

Tuija Virtanen

Värjäysmenetelmät mekaanisen massan mikroskooppitutkimuksissa

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
5.4.2015

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Tuija Virtanen Värjäysmenetelmät mekaanisen massan mikroskooppitutki- muksissa 23 sivua + 2 liitettä 5.4.2015
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaaja(t)	Lehtori Mia Ruismäki Kuituspecialisti Kirsi Tuominen
<p>Opinnäytetyö tehtiin Sappi Kirkniemen paperitehtaalla.</p> <p>Aikakausilehtipaperinvalmistusprosessissa mekaaninen massa on volyymiltään suurin yksittäinen raaka-ainekomponentti sekä myös tyypillinen häiriöaineksen lähde. Valomikroskopian avulla kuituja värjäämällä saatetaan päästä nopeasti kiinni ongelman aiheuttajaan.</p> <p>Opinnäytetyön tavoitteena oli kartoittaa eri kuitu- ja pihkanvärjäysmenetelmiä kirjallisuudesta sekä testata ja löytää soveltuvat värjäysmenetelmät Sappi Kirkniemessä käytettäville kuiduille ja mekaanisen massan pihkalle.</p> <p>Teoriaosuudessa perehdyttiin kuituihin ja niiden merkitykseen paperinvalmistuksen raaka-aineena sekä kuituvärjäyksen periaatteeseen. Kokeellisessa osassa selvitettiin pääpiirteittäin Sappi Kirkniemen kuiduille ja pihkavärjäykselle soveltuvat menetelmät käytännössä.</p> <p>Menetelmän kehityksen lisäksi värjäysmenetelmät dokumentoitiin työohjeina Sappi Kirkniemen toiminnanohjeistukseen.</p> <p>Graff C -värjäyksellä voidaan laajuudessaan erottaa toisistaan lähes kaikki paperinvalmistuksessa käytettävät kuidut. Sudan IV -värjäys osoittautui toimivaksi menetelmäksi osoittamaan pihkaa eri prosessivaiheissa. Ennalta hankittu kokemus ja tieto värireaktioista ja useimpien paperikuitujen rakenteellisista yksityiskohdista ovat kuitenkin edellytyksenä luotettavaan tunnistukseen.</p>	
Avainsanat	puun kuidut, kuituvärjäys, mikroskopointi

Author Title Number of Pages Date	Tuija Virtanen Fibre staining methods as a tool within light microscopy of the mechanical pulp 23 pages + 2 appendices 5 April 2015
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Mia Ruismäki, Lecturer Kirsi Tuominen, Fiber Specialist
<p>This thesis was made at the Sappi Kirkniemi Paper Mill.</p> <p>In the paper making process, the volume of the mechanical pulp is one of the major raw material components. Mechanical pulp is also typical source of pitch, which might cause runnability problems and reduced quality of the paper. Light microscopy and fibre analysis in combination with a stain might be a quick tool in cases of troubleshooting.</p> <p>The objective of this thesis was to study fibre and pitch staining methods presented in literature as well as to find suitable staining applications for the fibre raw materials used in Sappi Kirkniemi and for the pitch control of mechanical pulp.</p> <p>The theoretical part of this thesis contains the main principles of using fibre as raw material in paper making and analysing fibre by staining. The experimental part of the thesis describes selected methods in practice.</p> <p>In addition to method development, staining methods were documented as working instructions for the quality system of the Sappi Kirkniemi Paper Mill.</p> <p>The field of application of Graff C staining allows the identification of almost all the common papermaking fibres, and Sudan IV staining proved to be a suitable method to estimate pitch at different process points. However, previous experience and knowledge of the stain reactions and of the structural details are essential for the identification. Considerable training and use of standard samples are needed to become familiar with the appearance of the different fibres and their morphological characteristics.</p>	
Keywords	wood pulp fibres, staining, microscopy

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Sappi	1
3	Puun kuitu	2
3.1	Paperin valmistuksen tärkein raaka-aine	2
3.2	Puun kuidun rakenne	4
3.2.1	Solulajit	5
3.2.2	Havupuun kuidut (softwood fibers)	7
3.2.3	Lehtipuun kuidut (hardwood fibers)	7
4	Puun pihka	8
5	Kuituvärjäys	9
5.1	Historia ja kehitys	9
5.2	Periaate	10
5.3	ISO 9184:1990 -standardi	11
5.3.1	Herzbergin värjäys	12
5.3.2	Graffin C -värjäys	12
5.3.3	Lofton-Merritt-värjäys (Wisbarin muunnelma)	13
6	Kokeellinen osa	13
6.1	Kokeellisen osan tavoitteet	13
6.2	Kuituvärjäysmenetelmä Graff C -värjäyksellä	14
6.3	Pihkavärjäysmenetelmä Sudan IV -värjäyksellä	18
7	Johtopäätökset	22
	Lähteet	23
	Liitteet	
	Liite 1. Toimintaohje: Kuituanalyysi, Graff C -värjäys	
	Liite 2. Toimintaohje: Kuituanalyysi, Sudan IV -värjäys	

1 Johdanto

Tämän työn tavoitteena oli kartoittaa eri kuitu- ja pihkanvärjäysmenetelmiä kirjallisuudesta sekä testata ja löytää oikeat värjäysmenetelmät Sappi Kirkniemessä käytettäville kuiduille sekä mekaanisen massan pihkalle. Menetelmän kehityksen lisäksi värjäysmenetelmät dokumentoitiin työohjeina Sappi Kirkniemen sähköisessä muodossa olevaan toiminnanohjeistukseen. Ohjeistuksen avulla varmistetaan, että työn oikeaan suorittamiseen liittyvät periaatteet ja yksityiskohdat ovat tarvittaessa jokaisen saatavilla ja toimintatavat ovat yhdenmukaiset.

Sappi Kirkniemen tehdas valmistaa mekaanista massaa, jota käytetään aikakauslehti-paperin valmistuksessa. Viime vuosina tehtaan tuotantotehokkuutta on parannettu huomattavasti muun muassa massanvalmistuksen kapasiteettia nostamalla ja vesikierroja sulkemalla, minkä vuoksi nopea ongelmanratkaisu ja tarkoituksenmukaiset analyysimenetelmät ovat tulleet yhä tärkeämmiksi.

Paperinvalmistusprosessissa mekaaninen massa on hyvin tyypillinen häiriöaineksen lähde ja se on myös volyymiltaan suurin yksittäinen raaka-ainekomponentti. Valomikroskooppi on hyvä väline ongelma-analyseissa, joiden avulla saatetaan päästä nopeasti kiinni ongelman aiheuttajaan.

Kuitujen analysointi perustuu eri menetelmillä valmistettujen kuitujen erilaiseen värjäytymiseen, joiden perusteella suoritetaan kuitujen kasviopillinen identifiointi. Identifiointi edellyttää värireaktioiden ja tärkeimpien kuitulajien ennakoita tuntemista.

2 Sappi

Sappi Europe SA on Euroopan johtava päällystetyn hienopaperin tuottaja, jonka paperia käytetään ensiluokkaisissa lehdissä, kuvastoissa, kirjoissa ja huippuluokan painetussa mainonnassa. Sappi Europan pääkonttori sijaitsee Brysselissä, Belgiassa. Sappi tunnetaan innovatiivisuudesta ja laadusta.

Sappi Europe SA on osa Sappi Limitediä (JSE). Sappi Limited on maailmanlaajuinen yhtiö, jonka pääkonttori sijaitsee Etelä-Afrikan Johannesburgissa. Yhtiöllä on yli 13 500 työntekijää, tuotantoa seitsemässä maassa kolmessa maanosassa, myyntikonttoreita 50 maassa ja asiakkaita yli 100 maassa eri puolilla maailmaa.

Sappi Kirkniemen tehdas Lohjalla on osa Sappi Europea. Tehdas tuottaa vuosittain 735 000 tonnia korkealaatuisia aikakauslehtipapereita, joita käytetään laadukkaissa julkaisuissa ympäri maailmaa. Kirkniemessä työskentelee noin 550 paperialan ammattilaista tuotannosta tuotekehitykseen.

3 Puun kuitu

3.1 Paperin valmistuksen tärkein raaka-aine

Paperinvalmistuksessa kuitu on tärkein raaka-aine ja valmistukseen voidaan käyttää useita erilaisia kuituja. Vaikka kuidut eroavat toisistaan puulajeittain, niillä on kuitenkin samanlainen perusrakenne. Kuitujen perusrakenneaineita ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini, jotka järjestäytyvät kuidussa kerroksittain eri kuiduille ominaiseen järjestykseen ja määräävät kuitujen ominaisuudet näiden puun makromolekyylien määrän, niiden suhteiden ja tyyppin mukaan.

