

FTIR-SPEKTROMETRIN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET  
SAVUKAASUJEN JATKUVATOIMISSA PITOISUUS-  
MITTAUKSISSA

Jarmo Rantanen

pro gradu -tutkielma  
Fysiikan laitos  
Jyväskylän yliopisto  
Jyväskylä  
1988

## ALKUSANAT

Tämä tutkimus tehtiin Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen kotimaisten polttoaineiden laboratoriossa talvella 1987-88.

Haluan kiittää useita henkilöitä, jotka ovat eri tavoin auttaneet tämän työn tekemisessä. Tutkijat Martti Aho ja Veli Linna ovat monin eri tavoin vaikuttaneet ja ohjanneet työn edistymistä. Lisäksi olen saanut mittausten aikana apua useilta laboratorion henkilökuntaan kuulavalta.

Fysiikan laitokselta haluan kiittää professori Kalevi Vallia, joka suostui tarkistamaan tutkielman kirjallisen osuuden.

## TIIVISTELMÄ

Tämä työ liittyy polttotekniikan tutkimukseen, jonka tavoitteena on kehittää tehokkaampia ja ympäristöystävällisempiä polttomenetelmiä. Työn tarkoituksena oli kehittää Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri (FTIR-spektrometri) savukaasukomponenttien jatkuvatoimisiin pitoisuusmittauksiin sopivaksi. Samalla haluttiin saada selville mitä yhdisteitä FTIR-spektroskopian menetelmillä savukaasusta voidaan käytännössä mitata ja mitä suuruusluokkaa ovat havaintorajat.

FTIR-spektrometrit voivat mitata infrapunaspektrin jopa sekunnin murto-osassa, joten spektrometrin tietokoneelle laadittiin ohjelma, joka mittaa useita spektrejä peräkkäin. Lisäksi käytettävissä oli CIRCUM-ohjelma, joka annettujen standardispektrien ja tunnettujen pitoisuuksien avulla laskee tuntemattomista näytteistä pitoisuudet. Näin spektrometristä saatiin jatkuvatoiminen analysaattori useille kaasuille.

## SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. INFRAPUNASPEKTROSKOPIA	3
2.1. Kaksiatomisten molekyylien rotaatio- vibraatiospektrit	4
2.1.1. Harmoninen värähtelijä	5
2.1.2. Epäharmoninen värähtelijä	6
2.1.3. Jäykän pyörijän malli	7
2.1.4. Ei-jäykän pyörijän malli	8
2.1.5. Pyörimis-värähtelytilojen energia	8
2.2. Moniatomiset molekyylit	9
3. ABSORPTIOLAIT	10
4. LAITTEISTO	11
4.1. FTIR-spektrometri	11
4.2. Kyvetit	16
4.3. CIRCUM-ohjelma	18
4.4. Polttolaitteet	19
5. MITTAUKSET JA MITTAUSTULOKSET	19
5.1. Kalibrointispektrit	20
5.2. Mittaukset 10 cm:n kyvetillä	23
5.3. Mittaukset termovaa'asta 20 metrin kyvetillä	25
5.4. Mittaukset pölyvirtausuunista 20 metrin kyvetillä	28
6. TYÖN, LAITTEISTON JA MITTAUSTEN TARKASTELUA	33
6.1. Havaintorajat	34
6.2. CIRCUM-ohjelma ja kalibrointispektrit	36
6.3. Mittauksista	39
7. YHTEENVETO	40
 LÄHDEKIRJALLISUUTTA	 41
SYMBOLILUETTELO	43
LIITTEET	45

## 1. JOHDANTO

Infrapunaspektroskopia on eräs analytiikan yleisimpiä ja käyttökelpoisimpia apuvälineitä. Tämä johtuu siitä, että infrapunaspektrin (IR-spektrin) sisältämä tietomäärä on suuri ja yksikäsitteisesti yhdistettävissä tutkittavan yhdisteen molekyyliarakenteeseen. IR-spektri voidaan periaatteessa mitata mille tahansa näytteelle.

IR-spektroskopian käyttö on kuitenkin vähentynyt muiden mitta-laitteiden kehittyessä. Fourier-muunnos-infrapunaspektromet-rin (FTIR-spektrometrin) kehittyminen viime vuosina merkitsee infrapunaspektroskopian käyttömahdollisuuksien lisääntymistä uudelleen. FTIR on lyhenne sanoista Fourier Transform Infra Red. FTIR-spektrometrin toimintaperiaate mahdollistaa monia sellaisia mittausmenetelmiä, jotka perinteisellä dispersiivisellä spektrometrillä ovat joko erittäin hankalia tai mahdottomia suorittaa. Tässä työssä FTIR-spektrometriä käytettiin kaasuanalyysissä, jolloin merkittävä parannus dispersiiviseen spektrometriin verrattuna oli kaasujen mittaaminen jatkuvatoimisesti.

Puuta, kivihiiltä, öljyä, maakaasua ja turvetta polttavan voimalaitoksen savukaasu koostuu pääosin typestä, hiilidioksidista, vesihöyrystä ja hapesta. Pieninä pitoisuuksina esiin-

tyy mm. hiilimonoksidia, rikin ja typen oksideja, hiilivetyjä sekä happea sisältäviä yhdisteitä (formaldehydit). Osalle näistä yhdisteistä löytyy markkinoilta jatkuvatoimisia analyysaattoreita, mutta esim. HCN on yhdiste, jonka pitoisuutta ei ole pystytty jatkuvatoimisesti määrittämään. Suuren jatkuvatoimisten analysaattoreiden määrän hankinta- ja ylläpitokustannukset ovat korkeat.

Pitoisuusmittauksissa käytetty CIRCOM-ohjelma suorittaa kvantitatiivisen aineanalyysin monimutkaisten materiaalien IR-spektreistä. Ohjelma hankittiin tutkimuksessa käytetyn FTIR-spektrometrin (Perkin-Elmer 1760) valmistajalta. Sen nimi tulee englannin kielisistä sanoista Computerized Infrared Characterization Of Materials.

Infrapunaspektroskopiassa käsitellään molekyylivärähdyksiä (vibraatioita) ja rotaatioita. Infrapunasäteily syntyy, kun molekyylit siirtyvät termisesti viritetystä molekyylille ominaisesta värähdys- tai rotaatiotilasta johonkin alempaan tilaan. Muutos tapahtuu yleensä sekä vibraatio- että rotaatioenergiatilassa:  $E_2 - E_1 = \Delta E_v + \Delta E_r$ . Siirryttäessä energiatilasta toiseen on siirtymään liittyvä energia kvantittunutta.

Luvussa 2 on kaksiatomisten molekyylien rakennetta tarkasteltu siten, että esitetään teoreettiset mallit, jotka selittävät rotaatio-vibraatiospektrin. Tärkeimpiä absorptiolakeja ja absorptiota kuvaavia suureita tarkastellaan luvussa 3. Luvussa 4 on tarkasteltu FTIR-spektrometriä ja muuta laitteistoa. Suoritetut mittaukset ja niiden tuloksia esitetään luvussa 5. Työn, laitteiston ja mittausten tarkastelua on luvussa 6. Luvussa 6 on esitetty myös suuruusluokka-arviot havaintorajoista.

## 2. INFRAPUNA-SPEKTROSKOPIA

Infrapuna-alue käsittää aallonpituusalueen  $0,8 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$ , joka on näkyvän valon alueesta pitkäaaltoisempaan päin. Aallonpituuden sijasta IR-spektrometriassa käytetään yleensä aaltolukuja  $\nu = 1/\lambda$ ; aaltoluvun yksikkö on  $\text{cm}^{-1}$ . Aluetta  $0,8-2 \text{ m}$  eli  $13000-5000 \text{ cm}^{-1}$  kutsutaan lähi-infrapuna-alueeksi ja alue  $20 \mu\text{m}$ :stä pitkäaaltoisempaan päin on kaukoinfrapunan alue. Eniten käytetty IR-alue  $2-20 \mu\text{m}$  eli  $5000-500 \text{ cm}^{-1}$  on keski-infrapuna-alue. Useiden infrapunaspektrometrien alue ulottuu vain  $4000 \text{ cm}^{-1}$ :iin, sillä tämän rajan yläpuolella ei ole perusvärähdysvöitä.

Molekyyli-spektrillä tarkoitetaan ensi sijassa viritettyjen molekyylien lähettämää ns. vyöspektriä erotuksena atomien lähettämästä viivaspektristä. Vyöspektri on koostunut toisiaan lähekkäin olevien viivojen muodostamista vöistä. Jokainen viiva vastaa tiettyä säteilyssä syntyvää aallonpituutta. Keski-infrapuna-alueessa havaitaan erillisten viivaryhmien muodostamia spektrejä, joita kutsutaan rotaatio-vibraatio-spektreiksi.

Viivojen sijainti eli aaltoluku on laskettavissa, jos tunnetaan niitä tiloja vastaavat energiat, joiden välisessä muutoksessa säteily syntyy. Molekyylin kokonaisenergia  $E$  jakautuu kolmeen erilliseen osaan: elektroniverhon  $E_e$ , ytimien värähdysliikkeen  $E_v$  ja koko molekyylin pyörimisliikkeen energiaan  $E_r$ . Kaikki nämä energiamuodot ovat kvantittuneet samoin kuin yksityisen atomin kokonaisenergia. Molekyylin kokonaisenergia on likimain näiden energiatekijöiden summa eli

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

Spektrissä havaittavan viivan aaltoluku saadaan Bohrin frekvenssiehdosta eli

$$\begin{aligned} hc\nu &= (E'_e - E''_e) + (E'_v - E''_v) + (E'_r - E''_r) \\ &= \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r, \end{aligned} \quad (2)$$

missä ylemmän energiatilan suureita merkitään yhdellä pilkulla ja alemman energiatilan suureita kahdella pilkulla.

Elektroniset energiamuutokset ovat suurimmat ja pyörimisliikkeen pienimmät. Kaksiatomisille molekyyille on likimäärin  $E_e:E_v:E_r \approx 10^4:10^2:1$ . Elektroniset energian muutokset määräävät vyöryhmän paikan spektrissä. Värähtelyn synnyttämät energian muutokset antavat puolestaan yksittäisen vyön aseman vyöryhmässä ja pyörimisenergian muutokset lopulta yksittäisen vyön hienorakenteen. Infrapunaosassa spektrin osassa havaittavat viivasarjat johtuvat vibraatio- ja rotaatioenergian samanaikaisesta muuttumisesta. Laajemmat esitykset infrapunaspektroskopiasta löytyy mm. lähteistä [He50], [He45], [He66], [Bi69] ja [Ba66].

## 2.1. Kaksiatomisten molekyylien rotaatio-vibraatiospektrit

Molekyyli-spektrien teoreettinen käsittely perustuu suurelta osalta kvanttimekaniikkaan. Kaksiatomisten molekyylien infrapuna-absorptiospektrien tulkitsemiseen on käytettävä kahta teoreettista mallia. Atomit värähtelevät toistensa suhteen ydinten välistä yhdyssuoraa pitkin, ja toisaalta koko molekyyli pyörii painopisteen kautta kulkevan akselin ympäri, joka on kohtisuorassa atomien välistä oletettua yhdyssuoraa vastaan. Kun nämä kaksi liikettä otetaan huomioon, saadaan kaksiatomisten molekyylien rotaatio-vibraatiospektrit varsin hyvin tulkituiksi.

Infrapuna-absorptiospektrin edellytyksenä on molekyylin värähtelevän sähköisen dipolimomentin ja fotonin värähtelevän sähköisen kenttävektorin välinen vuorovaikutus. Tämä merkitsee



sitä, että molekyylin dipolimomentin on muututtava värähdyksen aikana. Koska molekyyleillä, joissa on kaksi identtistä atomia (esim.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ), sähköinen dipolimomentti on nolla, niin eri vibraatiotilojen välillä ei esiinny siirtymiä ydinten välisen etäisyyden muuttuessa.

