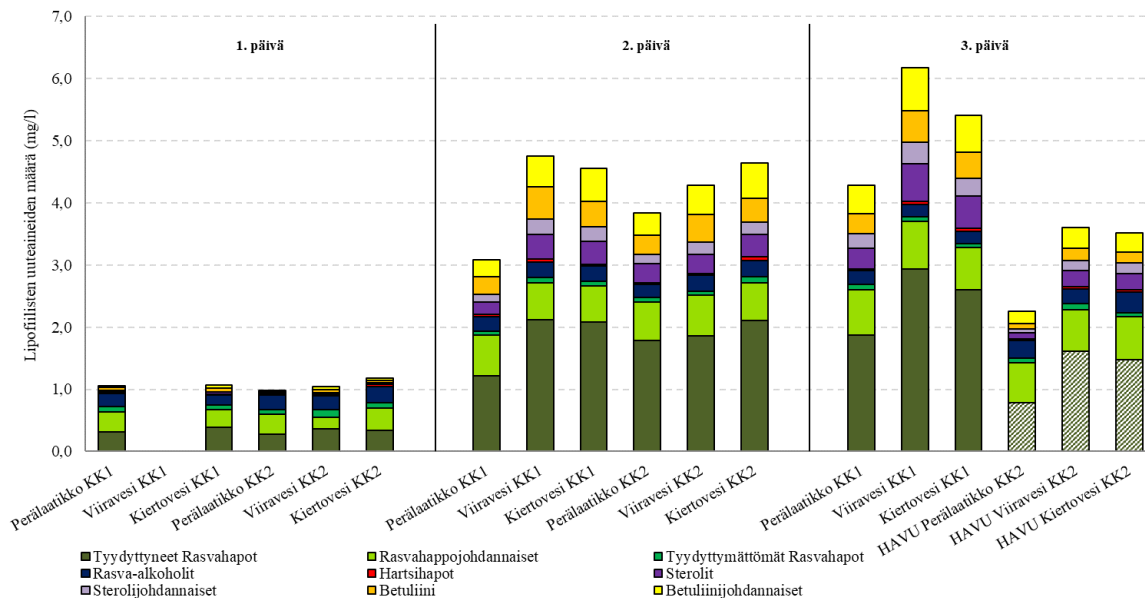
Kuvassa 41 ovat kierto- ja viiravesistä otettujen kokonaisvesinäytteiden uuteainetulokset kaikilta päiviltä. Viiravesinäyte KK1:ltä puuttuu ensimmäiseltä päivältä epäonnistuneen näytteenoton vuoksi. Vesien kokonaisuuteainemäärät olivat ensimmäisenä päivänä alle 2 mg/l, josta ne nousivat 8 mg/l:n pitoisuuksiin. KK2:n viiraveden uuteainepitoisuus on muita näytestä huomattavasti korkeampi, johon voi vaikuttaa esimerkiksi huono hienoaineen retentio ja erilainen suotautuminen viiran läpi.



Kuva 41. Kokonaisuuteainemäärät viira- ja kiertovesissä.

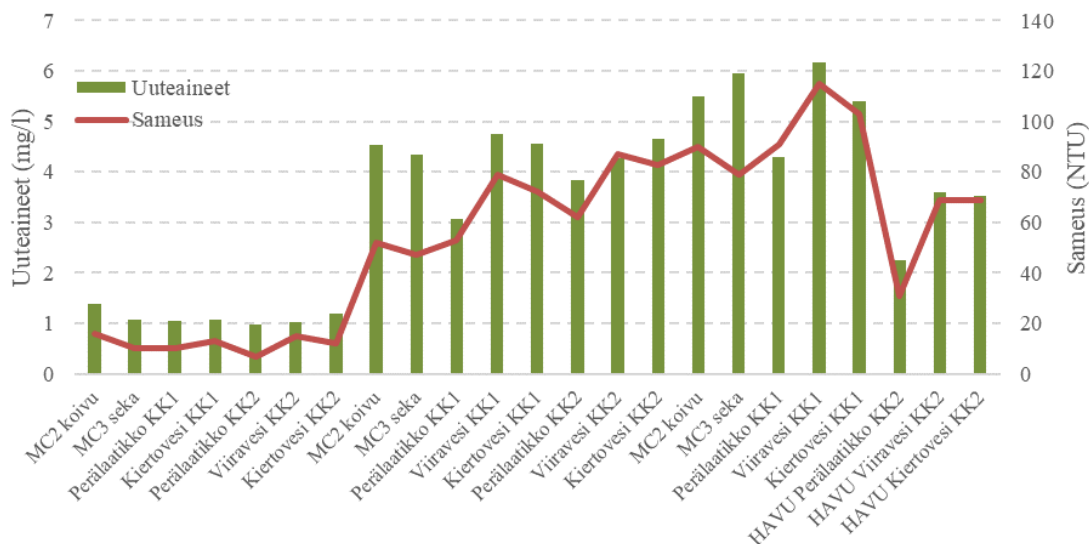
Kuvassa 42 ovat sentrifugoitujen näytteiden eli liuenneiden ja kolloidisten (LK) uuteaineiden tulokset vesifaaseista. Määrät ovat ensimmäisenä päivänä vain noin 1 mg/l ja toiseen päivään mennessä ne suunnilleen nelinkertaistuvat. Tasot ovat päiväkohtaisesti näytteiden kesken samanlaisia eli kaikki vesifaasit sisältävät keskenään lähes yhtä suuren määrän LK-uuteainetta. Havujakson aikana viimeisenä päivänä uuteaineiden tasot lähtevät luonnollisesti laskuun. Uuteainekoostumuksesta nähdään, että rasvahappoja on suhteessa eniten ja betuliinien määrät ovat pieniä. Betuliini on erittäin niukkaliukoinen, joten sitä esiintyy kolloidisena vain pieniä

määriä vedessä. Rasvahapot eivät myöskään ole sellaisenaan helposti liukenevia, mutta niitä esiintyy vesifaasissa saippuoituneina. Sterolien määrät pysyvät enimmäkseen samana sentrifugoinnin jälkeen. Saippuoituneet rasvahapot voivat teoriassa solubilisoida neutraaleja pihkakomponentteja, mikä voi olla syy sterolien suhteellisen suureen esiintymiseen vesifaasissa.⁹⁰



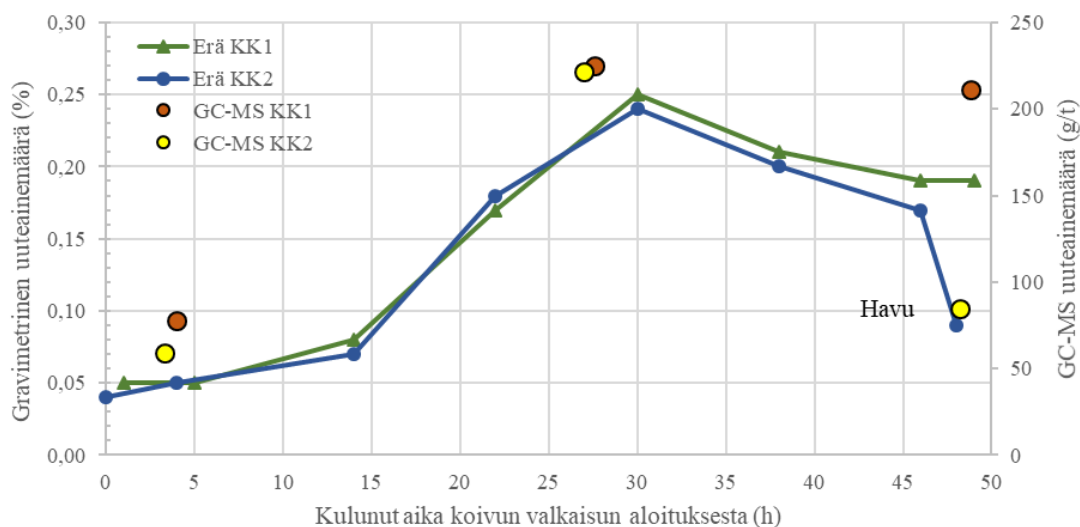
Kuva 42. Liuenut ja kolloidinen uuteaine sellutehtaan näytteissä.

LK-faasin sameus mitattiin kannettavalla Novasina Analite Nephelometer 156 -mittarilla. Ennen näytteen mittausta mittari nollattiin ionivaihdetulla vedellä. Kuvasta 43 nähdään, että LK-faasin sameudet korreloivat LK-uuteainiden pitoisuuksien kanssa. Havunäytteissä sameudet ja uuteainetasot ovat lähteneet laskuun heti havujakson alettua. Online-sameusmittaus voisi olla nopea tapa mitata epäsuorasti uuteainepitoisuutta ja kiertojen likaantumista prosessivesistä, mutta korrelaatio kokonaisvesinäytteiden uuteainepitoisuuksien ja sameuksien välillä tulisi selvittää. Liitteessä 5 on vertailtu sameuksien korrelaatioita eri uuteainekomponenttien kanssa, missä paras korrelaatio on tyydyttyneillä rasvahapoilla. Korrelaatio kokonaisuteainepitoisuuden kanssa on lähes sama rasvahappojen kanssa.



Kuva 43. Liuenneen ja kolloidisen uuteaineen korrelaatio sameuden kanssa.

Kuvassa 44 on vertailtu uuteaineiden GC-MS-määrittämiä ASE:lla uutettuna ja laadunvalvonnan gravimetrisiä määrittämiä analyysilaboratorion Soxtecilla uutettuna. Näytteet on otettu valmiista sellumassasta arkkileikkurin jälkeen. Gravimetrisessä uuteainemäärittämisessä sokerit ja lyhytketjuiset yhdisteet nostavat uuteainemäärää ja esimerkiksi 0,05 %:n pitoisuus gravimetrisellä menetelmällä olisi 500 g/t uuteainetta kuivaa sellua kohden GC-MS-määrittämisellä. Kuvaajilla on samanlainen trendi molemmilla menetelmillä tehtynä. Pitoisuudet nousevat jyrkästi ensimmäisen 30 tunnin aikana ja lähtevät sitten loivaan laskuun. Todellista korkeinta pitoisuutta ei kuvassa välttämättä näy, koska mittaustiheys on harva. Havujakson alettua uuteainetaso on edelleen korkea, koska kierto vedet eivät ole vielä puhdistuneet koivumassan uuteaineista. Laadunvalvonnassa havua ei mitata normaalisti ollenkaan, mutta ainakin havujakson alussa se olisi järkevää. Uuteainepitoisuudet ovat jopa korkeammalla kuin koivujakson alussa.

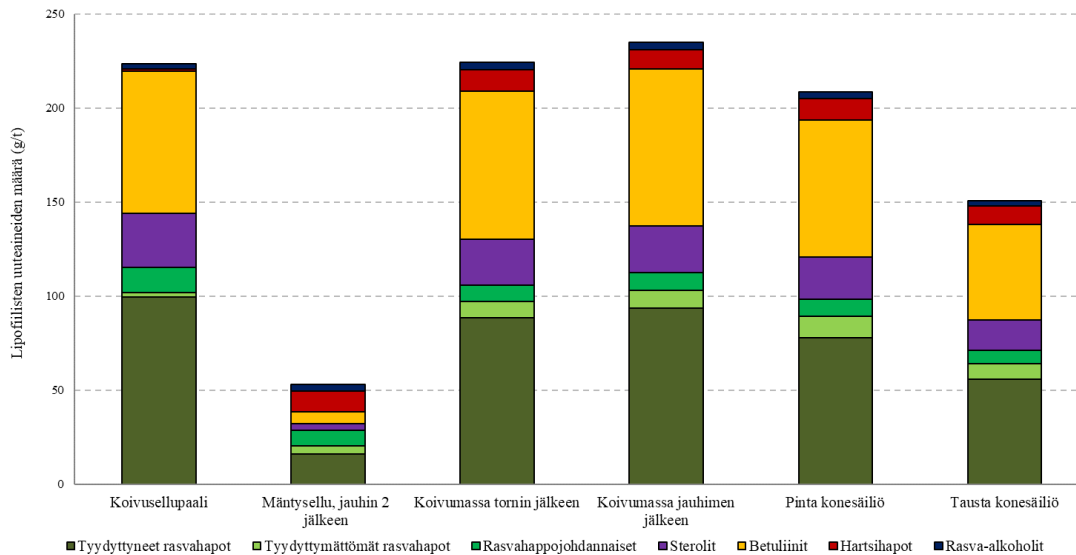


Kuva 44. Laadunvalvonnan (Erä KK1 ja KK2) ja GC-MS-analysien vertailu.

Sameudet korreloivat hyvin uuteainepitoisuuksien kanssa sentrifugoiduissa näytteissä, mutta online-mittarin hankintaa ajatellen olisi hyvä selvittää seuraavaksi korrelaatiot kokonaisvesinäytteiden kanssa. Esimerkkejä mitattujen uuteaineiden kromatogrammeista löytyy liitteistä 7–14 ja analysoidut uuteainekomponentit löytyvät liitteestä 4. Kromatogrammit ovat joka päivältä perälaatikoiden ja valmiiden koivusellujen näytteistä KK1:ltä sekä havujakson alusta KK2:lta vastaavista näytepisteistä. Komponentit analysoitiin Åbo Akademin luomaa uuteainekirjastoa käyttäen.

9.1.2 Kartonkitehtaan uuteainemääritykset

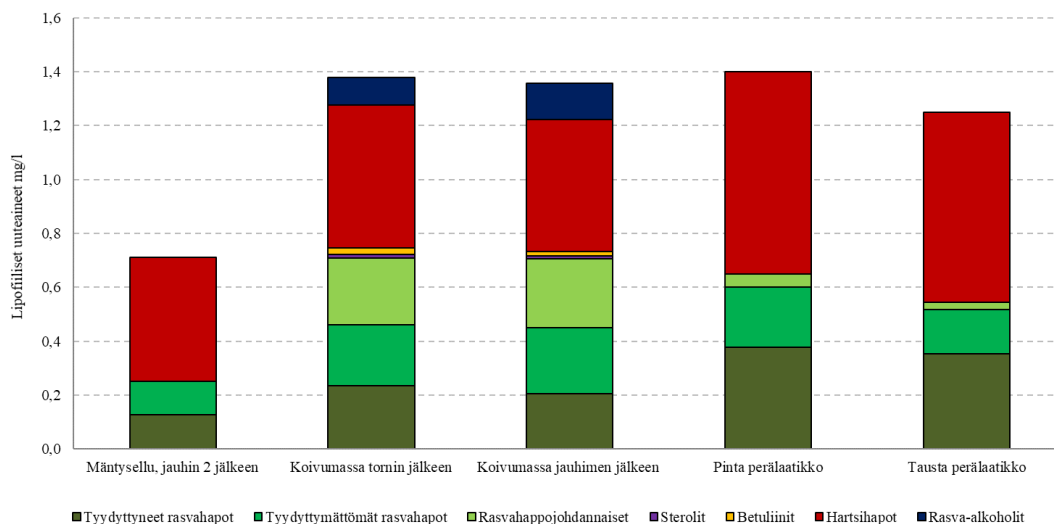
Kuvassa 45 ovat kartonkitehtaalta otettujen massojen sekä selluraaka-aineen eli koivusellupaalin kokonaisuuteainemäärät. Koivusellupaalin uuteainemääränä käytetään sellutehtaan näytteidenotosta KK1:n ja KK2:n valmiiden koivusellujen keskiarvoa. Ryhmät on jaoteltu hieman eri tavalla kuin sellutehtaan näytteissä. Kartonkitehtaan kuvissa betuliineihin kuuluu betuliini ja kaikki betuliinin kaltaiset yhdisteet. Samaan tapaan steroleihin kuuluu kaikki sterolit ja sterolijohdannaiset. Rasvat on ryhmitelty samalla tavalla kuin sellutehtaan analyyseissä. Myös kartonkitehtaan näytteissä steryyliesterit ja triglyseridit jäivät alle määritysrajojen. Hartsihapot ovat peräisin kartongin pintakerroksissa käytettävästä havumassasta.



Kuva 45. Kokonaisuuteainemäärät kartonkitehtaan massoissa sekä koeajossa käytetystä raaka-aineesta.

Jauhamattoman ja jauhetun koivumassan välillä ei ole juurikaan eroa eli tylppysoluista ei vapaudu lisää uuteainetta jauhatuksen aikana. Kaikkien kokonaisnäytteiden uuteainepitoisuudet jäivät alle 250 g/t, mikä on hyväksyttävä tulos märille massanäytteille. Erityisesti betuliinin määrää seurataan koivumassasta ja sen osalta tilanne on hyvä. Koivumassanäytteiden uuteaineet ja eri komponenttien pitoisuudet ovat samalla tasolla kuin käytetyssä raaka-aineessa eli koeajo näyttäisi olevan hyvin linjassa sellutehtaan toisen näytteenottokierroksen kanssa.

Kuvassa 46 ovat LK-uuteaineet sentrifugoiduista näytteistä. Hyvin vesiliukoisina hartsihappojen suhteelliset pitoisuudet vesifaasissa ovat muihin komponentteihin verrattuna suurempia. Steroleja ei havaita näytteissä juuri ollenkaan, mikä eroaa sellutehtaan näytteistä. Syy löytyy varmasti tehtaiden eri pH-tasoista. Sellutehtaalla pH pidetään kuivauskoneilla happamana ja kartonkitehtaalla prosessivedet ovat lähellä neutraalia pH:ta.



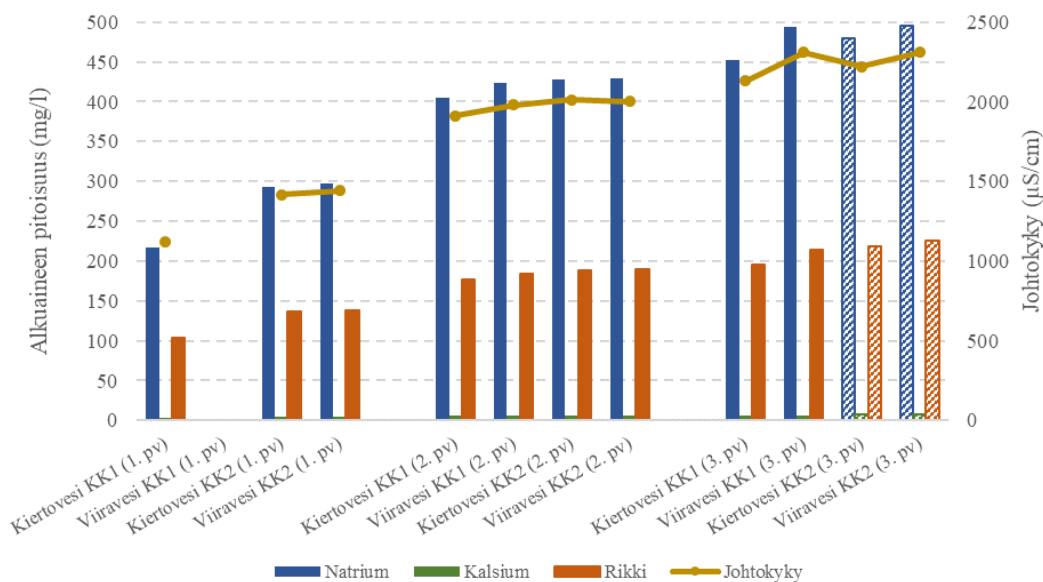
Kuva 46. Liuennut ja kolloidinen uuteaine sentrifugoiduissa kartonkitehtaan näytteissä.

LK-uuteainetta on sentrifugoiduissa näytteissä maksimissaan 1,4 g/t ja ne koostuvat enimmäkseen hartsijä rasvahapoista. Sameuksissa ei huomattu korrelaatiota uuteainepitoisuuksien kanssa, mihin voi vaikuttaa kartonkitehtaan käytettyjen lisä- ja täyteaineiden suuri määrä. Tulosten perusteella ajotilanne on kokonaisuudessaan uuteaineiden kannalta ollut hyvä ja koeajossa käytetyn valmiin sellun uuteainetasot olivat hyväksyttävissä rajoissa. Sellutehtaan korkeista uuteainepitoisuuksista prosessissa ja vesikiirroissa huolimatta kuivatun sellun uuteainepitoisuus pysyi hallinnassa ja kartongin valmistus sujui ongelmitta. Huomioitavaa on, että kartonkitehtaan koeajoon päätyneen massan määrä on vain murto-osa koko vuorokauden sellutuotannosta.

9.2 Natriumin, kalsiumin ja rikin määritykset kiertovesistä

Viira- ja kiertovesien kokonaisnäytteistä mitattiin natrium-, kalsium- ja rikkipitoisuudet Thermo Scientific iCAP 7000 ICP-OES-spektrometrillä, jonka parametrit löytyvät liitteestä 1. Näytteissä ollut mahdollinen kiinto- ja hienoaine hajotettiin vetyperoksidilla, väkevällä typpihapolla ja mikroalloilla CEM Mars 6 mikroalouunissa 200 °C:ssa 15 min pituisella ohjelmalla. Kiinto- ja hienoaineen suodatuksella ei ollut vaikutusta tuloksiin.

Vesinäytteitä pipetoitiin mikroaaltouuniastioihin 5 ml, joihin lisättiin 2 ml vetyperoksidia ja seoksien annettiin reagoida 15 min. Seuraavaksi lisättiin 10 ml väkevää typpihappoa ja annettiin reagoida 10 min, minkä jälkeen näytteet laitettiin mikroaaltouuniin. Seuraavaksi jäädytetyt näytteet siirrettiin 50 ml:n mittapulloihin ja annettiin olla yön yli, jotta mahdolliset vetyperoksidijäänteet hajoaisivat. Näytteet laimennettiin 50 ml:n tilavuuteen ja mitattiin ICP-OES:llä. Sama toistettiin suodatetuille näytteille, joiden tulokset eivät lopulta eronneet suodattamattomista näytteistä. Kuvassa 47 ovat natriumin, kalsiumin ja rikin pitoisuudet suodattamattomissa vesinäytteissä sekä näytteiden johtokyvyt. Prosessissa johtokykyä mitataan KK1:llä viiravesikaivosta online-mittarilla, jonka lukemat vastasivat kannettavalla johtokykymittarilla mitattuja arvoja (liite 3). Johtokykymittausta ei ole KK2:n eikä D1 DD:n kiertovesissä. Havunäytteet on merkitty kuvaan kuvioituilla palkeilla.



Kuva 47. Natriumin, kalsiumin ja rikin pitoisuudet sekä johtokyvyt kuivaajien vesissä.

Havunäytteet on merkitty kuvioituilla palkeilla.

Kalsiumin määrät ovat paljon pienemmät verrattuna natriumin ja rikin määriin. Kalsiumin pitoisuus ensimmäisenä päivänä oli 4 mg/l ja viimeisenä suunnilleen kaksinkertainen. Kalsium voi olla haitallista alkalisemmissä olosuhteissa esimerkiksi kartonkitehtaalla, missä rasva- ja hartsihappojen kanssa saattaisi muodostua niukkaliukoisia kalsiumsaippuuta, jotka voivat saostua tiukasti laitteiden pinnoille. Natriumin ja rikin määrät sekä vesien johtokyvyt nousevat huomattavasti jakson edetessä, mutta sama ilmiö on havaittavissa myös joidenkin havujaksojen

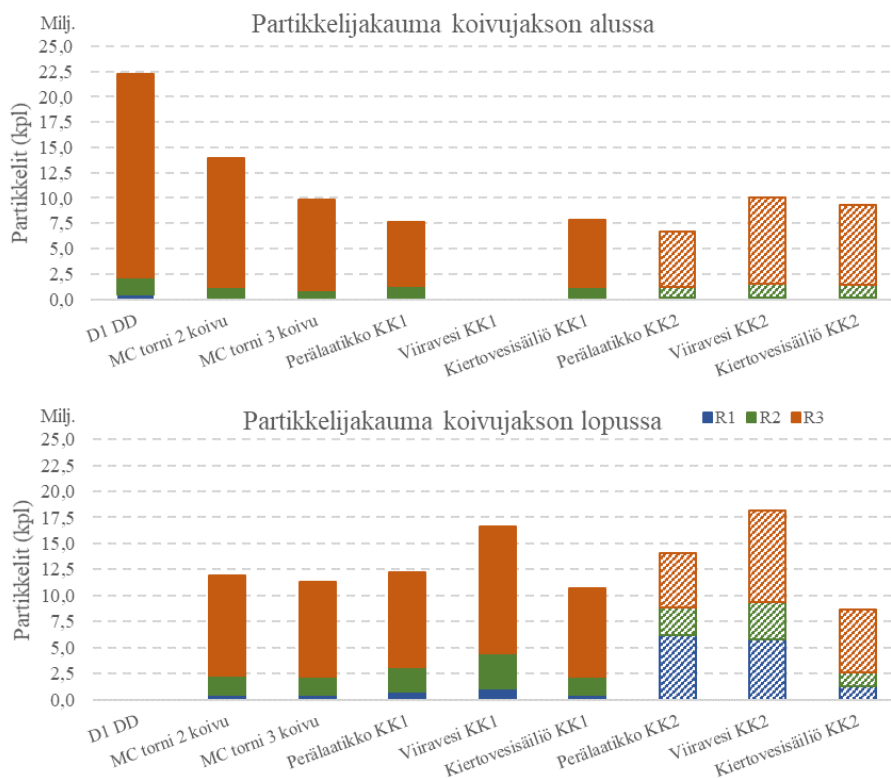
aikana. Pidempää aikaväliä tarkastellessa johtokyvyn vaihtelut vaikuttavat satunnaiselta puulajista riippumatta. Johtokyvyn ja metallipitoisuuksien vaihtelut johtuvat todennäköisesti tuotantomääristä, koska suurella keittomäärällä valkaisuun ajautuu enemmän alkuaineita.

PAA:n syöttö tapahtuu ennen MC-torneja, mikä vaatii myöhemmin pH:n säätöä. Ennen MC-torneja ja PAA:n syötön jälkeen pH:n säätö tapahtuu natriumhydroksidilla. Kuivauskoneella pH taas lasketaan alemmaksi rikkihapon avulla viirakaivossa. Ajojaksojen edetessä hapon ja emäksen käyttö kasvaa, mikä voi keiton lisäksi nostaa rikin ja natriumin määrää vesikierroissa.

9.3 Virtaussytometrin tulokset

Mittaukset suoritettiin Partec CyFlow ML -virtaussytometrillä. Näytteet otettiin näytteenottojakson ensimmäisenä ja viimeisenä päivänä. Kokonaisnäytteet massoista ja vesistä suodatettiin ensiksi viiran läpi kuitujen poistamiseksi ja seuraavaksi 50 µm:n suodattimen läpi. Mittauksissa käytettiin fluoresoivana merkkiaineena niilinpunaista, joka värjää kaikki hydrofobiset partikkelit. Viimeisen päivän näytteet sisälsivät myös havunäytteitä. Ensimmäisen päivän KK1:n viiravesinäytteen lisäksi puuttui myös viimeisen päivän D1 DD -näyte, koska massan sakeus oli liian korkea vesisuodoksen saamiseksi.

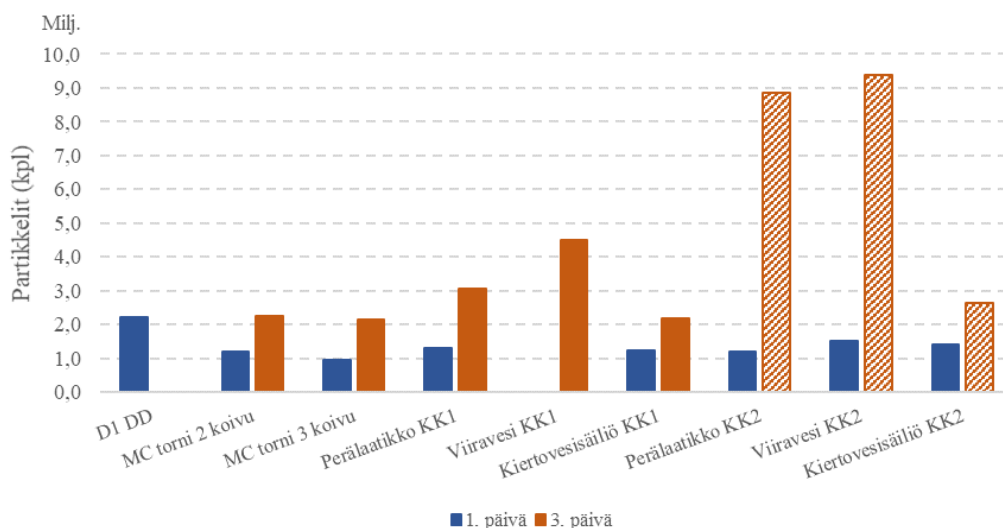
Kuvassa 48 on esitetty palkkikaavioina molempien päivien kokonaispartikkelimäärät rajattuna kolmeen luokkaan. Luokat ovat R1, R2 ja R3, luokittelu tapahtuu partikkelien koon ja hydrofiilisyyden mukaan. R1 sisältää pienet hydrofobiset partikkelit ja luokka R2 suuret hydrofobiset partikkelit. Luokkaan R3 kuuluvat hydrofiiliset partikkelit, jotka eivät ole prosessin ajettavuuden kannalta merkittäviä. Liitteissä 15 ja 16 ovat koottuna kaikki mitatut tiheyskuvaajat. Viimeisen päivän näytteissä hydrofobisten partikkelien osuus on huomattavasti korkeampi. KK2:lla tilanne on kuvaajan mukaan ongelmallisempi luokan R1 partikkelien osalta, vaikka koneella oli kuivattavana havumassaa. Hydrofobiset partikkelit, erityisesti suuret luokan R2 partikkelit, ovat ongelmallisia koneen ajettavuudelle, koska ne muodostavat helposti saostumia.



Kuva 48. R1 (sininen), R2 (vihreä) ja R3 (oranssi) ryhmiin kuuluvien partikkelien määrät ensimmäisenä ja viimeisenä näytteenottopäivänä FCM:llä mitattuna.

Havujakson suuret R1- ja R2-luokkien partikkelimäärät FCM-kuvaajassa eivät korreloi mitenkään LK-uuteainemäärän kanssa, vaikka teoriassa niiden pitäisi. Jotkin muut kuin uuteaineet näkyvät perälaatikon ja viiraveden kuvaajissa hydrofobisina partikkeleina (kuva 48, liite 16), mutta selitystä sille ei löydetty. Kokonaispartikkelimäärät ovat kuitenkin päiväkohtaisesti samalla tasolla molemmilla koneilla hydrofobisten partikkelien määrien eroista huolimatta.

Kuvassa 49 ovat R1 ja R2 -luokkiin jaoteltavat hydrofobiset partikkelit esitetty molemmilta päiviltä. KK2:lla hydrofobisten partikkelien määrät nousevat noin 1,5 miljoonasta jopa 9 miljoonaan. Erityisesti pienten hydrofobisten (R1) partikkelien osuudet kasvoivat, kuten jo kuvasta 48 huomattiin. Ehkä juuri partikkelien pienen koon takia koneella ei havaittu saostumia eikä ajo-ongelmia ollut havujakson aikana. Korkeat lukemat voivat ennakoita mahdollisesta saostumapotentiaalista ja vesikierroissa kiertävistä hydrofobisista partikkeleista.



Kuva 49. Luokkien R1 ja R2 kokonaispartikkelimäärät molemmilta päiviltä.

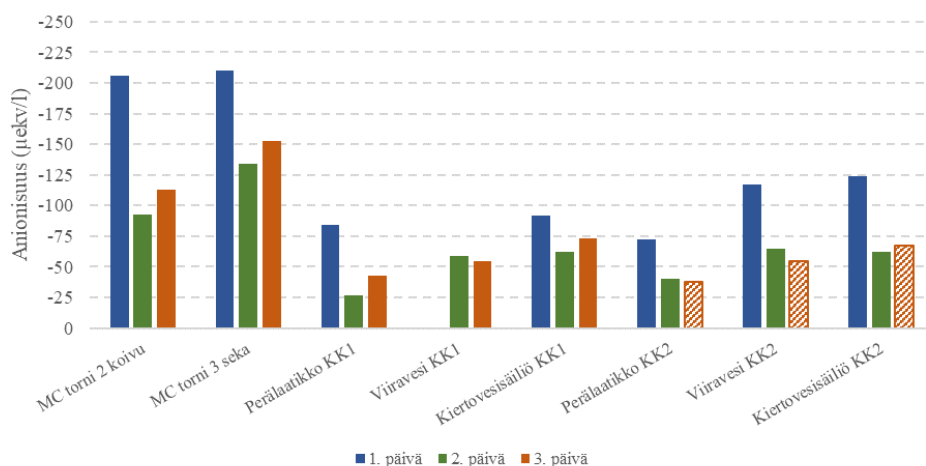
Molempina päivinä kokonaispartikkelimäärät ovat samalla tasolla molemmilla koneilla. Viimeisenä päivänä koneiden välillä on suuri ero perälaatikoilla ja viiravesissä hydrofobisten partikkelien osalta, mutta kiertoovesisäiliöillä eroa ei ole. Havujaksoa lukuun ottamatta tulokset ovat hyvin vertailtavissa edellisiin mittauksiin, jotka on tehty muutama kuukausi aiemmin.

Korrelaatiota hydrofiilisten komponenttien ja R1- ja R2-luokkien välillä tulisi selvittää. R1-luokan partikkelien korkean määrän aiheuttaja havujaksolla olisi hyvä selvittää GC-MS:n avulla. Voi myös olla mahdollista, että jotkin hiilihydraatit näkyvät R1-luokassa eli ne olisi hyvä ottaa mukaan uuteaineanalyysiin. Selluteollisuudessa FCM ei ole vielä kovin käytetty tekniikka, joten jos mittaustekniikkaa halutaan hyödyntää, on tehtävä jatkomittauksia tietämyksen kartuttamiseksi. Paperiteollisuudessa mittausta käytetään laajemmin ja sen toimivuus kemikaaliannostelun seurannassa on osoittautunut hyväksi. FCM olisi erittäin kätevä menetelmä sellutehtaan uuteaineiden laboratorioseurannassa, koska analysointi on nopeaa ja se antaa paljon dataa yhdestä näytteestä. Tulosten käsittely ja analysointi toisaalta vaatii kokemusta ja tietämystä tutkittavasta prosessista, prosessin lisäaineista ja kemiasta. Tuloksia ei voida usein tulkita ainoastaan FCM:n perusteella vaan lisäksi tarvitaan esimerkiksi GC-analysejä.

9.4 Anionisuus ja COD

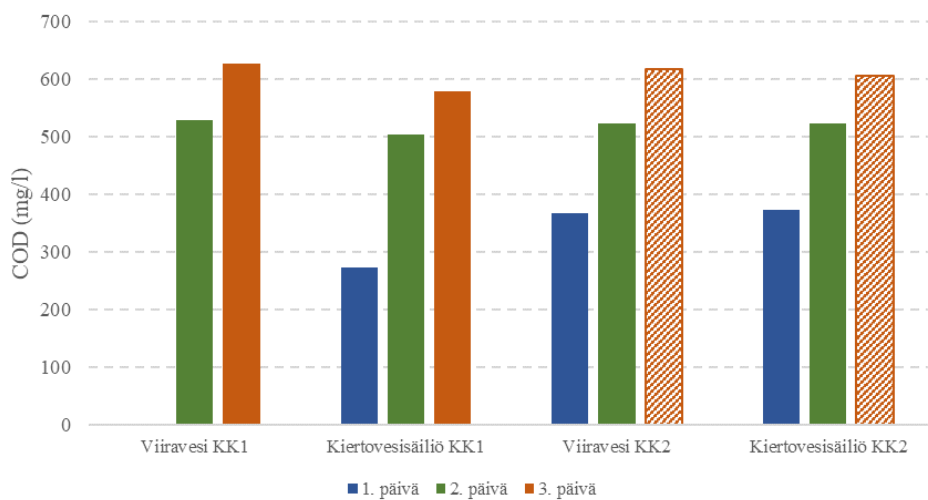
Sentrifugoitujen suodosten anionisuus eli kationisuustarve mitattiin standardin SCAN-W 12:04 mukaan käyttämällä Emtec Charge Analyzing System -titraattoria.⁹¹ Mittauksella pyrittiin arvioimaan kationisen fiksatiivin tarpeellisuutta ja toimivuutta eli anionisten partikkeleiden kiinnittämistä sellukuituun kuivauskoneilla. Kationisen fiksatiivin annostuksella tavoitellaan uuteaineiden kiinnittymistä kuituihin, jotta uuteaineet eivät rikastuisi kiertovesiin. Anionisten partikkelien lisäksi vesien anionisuuteen voivat vaikuttaa negatiivisesti varautuneet ionit, kuten sulfaatti- ja hydroksidi-ionit, joita esiintyy selluprosessissa. Ioneja ei voida poistaa vesikiertoista fiksatiivien avulla, joten anionisuusmittaus ei suoraan kerro pelkästään uuteaineiden määrästä.⁷⁵

Kuvasta 50 nähdään, että anionisuudet ovat alhaisia, mutta ensimmäisenä päivänä korkeimmillaan. Vastaavaa on havaittu aiemmin samana vuonna tehdyissä uuteainekartoituksissa, vaikka anionisuudet ovatkin eri tasolla.⁸⁶ Ensimmäisenä päivänä koneiden vesien välillä vaikuttaa olevan eroa, johon yksi syy voi olla erilainen fiksatiivin annostelu tuotantomäärään nähden. Yhtä hyvin syynä voi olla negatiivisesti varautuneiden ionien kertyminen vesikiertoon KK2:n korkeamman tuotantomäärän takia. Mittausten perusteella havu- ja koivujaksojen välillä ei ole eroa, vaikka niiden uuteainetasoissa on selvä ero. Myöskään anionisuuden ja johtokyvyn välillä ei ole korrelaatiota. Tästä voisi päätellä, että anionisuus ei ole uuteaineiden aiheuttamaa. Fiksatiivin todellista tarpeellisuutta tulisi arvioida.



Kuva 50. Anionisuudet mitattiin sentrifugoiduista näytteistä heti näytteenottokierroksen jälkeen.

Kierto- ja viiravesien kemiallinen hapenkulutus eli COD selvitettiin kolmelta päivältä standardin SCAN-CM 45:00 mukaan käyttämällä dikromaattimenetelmää.^{81,92} COD:n mittaus on yleinen sellu- ja paperiteollisuudessa veden laadun ja massan pesutehokkuuden tarkkailussa.⁴ Mittaamiseen käytettiin Hach DR 3900 -spektrofotometriä ja näytteet suodatettiin 45 µm:n suodattimen läpi, jotta vesifaasi sisältää vain liukoisen aineen. COD-tasot nousevat peräkkäisinä päivinä (kuva 51), mikä kertoo vesien likaantumisesta. Tasot eivät ole lähteneet laskuun vielä havuajon alussa eli COD ei seuraa uuteainepitoisuutta. Uuteainetasojen lähtiessä laskuun vesissä kiertää vielä paljon muuta orgaanista ainetta, mikä kuormittaa kuivauskoneiden lisäksi massatehdasta ja jätevedenpuhdistamaa.



Kuva 51. Viira- ja kiertovesien liukoiset COD-tasot eri päivinä.

Aiemmin saman kuukauden sisällä COD-mittauksia on tehty koivujakson lopulla ja havujakson keskivaiheilla. Taulukossa 3 ovat sekä suodattamattomien että suodatettujen näytteiden mittausarvot aiemmalta näytekierrokselta. Kuvasta 51 nähdään, että tässä työssä mitatut COD-arvot ovat suunnilleen kaksinkertaisia taulukon 3 suodatettuihin näytteisiin verrattuna.

Taulukko 3. COD-mittaukset havusta ja koivusta suodattamattomina ja suodatettuina

HAVU			KOIVU		
Näytepiste	COD (mg/l)	COD, suod. (mg/l)	Näytepiste	COD (mg/l)	COD, suod. (mg/l)
Viiravesikaivo	557	457	Viiravesikaivo	566	371
Huopavesisäiliö	406	364	Huopavesisäiliö	323	283
Kiertovesisäiliö	3210	456	Kiertovesisäiliö	551	378
Kiertovesitorni	564	456	Kiertovesitorni	451	372

10 YHTEENVETO

Pro gradu -tutkielman tarkoituksena oli löytää luotettava ja nopea käytöntarkkailuun sopiva mittaus- ja seurantamenetelmä uuteaineille, löytää mahdollisia menetelmiä uuteaineiden seuraamiseen prosessista sekä selvittää uuteaineiden reitit sellutehtaan valkaisu- ja kuivauskoneympäristössä ja edelleen asiakkaan prosessissa.

Käytöntarkkailussa gravimetrista asetoniuttoa voidaan tehdä ASE:lla yhtä luotettavasti kuin Soxtecilla, vaikka komponenteissa on pieniä eroja. ASE:lle on luotava uusi valvontakortti sopivilla hälytys- ja toimintarajoilla, jos laite otetaan käyttöön laadunvalvonnassa. Soxteciin verrattuna ASE kuluttaa paljon vähemmän liuotinta, uutto-olosuhteet ovat paremmat ja uuttoaika yhdelle näytteelle on noin tunnin lyhyempi. ASE:n uutto-ohjelmat toimivat automaattisesti, joten analyysikapasiteetin nosto on mahdollista.

Menetelmänä GC on lipofiilisten uuteaineiden analysoinnissa tehokas ja suosittu, mutta näytteiden käsittelyt ja mittaukset ovat aikaa vieviä. GC-tuloksia voidaan tulkita eri tavoin eikä menetelmää ole standardoitu ja siksi olisi tärkeää tehdä mittaukset samassa laboratoriossa samoilla rutiineilla. Tässä työssä näytteiden käsittelyt, mittaukset ja analysoinnit tehtiin Åbo Akademin menetelmää mukailen, mutta kromatogrammien käsittely on osittain tulkinnanvaraista riippuen tekijästä. Kuivan sellun uuteainemäärät ovat luotettavia ja hyvin linjassa sellu- ja kartonkitehtaan välillä. Vesinäytteiden analyysieihin epävarmuutta tuo MTBE:llä tehtävä neste-nesteuutto, joka ei ole saannoltaan yhtä tehokas ASE-uuttoon verrattuna. MTBE-uutto on kuitenkin paras mahdollinen menetelmä vesien uuttoon. Kromatografian lisäksi uuteainekomponenttien erotteluun ja tunnistamiseen ei ole muita käyttökelpoisia menetelmiä. Esimerkiksi betuliinin seuraamiseen GC on paras vaihtoehto.

Uuteainepitoisuudet lähtevät koivujaksolla välittömästi nousuun havujakson loputtua sekä vesissä että massoissa. Massatehtaan prosessista tulee jatkuvasti lisää uuteainetta kuivauskoneille ja suljettujen vesikiertojen sekä huonon retention takia tapahtuu kumuloitumista. Kiertovesissä uuteainepitoisuudet ovat alhaisia, mutta vesien vaikutus on suuri sulpun sisältämään uuteainemäärään. Kiertovesien merkityksestä kertoo muun muassa se, että

ennen massatorneja massan pesuun käytetään noin 7,5 m³ kuivauskoneiden vettä kuivaa sellutonna kohden eli veden mukana virtaa runsaasti uuteainetta, joka on kosketuksissa massa. Kuituihin ja hienoaineeseen retentoituneen uuteaineen lisäksi vesistä konsentroituu massa uuteainetta, kun kuiva-ainepitoisuus nostetaan haihduttamalla 50 %:sta 90 %:iin kuivauskoneen kuivaimella. Kartoituksen aikana valmiin sellun uuteainepitoisuus pysyi hyvin hallinnassa. Vaikka vesissä oleva uuteaine ei olisikaan tuotteen kannalta haitallista, on se silti ongelmallista selluprosessin ja kuivauskoneiden ajettavuudelle, jos saostumia pääsee muodostumaan.

Koivujaksolle siirryttäessä ensimmäisen vuorokauden uuteainepitoisuuksien vaihtelu tulisi selvittää tarkemmin, jotta saataisiin tietoa todellisista uuteainetasoista tällä aikavälillä. Pitoisuudet nousevat heti alussa jyrkästi ja saattavat olla jopa korkeimmillaan ennen toisena päivänä suoritettuja mittauksia. Lipofiilisten uuteaineiden mittaaminen on aikaa vievää, mutta jatkossa näytteenottopisteenä voidaan käyttää esimerkiksi vain kiertovesisäiliötä. Jatkotutkimuksissa pesupuristimen jälkeistä massaa voisi olla hyödyllistä seurata ja korkean sakeuden vuoksi sitä olisi helppo kylmäkuivata. Tarvittaessa kuivauksen muiden prosessiosien suuntaa antavat uuteainepitoisuudet voidaan selvittää laskennallisesti. Valmiin sellun näytteistä todettiin, että GC:n ja gravimetrinen määrittäminen tuloksilla on samanlainen trendi. Sulppunäytteiden uuteaineiden gravimetrinen määrittäminen olisi huomattavasti nopeampaa laajoissa kartoituksissa verrattuna GC-määrittämiin. Tätä varten kylmäkuivaimen hankinta on suositeltavaa. Sulppunäytteiden uuttoa ei ole standardoitu ja se on tärkeää huomioida työskentelytavoissa, jotta tuloksista saadaan yhdenmukaisia.

Koivujakson edetessä johtokyvyt, metallien pitoisuudet ja COD-arvot nousevat, mutta ne eivät seuraa uuteainepitoisuuden muutoksia. COD-mittaus on kuitenkin helppo tehdä uuteainemäärittäysten rinnalla ja se antaa hyvää tietoa vesien likaantumisesta. Sameus korreloi erittäin hyvin ainakin liunneen ja kolloidisen uuteaineen kanssa. Seuraavaksi tulisi selvittää sameuden korrelaatio uuteainepitoisuuden kanssa vesien kokonaisnäytteissä, jotta prosessiin voitaisiin asentaa online-sameusmittari kuivauskoneiden kiertovesiin esimerkiksi kiertovesisäiliöön. Sameuden nousu olisi merkki uuteainepitoisuuksien noususta. Sameuden lisäksi virtaussytometria voisi olla kätevä menetelmä uuteaineanalyysissä helpon näytteenkäsittelyn ja nopean mittauksen takia, mutta tulosten analysointi vaatii

asiantuntemusta. Korrelaatio lipofiilisten uuteaineiden ja hydrofobisten partikkelien välillä tulisi selvittää jatkotutkimuksilla sellutehtaan kuivauskoneilla.

Kartonkitehtaalla käytettiin sellumassaa koivujakson toiselta päivältä, kun uuteainetasot olivat sellutehtaalla korkeimmillaan. Käytetyn selluerän uuteainemäärä oli kuitenkin rajoissa ja kartonkitehtaan kartoituksen aikana uuteainepitoisuudet pysyivät hyvin hallinnassa. Prosessin ajettavuudessa ei havaittu ongelmia.

KIRJALLISUUSLUETTELO

1. Alén, R., Basic chemistry of wood delignification. Teoksessa: Stenius, P. (toim.), *Papermaking Science and Technology: Book 3, Forest Products Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, Suomi, 2000, ss. 58–104.
2. Gellerstedt, G., Cellulose Products and Chemicals from Wood. Teoksessa: Henriksson, G.; Gellerstedt, G. ja Ek, M. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology : Volume 1, Wood chemistry and wood biotechnology*, De Gruyter, Tukholma, Ruotsi, 2009, ss. 173–194.
3. Backlund, B., Towards Increased Closure and Energy Efficiency. Teoksessa: Henriksson, G.; Gellerstedt, G. ja Ek, M. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology : Volume 2, Pulping chemistry and technology*, De Gruyter, Tukholma, Ruotsi, 2009, ss. 363–390.
4. Bajpai, P., *Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry*, Springer, 2015.
5. KnowPulp: Sellunvalmistuksen oppimisympäristö, <http://www.knowpulp.com/> (3.2.2020).
6. Teder, A., Kinetics of Chemical Pulping and Adaptation to Modified Processes. Teoksessa: Henriksson, G.; Gellerstedt, G. ja Ek, M. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology : Volume 2, Pulping chemistry and technology*, De Gruyter, Tukholma, Ruotsi, 2009, ss. 149–164.
7. Germgård, U., Bleaching of Pulp. Teoksessa: Henriksson, G.; Gellerstedt, G. ja Ek, M. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology : Volume 2, Pulping chemistry and technology*, De Gruyter, Tukholma, Ruotsi, 2009, ss. 239–276.
8. Miliander, L., Pulp Washing. Teoksessa: Henriksson, G.; Gellerstedt, G. ja Ek, M. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology : Volume 2, Pulping chemistry and technology*, De Gruyter, Tukholma, Ruotsi, 2009, ss. 165–200.
9. Raitanen, J. E.; Sundberg, A.; Konn, J.; Smeds, A. ja Willför, S., Reactions between peracetic acid and lipophilic extractives - Methodologies and implications in post bleaching of kraft pulps, *Holzforschung*, **2016**, *70*, 747–754.
10. Freire, C.; Silvestre, A. ja Pascoal Neto, C., Oxidized derivatives of lipophilic extractives formed during hardwood kraft pulp bleaching, *Holzforschung*, **2003**, *57*, 503–512.

11. Poukka, A., Suullinen tiedonanto, 4.2.2020.
12. KnowPap: Paperinvalmistuksen oppimisympäristö, Kartongin valmistus, <http://www.knowpap.com/> (4.11.2019).
13. Krogerus, B., Papermaking additives. Teoksessa: Alén, R. (toim.), *Papermaking Science and Technology: Book 4, Papermaking Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, Suomi, 2007, ss. 54–121.
14. Laine, J. ja Stenius, P., Internal sizing of paper. Teoksessa: Alén, R. (toim.), *Papermaking Science and Technology: Book 4, Papermaking Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, Suomi, 2007, ss. 122–162.
15. Bildik, A. E.; Hubbe, M. A. ja Gürboy, K. B., Alkyl ketene dimer (AKD) sizing of paper under simplified treatment conditions, *Tappi J.*, **2016**, *15*, 545–552.
16. Kumar, A.; Bhardwaj, N. ja Singh, S., Sizing performance of alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsion stabilized by polyvinylamine macromolecules, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2018**, *539*, 132–139.
17. Sjöström, E., Extractives. Teoksessa: *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2. painos, Academic Press, San Diego, Yhdysvallat, 1993, ss. 90–108.
18. Routa, J.; Anttila, P. ja Asikainen, A., *Wood extractives of Finnish pine, spruce and birch – availability and optimal sources of compounds: A literature review*, 2017, vol. 73.
19. Björklund Jansson, M. ja Nilvebrant, N.-O., Wood Extractives. Teoksessa: Henriksson, G.; Gellerstedt, G. ja Ek, M. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology : Volume 1, Wood chemistry and wood biotechnology*, De Gruyter, Tukholma, Ruotsi, 2009, ss. 147–172.
20. Ekman, R. ja Holmbom, B., The Chemistry of Wood Resin. Teoksessa: Black, E. ja Allen, L. (toim.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*, TAPPI Press, Atlanta, USA, 2000, ss. 37–76.
21. Bergelin, E., *Wood resin components in birch kraft pulping and bleaching: material balances, reactions and deposition*, väitöskirja, Åbo Akademi University, 2008.
22. Jansson, M. B., Birch extractives in kraft pulp washing, **2005**, 1–33.
23. Clayden, J.; Greeves, N. ja Warren, S., Organic Chemistry. Teoksessa: *Organic Chemistry*, 2012, vol. 2. painos, ss. 1161–1168.
24. Pinder, A. R., *The Chemistry of the Terpenes*, Chapman & Hall, Lontoo, Yhdistynyt kuningaskunta, 1960.

25. Behrman, E. J. ja Gopalan, V., Cholesterol and Plants, *J. Chem. Educ.*, **2005**, *82*, 1791–1793.
26. Bergelin, E., Pitch control in birch kraft pulping and bleaching, Turku, Suomi, 2006.
27. Tolstikov, G.; Flekhter, O.; Shultz, E.; Baltina, L. ja Tolstikov, A., Betulin and its derivatives. Chemistry and biological activity, *Chem. Sustain. Dev.*, **2005**, *13*, 1–29.
28. Holmbom, B., Extraction and utilisation of non-structural wood and bark components. Teoksessa: *Biorefining of forest resources*, 2011, ss. 178–224.
29. Bernards, M., Demystifying suberin, *Can. J. Bot.*, **2002**, *80*, 227–240.
30. Gandini, A.; Pascoal Neto, C. ja Silvestre, A. J. D., Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials, *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31*, 878–892.
31. Heinämäki, J.; Pirttimaa, M. M.; Alakurtti, S.; Pitkänen, H. P.; Kanerva, H.; Hulkko, J.; Paaver, U.; Aruväli, J.; Yliruusi, J. ja Kogermann, K., Suberin Fatty Acids from Outer Birch Bark: Isolation and Physical Material Characterization, *J. Nat. Prod.*, **2017**, *80*, 916–924.
32. Heinämäki, J.; Halenius, A.; Paavo, M.; Alakurtti, S.; Pitkänen, P.; Pirttimaa, M.; Paaver, U.; Kirsimäe, K.; Kogermann, K. ja Yliruusi, J., Suberin fatty acids isolated from outer birch bark improve moisture barrier properties of cellulose ether films intended for tablet coatings, *Int. J. Pharm.*, **2015**, *489*, 91–99.
33. Sousa, A.; Gandini, A.; Silvestre, A.; Neto, C. P.; Cruz Pinto, J.; Eckerman, C. ja Holmbom, B., Novel Suberin-Based Biopolyesters: From Synthesis to Properties, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2011**, *49*, 2281–2291.
34. Ivaska, A. ja Harju, L., Analysis of Inorganic Constituents. Teoksessa: Sjöström, E. ja Alén, R. (toim.), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer, Berliini, Saksa, 1999, ss. 287–304.
35. SCAN, Content of acetone-soluble matter SCAN-CM 49:03, **2003**, 1–6.
36. Jansson, M. B., Methods for determination contents of free fatty acids and resin acids, and sterols and for group characterization in lipophilic wood extractives, 2007.
37. Holmbom, B., Extractives. Teoksessa: Sjöström, E. ja Alén, R. (toim.), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer, Berliini, Saksa, 1999, ss. 125–148.
38. Luque de Castro, M. D. ja Priego-Capote, F., Soxhlet extraction: Past and present panacea, *J. Chromatogr. A*, **2010**, *1217*, 2383–2389.

39. Soxtec TM 8000 Solvent Extraction Solution, 1–7.
40. Dionex ASE 350 Accelerated Solvent Extractor Operator's Manual, **2011**, 1–248.
41. Dorich, B.; Francis, E.; Murphy, B.; Richter, B. ja Henderson, S., American Laboratory, Accelerated Solvent Extraction With Acid Pretreatment for Improved Laboratory Productivity, <https://americanlaboratory.com/914-Application-Notes/743-Accelerated-Solvent-Extraction-With-Acid-Pretreatment-for-Improved-Laboratory-Productivity/> (11.12.2019).
42. Örså, F. ja Holmbom, B., A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents, *J. Pulp Pap. Sci.*, **1994**, *20*, 1–6.
43. McNair, H. ja Miller, J., *Basic Gas Chromatography*, 2. painos, John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, New Jersey, USA, 2009, a) ss. 53–103 b) 115–134.
44. Sparkman, D.; Penton, Z. ja Kitson, F., *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, 2. painos, Academic Press, Oxford, UK, 2011, a) ss. 16–24 b) 104–149.
45. Poole, C., *Gas Chromatography*, Elsevier, Oxford; Amsterdam; Waltham, MA, 2012, a) ss. 20 b) 291–306 c) 307–347.
46. Larson, P., Column Technology in Gas Chromatography, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–10.
47. Ekman, R. ja Holmbom, B., Analysis by gas chromatography of the wood extractives in pulp and water samples from mechanical pulping of spruce, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **1989**, *4*, 16–24.
48. Sundberg, A.; Vähäsalo, L.; Hemming, J. ja Willför, S., Challenges in analyzing polymerized / modified extractives, *Mod. Anal. Tools Pulp Pap.*, Åbo Akademi, Turku, Suomi, 2015, ss. 1–60.
49. Sellers, K., Why Derivatize? Improve GC Separations with Derivatization, **2010**, 1–2.
50. Eke, Z. ja Torkos, K., Sample Preparation for Gas Chromatography, *Encycl. Anal. Chem.*, **2012**, 1–8.
51. Renzi, F., *Pyrolysis-Gas Chromatography / Mass Spectrometry Analysis of Di- and Triterpenoids*, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2017.
52. Kusch, P., The Application of Headspace: Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) for the

- Characterization of Polymers. Teoksessa: Warren, V. (toim.), *Gas Chromatography: Analysis, Methods and Practices*, Rheinbach, Saksa, 2017, ss. 69–103.
53. Valto, P.; Knuutinen, J. ja Alén, R., Overview of analytical procedures for fatty and resin acids in the papermaking process, *BioResources*, **2012**, 7, 6041–6076.
 54. Valto, P.; Knuutinen, J. ja Alén, R., Evaluation of resin and fatty acid concentration levels by online sample enrichment followed by atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (APCI-MS), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2009**, 16, 287–294.
 55. Fanali, S., *Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation*, Elsevier, Oxford; Amsterdam; Waltham, MA, 2013.
 56. Lough, W. J., Reversed Phase Liquid Chromatography, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–8.
 57. Cooper, W. T., Normal-Phase Liquid Chromatography, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–15.
 58. Liu, X. M., The Importance and Applications of High Performance Size Exclusion Chromatography in Biopharmaceutical and Medical Device Industries, *SOJ Chromatogr. Sci.*, **2015**, 1, 1.
 59. Clemons, J., Chromatography in Process Analysis, *Encycl. Anal. Chem.*, **2016**, 1–27.
 60. Fanali, S., *Liquid Chromatography: Applications*, Elsevier, Oxford; Amsterdam; Waltham, MA, 2013, ss. 25–56.
 61. ICP työohjeet, Metsä Fibre Äänekosken laboratorio, **2018**.
 62. Fassel, V. A.; Kniseley, R. N.; Hou, X.; Jones, B.; Fassel, V. A. ja Kniseley, R. N., Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy. Teoksessa: Meyers, E. A. (toim.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, Englanti, 2000, vol. 46, ss. 9468–9485.
 63. Thermo Scientific iCAP 7000 Plus Series ICP-OES, Ultrafast analysis using the integrated Sprint Valve sampling loop, **2017**, 1–2.
 64. Verdeflex, <https://www.verdeflex.com/en/peristaltic-pump-technology/> (5.9.2020).
 65. Väisänen, A., ICP-OES Laitetekniikka, *Luentomoniste*, 2019.
 66. Ilander, A. ja Väisänen, A., The determination of antimony and arsenic concentrations in fly ash by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 689, 178–183.
 67. Tyler, G., ICP-OES , ICP-MS and AAS Techniques Compared, *Tech. note 05 ICP Opt.*

- Spectrosc.*, **2001**, 1–11.
68. Philpott, M., Flow cytometry and its application to the pulp and paper industry, *Pap. Technol.*, **2016**, 16–19.
 69. Shapiro, H. M., *Practical Flow Cytometry*, 4. painos, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, 2003, a) ss. 4–6, 101–104 b) 129–133 c) 160–179 d) 345–349 e) 353–364, 443–446.
 70. Jahan-Tigh, R.; Ryan, C.; Obermoser, G. ja Schwarzenberger, K., Flow cytometry, *J. Invest. Dermatol.*, **2012**, *132*, 1–6.
 71. Partec CyFlow ML, Partec GmbH, Münster, Saksa.
 72. Semrock, Flow Cytometry, <https://www.semrock.com/flow-cytometry.aspx> (18.12.2019).
 73. Lindberg, L. E.; Vähäsalo, L. J. ja Holmbom, B. R., Flow cytometry of bacteria and wood resin particles in paper production, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **2004**, *19*, 412–416.
 74. Vähäsalo, L., Counting of pitch and other particles by FCM Flow Cytometry, Turku, Suomi, 2015, ss. 1–32.
 75. Solenis Finland Oy, Suullinen tiedonanto, 7.1.2020.
 76. Coates, J. P. ja Shelley, P. H., Infrared Spectroscopy in Process Analysis, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–24.
 77. Le Quéré, J.-L., Gas Chromatography/Infrared Spectroscopy, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–22.
 78. Somsen, G. W. ja Visser, T., Liquid Chromatography/Infrared Spectroscopy, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–22.
 79. Saltzman, R. S., Ultraviolet/Visible Spectroscopy in Process Analyses, *Encycl. Anal. Chem.*, **2006**, 1–7.
 80. Brunow, G.; Lundquist, K. ja Gellerstedt, G., Lignin. Teoksessa: Sjöström, E. ja Alén, R. (toim.), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer, Berliini, Saksa, 1999, ss. 77–124.
 81. HACH, Chemical oxygen demand, dichromate method, *Hach*, **2014**, *DOC316.53.*, 1–10.
 82. Carrier, M.; Loppinet-Serani, A.; Denux, D.; Lasnier, J. M.; Ham-Pichavant, F.; Cansell, F. ja Aymonier, C., Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass and Bioenergy*, **2011**, *35*, 298–307.

83. Dunn, J. G., Thermogravimetry, *Encycl. Anal. Chem.*, **2000**, 1–21.
84. HACH, Turbidity, <https://www.hach.com/industries/drinking-water/turbidity> (26.9.2020).
85. Kourti, T., Turbidimetry in Particle Size Analysis, *Encycl. Anal. Chem.*, **2000**, 1–32.
86. Hirvonen, K., Äänekosken kuivatuskoneiden hienoaine- ja uuteainekartoitus, Äänekoski, Suomi, 2019.
87. EN ISO 638:2008, Paper, board and pulps - Determination of dry matter content - Oven-drying method, European Standard, 2008.
88. Koistinen, K., *Koivu- ja eukalyptussulfaattimassojen lipofiilisten uuteainekomponenttien uuttaminen*, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, 2007.
89. T 240 om-93, Consistency (concentration) of pulp suspensions, TAPPI Standards, 1993.
90. Berglund, J., *Resin Profile in a Bleached Kraft Pulp Process*, Royal Institute of Technology, 2012.
91. SCAN-W 12:04, Cationic demand, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, 2004.
92. SCAN-C 45:00, COD and TOC removable by washing, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, 2000.

LIITTEET

LIITE 1 Laitteilla käytetyt parametrit

LIITE 2 Lämpötila-, pH- ja johtokyky mittaukset

LIITE 3 Näyttepisteet ja mittausten tulokset

LIITE 4 Listaus analyyseissä esiintyneistä uuteaineista ja niiden ryhmittely

LIITE 5 Uuteaineiden ja sameuden korrelaatioita

LIITE 6 Esimerkki uuteainetaseesta

LIITE 7 GC-kromatogrammi KK1 perälaatikko 1. päivä

LIITE 8 GC-kromatogrammi KK1 valmis sellu 1. päivä

LIITE 9 GC-kromatogrammi KK1 perälaatikko 2. päivä

LIITE 10 GC-kromatogrammi KK1 valmis sellu 2. päivä

LIITE 11 GC-kromatogrammi KK1 perälaatikko 3. päivä

LIITE 12 GC-kromatogrammi KK1 valmis sellu 3. päivä

LIITE 13 GC-kromatogrammi KK2 perälaatikko 3. päivä

LIITE 14 GC-kromatogrammi KK2 valmis sellu 3. päivä

LIITE 15 Virtausytometrinen tiheyskuvaajat 1. päivä

LIITE 16 Virtausytometrinen tiheyskuvaajat 3. päivä

Käytetty uutto-ohjelma Soxtecilla

Parametri	
Lämpötila	165 °C
Kiehumus	30 min
Huuhtelu	40 min
Haihutus	16 min

Käytetty uutto-ohjelma ASE:lla

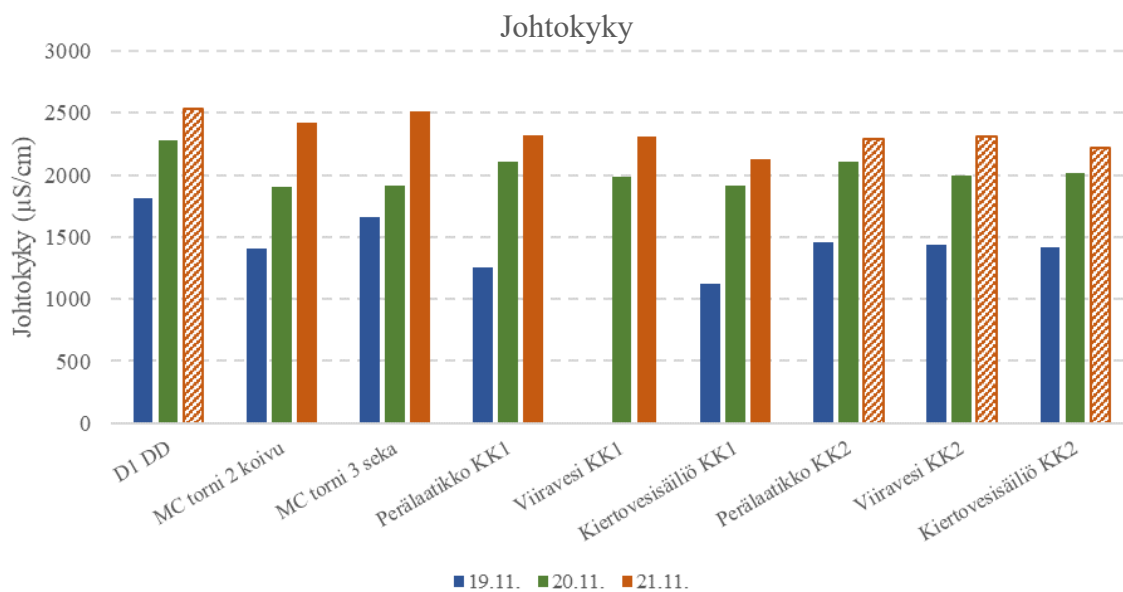
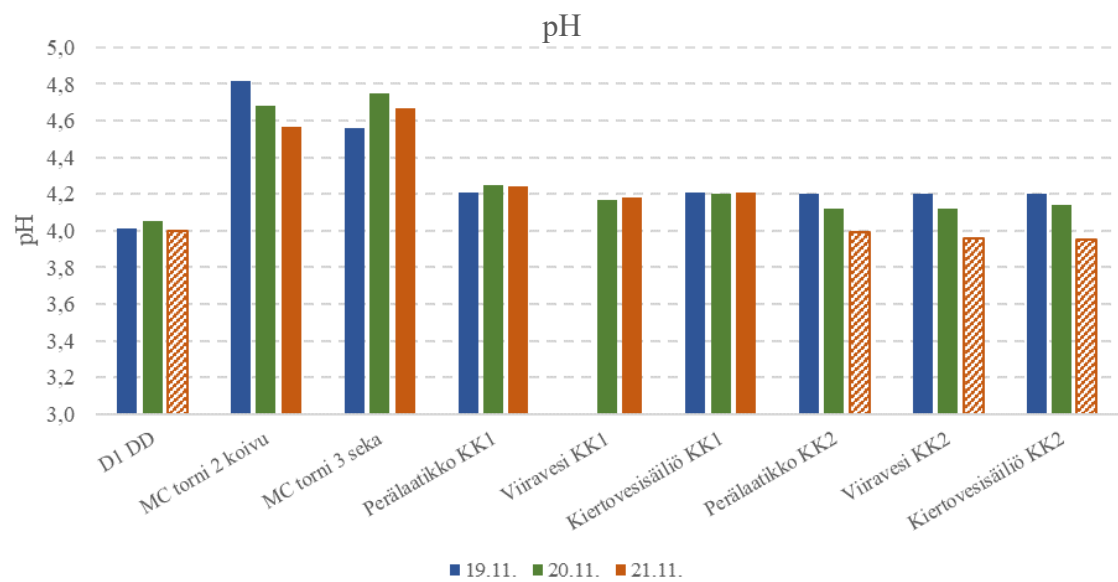
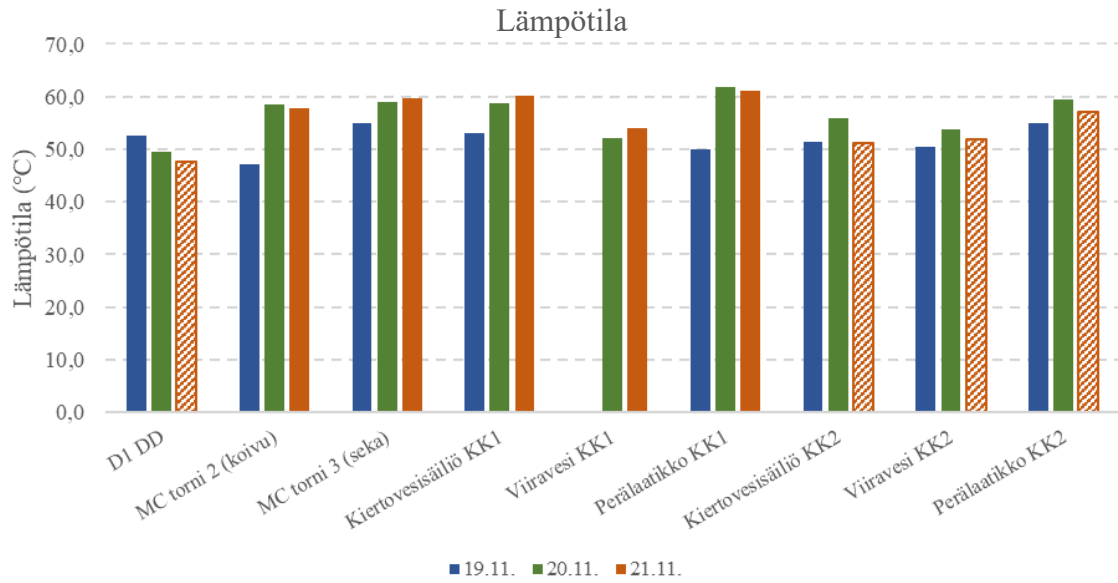
Parametri	
Lämpötila	100 °C
Paine	13,8 MPa
Esilämmitys	0 min
Staattinen vaihe	3 x 10 min
Huuhtelu	40 %
Puhallus	60 s

GC-MS parametrit

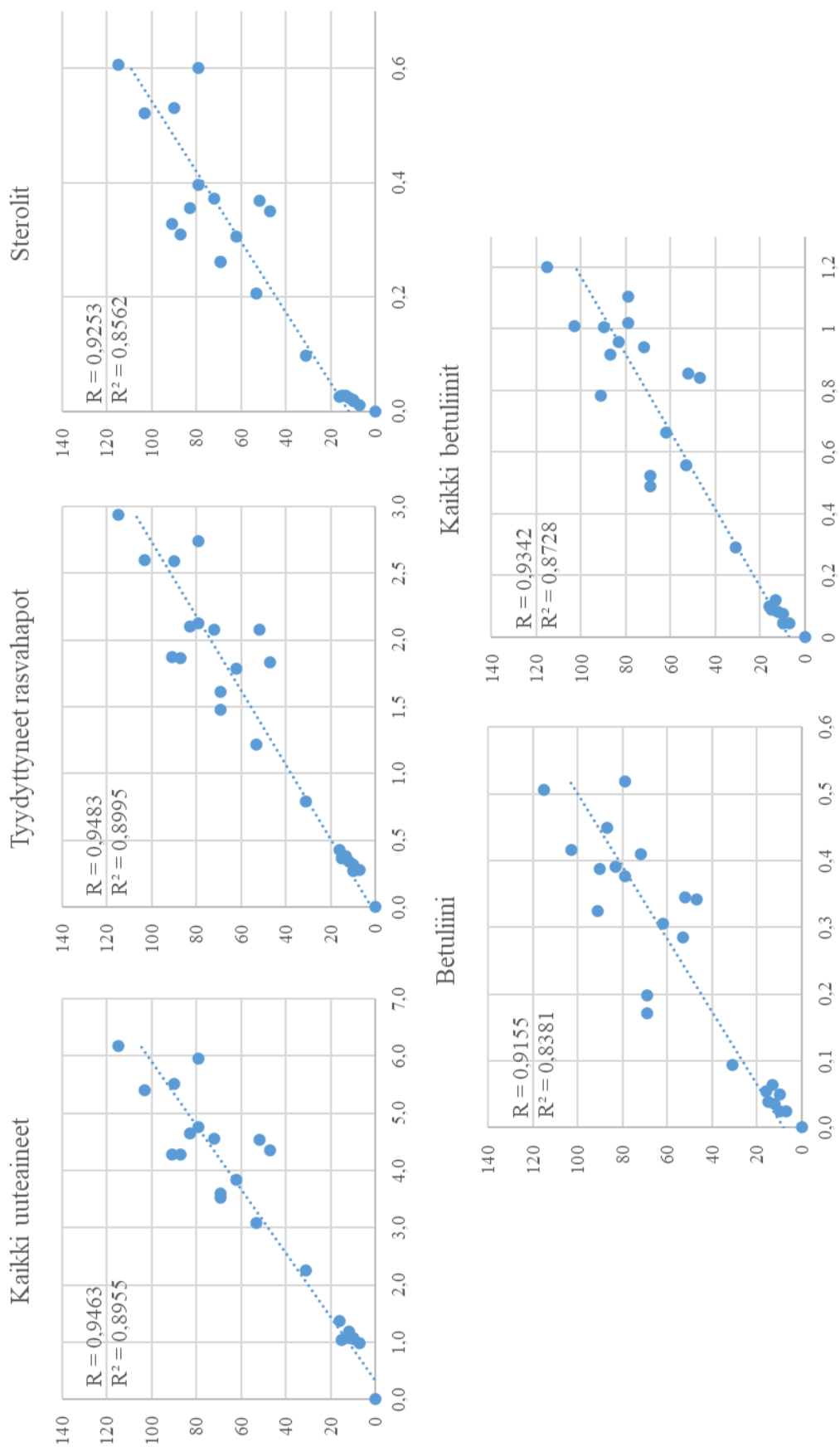
Laitteisto ja olosuhteet	
Kolonne	ZB-5MSi
Kolonnin pituus	30 m
Kolonnin sisähalkaisija	320 µm
Filmin paksuus	0,25 µm
Virtaus	2 ml/min
Etujektorin lämpötila	280 °C
Etujektorin paine	14 psi
Näytetilavuus	1 µl
Uunin lämpötilaohjelma	
Alku	170 °C (2 min)
Nostonopeus 1	5 °C/min
Väli	300 °C (3 min)
Nostonopeus 2	10 °C/min
Loppu	335 °C (1 min)

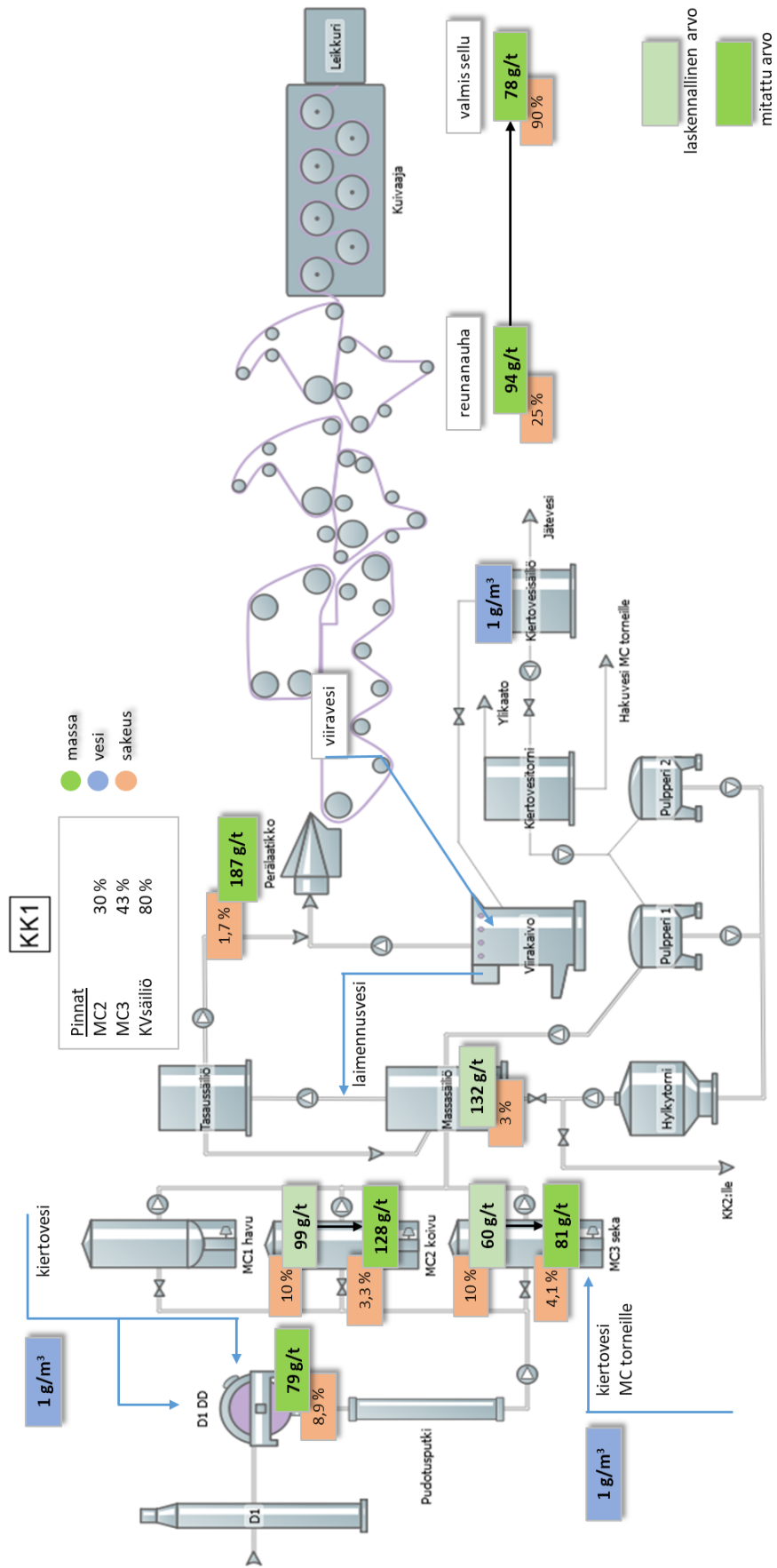
ICP-OES parametrit

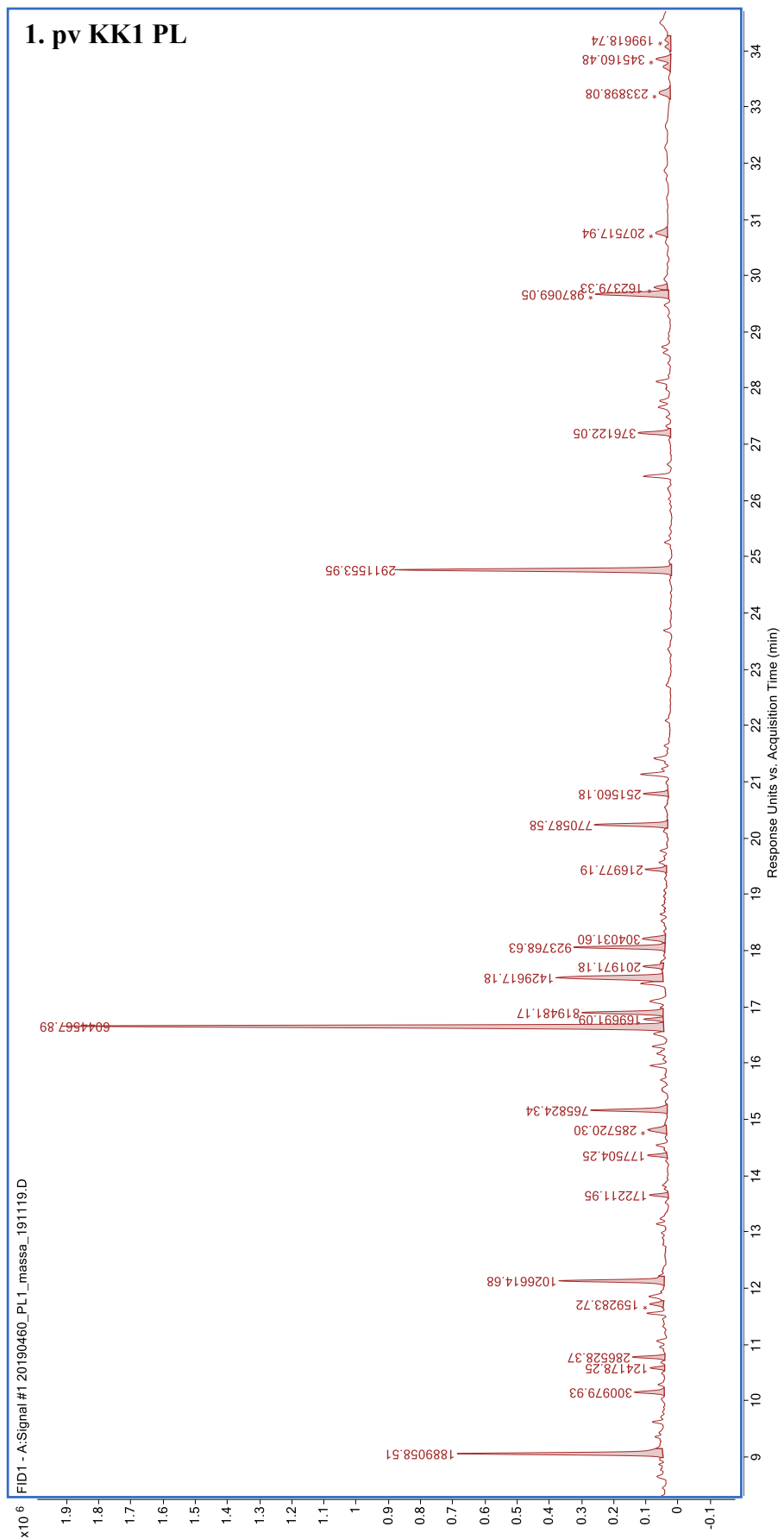
Parametri	
Plasman teho	1150 W
Apukaasun virtaus	0,5 l/min
Sumutinkaasun virtaus	0,6 l/min
Jäähdytyskaasun virtaus	12 l/min
Pumpun nopeus	50 min ⁻¹



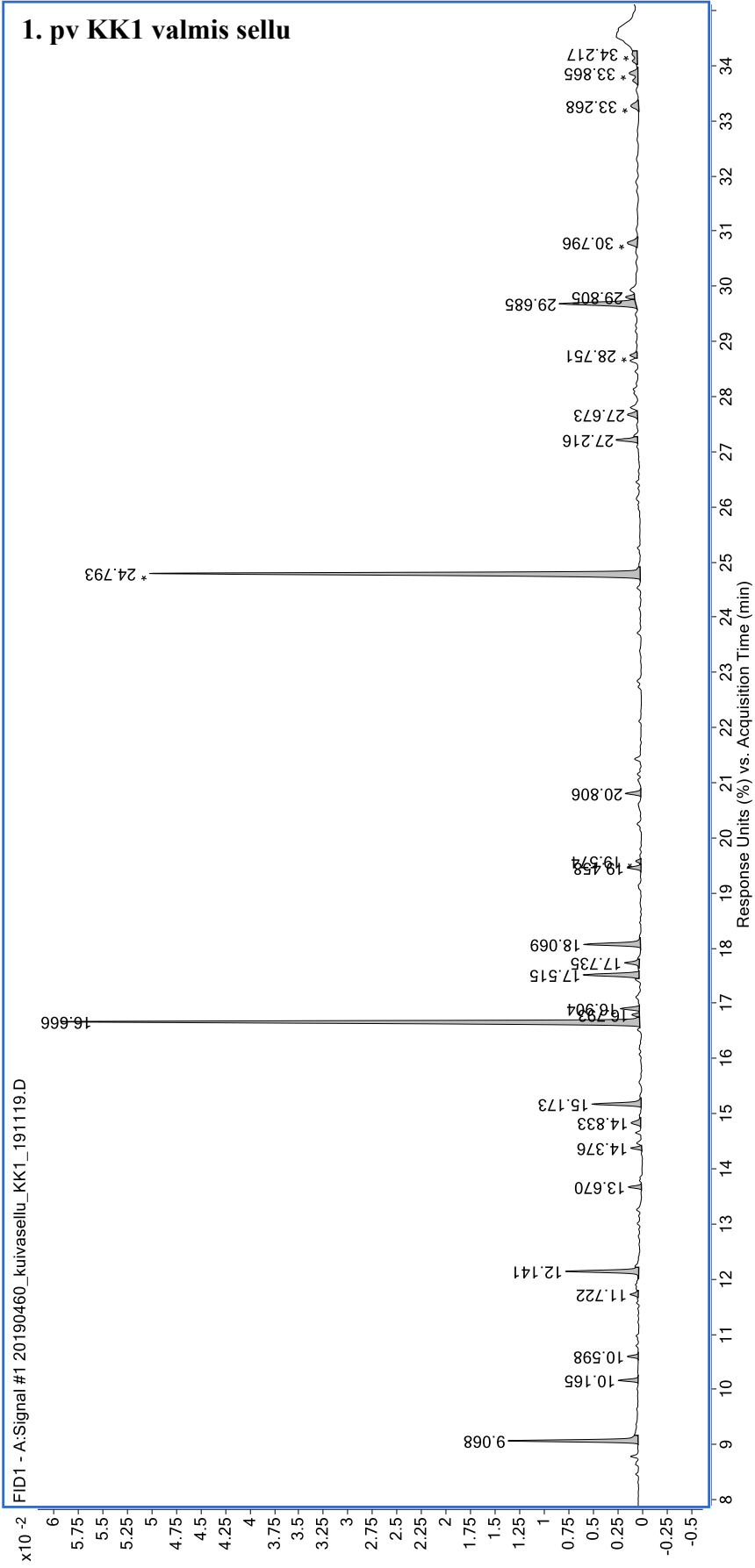
	Tyydyttyneet Rasvahapot
	16:0, heksadekaanihappo, palmitiinihappo 17:0, heptadekaanihappo, margariinihappo 18:0, oktadekaanihappo, steariinihappo 19:0, nonadekaanihappo 20:0, eikosaanihappo, arakidihappo, maapähkinäöljyhappo 22:0, dokosaanihappo, beheeni happo 23:0, trikosaanihappo 24:0, tetrakosaanihappo, lignoseriinihappo 25:0, pentakosaanihappo 26:0, heksakosaanihappo, keroottihappo
	Rasvahappojohdannaiset
	9,10-dihydroksisteariinihappo 9-kloori-10-hydroksisteariinihappo 9,10-diklooristeariinihappo 22-hydroksidokosaanihappo, ω-hydroksidokosaanihappo Tunnistamattomat C18-rasvahapot Tunnistamattomat rasvahappojohdannaiset
	Tyydyttymättömät rasvahapot
	18:1, cis-9-oktadekeenihappo, oleiinihappo
	Rasva-alkoholit
	18:0-alkoholi, 1-oktadekanoli 22:0-alkoholi, 1-dokosanoli
	Hartsihapot
	Dehydroabietiinihappo
	Sterolit
	Sitosteroli Sitostanoli Sitostadieeni-7-oni Metyylisykloartenoli
	Sterolijohdannaiset
	5,6-epoksisitosteroli 7-oksositosteroli Tunnistamattomat sterolit ja sterolijohdannaiset
	Betuliini
	Betuliini
	Betuliinijohdannaiset
	Metyylibetulinaatti Metyylibetulinaattiasetaatti Betulaprenolit Muut betuliinijohdannaiset

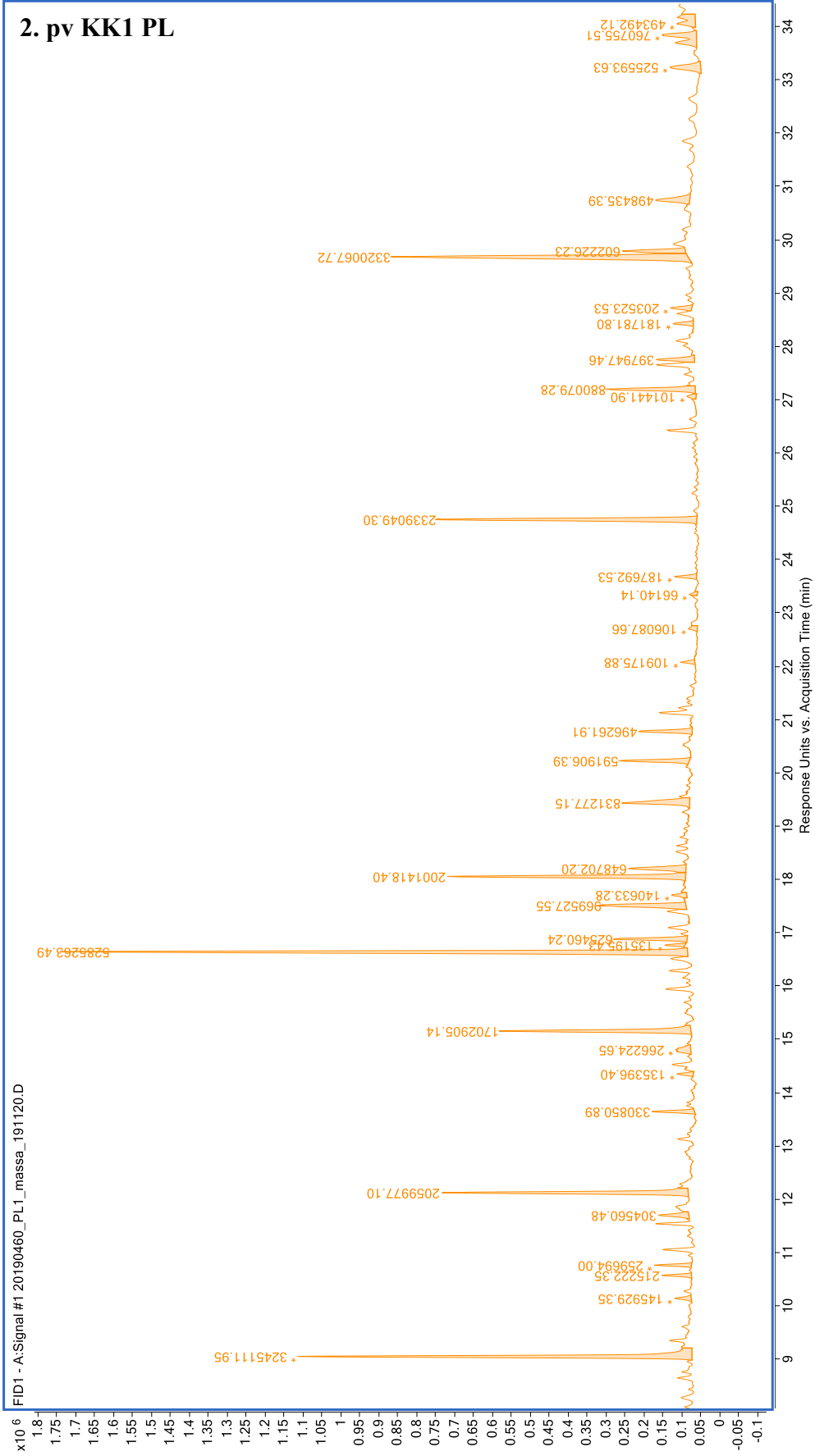


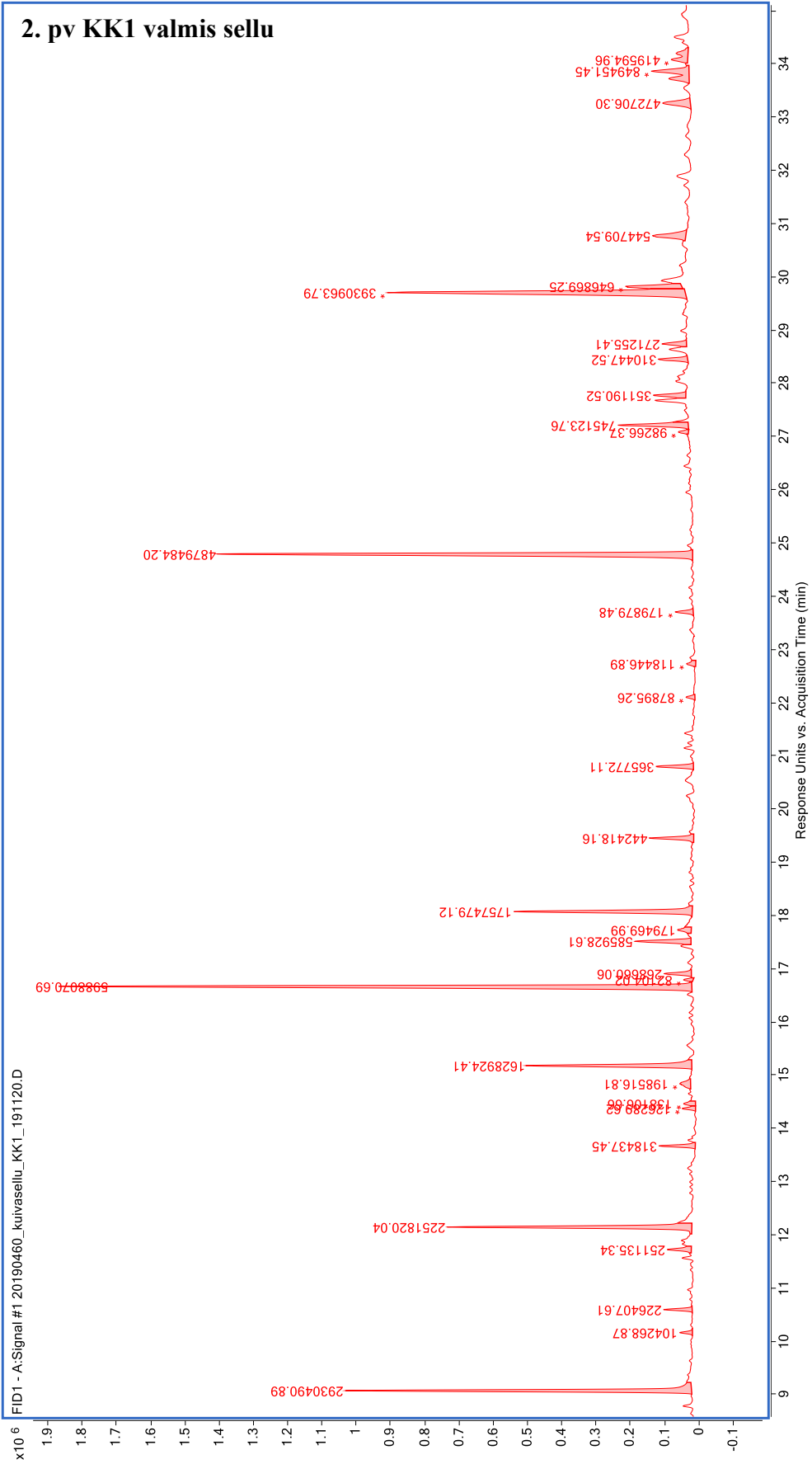


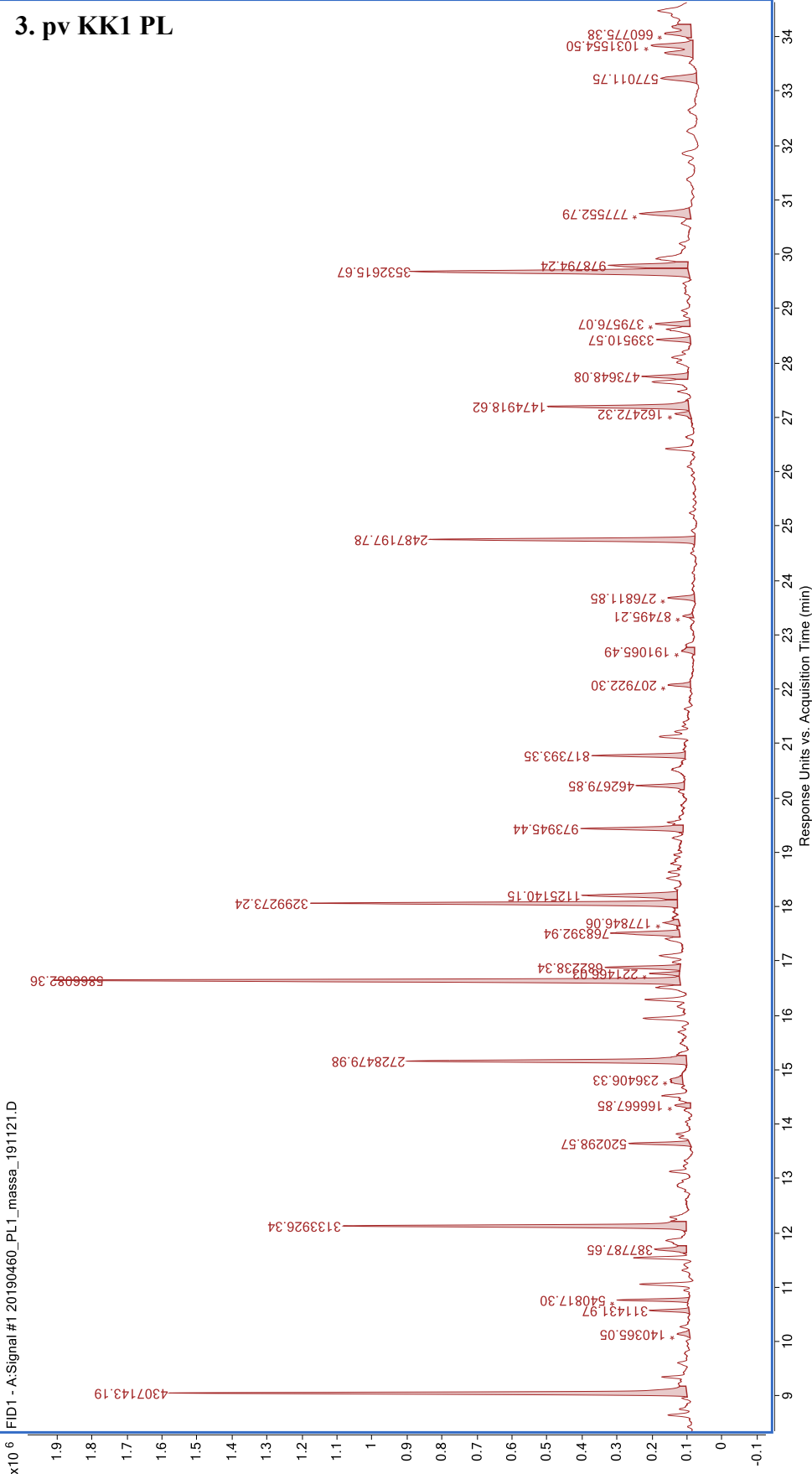


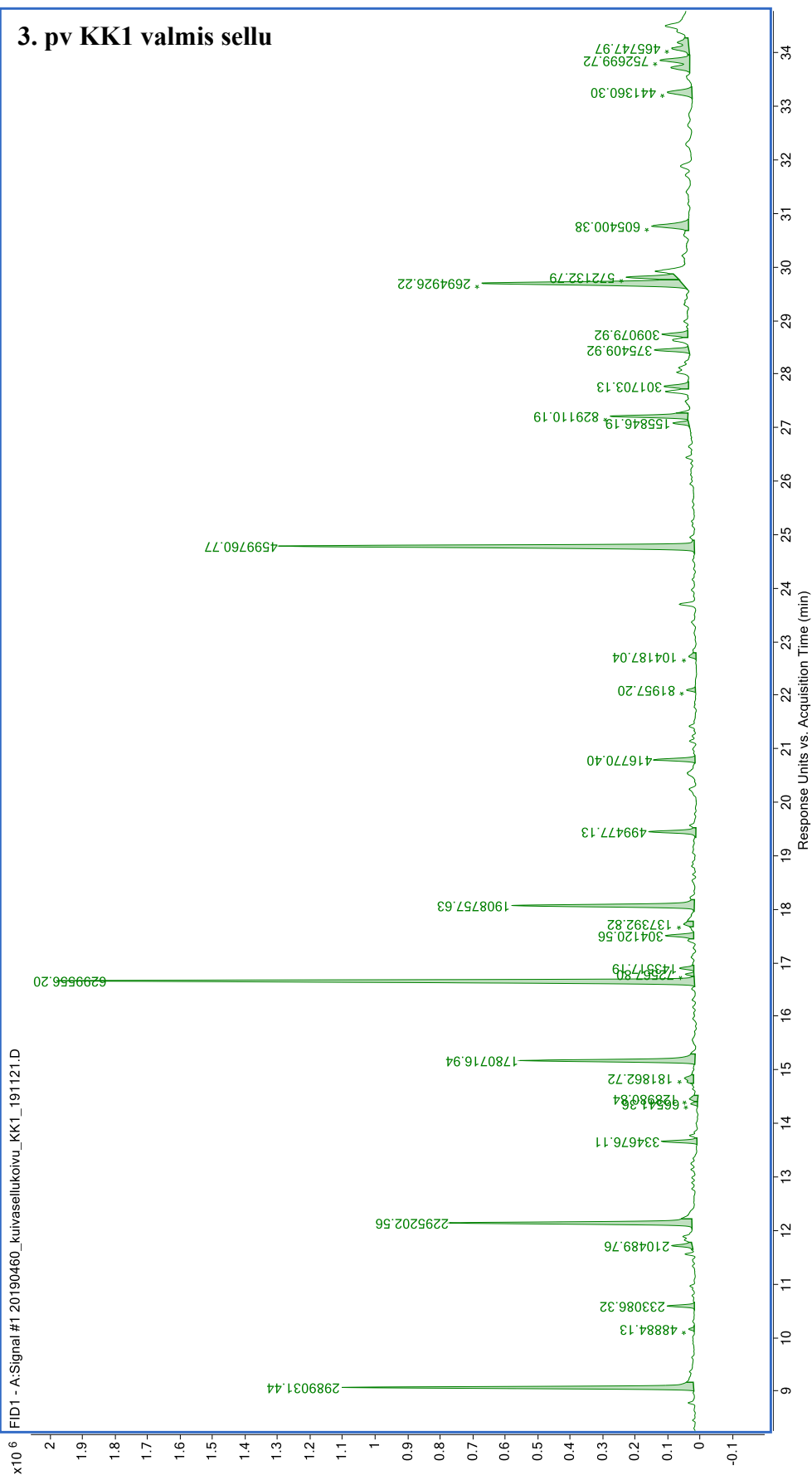
1. pv KK1 valmis sellu

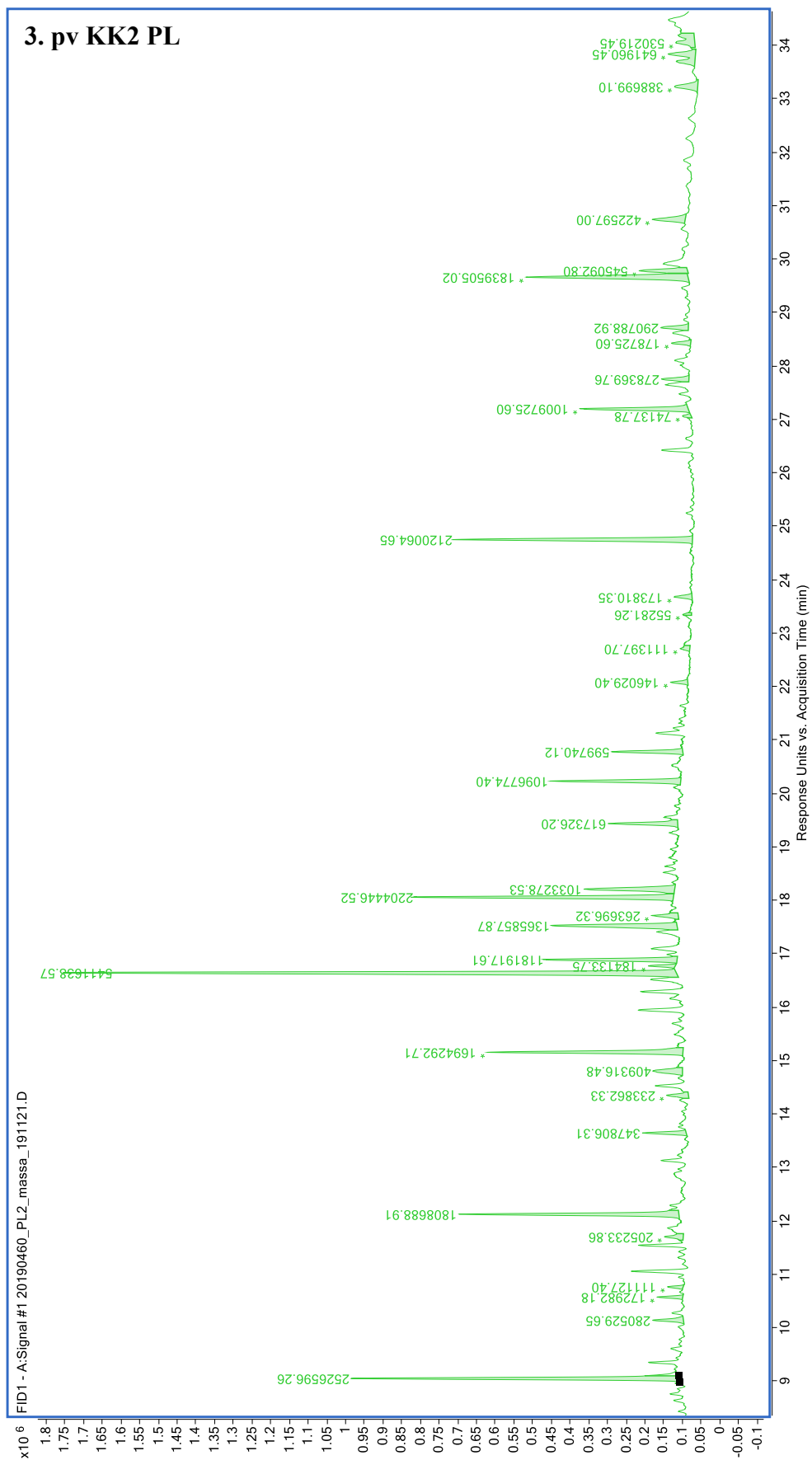


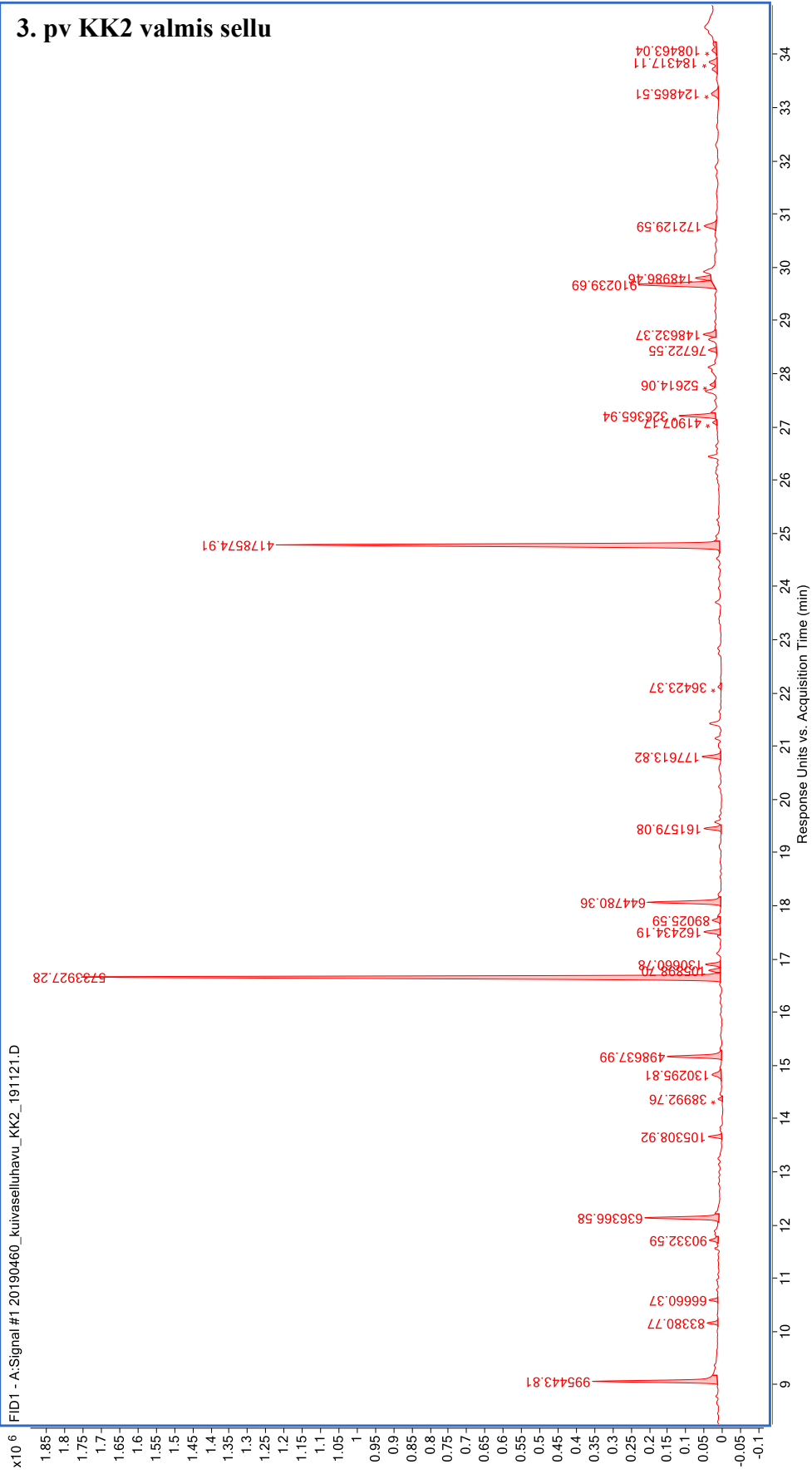




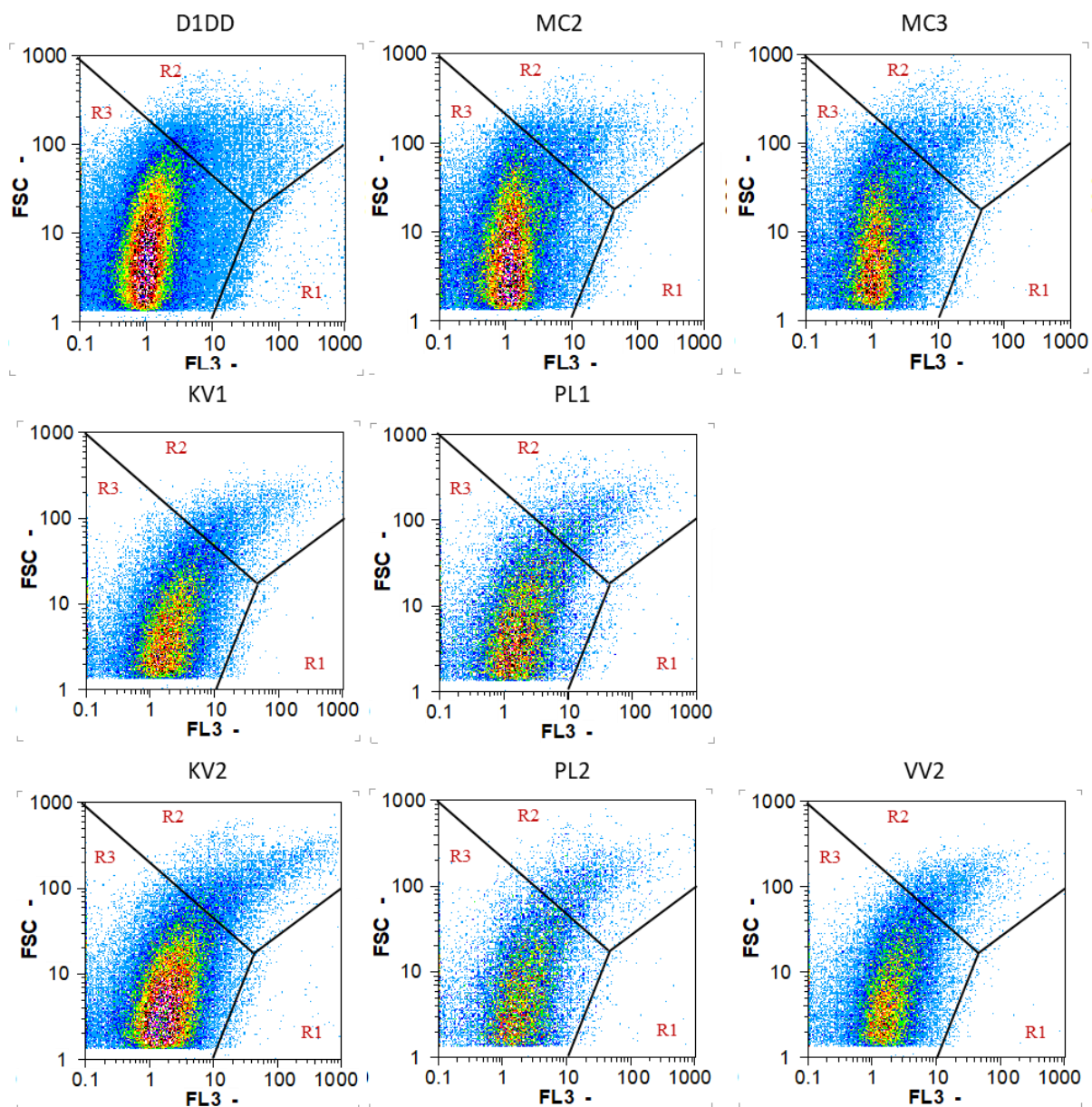








1. päivä



3. päivä