Massanvalmistusprosessissa kuidut erotetaan toisistaan ja paperinvalmistusprosessissa muodostetaan veden avulla yksittäisistä kuiduista yhtenäinen, pitkä ja ohut matto. Valmiissa paperissa kuidut ovat kiinni toisissaan sekä kemiallisesti että fysikaalisesti ja näin aikaansaatu kuituverkosto on luja ja kestävä. Havu- ja lehtipuilla on erilaiset kuidut ja tästä syystä niitä käytetäänkin eri tarkoituksiin. Havupuun pidemmillä kuiduilla saadaan paperille parempi peruslujuus ja lehtipuun lyhyemmillä kuiduilla vaikutetaan paperin optisiin ominaisuuksiin sekä painettavuuteen.

Kuidut ovat liian jäykkiä ja huonosti sitoutuvia sellaisenaan. Massanvalmistusprosessissa kuitujen erotuksen lisäksi kuidut muokataan sopivaksi paperinvalmistusta varten. Kuitujen erotus toisistaan voi tapahtua joko kemiallisesti tai mekaanisesti. Kemiallisessä massanvalmistuksessa haketta keitetään korkeassa lämpötilassa kemikaalien kanssa tavoitteena poistaa puun sisältämä, kellastumista aiheuttava ja kuituja yhdessä pitävä ligniini. Mekaanisessa massanvalmistuksessa puun kuidut irrotetaan toisistaan me-

kaanisen rasituksen avulla. Kuitujen välisten sidosten aukeamista ja ligniinin pehmenemistä nopeutetaan valmistusprosessissa syntyvällä lämmöllä.

Mekaaninen massa eroaa kuituominaisuuksiltaan kuitenkin huomattavasti kemiallisesta massasta. Kemiallisessa valmistusprosessissa kuidut pysyvät ehjinä ja niiden lujuus säilyy. Mekaaninen massa sisältää hyvinkin erikokoisia partikkeleita: karkeita kuitukimppuja (tikkuja), ehjiä erillisiä kuituja, eri tavoin fragmentoituneita kuituja sekä hienoainesta. Mekaanisten massojen kuitujakaumalle on ominaista pitkien kuitujen vähäisyys ja runsas hienoaineen määrä. Mekaanisella massalla voidaan saavuttaa paperille hyvä kalanteroitavuus ja hyvät painotekniset ominaisuudet, mutta rajoittavaksi tekijäksi muodostuvat lujuusominaisuudet, mistä syystä tavallisimmin joudutaan lisäämään kemiallista massaa (tavallisimmin valkaistua havupuusellua) lujitemassaksi.

Kuitujen sitoutumiskykyä parannetaan jauhatuksella, joka on osa paperinvalmistusprosessia. Kuidut notkistuvat rakenteen löystyessä ja kuitua jäykistävän huonosti liukenevaa ligniiniä sisältävän primääriseinän poistuessa. Kuidun sisäiset sidokset aukeavat ja kuidut turpoavat, jolloin kuitujen sitoutumispinta-ala kasvaa. Jauhatuksen tavoitteena on parantaa havupuukuitujen ominaisuuksia katkomatta tai vahingoittamatta niitä liikaa. Osa paperin ominaisuuksista paranee kuitujen jauhatusta lisättäessä (esimerkiksi vetolujuus) ja osa taas huononee (esimerkiksi opasiteetti). Jauhatuksen osalta joudutaan tekemään valmistettavan tuotteen, jatkojalostuksen ja loppukäyttäjän tarpeiden kannalta mahdollisimman edullinen kompromissi. Kuitujen rakenteen ja muodon sekä kemiallisen koostumuksen vaikutusten ymmärtäminen on olennaista paperinvalmistusprosessissa.

Paperille ja kuiduille ominainen piirre on heterogeenisuus, joka ilmenee sekä mikroettä makroskooppisella tasolla. Kuidut eroavat toisistaan dimensioiltaan, kemialliselta koostumukseltaan, fibrilloituneisuudeltaan, mutkien, polvekkeiden, huokosten ja vaurioiden määrältä jne. Useimmiten ominaisuudet vaihtelevat kuidussa vieläpä kohdasta toiseen ja mikrorakenteesta johtuen ominaisuudet ovat hyvin erilaiset myös pituus- ja poikkisuunnassa. Lähes kaikkien ominaisuuksien vaikutus perustuu joko suoraan siihen, että ne vaikuttavat siihen, miten lujasti kuitu on sitoutunut verkostoon tai miten lujasti yksittäinen kuitu on sitoutunut verkostoon suhteessa omaan lujuuteensa. [1.]

3.2 Puun kuidun rakenne

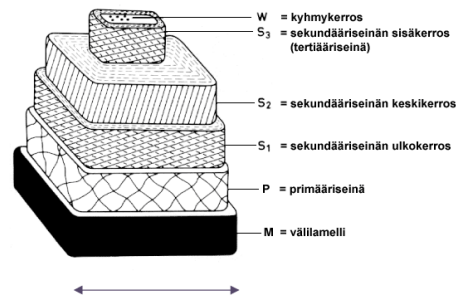
Puu koostuu soluista. Samanlaiset solut yhdessä muodostavat solukkoja ja erilaisista solukoista yhdessä muodostuu puun rungon eri osat. Solut ovat orientoituneet joko puun rungon tai säteen suuntaisesti. Suurin osa on rungon suuntaisia ja niiden tehtävänä on rungon tukeminen ja veden johtaminen. Puun poikkisuunnassa ovat vain ydinsäteiden solut, jotka huolehtivat nesteiden kuljetuksesta.

Puuta muodostuu solujen jakautumisen kautta. Solu kasvaa vaiheittain, ensin tapahtuu leveys- ja pituuskasvu ja tämän jälkeen soluseinän paksuuskasvu. Useimmat solut kasvavat pitkänomaisiksi rungon suuntaisiksi soluiksi, joita kutsutaan kuiduiksi. Kuitu on siis yhtä ainoata solua.

Solunkasvuprosessissa solun seinämien kemiallinen koostumus muuttuu. Leveys- ja pituuskasvun aikana solua ympäröi primääriseinä, joka on muodostunut hajanaisista selluloosamikrofibrilleistä. Välilamelli koostuu pääosin pektiineistä. Paksuuskasvu alkaa solun saavutettua lopullisen kokonsa, jolloin seinämän sisäpinnalle muodostuu alkuliman tuottamien selluloosan ja hemiselluloosan avulla elastinen sekundääriseinä. Lignifioituminen saa aikaan soluseinän puutumisen, joka tekee soluseinästä ja välilamellista tiiviin ja lujan. Tässä viimeisessä vaiheessa solun kasvussa alkulima häviää ja solu kuolee. [2, s. 19–23.]

Solunkasvuprosessissa syntynyt onttojen, pitkänomaisten elementtien muodostama rakennelma antaa puulle sen monet arvokkaat tekniset ja fysikaaliset ominaisuudet (stabiilisuus, elastisuus, taipuisuus ja huokoisuus). Kemiallisessa menetelmässä massan valmistuksessa kuidut erotetaan toisistaan välilamellien kohdalta ja mekaanisessa menetelmässä kuidut revitään erilleen toisistaan, jolloin puusolukko repeilee muualta-kin kuin välilamellin kohdalta. [2, s. 21.]

Kuvassa 1. välilamelli voidaan erottaa tummana kerroksena, joka ei kuulu varsinaiseen soluseinämään. [1]



Kuva 1. Puusyyn soluseinämän kerrokset, jossa välilamelli erottuu tummana kerroksena. [1]

3.2.1 Solulajit

Soluissa voidaan erottaa kaksi pääryhmää niiden muodon perusteella. Muodoltaan vaihtelevia, päästään suippenevia ja pitkänomaisia soluja kutsutaan suippu- eli prosenkyymisoluiksi ja niiden muodostamaa solukkoa suippusolukoksi eli prosenkyymiksi. Suippusolukoon kuuluvat trakeidit, kuidut ja putkilosolut. Parenkyymiksi kutsutaan tylppysolukon muodostavia suorakaiteen muotoisia tai pyöreäköjä tylppy- eli parenkyymisoluja. [3, s. 13.]

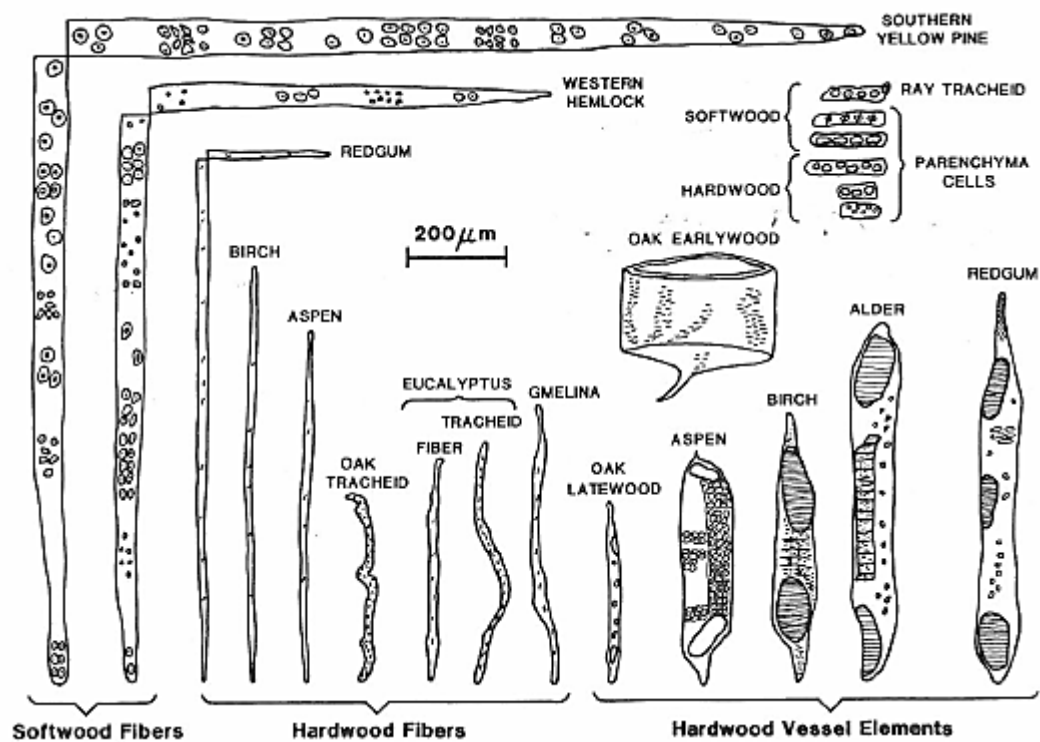
Solut voidaan ryhmitellä myös niiden tehtävän mukaan vaikkakin sama solu voi osallistua useampaan tehtävään. Johto- eli tukisolujen tehtävänä on kuljettaa vettä ja tukeaa runkoa. Rakenteeltaan ne ovat pitkänomaisia rungon suuntaisia suippusoluja ja täysikasvuisina kuolleita soluja, joiden ontelot sisältävät vettä tai ilmaa. Tylppysolujen tehtävänä on huolehtia ravinteiden kuljetuksesta, muokkauksesta ja varastoinnista. Rakenteeltaan tylppysolut ovat lyhyitä, eläviä ja ohutseinäisiä soluja, jotka sisältävät soluliimaa, tuman aineenvaihduntatuotteita ja vararavintoa, kuten hiilihydraatteja, rasvaa, pihkaa ja parkkiaineita. Edellä mainittujen solujen lisäksi puu voi muodostaa tarpeen vaatiessa erikoissolukkoja erikoistehtäviä varten. Tärkein solujen välinen yhteistyö on nesteiden kuljetus. [2, s. 30–31.]

Taulukossa 1 esitetään dimensioita, joista voidaan havaita kuitujen kokoeroja.

Taulukko 1. Havu- ja lehtipuiden dimensioita [1]

	Koivu	Eukalyptus	Mänty (kevät)	Mänty (kesä)	Kuusi (kevät)	Kuusi (kesä)
Kuidun pituus, mm	1,1	1,0	2,9	2,9	2,9	2,9
Halkaisija, μm	22	16	35	20	33	19
Seinämän paksuus, μm	3	3	2,1	5,5	2,3	4,5

Kuvassa 2 on esitetty havu- ja lehtipuun tyypilliset solut niiden suhteellisessa koossaan.



Kuva 2. Havu- ja lehtipuun solut tyypillisessä koossaan [4, s. 32]

3.2.2 Havupuun kuidut (softwood fibers)

Tärkeimmät kotimaiset havupuut paperinvalmistuksessa ovat mänty ja kuusi, joita käytetään pääasiassa myös Euroopassa ja Aasiassa. Kanadassa ja Yhdysvaltojen pohjoisosissa käytetään muun muassa douglaskuusta, hemlockia, ponderosamäntyä, valko- ja mustakuusta sekä palsamijalokuusta. Mäntypuulajeista valmistetaan massaa yleisimmin sulfaattimenetelmällä ja kuusta käytetään mekaanisten massojen raaka-aineena.

Havupuumassoista ja -kuiduista voidaan käyttää nimitystä pitkäkuitumassa niiden pitkäkuituisuuden vuoksi. Käytettävien havupuukuitujen dimensioissa ei esiinny kovin suuria eroja eivätkä havupuukuidut eroa ratkaisevasti toisistaan myöskään kemialliselta koostumukseltaan. Suurin ero on uuteaineiden määrässä ja koostumuksessa, joka voi rajoittaa puulajin käytettävyyttä mekaanisen massan valmistuksessa. [1.]

Havupuun puuaines koostuu trakeidisoluista sekä tylppysoluista. Havupuukuiduilla tarkoitetaan trakeidisoluja, jotka muodostavat pääosan puuaineesta ja antavat havupuulle mekaanisen lujuuden. Tylppysolut sijaitsevat ydinsäteissä, pihkatiehyiden ympärillä ja joillakin lajeilla rungon suuntaisina jonoina. [2, s. 35.]

Pitkänomaiset trakeidit ovat molemmista päistään umpinaisia. Suomalaisen männyn ja kuusen keskimääräinen kuidunpituus on noin 3 mm ja keskimääräinen paksuus on 1/100 pituudesta. Kuusikuidut ovat jonkin verran mäntykuitua pidempiä. [1.]

3.2.3 Lehtipuun kuidut (hardwood fibers)

Paperinvalmistuksen kannalta tärkeimpiä lehtipuita ovat pohjoismainen koivu, joka on yksi pitkäkuituisemmista ja runsaskuituisemmista lehtipuista. Koivusta valmistetaan lähinnä sulfaattimassaa, joka enimmäkseen valkaistaan. Toinen tärkeä lehtipuusuku on eukalyptuslajit. Eukalyptuslajeja esiintyy erittäin runsaasti, mutta vain muutamalla on merkitystä paperinvalmistuksessa. Niitä viljellään Etelä-Euroopassa, Etelä-Amerikassa ja Australiassa. Keski- ja Etelä-Euroopassa sekä Pohjois-Amerikassa käytetään lähinnä paikallisesti myös haapaa, pyökkiä, lehmusta ja tammea. [1.]

Lehtipuissa on erotettavissa useita eri tehtäviin erikoistuneita solutyyppejä. Puusyyt muodostavat tukisolukon. Suurionteloisista putkilosoluista muodostuneet putkilot muo-

dostavat johtosolukon. Ydinsäteiden tylppysolut ja pitkittäistylppysolukko muodostavat varastosolukon. Edellisten lisäksi lehtipuissa esiintyy jonkin verran näiden solutyypin välimuotoja, kuten trakeideja. Nimitystä kuidut käytetään kaikista tukisolujen luonteisista soluista. [3, s. 18.]

Eri lehtipuulajien välillä on suurempi ero kemiallisessa koostumuksessa kuin havupuilla ja ne eroavat myös kuidudimensioiltaan huomattavasti toisistaan. Niiden pituus on noin 1 – 2 mm ja paksuus noin 0,025 mm. Suurin kuituryhmä eli puunsytyt ovat pituudeltaan vain noin 1/3 havupuiden trakeideista. Lehtipuun kuidut ovat paksuseinäisiä ja niissä on huomattavasti vähemmän huokosia kuin havupuiden kuiduissa. Lehtipuiden kuitujen päätehtävänä on rungon tukeminen, kun taas havupuissa samat solut ovat sekä tuki-että johtosoluja. [1.]

4 Puun pihka

Paperikoneen tehtävänä on valmistaa paperia, jonka fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet täyttävät valmistajan ja loppukäyttäjän sille asettamat vaatimukset. Valmistusprosessin tärkein vaihe on määränpään toiminta eli kaikki se mitä tapahtuu paperinvalmistuksessa, perälaatikossa ja viiraosalla. Tavoitteena on saavuttaa hyvä ja homogeeninen paperiraina, sillä rainan muodostuksen jälkeen määrättyihin paperin ominaisuuksiin ei voida enää vaikuttaa.

Paperinvalmistusprosessin kemiassa on välttämätöntä havaita siinä tapahtuvat muutokset. Kemian kannalta ongelmallisia asioita paperinvalmistusprosessissa ovat eri komponenttien retentoitumiset sekä hallitsemattomat faasimuutokset. Kemiallisen tilan seuraaminen reaaliajassa auttaa ymmärtämään eri komponenttien käyttäytymistä ja keskinäistä vuorovaikutusta. [1.]

Pihka voidaan luokitella patologiseen ja fysiologiseen pihkaan. Patologisen pihkan, joka sijaitsee pihkatiehyissä, tarkoitus on suojata puuta biologisilta vaurioilta. Fysiologinen pihka on pääosin ydinsäteiden tylppysoluissa ja sen tehtävä toimia puun vararavintona. [3, s. 87.]