### 2.1.1. Harmoninen värähtelijä

Harmoninen värähtelijä on yksinkertaisin malli, jolla voidaan kuvata kaksiatomisen molekyylin värähtelyä. Mallissa oletetaan ydinten olevan toistensa suhteen harmonisessa liikkeessä eli ydinten välinen etäisyys muuttuu ajan suhteen kuten sinifunktio. Ydinten liike on muunnettavissa yhden hiukkasen harmoniseksi liikkeeksi, jolloin ratkaisemalla vastaava yhden hiukkasen Schrödingerin yhtälö saadaan kaksiatomisen molekyylin värähtelytilat:

$$E(v) = h\nu_{k1}(v + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

Lausekkeessa värähdyskvanttiluku  $v$  saa kokonaislukuarvot  $0, 1, 2, \dots$  ja  $\nu_{k1}$  on klassillinen värähtelytaajuus.

Kun värähtelyenergia lausutaan yksikössä  $cm^{-1}$ , lauseke (3) kirjoitetaan yleensä muodossa

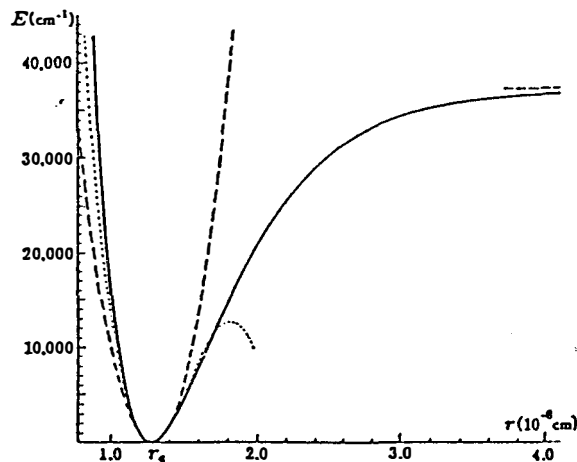
$$G(v) = w(v + \frac{1}{2}), \quad (4)$$

missä  $w$  on värähtelytaajuus yksikössä  $cm^{-1}$ .

Värähtelytilojen lausekkeesta (4) nähdään, että harmonisen värähtelijän energiatilojen väli säilyy samana. Alimman tilan energia ei ole nolla, vaan myös alimmalla tilalla molekyyli värähtelee.

### 2.1.2. Epäharmoninen värähtelijä

Harmonisessa värähtelijässä ydinten välinen potentiaalienergia on verrannollinen ydinten etäisyyden neliöön, joten potentiaalienergiakäyrä on parabeli. Todellisuudessa on atomien välillä vallitseva voima epäharmoninen, joten potentiaalienergiakäyrää approksimoi kuvan 1 mukainen käyrä, jonka minimi vastaa tasapainoasemaa.



Kuva 1: Kaksiatomisen molekyylin potentiaalienergia ydinten välimatkan funktiona. [He50]

Kuvasta nähdään, että lähellä tasapainoetäisyyttä harmoninen värähtelijä kuvaa molekyylin potentiaalienergiaa hyvin, mutta ydinten etäisyyden kasvaessa yhteensopivuus heikkenee selvästi. Parempi yhteensopivuus saadaan, kun harmonisen värähtelijän potentiaalienergian lausekkeeseen lisätään termejä, jotka ovat kolmatta tai korkeampaa astetta. Kun korjaustermejä lisätään pieninä häiriöinä harmonisen värähtelijän Schrödingerin yhtälöön, uudeksi värähtelyenergian lausekkeeksi saadaan

$$G(v) = w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + w_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (5)$$

missä vakioiden  $w_e$ ,  $w_e x_e$  ja  $w_e y_e$  merkintä ja etumerkkien valinta seuraa vakiintunutta käytäntöä. Vakioiden itseisarvo pienenee hyvin nopeasti asteluvun kasvaessa, ja  $w_e y_e$  on jo

yleensä häviävän pieni. Vakio  $w_e x_e$  on lähes aina positiivinen, joten lausekkeesta (5) nähdään, että epäharmonisen värähtelijän energiatilat eivät ole tasavälisiä, vaan tilojen etäisyys vähitellen pienenee energian kasvaessa.

### 2.1.3. Jäykän pyörijän malli

Kaksiatomisen molekyylin pyörimistä voidaan yksinkertaisimmin kuvata jäykän pyörijän mallilla. Siinä oletetaan atomien olevan massapisteitä, ja ydinten välisen etäisyyden pysyvän muuttumattomana pyörimisliikkeessä. Ensimmäinen oletus on hyvin perusteltu, sillä atomien massa on keskittynyt ytimiin, joiden säteet ovat noin  $10^{-14}$  m, kun taas ydinten välinen etäisyys molekyylissä on suuruusluokkaa  $10^{-10}$  m. Myös jälkimmäisestä oletuksesta aiheutuva virhe on yleensä pieni. Jäykän pyörijän liike voidaan muuntaa yhden hiukkasen pyörimiseksi kiinteään akselin ympäri, ja vastaava Schrödingerin yhtälö on ratkaistavissa analyttisesti. Jäykän pyörijän energiatiloiksi saadaan

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) , \quad (6)$$

missä  $J$  on impulssimomentin kvanttiluku ja voi saada arvot  $J = 0, 1, 2, \dots$ .  $I$  on molekyylin hitausmomentti. Siirrytään jälleen yksikköön  $\text{cm}^{-1}$ , jolloin pyörimisenergian lauseke on

$$F(J) = B J(J+1) , \quad (7)$$

missä  $B$  on pyörimisvakio. Kuten lausekkeesta nähdään, jäykän pyörijän energia kasvaa neliöllisesti kvanttiluvun  $J$  suhteen, ja alimman tilan energia on nolla.

#### 2.1.4. Ei-jäykän pyörijän malli

Rotaatioenergian kasvaessa eli kvanttiluvun  $J$  kasvaessa etäisyys kahden massapisteen välillä kasvaa keskeisvoimien vaikutuksesta. Tällöin hitausmomentti  $I$  kasvaa ja rotaatiovakio  $B$  ei ole enää vakio, vaan se pienenee rotaatioenergian kasvaessa. Rotaatiotermi  $F(J)$  voidaan kirjoittaa muotoon

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (8)$$

missä rotaatiovakio  $D \ll B$  jo pienillä  $J$ :n arvoilla.

#### 2.1.5. Pyörimis-värähtelytilojen energia

Tähän asti on molekyylin värähtelyä ja pyörimistä käsitelty erillisinä tapahtumina. On kuitenkin luonnollista olettaa, että värähtely ja pyöriminen voivat tapahtua samanaikaisesti. Tällöin täytyy energiatiloja laskettaessa ottaa huomioon värähtelyn ja pyörimisen vuorovaikutus. Pyörimisvakiot ovat nyt värähtelykvanttiluvun  $v$  funktioita, koska molekyylin hitausmomentti muuttuu värähtelyn aikana. Pyörimisenergiaksi värähtelykvanttiluvun arvolla  $v$  saadaan

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (9)$$

missä

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots, \\ D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \end{aligned}$$

Pyörimis-värähtelytilojen energiaksi saadaan täten

$$\begin{aligned} T(v, J) &= G(v) + F_v(J) \\ &= w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

## 2.2. Moniatomiset molekyylit

Moniatomisten molekyyliden tapauksessa vibraatiotaajuudet ovat usein samaa suuruusluokkaa kuin rotaatiotaajuudet ja toisaalta elektroniset taajuudet ovat samaa suuruusluokkaa kuin vibraatiotaajuudet. Sen tähden näiden kolmen liiketyypin keskinäiset vuorovaikutukset ovat paljon voimakkaampia kuin kaksiatomisilla molekyyleillä.

Moniatomisten molekyyliden spektrin ymmärtämiseksi on tarkasteltava seuraavia asioita:

1. Perusvibraatioiden lukumäärä ja niiden symmetria
2. Ylivärähtelyjen ja kombinaatiovöiden mahdollisuus
3. Rotaation vaikutus spektriin.

Molekyylin vibraatiotilat luokitellaan symmetriaominaisuuksien mukaan. Samaan luokkaan kuuluvia tiloja koskevat yleensä mm. samat valintasäännöt. Jos molekyylin kolme päähitausmomenttia on erilaiset, sitä sanotaan asymmetrinen hyrrä -molekyyliksi. Jos kaksi päähitausmomenttia on yhtä suuret, on kyseessä pallomainen hyrrä -molekyyli. Symmetrinen hyrrä -molekyylissä kaikki kolme päähitausmomenttia on yhtä suuret. Erikoistapaus symmetrinen hyrrä -molekyylistä on tapaus, jolloin yksi päähitausmomenteista on nolla tai merkityksettömän pieni, kun kaksi muuta on yhtä suuret. Tällainen tilanne on kaikilla lineaarisilla moniatomisilla molekyyleillä.

Koska moniatomisten molekyyliden IR-spektrien teoreettinen tulkinta on huomattavasti monimutkaisempi kuin kaksiatomisten molekyyliden, ei niitä tarkastella tässä yhteydessä yksityiskohdaisesti. Hyvät esitykset aiheesta löytyy lähteistä [He45], [He66], [Bi69] ja [Ba66].

### 3.ABSORPTIOLAIT

Absorptiospektriä luonnehtii absorptiotaajuuksien lisäksi myös absorption intensiteetti. Tämä on helposti yhdistettävissä absorboivan aineen konsentraatioon, absorboivan kerroksen paksuuteen sekä absorptiotodennäköisyyteen yhtä molekyyliä kohti.

Absorptio  $\propto$  määritellään suhteena ( $I_1/I_0$ ) eli tapahtuneen säteilyn absorptiona aaltoluvulla  $\nu$ . Viiva- ja vyöspektreillä  $\propto$  vaihtelee voimakkaasti  $\nu$ :n funktiona. Vaihtelu riippuu viivan leveydestä, joka taas riippuu sellaisista kokeellisista olosuhteista kuin paine, lämpötila ja kaasun koostumus. Viivan leveyttä on vaikea määritellä suoralla kokeella useissa olosuhteissa, koska viivan leveys on usein luokkaa  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , kun taas resoluutio (lähes) kaikissa spektrometreissä on paljon suurempi. Sen tähden on parempi puhua viivan tai vyön integroidusta intensiteetistä, jota merkitään  $\int \alpha d\nu$ . Se on verrannollinen absorptiomatkaan ja kaasun määrään. Tällöin molekulaarinen siirtymätodennäköisyyteen liittyvä parametri on integroitu absorptiokerroin  $S$  (dimensio  $\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ ) [Pe59].

$$S = \int a \, d\nu = \frac{1}{pl} \int \alpha d\nu \quad , \quad (11)$$

missä  $p$  on osapaine ja  $l$  on absorptiomatka. Absorptiokerroin  $a$  on nimeltään absorptiviteetti ja määritellään usein seuraavasti:

$$\ln \frac{I_0}{I_1} = ab \quad , \quad (12)$$

missä  $I_0$  on alkuperäisen säteilyn voimakkuus ja  $I_1$  on  $b$ :n paksuisen kerroksen läpäisseen säteilyn voimakkuus.

IR-alueella on voimassa ns. "Beerin laki" [Te84]:

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = ab \log e = -\log T_r \quad (13)$$

A on nimeltään absorbanssi eli optinen tiheys. Vastaavasti suure

$$T_r = \frac{I_1}{I_0} = e^{-ab} \quad (14)$$

on nimeltään transmittanssi.

