

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

**PARTIKKELIKOKOJAKAUMAMENETELMÄN TESTAUS  
INCA FEATURE**

Miia Marttila  
31.12.2015

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
School of Engineering Science  
Kemiantekniikan osasto  
Miia Marttila

### **Partikkelikokojakaumamenetelmän testaus INCA Feature** Kandidaatintyö 2015

37 sivua, 18 kuvaa ja 3 taulukkoa

Hakusanat: Partikkelikokojakauma, Pyyhkäisyelektronimikroskooppi, Kuva-analyysi, INCA Feature

Tässä työssä testattiin partikkelikokojakaumien analysoinnissa käytettävää kuvankäsittelyohjelmaa INCA Feature. Partikkelikokojakaumat määritettiin elektronimikroskooppikuvista INCA Feature ohjelmaa käyttäen partikkeleiden projektiokuvista päällystyspigmenttinä käytettävälle talkille ja kahdelle eri karbonaattilaadulle. Lisäksi määritettiin partikkelikokojakaumat suodatuksessa ja puhdistuksessa apuaineina käytettäville piidioksidi- ja alumiinioksidishiukkasillem.

Kuvankäsittelyohjelmalla määritetyt partikkelikokojakaumat verrattiin partikkelin laskeutumisenopeuteen eli sedimentaatioon perustuvalla SediGraph 5100 analysaattorilla ja laserdiffraktioon perustuvalla Coulter LS 230 menetelmällä analysoituihin partikkelikokojakaumiin. SediGraph 5100 ja kuva-analyysiohjelma antoivat talkkipartikkelien kokojakamalle hyvin samankaltaisen keskiarvon. Sen sijaan Coulter LS 230 laitteen antama kokojakauman keskiarvo poikkesi edellisistä.

Kaikki vertailussa olleet partikkelikokojakaumamenetelmät asettivat eri näytteiden partikkelit samaan kokojärjestykseen. Kuitenkaan menetelmien tuloksia ei voida numeerisesti verrata toisiinsa, sillä kaikissa käytetyissä analyysimenetelmissä partikkelikoon mittaus perustuu partikkelin eri ominaisuuteen. Työn perusteella kaikki testatut analyysimenetelmät soveltuvat paperipigmenttien partikkelikokojakaumien määrittämiseen.

Tässä työssä selvitettiin myös kuva-analyysiin tarvittava partikkelien lukumäärä, jolla analyysitulokset on luotettava. Työssä todettiin, että analysoitavien partikkelien lukumäärän tulee olla vähintään 300 partikkelia. Liian suuri näytemäärä lisää kokojakauman hajontaa ja pidentää analyysiin käytettyä aikaa useaan tuntiin.

Näytteenkäsittely vaatii vielä lisää tutkimuksia, sillä se on tärkein ja kriittisin vaihe SEM ja kuva-analyysiohjelmalla tehtävää partikkelikokoanalyysiä. Automaattisten mikroskooppien yleistymisen helpottaa ja nopeuttaa analyysien tekoa, jolloin menetelmän suosio tulee kasvamaan myös paperipigmenttien tutkimuksessa. Laitteiden korkea hinta ja käyttäjältä vaadittava erityisosaaminen tulevat rajaamaan käytön ainakin toistaiseksi tutkimuslaitoksiin.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
School of Engineering Science  
LUT Chemtech  
Miia Marttila

**Testing of particle size measurement method INCA Feature**  
Bachelor's Thesis 2015

37 pages, 18 figures and 3 tables

Keywords: Particle size distribution, Scanning Electron Microscope (SEM),  
Image analysis, INCA Feature

The aim of this bachelor's thesis was researched particle properties especially by scanning electron microscope (SEM) and image analysis program INCA Feature. Particle size distribution was analysed from projection of particles by scanning electron microscope. Research include three coating pigments, talc and two different calcium carbonate grades. Also particle size distribution was measured two additives of filtration, aluminium oxide and silica.

By scanning electron microscope (SEM) and image analyse program measured particle size distribution was compared to other method analysed particle size distributions. The other methods were Sedigraph 5100 which based on particle sedimentation and Coulter LS 230 which based on laser diffraction. For talc particle Sedigraph 5100 and image analyse program measured very similar result for mean value. Instead Coulter LS 230 analysator measured deviating result for mean value.

All measuring equipment were analysed different particle to same size order. However their numerical values cannot compare each other, because their measurement principles were based on different particle size feature. On the grounds of this research all tested particle size analysis methods were suitable for the paper pigment research.

In this research also tested how many particle had to measure that the result was reliable. The number of analysed particles had to be at least 300 particles. If the number of particles is too large, the deviation of particle size was increase and analysis time was also increase for many hours.

Sample preparation for SEM is the most difficult stage of particle size analyses. It will need more testing in the future. Generalization of automatic microscope will speed up to analysis which popularizing method for the paper pigment research. For the present, at the price of the equipment and requirement of special know-how for operator will define to image analysis for research centers.

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b> .....	<b>2</b>
	<b>KIRJALLISUUSOSA</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PIGMENTIT</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>PARTIKKELIKOKOMITTAUSTEN PERUSTEITA</b> .....	<b>5</b>
	3.1 HIUKKASKOKO .....	5
	3.2 HIUKKASEN MUOTO .....	7
<b>4</b>	<b>PARTIKKELIKOKOJAKAUMA</b> .....	<b>9</b>
	4.1 TEOREETTISET KOKOJAKAUMAT .....	10
	4.1.1. Normaalijakauma .....	11
	4.1.2. Logaritminen normaalijakauma .....	11
	4.2 KESKIMÄÄRÄINEN PARTIKKELIKOKO .....	11
<b>5</b>	<b>PARTIKKELIKOKOMITTAUKSET</b> .....	<b>12</b>
	5.1 SEDIMENTOINTIMENETELMÄ .....	12
	5.1.1 SediGraph 5100 hiukkaskokoanalysaattori .....	13
	5.2 VALONSIRONTATEORIAMAT .....	14
	5.2.1 Coulter LS 230 hiukkaskokoanalysaattori .....	15
<b>6</b>	<b>ELEKTRONIMIKROSKOPIA JA KUVA-ANALYYSI</b> .....	<b>15</b>
	6.1 PYYHKÄISYELEKTRONIMIKROSKOOPPI.....	16
	6.2 KUVANMUODOSTUS .....	17
	<b>KOKEELLINEN OSA</b> .....	<b>20</b>
<b>7</b>	<b>TYÖN TARKOITUS</b> .....	<b>20</b>
<b>8</b>	<b>TYÖSSÄ TESTATUT PARTIKKELIT</b> .....	<b>20</b>
<b>9</b>	<b>NÄYTTEIDEN KÄSITTELY</b> .....	<b>20</b>
<b>10</b>	<b>INCA FEATURE</b> .....	<b>22</b>
<b>11</b>	<b>SEM JA KUVA-ANALYYSI</b> .....	<b>23</b>
	11.1 JAKAUMIEN KARKEATARKASTELU .....	24
	11.1.1 Talkki .....	24
	11.1.2 Alumiinioksidi .....	25
	11.1.3 Piidioksidi .....	25
	11.2 TULOSTEN LUOTETTAVUUS .....	26
	11.3 PARTIKKELIEN KUMULATIIVISET JAKAUMAT .....	27
	11.4 PARTIKKELIEN KOKO JA MUOTO .....	28
<b>12</b>	<b>VERTAILUMENETELMIEN PARTIKKELIKOKJAKAUMAT</b> .....	<b>29</b>
	12.1 SEDIGRAPH 5100.....	29
	12.2 COULTER LS230 .....	30
<b>13</b>	<b>JOHTOPÄÄTÖKSET</b> .....	<b>32</b>
	<b>LÄHDELUETTELO</b> .....	<b>35</b>

## SYMBOLILUETTELO

$CaCO_3$	Kalsiumkarbonaatti	-
$GCC$	jauhettu kalsiumkarbonaatti	-
$PCC$	saostettu kalsiumkarbonaatti	-
$d$	partikkelin halkaisija	$\mu m$
$h$	partikkelin paksuus	$\mu m$
$\psi_w$	Wadellin muototekijä	-
$d_v$	ekvivalentti tilavuushalkaisija	m
$d_s$	ekvivalentti pinta-ala halkaisija	m
$d_{Stk}$	ekvivalentti Stokesin halkaisija	m
$\alpha_{s,v}$	muotokerroin	-
$S_w$	jauheen spesifinen pinta-ala	$m^2$
$\rho$	hiukkasen tiheys	$kg/m^3$
$n_i$	hiukkasten lukumäärä kokoluokassa i	-
$d_{vi}$	hiukkasten ekvivalentti tilavuushalkaisija kokoluokassa i,	m
$S$	pallonmuotoisuus	-
$A$	partikkelin pinta-ala	$m^2$
$P$	partikkelin ympärysmitta	m
$D_a$	ekvivalentti pinta-alan halkaisija	m
$D_p$	ekvivalentti ympärysmittan halkaisija	m
$f(x)$	differentiaalinen hiukkaskokojakauma	-
$F(x)$	kumulatiivinen jakauma	-
$\sigma$	keskihajonta	-

$x_{50}$	hiukkaskoon mediaani	m
$v$	sedimentaationopeus	m/s
$g$	painovoimavakio	m/s <sup>2</sup>
$d_p$	pallonmuotoisen partikkelin halkaisija	μm
$\rho_p$	partikkelin tiheys	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_m$	keskimääräisen partikkelin tiheys	kg/m <sup>3</sup>
$\mu$	keskimääräisen partikkelin nopeus	m/s
<i>PIDS</i>	Polarization Intensity Differential Scattering	-
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi	-
<i>SiO<sub>2</sub></i>	Piidioksidi	-
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	Alumiinioksidi	-
<i>ECD</i>	Equivalent circle diameter, ekvivalentin partikkelin ympyrämäisyyden mitta	μm

## 1 JOHDANTO

Pigmentit ovat puukuidun ohella paperiteollisuuden tärkeimpiä raaka-aineita. Pigmenttejä käytetään sekä täyte- että päällystyspigmentteinä. Käytetyimpiä pigmenttejä ovat kaoliini, talkki ja kalsiumkarbonaatti. Pigmenttipäällystyksen tärkeimpiä tavoitteita ovat paperin ulkonäön ja painettavuuden parantaminen.

Pigmenttipartikkelien hiukkaskoolla ja muodolla sekä niiden hiukkaskokojakaumalla on suuri merkitys päällysteen muodostumiseen. Päällysteen muodostumisella on taas suuri merkitys päällystetyn paperin pinnan sileyteen, kiiltoon ja painoväriin imeytymiseen.

Paperiteollisuudessa pigmenttien partikkelikoon ja partikkelien jakaumien määrittämiseen käytetään tavallisesti partikkeleiden laskeutumisnopeuteen eli sedimentointiin perustuvaa menetelmää. Paperipigmenttien tutkimuksissa laserdiffraktiomenetelmät ovat vielä jokseenkin vähän käytettyjä, mutta ne ovat yleistymässä koko ajan. Mikroskopia on ainut menetelmä jolla partikkelin muoto voidaan määritellä yksilöllisesti. Automaattisten mikroskooppien yleistyessä partikkelikokojakaumien ja niiden muodon määrittäminen kuva-analyysiohjelmilla tulee yhä helpommaksi ja nopeammaksi, jolloin menetelmä tulee kasvattamaan suosiota myös pigmenttipartikkelien tutkimuksissa.

Tämän työn tarkoituksena on parantaa kuva-analyysiohjelman käytettävyyttä partikkelikokojakaumien määrittämisessä. Kuva-analyysiohjelmalla määritettyjä partikkelikokojakaumia verrataan sedimentointiin perustuvalla Sedigraph 5100 analyysointilaitteella ja laserdiffraktioon perustuvalla Coulter LS 230 analyysointilaitteella tehtyihin partikkelikokojakaumiin.

Työn kirjallisuusosassa käsitellään hiukkaskokomittausten perusteita ja määritelmiä sekä esitellään keskimääräisen hiukkaskoon tunnusluvut. Sedigraph 5100 analyysointilaitteen toimintaperiaate esitellään lyhyesti kuten laserdiffraktioon perustuva Coulter LS 230 analyysointilaitteeseen. Mikroskopiasta käsitellään pölyanalyysielektronimikroskoopin toimintaperiaate ja kuva-analyysin perusteita.

## KIRJALLISUUSOSA

### 2 PIGMENTIT

Päällystyspigmentit ovat paperin päällystyspastan tärkeimpiä ainesosia. Pigmentit pääasiallisesti määräävät päällystetyn paperin sekä optiset että painatusominaisuudet. Pigmenteillä parannetaan painatuksellisia ja ulkonäöllisiä ominaisuuksia kuten peittokykyä, vaaleutta, siileyttä, kiiltoa ja pinnan imukykyä eli absorptiota. (Lehtinen ja Paltakari<sup>1</sup>)

Pigmenteiksi kutsutaan päällystykseen käytettyjä valkoisia, useimmiten mineraalipohjaisia materiaaleja. Pigmentit voivat olla luonnosta sellaisenaan saatuja tai luonnonkivistä jauhettuja. Ne voivat muodostaa osan luonnossa esiintyvistä mineraalista tai ne voivat olla peräisin jonkin toisen mineraaliprosessin hylkytuotteesta. Eräät pigmentit ovat täysin synteettisiä. (Lehtinen ja Paltakari<sup>1</sup>)

Perinteisesti ilmoitetaan pigmenteistä niiden partikkeleiden % -osuus, jotka ovat yli 10 ja 45  $\mu\text{m}$  ja alle 1 ja 2  $\mu\text{m}$  ekvivalenttiselta pallomitaltaan. Ekvivalenttisella pallonmitalla tarkoitetaan partikkelia vastaavaa pallon kokoa. Hienojakoisten pigmenttien ( $< 2 \mu\text{m}$ ) % -osuus on  $> 90 \%$ , karkeille pigmenteille  $< 70 \%$  ja ns. normaalipigmenteille  $80 \%$ . (Sokka<sup>2</sup>)

#### **Kalsiumkarbonaatti**

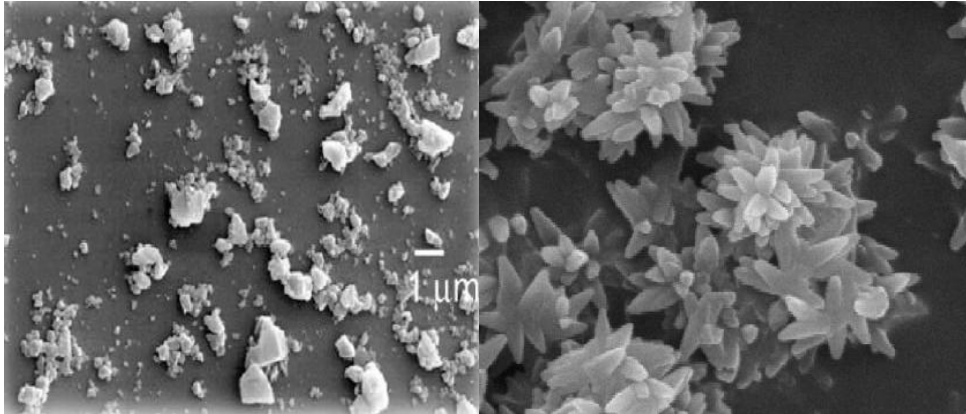
Kalsiumkarbonaatti  $\text{CaCO}_3$  on kaoliinin ohella yksi käytetyimmistä päällystyspigmenteistä. Karbonaatin suureen käyttömäärään vaikuttaa helppo saatavuus, edullisuus ja hyvät päällystyspigmenttiominaisuudet kuten korkea vaaleus. (Huggenberger *et al.*<sup>3</sup>)

Karbonaattilaatuja on kahdenlaisia, jauhettuja (GCC) ja saostettuja (PCC). Jauhettuja laatuja käytetään yleensä päällystyspigmenttinä ja saostettuja laatuja täyteainepigmentteinä. Jauhetujen karbonaattilaatujen partikkelikoko on  $0.7\text{-}2 \mu\text{m}$  ja saostettujen laatuksen keskimääräinen partikkelikoko on  $0.7 \mu\text{m}$ . (Sokka<sup>2</sup>, Huggenberger *et al.*<sup>3</sup>) Molempien karbonaattilaatujen hiukkaskokojakauma on kapea. (Sokka<sup>2</sup>)

Kalsiumkarbonaatin peruspartikkelimuoto on kuutiomainen ja melko pyöreä. Kalsiumkarbonaatin eri saostusprosessien ominaisuudet tuottavat erilaisia partikkeleita. Kalsiitin muotoja on kolme eli romboedrinen (kuutiomainen), skalenodrinen (pylväsmäinen) ja särmiömäinen (lieriö). Aragoniitin partikkelimuoto on ortorombinen (neulasmainen).



Kuvassa (1) on esitetty Kalsiitin romboedrinen ja Aragoniitin ortorombinen kidemuoto. (Sokka<sup>2</sup>, Huggenberger *et al.*<sup>3</sup>)

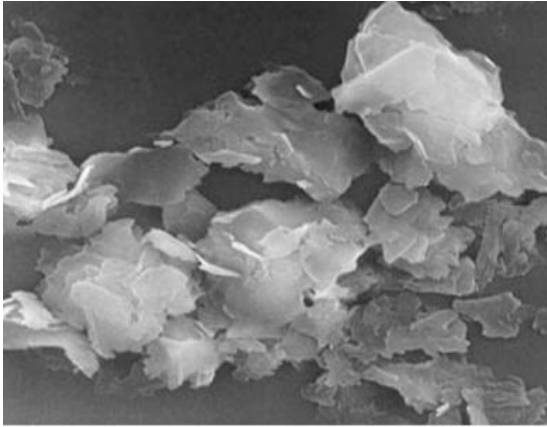


Kuva 1. Mikroskooppikuva kalsiumkarbonaatin kahdesta erilaisesta kidemuodosta.. Vasemmalla on Kalsiitin romboedrinen ja oikealla Aragoniitin ortorombinen kidemuoto. (Sokka<sup>2</sup>)

### **Talkki**

Talkkia käytetään yleisesti täyteaineena ja pihkan sitojana, mutta se on käyttökelpoinen syväpaino-laatuun soveltuva päällystepigmentti (Sokka<sup>1</sup>). Talkkipigmentin ominaisuuksia ovat hyvä vaaleus, levymäisyys sekä korkea taitekerroin. Talkilla suurin osa partikkeleista on 0.3-5  $\mu\text{m}$  halkaisijaltaan. Talkilla on kapea hiukkaskokojakauma eli talkkipartikkelit ovat hyvin samankokoisia. (Sokka<sup>2</sup>, Likitalo<sup>4</sup>)

Talkilla on lamellimainen rakenne ja se hajoaa helposti liuskemaisiksi levyiksi. Talkki on kidevedellistä magnesiumsilikaattia ja rakenteeltaan se on hyvin levymäinen. Sen kemiallinen rakenne on  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Kuvassa 2 on esitetty mikroskooppikuva talkkipartikkeleista. (Sokka<sup>2</sup>, Likitalo<sup>4</sup>)



Kuva 2. Mikroskooppikuva lamellimaisista talkkipartikkeleista (Sokka<sup>2</sup>)

### 3 PARTIKKELIKOKOMITTAUSTEN PERUSTEITA

Partikkelit ovat sellaisia luonnossa esiintyviä kappaleita, joilla on selvä kolmiulotteinen rajapinta toiseen faasiin nähden. Kaikille jauhemaisille materiaaleille on yhteistä, että niiden ominaisuuksia ja käyttäytymistä säätelevät kiinteiden partikkelien ominaisuudet. Tärkeimpiä ominaisuuksia jauhemaisille kiinteille aineille ovat (Heiskasen<sup>5</sup>) mukaan:

- hiukkaskoko
- hiukkaskokojakauma ja sen laajuus
- hiukkasmuoto
- hiukkasten ominaispinta-ala

#### 3.1 Hiukkaskoko

Homogeenisen pallonmuotoisen hiukkasen koko voidaan yksiselitteisesti määrittellä halkaisijan avulla. Epäsäännöllisten hiukkasten kohdalla mitataan hiukkasen koosta riippuva ominaisuus, jonka perusteella voidaan sen jälkeen määrittää hiukkaskoko. Hiukkaskoko määritetään ekvivalenttisen pallon halkaisijan avulla, jolla on sama massa, tilavuusosuus, pinta-ala tai asettumisnopeus kuin hiukkasella. (Allen<sup>6</sup>)

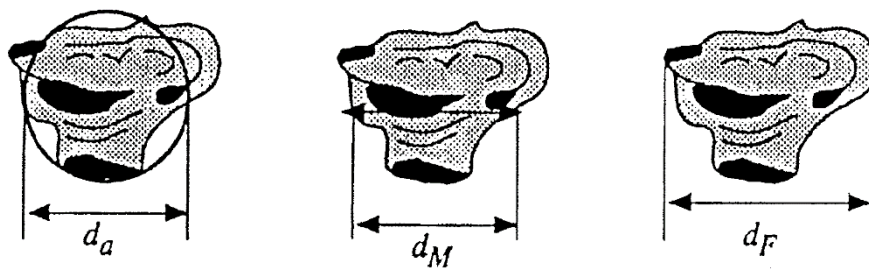
Käytettävä mittausten menetelmä tulee valita sen perusteella, mitä hiukkasen koosta riippuvaa ominaisuutta halutaan tutkia. (Allen<sup>6</sup>)

Yleisimmin käytetyt hiukkaskokomääritelmät epäsäännöllisille partikkeleille ovat seulottu hiukkaskoko, tilavuushalkaisija, pinta-alahalkaisija, Stokesin halkaisija ja projisoitu pinta-alahalkaisija (taulukko I). (Allen<sup>6</sup>)

Taulukko I Yleisimpiä hiukkaskokomääritelmiä (Allenin<sup>6</sup>) mukaan

Nimi	Symboli	Määritelmä
Seulottu hiukkaskoko	$d_A$	Pienin neliömäisen aukon sivunpituus, jonka hiukkanen läpäisee.
Tilavuushalkaisija	$d_v$	Pallon halkaisija, jolla on sama tilavuus kuin hiukkasella.
Pinta-alahalkaisija	$d_s$	Pallon halkaisija, jolla on sama pinta-ala kuin hiukkasella.
Projisoitu pinta-alahalkaisija	$d_p$	Pallon halkaisija, jolla on sama projisoitu pinta-ala kuin hiukkasella stabiilissa asennossa projektiotasolla.
Stokesin halkaisija	$d_{St}$	Partikkelin vapaa laskeutumisnopeus laminaarilla alueella ( $Re < 0,2$ )

Epäsäännöllisillä hiukkasilla on useita ulottuvuuksia, joiden avulla niiden koko voidaan ilmaista. Kuvassa 3 on esitetty partikkelien projektio kuvista määritettäviä yksittäisiä pituusmittoja. Yleisesti käytössä olevia partikkelin koon määritelmiä ovat Martinin ja Feretin halkaisijat, jotka yhdessä muodostavat projisoidun pinta-alahalkaisijan (Scarlet<sup>7</sup>). Martinin halkaisija jakaa hiukkasen projektiopinta-alan kahteen yhtä suureen osaan. Feretin halkaisija on hiukkasen ääripisteiden etäisyys toisistaan. (Allen<sup>6</sup>)



Kuva 3 Projektiopinta-alahalkaisija, Martinin halkaisija ja Feretin halkaisija. (Scarlet<sup>7</sup>)

### 3.2 Hiukkasen muoto

Hiukkasen muotoa on hankalaa kuvata yhden tunnusluvun avulla sillä se vaihtelee jopa saman materiaalin hiukkasilla. Useimmiten käytetyt tunnusluvut eivät huomioi tiettyjä partikkelin muodon ominaisuuksia. Hiukkasen muotoa voidaan analysoida mikroskoopilla, kuva-analysaattorilla tai kahden eri menetelmällä mitatun hiukkaskoon avulla. (Laapas<sup>8</sup>)

Hiukkasten säännöttömyyden aste voidaan ilmaista muototekijän avulla, joka ilmaisee hiukkasen levymäisyysasteen. Muototekijä voidaan määrittää yhtälön (1) avulla. (Lehtinen<sup>1</sup>, Laapas<sup>8</sup>)

$$\text{Muototekijä} = \frac{d}{h} \quad (1)$$

jossa  $d$  partikkelin halkaisija,  $\mu\text{m}$   
 $h$  partikkelin paksuus,  $\mu\text{m}$

Hiukkasen muoto voidaan myös määrittellä kahdella eri menetelmällä mitatun hiukkaskoon avulla. Tällöin on mitattava ensin hiukkasen Stokesin halkaisija sekä tilavuushalkaisija. Wadellin määrittämä muototekijä (kaava 2), pallomaisuus on pallon pinta-alan, jolla on sama tilavuus kuin hiukkasella, suhde hiukkasen pinta-alaan.

$$\psi_w = \left( \frac{d_v}{d_s} \right)^2 \quad (2)$$

jossa  $\psi_w$  Wadellin muototekijä, -  
 $d_v$  ekvivalentti tilavuushalkaisija, m  
 $d_s$  ekvivalentti pinta-ala halkaisija, m

Laajasti käytetty approksimaatio kuperille partikkeleille alhaisissa Reynolds-luvuissa voidaan laskea kaavasta (3).

$$\psi_w = \left( \frac{d_{Stk}}{d_v} \right)^4 \quad (3)$$

jossa  $d_{Stk}$  ekvivalentti Stokesin halkaisija, m

Yleensä muototekijää ei lasketa jokaiselle hiukkaskoolle erikseen vaan se esitetään mitattujen hiukkasten muototekijöiden keskiarvona. Erilaisista olettamuksista riippumaton muototekijä voidaan määrittää yhtälöstä (4)

$$\psi_w = \frac{\pi}{\alpha_{s,v}} \quad (4)$$

jossa  $\alpha_{s,v}$  muotokerroin, -

Yhtälön (4) muotokerroin saadaan yhtälöstä (5)

$$\alpha_{s,v} = S_w \rho \frac{\pi \sum n_i d_{v_i}^3}{6 \sum n_i d_{v_i}^2} \quad (5)$$

jossa  $S_w$  jauheen spesifinen pinta-ala,  $m^2$   
 $\rho$  hiukkasen tiheys,  $kg/m^3$   
 $n_i$  hiukkasten lukumäärä kokoluokassa  $i$ , -  
 $d_{v_i}$  hiukkasten ekvivalentti tilavuushalkaisija kokoluokassa  $i$ ,  $m$

Yhtälöstä (4) laskettuun muototekijään vaikuttavat ainoastaan kokeelliset olosuhteet. (Barreiros *et al.*<sup>9</sup>)

Kuva-analyyseissä partikkelin muoto määritellään usein ekvivalenttisen partikkelipinta-alan ympyrämäisyytenä  $D_p$  (kaava 6). Ekvivalentilla ympyrällä on sama projektiopinta-ala kuin partikkelilla. (Li *et al.*<sup>10</sup>) Ympyrämuotoisuus on pallolle 1 ja neliölle 0,78. (Blackhurst *et al.*<sup>11</sup>)

$$D_a = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (6)$$

jossa  $D_a$  ekvivalentin partikkelipinta-alan ympyrämäisyyden mitta,  $m$   
 $A$  partikkelin pinta-ala,  $m^2$

Toinen määritelmä ekvivalentille partikkelin ympyrämäisyydelle on  $D_p$  (kaava 7) joka on partikkelia vastaavan ekvivalentin ympyrän ympärysmitta. (Li *et al.*<sup>10</sup>)

$$D_p = \frac{P}{\pi} \quad (7)$$

jossa  $D_p$  ekvivalentin partikkelin ympyrämäisen reunan mitta, m  
 $P$  partikkelin ympärysmitta, m

#### 4 PARTIKKELIKOKOJAKAUMA

Hiukkaskokojakaumat voidaan esittää lukumäärä-, pinta-ala-, pituus-, paino- tai tilavuusjakaumana. Jos yksi jakaumista tunnetaan, voidaan muut laskea sen avulla. Partikkelin muoto täytyy tällöin olla hiukkaskoosta riippumaton ja tunnettu, jotta muunto jakaumasta toiseen on mahdollinen. Jakaumien muuntaminen toisiksi ei ole suotavaa, vaan tulisi pyrkiä käyttämään mittausmenetelmää, joka antaa suoraan halutun partikkelikoon ja jakauman. (Allen<sup>6</sup>)

Hiukkaskokojakauma voidaan esittää joko taulukon muodossa, histogrammina, taajuus- eli frekvenssijakaumana tai kumulatiivisena jakaumana. Graafinen kuvaaja ilmoitetaan yleensä differentiaalisena tai kumulatiivisena jakaumana. Yhtälössä (8) on esitetty differentiaalisen hiukkaskokojakauman yleinen muoto.

$$f(x) = \frac{d[F(x)]}{dx} \quad (8)$$

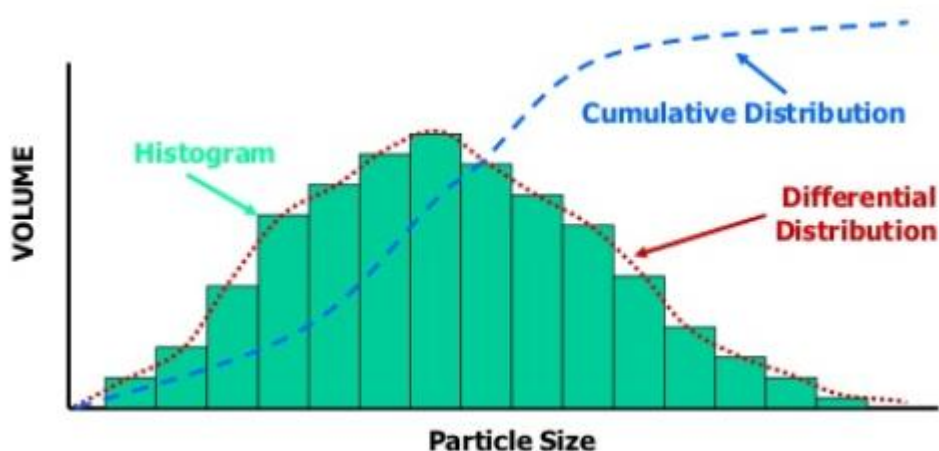
jossa  $f(x)$  differentiaalinen hiukkaskokojakauma  
 $F(x)$  kumulatiivinen hiukkaskokojakauma

Kumulatiivinen hiukkaskokojakauma on differentiaalisen hiukkaskokojakauman integraali. Yhtälössä (9) on esitetty kumulatiivisen hiukkaskokojakauman yleinen muoto. (Laapas<sup>12</sup>)

$$F(x) = \int_0^x f(x) dx \quad (9)$$

Kumulatiivinen jakauma voidaan ilmoittaa alikoko- tai ylikokojakaumana. Alikokojakauma ilmoittaa, kuinka paljon hiukkasista on tiettyä hiukkaskokoa pienempiä. Ylikokojakauma vastaavasti kertoo sen, kuinka paljon hiukkasista on tiettyä hiukkaskokoa suurempia. (Laapas<sup>12</sup>)

Histogrammi antaa karkean kuvan jakaumasta ja sen hajonnasta. Histogrammista voidaan yksinkertaisella geometrisella tasoituksella hahmotella hiukkaskoon taajuusjakauma. Taajuusjakauma kuten histogrammikin esittää helposti, mitä raekokoa on eniten ja mikä on jakauman hajonta. Lisäksi siitä nähdään onko jakauma yksi-, kaksi- vai useampihuippuinen. (Laapas<sup>12</sup>) Kuvassa 4 on esitetty kumulatiivisen ja differentiaalisen jakauman kuvaajat sekä histogrammi.



Kuva 4. Partikkelikokojakauman histogrammi sekä kumulatiivinen- ja differentiaalinen jakauma (Treviranus<sup>13</sup>)

#### 4.1 Teoreettiset kokojakaumat

Usein tulee kuitenkin tarve ratkaista kumulatiivisen jakauman estimaatti matemaattisessa muodossa, jolloin on mahdollista laskea jakauman arvo minkä tahansa hiukkaskoon kohdalla sekä esittää jakauma muutamalla karakterisella parametrilla. Yleisesti käytettyjä hiukkaskokojakauman kuvaamiseen käytettyjä funktioita ovat GGS (Gates-Gaudin-Schuhmann) -jakauma, GM (Gaudin-Meloy), H (Harris) -jakauma, RRSB (Rosin-Rammler-Sperling-Bennett) -jakauma sekä normaalijakauma. (Laapas<sup>8</sup>)

### 4.1.1. Normaalijakauma

Normaalijakautuneen suureen summafunktio on

$$F(x) = \frac{1}{2} + \int_0^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_{50})^2}{2\sigma^2}} dx \quad (10)$$

jossa  $\sigma$  keskihajonta, -  
 $x_{50}$  hiukkaskoon mediaani, m

Normaalijakauman taajuuskuvaajana on hyvin tunnettu Gaussin kellokäyrä.

### 4.1.2. Logaritminen normaalijakauma

Jos hiukkaskoon asemesta käytetään hiukkaskoon logaritmia, saadaan logaritminen normaalijakauma. Sen summafunktio on muotoa

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \int_0^x e^{-\frac{(\ln x - \ln x_{50})^2}{2 \ln^2 \sigma}} d(\ln x) \quad (11)$$

Logaritminen normaalijakauma soveltuu hyvin hiukkaskokojakaumille, joissa on pieniä hiukkasia runsaammin kuin isoja hiukkasia. (Laapas<sup>8</sup>)

## 4.2 Keskimääräinen partikkelikoko

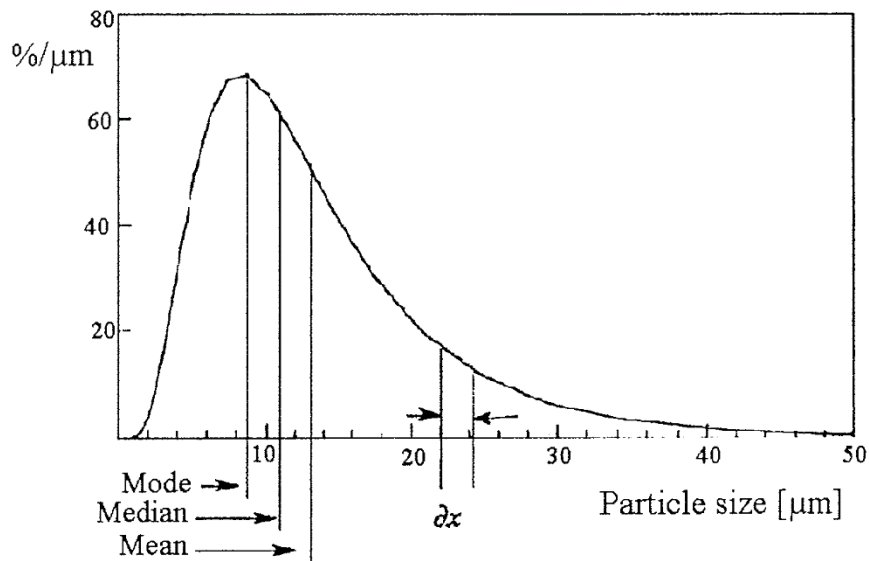
Usein jakauman sijaan partikkelien kokoa halutaan kuvata yhden tunnusluvun avulla. Tällöin voidaan käyttää moodia, mediaania tai keskiarvoa. Moodi on taajuusjakauman huippukohta, kertoen minkä kokoisia partikkeleita näytteessä on eniten. Mediaani on kumulatiivisen jakauman 50 % partikkelikoko, jossa puolet hiukkasista on tätä kokoa suurempia ja puolet pienempiä. Keskiarvoa käytettäessä valitaan tilannetta parhaiten kuvaava keskiarvo. (Laapas<sup>12</sup>)

Massajakaumaan perustuva aritmeettinen keskiarvo on yleisin käytössä olevista keskiarvoista ja se lasketaan kaavalla 12. (Laininen<sup>14</sup>)

$$x_m = \frac{\sum m_i x_i}{m} = \frac{\sum n_i x_i^4}{\sum n_i x_i^3} \quad (12)$$



Kuvassa (5) on esitetty hiukkasten taajuusjakauma sekä moodin, mediaanin ja keskiarvon määritelmät.



Kuva 5. Hiukkasten taajuusjakauma, jossa on esitetty moodin, mediaanin ja keskiarvon määritelmät (Allen<sup>6</sup>)

## 5 PARTIKKELIKOKOMITTAUKSET

Nykyisin käytössä olevilla hiukkaskokoanalysointilaitteilla voidaan suhteellisen nopeasti ja luotettavasti mitata melkein mikä tahansa näytteen hiukkaskokojakauma aina 0,01  $\mu\text{m}$  saakka. Yleisesti käytössä olevia mittaomenetelmiä ovat seulonta, sedimentointi, Coulter-tekniikka ja valonsirontaan perustuvat menetelmät sekä mikroskopia. (Laapas<sup>12</sup>)

### 5.1 Sedimentointimenetelmä

Sedimentointianalyysi perustuu nesteessä olevien partikkelien laskeutumisnopeuden määrittämiseen Stokesin lain perusteella. Tällä vapaan laskeutumisalueella suuret hiukkaset laskeutuvat nopeammin kuin pienet hiukkaset ja laskeutumisnopeus on

riippuvainen hiukkasen massasta. (Stockham<sup>15</sup>) Partikkelien koko voidaan laskea kaavasta (13) sedimentointimenetelmissä mitatun partikkelin laskeutumisenopeuden avulla (Anon<sup>16</sup>)

$$v = \frac{gd_p^2(\rho_p - \rho_m)}{18\mu} \quad (13)$$

jossa	$v$	sedimentaationopeus, m/s
	$g$	painovoimavakio, m/s <sup>2</sup>
	$d_p$	pallonmuotoisen partikkelin halkaisija, m
	$\rho_p$	partikkelin tiheys, kg/dm <sup>3</sup>
	$\rho_m$	keskimääräisen partikkelin tiheys, kg/dm <sup>3</sup>
	$\mu$	keskimääräisen partikkelin nopeus, m/s

Sedimentointimenetelmät jaetaan inkrementaalisiin ja kumulatiivisiin menetelmiin. Inkrementaalisisissa menetelmissä määritetään ajan, korkeuden tai molempien konsentraation tai tiheyden muutokset. Kumulatiivisessa menetelmässä määritetään nopeus, jossa materiaali laskeutuu ulos suspensiosta. Molemmissa menetelmissä hiukkaset voivat olla joko tasaisesti dispergoituneena nesteeseen (homogeeninen suspensiotekniikka) tai ohuena kerroksena nesteessä tai sen pinnalla (kaksikerrostekniikka). (Laapas<sup>12</sup>)

### 5.1.1 SediGraph 5100 hiukkaskokoanalysaattori

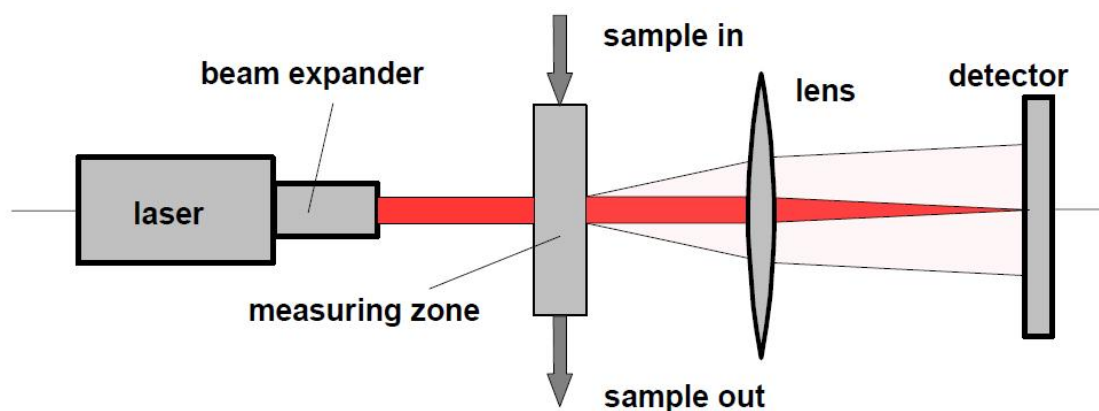
SediGraph hiukkaskokoanalysaattori analysoi partikkelikoot sedimentointimenetelmällä, jossa partikkelit laskeutuvat tunnetussa nesteessä Stokesin lain mukaisesti. Jokainen partikkeli ilmoitetaan ekvivalenttisen pallon halkaisijan avulla, sillä eri partikkelit ovat harvoin samanmuotoisia. Tällä tarkoitetaan pallon halkaisijaa, jonka laskeutumisenopeus on sama kuin partikkelin laskeutumisenopeus. SediGraphilla mitattava hiukkaskokoalue on 0,1...300 µm. (SediGraph 5100 esite<sup>17</sup>)

SediGraphin sedimentoinnissa käytetään tarkoin yhdensuuntaistettua matalaenergistä röntgensädekimppua ja detektoria mittaamaan näytekyvetin läpi tulevan röntgensäteiden määrän. Tällöin lähtö- ja läpäisseen röntgensäteen voimakkuuksien ero on suoraan verrannollinen jauhelietteen konsentraatioon mittauskohdassa, jolloin näytteen massakokojakauma saadaan laskettua mitatusta konsentraatiosta partikkeleiden laskeutumisenopeuden perusteella. (Stockham<sup>14</sup>)

## 5.2 Valonsirontateoriat

Laserdiffraktiomenetelmät perustuvat dispergoituneesta suspensiosta eteenpäin diffraktoituneen valon mittaamiseen. Partikkelijoukko valaistetaan monokromaattisella valolla, jolloin partikkelit aiheuttavat valonsirronnan, jonka luonne riippuu sekä partikkelikoosta että näiden taitekertoimesta. Sironnut ja siroamaton valo kohdistetaan Fourier – linssillä detektorille. Mitatusta sirontakuviosta mitataan partikkelikokojakauma. (Allen<sup>6</sup>)

Kuvassa 6 on esitetty laserdiffraktiolaitteiston osat. Valonlähteestä lähtee monokromaattinen säde, jota muokataan säteenlevittäjässä yhdensuuntaiseksi. Säde kulkeutuu näyttilään, jossa se valaisee näytteen ja siroaa partikkeleista. Siroamiskulmista muodostuu jokaiselle partikkelille yksilöllinen sirontakuvio. Linssin avulla tapahtuu Fourierin muunnos kuvioille. Monielementti detektori havainnoi muuntuneen intensiteetti kuvion signaalin. Se lähettää tiedot tietokoneelle analysoitavaksi. Tulosten laskennassa käytetään joko Fraunhoferin approksimaatiota tai Mien teoriaa. (Xu<sup>18</sup>)



Kuva 6. Laserdiffraktiolaitteiston kaaviokuva (Röthele ja Witt<sup>19</sup>).

**Fraunhoferin sirontateoriaa** voidaan soveltaa hiukkasille, joiden halkaisija on tulevan valon aallonpituutta useita kertoja suurempi. Teoriassa laservalo on vuorovaikutuksessa hiukkasen tai aukon kanssa siten että valokuvio (maksimi-intensiteetin alue) ja lasersädekimpun keskiviivaan nähden symmetrisesti sijaitsevat läpikuultamattomat renkaat (minimi-intensiteetin alue) heijastetaan eteenpäin sirontalähteestä. Renkaiden kulmikas asema lasersäteen keskiviivaan nähden riippuu hiukkasen tai aukon halkaisijasta. Sironneen valon intensiteetti on verrannollinen partikkelin tilavuuteen. (Palmer<sup>20</sup>)

*Mien teoria* laskee sirontaintensiteetin sirontakulman funktiona. Laskettujen maksimien lukumäärä ja kulmikas asema ovat riippuvaisia hiukkasen koosta ja hiukkasen sekä väliaineen taitekertoimista. Ominaisia taitekertoimia voidaan käyttää mitattujen intensiteettitietojen ja sirontakulmien apuna laskettaessa hiukkaskokoja. Mien teoria soveltuu alle 10  $\mu\text{m}$  kokoisille hiukkasille. (Palmer<sup>19</sup>)

*PIDS-tekniikka* (Polarization Intensity Differential Scattering) soveltuu parhaiten alle 0,5  $\mu\text{m}$  kokoisten hiukkasten analysointiin, sillä tätä pienempien hiukkasten signaalit ovat hyvin samanlaisia. (Palmer<sup>19</sup>) PIDS-tekniikka perustuu sirontakäyttäytymiseen, joka on riippuvainen valon aallonpituudesta ja polariteetista. Pystysuoraan ja vaakasuoraan polarisoidun valon sironnan intensiteetti mitataan viidessä eri havaitsemiskulmassa. Erot valointensiteeteissä eri polarisaatiotasolla tuottavat PIDS-mallin, joka riippuu merkittävästi partikkelikoosta. (Stark<sup>21</sup>)

### 5.2.1 Coulter LS 230 hiukkaskokoanalysaattori

Coulter hiukkaskokoanalysaattori hyödyntää partikkelien ominaisuutta diffraktoida tunkeutuvaa valoa luomalla partikkelikoosta riippuvaisia tunnusomaisia diffraktiomalleja. Laite analysoi diffraktiomallit valon intensiteetillä ja muuttaa ne tilavuusjakaumaksi Fraunhoferin teorian mukaan. Binokulaarinen tekniikka mahdollistaa suurten partikkelien tuottamien diffraktiorenkaiden mittaamisen pienten sirontakulmien avulla ja vastaavasti pienten partikkelien tuottamien diffraktiorenkaiden mittaamisen pienten sirontakulmien avulla. (Stark<sup>20</sup>)

Diffraktiokulman ja partikkelin halkaisijan suhdetta ei voida soveltaa alle 0,5  $\mu\text{m}$  kokoisille partikkeleille. Coulter LS 230 käyttää PIDS-tekniikkaa partikkeleille, jotka ovat 1,5-2 kertaa pienempiä kuin valon aallonpituus. Laitteeseen on saatavissa neljä erilaista vaihdettavaa moduulia, jotka mahdollistavat kuivien, vesipitoisten sekä hyvin pienien näytemäärien määrittämisen. (Palmer<sup>19</sup>)

## 6 ELEKTRONIMIKROSKOPIA JA KUVA-ANALYYSI

Mikroskopia on ainut menetelmä, jolla hiukkasten koko voidaan määritellä yksilöllisesti. Yleisesti partikkelikoko määritetään Martinin, Feretin tai projektiopinta-alan halkaisijoiden avulla. (Allen<sup>6</sup>)

Elektronimikroskooppi on perusrakenteeltaan valomikroskoopin kaltainen linssijärjestelmä, joka on rakennettu mikroskooppipylvääseen. Valon lähteenä toimii elektronisuihku, joka saadaan aikaan hehkuvasta metallilangasta eli filamentista. Linssijärjestelmänä toimivat sähkömagneettiset linssit. (Gustafsson<sup>22</sup>)

Elektronimikroskooppeja on olemassa kahta perustyyppiä: läpäisyelektroni- ja pyyhkäisyelektronimikroskooppi. Läpäisyelektronimikroskoopissa tutkittavan näytteen kuva muodostuu fluoresoivalle levyille, kun elektroneja ohjataan näytteen läpi magneettilinssien avulla. Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa kuva muodostuu näytteen sisäisen rakenteen elektroneista, jotka irtoavat tai heijastuvat näytteen pinnasta, kun sitä pyyhitään edestakaisin kapealla elektronisuihkulla. Näin saadaan aikaan yksityiskohtainen pintakuva näytteestä. (Gustafsson<sup>21</sup>)

### **6.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi**

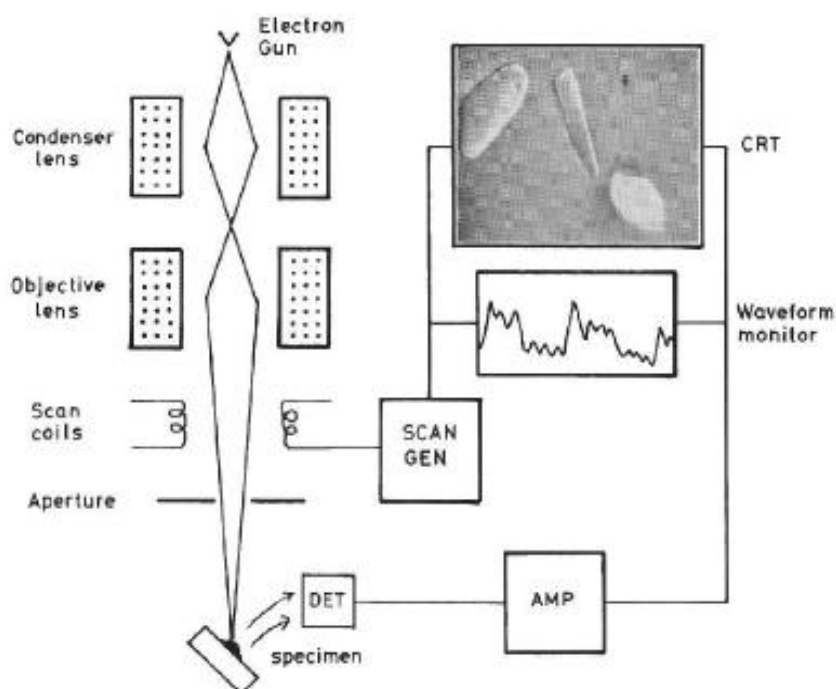
Pyyhkäisyelektronimikroskooppia (engl. scanning electron microscope, SEM) käytetään tutkittaessa kiinteiden pintojen rakennetta ja kokoonpanoa. Näytteen pintaa voidaan tarkastella noin 1000 – 100 000 kertaisilla suurennoksilla. Tarkasteltavaa kohdetta valaistaan sitä pyyhkäisevällä elektronisuihkulla, jota ohjataan sähkömagneettisin linssein sekä mekaanisten apertuurien avulla. Elektronisuihku ei läpäise näytettä, vaan se poikkeaa suunnastaan tavoittaessaan näytepinnan. (Gustafsson<sup>21</sup>)

Tutkittavan näytteen tulee olla kuiva ja sen pinnan sähköä johtava. Siksi useimmat näytteet tulee käsitellä SEM tarkastelua varten puhdistamalla, fiksoimalla, kuivaamalla, kiinnittämällä alustalleen sekä päällystämällä näyte metallilla (esim. kulta, palladium) tai hiilellä. (Gustafsson<sup>16</sup>) SEM näytteiden pinnoitukseen käytetään lähinnä kahta eri menetelmää; sputterointia ja höyrystystä. Sputterointi on yleisemmin käytössä oleva menetelmä. Siinä pinnoitemateriaalina käytetään järjestysluvultaan raskaita alkuaineita, lähinnä kultaa. Höyrystyksen käyttö rajoittuu lähes yksinomaan analysointiin käytettävien näytteiden pinnoittamiseen hiilellä sekä eräiden erityisnäytteiden valmistamiseen. (Lepistö<sup>23</sup>)

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) koostuu kolumnista, näytekammerista, elektronitykistä, tyhjiöpumppausjärjestelmästä, mikroskooppia ohjaavasta elektroniikkayksiköstä ja näyttö- sekä kuvausjärjestelmästä. Lisälaitteena mikroskooppiin voidaan liittää röntgensäteilyn analysoimiseen tarvittavia ilmaisimia, kuten EDS- laite. (Gustafsson<sup>21</sup>)

Mikroskoopin pääosat ovat elektronitykki, kolumni, elektronisuihkun hallintaan tarvittavat sähkömagneettiset linssit, himmentimet, poikkeutuskelat ja stigmaattisuuden korjauskelat. Näytekammiossa sijaitsee näytepöytä ja kuvan muodostamiseen ja signaalien analysoimiseen tarvittavat ilmaisimet. Mikroskoopin toiminta edellyttää tyhjiötä, jota ylläpidetään elektronitykissä, kolumnissa ja näytekammiossa pumppujärjestelmillä. (Gustafsson<sup>21</sup>)

*Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa (SEM)* (kuva 7) näytteeseen kohdistetaan elektroni-suihku, joka siroaa sen pinnasta. Kuva muodostuu sironneista tai pinnalta irronneista elektroneista. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin erotuskyky on noin 1 nm. (Gustafsson<sup>21</sup>)



Kuva 7. Elektronimikroskoopin toiminta. (Goodhew ja Humphreys<sup>24</sup>)

## 6.2 Kuvanmuodostus

Partikkelianalyysi mikroskoopin avulla perustuu digitaaliseen kuvantamiseen ja kuvankäsittelyohjelman käyttöön. Kuvanmuodostaminen on kriittisin vaihe partikkelianalyysiä sillä tulokset eivät ole luotettavia kuvanmuodostuksen epäonnistuessa. (Niemi<sup>25</sup>)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla kuvanmuodostus voidaan tehdä ilman erillistä digitaalista kameraa ja tallentaa kuva tietokoneen kovalevylle. Kuvia voidaan kerätä hitaalla skannauskella jotta saadaan parempi kuvanlaatu myöhempää käsittelyä varten. (Goodhew ja Humphreys<sup>23</sup>)

Partikkelianalyyseissä tärkein ja vaativin työvaihe on segmentointi. Segmentoinnilla tarkoitetaan kuvan eri osien erottamista toisistaan, kuten partikkelien erottamista taustasta. Partikkelikokoanalyysissä segmentointi tulee tehdä tarkasti sillä partikkeliala riippuu segmentoinnin tarkkuudesta. (Niemistö<sup>24</sup>)

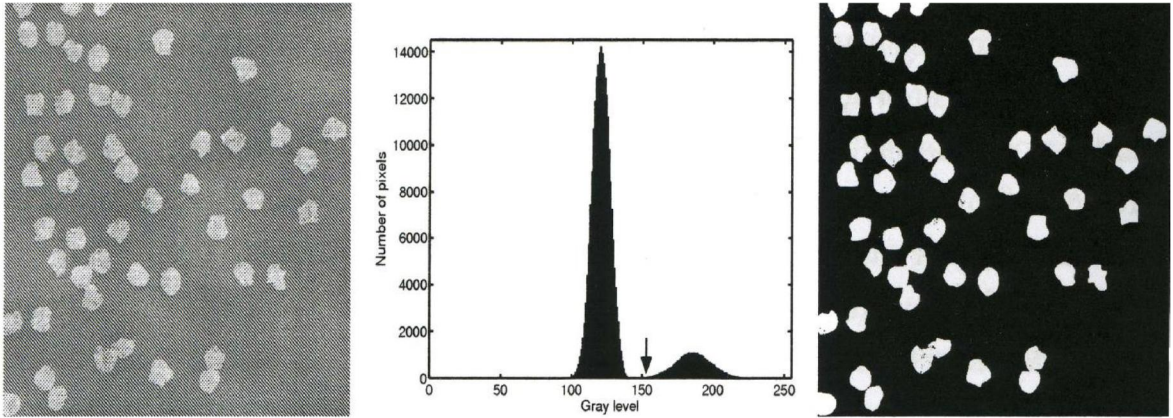
*Kynnystys* on keskeinen osa segmentointia. Kynnystys erottelee kirkkaat partikkelit tummasta taustasta ja se voidaan määritellä kaavalla (14):

$$f(x) \begin{cases} 1 & \text{jos } f(x) > T \\ 0 & \text{jos } f(x) \leq T \end{cases} \quad (14)$$

jossa  $f(x)$  pisteen  $x$  harmaasävyn aste  
 $f_T(x)$  kynnystetyn kuvan suhteellinen piste  
 $T$  kynnystys

Partikkeli saa kaavan mukaan arvon 1 ja tausta arvon 0. Joissain tapauksissa kuvan tausta on kirkas ja partikkeli tumma jolloin kynnystyksen rooli 1 ja 0 välillä muuttuu. Kynnystys voi olla sama koko kuvassa tai se voi vaihdella kuvan eri osien välillä. (Niemistö<sup>24</sup>)

Optimaalisen kynnystyksen valinta on hyvin hankalaa. Partikkelin ja taustan väli voi olla niin epävakaa että ihminen ei pysty päättämään missä partikkelin ja taustan raja kulkee. Yleensä kynnystys valitaan kuvan histogrammista. Monihuippuisen histogrammin kynnystys tulisi valita huippujen väliltä, sillä oletettavasti yksi huippu esittää kuvan edustaa ja toinen taustaa. Kuvassa (8) on esimerkki kynnystyksestä (Niemistön<sup>24</sup>) esittämänä.



Kuva 8. Esimerkki kynnestyksestä (Niemistön<sup>24</sup>) mukaan. Vasemmalla on alkuperäinen kuva. Keskellä on alkuperäisen kuvan histogrammi, jossa  $T=153$ . Oikealla on kynnystetty kuva.



## KOKEELLINEN OSA

### 7 TYÖN TARKOITUS

Työn tavoitteena oli määrittää kuva-analyysiohjelmalla INCA Feature, partikkelikokojakaumat erilaisille päällystyspigmenttinä käytettäville partikkeleille ja tarkoitus oli myös verrata tuloksia muilla menetelmillä mitattuihin partikkelikokojakaumiin. Lisäksi työssä testattiin ohjelman toimintaa ja etsittiin oikeita asetusarvoja, joilla partikkelikokojakaumien määrittäminen onnistuisi luotettavasti. Työssä selvitettiin myös kuinka paljon yksittäisiä partikkeleita tulisi analysoida jotta tulos olisi luotettava.

### 8 TYÖSSÄ TESTATUT PARTIKKELIT

Työn ensimmäisessä osassa määritettiin partikkelikokojakaumat päällystyspigmentteinä käytettävälle talkille sekä kahdelle eri karbonaattilaadulle. Ohjelman asetuksia testattiin talkkipartikkeleilla.

Työn toisessa osassa määritettiin partikkelikokojakaumat suodatuksessa ja puhdistuksessa apuaineina käytettäville piidioksidi- ja alumiinioksidihiuksille. Taulukossa II on esitetty työssä testatut partikkelit ja niiden partikkelimuoto.

Taulukko II Työssä testatut partikkelit ja niiden muoto

<b>Raaka-aine</b>	<b>Partikkelimuoto</b>
Talkki	levymäinen
Karbonaatti 1	neulasmainen
Karbonaatti 2	kuutiomainen
Piidioksidi SiO <sub>2</sub>	pallonmuotoinen
Alumiinioksidi Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pallonmuotoinen

### 9 NÄYTTEIDEN KÄSITTELY

Mikroskooppista tarkastelua varten talkkipartikkelit sekoitettiin kuumaan veteen. Sekoituksen apuna käytettiin dispergointiainetta, jotta partikkelit saatiin sekoittumaan veteen mahdollisemman tasaisesti. Vesisuspensiossa olevia partikkeleita sekoitettiin magneettisekoituksessa 15 min, jonka jälkeen vesi suodatettiin piikarbidisuodattimen läpi. Suodatetun seoksen määrä oli 5 ml ja suodattimen rakojen huokoskoko 0,2 µm. Suspension konsentraatio oli

alussa 5 mg/l ja sitä optimoitiin useaan kertaan. Suodattimen kuivattamisen jälkeen se leikattiin pienempiin osiin. Osat siirrettiin näytealustoille eli stabseille. Kaksi rinnakkaista näytettä pinnoitettiin sekä hiilellä että kulta-palladium seoksella. Tämän jälkeen näytteet kuvattiin LEO 1450EP mikroskoopilla (SEM).

Karbonaatti 1 ja 2 suspensiot valmistettiin samoin kuten talkkipartikkelisuspensio. Suspensioiden konsentraatiot olivat alussa 10 mg/l ja 15 mg/l. Liuoksen konsentraatioita optimoitiin useaan kertaan. Molemmista karbonaattisuspensioista suodatettiin vesi piikarbidisuodattimen läpi. Suodattimen kuivattamisen jälkeen ne leikattiin pienempiin osiin. Osat siirrettiin näytealustoille eli stabseille. Kaksi rinnakkaista näytettä pinnoitettiin sekä hiilellä että kulta-palladium seoksella. Tämän jälkeen näytteet kuvattiin LEO 1450EP mikroskoopilla (SEM).

Piidioksidi- ja alumiinioksidihiuksat ripoteltiin suoraan hiiliteipille, jonka jälkeen hiukkaset kuvattiin LEO 1450EP mikroskoopilla (SEM).

Partikkelikokomääritys tehtiin päällystyspigmenteille myös valonsirontaan perustuvalla Coulter LS 230 hiukkaskokoanalyysaattorilla, joka mittaa hiukkaskoot alueella 0...2000 µm tilavuusjakaumana. Mittausta varten 1 g näytettä lietettiin 80 ml ionivaihdettua vettä. Näytettä dispergoitiin ultraäänihauteessa ennen mittausta. Jokaiselle näytteelle tehtiin kolme toistomittausta eli samasta näytteestä kaksi peräkkäistä analyysiä. Jokaiselle näytteelle tehtiin kaksi rinnakkaista määritystä. Mittauksissa oli PIDS laskenta käytössä. Piidioksidi- ja alumiinioksidihiuksat sekoitettiin veteen ilman sekoitusta ultraäänihauteessa.

Päällystyspigmenttien hiukkaskoot määritettiin myös partikkelien laskeutumisnopeuteen eli sedimentointiin perustuvalla SediGraph 5100 hiukkaskokoanalyysaattorilla, joka mittaa hiukkaskoot massajakaumana. Määritystä varten 2 g näytettä lietettiin 75 ml ionivaihdettua vettä. Näytettä dispergoitiin ultraäänihauteessa ennen mittausta. Aloitushalkaisijana mittauksissa käytettiin 20 µm ja lopetushalkaisija 0,4 µm. Jokaiselle näytteelle tehtiin kaksi rinnakkaista määritystä.

## 10 INCA FEATURE

INCA Feature on partikkelikokojakaumien määrittämiseen käytettävä kuva-analyysiohjelma, jota käytetään yhdessä mikroskoopin kanssa. Se muodostaa reaaliaikaisen yhteyden mitattaviin partikkeleihin suoraan mikroskoopin kanssa ja käyttäjä näkee partikkelien analysoinnin etenemisen. Ohjelma käsittelee aineiston projekteina. Ohjelmaan luodaan ensin resepti, jolla ohjataan partikkelikokoanalyysiä. Resepti voi sisältää useita eri näytteitä ja se voidaan tallentaa analyysipohjaksi.

Aluenäytöllä valitaan alue ja sen muoto, jonka sisällä olevat partikkelit analysoidaan. Jokainen alue on jaettu kenttiin, joiden lukumäärä ja koko riippuvat käytössä olevan mikroskoopin suurennuksesta. Yksi näyte voi sisältää useita alueita ja jokainen alue voi sisältää useita kenttiä. Analyysi voidaan tehdä yksittäiselle kentälle tai monikenttä-analyysina. Mikäli tässä kohdassa ei valita mitään, ohjelman oletuksena on yksittäiskenttä. Analyysialue voi olla piste, viiva, suorakulmio tai ympyrä. Viivalle määritellään alku- ja loppupiste ja suorakaitteen muotoiselle alueelle vastaavasti neljä pistettä.

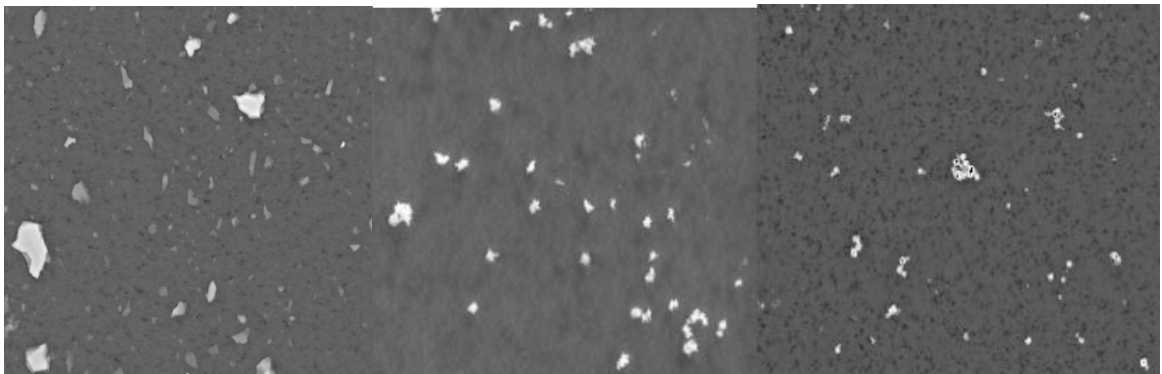
Aluevalinnan jälkeen määritetään herkkyysasetukset, kuten kuvan skannausnopeus ja resoluutio. Kuvan suurennos luettiin mikroskoopista ja se vaihteli eri näytteiden välillä. Tässä valikossa määritettiin myös harmaasävykuvalle käytettävät suodattimet. Paras tulos saatiin käyttämällä mediaanisuodatinta joka vähentää kuvan kohinaa. Binäärikuvalle paras tulos saatiin käyttämällä partikkeleita erottelevaa ja ääriviivoja terävöittävää suodatinta. Näitä suodattimia käytetään yleensä yhdessä sillä ne toimivat siten parhaiten. Molempien suodattimien toiminta perustuu pikseleiden poistamiseen ja lisäämiseen tiettyyn kohtaan jolloin partikkeleiden erottelutarkkuus paranee.

Kun kuvan kynnyсарvo on määritetty, voidaan analyysi aloittaa. Ohjelma laskee tulokset jokaiselle partikkelille erikseen. Tulostaulukko sisältää mm. partikkelialueen, pituuden (maksimi Feretin halkaisija), leveyden (minimi Feretin halkaisija), ympärysmittan, ECD (ekvivalentin ympyrämäisyyden mitta), muotosuhteen ja partikkelin muodon. Ohjelma piirtää jokaisesta valitusta ominaisuudesta histogrammin, johon käyttäjä määrittää haluamansa

määrän pylväitä. Pylväät kertovat hiukkasten osuuden mittayksikköä kohden. Ohjelma laskee sen jälkeen luokkien jakovälin automaattisesti. Tulokset on mahdollista siirtää suoraan MS Excel ohjelmaan jossa niitä voidaan käsitellä edelleen haluttuun muotoon.

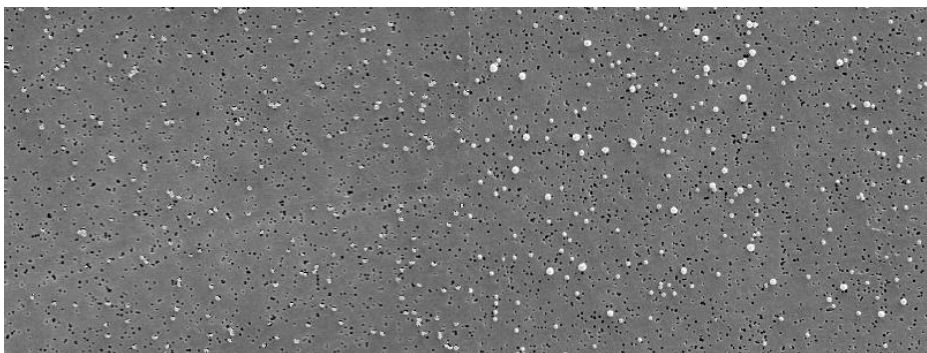
## 11 SEM JA KUVA-ANALYYSI

Partikkelikokojakaumat määritettiin kuva-analyysiohjelmalla, INCA Feature partikkelin projektiokuvista. Kuvassa 9 on mikroskooppikuvia talkkipartikkeleista, karbonaatti 1 ja karbonaatti 2 partikkeleista. Vasemmalla kuvassa olevat talkkipartikkelit erottuivat hyvin taustastaan. Sen sijaan keskellä olevassa kuvassa karbonaatti 1 partikkelit ovat lienneet kaumiksi suodattimelle. Oikeanpuoleisessa kuvassa olevat karbonaatti 2 partikkelit ovat myös lienneet ja osa on mennyt suodattimen raoista läpi.



Kuva 9. Mikroskooppikuvia talkki, karbonaatti 1 ja karbonaatti 2 partikkeleista

Kuvassa 10 on mikroskooppikuvia piidioksidi- ja alumiinioksidipartikkeleista. Etenkin oikealla kuvassa olevista alumiinioksidipartikkeleista havaitaan hiukkasten pallonmuotoisuus.



Kuva 10. Mikroskooppikuvia piidioksidi- ja alumiinioksidipartikkeleista

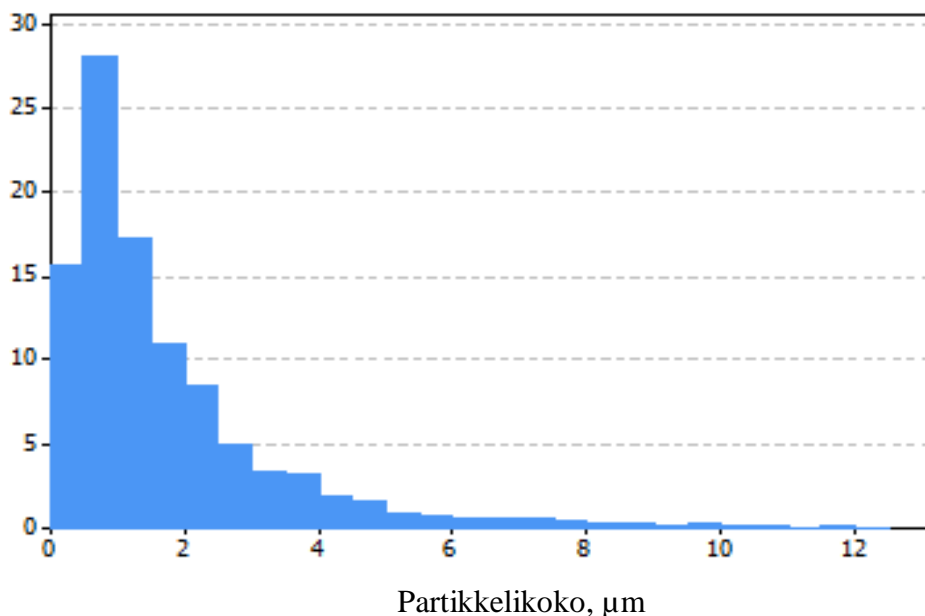
SEM – kuvista on määritetty kuva-analyysiohjelmalla INCA Feature Feretin (max.) mittoihin perustuvat partikkelikokojakaumat eri näytteille. Karbonaattien kokojakaumien määrittäminen SEM ja kuva-analyysiohjelmalla ei onnistunut karbonaattien liukenemisen takia. Kuva-analyysiohjelma ei kyennyt erottelemaan partikkeleita toisistaan vaan analysoi kasaumat yhdeksi partikkeliksi.

### 11.1 Jakaumien karkeatarkastelu

Kuva-analyysiohjelmalla analysoidun partikkelikokojakaumien karkeatarkastelu tehtiin histogrammien avulla. Karbonaattien liukenemisongelmien takia niiden partikkelikokojakaumien tulokset eivät olleet luotettavia, joten niiden tuloksia ei ole tarkasteltu tässä työssä.

#### 11.1.1 Talkki

Kuvassa 11 on esitetty talkkipartikkelien kokojakauma taajuusjakauman (%) funktiona. Analysoitujen talkkipartikkelien määrä oli 3378. Histogrammin pylväiden leveys kuvaa luokan kokoa ja korkeus luokan esiintymätaajuus %.

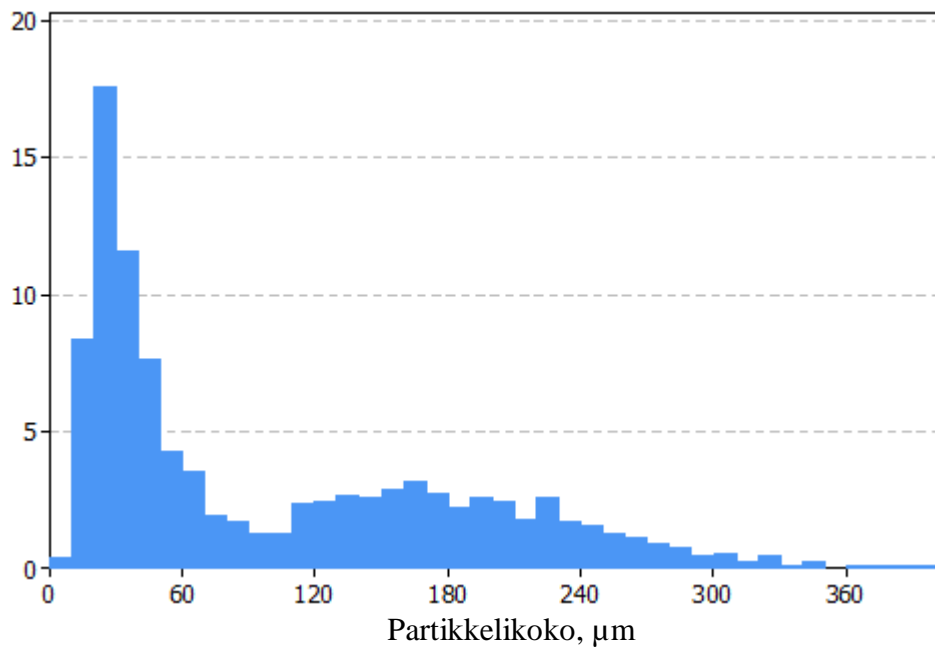


Kuva 11. Talkin partikkelikokojakauma taajuusjakauman (%) funktiona

Kuvasta 11 havaitaan talkilla olevan kapea hiukkaskokojakauma eli sillä on paljon samaa kokoa olevia partikkeleita. Talkkipartikkelien kokojakauman histogrammi on jyrkkä ja yksihuippuinen.

### 11.1.2 Alumiinioksidi

Kuvassa 12 on esitetty alumiinioksidipartikkelien kokojakauma taajuusjakauman (%) funktiona. Analysoitujen alumiinioksidipartikkelien määrä oli 2004. Histogrammin pylväiden leveys kuvaa luokan kokoa ja korkeus luokan esiintymätaajuus %.

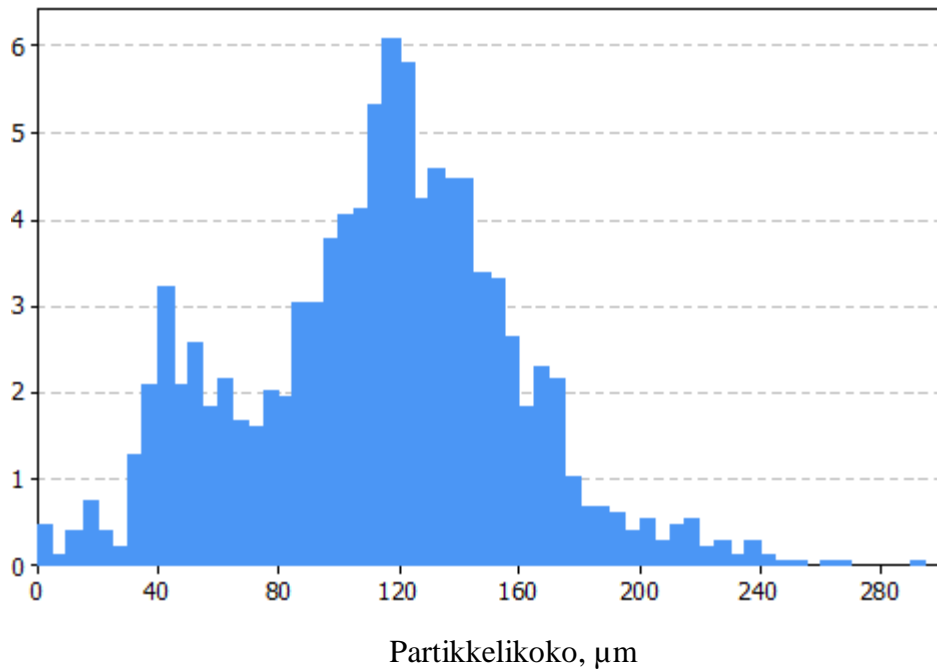


Kuva 12. Alumiinioksidin partikkelikokojakauma taajuusjakaumana (%)

Alumiinioksidin partikkelikoko on selkeästi talkkipartikkelien kokoa suurempi ja jakauma on kaksihuippuinen.

### 11.1.3 Piidioksidi

Kuvassa 13 on esitetty piidioksidioksidipartikkelien kokojakauma taajuusjakauman (%) funktiona. Analysoitavien piidioksidioksidipartikkelien määrä oli 1482. Histogrammin pylväiden leveys kuvaa luokan kokoa ja korkeus luokan esiintymätaajuus %.

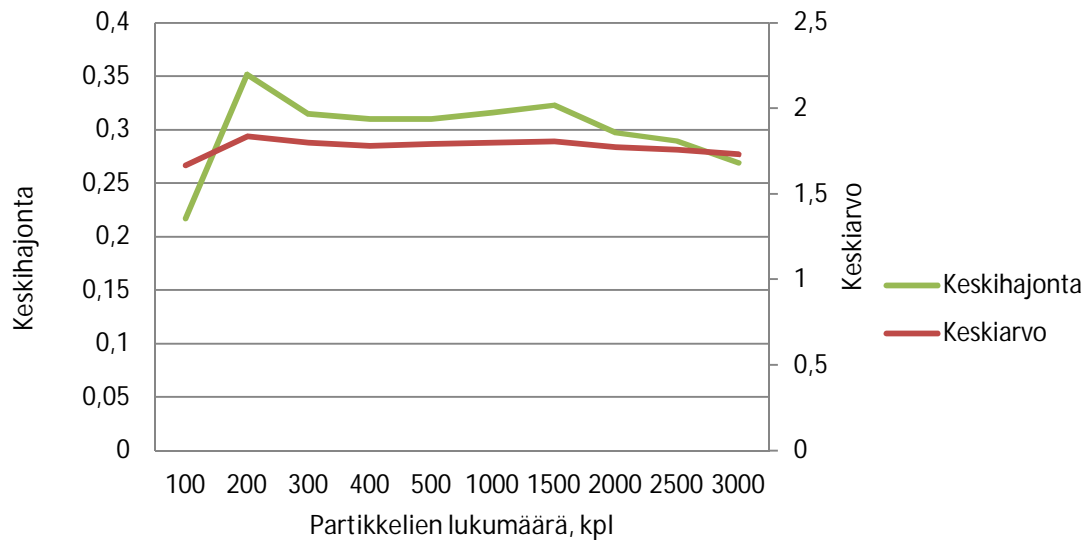


Kuva 13. Piidioksidin partikkelikokojakauma taajuusjakaumana (%)

Piidioksidin partikkelikoko on myös selvästi talkkipartikkeleiden kokoa suurempi ja jakauma on monihuippuinen. Piidioksidin keskimääräinen partikkelikoko on myös alumiinioksin partikkelikokoa suurempi.

## 11.2 Tulosten luotettavuus

Työssä selvitettiin myös kuinka paljon partikkeleita täytyy analysoida jotta analyysitulokset on luotettava. Laskenta tehtiin talkkipartikkeleille keskiarvon ja keskihajonnan avulla. Kuvassa 14 on esitetty partikkelin projektiokuvista määritetyn partikkelikokojakauman (Feret max.) keskiarvon muutos näytämäärän vaihdellessa 100 ja 3000 partikkelin välillä.



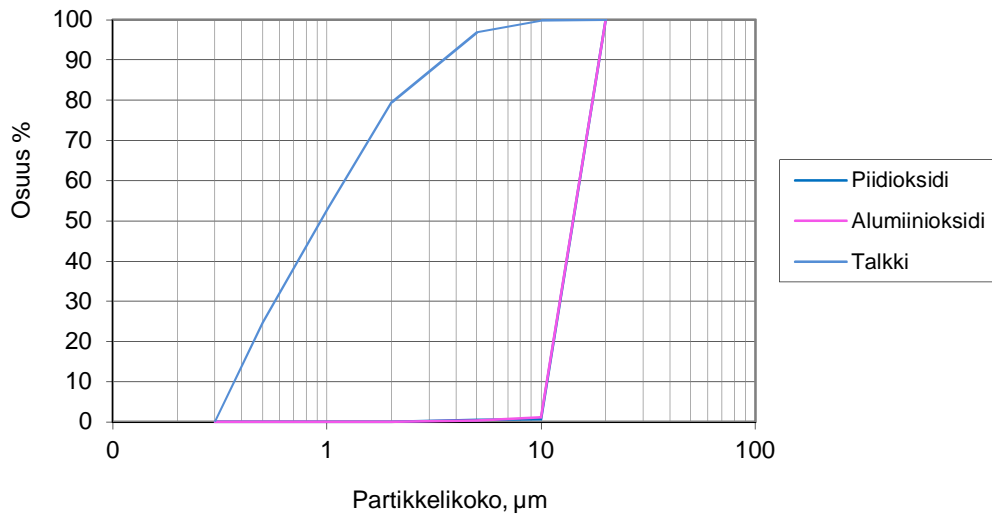
Kuva 14. Talkkipartikkelien lukumäärä keskihajonnan ja keskiarvon funktiona

Kuvasta 14 nähdään että analysoitavia partikkeleita täytyy olla vähintään 300 kappaletta. Partikkelien määrän noustessa yli 1500 laskee keskihajonta melko lineaarisesti aina 3000 partikkeliin asti.

### 11.3 Partikkelien kumulatiiviset jakaumat

Kuvassa 15 on esitetty partikkelien projektiokuvista määritetyt kumulatiiviset partikkelikojakaumat talkille, piidioksidille ja alumiinioksidille.





Kuva 15. SEM ja kuva-analyysiohjelmalla partikkelien projektiokuvista analysoidujen partikkeleiden kokojakaumat kumulatiivisena jakaumana

Talkkipartikkelien keskihajonta oli 1,6, piidioksidille 45,0 ja alumiinioksidille 85,7. Piidioksidilla ja alumiinioksidilla on kapea hiukkaskokojakauma. Talkkipartikkeleilla on paljon samankokoisia partikkeleita ja myös sen hiukkaskokojakauma on kapea.

#### 11.4 Partikkelien koko ja muoto

Taulukossa III on esitetty analysoidujen partikkelien muotoa kuvaavia lukuja talkille, piidioksidille ja alumiinioksidille. Partikkelin muotoa kuvaavat tunnusluvut on laskettu analysoidujen partikkelien keskiarvotuloksina.

Taulukko III Talkki, piidioksidi ja alumiinioksidihiuksien partikkelin kokoa ja muotoa kuvaavia tunnuslukuja

Mitattu ominaisuus	Talkki	Piidioksidi	Alumiinioksidi
Pinta-ala, $\mu\text{m}^2$	2,2	6666	6933
ECD, $\mu\text{m}$	1,2	85,8	72,1
Ympärysmitta, $\mu\text{m}$	4,6	305,5	266,5
Pituus, $\mu\text{m}$	1,7	113,2	101,7
Leveys, $\mu\text{m}$	1,1	75,5	61,8
Muotosuhde	1,5	1,5	1,7
Muotokerroin	0,78	0,79	0,77

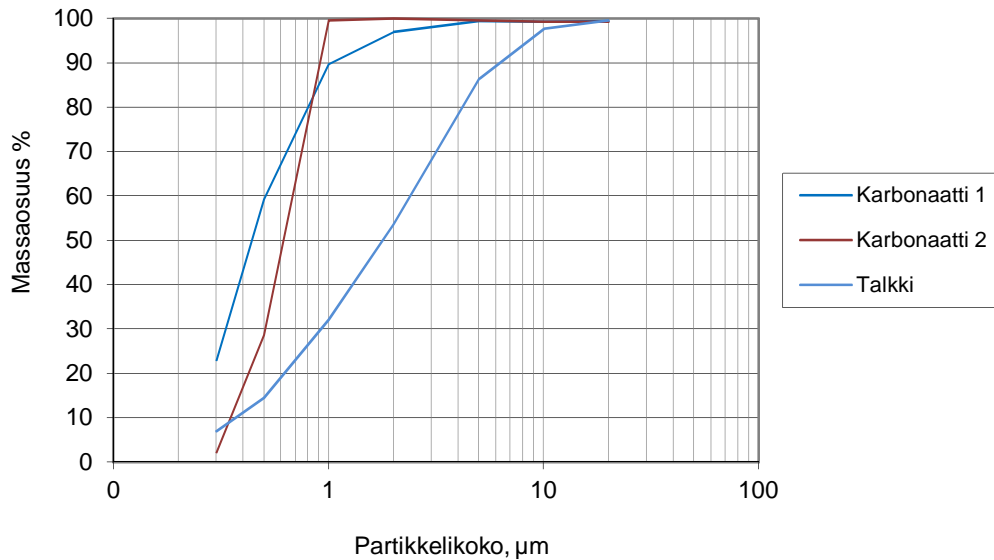
Kuva-analyysi ohjelmalla määritetty muotokerroin on talkille oikeaa suuruusluokkaa mutta pallomaisille piidioksidi ja alumiinioksidihiuksille hieman liian pieni. Pallomaisen partikkelin muotokertoimen tulisi olla lähellä 1. Työssä ei tehty partikkeleille 3D mallinnusta, jonka takia muotoa kuvaavien tunnuslukujen tulokset perustuvat pelkästään tasosuuntaisiin projektiokuvaan.

## 12 VERTAILUMENETELMIEN PARTIKKELIKOKJAKAUMAT

Kuvankäsittelyohjelmalla määritettyjä partikkelikokojakaumia verrattiin partikkelin laskeutumisenopeuteen eli sedimentaatioon perustuvalla SediGraph 5100 analyysatorilla ja laserdiffraktioon perustuvalla Coulter LS 230 menetelmällä analysoituihin partikkelikokojakaumiin.

### 12.1 Sedigraph 5100

Kuvassa 16 on esitetty Sedigraph 5100 hiukkaskokoanalyysatorilla määritetyt hiukkaskokojakaumat kumulatiivisena massajakaumana.

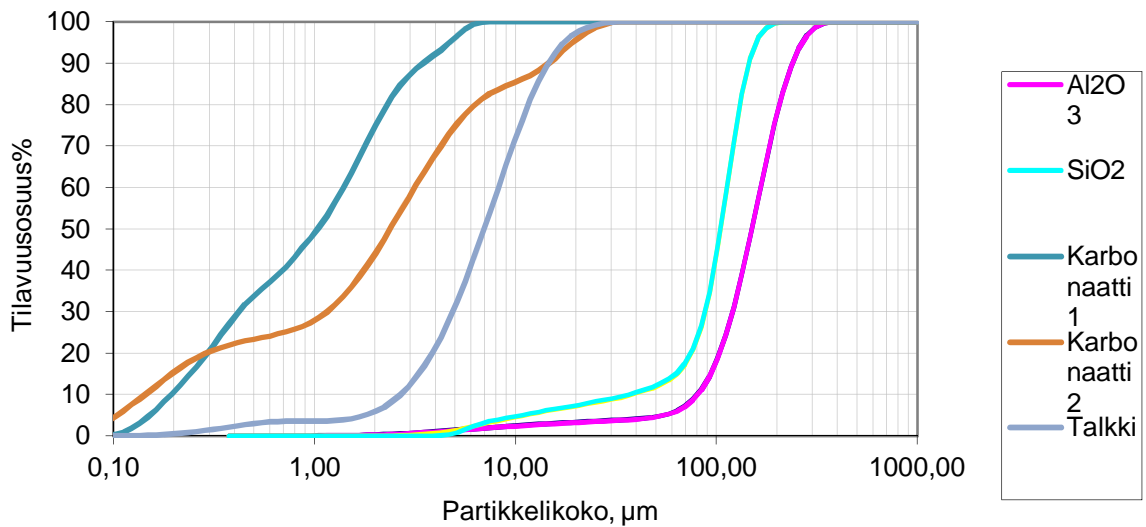


Kuva 16. Sedigraph 5100 analysointilaitteella mitattujen partikkelien hiukkaskoko kumulatiivisena massajakaumana

Kuvasta 16 nähdään karbonaateilla olevan kapeimmat hiukkaskokojakaumat ja karbonaatti 1 on hienojakoisempaa kuin karbonaatti 2. Levein hiukkaskokojakauma ja suurikokoisimmat hiukkaset ovat talkilla. Hiukkaskoon massa perustuva keskiarvo karbonaatti 1:llä on 0,44 µm, karbonaatti 2:lla 0,57 µm ja talkilla 1,81 µm.

## 12.2 Coulter LS 230

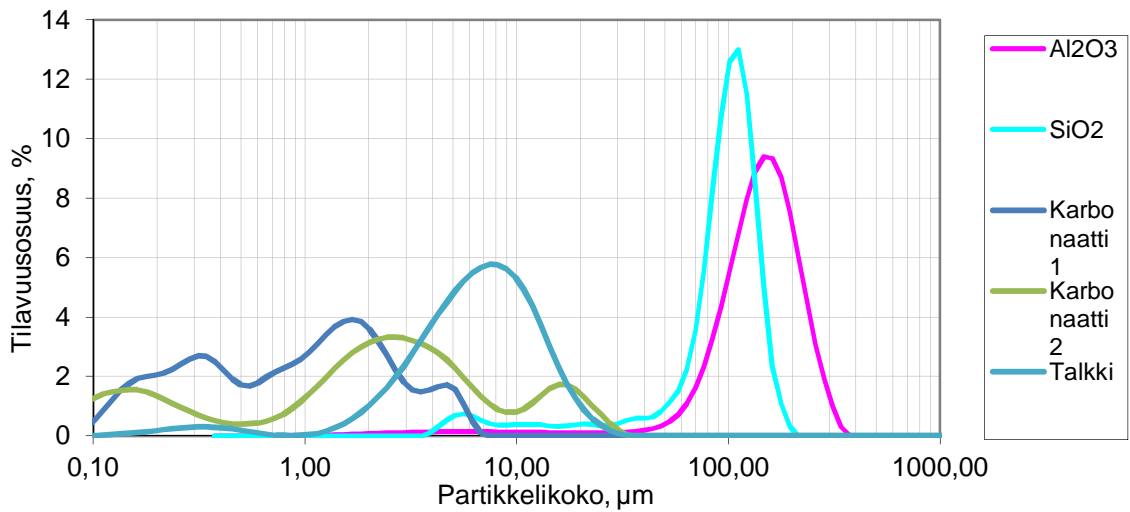
Kuvassa 17 on esitetty kumulatiiviset partikkelikokojakaumat talkki, karbonaatti 1 ja 2 sekä piidioksidi ja alumiinioksidihiuksille.



Kuva 17. Coulter LS 230 hiukkaskokoanalysointilaitteella mitattujen partikkelien kumulatiivinen hiukkaskoko tilavuusjakaumana

Kuvasta 17 nähdään että myös Coulter LS 230 hiukkaskokoanalysointilaitteen mukaan karbonaatti 1:lla on kapein hiukkaskokojakauma ja se on hienojakoisempaa kuin karbonaatti 2. Keskimääräinen partikkelin tilavuuteen perustuva partikkelikoko karbonaatti 1:llä oli 1,4 µm, karbonaatti 2:lla 4,6 µm ja talkilla 7,9 µm. Partikkelikoon keskihajonnat olivat karbonaatti 1:llä 1,4, karbonaatti 2:lla 6,1 ja talkilla 4,9. Alumiinioksidilla ja piidioksidilla on selkeästi suuremmat hiukkaset ja molemmilla on kapea hiukkaskokojakauma. Keskimääräinen hiukkaskoko alumiinioksidille oli 153,9 µm ja piidioksidille 99,7 µm. Keskihajonnat olivat piidioksidille 64 ja alumiinioksidille 40.

Kuvassa 18 on esitetty differentiaaliset partikkelikokojakaumat talkki, karbonaatti 1 ja 2 sekä piidioksidi ja alumiinioksidihiuksille.



Kuva 18. Coulter LS 230 hiukkaskokoanalysointilaitteella mitattujen partikkelien differentiaalinen hiukkaskoko tilavuusjakaumana

Kuvasta 18 nähdään molempien karbonaattien jakaumien olevan useampihuippuisia, jolloin niillä on useampaa kokoa olevia partikkeleita. Karbonaattipartikkelien agglomeroituminen muuttaa pigmenttien partikkelikokojakaumaa. Coulter LS 230 analysointilaitteen mukaan piidioksidi- ja alumiinioksidipartikkeleilla on kapea ja korkea yksihuippuinen jakauma.

### 13 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli testata partikkelikokojakaumien määrittämiseen käytettävää kuva-analysointiohjelmasta, INCA Feature. Ohjelman asetuksia testattiin talkkipartikkeleilla. Partikkelikokojakaumat partikkelien projektiokuvista määritettiin päällystyspigmenteinä käytettäville talkki, karbonaatti 1 (neulasmainen), karbonaatti 2 (kuutiomainen) -partikkeleille. Lisäksi määritettiin partikkelikokojakaumat suodatuksessa ja puhdistuksessa apuaineina käytettäville piidioksi- ja alumiinioksidihiuksille.

Sedimentaatiomenetelmään eli partikkelin laskeutumisenopeuteen perustuvan SediGraph 5100 hiukkaskokoanalysointilaitteen massajakaumana ja valonsirontaan perustuvan Coulter LS 230 hiukkaskokoanalysointilaitteen tilavuusjakaumana antamat tulokset eroavat toisistaan erilaiseen mittausmenetelmään perustuvien tulosten takia. Molemmat analysointilaitteet määrittävät

kuitenkin eri näytteiden hiukkaset samaan kokojärjestykseen. Tuloksia ei voida suoraan verrata keskenään, sillä kaikissa käytetyissä analyysimenetelmissä partikkelikoon mittaaminen perustuu partikkelin eri ominaisuuteen. SediGraph 5100 laitteella mitatut hiukkaskoon määrittäminen perustuvat keskiarvokoot karbonaatti 1:llä oli 0,44  $\mu\text{m}$ , karbonaatti 2:lla 0,57  $\mu\text{m}$  ja talkilla 1,81  $\mu\text{m}$ . Coulter LS 230 laitteella mitatut partikkelin tilavuuteen perustuvat keskimääräiset partikkelikoot karbonaatti 1:llä oli 1,4  $\mu\text{m}$ , karbonaatti 2:lla 4,6  $\mu\text{m}$  ja talkilla 7,9  $\mu\text{m}$ . Kuva-analyysiohjelmalla projektiokuvista mitattu keskiarvokoko (Feret max.) talkkipartikkeleille oli 1,4  $\mu\text{m}$ . SediGraph 5100 ja kuva-analyysiohjelma mittasivat talkille hyvin samanlaisen keskiarvokoon. Molempien analyysien kumulatiivinen jakauma talkkipartikkeleille kuvissa 15 ja 16 näyttää myös melko samanlaiselta. Sen sijaan Coulter LS 230 analyysiaattorin antama keskiarvokoko poikkeaa edellisistä. Partikkelimuoto, joka poikkeaa pallonmuodosta voi aiheuttaa virhettä analyysitulokseen.

Näytteenkäsittely ennen mittauksia vaatii vielä kehittämistä, sillä tässä työssä näytteenvalmistus osoittautui hankalimmaksi työvaiheeksi. Näytteen konsentraatio riippuu täysin partikkelikoosta ja optimaalinen konsentraatio selviää ainoastaan testaamalla. Agglomeroituneiden ja nanopartikkeleiden kuva-analyysin onnistumista varten näytteenvalmistuksen eri menetelmiä täytyy jatkossa vielä testata. Työssä testattu suodatusmenetelmä ei tuottanut haluttua tulosta, eikä kuva-analyysiohjelma kyennyt erottelemaan liuenneita karbonaattipartikkeleita toisistaan. Kalsiumkarbonaatin kokojakaumalla on suuri merkitys liukoisuuteen. Kalsiumkarbonaatin hienojakoisuuden kasvaessa lisääntyy samalla partikkeleiden ominaispinta-ala, jolloin liukenevaa pintaa on enemmän. Hienojakoinen pigmentti lisää paperin pinnan sileyttä ja parantaa painojäljen tasaisuutta.

Työssä määritettiin myös analysoitavien partikkelien lukumäärä, jolla analyysitulokset on luotettava. Työssä todettiin, että analysoitavia partikkeleita tulee olla vähintään 300 kappaletta jotta tulos on luotettava. Päivittäisissä rutiinianalyysissä näytemäärän täytyy olla kohtuullinen, jottei analyysi ole liian työläs ja vie liikaa aikaa.

Kuva-analyysi on soveltuva menetelmä pigmenttipartikkelien kokojakaumien määrittämiseen kuten sedimentaatioanalyysi ja laserdiffraktiomenetelmä. Kuva-analyysin etuna voidaan pitää hyvää toistettavuutta, luotettavia tuloksia ja mahdollisuutta partikkelien muodon määrittämiseen 3D -kuvana.

Automaattisten mikroskooppien yleistyessä kuva-analyysiin perustuvien partikkelikokojakaumien määritykset tulevat nopeutumaan ja yksinkertaistumaan manuaalisen työn vähentyttyä. Myös partikkelien erotustarkkuus taustasta on uusilla mikroskoopeilla parempi. Silti näytteenkäsittelyn onnistuminen määrittää myös analyysin tulosten luottavuuden, joten siihen tulee kiinnittää erityistä huomiota.

Valitsemalla päällystyspastaan eri pigmenttien yhdistelmiä saadaan paperin pinnalle halutut ominaisuudet kustannustehokkaasti. Tästä syystä pigmenttiseosten partikkelikokojakaumien määrittäminen olisi mielekästä jatkossa.

**LÄHDELUETTELO**

1. Lehtinen. E., Paltakari, J., *Coating pigments- general*, J. Paltakari, ed., *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Fapet Oy, Jyväskylä, 2009, s. 98-109.
2. Sokka, T., Päälystyksen kemiaa., Stora Enso Oyj. 5.1.2009, koulutusmateriaali, s. 12–23.
3. Huggenberger L., Manfred A., Köster H.H., Ground calcium carbonate, J, Paltakari ed., *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Fapet Oy, Jyväskylä, 2009, s. 98-109.
4. Likitalo M., Talc, J. Paltakari, ed., *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Fapet Oy, Jyväskylä, 2009, s. 110–124.
5. Heiskanen, K., *Pigmenttipartikkelien kokojakautumat ja niiden karakterisointi.*, Painatuskeskus Oy, Pikapaino. Helsinki 1994, s. 1-3.
6. Allen, T., *Particle Size Measuremet*, 4<sup>th</sup> Ed., Chapman and Hall, London, 1990, s. 124-245.
7. Scarlet, B., Jimbo, G. (Eds.), *Particle Size Measurement*, Vol. 1, 5<sup>th</sup> Ed., Chapman&Hall, London, 1997, s. 49.
8. Laapas, H., *Partikkelitekniikan perusteet*, Hiukkaskokoanalytiikka 93, (1993).
9. Barreiros, F.M., Ferreira, P.J., Figueiredo, M.M., *Calculating Shape Factors from Particle Sizing Data*, Part. Syst. Charact. 13, 1996, s. 368-373.
10. Li M., Patchigolla K., Wilkinson D., *Measuring size distribution of Organic crystals of different shapes using different technologies*, Part. Part. Syst. Charact. **23**(2006), s. 138-144.



11. Chemical Engineering, Vol 2, *Particle Technology and Separation Process*, Backhurst J.R., Coulson J.M., Harker J.H., Richardson J.F., eds., 4<sup>th</sup> ed., Pergamon Press, Oxford, 1991, s. 113.
12. Laapas, H., *Raekokojakaumien esittäminen*, Vuoriteollisuus 41, (1983). s. 105-109.
13. Treviranus, I., Introduction to Particle size analyses. <http://www.slideshare.net/HORIBA/essentials-of-particle-size-analysis>. viitattu 26.11.2015.
14. Laininen P., *Todennäköisyyslasku ja tilastomatematiikka*, 10th ed., Otatieto Oy, Espoo, 1995, s. 157–158.
15. Stockham, J.D., *What is Particle Size: The Relationship among Statistical Diameters*, Particle Size Analysis, Stockham, J.D., Fochtman, E.G. (Ed.), Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1977, s. 1-12.
16. Anon., Micromeritics Instrument Corp., Sedigraph™ III 5120, <http://www.importechnical.com/images/PDF/MicromeriticsSEDIGRAPH5120.pdf>, viitattu 26.11.2015
17. Sedigraph 5100, käyttöohje, Micromeritics, 11 s.
18. Xu, R. 2000. Light Scattering Methods. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, s. 111-112.
19. Röthele, S. & Witt, W. 1999. Laser Diffraction: Millennium-Link of Particle Size Analysis. Powder Handling & Process 11 (1). [https://www.sympatec.com/docs/LaserDiffraction/publications/LD\\_2000milleniumlink.pdf](https://www.sympatec.com/docs/LaserDiffraction/publications/LD_2000milleniumlink.pdf), viitattu 26.11.2015.

20. Palmer, A.T., High Resolution, *Broad Range Particle Size Distribution Analyses in Air, Aqueous, and Non-Aqueous Media*, Tappi 1994 Nonwovens Conference, Orlando Florida, February 14-16, TAPPI Press, Atlanta, 1994, s.197-203.
21. Stark, U., Einsatz des Laserbeugungsanalysators COULTER LS 130 in der Baustoffprüfung und -forschung, *Zement-Kalk-Gips* 46 (1993) 8, s. 458-462.
22. Gustafsson, T.E., *Pyyhkäisyelektronimikroskoopin (SEM) toiminta ja käyttö.*, AEL., Prosessi-, laboratorio-, ja ympäristötekniikka., 2002, s. 1-11.
23. Lepistö, T., *Näytteenvalmistus SEM.*, Tampereen teknillinen korkeakoulu., Materiaaliopin laitos., AEL., Prosessi-, laboratorio-, ja ympäristötekniikka., 2002, s. 9-10.
24. Goodhew P.J., Humphreys F.J., *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed., Taylor & Francis, London, 1988.
25. Niemistö A., Quantitative image analysis methods for applications in biomedical microscopy, Tampere University of Technology, Publication 632, Tampere, 2006, s. 16-28.