Pihkatiehyet ovat solujen välisiä käytäviä, jotka kuljettavat pihkaa puun poikki- ja pystysunnissa. Pihkatiehyitä reunustavat epiteelitylppysolut, jotka muodostavat pihkaa ja

erittävät sitä tiehyeen. Pihkatiehyiden määrä ja koko vaihtelevat lajeittain. Männyillä on enemmän tiehyitä, jotka kuuseen ja muihin havupuihin verrattuna ovat suurempia. Männyssä pihka pyrkii rikastumaan juureen ja sydänpuuhun, kun taas kuusessa pihka on jakautuneena melko tasaisesti rungon eri osissa. [2, s. 41.]

Puukemia-teoksessa, joka on Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja, termillä pihka tarkoitetaan polaarittomiin, neutraaleihin, orgaanisiin liuottimiin liukevia uuteaineryhmiä, toisin sanoen enimmäkseen lipidejä ja terpenoideja. [2, s. 186]

Prosessiperäinen pihka sisältää myös uuteainekomponentteja, jotka voivat muodostua eri prosessivaiheissa esimerkiksi hydrolysoitumalla, hapettumalla tai kloorautumalla ja voivat myös sisältää puulle vieraita, prosessiin käytettyjen prosessikemikaalien, pesuveden ynnä muiden mukana tulleita aineosia. Tällainen pihkan hydrofobinen osa voi aiheuttaa vaikeuksia prosessissa. Tavoitteena on estää haittaava pihkan kerrostuminen prosessilaitteisiin ja lopputuotteeseen sekä lopputuotteen pihkapitoisuuden pitäminen spesifioidulla tasolla. [2, s. 186.]

5 Kuituvärjäys

5.1 Historia ja kehitys

Ensimmäisiä kuitujen mikroskopointitutkimuksia julkaistiin jo 1800-luvun jälkimmäisellä puoliskolla. Englantilainen John Thomas Quekett (1815–1861) oli yksi kuitujen mikroskopointitekniikoiden uranuurtajista, jonka mukaan nimetty vielä nykyisinkin toimiva The Quekett Microscopical Club julkaisi erityisesti paperin mikroskopointiin keskittyneen julkaisun *Microscopical Manipulation* vuonna 1869. Saksassa yksi tunnetuista tekniikan kehittäjistä oli Wilhelm Herzberg, joka julkaisi teoksen *Mikroskopische Untersuchung Des Papiers* vuonna 1887.

Paperinvalmistuksen ja erityisesti massanvalmistustekniikoiden kehittyessä tarvittiin raaka-ainekomponenttien lisäksi tietoa myös eri kuiduttamiseen käytetyistä valmistustavoista, kuten esimerkiksi keittotavasta tai valkaisusta, sekä tietoa kvantitatiivisesta koostumuksesta. Paperitehtaiden kemistit Itävallassa, Kanadassa, Ranskassa, Saksassa, Englannissa ja Yhdysvalloissa tutkivat menetelmiä erotella eri paperinvalmistuksen raaka-aineita ja tutkimukset johtivat useisiin teknisiin julkaisuihin ja standardei-

hin. Kuitupreparaatin valmistukseen, värjäykseen ja identifiointiin kehitettiin lukuisia eri menetelmiä, joista muun muassa jodipohjaiset värjäysmenetelmät ovat edelleen tunnettuja ja laajalti käytettyjä. [5, s. 215.][6.]

Vuodelta 1924 löytyy Muriel F. Merrittin julkaisema Pulp and Paper Fiber Composition Standards, jossa kuvataan neljä eri värjäysmenetelmää kahdeksalle erilaiselle kuituseokselle [7]. 1930-luvulla Graff päätyi tutkimuksissaan ”C”-värjäykseen, josta muodostui käyttöalueeltaan erittäin laaja väri erottamaan toisistaan melkein kaikki paperikuidut [5, s. 231]. Edellä mainittuihin sekä Herzbergin menetelmään pohjautuvat myös paperiteollisuuden kuituvärjäykseen käyttämä ISO 9000 -sarjan standardi, joka on osittain yhteneväinen ASTM Internationalin D 1030–95 -standardin kanssa [6][8].

5.2 Periaate

Kuitukoostumus määritetään mikroskoopin avulla pienestä kuitumäärästä. Edustava näyte tutkittavasta materiaalista hajotetaan vedessä kuiduksi ja siitä valmistetaan kuitupreparaatteja. Hajotus ja preparointi voidaan suorittaa monilla eri tavoilla, esimerkiksi valmistamalla preparaatti joko laimennetusta kuitususpensiosta tai määristä kuitukakusta. Preparointi valitaan käytettävän värireagenssin mukaan.

Värjätessä kuituja väriaineet joko tunkeutuvat ja kasautuvat kuitujen kapillaareihin tai ne reagoivat kemiallisesti kuidun ainesosien kanssa antaen eri massalajeille ominaisia värejä, joiden perusteella eri kuitulajit voidaan tunnistaa. Värjäystapa tulisi valita niin, että kuitujen rakenteelliset tuntomerkit tulisivat parhaiten esille. Ennalta hankittu tieto ja kokemus paperikuitujen rakenteellisista yksityiskohdista sekä tieto värireaktioista ovat edellytyksenä luotettavaan kuitujen tunnistamiseen. Jotkut kuidut voivat olla vaikeita tunnistaa tai ne eivät eroa värin perusteella riittävästi toisistaan. Tällöin identifiointi suoritetaan kokonaan muoto-opillisten tuntomerkkien perusteella. Apuna voidaan käyttää esimerkiksi kaupallisia referenssimassoja, joita välittää mm. TAPPI Fibrary, The Institute of Paper Science and Technology USA:ssa.

Mikroskopointiin tarvitaan ristisiirtopöydällä ja okulaarilla varustettu mikroskooppi, jossa on hiusristi tai keskusmerkki. Valaistukseen käytetään niin sanottua päivänvalolamppua tai normaalia hehkulamppua varustettuna päivänvalosuodattimella. Kuitujen tun-

nistamiseen suositellaan 60 - 120-kertaista suurennusta ja rakenneyksityiskohtien tunnistamiseen 200 - 500-kertaista suurennusta.

Kvalitatiivinen analyysi perustuu visuaaliseen arvioon, jolloin objektilasia tarkastellaan hitaasti tutkien mikroskoopin ristipöydällä tunnistuen kuitulajit ja massanvalmistusprosessit. Tulokset voidaan ilmoittaa esimerkiksi luetteloimalla havaitut kuitulajit ottaen huomioon eri kasvilajit ja massanvalmistusprosessit valkaisu mukaan luettuna.

Analyysi voidaan tehdä myös kvantitatiivisesti, jolloin preparaattia liikutellaan mikroskoopin ristipöydällä horisontaalisesti ja jokainen kuitulaji lasketaan erikseen keskusmerkin kohdalla. Kuidut lasketaan linjoittain siirtämällä mikroskooppipöytää aina 5 mm pystysuunnassa kunnes laskettavien kuitujen lukumäärä ylittää 600. Molemmissa menetelmissä tulisi analysoida vähintään kaksi preparaattia. Jokainen kuitulaji lasketaan massaprosentteina ja niiden laskemiseen käytetään standardoituja painokertoimia. Kun laskeminen perustuu analysoijan subjektiiviseen näköhavaintoon, mitään yleispäteviä luottamusrajoja ei voida antaa. Täsmällisyys riippuu kuitulajista, saavutetuista värieroista ja laskettujen kuitujen lukumäärästä sekä käytettyjen painokertoimien tarkkuudesta. Standardin perusteella näiden tarkkuuden katsotaan olevan 5 %:n sisällä todellisesta arvosta. [8.]

5.3 ISO 9184:1990 -standardi

Standardin ensimmäinen osa määrittelee yleiset ohjeet massan, paperin ja kartongin kuitukoostumuksen määrittämiseksi (ISO 9184-1) ja toinen osa ohjeistaa sopivan värin valinnassa (ISO 9184-2). Menetelmäohjeissa (ISO 9184-3, ISO 9184-4 ja ISO 9184-5) esitetään tarkemmin värireagenssien käyttöalueet, reagenssien valmistaminen, värjäysten suorittaminen ja kuvataan värjäytyminen.

Taulukossa 2 on esitetty standardin mukaisia eri tavalla valmistetuille massoille sopivia värjäysvalintoja [8].

Taulukko 2. Värjäysopas [8]

Differentiation	Staining test	Relevant part of ISO 9184
Chemical pulp Mechanical pulp Rag pulp	Herzberg	3
Chemical pulp Mechanical pulp Semi-chemical pulp	Herzberg Graff "C" Lofton-Merritt	3 4 5
Unbleached softwood chemical pulp Bleached softwood chemical pulp	Lofton-Merritt	5
Unbleached softwood kraft pulp Unbleached softwood sulfite pulp	Lofton-Merritt	5
Unbleached hardwood kraft pulp Unbleached hardwood sulfite pulp	Graff "C"	4
Bleached kraft pulp Bleached sulfite pulp	Graff "C"	4
Softwood chemical pulp Hardwood chemical pulp	Graff "C"	4
Unbleached semi-chemical kraft pulp Unbleached semi-chemical sulfite pulp	Lofton-Merritt	5
Softwood mechanical pulp Hardwood mechanical pulp	Graff "C"	4
NOTE – While the stains recommended in table I have proven effective for differentiating various fibre types, there are a number of other stains which can be usefully employed in certain cases. These staining techniques are described in a number of published references, many of which are given in ISO 9184-1, annex B. The staining procedure used must be stated in the test report.		

5.3.1 Herzbergin värjäys

Herzbergin väri on jodipohjainen kloori-sinkki-jodi -liuos, joka soveltuu kemiallisen massan eli selluloosan, mekaanisen massan ja lumppumassan kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen erottamiseen sekä myös puoliselun kvalitatiiviseen määrittämiseen.

Kemiallisen massan kuidut värjäytyvät siniseksi riippuen käytetystä valmistusprosessista tai delignifointiasteesta. Mekaanisen massan kuidut värjäytyvät keltaisiksi. Lumpukuidut värjäytyvät viininpunaisiksi. Kuidut, joissa delignifointi on jäänyt vaillinaiseksi (puolisellu), värjäytyvät likaisen keltaiseksi tai siniseksi tai sinisen ja keltaisen kirjavaksi. [8.]

5.3.2 Graffin C -värjäys

Graffin C -väri on jodipohjainen reagenssi, jonka valmistamiseen käytetään alumiini-, sinkki- ja kalsiumkloridia. Graff C -värjäys on käyttöalueeltaan hyvin laaja ja se soveltuu lähes kaikkien paperinvalmistuksessa käytettävien kuitujen erottamiseen. Erotus perus-

tuu kuitenkin hyvin pienien värivivahteiden ja niiden voimakkuuksien erottamiseen. Menetelmä vaatii käyttäjältään kokemusta ja tarkkaa värisilmää.

Värien täsmällinen kuvaaminen ei ole mahdollista, joten perehdyttäessä menetelmään vertailupreparaattien käyttö on suositeltavaa. Mekaanisen massan kuidut värjäytyvät kirkkaan kellertäviksi ja valkaistun kemiallisen massan kuidut värjäytyvät sinisävyisiksi. Valkaistu lehtipuusellu värjäytyy standardikuvauksen perusteella voimakkaamman siniseksi kun taas valkaistu havupuusellu värjäytyy sävyiltään vaaleammaksi tai siniharmaaksi. [8.]

5.3.3 Lofton-Merritt-värjäys (Wisbarin muunnelma)

Lofton-Merritt-väriseos on emäksinen malakiittivihreän ja fuksiinin seos, joka soveltuu erottamaan toisistaan valkaisematon sulfaatti- ja sulfiittiselluloosa havupuumassoissa ja lehtipuumassoissa. Valkaisematon havupuusulfaatti värjäytyy siniseksi tai vihreänsiniseksi. Valkaisematon havupuusulfiitti värjäytyy violetiksi tai punavioletiksi. [8.]

6 Kokeellinen osa

6.1 Kokeellisen osan tavoitteet

Kokeellisen osan tavoitteena oli testata, ohjeistaa ja dokumentoida kirjallisuuden perusteella valikoitunut kuituvärjäysmenetelmä, joka soveltuu Sappi Kirkniemessä käytettäville kuiduille. Värjäysmenetelmiä tunnetaan useita, mutta käyttöalueeltaan laaja Graff C -liuos on osoittautunut väriaineeksi, jolla voidaan erottaa toisistaan melkein kaikki paperikuidut.

Massassa olevan pihkan osoittamiseksi lähdettiin kokeilemaan Sappi Kirkniemen yhteistyökumppanien suosittamia värjäysmenetelmiä valmiilla väriagensseilla. Preparaatin värjäyksen jälkeen varsinaisen pihkan identifioiminen osoittautui arvioitua vaikeammaksi ja oikean menetelmän löytymiseen vaadittiin useita kokeiluja.

Menetelmän kehityksen lisäksi värjäysmenetelmät kuvakirjastoineen dokumentoitiin työohjeina Sappi Kirkniemen sähköisessä muodossa olevaan toiminnanohjeistukseen.

Ohjeistuksen avulla varmistetaan, että työn oikeaan suorittamiseen liittyvät periaatteet ja yksityiskohdat ovat tarvittaessa jokaisen saatavilla.

6.2 Kuituvärjäysmenetelmä Graff C -värjäyksellä

Graff C -kuituvärjäysmenetelmää on käytetty jo aiemmin Sappi Kirkniemessä, mutta sen käyttö on perustunut niin sanottuun hiljaiseen tietoon, joka on periytynyt käyttäjältä toiselle. Kirjallisuustiedon perusteella varmistettiin, että käytetty menetelmä on edelleen tarkoitukseen soveltuva ja työohje luotiin standardia mukailleen. Työohjeen ohella luodun kuvakirjaston tavoitteena on tukea kuitujen kvalitatiiviseen tunnistamiseen liittyviä havaintoja.

Tarkempi kuvaus Sappi Kirkniemeen soveltuvasta menetelmästä kuvataan työohjeessa. Tässä tekstissä suoritus kuvataan vain pääpiirteittäin.

Sappi Kirkniemessä on käytetty valmista värireagenssia. Standardi suosittelee liuoksen uusimista kahden tai kolmen kuukauden välein. Liuosta kuluu hyvin vähän ja sen hankintahinta on suhteellisen kallis. Käytännössä sen toimivuus testataan tunnetuilla vertailumateriaaleilla ja jos toivottua värireaktiota ei tapahdu, valmistetaan uusi liuos.

Värjättävä kuitupreparaatti voidaan valmistaa joko laimennetusta kuitususpensiosta tai määstä kuitukakusta. Näytematriisi ratkaisee tapauskohtaisesti käytettävän hajotusmenetelmän. Hajotuksen tulisi olla mahdollisimman hellävarainen ja kuituja vaurioittamaton.

Pehmeät massat hajotetaan ravistelemalla käsin lämpimässä vedessä esimerkiksi koeputkessa. Huonosti hajoavien kovien massojen hajottamiseen voidaan liottamisen jälkeen käyttää avuksi käsikuidutinta. Käsikuidutin on kirnutyyppinen kuidutin, jossa reikälevyllä varustettua metallimäntää liikutetaan edestakaisin mittalasisissa. Paperinäytteesä revitään eri osista pieniä paloja, jonka jälkeen näytepalat asetetaan koeputkeen tai dekantterilasiin ja liotetaan tislatussa vedessä. Sekoitusta keitetään joitakin minuutteja välillä sekoittaen, jonka jälkeen näyte voidaan hajottaa käsikuiduttimella. Hajotetut kuitunäytteet voidaan suodattaa pienellä, tiheällä viiralla ja säilyttää kosteana esimerkiksi pienessä petrimaljassa analyysiä varten.

Suodatetusta kuitususpensiosta siirretään pieni nokare puhtaalle objektilasille preparaattineulan avulla. Liika vesi voidaan poistaa imukartongilla. Preparaattilasille lisätään 2 – 3 tippaa väriliuosta, kuidut hajotetaan sopivaan tiheyteen ja päälle asetetaan peitelasi.

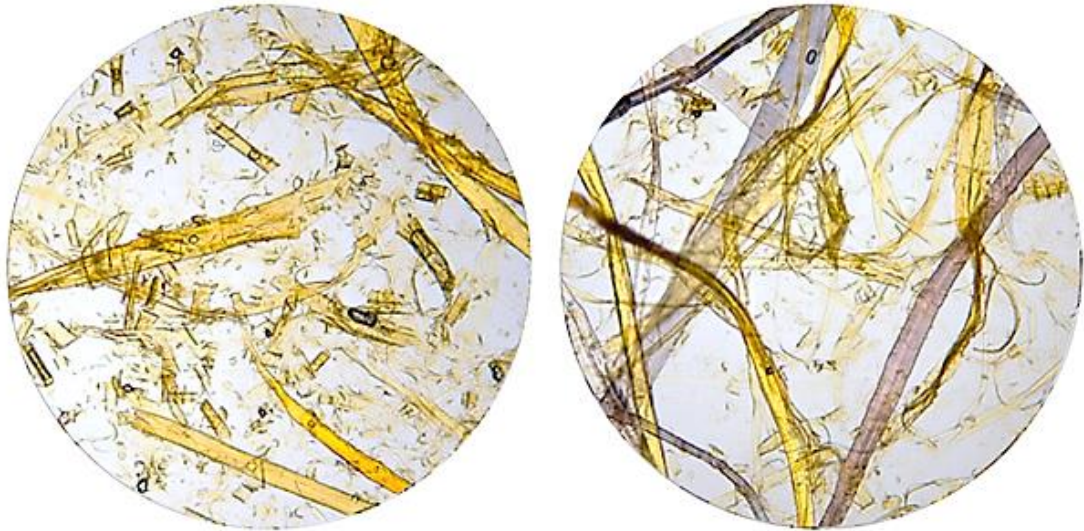
Hyvässä preparaattissa kuidut ovat objektilasilla tasaisesti koko peitelasin alalla. Kuitujen tiheyden on oltava sopiva. Sopiva tiheys määräytyy massalaadun, värjäytymisen ja määrittämisen mukaan. Jos halutaan valmistaa hyvä preparaatti esimerkiksi valokuvausta varten, objektilasi tulisi huuhtoa alkoholilla ennen käyttöä. Huuhtelu auttaa nesteen ja kuitujen leviämistä tasaisesti objektilasille.