Beerin lain mukaan absorptiviteetti on verrannollinen absorboivan aineen konsentraatioon C:

$$a = C\xi \quad (15)$$

$\xi$  on nimeltään molaarinen absorptiokerroin. Vastaavasti saadaan verrannollisuus absorbanssin A ja konsentraation C välille (f on verrannollisuuskeroin):

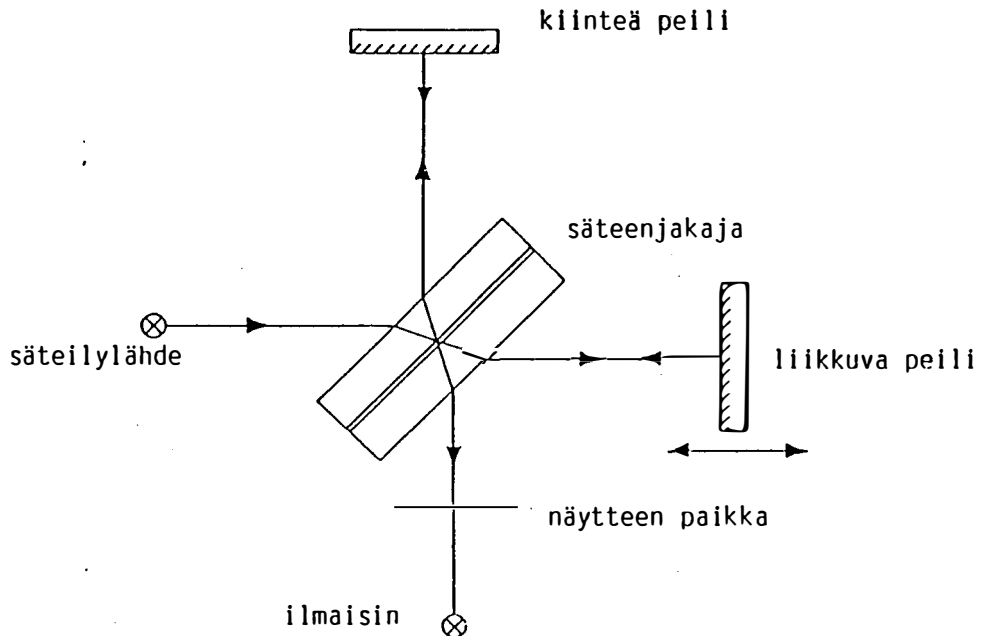
$$A = Cf \quad (16)$$

#### 4.LAITTEISTO

##### 4.1. FTIR-spektrometri

Dispersiivisestä IR-laitteesta poiketen FTIR-spektrometri on mekaanisesti hyvin yksinkertainen, sillä se sisältää vain yhden liikkuvan osan: interferometrin peilin. Kuva 2 esittää Michelsonin interferometrin periaatetta. Keskeinen laite on puoliläpäisevä säteenjakaja, joka yleensä on tehty germaniumilla päällystetystä kaliumbromidista. Interferometriin tuleva IR-säteily jakaantuu säteenjakajalla kahtia. Noin puolet säteilystä kulkee säteenjakajan lävitse ja heijastuu takaisin säteenjakajalle liikkuvasta peilistä. Toinen osa heijastuu säteenjakajalta kiinteään peiliin ja takaisin. Säteenjakaja toimii amplitudinjakajana. Jos kahdesta eri peilistä heijastuneiden säteiden kulkema matka on samanpituinen, säteet interferoivat koherentisti ja vahvistavat toisiaan. Peilin

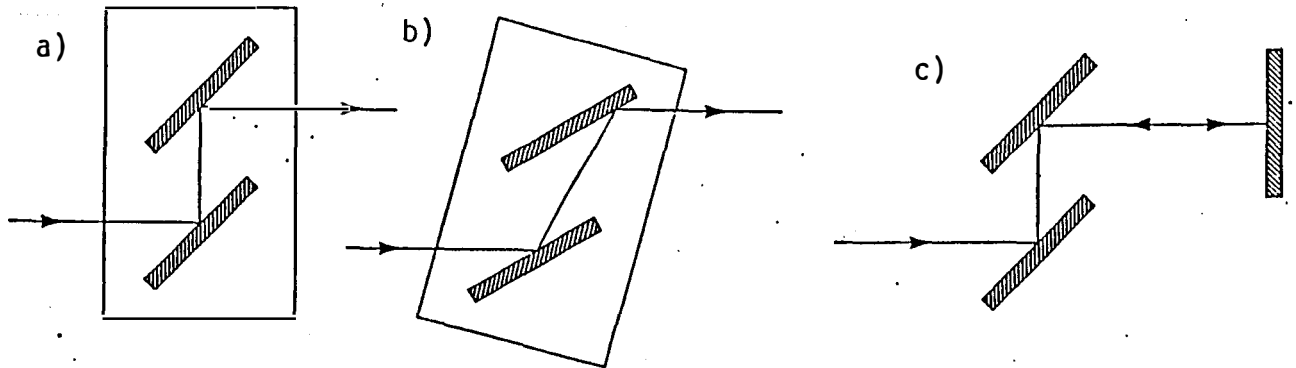
liikkeen myötä vaihe-erot vaihtelevat eri taajuuskomponenteilla ja aina jotkut taajuudet vaimenevat. Monokromaattisesta säteilystä muodostuu interferometrissä siniaalto, jonka taajuus määräytyy liikkuvan peilin liikenopeudesta. Liikkuvan peilin paikan määrittämiseen käytetään helium-neon laserin monokromaattisesta säteilystä muodostunutta siniaaltoa. Aiheesta löytyy tarkempaa tietoa lähteistä [Sm79], [Hu69] ja [Su86].



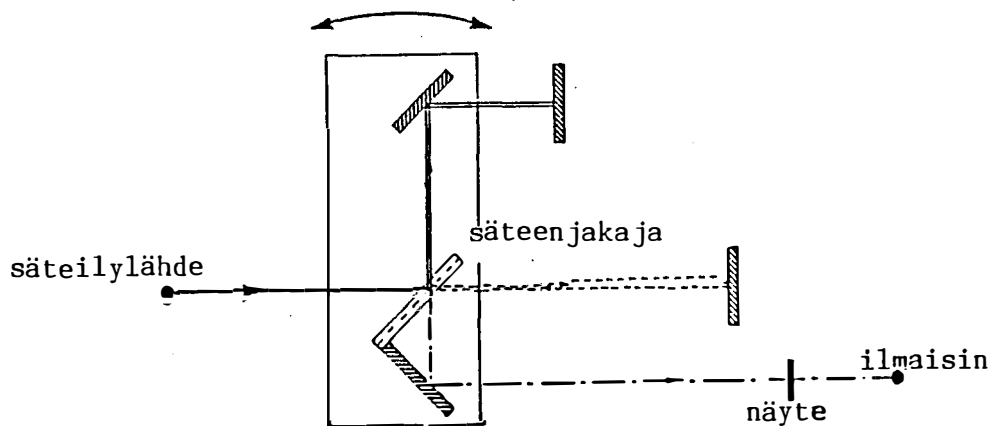
Kuva 2: Michelsonin interferometrin periaate. [P-E]

Tässä työssä käytetty spektrometri oli Perkin-Elmer 1760, joka sisältää toisenlaisen interferometrin periaatteen [P-E]. Siinä säteen kulkeman matkan muutokset saadaan kuvan 3 mukaisen ratkaisun avulla; kaksi yhdensuuntaista peiliä on kiinnitetty samalle alustalle. Kun alustaa käännetään, muuttuu peileistä heijastuneen säteen kulkeman matkan pituus. Jos heijastunut säde kohtaa kohtisuorassa peilin, heijastuu se takaisin samaa reittiä (kuva 3c). Säde palaa aina alkuperäiselle paikalleen riippumatta peilien paikasta ja kulkemastaan matkasta. Perkin-Elmer 1760 käyttää kuvan 4 mukaista interferometriä. Siinä on kuvassa 3 esitettyä ratkaisua sovellettu siten, että säteenjakaja ja kaksi peiliä on sijoitettu samalle alustalle, jota käännetään.





Kuva 3: Perkin-Elmer 1760 spektrometrissä käytetty menetelmä IR-säteen kulkeman matkan muuttamiseksi. [P-E]



Kuva 4: Perkin-Elmer 1760 spektrometrissä käytetyn interferometrin periaate. [P-E]

Interferometri muodostaa kaksi aaltojonoa, joilla on suhteellinen vaihe-ero riippuen säteen kulkemasta matkasta. Nämä aallot interferoivat koherentisti, jos niiden optinen hidastuminen on täysin aallonpituuden  $\lambda$  monikerta, eli jos

$$2 \cdot x = n \cdot \lambda, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (17)$$

IR-säteilylähteen emittoimasta polykromaattisesta säteilystä muodostuu interferogrammi  $I(x)$ . Interferogrammin täydellinen riippuvuus etäisyydestä  $x$  saadaan kosinifunktion avulla [Gr,He]:

$$I(x) = S(\nu) \cos(2\pi\nu x), \quad (18)$$

missä  $S(\nu)$  on monokromaattisen viivan intensiteetti aaltoluvulla  $\nu$ .

Kun interferogrammille suoritetaan Fourier-muunnos (FT), saadaan tuloksena energiaspektri. Yleensä Fourier-muunnos ratkaisee taajuuskomponentit kokoamalla jatkuvan aaltojoukon. Jos aaltojoukko (interferogrammi) käsittää  $N$  kpl erillisiä, yhtä etäällä olevia pisteitä, on käytettävä diskreettiä versiota Fourier-muunnoksesta (DFT).

$$S(k \Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \Delta x) \exp(i2\pi nk/N) \quad (19)$$

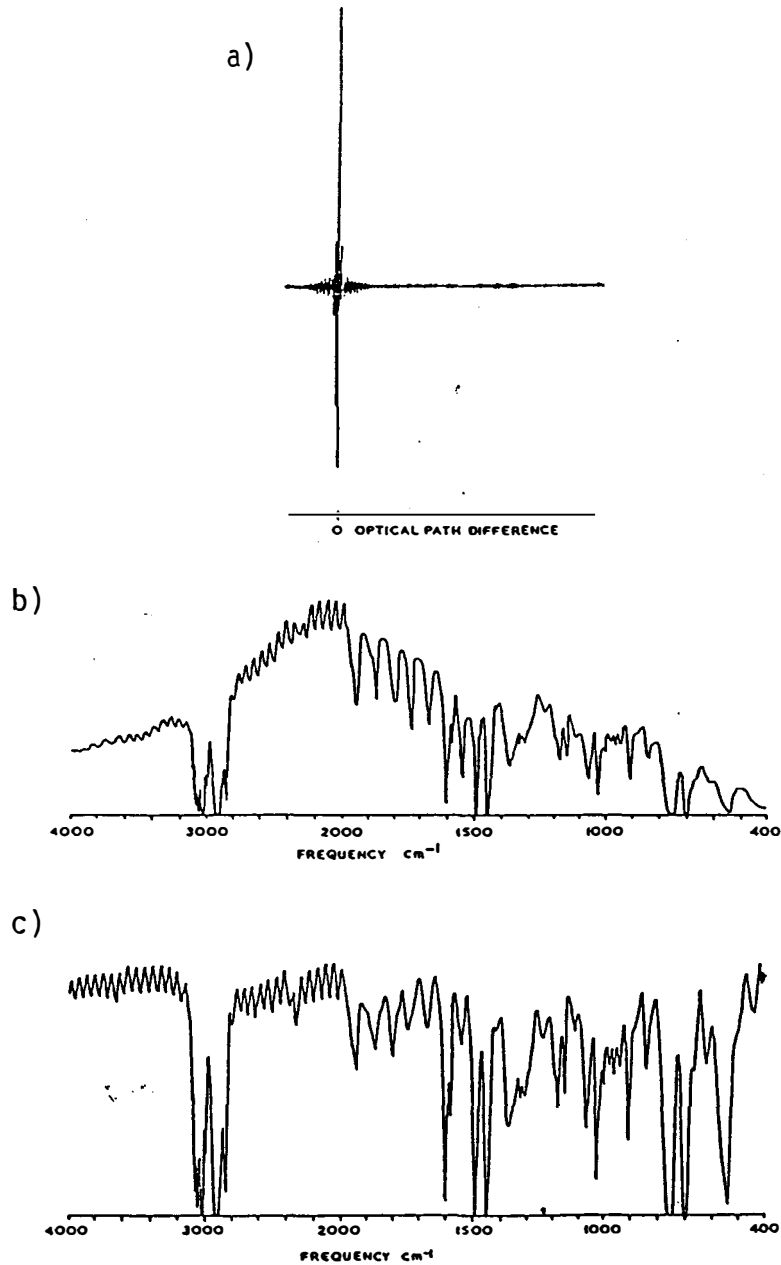
Jatkuvuusmuuttujat  $x$  ja  $\nu$  ovat korvatut seuraavilla muuttujilla:  $n \Delta x$  ja  $k \Delta\nu$ . Etäisyys  $\Delta\nu$  on yhdistetty  $\Delta x$ :n kanssa seuraavasti:

$$\Delta\nu = 1/(N \Delta x). \quad (20)$$

DFT ilmaisee annetun funktion sini- ja kosinifunktioiden summana. Jäljelle jäävä uusi funktio  $S(k \Delta\nu)$  koostuu kertoimista (Fourier-kertoimet), jotka ovat välttämättömiä tällaiselle muutokselle. Vaihtoehtoisesti, jos Fourier-kertoimien sarja  $S(k \Delta\nu)$  on tunnettu, voidaan laskea interferogrammi kertomalla  $S(k \Delta\nu)$  kosini- ja sinifunktioilla ja jakamalla sarjan summa lukumäärällä  $N$ . Kyseessä on käänteinen DFT:

$$I(n \Delta x) = (1/N) \sum_{n=0}^{N-1} S(k \Delta \nu) \exp(-i2\pi nk/N). \quad (21)$$

Asiaa on tarkemmin käsitelty lähteessä [Gr84] ja [Gr85].



Kuva 5: Eri vaiheet FTIR-spektrometrillä suoritettussa mittauksessa. [P-E]

Kuvassa 5 on esitetty eri vaiheet FTIR-spektrometrillä suoritettussa mittauksessa. Detektorilta saadaan ensin interferogrammi (kuva 5a), jolle suoritetaan Fourier-muunnos, ja tuloksena saadaan energiaspektri (kuva 5b). Kun energiaspektri jaetaan taustaspektrillä, saadaan tuloksena näytteen IR-spektri (kuva 5c). Spektri ilmoittaa transmittanssin eli läpäisyysuhteen  $[P-E]$ .

Interferometriin perustuvalla IR-tekniikalla saavutetaan useita etuja. Kaikki aallonpituudet kulkevat joka hetki näytteen lävitse, jolloin koko alueen IR-spektri voidaan mitata samanaikaisesti ja nopeasti; detektorille tulevaa säteilyä ei tarvitse rajoittaa, koska eri aallonpituudet erotetaan vasta Fourier-muunnoksen yhteydessä; spektrometri on riippumaton mekaanisista tekijöistä; suuri signaali/kohina -suhde (S/N-suhde) mahdollistaa erittäin heikkojen absorptioiden havaitsemisen; nopeus mahdollistaa ajasta riippuvien tekijöiden tehokkaan jatkuva-aikaisen mittaamisen.

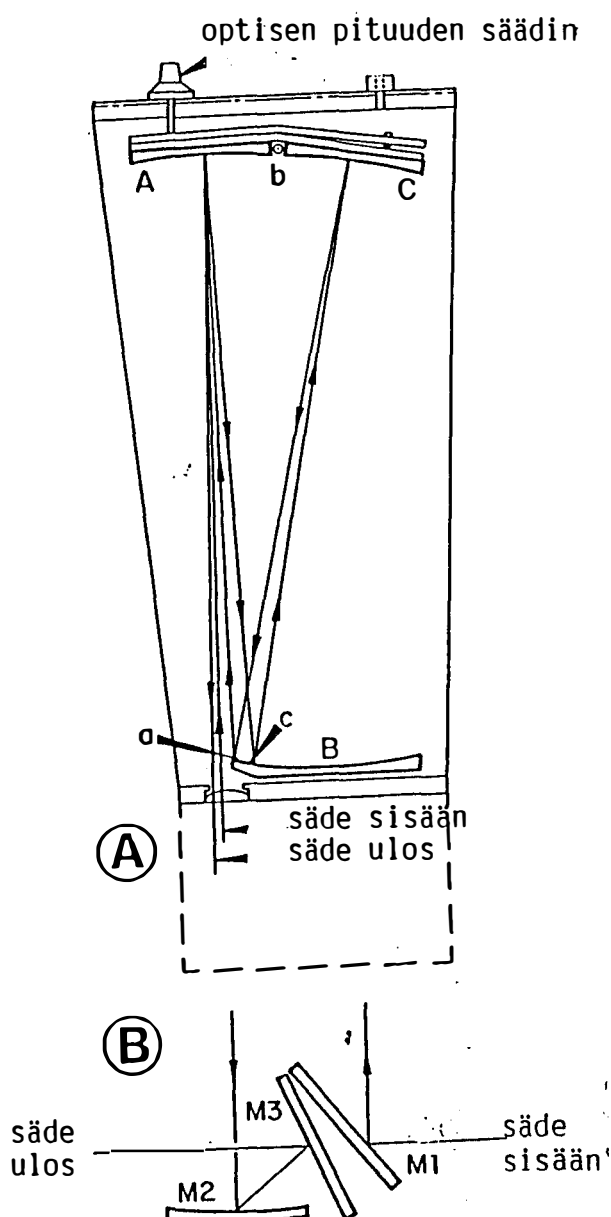
Yleisin FTIR-spektrometreissä käytetty detektor on TGS-ilmaisin (TGS = triglysiinisulfaatti), joka oli myös tässä tutkimuksessa käytetyssä spektrometrissä. TGS-ilmaisimet ovat pyrosähköisiä ilmaisimia, joiden toiminta perustuu ionijohtavuuteen. Pyrosähköinen ilmiö johtuu ferrosähköisen aineen pysyvän sähköisen polarisaation lämpötilariippuvuudesta. Yhtenäiskiteestä valmistettu ilmaisinelementti usein mustataan yhdeltä pinnaltaan absorption lisäämiseksi. Lisäksi siihen höyrystetään elektrodit kahdelle vastakkaiselle pinnalle. Koska ferrosähköiset aineet ovat pietsosähköisiä, on mekaanisten värähtelyjen aiheuttama pietsosähköinen kohina usein haitaksi pyrosähköisissä ilmaisimissa.

#### 4.2. Kyvetit

Tutkimuksessa käytettiin kahta kyvetiä: 10 cm:n kyvetiä, jonka läpi IR-säde kulkee kerran 10 cm:n matkan sekä 20 m:n kyvetiä, jonka optinen pituus voidaan säätää 0,75 m:stä



20,25 m:iin 1,5 m:n välein. Pitkä optinen rata mahdollistaa säteilyn kulun näytteen läpi useita kertoja. Kyvetti on päällystetty paksulla alumiinikuorella ja sen sisusta on teflonista pinta-adsorption vaikutusten heikentämiseksi. Kaikki optiset osat ovat kullalla päällystettyjä, jotta peilien heijastuvuus olisi parempi ja ne pystyvät vastustamaan kemiallisesti reaktiivisia aineita. Tosin savukaasuissa esiintyvä terva vahingoittaa niitä. Ikkunamateriaali valitaan aaltolukualueen ja mittausolojen mukaan. Keski-infrapuna-alueella KBr on yleisin ikkunamateriaali, mutta myös muita vaihtoehtoja on paljon. Kyvetin tilavuus on 5,4 litraa.



Kuva 6: 20 metrin kyvetin toimintaperiaate. [P-E]

20 metrin kyvetin toimintaperiaate eli säteen kulku kyvetissä on esitetty kuvassa 6 . Säteen kulkema matka kyvetin sisällä voidaan säätää siten, että säde heijastuu peileistä useita kertoja. Optinen pituus on IR-säteen kulkema matka kyvetin sisällä.

#### 4.3. CIRCOM-ohjelma

CIRCOM-ohjelma on tehty monimutkaisten materiaalien kvantitatiiviseen analyysiin. Ohjelmaan ei tarvitse syöttää yksityiskohtaista tietoa jokaisen komponentin yksittäisistä absorptiovoista, eikä analyysin suorittajan tarvitse tunnistaa spektristä tietyille komponentille ominaisia piirteitä. Ohjelma tarvitsee suuren määrän kalibrointispektrejä. Kalibrointispektrit ja tiedot tutkittavasta ominaisuudesta (eli tässä tapauksessa pitoisuudesta) syötetään ohjelmaan. Lisäksi voidaan tutkittava aaltolukualue rajata halutulla tavalla. Kalibrointispektreille ohjelma suorittaa faktorianalyysin ja esittää kalibrointispektrit useiden eri tekijöiden joukkona. Tekijäjoukon ja tutkittavan ominaisuuden välillä ohjelma etsii korrelaatioita. Tuntemattomista spektreistä ohjelma määrittää vastaavan tekijäjoukon, jonka avulla se laskee halutun ominaisuuden.

Ohjelmaa on käytetty tavallisesti kiinteiden ja nestemäisten aineiden tarkastelussa. Esimerkiksi kivihiilestä on voitu määritellä lämpöarvo, tuhkan määrä sekä rikin ja hiilen pitoisuudet, kun tarvittavat ominaisuudet on tunnettu kalibrointispektreistä. Tässä työssä ohjelmaa sovellettiin kaasuanalyysiin ja pitoisuustarkasteluun.

#### 4.4. Polttolaitteet

Palamiskokeet tehtiin kahdella eri polttolaitteella: termovaa'alla ja pölyvirtausuunilla. Edellinen laite on suunniteltu palamis- ja pyrolyysitutkimuksiin, jälkimmäinen pölypolton tutkimuksiin. Kummankin laitteen uunin ominaisuuksiin kuuluu säädettävä palamiskaasun koostumus ja tietokonesäädetty lämpötila. Termovaa'alla poltettiin palaturvetta ja pölyvirtausuunilla poltettiin turvepölyä. Laitteiden rakenteet on esitetty liitteissä 23 ja 24.

#### 5. MITTAUKSET JA MITTAUSTULOKSET

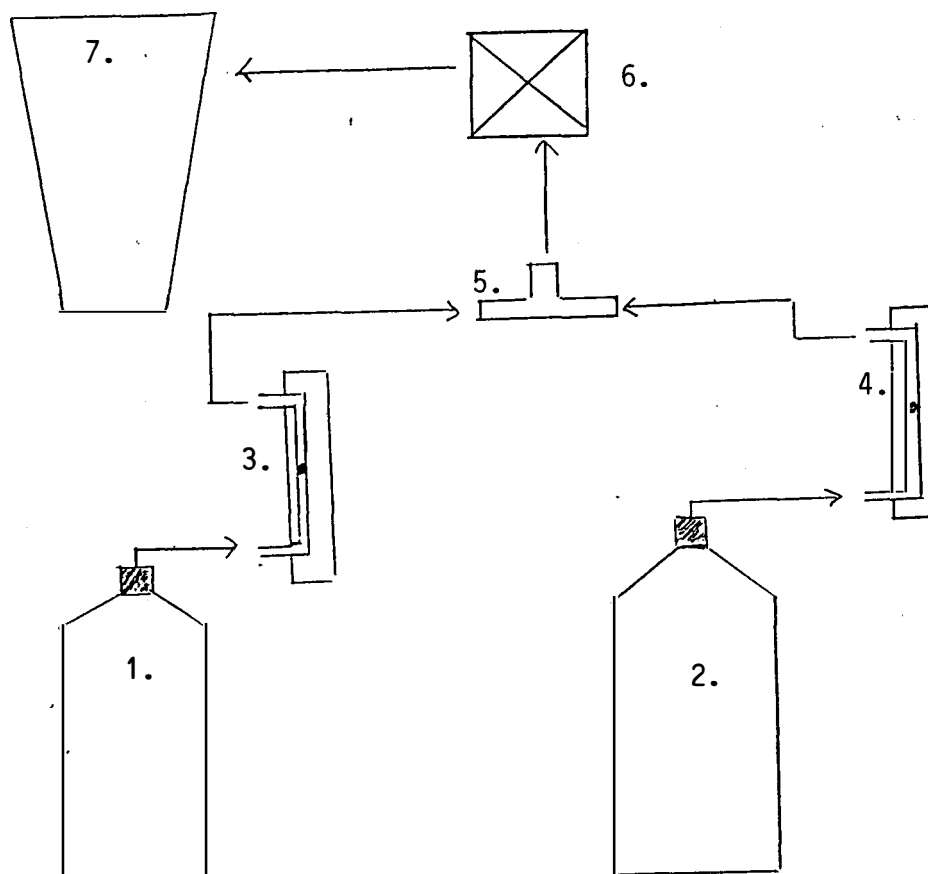
Työn tarkoituksena oli kehittää FTIR-spektrometri savukaasukomponenttien jatkuvatoimiseen pitoisuusmittauksiin sopivaksi. Mittausten tarkoituksena oli tutkia millä ehdoilla FTIR-spektrometri on sopiva savukaasukomponenttien analyysiin. Samalla haluttiin saada selville mitä yhdisteitä FTIR-spektroskopian menetelmillä savukaasusta voidaan käytännössä mitata ja millaisia ovat niiden pitoisuudet. Mittaukset tehtiin erilaisten polttokokeiden yhteydessä. Polttokokeissa tutkittiin useiden turvelaatujen palamista käytetyissä polttolaitteissa. Poltossa syntyvä savukaasu pumpattiin kyvetiin erilaisten suodattimien ja loukkujen läpi. Näytteenottolinjan rakentamisella voitiin vaikuttaa mm. savukaasun lämpötilaan sekä linjan avulla voitiin savukaasusta poistaa vesihöyry, terva ja kiinteät hiukkaset. Tervan suodattaminen on tärkeää, koska se vahingoittaa 20 metrin kyvetiä. Kiinteät hiukkaset taivuttavat IR-säteilyä, jolloin kyvetin läpi mennyt säteily ei vastaa todellista transmittanssia.

Spektrometrin tietokoneelle laadittu ohjelma mittasi 15-18 sekunnin välein spektrin ja tallensi sen muistiin. Kokeisiin valittiin spektrometrin resoluutioksi  $4\text{ cm}^{-1}$ , joka on riittävä tämälantapaisessa kaasuanalyysissä. IR-säteen kulkemien



edestakaisten matkojen (eli skannausten) lukumääräksi valittiin spektriä kohden yksi matka. Mitattu aaltolukualue oli  $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ . Kokeissa mitattiin yleensä 20 spektriä noin 340 sekunnin aikana. Vertailemalla spektrejä toisiinsa ja laskemalla eri yhdisteiden pitoisuudet voitiin piirtää käyrät, jotka kuvaavat pitoisuutta ajan funktiona.

### 5.1. Kalibrointispektrit



Kuva 7: kalibrointispektrien tekemisessä käytetty menetelmä.

1. kalibrointikaasu, 2. typpi, 3. ja 4. rotametrit,

5. T-kappale, 6. pumppu, 7. 20 m:n kyveti.

Laitteiden välillä silikoniletkaa.

CIRCOM-ohjelman vaatimat kalibrointispektrit tehtiin kuvan 7 mukaisen kytkennän avulla. Koska kalibrointikaasuja oli käytettävissä vain yhtä pitoisuutta, muodostettiin typen ja kalibrointikaasun seoksia siten, että kalibroitavan kaasun suhteellista osuutta kokonaisvirtauksesta muutettiin. Kalibrointikaasut eivät olleet puhtaita, vaan typen ja ko. kaasun seoksia (kaasun pitoisuus tunnettiin). Kalibrointi tehtiin seuraaville kaasuille:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ , NO ja  $NO_2$ .

Kalibroinnit tehtiin säädettävällä 20 m:n kyvetillä ja käytetty optinen pituus oli 6,75 metriä. Koska absorptio kasvaa optisen pituuden kasvaessa, on pitoisuusmittauksissa syytä käyttää samaa optista pituutta kuin kalibrointispektrejä tehtäessä. Muussa tapauksessa on laskettava korjauskertoimet. Korjauskertoimet saadaan kaavan (16) avulla. Kaavan mukaan absorbanssi on suoraan verrannollinen pitoisuuteen. Absorbanssi saadaan spektrometrin tietokoneelta. Tutkittavien kaasujen kalibrointispektreistä rajattiin alue, joka syötettiin CIRCOM-ohjelmaan. Käytetyt alueet on taulukossa 1.

Taulukko 1: CIRCOM-ohjelmaa varten rajatut alueet eri yhdisteiden IR-spektreistä sekä suurin ja pienin kalibrointipitoisuus.  
ppm on miljoonasosa kaasutilavuudesta.

YHDISTE	ALUE [ $cm^{-1}$ ]	KALIBROINTIPITOISUUDET [ppm]	
		suurin	pienin
$C_2H_2$	3390-3177	1000	50
$C_2H_4$	1152-808	1000	50
$C_2H_6$	3085-2830	1000	50
$CH_4$	1380-1210	296	25
CO	2181-2087	1980	99
$CO_2$	3646-3540		
	ja 700-580	10000	8000
NO	1964-1780	905	45
$NO_2$	1666-1567	87	4

Kuvan 7 mukaista kytkentää on hankala käyttää silloin kun kalibrointikaasun virtaus rotametrin läpi on erittäin pientä. Mahdollisen virheen vaikutus on pienten pitoisuuksien tarkastelussa suhteellisesti merkittävintä. Tilannetta voidaan korjata lisäämällä kalibrointispektrien joukkoon nollaviiva eli perusviiva kuvaamaan 100 %:n transmittanssia. Nollaviiva on sovitettava vastaamaan pitoisuutta nolla.

Mikäli kalibroitavan kaasun suhteellinen tiheys, paine tai lämpötila poikkeaa kuvan 7 mukaisessa kytkennässä vastaavista typen (ilman) arvoista, voidaan rotametrin lukemiin tehdä korjaus seuraavan kaavan avulla

$$V = V_0 \frac{\rho_1 T_1 p_2}{\rho_2 T_2 p_1} , \quad (22)$$

missä

- $V$  = todellinen virtaus
- $V_0$  = rotametrin näyttämä
- $\rho_1$  = ilman suhteellinen tiheys
- $\rho_2$  = mitattavan kaasun suhteellinen tiheys
- $p_1$  = normaali-ilmakehän absoluuttinen paine
- $p_2$  = mitattavan kaasun absoluuttinen paine
- $T_1$  = 293 K
- $T_2$  = mitattavan kaasun absoluuttinen lämpötila

Ainoastaan kaasun suhteellisella tiheydellä oli kaavassa merkitystä, koska paine ja lämpötila olivat tehdyissä mittauksissa vakioita. Käytännössä korjaus oli tehtävä ainoastaan CO<sub>2</sub>:n lukemiin, koska kalibrointikaasut eivät olleet puhtaita ja niiden pitoisuudet olivat alle 1 %:n.

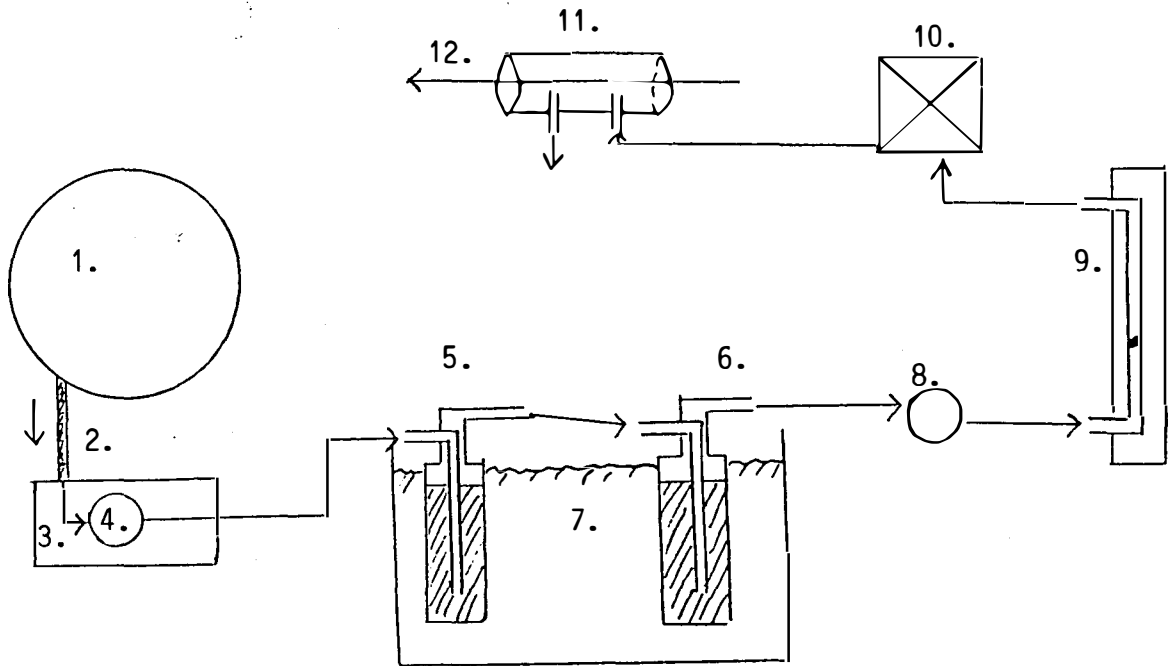
Kalibrointispektrit, tunnetut pitoisuudet ja tutkittavat aaltolukualueet syötettiin CIRCUM-ohjelmaan. Ohjelma kalibroitiin laskemaan jokaisen yhdisteen pitoisuus erikseen.

## 5.2. Mittaukset 10 cm:n kyvetillä

Koesarjan tarkoituksena oli tutkia 10 cm:n kyvetin käyttömahdollisuuksia. Linja pyrittiin rakentamaan sellaiseksi, että lähes kaikki mahdolliset yhdisteet saatiin kyvetille. Ainoastaan terva ja muut kiinteät hiukkaset poistettiin. Kuvassa 8 on koesarjassa käytetty näytteenottolinja.

Kokeita tehtiin 500 °C:n, 600 °C:n ja 700 °C:n lämpötiloissa. Palamisilman happipitoisuutta säädettiin siten, että sen tilavuusosuus oli 0 %, 10,5 % tai 21 %. Kokeita tehtiin myös lämpökaapissa kuivatulla palaturpeella. Kuivaaminen vähensi vesihöyryn määrää spektrissä, mutta ei poistanut sen häirtävaikutuksia. Useita eri yhdisteitä näkyi spektreissä, mutta vain kun niitä oli suhteellisen suuria pitoisuuksia. Koska vesihöyryä ei suodatettu pois, se peitti ainakin NO:n ja NO<sub>2</sub>:n voimakkaimmat absorptiovyöt. Spektreissä näkyi CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> ja NH<sub>3</sub>. (Lisäksi näkyi merkkejä HCN:stä.)

Kalibrointispektrit ajettiin NH<sub>3</sub>:lle ja CH<sub>4</sub>:lle. Näiden avulla tarkasteltiin mahdollisuutta laskea pitoisuuksia 10 cm:n kyvetin mittauksissa. Havaintorajat tulivat kuitenkin niin korkeiksi, että pienten pitoisuuksien ( < 50 ppm ) tarkastelu ei ollut riittävän luotettavaa. Koska käytettävissä oli 20 metrin kyveti, ei ollut tarpeen kalibroida kaasuja 10 cm:n kyvetillä.

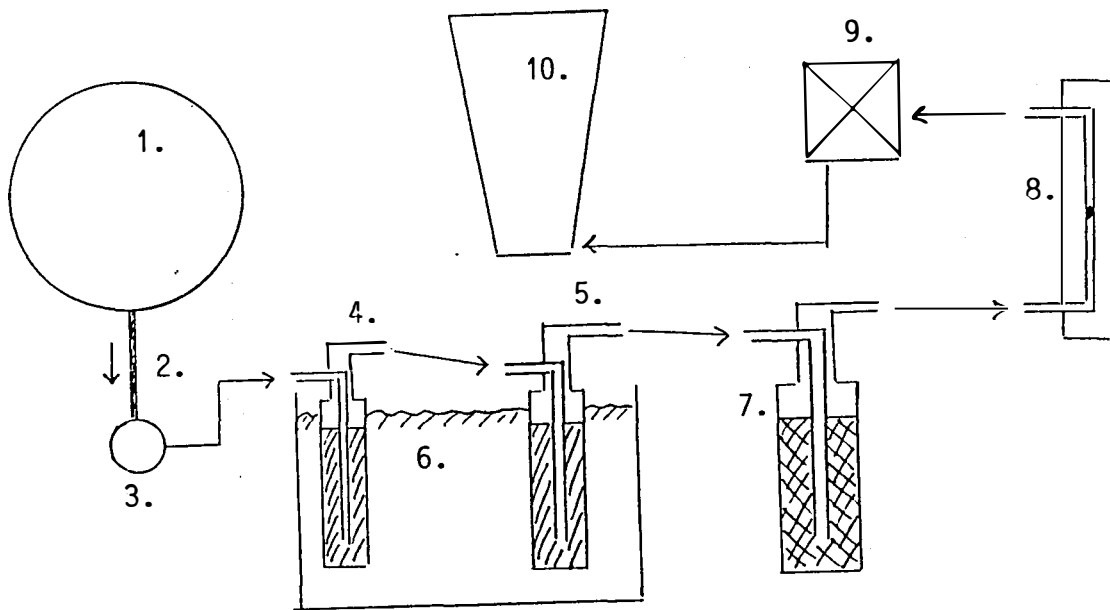


Kuva 8: 10 cm:n kyvetin mittauksissa käytetty näytteenotolinja. 1. termovaaka, 2. lämmitettävä kaapeli, 3. lämpökaappi (100 °C), 4. ja 8. suodattimet, 5. ja 6. loukut, joissa sisällä lasikuulia (Ø 5 mm), 7. vesihaude (80 °C), 9. rotametri, 10. pumppu, 11. 10 cm:n kyveti, 12. IR-säde. Laitteiden välillä silikoniletkaa

Kalibrointispektrit ajettiin  $\text{NH}_3$ :lle ja  $\text{CH}_4$ :lle. Näiden avulla tarkasteltiin mahdollisuutta laskea pitoisuuksia 10 cm:n kyvetin mittauksissa. Havaintorajat tulivat kuitenkin niin korkeiksi, että pienten pitoisuuksien tarkastelu ei ollut riittävän luotettavaa. Koska käytettävissä oli 20 m:n kyveti, ei ollut tarpeen kalibroida kaasuja 10 cm:n kyvetillä.

### 5.3. Mittaukset termovaa'asta 20 metrin kyvetillä.

Veden poistamiseksi kokeiltiin linjan rakentamisessa useita eri vaihtoehtoja, joista tehokkaimmaksi osoittautui kuvan 9 mukainen ratkaisu. Siinä vesi kuivattiin silikageelin avulla. Eräässä vaihtoehdossa toinen loukku sijoitettiin nestetyppeen. Savukaasussa oleva vesi jäätyni kuitenkin nopeasti loukkuun ja esti kaiken muun kaasun virtaamisen.



Kuva 9: 20 m:n kyvetin mittauksissa käytetty näytteenotto-  
tolinja, kun näytteet poltettiin termovaa'assa.

1. termovaaka, 2. lämmitettävä kaapeli,  
3. suodatin, 4. ja 5. loukut, joissa sisällä  
lasikuulia ( $\varnothing 5$  mm), 6. vesihaude ( $0^{\circ}\text{C}$ ),  
7. silikageeliloukku, 8. rotametri, 9. pumppu,  
10. 20 m:n kyveti. Laitteiden välillä silikoniletkua.

Palamiskokeet tehtiin palaturvepaloilla, joiden pituus ja halkaisija oli 30 mm. Palojen massat vaihtelivat välillä  $15 \pm 2$  g. Mittauksissa käytetty lämpötila oli  $600^{\circ}\text{C}$  tai  $700^{\circ}\text{C}$ . Palamisilman happipitoisuutta vaihdeltiin (0 %,

10,5 % tai 21 %). Virtausvoimakkuuden  $Q$  vaikutusta tarkasteltiin käyttämällä kahta pumppua, joiden pumppausvoimakkuudet olivat 10 l/min ja 20 l/min.

Näiden mittausten perusteella tehtiin luvussa 5.1 mainitut kalibrointispektrit kahdeksalle yhdisteelle. Kalibrointispektrit tehtiin yhdisteille joita mittauksissa varmuudella esiintyi. On todennäköistä, että muitakin yhdisteitä savukaasuissa oli (esim.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , ...), mutta varmoja havaintoja ei tehty. Mahdollisesti osa yhdisteistä jäi näytteenottolinjaan.

Lisäksi tehtiin yksi koesarja  $\text{NH}_3$ :n absorptiovöiden löytämiseksi. Koesarjaan ryhdyttiin, koska 10 cm:n kyvetillä absorptiovyön piikkejä selvästi näkyi. Vastaavanlaista linjaa kuin pienen kyvetin tapauksessa ei kuitenkaan voitu käyttää, koska osa tervasta saattoi kulkea linjan läpi. Sen sijaan käytettiin kuvan 9 mukaista linjaa, jossa vesihauteen lämpötila oli nostettu  $60^\circ\text{C}$ :een ja silikageeliloukku puuttui välistä. 20 metrin kyvetin takia ei voitu käyttää korkeampaa vesihauteen lämpötilaa. Silikageeliä ei tarvittu, koska haluttiin tutkia ainoastaan ammoniakkin esiintymistä; vesihöyrystä ei ollut tällöin haittaa. Suoritetuissa kokeissa ei haluttuja piikkejä löytynyt.

Taulukossa 2 on esitetty eri olosuhteissa suoritettuja mittauksia ja niiden tuloksia. Tarkasteluun on otettu yksi 10 l/min:n pumpulla suoritettu koesarja (6 mittausta). Lisäksi on tarkasteltu kolmea mittausta, joissa on käytetty 20 l/min:n pumppua. Lasketut pitoisuuskäyrät ajan funktiona eri mittauksista on liitteissä 1-9. Kuviin on lisätty massan ja massan derivaatan käyrät, jotka saatiin termovaa'an tietokoneelta.

Taulukko 2: 20 metrin kyvetillä termovaa'asta mitattuja pitoisuuksia. T ilmoittaa palamisilman lämpötilan ja O<sub>2</sub>-pit ilmoittaa palamisilman happipitoisuuden. Taulukkoon on merkitty eri yhdisteiden havaintorajat.  
x) Kokeessa on käytetty 20 l/min:n pumppua.

KOE	T (°C)	O <sub>2</sub> -pit (%)	Suurimmat havaitut pitoisuudet (ppm)							
			C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>
1.1.	600	0	7±1	100±10	190±10	360±20	830±50	1900±100	45±3	1,2±0,1
1.2.	600	21	14±1	39±2	68±4	140±10	1100±100	9500±500	90±5	1,2±0,1
1.3.	600	10,5	14±1	140±10	210±10	420±30	1800±100	4100±300	50±3	---
1.4.	700	21	46±3	48±3	38±3	120±10	1800±100	41000±3000	250±30	8,0±0,4
1.5.	700	10,5	31±2	370±20	170±10	330±20	2600±200	11000±1000	200±10	1,9±0,1
1.6.	700	0	17±1	250±20	280±20	460±30	1200±100	2400±200	77±4	1,2±0,1
1.7. x)	700	21	32±2	11±1	10±1	45±3	1200±100	54000±3000	360±20	14,3±0,8
1.8. x)	600	21	38±2	440±3	340±20	470±30	2800±200	37000±2000	300±20	8,3±0,5
1.9. x)	600	10,5	18±1	190±10	330±20	480±30	1800±100	5400±300	130±10	4,4±0,3
Havaintorajat (ppm)			2	3	2	5	10	300	5	0,3



Muutamasta  $C_2H_2$ :n käyrästä erottuvat pitoisuuden heilahtelut selittyvät osaksi sillä, että  $C_2H_2$ :ta oli melko pieniä pitoisuuksia. Tällöin 1-5 ppm:n muutokset muuttavat käyrää selvästi.  $C_2H_2$ :n pitoisuuskäyrät olivat yleensä erilaisia verrattuna muiden hiilivetyjen käyriin. Joissain kokeissa sen pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa ja sen käyrä noudatti muiden hiilivetyjen käyrää.

Käyrien perusteella  $CO$ :n,  $C_2H_4$ :n,  $C_2H_6$ :n ja  $CH_4$ :n pitoisuudet muuttuvat palamisen aikana samalla tavalla. Niiden käyrät ovat lähes samanmuotoiset, vaikka niiden huippuarvot eivät ole täysin samaan aikaan. Kokeiden 1.2. ja 1.3. perusteella piirretty  $C_2H_6$ :n ja  $CH_4$ :n käyrät ovat täysin päällekkäin.  $CH_4$ :n pitoisuus oli kuitenkin noin kaksi kertaa suurempi kuin  $C_2H_6$ :n.

$CO_2$ ,  $NO$  ja  $NO_2$  muodostavat muista poikkeavia käyriä, vaikka ne muutamissa kokeissa muistuttavat toisiaan. Palamisen eri vaiheet on kuitenkin yleensä nähtävissä kaikissa käyrissä. Jos näyte syttyi kokeen aikana näkyvään liekkiin, erottuu kyseinen hetki useimpien yhdisteiden käyristä (esim koe 1.2. 98 s ja koe 1.5. 108 s).

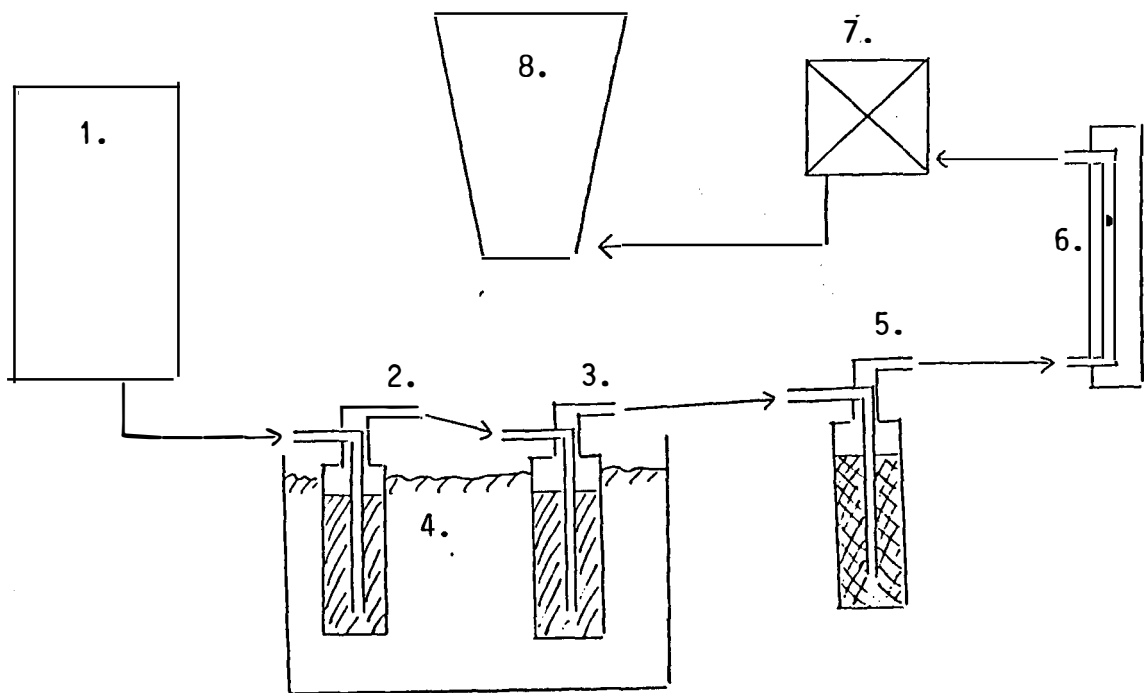
Kokeen 1.6. käyrissä on useimmilla yhdisteillä pieni pudotus 170 sekunnin kohdalla, jonka jälkeen pitoisuudet uudestaan kasvavat. Massan derivaatan käyrästä havaitaan epätasainen palaminen tuona aikana.

Kokeissa 1.7., 1.8. ja 1.9. käytettiin voimakkaampaa pumppua (20 l/min). Virtausvoimakkuus heikkeni kuitenkin kokeen aikana siten, että heikoimmillaan se oli 17 l/min.

#### 5.4. Mittaukset pölyvirtausuunista 20 metrin kyvetillä.

Mittaukset tehtiin kuvan 10 mukaisen näytteenottolinjan avulla. Erillisiä suodattimia ei tarvittu, koska uunissa oli omat suodattimet. Pumppuna käytettiin 20 l/min:n pumppua. Palamis-

tuotteina oli useaa erilaista turvepölyä, joiden hiukkaskokojakaumat ja alkuainepitoisuudet tunnettiin. Kokeet tehtiin 800 °C:n lämpötilassa siten, että Malvernin laser-diffraktiohiukkaskokojakauma-analysaattorin syöttimellä pyrittiin saamaan mahdollisimman tasainen turvepölyn syöttö uuniin. Näyte poltettiin ilmassa, mutta syötettiin typellä, mikä laski hieman palamisilman happipitoisuutta. Palamiskaasut laimennettiin näytteenottimessa 1:1 typellä. Poltetun turvepölyn määrä oli yleensä 100 g ja syöttönopeus noin 0,4 g/s.



Kuva 10: 20 metrin kyvetin kokeissa käytetty näytteenotto-  
linja, kun näytteet poltettiin pölyvirtausuunissa.  
1. pölyvirtausuuni, 2. ja 3. loukut, joissa sisällä  
lasikuulia ( $\varnothing 5$  mm), 4. vesihaude (0 °C), 5. silika-  
geeliloukku, 6. rotametri, 7. pumppu (20 l/min),  
8. 20 m:n kyveti. Laitteiden välillä silikoniletkaa.

Kokeissa löytyi merkkejä myös yhdisteistä, joita ei termovaa'an kokeissa havaittu:  $\text{SO}_2$  ja  $\text{N}_2\text{O}$ . Näiden pitoisuudet olivat kuitenkin suhteellisen pieniä (noin 0-20 ppm). Koska kalibrointispektrit CIRCOM-ohjelmaa varten tehtiin termovaakakokeiden jälkeen, ei tämän tutkimuksen loppuvaiheessa enää hankittu  $\text{SO}_2$ :n ja  $\text{N}_2\text{O}$ :n kalibrointikaasuja. Tämän takia ei CIRCOM-ohjelman avulla saatu näiden yhdisteiden pitoisuuksia.

Kokeiden yhteydessä tehtiin vertailevaa pitoisuusmittausta  $\text{CO}_2$ :n,  $\text{CO}$ :n,  $\text{NO}_x$ :n ja  $\text{C}_x\text{H}_y$ :n analysaattoreilla. Vertailu tehtiin siten, että pumpun ja kyvetin välisestä silikonilet-kusta jaettiin T-kappaleen avulla savukaasu kahteen osaan: kyvettiin ja analysaattoreille. Vertaamalla analysaattoreiden ja spektrometrin pitoisuuksia, voitiin käytetyn mittaumenetelmän luotettavuutta tarkistaa.  $\text{NO}_x$ :n analysaattori antoi  $\text{NO}$ :n ja  $\text{NO}_2$ :n pitoisuuksien summan ja  $\text{C}_x\text{H}_y$ :n analysaattori antoi kaikkien hiilivetyjen pitoisuuksien summan.

Vertailevan tutkimuksen perusteella  $\text{NO}$ :n ja  $\text{NO}_2$ :n pitoisuuksien summa vastasi hyvin  $\text{NO}_x$ :n analysaattorilta saatuja arvoja. Saadut pitoisuudet poikkesivat mittauksesta riippuen enintään 10 %. Koska  $\text{NO}_2$ :n pitoisuudet olivat huomattavasti pienempiä kuin  $\text{NO}$ :n pitoisuudet, osoittavat  $\text{NO}_x$ :n analysaattorilta saadut arvot ainoastaan  $\text{NO}$ :n tarkastelun luotettavuutta.  $\text{CO}$ :n lukemat poikkesivat samoin 10 %, mutta  $\text{CO}_2$ :n pitoisuusarvoissa oli jopa 20 %:n eroja.  $\text{C}_x\text{H}_y$ :n analysaattori antoi hiilivetyjen yhteiseksi pitoisuudeksi 10-15 ppm, mikä vastaa melko hyvin spektrometrillä mitattuja arvoja. Tulosten perusteella voidaan olettaa, että tervan ja vesihöyryn poistaminen ei vääristä pitoisuuksia.

Taulukossa 3 on tarkasteltu erikseen useita eri mittauksia. Mittauksissa on vaihdeltu turvepölyn laatua ja hiukkaskokojakaumaa. Syötön nopeus on laskettu jakamalla pölyn määrä syöttöön kuluneella ajalla. Savukaasun happipitoisuus on saatu kaavan (23) avulla.

$$\text{O}_2\text{-pitoisuus} = 19,9 \% - 2 \cdot \text{CO}_2, \quad (23)$$

missä 19,9 % on palamisilman happipitoisuus tehdyissä mittauksissa. CO<sub>2</sub>:n arvot saadaan alueelta, jossa CO<sub>2</sub>:n pitoisuus pysyy vakiona eli turvepölyn syöttö uuniin on tasaista. Lisäksi voidaan laskea typen ja hiilen konversio kaavan (24) avulla.

$$\text{Konversio} = \frac{14 \cdot Y}{12 \cdot X}, \quad (24)$$

missä  $Y = \frac{\text{NO} + \text{NO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$  ja  $X = \frac{N}{C}$

N ja C ovat typen ja hiilen alkuainepitoisuudet turvepölyssä.

Lasketut pitoisuuskäyrät ajan funktiona on liitteissä 10-19. Kuviin on jätetty merkitsemättä hiilivetyjen pitoisuudet, koska näitä oli savukaasussa joko erittäin vähän tai ei ollenkaan. Hiilivetyjen pitoisuudet vaihtelivat kokeiden aikana epäsäännöllisesti havaintorajan molemmiin puolin, joten niiden muutoksia ei ollut syytä kuvata.

Mittauksissa pyrittiin saamaan mahdollisimman tasainen näytteen syöttö uuniin. Useissa kokeissa CO<sub>2</sub>:n ja NO:n pitoisuudet muodostivat vaakasuoran tason, jonka perusteella voidaan sanoa syöttönopeuden olleen näissä kokeissa vakio. Myös CO:n käyrissä on tasaisia alueita, vaikka sillä esiintyy suuria pitoisuusheilahteluja. Kaikissa mittauksissa NO<sub>2</sub>:n pitoisuuskäyrän muoto oli tasaisesti nouseva. CH<sub>4</sub>:n ja C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:n mahdolliset pitoisuudet olivat alle havaintorajan.

Taulukko 3: 20 metrin kyvetillä pölyvirtausuunista mitattuja pitoisuuksia.

Lämpötila oli 800 °C, syöttönopeus oli noin 0,4 g/s ja happi-  
pitoisuus oli 18,5 - 2 %.

Taulukkoon on merkitty eri yhdisteiden havaintorajat.

KOE	Turvelaji	Hiukkaskoko- jakauma (μm)	Suurimmat havaitut pitoisuudet (ppm)					
			C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>
2.1.	ERS H6	63-125	6±1	5±1	52±3	7200±400	108±6	2,0±0,2
2.2.	LS H8	63-125	---	4±1	38±2	5300±300	69±4	1,2±0,1
2.3.	SH 3	63-125	6±1	3±1	45±3	4900±300	90±5	2,1±0,2
2.4.	CH 5	63-125	---	6±1	40±2	5000±300	71±4	----
2.5.	CH 5	< 63	---	5±1	40±2	4500±300	82±5	0,8±0,1
2.6.	SH 3	< 63	---	4±1	45±3	4700±300	68±4	0,9±0,1
2.7.	LS H8	< 63	---	---	30±2	4300±300	56±3	1,1±0,1
2.8.	LS H8	125-250	6±1	6±1	47±3	5500±300	64±4	0,9±0,1
2.9.	SH 3	125-250	6±1	3±1	46±3	6000±300	94±5	1,7±0,1
2.10.	CH 5	125-250	3±1	5±1	122±7	7100±400	116±6	1,2±0,1
Havaintorajat (ppm)			2	3	10	300	5	0,3

## 6. TYÖN, LAITTEISTON JA MITTAUSTEN TARKASTELUA.

Kaasumainen näyte antaa parhaan kuvan näytteen spektristä, koska se alhaisessa paineessa mitattuna on erittäin lähellä vapaan molekyylin spektriä. Toisin sanoen kaasussa yksittäiset molekyylit ovat vapaita värähtelemään ja pyörimään sekaisin muiden molekyylien kanssa. Olomuodon lisäksi mm. paine ja lämpötila vaikuttavat absorptiovyön muotoon. Nämä ulkoiset vaikutukset ovat tärkeitä kaasujen ja höyryjen spektroskopias-  
sa, jos spektrin tulkinta suoritetaan yksittäisten absorptio-  
vöiden hienorakenteiden avulla.

Tässä työssä spektrin tulkintaan käytettiin CIRCOM-ohjelmaa. Ohjelma laski pitoisuudet kalibrointispektrien avulla. Tällöin kaikki asiat, jotka muuttivat tutkittavien spektrien muotoa kalibrointispektriin verrattuna saattoivat haitata CIRCOM-ohjelman työskentelyä. Kalibrointispektrit ja varsinaiset mittaukset suoritettiin samassa paineessa. Kyvetistä kaasu pääsi virtaamaan vapaasti pois, joten paine ei päässyt millään tavalla vaikuttamaan IR-spektrin tulkintaan.

Työn aikana ei kaasun lämpötila merkittävästi vaihdellut. Kun mitataan mahdollisimman kuumaa kaasua, voivat kaasun absorptio-  
vyöt poiketa huomattavasti vastaavista kalibrointispektrin  
vöistä. Tehtyjen havaintojen perusteella CIRCOM-ohjelma pys-  
tyy erottamaan tutkittavalle yhdisteelle ominaiset piirteet,  
vaikka absorptiovyö hieman leviää. Tämän perusteella voidaan  
olettaa, että lämpötilan aiheuttamat muutokset absorptio-  
spektrissä eivät merkittävästi häiritse CIRCOM-ohjelman avulla  
tehtyä pitoisuustarkastelua.

Suurten lämpötilamuutosten vaikutukset spektriin tunnetaan hyvin. Kaasuilla lämpötilan kohoaminen näkyy vyön muodossa; huippuabsorption intensiteetti heikkenee ja vyön leveys kasvaa. Jopa pienet muutokset voivat selvästi vaikuttaa spektriin. Kaasumolekyylien rotaatio- ja vibraatioenergiatilat noudatta-

vat Boltzmannin jakaumaa, joka on lämpötilan funktio. Kun lämpötila kasvaa, molekyylin korkeiden energiatilojen suhteellinen osuus kasvaa ja vibraatio-rotaatiovyön reunaviivat muuttuvat. Lämpötilan kohotessa spektriin tulee kuumia voimia, jotka vaikuttavat absorptioviivojen keskimääräiseen etäisyyteen. Vyömalleissa lämpötilavaikutus otetaan huomioon määrittämällä mallin parametrit funktiona lämpötilasta. Parametrit määritetään erikseen kullekin aaltoluvulle.

Savukaasujen tutkimista korkeammissa lämpötiloissa rajoitti 20 metrin kyvetin vahingoittumisvaara. Tämä rajoitti myös kyvetin käyttömahdollisuuksia; kaikkia yhdisteitä ei saatu kyvetille. 10 cm:n kyvetin etuna oli laajempi käyttöalue, mutta haittana oli suuret havaintorajat (lyhyt absorptiomatka).

### 6.1. Havaintorajat

Mittauksissa käytetty optinen pituus oli 6,75 metriä. Vaikka olisi ollut mahdollista käyttää 20,25 metrin pituutta, 6,75 m osoittautui riittäväksi, koska spektristä pystyttiin laskemaan erittäin pienet pitoisuudet. Suurempi optinen pituus olisi parantanut herkkyyttä.

Havaintorajat on määritetty laskemalla yhdisteiden pitoisuuksia spektreistä, joissa kyseistä komponenttia ei ole. Taustakohina aiheuttaa aina pientä epätasaisuutta spektriin ja CIRCOM-ohjelma tulkitsee sen väärin. Taulukkoon 4 on merkitty suuruusluokka-arviot havaintorajoista, kun optinen pituus on 6,75 metriä.

Taulukko 4: Havaintorajat (suuruusluokka-arvio), kun optinen pituus on 6,75 metriä ja mittausaika 2-3 sekuntia.

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :	2 ppm
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :	3 ppm
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :	2 ppm
CH <sub>4</sub> :	5 ppm
CO:	10 ppm
CO <sub>2</sub> :	300 ppm
NO:	5 ppm
NO <sub>2</sub> :	0,3 ppm

Havaintorajat vastaavat arvoja jotka normaali taustakohina aiheuttaa. CIRCUM-ohjelma laskee myös pienempiä pitoisuuksia, mutta tuloksiin on suhtauduttava varauksella. Lisäksi on huomioitava mahdollisten epäpuhtauksien haitat.

Havaintorajoihin vaikuttaa lisäksi CIRCUM-ohjelman kyky laskea pieniä pitoisuuksia. Koska ohjelma tarkastelee jokaista yhdistettä erikseen, vaikuttavat kalibrointipitoisuuksien suuruudet ja absorptiovöiden rakenteet eri tavalla eri yhdisteillä.

Pienten pitoisuuksien tarkastelua haittaa, jos nollaviivan ja pienimmän kalibrointipitoisuuden välinen ero on suuri. Tämä selittää osaltaan korkean CO<sub>2</sub>:n havaintorajan. Matalin kalibrointipitoisuus CO<sub>2</sub>:lle oli 8000 ppm. Asia on huomioitu havaintorajoja arvioitaessa. Vastaava ilmiö on muilla yhdisteillä pienemmässä mittakaavassa.

Samantapainen ongelma syntyy erittäin suurilla pitoisuuksilla. Suurimman kalibrointipitoisuuden yläpuolella CIRCUM-ohjelma joutuu käyttämään pienillä pitoisuuksilla tehtyjä kalibrointispektrejä. CH<sub>4</sub>:n arvoihin voidaan luottaa (vrt. taulukko 1), vaikka useissa mittauksissa CH<sub>4</sub>:n pitoisuus on suurempi kuin sen suurin kalibrointipitoisuus. Vaikeudet syntyvät huomattavasti suurimman kalibrointipitoisuuden yläpuolella.



$\text{NO}_2$ :n matala havaintoraja selittyy sillä, että CIRCUM-ohjelman tarkastelema absorptiovyö on erittäin voimakas. Lisäksi  $\text{NO}_2$ :n kalibrointipitoisuudet voitiin tehdä pienille pitoisuuksille (taulukko 1).

## 6.2. CIRCUM-ohjelma ja kalibrointispektrit

Aina ei ollut paras ratkaisu syöttää CIRCUM-ohjelmaan yhdisteen voimakkaimman vyön sijaintia, vaan jokainen yhdiste oli tutkittava erikseen ja valittava sopivin absorptiovyö. Yhdisteiden aaltolukualueet ovat usein päällekkäin, ja jos jotain yhdistettä on vain pieniä pitoisuuksia, ei sen havaitseminen muiden alta saada onnistua. Lisäksi on otettava huomioon vesihöyryn esiintymisen mahdollisuus.

$\text{C}_2\text{H}_2$ :n voimakkaimman absorptiovyön sijainti on  $729\text{ cm}^{-1}$ , mutta se jää pahasti  $\text{CO}_2$ :n vyön alle. CIRCUM-ohjelmassa voitiin käyttää absorptiovyötä  $3287\text{ cm}^{-1}$ , jota ei muiden yhdisteiden vyöt häiritse. Erittäin runsas vesihöyryn määrä saattaa haitata  $\text{C}_2\text{H}_2$ :n tarkastelua.

$\text{C}_2\text{H}_4$ :n tarkasteluun sopii hyvin sen voimakkain vyö  $949\text{ cm}^{-1}$ , koska lähellä ei ole haittaavia yhdisteitä. Samalta alueelta löytyy voimakas  $\text{NH}_3$ :n vyö, mutta kyseistä yhdistettä ei mitauksissa esiintynyt.  $\text{NH}_3$  ja  $\text{C}_2\text{H}_4$  pystytään hyvin erottamaan toisistaan. Korkeat  $\text{CO}_2$ :n pitoisuudet saattavat haitata.

$\text{C}_2\text{H}_6$ :n tarkasteluun sopii alue  $3085\text{--}2830\text{ cm}^{-1}$ , jossa on osaksi sen voimakkain vyö ja useita heikompia vöitä. Voimakkaimman absorptiovyön kanssa on osittain päällekkäin  $\text{C}_2\text{H}_4$ :n ja  $\text{CH}_4$ :n vyöt.  $\text{C}_2\text{H}_4$  rajattiin pois, joten se ei voi haitata analysointia.  $\text{CH}_4$ :n vyö on osaksi alueella, mutta se ei vaikuta  $\text{C}_2\text{H}_6$ :n tarkasteluun; CIRCUM-ohjelma pystyy erottamaan  $\text{C}_2\text{H}_6$ :lle ominaiset piirteet.  $\text{C}_2\text{H}_6$ :n absorptiovyön rakenne poikkeaa merkittävästi  $\text{CH}_4$ :n absorptiovyön rakenteesta, joten tulkintaongelmia ei ole, ellei  $\text{CH}_4$ :n pitoisuus ole erittäin korkea.

Edellä mainittu  $\text{CH}_4$ :n absorptiovyö ei sovellu pitoisuustarkasteluun, koska  $\text{C}_2\text{H}_6$  ja  $\text{C}_2\text{H}_4$  peittävät vyön pahasti.  $\text{C}_2\text{H}_4$ :ta ei voi rajata pois, koska tutkittava alue jää tällöin liian pieneksi.  $\text{CH}_4$ :n toinen voimakas absorptiovyö on alueella  $1380\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ . Tällä alueella on myös  $\text{C}_2\text{H}_2$ :n vyö, mutta se ei ole liian voimakas. Siitä on haittaa, jos  $\text{C}_2\text{H}_2$ :n pitoisuus on korkea. Vesihöyryn esiintyminen spektrissä haittaa kyseisen  $\text{CH}_4$ :n absorptiovyön tarkastelua. Pölyvirtausuunilla tehdyissä kokeissa havaitut  $\text{SO}_2$ :n ja  $\text{N}_2\text{O}$ :n absorptiovyöt sijaitsevat samalla alueella. Jos  $\text{CH}_4$ :n pitoisuus on pieni, saattaa CIRCOM-ohjelma laskea mahdollisista  $\text{SO}_2$ :n piikeistä  $\text{CH}_4$ :n pitoisuutta. Tässä tutkimuksessa käsitellyistä yhdisteistä on  $\text{CH}_4$  hankalin kalibroida, koska vesihöyryn lisäksi monet muut yhdisteet haittaavat sen tarkastelua.

$\text{CO}$ :n ainoan voimakkaan absorptiovyön sijainti on  $2143\text{ cm}^{-1}$ . Se on voimakkaan  $\text{CO}_2$ :n vyön vieressä ja yksi keskivahva  $\text{CO}_2$ :n vyö on osaksi  $\text{CO}$ :n kanssa päällekkäin. Tämän takia  $\text{CO}$ :n kalibrointialuetta oli rajattava runsaasti, jotta  $\text{CO}_2$  ei haittaisi tarkastelua.

Kaikkein eniten tarkasteluun sopivia voimia löytyy  $\text{CO}_2$ :lta, joten CIRCOM-ohjelmaan voitiin syöttää kaksi aaltolukualuetta:  $3646\text{--}3540\text{ cm}^{-1}$  ja  $700\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ . Ensiksi mainittua saattaa runsas vesihöyry haitata. Jälkimmäisen absorptiovyön kanssa on osaksi päällekkäin muutama muu yhdiste ( $\text{C}_2\text{H}_2$  ja  $\text{HCN}$ ). Rajaamalla alue sopivasti saadaan tarkastelu luotettavaksi. Kaikkein voimakkainta  $\text{CO}_2$ :n vyötä ei voitu käyttää, koska käytetyt pitoisuudet levittivät vyötä voimakkaasti.

$\text{NO}$ :n absorptiovyön sijainti on  $1876\text{ cm}^{-1}$ . Se sijaitsee voimakkaalla vesihöyryn absorptioalueella. Vyön kanssa on osaksi päällekkäin  $\text{C}_2\text{H}_4$ :n absorptiovyö, mutta normaalisti siitä ei ole haittaa; ainoastaan korkea  $\text{C}_2\text{H}_4$ :n pitoisuus haittaa  $\text{NO}$ :n tarkastelua. Lisäksi CIRCOM-ohjelma pystyy erottamaan  $\text{NO}$ :n ja  $\text{C}_2\text{H}_4$ :n rakenteet helposti toisistaan.

Vesihöyryn esiintyminen näkyy kaikkein herkimmin  $\text{NO}_2$ :n pitoisuuksissa.  $\text{NO}_2$ :n absorptiovyö sijaitsee keskellä voimakasta vesihöyryn absorptioaluetta. Vesihöyryn poistamisen jälkeen  $\text{NO}_2$ :n pitoisuudet saadaan luotettavasti, koska ylimääräisiä yhdisteitä ei ole samalla alueella.

Vesihöyryn lisäksi  $\text{CO}_2$  haittaa useiden yhdisteiden tarkastelua. Poistamalla  $\text{CO}_2$  savukaasusta voidaan  $\text{CO}$ :n havaintorajaa parantaa, koska kalibrointialuetta voidaan levittää koko  $\text{CO}$ :n vyön alueelle.  $\text{C}_2\text{H}_2$ :n voimakkain vyö voidaan ottaa tarkasteluun, jos  $\text{CO}_2$  voidaan poistaa. Lisäksi peittyy mm.  $\text{HCN}$ :n voimakkain vyö  $\text{CO}_2$ :n alle.  $\text{HCN}$ :n kalibrointikaasua ei ollut vapaasti saatavissa, koska se on erittäin myrkyllinen kaasu.

CIRCOM-ohjelma kalibroitiin jokaiselle yhdisteelle erikseen. Periaatteessa olisi mahdollista kalibroida useampi yhdiste samalla kertaa. Suurin hankaluus on siinä, että absorptiovyöt ovat usein päällekkäin ja CIRCOM-ohjelma joutuu erittelemään vyöt toisistaan. Tietysti voisi kalibroida samanaikaisesti kaksi yhdistettä (esim.  $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$ ), joiden absorptiovyöt eivät ole päällekkäin. Tällainen vaihtoehto hidastaa laskutoimitusta, koska CIRCOM-ohjelma joutuu käsittelemään useampaa kalibrointispektriä.

Kalibrointialueiden huolellisen valinnan lisäksi CIRCOM-ohjelman luotettavuuteen vaikuttavat kalibrointispektrien oikeat pitoisuustiedot ja spektrien määrä. Jokainen kalibrointispektri vaikuttaa ohjelmaan, joten yksikin väärä pitoisuus voi merkitä paljon. Suurimmat virheet voidaan korjata CIRCOM-ohjelman avulla. Ohjelman luotettavuus on parempi, jos kalibrointispektrejä ja -pitoisuuksia on useita. Kalibraatiot on tehtävä erittäin huolellisesti ja riittävän laajalla pitoisuusalueella (katettava koko mittauksissa esiintyvä alue).

Kun kalibrointispektrit tehdään kuvan 7 mukaisen kytkennän avulla, pitoisuuksiin vaikuttavat rotametrit, spektrometrin omat virherajat ja virtausvoimakkuus. Vertailemalla kalibrointispektrien tunnettuja pitoisuuksia ohjelman laskemiin arvoihin voidaan määritellä virheraja pitoisuuksille: 5-10 % . