

Matias Rautanen

**MUSTALIPEÄSTÄ JALOSTETUN BIOÖLJYN  
LAADUN TARKKAILU  
RAMAN-SPEKTROSKOPIALLA**

Kandidaatintutkielma  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastajat: Prof. Juha Toivonen ja TkT Jan Viljanen  
Toukokuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Matias Rautanen: Mustalipeästä jalostetun bioöljyn laadun tarkkailu Raman-spektroskopiolla  
Kandidaatintutkielma  
Tampereen yliopisto  
Matemaattisten aineiden DI-opettajankoulutus  
Toukokuu 2022

---

Fossiiliset polttoaineet pyritään korvaamaan biopohjaisilla polttoaineilla ilmastonmuutoksen ta-  
kia nopeasti. Biopohjaiset polttoaineet tulisi korvata nykyiset fossiiliset polttoaineet niin, ettei ny-  
kyisiin polttomoottoreihin tarvitsisi tehdä rakenteellisia muutoksia. Euroopan Unioni on rahoitta-  
nut Tampereen yliopiston koordinoimaan Black Liqour to Fuel (myöhemmin BL2F) -hankkeeseen.  
BL2F -hanke perustuu bioöljyn valmistukseen kuumavesinesteytyksellä mustalipeästä. Valmistus-  
prosessia tulisi voida valvoa reaaliaikaisesti, jotta prosessin parametreja, kuten lämpötilaa ja pai-  
netta, voitaisiin muokata halutulla tavalla. Tässä työssä tutkitaan Raman-spektroskopiaa osana  
bioöljyn valmistusprosessia. Tavoitteena on selvittää, voiko mustalipeästä jalostetun bioöljyn laa-  
tua valvoa reaaliaikaisesti rakentamallemme mittauslaitteistolla.

Raman-spektroskopia nähdään yhtenä perustavanlaatuisena ratkaisuna raakaöljyn analysoimi-  
nessa. Raman-spektroskopian hyötyjä ovat aineen kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen mittaaminen  
muuttamatta näytteen kemiallista koostumusta. Tässä työssä mittauslaitteisto rakennettiin aallon-  
pituudeltaan 1064 nm ja teholtaan 30 mW – 500 mW laservaloa käyttäen. Mittauslaitteisto mit-  
taa takaisin sironnutta Raman-sirontaa. Fotonit ohjataan valokuitua pitkin spektroskoopille. Mitta-  
laitteiston toimivuus varmistetaan käyttämällä hyviä sirottajia, kuten titaanidioksidia ja tolueenia,  
Raman-signaalin havaitsemisen vahvistamiseksi.

Takaisin sirontaan ("back-scattering") perustuva mittauslaitteisto osoittautui toimivaksi menetel-  
mäksi havaita Raman-sirontaa. Titaanidioksidin ja tolueenin spektreistä pystyttiin onnistuneesti  
tulkitsemaan hiilivetysidoksia, sekä vahvistamaan titaanidioksidin kiderakenteen rutiiliksi. BL2F-  
näytteen tulokset osoittivat, että fluoresenssi-ilmiö peittää Raman-sironnan intensiteettiä näyt-  
teen spektristä. 1064 nm laservalo riittää virittämään aineen elektronit korkeammalle viritystilal-  
le, jolta purkautuminen perustilalleen emittoi fotoneja. Näytteen analysoiminen spektrofotometril-  
lä osoitti, että 1064 nm valo absorboituu BL2F-näytteeseen 90% todennäköisyydellä. Kuitenkin,  
Raman-mikroskooppilla mitatut spektrit dieselillä, oliivi- ja rypsiöljyllä osoittivat Raman-spektroskopian  
olevan erinomainen menetelmä tunnistaa hiilidoksia vibraatitilojen energioiden avulla.

Avainsanat: Raman-spektroskopia, Mustalipeä, Bioöljy, Raman-sironta, Kuumavesinesteytys, HTL

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto . . . . .	1
2.	Bioöljyn jalostaminen mustalipeästä . . . . .	2
2.1	Mustalipeä osana Suomen energiatuotantoa . . . . .	2
2.2	Biomassan kuumavesinesteytys . . . . .	3
3.	Valon ja aineen vuorovaikutus . . . . .	5
3.1	Molekyylien vibraatiotilat . . . . .	6
3.2	Absorptio . . . . .	8
3.3	Sironta . . . . .	8
3.4	Raman-sironta . . . . .	9
4.	Raman-spektroskopian hyödyntäminen öljyjen tunnistuksessa . . . . .	11
4.1	Öljyn tunnistus ja analysointitekniikat yleisesti . . . . .	11
4.2	Raman-sirontaan perustuva öljyn tunnistus . . . . .	12
5.	Mittauksen suorittaminen . . . . .	14
5.1	Mittauslaitteisto . . . . .	14
5.2	Mittausjärjestelyt . . . . .	16
6.	Tulokset ja tulosten analysointi . . . . .	17
7.	Yhteenveto . . . . .	21
	Lähteet . . . . .	22

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$I_s$	Sironneen fotonin intensiteetti
$\lambda$	Aallonpituus
$\omega$	Aaltoluku
$c$	Valon nopeus
$f, \nu$	Taajuus
$h$	Planckin vakio
$BeH_2$	Berylliumhydridi
$C - H$	Hiili-vety kovalenttinen sidos
$C = C$	Hiili-hiili kovalenttinen kaksoissidos
$CH_4$	Metaani
$CO_2$	Hiilidioksidi
$CO$	Hiilimonoksidi
$H_2O$	Vesimolekyyli
$H_2$	Vetymolekyyli
$NaOH$	Natriumhydroksidi
$NaS_2$	Natriumsulfidi
$SO_2$	Rikkidioksidi
$TO_2$	Titaanidioksidi
a.u.	Arbital units
BL2F	Black Liquor to Fuel
HTL	Hydrothermal liquefaction, suom. kuumavesinesteytys
IEA	International Energy Agency
IR	Infrapuna
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OSA	Optical Spectrum Analyzer

# 1. JOHDANTO

Tampereen yliopisto koordinoi EU:n hanketta, jossa mustalipeästä jalostetaan biodieseliä kuumavesinesteytyksellä (HTL, hydrothermal liquefaction). Hanke on käynnistetty huhtikuussa 2020. Projektissa on mukana lukuisia yhteistyökumppaneita, kuten Valmet, Neste, VTT ja Brunelin yliopisto. Bioöljystä aiheutuvat päästöt vähentäisivät hiilidioksidipäästöjä jopa 83% verrattuna perinteisiin fossiilisiin polttoaineisiin. [1]

Fossilisia polttoaineiden käyttöä pyritään ilmastonmuutoksen ehkäisemisen takia vähentämään nopeasti. Perinteiset voiman lähteen polttoaineet lento-, laiva- ja tieliikenteessä pyritään korvaamaan biopohjaisilla polttoaineilla ilman, että rakenteellisia muutoksia laitteiden moottoreihin tarvitsee tehdä. Mustalipeää syntyy suomalaisen selluteollisuuden takia runsaasti. Mustalipeä nähdäänkin yhtenä mahdollisesta raaka-aineesta bioöljyjen jalostukselle. [1][2]

Tässä työssä tutkitaan Raman-spektroskopian soveltamista mustalipeästä jalostetulle bioöljylle, jota saadaan kuumavesinesteytyksellä. Kandidaatintyö pohjautuu teoreettiseen ja kokeelliseen tarkasteluun Raman-spektroskopian hyödyntämisestä hiiliketjujen luokittelussa. Ideana on suunnitella modulaarinen mittauslaitteisto, joka mittaa reaaliaikaisesti prosessin etenemistä kuumavesinesteytyslaitoksessa.

Luvussa 2 esitellään mustalipeä osana Suomen energiateollisuutta, ja perehdytään kuumavesinesteytysprosessin perusteisiin tuottaen bioöljyä. Luvussa 3 tutkitaan valon ja aineen vuorovaikutusta oleellisesti kandidaatintyön kannalta. Luvussa 4 esitellään spektroskopisia sovelluksia tunnistaa öljyistä epäpuhauksia perustuen näyteaineen orgaanisen rakenteeseen. Luvussa 5 esitellään kattavasti mittauslaitteisto optisine komponentteineen ja perehdytään mittauksen suorittamiseen. Luvussa 6 esitellään saadut tulokset ja tuotetaan niiden pohjalta johtopäätökset Raman-spektroskopian soveltuvuudesta BL2F-hankkeeseen.

## 2. BIOÖLJYN JALOSTAMINEN MUSTALIPEÄSTÄ

Mustalipeä on paperiteollisuudessa syntyvä sivutuote, jonka sisältämästä ligninistä voidaan jalostaa bioöljyä. Kansainvälisen energiainstituution (IEA) mukaan, mustalipeästä jalostettu bioöljy tulisi tulevaisuudessa olemaan viidenneksi tärkein biopolttoaine koko maailmassa. Kuitenkin, mustalipeän jalostaminen on hyvin kallista ja näin ollen ei kovinkaan yleistä. BL2F -hankkeen tarkoitus on kehittää integroitu kuumavesinesteytyslaitos, joka voidaan liittää osaksi sellutehtaan tuotantolinjaa. Tällä tavoin tuotettu bioöljy on käyttövalmis polttomoottorien perinteisten polttoaineiden korvaajana, eikä moottorin koneisto vaadi muutostoimenpiteitä bioöljyn käyttöönotolle voimanlähteenä. [1]

### 2.1 Mustalipeä osana Suomen energiatuotantoa

Mustalipeää syntyy sivutuotteena sellunkeitossa, jossa sulfaattimenetelmällä poistetaan alkaalissa olosuhteissa raaka-ainepuun selluloosakuituja. Sulfaattimenetelmä ei ole täysin selektiivinen, ja siksi osa orgaanisesta ligniinistä muuttuu karboksyylihapoiksi. Saantohäviöiden takia noin puolet puun kuivasta massasta muodostaa keittoliemen, jota kutsutaan mustalipeäksi. Mustalipeän koostumus prosentiosuutena kuiva-aineesta on esitetty alla olevassa kuvassa. Mustalipeän laatuun vaikuttaa puuhakkeen laatu, lipeän kuiva-aineisuus ja sellunkeitto laitoksen teknisestä ominaisuudet. [2]

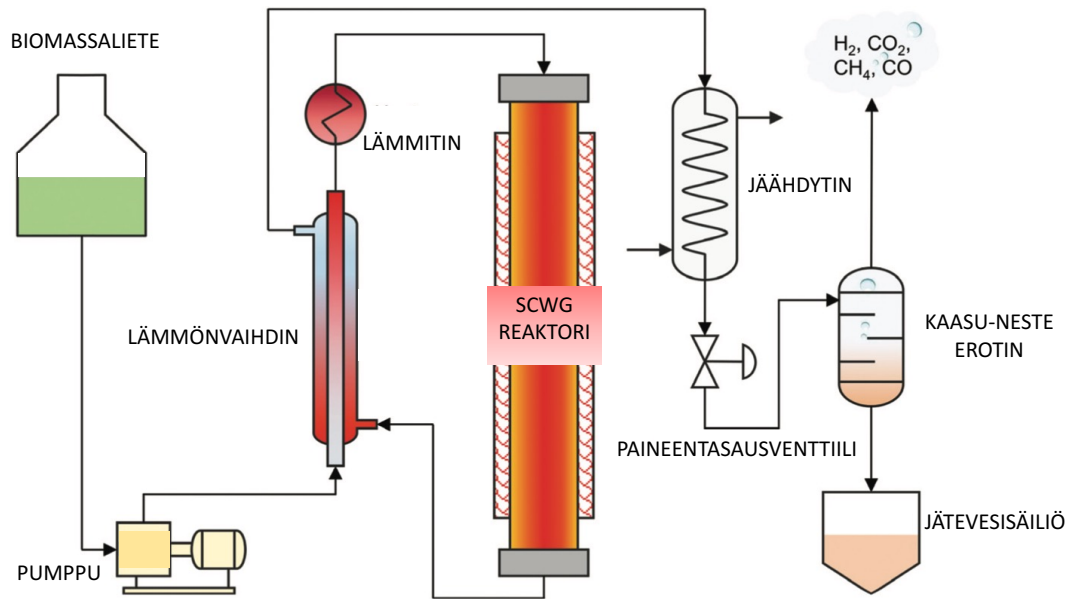
Vuonna 2018, Suomessa uusiutuvien energiapolttaineiden osuudesta 74% koostui puupohjaisista tuotteista. Tästä osuudesta mustalipeä kattaa 45%, mikä vastaa 47 TWh energiatuotantoa. [3] Vuonna 2020 mustalipeästä tuotettiin energiaa 44 TWh [4]. Samana vuonna, koko Suomen liikenne kulutti energiaa 46 TWh [5]. Luvut osoittavat, että mustalipeää hyödynnetään energialähteenä Suomessa tehokkaasti, koska suomalainen selluntuotanto synnyttää merkittävän määrän mustalipeää sivutuotteena. Mustalipeän jatkojalostuksesta syntyvä biodiesel kattaisi teoriassa perinteiset fossiiliset polttoaineet, dieselin ja bensiinin, ja vähentäisi merkittävän määrän hiilidioksidipäästöjä.

Aineosa	Mänty	Koivu
<b>Orgaaninen aines</b>	<b>67</b>	<b>67</b>
- Ligniini	31	25
- Alifaattiset karboksyylihapot	29	33
• Muurahaishappo	6	4
• Glykolihapo	4	8
• Etikkahappo	2	2
• Maitohappo	3	3
• 2-hydroksivoihappo	1	5
• 3,4-dideoksipentonihapo	2	1
• 3-deoksipentonihapo	1	1
• Ksyloisosakkariinihapo	1	3
• Glukoisosakkariinihapo	6	3
• Muut	3	3
- Muu orgaaninen aines	7	9*
• Uuteaineet	4	3
• Poly- ja oligosakkaridit	2	5
• Muut	1	1
<b>Epäorgaaninen aines</b>	<b>33</b>	<b>33</b>
- Epäorgaaniset yhdisteet	22	22
- Orgaanisesti sitoutunut natrium	11	11

**Kuva 2.1.** Esimerkki mänty- ja koivusulfaattimustalipeän koostumuksesta p-% kuiva-aineessa [2].

## 2.2 Biomassan kuumavesinesteytys

Kuumavesinesteytys eli HTL-prosessin idea on muodostaa raakaöljyä kovassa paineessa ja lämpötilassa vesipitoisesta biomassasta. Olosuhteet asetetaan hyvin kriittiseksi, jotta kemialliset reaktiot muodostavat pienikokoisista orgaanisista yhdisteistä pitkiä hiiliketjuja, josta muodustuvaa kokonaisuutta kutsutaan raakaöljyksi. Nestemäinen massa voi olla esimerkiksi mustalipeää, jätevettä tai muuta orgaanista massaa. Kuvassa 2.2 on esitetty komponentteittain HTL-prosessin kulkua.



**Kuva 2.2.** Prosessikaavio esittää biomassan jalostuksen kuumavesinesteytyksellä bioöljyksi. Mukailtu lähteestä [6].

Prosessi lähtee liikkeelle siitä, kun nestemäistä biomassaa pumpataan lämmönvaihtimelle, josta kuumennettu ja paineistettu fluidi johdetaan reaktorille. Kemiallisten reaktioiden syntymisen kannalta on olennaista, että nestemäinen biomassa ajetaan superkriittiselle tilalle. Superkriittinen fluidi tarkoittaa sitä, ettei neste- ja kaasufaasia pystytä erottamaan toisistaan. Biomassasta alkaa vähitellen muodostua bioöljyä muiden orgaanisten yhdisteiden, kuten metaanin ja hiidioksidin ohella. Superkriittinen neste ohjataan lämmönvaihtimien kautta paineentasausventtiilille. Sieltä neste ohjataan erottimelle, jossa erotetaan kaasufaasit pois biomassasta. Tämän jälkeen öljy on valmis jatkokäsiteltäväksi. [6][7]

Bioöljyn laadun tarkkailussa usein verrataan muodostuneen nestemäisen massan suhdetta kiinteisiin saostumiin. Erilaisilla katalyyteillä pyritään minimoimaan muodostuneet saostumat, ja näin nestemäisen bioöljyn suhde paranee. HTL-prosessissa on käytetty erilaisia alkalimetallijohdannaisia katalyyttejä tehostamaan kemiallisia reaktioita. [7]



### 3. VALON JA AINEEN VUOROVAIKUTUS

Valon ja aineen vuorovaikutus ymmärretään klassisesti ja kvanttimekaanisesti. Klassisesti valon fotonien sähkökenttä vuorovaikuttaa varattujen molekyylien kanssa. Kvanttimekaanisesti valon fotonien energia aiheuttaa muutoksia molekyylin kvantittuneissa energiatioissa. [8] Valon ja aineen vuorovaikutus voidaan jakaa muutamaan alajaksoon riippuen siitä, mitä fotonin energia aiheuttaa aineen kvanttitiloissa. Kandidaatintyössä esitellään työn kannalta olennaiset valon ja aineen vuorovaikutukset, kuten sironta ja absorptio. Lisäksi, kuten kuvasta 3.1 ilmenee, valo ja aine vuorovaikuttavat myös stimuloitun emission, Comptonin ilmiön ja valosähköisen ilmiön kautta. Alla havainnollistava kuva 3.1 valon ja aineen vuorovaikuttamista.

Valoa voidaan tarkastella fotoneina, jotka ovat sähköisen vuorovaikutuksen välittäjähiukkasia. Valon kuvaamista fotoneina, on syytä muistaa seuraavat yhtälöt:

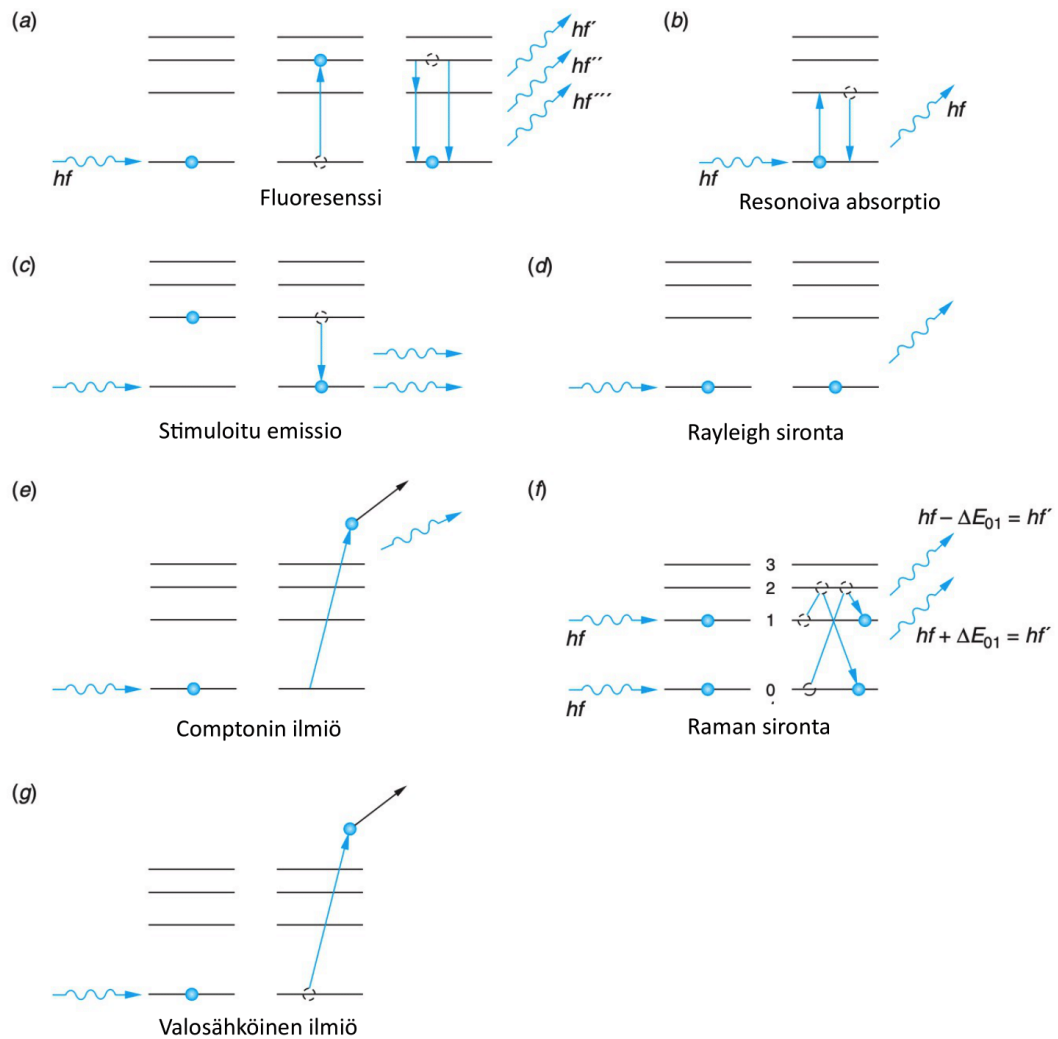
$$\begin{cases} E = h\nu \\ \nu = \frac{c}{\lambda}, \end{cases} \quad (3.1)$$

missä  $E$  on fotonin energia,  $h$  Planckin vakio,  $c$  aallonnopeus,  $\lambda$  aallonpituus ja  $\nu$  valon taajuus. [9] On tärkeä ymmärtää yhtälöistä energian verrannollisuus fotonin taajuuteen. Valon taajuuden kasvaessa fotonin energia kasvaa samassa suhteessa. Lisäksi huomion arvoista on, että valon aallonpituus on kääntäen verrannollinen fotonin taajuuteen.

Spektroskopiassa käytetään usein aaltolukua  $\omega$  kuvaamaan valon ominaisuuksia. Aaltoluku määritellään seuraavasti:

$$\omega = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.2)$$

Aaltoluku kertoo, että montako aaltoa mahtuu pituusyksikköä kohden. Aaltoluku on suoraan verrannollinen fotonin energiaan kaavan 3.1 nojalla.

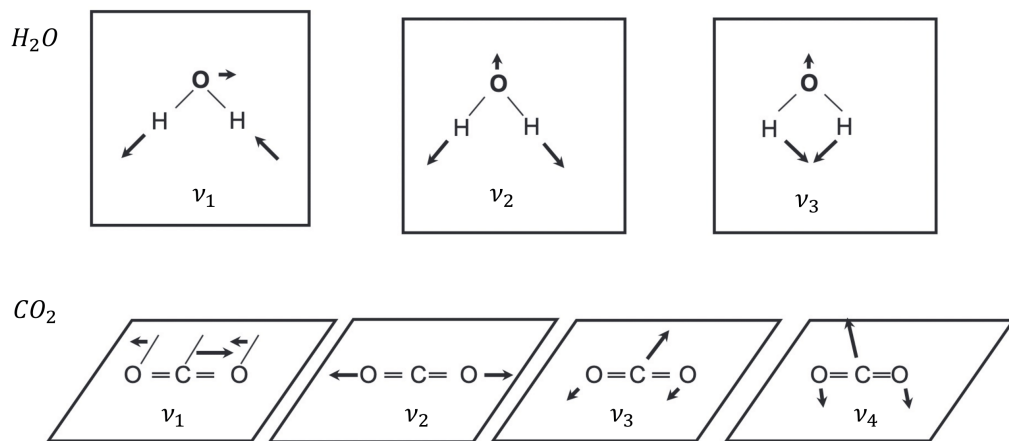


**Kuva 3.1.** Valon ja aineen vuorovaikutus. Mukailtu lähteestä [tipler\_modern\_2008.]

### 3.1 Molekyyliden vibraatiotilat

Kaasufaasissa molekyylit voivat liikkua hyvinkin vapaasti suuren energian ansiosta. Neste- ja kiinteäfaasissa molekyylit järjestäytyvät huomattavasti lähemmäksi toisiaan van Der Waals -vuorovaikutuksen johdosta. Tämän seurauksena ei nesteen eikä kiinteän aineen rotaatioenergia kvantitu toisin kuin kaasufaasissa. Kiinteässä ja nestemäisessä aineessa molekyyliden kvantittuneita energiatiloja kutsutaan vibraatiotiloiksi. [10]

Mahdollisia vapausasteita molekyyleillä on  $3N$  verran, missä  $N$  on atomien lukumäärä molekyylissä. Linearisella molekyylillä on mahdollisia vibraatiotiloja  $3N - 5$  verran. Epälinearisella molekyylillä on  $3N - 6$  mahdollista vibraatiotilaa. Vibraatiotiloja on enemmän lineaarisella molekyylillä, koska vain kaksi vapausastetta kuluu pyörimisliikkeeseen. [10] Epälineaarisia molekyylejä ovat esimerkiksi  $H_2O$  ja  $SO_2$ . Lineaarisia molekyylejä ovat muun muassa  $CO_2$  ja  $BeH_2$ . [11] Vibraatiotiloja on havainnollistettu alla esiintyvässä kuvassa 3.2 vesi- ja hiilidioksidimolekyylillä.



**Kuva 3.2.** vesi- ja hiilidioksidimolekyylin vibraatiotilat. Mukailtu lähteestä [12].

Sidoksen venyminen		Sidoksen venyminen		Kulman kiertyminen	
RYHMÄ	$\omega/\text{cm}^{-1}$	RYHMÄ	$\omega/\text{cm}^{-1}$	RYHMÄ	$\omega/\text{cm}^{-1}$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$\text{>C}-\text{F}$	1100	$=\text{C}-\text{H}$	1100
Paitsi: $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$\text{>C}-\text{Cl}$	650	$-\text{C}-\text{H}$	1000
$\text{>C}-\text{H}$	2960	$\text{>C}-\text{Br}$	560	$\text{>C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$\text{>Cl}-\text{I}$	500	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$\text{>C}=\text{C}<$	1650	$-\text{O}-\text{H}$	3600 <sup>a</sup>		
$\text{>C}-\text{C}<$	900	$\text{>N}-\text{H}$	3350		
$\text{>Si}-\text{Si}<$	430	$\text{>P}=\text{O}$	1295		
$\text{>C}=\text{O}$	1700	$\text{>S}=\text{O}$	1310		

**Kuva 3.3.** Tyypillisiä sidoksen venymis- ja kulman kiertymisenergioita aaltoluvulla  $\omega$ . Mukailtu lähteestä [10].

Molekyyleissä sisäisten sidosten energiat riippuvat aineen ominaisuudesta vetää elektroneja puoleensa. Vibraatiotilan energian suuruus riippuu toisin sanoen elektronegatiivisuudesta. Tämän seurauksena, esimerkiksi hapen ja vedyn välisen sidoksen vibraatiotilan venymisenergia on todella suuri, koska happiatomit vetävät voimakkaasti vedyn elektroneja puoleensa. [10] Vibraatiotilojen energioita on esitetty kuvassa 3.3. Vibraatiotilan energian suuruudella on tärkeä merkitys molekyylin tunnistuksessa Raman-spektristä.

Kuvasta 3.3 huomataan, että sidoksen energiatila on korkeammalla energiatasolla silloin,

kun vibraatio on venymisvibraatiotilalla, eikä kulman kiertymisvibraatiotilalla. Sidoksen venyminen aiheuttaa suuremman jännityksen varaustiheyden siirtyessä lähemmäs elektronegatiivisempaa atomia. Kulman kiertyessä, varaustiheyden muutos ei ole yhtä merkittävä, mistä seuraa matalampi energia. [10]

## 3.2 Absorptio

Kuvassa 3.1 absorptiota kuvaa kohdat a ja b. Fotonilla on kvantittunut määrä energia  $hf$ , joka voi absorboitua aineeseen nostamalla elektronin korkeammalle kvanttitalalle. Fotonin nostaessa elektroni perustilaltaan ensimmäiselle virittyneelle tilalle, tapahtuu resonoiva absorptio. Elektronin purkautuessa perustilalleen, aine emittoi valokvantin, jonka energia vastaa absorboituneen fotonin energiaa. Syntyvää säteilyä kutsutaan resonoivaksi säteilyksi. [8]

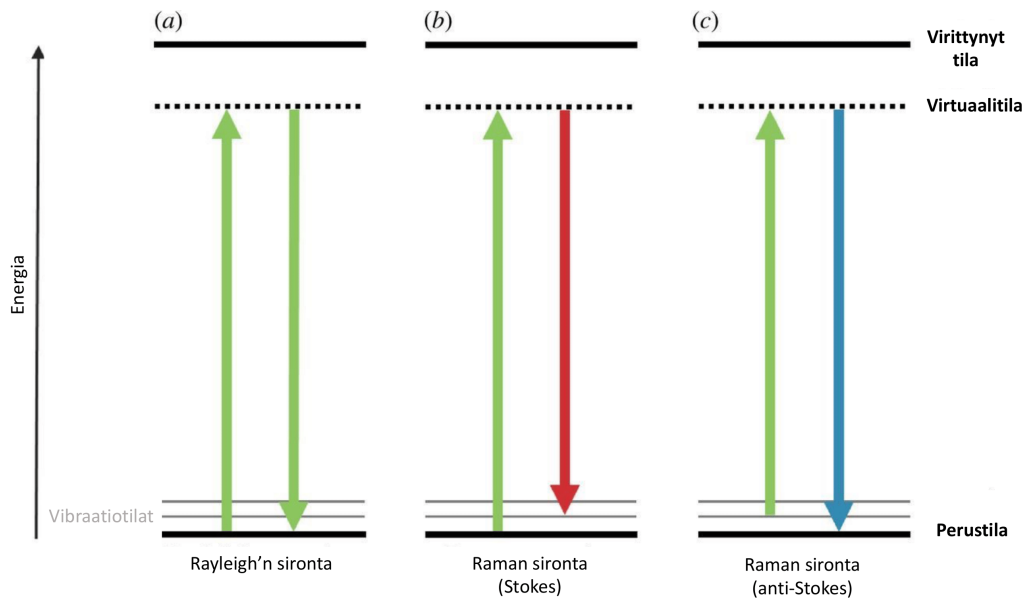
Fotonin energia voi myös nostaa elektronin ensimmäistä viritystilaa korkeammalle. Aineen absorboidessa tarpeeksi suuren määrän energiaa omaavan fotonin, joka vastaa viritystilojen välistä energiakaistaa, elektroni virittyy korkeammalle kvanttitalalle. Elektronin purkautuessa portaittain kvanttiloja alemmas kuvan 3.1 a) kohdan mukaisesti, emittoitunutta valoa kutsutaan fluoresenssiksi. Fluoresenssissa syntyvä valo on taajudeltaan erisuuruista, kuin saapunut valo. [8] Fluoresenssi on hyvin voimakasta matalilla aallonpituuksilla, koska aallonpituus on kääntäen verrannollinen fotonin energiaan. Suuri energia saa todennäköisemmin aikaan fluoresenssi-ilmiön, joka näkyy voimakkaasti aineen spektrissä. Raman-spektroskopiassa fluoresenssi aiheuttaa usein merkittävästi häiritsevää peittäimällä näytteen spektristä Raman-sironnan intensiteettiä. [10] Fluoresenssia on pyritty vähentämään laittamalla näytteeseen esimerkiksi aktiivista hiiltä, joka absorboi syntyneen fluoresenssin [13]. Lisäksi fluoresenssia pystytään merkittävästi vähentämään käyttämällä spektroskopiassa aallonpituudeltaan pidempiä lasereita [14].

## 3.3 Sironna

Rayleigh'n sironna on yleisin sironnan ilmenismuoto. Lordi Rayleigh huomasi vuonna 1871 sironneen intensiteetin riippuvan aallonpituudesta seuraavasti:

$$I_s \propto \lambda^{-4}, \quad (3.3)$$

missä  $\lambda$  on saapuvan fotonin aallonpituus ja  $I_s$  on sironneen valon intensiteetti. Rayleigh'n sironnassa valo on energialtaan sellaisella kaistalla, ettei absorptiota synny. Tämän seurauksena valo saa atomin elektroniorbitaalien värähtelemään samalla taajudella kuin siihen



**Kuva 3.4.** Raman siirtymät. Mukailtu lähteestä [16]

osunut valo. Tämä elektroniverhon liike synnyttää saman taajuista valoa. Näin esimerkiksi taivas näyttäytyy sinisenä molekyylien siroessa sinisen aallonpituuden kaistaista valoa. Rayleigh'n sironta on esimerkki elastisesta sironnasta, jossa sironneen fotonin aallonpituus säilyy muuttumattomana. [10]

### 3.4 Raman-sironta

Epäelastinen sironta tarkoittaa sironneen valon aallonpituuden muuttumista alkuperäiseen fotonin nähden. Raman-sironta on epäelastista sirontaa, toisin kuin kappaleessa 3.3 esitetty Rayleigh'n sironta, jossa sironneen fotonin aallonpituus ei muutu. Sir C.V. Raman huomasi kokeellisesti vuonna 1928 tarkastellessaan kaasun, nesteen ja kiinteän aineen spektriä, että osa sironneen säteilyn aallonpituudesta oli alkuperäistä pienempi tai suurempi. Raman-sironta on huomattavasti epätodennäköisempää verrattuna Rayleigh'n sirontaan. On arvioitu, että  $\frac{1}{1000}$  sironneesta fotonista on Raman-sirontaa. ([15])[10]

Raman-sironta perustuu molekyylien vibraatioiloihin. Klassisesti, Raman-sironta ajatellaan syntyvän molekyylin polarisaation muuttumisessa. Kuvan 3.2 vibraatioista  $\nu_2$  on Raman aktiivinen. Symmetrisen venymisen vuoksi molekyylin dipolimomentti pysyy samana, mutta molekyylin polarisaatio muuttuu varaustiheyden venyessä suuremmalle pinta-alalle. Dipolimomentin muuttumista edustavat kuvan 3.2 vibraatiot  $\nu_{1,3,4}$ , jotka ovat IR-aktiivisia ja eivät näin ollen näy Raman-spektrissä. ([15])[10]

Kuvassa 3.4 on havainnollistettu Raman-sironnan kahta tyyppiä suhteessa Rayleigh'n sironnaan. Kvanttimekaanisesti, Raman-siirtymä tapahtuu molekyylin asborboidessa fotonin, joka nostaa elektronin virtuaalitalalle, joka ei vastaa virittyneentilan energiaa. Virtuaalitala ei ole aineelle ominainen kvanttitala, vaan elektroni palautuu alemmille vibraatiotiloille. Stokes-siirtymää kutsutaan tilanteeksi, jossa elektroni on alkutilanteessa perustilallaan. Sironnan aikana, elektroni palautuu korkeammalle vibraatiotilalle. Anti-Stokes-siirtymässä, elektroni on alussa perustilalla korkeammalla vibraatiotilalla. Fotonin siroaminen nostaa elektronin virtuaalitalalle, jolta elektroni palautuu perustilalle. [10]

Rayleigh'n sironnassa sironneen valon aallonpituus pysyy alkuperäiseen fotonin nähden samana. Raman-siirtymässä sironneen valon aallonpituus muuttuu. Aallonpituuden muutos riippuu siitä, että tapahtuuko Stokes- vai anti-Stokes-siirtymä. Stokes-siirtymässä sironneen valon aallonpituus pienenee kvanttineiden energiatilojen erotuksen mukaisesti:

$$h\nu_i - \Delta E_{0-i} = h\nu_s, \quad (3.4)$$

missä  $\nu_i$  on saapuvan fotonin taajuus,  $\nu_s$  on sironneen fotonin taajuus ja  $\Delta E_{0-i}$  on vibraatiotilojen energiaero. Sironneen valon taajuus pienenee vibraatiotilojen energiaeron verran. Anti-Stokes-siirtymässä sironneen fotonin energia kasvaa vibraatiotilojen energioiden erotuksen verran, koska elektroni palautuu virittyneeltä vibraatiotilalta perustilalleen. Tilannetta voidaan vastaavasti havainnollistaa yhtälöllä:

$$h\nu_i + \Delta E_{0-i} = h\nu_s, \quad (3.5)$$

jossa  $\Delta E$ :n verran energiaa siirtyy fotonille. [10]

Kandidaatintyössä öljyn laatua tarkastellaan Stokes-siirtymien avulla. Mittauslaitteisto rakennetaan suodatinta hyödyntäen niin, että alle 1067 nm aallonpituuden fotonit eivät pääse spektroskoopille. Suodatin ei päästä toisin sanoen läpi Rayleigh'n sirontaa, eikä myöskään anti-Stokes-siirtymien kautta sironneita fotoneita. Koska näyteaine on huoneenlämmössä, voidaan olettaa suurimman osan sironneesta Raman-säteilystä syntyvän Stokes-sironnan kautta, koska huoneenlämpötila ei riitä ekstioimaan merkittäviä määriä perustilan vibraatiotiloja virittyneille tiloille.

## 4. RAMAN-SPEKTROSKOPIAN HYÖDYNTÄMINEN ÖLJYJEN TUNNISTUKSESSA

Infrapuna (IR) ja Raman-spektroskopiaa hyödynnetään laajasti aineen rakenteen tutkimisessa [12]. IR-spektroskopiaa on käytetty vibraatiotilojen spektrin tutkimisessa jo vuodesta 1905 [17]. Raman-spektroskopia on yleistynyt molekyylien kvantitatiivisessa ja kvalitatiivisessa tarkastelussa nopeasti. Spektroskopinen tarkastelu Raman-sirontaan perustuen mahdollistaa näytteen koskemattomuuden ja nopean mittausjärjestelyn. [13]

### 4.1 Öljyn tunnistus ja analysointitekniikat yleisesti

Öljyn laatuja on tarkkailtu vuosia erilaisilla tekniikoilla. Spektroskopiset menetelmät ovat saavuttaneet suuren suosion 1900-luvulta tähän päivään asti. Tutkijoiden tavoitteena on öljyn laadun tutkimisessa päästä tilanteeseen, jossa reaaliaikainen mittaaminen on mahdollista. Tämän seurauksena laboratorioissa suoritettut, usein hitaat, öljyn laadun tarkka- luissa käytetyt menetelmät väistyvät.

Fluoresenssi-ilmiöön perustuvaa spektroskopiaa voidaan hyödyntää öljynäytteiden tutkimisessa. Kappaleessa 3.2 esitelty fluoresenssi on hyvin voimakas absorptinen ilmiö, joten aineen spektrissä pystytään näkemään voimakkaitakin intensiteettiipiikkejä. Camilla öljy on kiinalaisesta camillan siemenistä puristettua ruokaöljyä, jonka laatua on tarkkailtu käyttämällä fluoresenssiin perustuvaa spektroskopiaa. Näytteeseen ohjataan UV-aallonpituusalueella olevaa valoa, joka saa näytteessä aikaan voimakkaan fluoresenssi-ilmiön. Fluoresenssi on suuruudeltaan erilaista riippuen öljyssä esiintyvien hiiliketjujen pituudesta sekä kaksoissidosten lukumäärästä. Näyteaineen emissiospektriä verrataan jalostamattomien öljyjen ominaisspektreihin. Vertaamalla näitä spektrejä, voidaan näytteestä jopa 100 % tarkkuudella havaita Camilla öljyyn seostetut huonompi laatuiset, usein halvemmat, öljyt. [18]

Ydinmagneettiseen resonanssiin perustuvaa spektroskopiaa (NMR-spektroskopia) hyödynnyttään esimerkiksi ruokaöljyjen tunnistuksessa. Sacha Inci öljyä, joka tunnetaan rikkaista rasvahapoista, on tutkittu hyödyntymällä ydinmagneettista spektroskopiaa yhdessä fotokemialliseen reaktioon perustuvan massaspektroskopian kanssa. Näillä kahdella

menetelmällä onnistutaan paikantamaan näytteessä olevat hiilen kaksoissidokset, sekä sidosten sijainti molekyyllissä. [19] NMR-spektroskopia perustuu atomin yhdinten spinien degeneraatioon. Näytteen ollessa voimakkaassa magneettikentässä, spinit asettuvat korkeammalle kvantittuneelle energiatilalle. Kvanttitoljen välinen energia on aineen ominaisuus, joten energian palautuessa perustilalleen, syntyvät fotonit ovat tietyllä resonanssitaajudella. Fotonin taajudesta voidaan tarkasti selvittää näytteessä esiintyvät protonit. Toisin sanoen, tämä spektroskopinen menetelmä perustuu molekyylien tuntemaan sisäiseen magneettikenttään. [8] Fotokemiallinen reaktio syntyy seostamalla näytteeseen sopivaa reagenssia, joka UV-valon fotonien energialla muodostaa detektorille spektrin. Spektristä voidaan tulkita muun muassa näytteessä olevia isomeerejä. [19]

## 4.2 Raman-sirontaan perustuva öljyn tunnistus

Raman-spektroskopian avulla on mahdollista saavuttaa reaaliaikainen aineen kemiallinen tarkastelu kvalitatiivisesti ja kvantitatiivisesti. Raman-spektroskopian edut muihin spektroskopisiin menetelmiin ovat näyteaineen koskemattomuus, mittaustaitteiston yksinkertaisuus ja edullisuus sekä hyvin nopea mittaussjärjestely. Laserien kehittyessä Raman-spektroskopia on yleistynyt huomattavasti, koska laserien ominaisuudet ovat merkittävässä roolissa fluoresenssi-ilmiön estämisessä. Ruokaöljyjen turvallisuusvaatimuksia on tutkittu onnistuneesti Raman-spektroskopian avulla [20]. Somekawa et al. on tutkimuksessaan 532 nm laserilla onnistuneesti tunnistanut rypsiöljyä vesinäytteestä Raman-spektroskopiaa käyttämällä. Mittaustaitteisto rakennettiin vesiputken ulkopuolelle, mikä mahdollisti reaaliaikaisen mittaamisen etäältä. [21] Lisäksi viittä toisistaan vain vähän poikkeavaa polttoainetta on onnistuttu tunnistamaan Raman-spektrin perusteella [22].

Raman-spektroskopia perustuu nimensä mukaan Raman-sirontaan. Kuten kappaleessa 3.4 on todettu, epäelastisessa sironnassa valon aallonpituus muuttuu. Spektroskopiassa sironneen valon taajuden muutosta kuvataan aaltoluvun muutoksella  $\Delta\omega$ , joka spektroskopiassa tunnetaan Raman-siirtymänä.

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_s}, \quad (4.1)$$

missä  $\lambda_i$  on laserin aallonpituus ja  $\lambda_s$  on sironneen valon aallonpituus. Spektroskopiassa tiedämme laserin aallonpituuden, joten selvittämällä sironneen valon aallonpituuden, voimme kuvasta 3.3 selvittää näytteessä olevia sidoksia. Kuvassa 3.3 Raman-siirtymää kuvaa termi  $\omega$  yksikössä  $cm^{-1}$ .

Raman-spektroskopiassa on kuitenkin detektorin tarkasteluväli haarukoitava arvioitujen näytteessä olevien sidosenergioiden perusteella. Muokkaamalla kaavaa 4.1 muotoon



$$\frac{1}{\lambda_s} = \frac{1}{\lambda_i} - \Delta\omega \Leftrightarrow \lambda_s = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_i} - \Delta\omega}, \quad (4.2)$$

josta voidaan edelleen muodostaa lopullinen yhtälö:

$$\lambda_s[nm] = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_i[nm]} - \Delta\omega \times 10^{-7}[nm^{-1}]}, \quad (4.3)$$

mihin voidaan suoraan sijoittaa laserin aallonpituus ja Raman-siirtymää kuvaava aaltoluvun muutos kuvan 3.3 mukaisessa yksikössä. Tästä yhtälöstä voidaan helposti arvioida detektorin tarkasteluväli. Esimerkiksi, jos oletamme näytteen sisältävän vettä ja metaania, toisin sanoen sidoksia  $O - H$  ja  $C - H$ , niin sijoittamalla yhtälöön 4.3 kuvan 3.3 mukaiset sidosenergiat  $3600 \text{ cm}^{-1}$  ( $O - H$ ) ja  $2960 \text{ cm}^{-1}$  ( $C - H$ ), saadaan sironneeksi aallonpituusväliksi 1553 nm - 1725 nm, käyttämällä 1064 nm laseria. Tästä johtuen Raman-spektroskopisessa detektorin asetusten säätäminen sopivalle aallonpituuskaislalle on nopeaa.

Kandidaatintyössä tarkastellaan erilaisten bioöljyjen laatua. Kappaleessa 2.2 esitellyssä kuumavesinesteytysprosesissa yritetään biomassan hiilipohjaisista orgaanisista aineista muodostaa pitkiä hiiliketjuja, joita voitaisiin käyttää biopohjaisena öljynä. Öljynäytteessä, tulisi siten olla paljon kuvan 3.3 mukaisia  $-C - C-$  energioita, jotka vastaavat vain  $900 \text{ cm}^{-1}$  Raman-siirtymää. Tämä tarkoittaa siis sitä, että 1064 nm laserilla kaavaan 4.3 perusteella, Raman-sirontaa huomataan jo 1177 nm kohdalla.

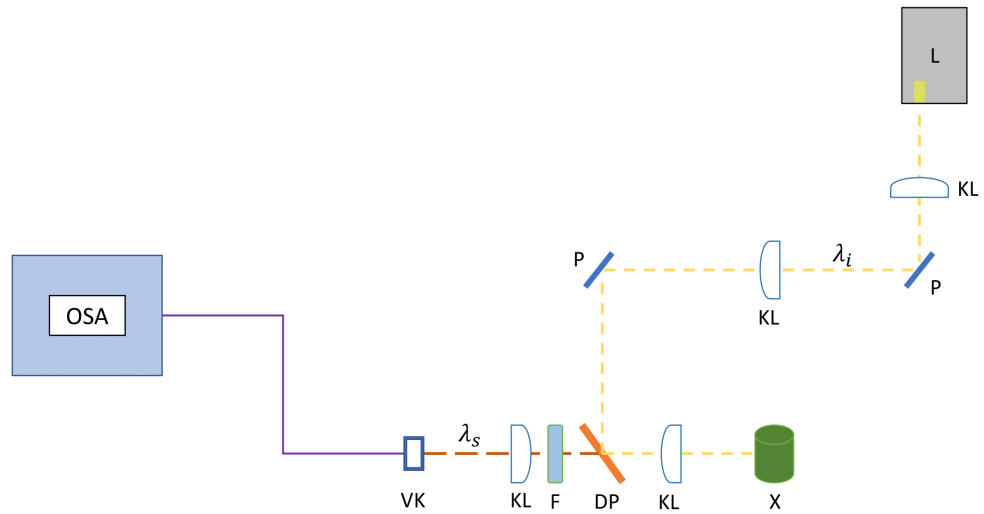
## 5. MITTAUKSEN SUORITTAMINEN

Mittauslaitteiston ja mittausjärjestelyn tarkoitus on simuloida todellista tilannetta, jossa reaaliaikainen mittauslaitteisto liitetään bioöljyn jalostuslinjan putkimutkaan. Mittalaitteisto koostuu yleisistä optisista elementeistä, jotka suuntaavat ja filteröivät laservaloa halutulla tavalla ja lopulta signaalit kuvannetaan spektroskoopilla. Mittaukset on suoritettu Tampereen yliopiston Hervannan kampuksen fotonikaan laitoksella.

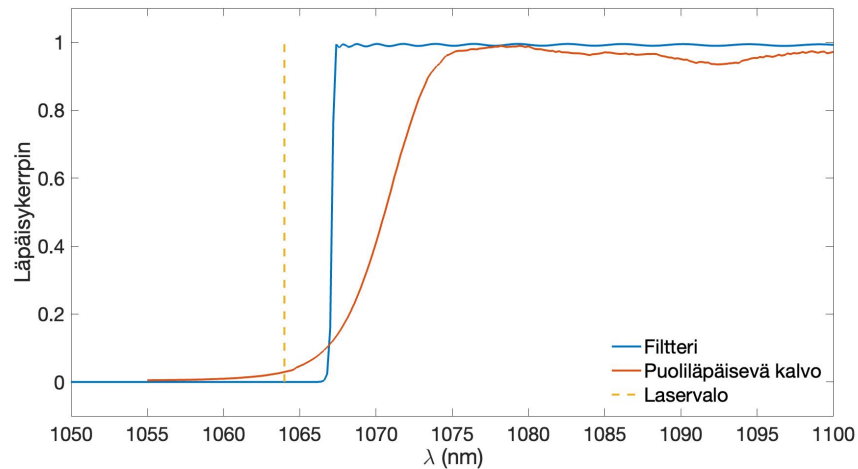
### 5.1 Mittauslaitteisto

Mittauslaitteiston osat on esitetty alla olevassa kaaviokuvassa 5.1. Mittauslaitteisto koostuu optisista komponeista, jotka ohjaavat valon näytteelle, josta sironnut valo ohjataan spektroskoopille. Aallonpituudeltaan 1064 nm, vaakatasossa polarisoituneen monokromaattisen halkaisijaltaan 2,0 mm valonsäteen tuottaa laserlähde (Ventus, Laser Quantum Ltd). Valo suunnataan kahdella halkaisijaltaan 1" hopeapäällysteisellä peilillä (PF10-03-P01, ThorLabs Inc.) suorakaiteen muotoiselle puoliläpäisevälle kalvolle (LPD02-1064RU-25, Semrock Inc.), joka 45 asteen kulmassa heijastaa lähes kaiken valon. Fotonit ohjataan nyt halkaisijaltaan 1" kokoavalle linssille (AC254-030-C-ML, ThorLabs Inc.), jonka polttoväli asettuu 30,0 mm etäisyydelle linssistä. Näytteestä sironnut valo on nyt luvussa 4 selostetun Stokes-siirtymän johdosta kasvattanut aallonpituuttaan, ja näin ollen pääsee puoliläpäisevän kalvon lävitse suodattimelle. Puoliläpäisevä kalvo päästää kuitenkin lävitseen hieman, mutta merkittävän määrän heijastunutta ja Rayleigh-sironnutta valoa. Halkaisijaltaan 1" suuruinen suodatin (LP02-1064RE-25, Semrock Inc.) pysäyttää täysin 1064 nm laservalon, joten spektroskooppi ei saturoidu liiallisesta intensiteetistä 1064 nm molemmin puolin. Kupera linssi (AC254-075-C-ML, ThorLabs Inc.) fokusoii valon, josta fotonit siirtyvät 200  $\mu\text{m}$  paksuiselle valokuidulle (M122L02, ThorLabs Inc.)

Mittalaitteistoon on lisäksi liitetty linssisysteemi, joka kaksinkertaistaa lasersäteen halkaisijan. Tämä niin kutsuttu Keplerin kaukoputki saadaan muodostettua asettamalla kaksi kuperaa linssiä vastakkain polttovälin etäisyydelle [9]. Kuvan 5.1 mittalaitteistoon on asetettu kupera linssi (AC254-100-C-ML, ThorLabs Inc.), jonka polttoväli on 10 cm, sekä vastaava linssi (AC254-200-C-ML, ThorLabs Inc.) 20 cm polttovälillä. Asettamalla polttoväliltään 20 cm linssi 30 cm päähän polttoväliltään 10 cm linssistä, saadaan teleskooppi muodostettua.



**Kuva 5.1.** Kaaviokuva mittauslaitteistosta. Valon etenemistä on kuvattu katkoviivoilla. Lyhenteet: "L" tarkoittaa laseria, "P" peiliä, "DP" puoliläpäisevää peiliä/kalvoa (dichroic mirror), "KL" kokoavaa linssiä, "X" näytettä, "F" filteriä/suodatinta, "VK" valokuitua, "OSA" spektroskooppia, " $\lambda_i$ " alkuperäistä valoa ja " $\lambda_s$ " Raman-sironnutta valoa.



**Kuva 5.2.** Optisten komponenttien läpäisykerroin aallonpituuden funktiona. (Semrock Inc.)

Optisten komponenttien läpäisykerroin on havainnollistettu yllä olevassa kuvaajassa 5.2. Kuvaajasta huomataan, että puoliläpäisevä kalvo ei toimi täydellisesti 1064 nm aallonpituudella, ja päästää lävitseen merkittävän määrän Raman-sironnutta valoa. Puoliläpäisevä kalvo päästää yli 90 % valosta läpi alkaen aallonpituudesta 1074 nm. Suodatin toimii täydellisenä suodattimena aina alle 1065 nm aallonpituudella, joten Rayleigh-sironnutta tai heijastunutta valoa ei kulkeudu spektroskoopille.

## 5.2 Mittausjärjestelyt

Raman-mittausjärjestely lähtee liikkeelle näyteaineen asettamisesta kuvettiin tai ohueen mikroskooppinäytelasiin. BL2F-näyte on saatu energiatekniikanlaitoksen kuumavesines-teytysprosessista. Näyte on kerätty tuotantolinjasta suoraan SCWG-reaktorin jälkeen, joten näytteen koostumus vastaa mustalipeän ja raakaöljyn seosta. BL2F-näyte on hyvin tahmeaa, joten sen joutumista kosketuksiin optisten komponenttien kanssa tulee välttää. Näyte asetetaan polttopisteeseen, johon valo kohdistetaan, kuitenkin niin ettei näytteeseen muodostu plasmaa laserin suuren energian vaikutuksesta. Toluene siirretään suljetusta lasipullosta pipettiä hyödyntäen kvartsiseen kuvettiin, joka suljetaan korkilla. Toluene haihtuu hyvin nopeasti, joten sitä käsitellessä tulee välttää aineen hengittämistä [23]. Lisäksi ennen mittauksen aloittamista tulee varmistaa suojalasiin saatavuus, jotta silmät eivät vaurioitu voimakkaasta laserista.

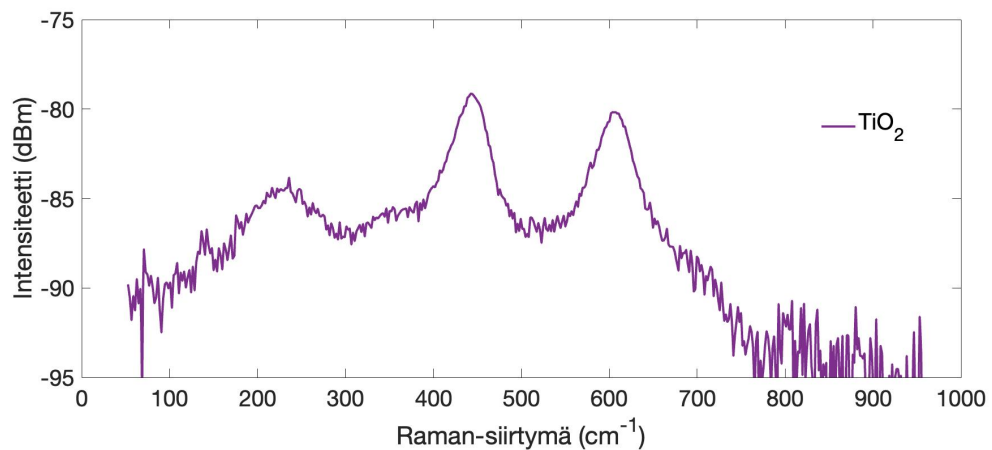
Mittalaitteiston laser suunnataan peilien ja linssien avulla käyttäytymään halutulla tavalla. Ennen mittauksen aloittamista, poistetaan suodatin mittalaitteistosta, jolloin fotoneja kertyy Rayleigh'n sironnan takia enemmän valokuidulle. Nyt asetetaan näyte polttovälin päähän fokuoivasta linssistä (katso kuva 5.1). OSA:lle asetetaan aallonpituuden tarkasteluväliksi yksi piste 1064 nm, mittauspisteiden määräksi 200, tehokkuuden kattorajaksi millidesibeleillä ilmoitettuna -35 dBm, sekä resoluutioksi 1 nm. Lisäksi spektroskoopille asetetaan käsky "jatkuva mittaus". Näin pienetkin muutokset valon fokuoimisessa valokuidulle tai näytteeseen huomataan hyvin nopeasti tarkastelemalla spektroskoopin näyttöä.

Mittaaminen aloitetaan asettamalla suodatin takaisin mittalaitteistoon. BL2F-näyte on mikroskooppilasissa asetettuna fokuointipisteeseen. Plasman syntymistä näytteeseen vältetään asettamalla laserin tehoksi 30 mW, joka mittalaitteiston laserissa vastaa 70%:ia maksimivirrasta. OSA:lle asetetaan aallonpituusväliksi 1070 nm - 1470 nm, resoluutioksi 1 nm, mittauspisteiden lukumääräksi 1000 ja tehokkuuden kattorajaksi -80 dBm. Nyt spektroskooppi ottaa aina 2,5 mittapistettä per 1 nm. Toluenein Raman-spektrin mittaaminen eroaa hieman BL2F-näytteestä. Toluene ei absorboi valoa samalla tavalla kuin BL2F, joten laserin tehoksi asetetaan maksimi 500 mw. Spektroskoopille asetetaan vastaavat komennot kuin BL2F-mittauksen kohdalla.

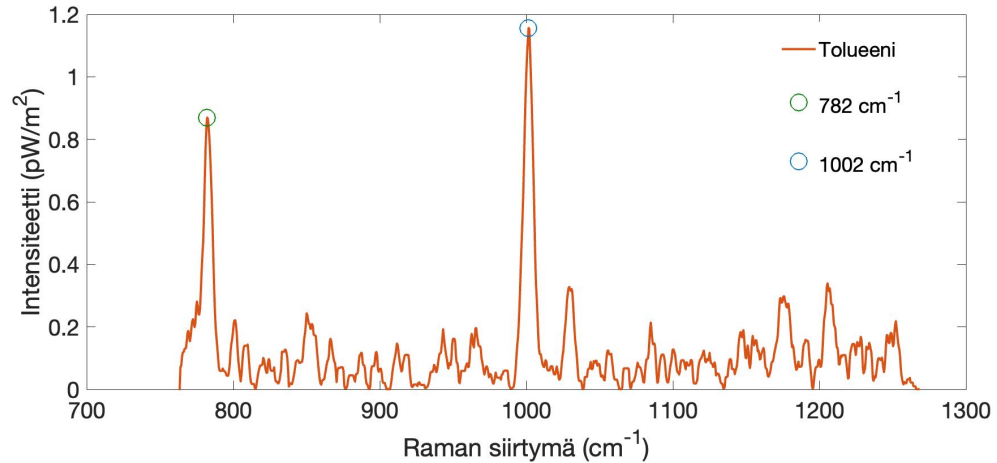
## 6. TULOKSET JA TULOSTEN ANALYSOINTI

Mittalaitteistossa oli useita kuukausia ongelmia havaita Raman-sirontaa. Hyödynsimme kiinteää  $TiO_2$  sirottajana, koska titaanidioksidi on kiderakenteensa takia hyvä siroamaan valoa, mistä syystä sitä käytetään esimerkiksi aurinkorasvoissa pigmenttinä [24]. Mitattua useamman kerran spektroskoopin välillä 1070 nm - 1185 nm, havaitsimme Raman-siirtymät kohdissa  $230\text{ cm}^{-1}$ ,  $444\text{ cm}^{-1}$  ja  $605\text{ cm}^{-1}$ . Maftai Andreea Elena et al. havaitsivat meidän intensiteettejä vastaavat Raman-siirtymät titaanidioksidi näytteestä kohdissa  $243\text{ cm}^{-1}$ ,  $447\text{ cm}^{-1}$  ja  $612\text{ cm}^{-1}$ . [25] Näin osoitimme mittalaitteistomme mittaavan Raman-siirtymää ja titaanidioksidin olevan kiderakenteeltaan rutiilia.

Nestemäisistä aineista tolueni soveltuu hyvin Raman-spektroskopian tutkimiseen. Tolueni koostuu bentseenirenkaasta, jossa on metyyliiryhmä yhdistyneenä kovalenttisella sidoksella yhteen hiiliatomista. Bentseenirengas on hyvin Raman-aktiivinen johtuen elektronien lokalisoitumista renkaassa olevien hiiliatomien kesken. Näin ollen bentseenirenkaan elektroniverho on hyvin altis polarisaation muutoksille, mikä tekee siitä Raman-aktiivisen [10]. Tästä syystä, Zhang et al. tutki Raman-spektroskopiolla onnistuneesti myrkyllisiä aromaattisia yhdisteitä nestemäisestä näytteestä [26].



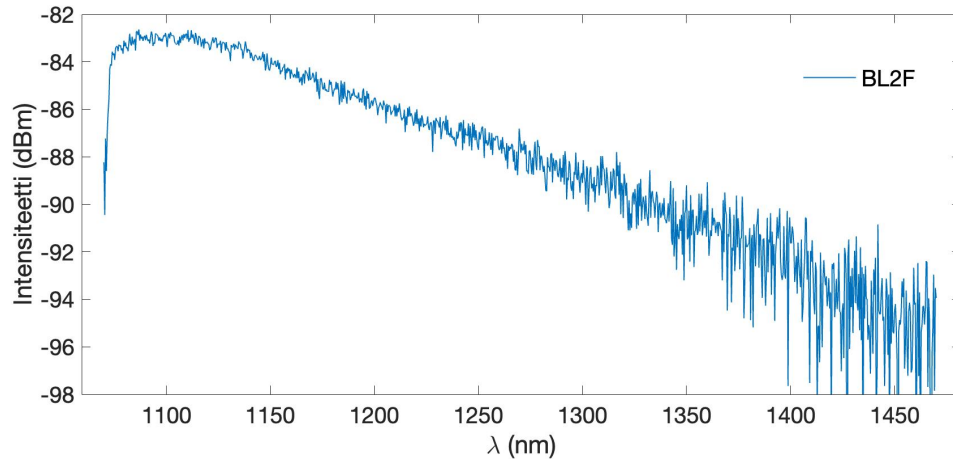
**Kuva 6.1.** Titaanidioksidin spektri 1064 nm laserilla.



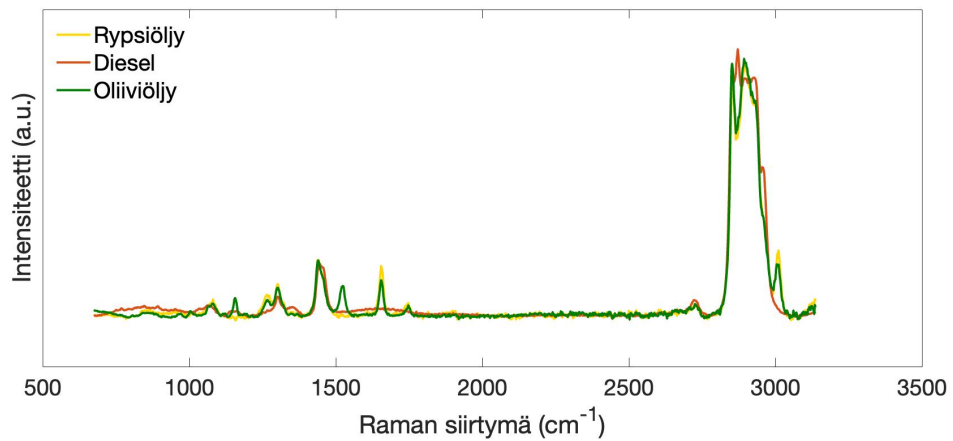
**Kuva 6.2.** 1064 nm laservalolla mitattu tolueenin spektri Raman-siirtymän funktiona. Alkuperäisestä mittaustiedosta on otettu tuhannesta mittapistestä 10 mittapisteen välein liukuva keskiarvo ja muodostettu kuvaaja näistä pisteistä.

Tolueenin spektri on esitetty lineaarisella asteikolla Raman-siirtymän funktiona. Kuvaajasta 6.2 tolueenin Raman-siirtymä huomataan voimakkaana kohdissa  $782\text{ cm}^{-1}$  ja  $1002\text{ cm}^{-1}$ . Ensimmäinen Raman-signaali vastaa symmetristä bentseenirenkaan venymisvibraatiota hiiliatomien  $C1$ ,  $C3$  ja  $C5$  välillä. Lisäksi signaaliin vaikuttaa metyyliiryhmän venymisvibraatio ( $C1-CH_3$ ) bentseenirenkaan hiiliatomien välillä. Toinen Raman-signaali vastaa symmetristä venymisvibraatiota ("benzene breathing") hiilien  $C2$ ,  $C4$ , ja  $C6$  välillä. Mitattamamme Raman-signaalit vastaavat Chuan Liun ja Rolf W. Bergin tuloksia. He havaitsivat tutkimuksessaan vastaavat Raman-sironnan intensiteettiipikit 229 nm UV-laservalolla kohdissa  $787\text{ cm}^{-1}$  ja  $1004\text{ cm}^{-1}$ . [27]

BL2F-näytteen spektri on esitetty kuvassa 6.3. Kuvaajan muoto selittyy fluoresenssi-ilmiöllä. (katso kohta 3.1). BL2F-näytteen läpäisykerrointa analysoitiin Fysiikan laitoksella spektrofotometrillä (Lambda 1050+ UV/Vis/NIR spectrometer). Tulokset osoittivat, että BL2F-näyte absorboi 90% saapuvasta valosta 1064 nm laserilla. Tästä johtuen voidaan hyvin vahvasti todeta, että Raman-signaalia ei näy mittalaitteistollamme. BL2F-näyte analysoitiin myös mikroskooppikeskuksen Raman-mikroskoopilla, ja tulokset osoittivat, että fluoresenssi-ilmiö on dominoiva sekä 785 nm että 532 nm laservaloilla. Tämä ei ole yllättävää, sillä matalampi aallonpituus vastaa korkeampaa fotonin energiaa, mikä todennäköisemmin riittää eksitoimaan elektronit ylemmälle kvanttille, jolta purkautuminen perustilalle fluoresoi valokvantteja.



**Kuva 6.3.** BL2F-näytteen Raman-spektri 1064 nm laserilla.



**Kuva 6.4.** Raman-sironnan intensiteetti- ja Raman-siirtymäpiikit rypsiöljyllä, dieselillä ja oliiviöljyllä 532 nm laserilla.

Rypsiöljyn, dieselin ja oliiviöljyn Raman-sirontaa tutkittiin lisäksi Mikroskooppikeskuksen Raman-mikroskoopilla (inVia Qontor, Renishaw). Nestemäinen öljy laitettiin mikroskoopipilasiin, joka asetettiin mikroskoopin sisään. Mittauksessa 532 nm aallonpituisen laser valo ohjataan näytteeseen, josta objektiivi kerää sironneen Raman-signaalin. Kuvaajassa 6.4 on esitetty Raman-siirtymien intensiteetti- ja Raman-siirtymäpiikit. Kuvaajan intensiteetti ilmoitetaan yksikötömänä.

Öljynäytteillä on paljon yhteisiä elementtejä. Kuvaajasta huomataan, että intensiteetiltään suurin Raman-siirtymä asettuu kaikilla kolmella näytteellä noin  $2950\text{ cm}^{-1}$  kohdalle. Taulukon 3.3 perusteella, tämä vibraatioenergia vastaa  $C-H$ -venymisvibraatiota. Rasvat ja öljyt sisältävät luonnostaan runsaasti hiilivetyjä, jotka koostuvat useasta  $C-H$ -sidoksesta. Tästä syystä kuvan 6.4 suurin intensiteetti- ja Raman-siirtymäpiikki asettuu  $2950\text{ cm}^{-1}$  kohdalle. Alle  $1500\text{ cm}^{-1}$  Raman-siirtymän alueella öljynäytteiden Raman-aktiivisuudet vastaavat toisiaan. Tämän alueen vibraatio-tiloja ovat kulman kiertymisvibraatiot hiilen ja vedyn vä-

lillä sekä  $C - C$  -yksöissidoksen venymisvibraatio.

Kuitenkin, kuvaajasta 6.4 voidaan tulkita selkeitä eroavaisuuksia näytteiden Raman aktiivisuuksissa. Kuvan 3.3  $C = C$  -venymisvibraatioenergian Raman-siirtymä syntyy  $1650 \text{ cm}^{-1}$  kohdalle. Kuvaajasta 6.4 huomataan, ettei diesel ole läheskään yhtä Raman-aktiivinen kuin oliivi- ja rypsiöljy. Y. Mattley tutki rypsiöljyn ja dieselin Raman-spektroskopiaa modulaarisella mittausrakenteella. Hänen tutkimuksensa osoitti, ettei dieselnäytteessä ole merkittäviä määriä hiilen kaksoissidoksia [28]. Diesel koostuu usein erilaisista pitkistä alkaaneista, sykloalkaaneista sekä aromaattisista hiilivedyistä [29]. Alkaaneita ollessa suhteellisesti paljon enemmän kuin aromaattisia yhdisteitä, ei hiilen kaksoissidoksen vibraatioenergiasta johtuvaa intensiteettiä aiheudu merkittävässä määrin Raman-spektriin. Kuitenkin, kuvaajasta 6.4 havaitaan dieselin kohdalla matalaa Raman-aktiivisuutta kohdassa  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . Aromaattiset yhdisteet saattavat sisältää bentseenirenkaan lisäksi hiilen kaksoissidoksia, minkä seurauksena  $C = C$ -sidoksen Raman-aktiivisuutta havaitaan näytteen spektristä.

Ruokaöljyt koostuvat monesta eri rasvahaposta, kuten tyydyttymättömistä ja tyydyttyneistä rasvahapoista. Vingerling et al. on tutkimuksensa pohjalta taulukoinut kaupallisten ruokaöljyjen, kuten oliivi- ja rypsiöljyn, rasvahappokoostumukset prosenttiosuuksina. Tämän selvityksen pohjalta oliiviöljyssä on tyydyttyneitä rasvahappoja 12,5 %, kun taas rypsiöljyssä 7,6%. [30]. Voisi olettaa, että kuvaajan 6.4 kohdassa  $1650 \text{ cm}^{-1}$  huomattaisiin oliiviöljyllä voimakkaampi intensiteetti. Vingerling et al. selvitys osoitti, että oliiviöljyssä on monitydyttymättömiä rasvahappoja 7,8% ja rypsiöljyllä vastaavasti jopa 28,1%. Monitydyttyneet rasvahapot sisältävät useamman kuin yhden hiilen kaksoissidoksen, joten rypsiöljyn Raman-aktiivisuus on voimakkaampaa kohdassa  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .



## 7. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä tavoitteena oli selvittää Raman-spektroskopian soveltumista BL2F-näytteen koostumuksen tutkimisessa. Näyte koostui mustalipeän ja raakaöljyn seoksesta, jota analysoitiin modulaarisella mittauslaitteistolla fotonikan laitoksella. 1064 nm laservalo fokusoitiin näytteeseen, josta spektroskoopille kerättiin takaisin sironnutta Raman-signaalia. Mittaus suoritettiin titaanidioksidille, tolueenille sekä BL2F-näytteelle. Lisäksi Raman-mikroskoopilla mitattiin 532 nm laservalolla dieselin, oliivi- sekä rypsiöljyn Raman-sirontaa.

Onnistuimme rakentamaan mittauslaitteiston, joka mittaa takaisin sironnutta Raman-sirontaa. Yksinkertainen mittauslaitteisto soveltuu hyvin reaaliaikaiseen mittaamiseen. Mittauslaitteisto on nopea muodostaa, minkä takia se soveltuu hyvin esimerkiksi teollisuuden tarpeisiin. Laitteisto voidaan kytkeä osaksi tuotantolinjan putkimutkaa, josta kvartsisen ikkunan kautta kerätään takaisin sironnutta Raman-signaalia.

Spektroskoopin keräämien fotonien perusteella piirrettiin Matlab-ohjelmistoa hyödyntäen aineiden spektrit. Raman-siirtymien avulla spektristä pystyttiin lukemaan näytteessä esiintyviä sidoksia, sekä tutkia tarkemmin öljyjen rasvahappokoostumusta. Raman-spektristä pystyttiin tulkitsemaan titaanidioksidin kiderakenne.

Raman-spektroskopia osoittautui nopeaksi ja tehokkaaksi menetelmäksi tarkkailla kiinteän aineen ja nesteiden laatua. Titaanidioksidin spektristä pystyttiin tunnistamaan sen kiderakenteen olevan rutiilia. Tolueenin spektristä pystyttiin onnistuneesti tunnistamaan bentseenirenkaan venymisvibraatioenergiat. BL2F-näyte osoittautui hankalaksi tutkittavaksi Raman-spektroskopiolla. BL2F-näyte fluoresoi voimakkaasti aineen absorboidessa valoa 90% 1064 nm laservalosta. Raman-spektroskopian suurin haaste on fluoresssi-ilmiö, joka muodostui tässäkin työssä ongelmaksi BL2F-näytteen kohdalla. Näyteaine emittoi absorption takia fotoneja, jotka peittivät Raman-sironnan intensiteettiä spektristä. 1064 nm laservalo fluoresoi näytettä liikaa, joten valonlähteen aallonpituutta tulisi kasvattaa edelleen. Kandidaatintyö osoitti, että öljyjen tunnistamiseen Raman-spektroskopia soveltuu erinomaisesti. Öljynäytteiden spektreistä pystyttiin onnistuneesti intensiteettejä vertailemalla todentamaan ruokaöljyjen rasvahappokoostumus.

## LÄHTEET

- [1] Joronen, T. *Black Liquer To Fuel*. BL2F. URL: <https://www.bl2f.eu>.
- [2] Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J. ja Korhonen, J. *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia*. Toukokuu 2016. URL: <http://www.vttresearch.com/impact/publications>.
- [3] Ministry of Agriculture and Forestry of Finland. Wood fuels in energy generation in Finland. 9. syyskuuta 2019. URL: <https://mmm.fi/documents/1410837/15430871/wood+fuels+in+finland.pdf/b3ccad4e-6035-a2e0-5c13-79e915f304ad/wood+fuels+in+finland.pdf?t=1568200639000>.
- [4] Maa- ja metsätalousministeriö Luonnonvaraosasto, M. j. b. *Puupolttoaineet energian tuotannossa*. 9. maaliskuuta 2022. URL: <https://mmm.fi/metsat/puunkaytto/puun-energiakaytto>.
- [5] Suomen virallinen tilasto (SVT). *Liikenteen energiankulutus (GWh)*. 16. joulukuuta 2021. URL: [https://pxnet2.stat.fi/PXWeb/pxweb/fi/StatFin/StatFin\\_ene\\_\\_ehk/statfin\\_ehk\\_pxt\\_12sz.px/table/tableViewLayout1/](https://pxnet2.stat.fi/PXWeb/pxweb/fi/StatFin/StatFin_ene__ehk/statfin_ehk_pxt_12sz.px/table/tableViewLayout1/).
- [6] Yang, C., Wang, S., Yang, J., Xu, D., Li, Y., Li, J. and Zhang, Y. Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: a review. *Green Chemistry* 22.23 (2020), pp. 8210–8232. ISSN: 1463-9262, 1463-9270. DOI: 10.1039/D0GC02802A. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0GC02802A> (visited on 02/09/2022).
- [7] Shah, A., Toor, S., Conti, F., Nielsen, A. ja Rosendahl, L. Hydrothermal liquefaction of high ash containing sewage sludge at sub and supercritical conditions. *Elsevier* (29. helmikuuta 2020).
- [8] Tipler, P. A. ja Llewellyn, R. A. *Modern physics*. 5th ed. New York, NY: W.H. Freeman, 2008. 1 s. ISBN: 978-0-7167-7550-8.
- [9] Hecht, E. *Optics*. 5 ed/fifth edition, global edition. Boston Columbus Indianapolis New York San Francisco Amsterdam Cape Town Dubai London Madrid Milan Munich: Pearson, 2017. 722 s. ISBN: 978-1-292-09693-3.
- [10] Hollas, J. M. *Modern spectroscopy*. 4th ed. Chichester ; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004. 452 s. ISBN: 978-0-470-84415-1 978-0-470-84416-8.
- [11] Generalic, E. *Linear molecular shape*. Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. 20. elokuuta 2018. URL: <https://glossary.periodni.com>.
- [12] Larkin, P. *Infrared and raman spectroscopy principles and spectral interpretation*. OCLC: 1162001852. Amsterdam [Netherlands]; Boston: Elsevier, 2011. ISBN: 978-1-4933-0127-0 978-1-283-11412-7 978-0-12-387018-6.

- [13] Cleveland, D., Carlson, M., Hudspeth, E. D., Quattrochi, L. E., Batchler, K. L., Balram, S. A., Hong, S. and Michel, R. G. Raman Spectroscopy for the Undergraduate Teaching Laboratory: Quantification of Ethanol Concentration in Consumer Alcoholic Beverages and Qualitative Identification of Marine Diesels Using a Miniature Raman Spectrometer. *Spectroscopy Letters* 40.6 (Nov. 2007), pp. 903–924. ISSN: 0038-7010, 1532-2289. DOI: 10.1080/00387010701525638. URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00387010701525638> (visited on 02/09/2022).
- [14] Ahmadjian, M. and Brown, C. W. Petroleum identification by laser Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry* 48.8 (July 1, 1976), pp. 1257–1259. ISSN: 0003-2700, 1520-6882. DOI: 10.1021/ac50002a049. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50002a049> (visited on 02/09/2022).
- [15] Toivonen, J. *Optical Spectroscopy, luentotalenne 2*. Moodle oppimisalusta, 8. maaliskuuta 2021.
- [16] Catarina Costa Moura, Rahul S. Tare, Richard O. C. Oreffo ja Sumeet Mahajan. Raman spectroscopy and coherent anti-Stokes Raman scattering imaging: prospective tools for monitoring skeletal cells and skeletal regeneration. *The Royal Society* 13.118 (1. maaliskuuta 2016). URL: <https://doi.org/10.1098/rsif.2016.0182>.
- [17] Ryczkowski, J. IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today* 68.4 (2001), s. 263–381. ISSN: 0920-5861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00334-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00334-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101003340>.
- [18] Wang, T., Wu, H.-L., Long, W.-J., Hu, Y., Cheng, L., Chen, A.-Q. and Yu, R.-Q. Rapid identification and quantification of cheaper vegetable oil adulteration in camellia oil by using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy combined with chemometrics. *Food Chemistry* 293 (Sept. 2019), pp. 348–357. ISSN: 03088146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.04.109. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814619307733> (visited on 02/25/2022).
- [19] Li, P., Deng, J., Xiao, N., Cai, X., Wu, Q., Lu, Z., Yang, Y. ja Du, B. Identification of polyunsaturated triacylglycerols and CC location isomers in sacha inchi oil by photochemical reaction mass spectrometry combined with nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Food Chemistry* 307 (2020), s. 125568. ISSN: 0308-8146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125568>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814619316929>.
- [20] Hu, R., He, T., Zhang, Z., Yang, Y. ja Liu, M. Safety analysis of edible oil products via Raman spectroscopy. *Talanta* 191 (1. tammikuuta 2019), s. 324–332. ISSN: 1873-3573. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.074.
- [21] Somekawa, T., Izawa, J., Fujita, M., Kawanaka, J. ja Kuze, H. Remote detection of oils in water using laser Raman spectroscopy. *Optics Communications* 480 (2021),

- s. 126508. ISSN: 0030-4018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.126508>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401820309263>.
- [22] Tan, K. M., Barman, I., Dingari, N. C., Singh, G. P., Chia, T. F. and Tok, W. L. Toward the Development of Raman Spectroscopy as a Nonperturbative Online Monitoring Tool for Gasoline Adulteration. *Analytical Chemistry* 85.3 (Feb. 5, 2013), pp. 1846–1851. ISSN: 0003-2700, 1520-6882. DOI: 10.1021/ac3032349. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac3032349> (visited on 02/09/2022).
- [23] Työterveyslaitos. *OVA-ohje: Toluenei*. ttl.fi. 26. toukokuuta 2021. URL: <https://www.ttl.fi/ova/index.html>.
- [24] Trivedi, M. K. ja Murase, J. E. Titanium Dioxide in Sunscreen. 2017.
- [25] Maftai, A., Buzatu, A., Damian, G., Buzgar, N., Dill, H. ja Apopei, A. Micro-Raman- A Tool for the Heavy Mineral Analysis of Gold Placer-Type Deposits (Pianu Valley, Romania). *Minerals* 10 (marraskuu 2020), s. 1–17. DOI: 10.3390/min10110988.
- [26] Zhang, X., Zhou, Q., Huang, Y., Li, Z. ja Zhang, Z. Contrastive Analysis of the Raman Spectra of Polychlorinated Benzene: Hexachlorobenzene and Benzene. *Sensors (Basel, Switzerland)* 11 (joulukuu 2011), s. 11510–5. DOI: 10.3390/s111211510.
- [27] Liu, C. and Berg, R. W. Nonlinearity in Intensity versus Concentration Dependence for the Deep UV Resonance Raman Spectra of Toluene and Heptane. *Applied Spectroscopy Reviews* 48.5 (July 2013), pp. 425–437. ISSN: 0570-4928, 1520-569X. DOI: 10.1080/05704928.2012.708888. URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704928.2012.708888> (visited on 05/04/2022).
- [28] Yvette Mattley, Ocean Optics. *Characterization of Diesel Fuel Using a Modular Raman System*. [www.spectroscopyonline.com](http://www.spectroscopyonline.com). URL: <https://www.spectroscopyonline.com/view/characterization-diesel-fuel-using-modular-raman-system-0>.
- [29] ScienceDirect. *Diesel Fuel*. [sciencedirect.com](https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/diesel-fuel). URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/diesel-fuel>.
- [30] Vingerling, Nathalie, Oseredczuk, Marine, du Chaffaut, Laure, Ireland, Jayne ja Ledoux, Martial. Fatty acid composition of commercial vegetable oils from the French market analysed using a long highly polar column. *OCL* 17.3 (2010), s. 185–192. DOI: 10.1051/ocl.2010.0309. URL: <https://doi.org/10.1051/ocl.2010.0309>.