Preparaatin annetaan seistä 1 – 2 minuuttia, jonka jälkeen ylimääräinen neste voidaan poistaa imukartongin avulla varoen kuitujen liikkumista tai kasaantumista objektilasille. Parhaiten ylimääräinen liuos saadaan poistettua kallistamalla kuitupreparaattia ja ime-mällä neste imukartonkiin peitelasin reunasta.

Jos värjäystä varten tarvitaan täysin kuivia kuituja, valmistetaan massanokareesta ensin sopivan tiheä kuitususpensio ja kuivataan se lämpölevyllä tai infrapunalampan alla.

Kuitujen tunnistamiseen suositellaan 60 – 120 kertaista suurennosta ja rakenneyksityiskohtien tutkimiseen 200 – 500 kertaista suurennosta. Objektilasi laitetaan mikroskoopin ristipöydälle ja koko objektilasin alue tutkitaan. Kuitulajit ja mahdolliset massanvalmistusprosessit tunnistetaan muoto-opillisten tuntomerkkien sekä värien perusteella. Useimmiten on tarkoituksenmukaista valmistaa ainakin kaksi preparaattia.

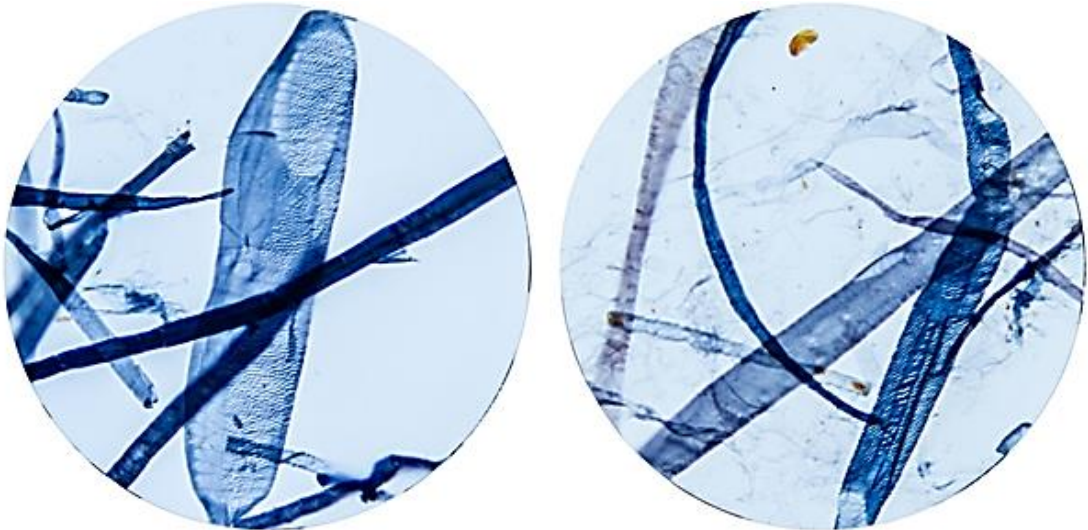
Kemiallisen massan kuidut värjäytyvät siniseksi ja useimmiten kemiallisessa valmistusprosessissa kuidut pysyvät ehjempinä kuin mekaanisesti valmistetussa massassa. Mekaanisen massan kuidut värjäytyvät kellertäviksi ja massa sisältää tyypillisesti erikokoisia partikkeleita, kuten karkeita kuitukimppuja eli tikkuja, ehjiä erillisiä kuituja, eri tavoin fragmentoituneita kuituja sekä hienoainesta. Kuitujakaumalle on ominaista pitkien kuitujen vähäisyys ja hienoaineen runsas määrä. Kuvassa 3. on havainnollistettu mekaanisen ja kemiallisen massan erilaista värjäytymistä sekä mekaanisen massan kuitujakauman vaihtelua.



Kuva 3. Vasemmalla on mekaaninen massa. Oikealla on mekaanisen ja kemiallisen massan seos, jossa kemiallisen massan kuidut erottuvat sinertävinä.

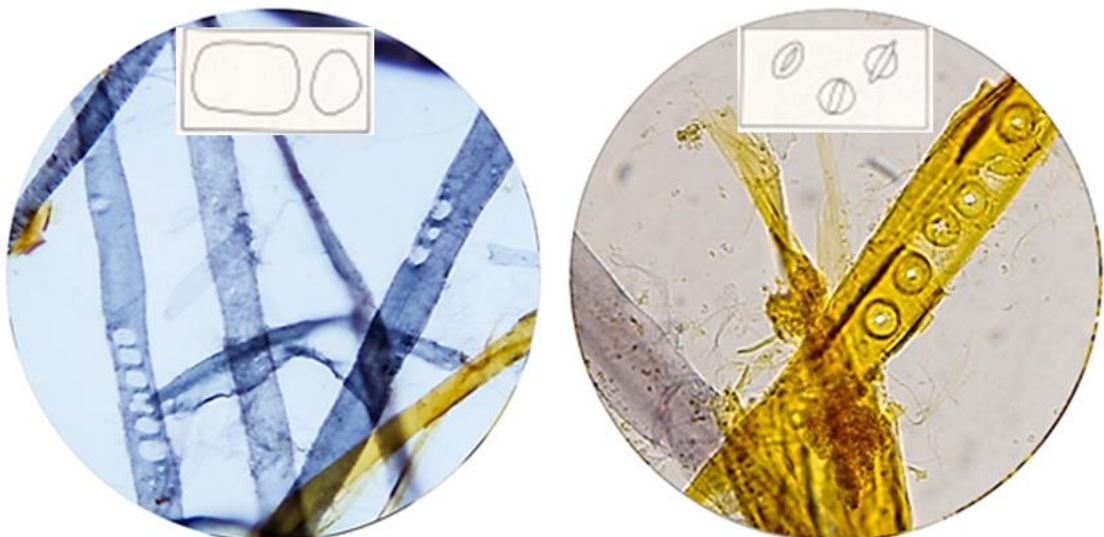
Värien täsmällinen kuvaaminen ei ole mahdollista, joten perehdyttäessä menetelmään vertailupreparaattien käyttö on suositeltavaa. Kehittyneestä kuvaustekniikasta huolimatta valokuvakaan ei aina täysin vastaa mikroskooppinäkyä. Jotkut kuidut voi olla vaikea tunnistaa tai ne eivät eroa värien perusteella riittävästi toisistaan. Tällöin identifiointi suoritetaan kokonaan muoto-opillisten yksityiskohtien avulla.

Standardin kuvauksen perusteella valkaistu lehtipuusellu värjäytyy voimakkaamman siniseksi kun taas valkaistu havupuusellu värjäytyy sävyltään vaaleammaksi tai siniharmaaksi. Esimerkkikuvassa 4. on kuvattuna massaseos, jossa valkaistua lehtipuusellua on 25 % ja valkaistua havupuusellua on 75 %. Kuvassa on havaittavissa sinisen eri vivahteita, mutta varsinainen tunnistus varmistetaan rakenneyksityiskohtia tutkimalla. Kuvassa vasemmalla näkyvä putkilosolu voidaan tunnistaa koivun putkilosoluksi putkilon päässä olevan niin sanotun tikapuurakenteen sekä huokosrakenteen avulla. Pitkien kuitujen tunnistukseen preparaattia tulisi tarkastella laajemmalta alueelta yksityiskohtaisemmin.



Kuva 4. Erotus voi perustua hyvin pienien värivaihteiden tai rakenneyksityiskohtien erottamiseen.

Männylle tyypillinen tuntomerkki on ristikenttien ikkunahuokokset, joita on tavallisesti 2-6 kappaletta peräkkäin. Männyssä rengashuokokset sijaitsevat yleensä yhdessä rivissä, mutta niitä voi esiintyä kahdessakin rivissä. Kuitujen päät ovat tylppiä ja seinämän paksuus vaihtelee. Kuuselle tyypillisiä ovat ristikenttien rakohuokokset, jotka ovat pieniä mäntyyn verrattuna ja muodoltaan elliptisiä. Kuvassa 5. on havainnollistettu männyn ja kuusen huokosrakenteen eroja. Kuvaan liitetyt huokosmallit ovat lähteestä Fiber Atlas [9], jota voidaan käyttää käsikirjana kuituja tunnistettaessa.



Kuva 5. Vasemmalla on mänty ikkunahuokosineen ja oikealla kuusi rakohuokosineen.

6.3 Pihkavärjäysmenetelmä Sudan IV -värjäyksellä

Sappi Kirkniemessä varsinaisia pihkavärjäyksiä on tehty yhteistyökumppaneiden toimesta ja joiden suositusten perusteella lähdettiin kokeilemaan Sudanoranssivärjäystä tilaamalla valmis värireagenssi yrityksestä, joka tarjoaa laajan valikoiman erilaisia mikroskopia-analyysejä muun muassa valmistamalla kuidun värjäämiseen tarkoitettuja värireagensseja.

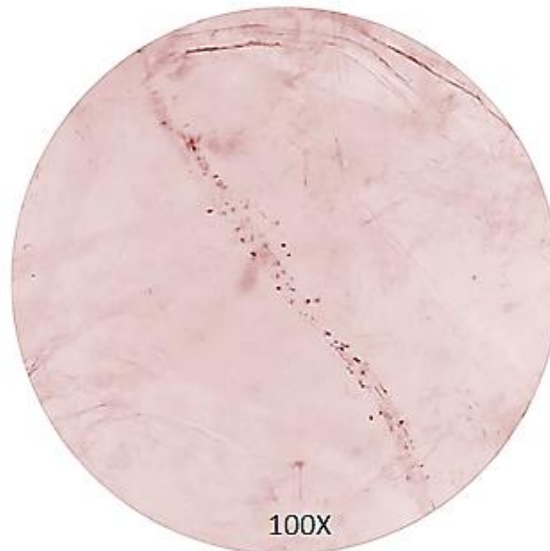
Pihkan osoittaminen määritetään mikroskoopin avulla pienestä kuitumäärästä värjäämällä. Värireagenssin valmistajan yleisohjeista huolimatta preparaatin valmistus ja pihkan identifioiminen osoittautui arvioitua vaikeammaksi. Ensimmäisten värjäysten jälkeen tuloksena saatiin vain värjäytymättömiä preparaatteja tai sitten värjäytyimiä, joiden perusteella pihkan luotettava tunnistaminen oli kyseenalaista. Epäily värireagenssin toimivuudesta johti uuden värireagenssin tilaamisen sekä tukeutumiseen yhteistyökumppaniin luotettavan värireaktion tunnistuksessa.

Yhteistyökumppanin tapa valmistaa värireagenssi sekä näyte mikroskopointia varten poikkesivat kaupallisen toimittajan yleisohjeista. Yhteistyökumppanin opastuksen jälkeen värireaktion tunnistaminen ja pihkan osoittaminen rohkaisivat kokeilemaan menetelmää värireagenssin- ja näytteenvalmistuksesta identifiointiin. Mikroskopoinnin löydökset kuvattiin ja analysoitiin yhdessä yhteistyökumppanin kanssa, jonka perusteella voitiin todeta kokeilu onnistuneeksi ja menetelmä toimivaksi.

Onnistuneen kokeilun jälkeen palattiin testaamaan uudelleen kaupallisia värireagensseja. Kaupallisen valmisteen resepti on tuntematon, mutta suoritettujen testien värjäytymisen perusteella voidaan olettaa, että Sudan II tai Sudan IV pitoisuus liuoksessa on huomattavasti laimeampi kuin yhteistyökumppanin suosittelemassa Sudan IV -liuoksessa. Konsentraatioeron vuoksi värjäys ja preparointi tulee valita käytettävän värireagenssin mukaan.

Laimealla liuoksella kuituvärjäys onnistuu paremmin värjäämällä objektilasilla lämpölevyllä tai infrapunalampan alla kuivattu kuitususpensio kun taas konsentroituneempi liuos soveltuu paremmin volyymiltään suuremman ja märän kuitususpension värjäämiseen. Molemmilla menetelmillä täydellinen värjäytyminen kestää ja testien perusteella vaatii vähintään kahdenkymmenen minuutin värjäytymisajan. Pihka värjäytyy tumman

punaiseksi kuitujen jäädessä värittömiksi tai lähes värittömiksi, joka voidaan havaita seuraavan kuvan 6. esimerkissä.



Kuva 6. Pihka värjäytyy lähes värittömän kuidun pinnalla tumman punaiseksi.

Tarkempi kuvaus väriliuoksen valmistuksesta sekä menetelmästä kuvataan työohjeessa. Tässä tekstissä suoritus kuvataan vain pääpiirteittäin.

Väriagenssi valmistetaan Sudan IV -kemikaalista, joka kuuluu synteettisiin atsoväriaineisiin. Kemikaali on luokiteltu akuutisti myrkylliseksi aineeksi sekä iho-, silmä- ja hengitystieärsytystä aiheuttavaksi aineeksi [10]. Valmistuksessa ja käytössä tulee noudattaa turvallisen laboratoriotyön edellyttämiä käytäntöjä.

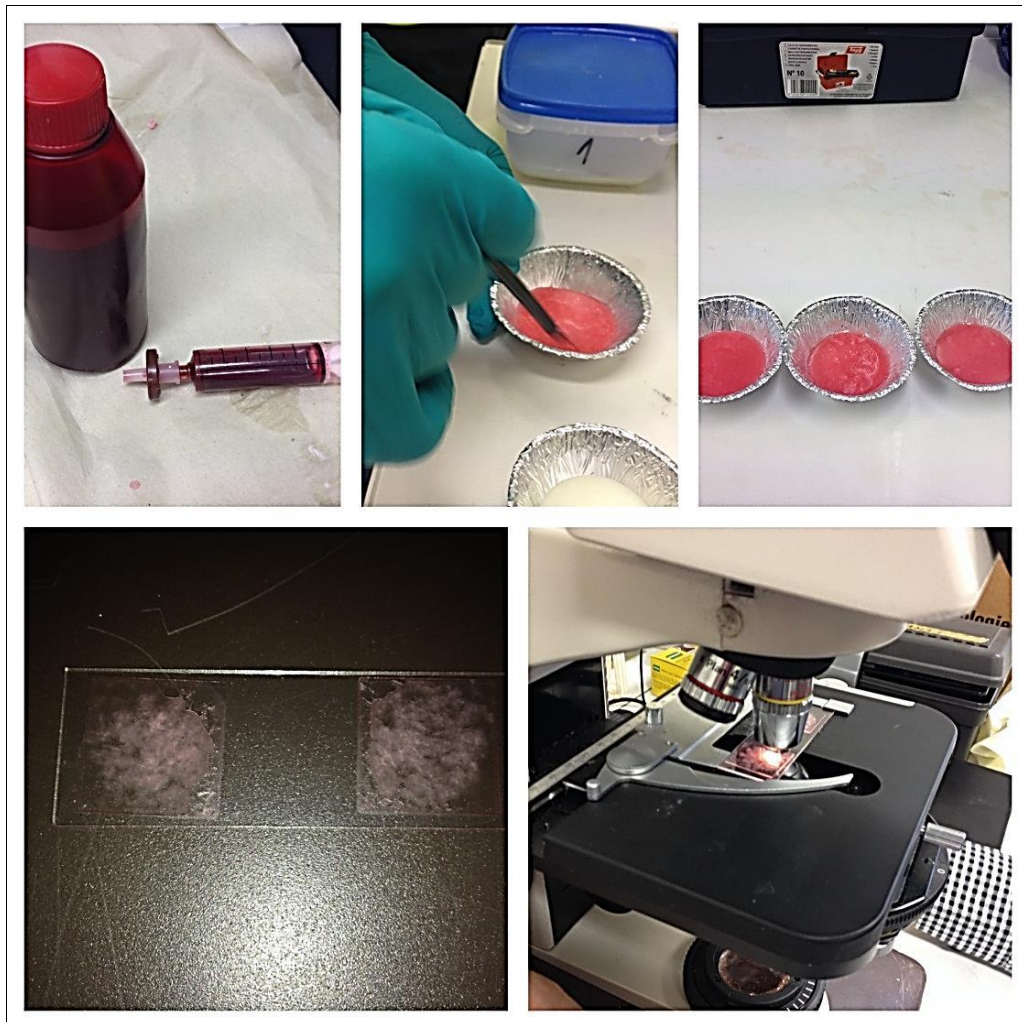
Paperinvalmistusprosessissa tahmojenhallinnan kannalta erityisen tärkeää on välttää lämpötila- sekä pH-shokkeja, sillä ne saavat tahmopartikkelit agglomeroitumaan. Tahmoiksi kutsutaan tahmeita ja tarttuvaa epäpuhtauksia, joista voi olla haittaa prosessille tai valmistuvalle tuotteelle [1]. Siksi näytteen lämpötilan muutokset on huomioitava myös näytteenvalmistuksessa ja näytteet pyritään valmistamaan ja analysoimaan välittömästi näytteenoton jälkeen.

Ennen värjäystä näytteestä valmistetaan noin 1 % sulppu. Sulpuksi kutsutaan massan ja veden muodostamaa seosta. Sakeudesta riippuen massaa siirretään tarvittava määrä näytteenvalmistusastiaan. Laimennukseen käytetään näytteen omaa suodostet-

tä. Tarvittaessa laimeat näytteet voidaan konsentroida ennen värjäystä sopivaan värjäyssakeuteen.

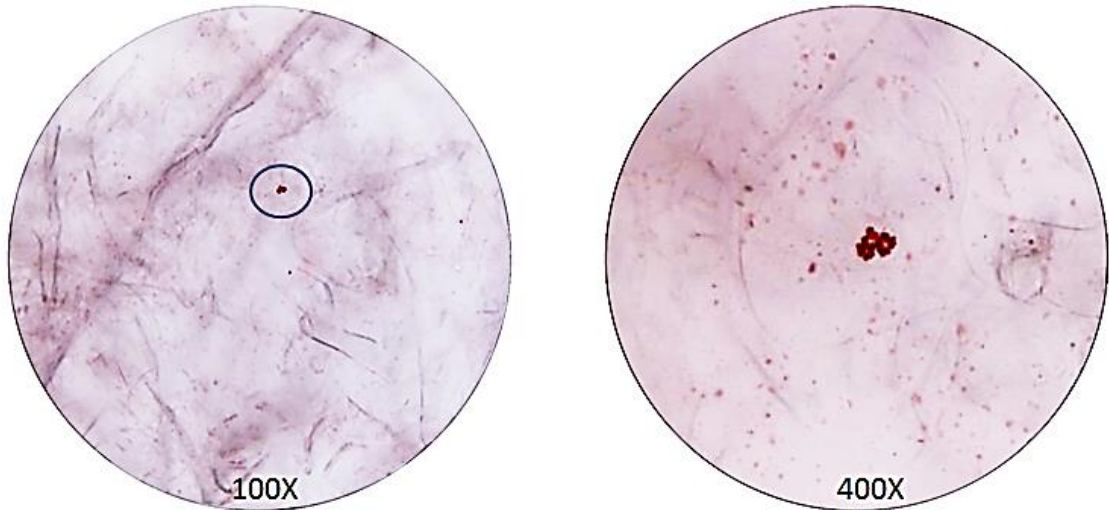
Väri annostellaan ruiskusuodattimen läpi näyteastiaan, sekoitetaan huolellisesti ja annetaan värjäytyä noin 20 minuutin ajan, jonka jälkeen kuitumassaa levitetään objektilasille ohuelti preparaattineulan avulla ja peitetään peitinlasilla. Hyvässä preparaatissa kuidut ovat objektilasilla tasaisesti koko peitelasin alalla. Mikroskopoimiseen suositellaan 100 kertaista suurennosta ja rakennesyiskohtien tutkimiseen 200 - 400 kertaista suurennosta. Objektilasi laitetaan mikroskoopin ristipöydälle ja koko peitinlasin alue preparaatista tarkastellaan.

Kuvasarjassa 7. menetelmä on visualisoitu pääpiirteittäin.



Kuva 7. Menetelmän suoritus pääpiirteittäin

Preparaattilasilta voidaan laskea havaittujen agglomeraattien määrä sekä tarkastella niiden kokoa. Kuvassa 8. on esitetty kahdella eri suurennoksella agglomeraatti, joka kuvaa tyypillistä prosessilöydöstä. Isoimmissa aggregaateissa pihka voi esiintyä pisaromaisina kasautumina, kuten kuvasta 8. voidaan havaita.



Kuva 8. Prosessilöydös kahdella eri suurennoksella

Liiallinen värin annostelu voi aiheuttaa värin kiteytymistä ja pihka-agglomeraattien ohella voidaan preparaattilasilta havaita myös muita aggregaatteja, joita esimerkiksi lateksi ja täyteainepartikkelit voivat muodostaa. Kuvassa 9. on havainnollistettu kiteytynyt väripartikkeli kahdella eri suurennoksella.



Kuva 9. Esimerkki kiteytyneestä väristä, joka voi johtaa väärään tulkintaan.

Havaittujen löydösten määrän perusteella preparaattia kohden voidaan arvioida muun muassa prosessin tilaa, mutta ennalta hankittu kokemus ja tieto värireaktioista sekä agglomeraattien rakenteellisista yksityiskohdista ovat edellytyksenä luotettavaan tunnistustulokseen pääsemiseksi.

7 Johtopäätökset

Teknisesti väripreparaattien valmistaminen kvalitatiivista kuituanalyysiä varten on suhteellisen helppoa ja nopeaa. Mikroskooppiin liitetyllä kameralla löydösten dokumentointi, niiden visuaalinen arviointi ja vertailu sekä raportointi helpottuvat. Luodut toimintaohjeet yhdessä kuvakirjastojen kanssa auttavat aiheeseen perehdyttäessä.

Kaupallisten värireagenssien saatavuus ja suhteellisen kallis hankintahinta puoltavat liuosten valmistamista omassa laboratorioissa. Värien valmistamiseen tarvittavat reagenssit ovat edullisia ja niiden säilyvyys oikein säilytettäessä on pitkä. Liuokset on valmistettava tarkasti ohjeen mukaisesti, mutta värin toimivuus voidaan aina tarvittaessa testata ennen käyttöä. Useimmat väriaineet ovat luokiteltu terveydelle haitalliseksi, joten värien valmistuksessa sekä myös käytössä työturvallisuus näkökulmaan on kiinnitettävä aikaisempaa paremmin huomiota.

Molemmissa tarkastelluissa menetelmissä korostuu käyttäjältä vaadittava kokemus luotettavaan analyysitulokseen pääsemiseen. Yhteistyökumppanin pitkällisen käytännönkokemusten perusteella pihkavärjäysmenetelmä on suhteellisen luotettava indikaattori käytettäväksi seurannassa osana prosessin tahmojen seuranta ja hallintaa, mutta se vaatii tulkitsijaltaan pitkällistä prosessin ja massan tuntemusta.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli löytää menetelmä, jolla pihka voidaan osoittaa. Menetelmää testattiin prosessinäytteillä, joissa tiedettiin pihkaa olevan runsaasti. Jotta menetelmä voitaisiin ottaa osaksi prosessin tai esimerkiksi passivointikoeajojen seuranta yhdessä paperikoneen muiden vikatilannetta indikoivien menetelmien kanssa, tulisi ensin tuntea pitkäaikainen normaalitaustan aiheuttama vaihtelu.

Lähteet

- 1 KnowPap. (2013). KnowPap, paperitekniiikan ja automaation oppimisjärjestelmä 15.0. Haettu 5. Huhtikuu 2015 osoitteesta http://edu.metropolia.fi.ezproxy.metropolia.fi/knowpap/suomi/knowpap_system/user_interfaces/frontpage.htm
- 2 Jensen, W. (1977). Puukemia, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja. Turku: Polytypos.
- 3 Sjöström, E. (1977). Puukemia, teoreettiset perusteet ja sovellutukset. Helsinki: Otakustantamo.
- 4 Atchison, J.; Fuller, W.; McGovern, J.; & Parham, R. (1983). Pulp and Paper Manufacture, Volume 1, Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping. Montreal: Technical Section Canadian Pulp and Paper Association.
- 5 Isenberg, I. H. (1967). Pulp and Paper Microscopy. Appleton: Institute of Paper Chemistry.
- 6 An American National Standard Technical Association of Pulp and Paper Industry. (2007). Standard Test Method for Fiber Analysis and Paperboard, D 1030-95.
- 7 Pulp and Paper Fiber Composition Standards. (1924). Haettu 5. Huhtikuu 2015 osoitteesta <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/nbstechnologic/nbstechnologicpaperT250.pdf>
- 8 ISO. (1990). ISO 9184 Paper, board and pulps - Fibre furnish analysis. the International Organization for Standardization.
- 9 Ilvessalo-Pfäffli, M.-S. (1995). Fiber Atlas, Identification of Papermaking fibers. Berlin: Spinger.
- 10 Sigma-Aldrich. (2013). Sudan IV käyttöturvallisuustiedote. Haettu 5. Huhtikuu 2015 osoitteesta <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=198102&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F198102%3Flang%3Dfi>

Liitteen otsikko

Toimintaohje: Kuituanalyysi, Graff C -värjäys

Toimintaohjetta ei julkaista työn yhteydessä.

Liitteen otsikko

Toimintaohje: Kuituanalyysi, Sudan IV -värjäys

Toimintaohjetta ei julkaista työn yhteydessä.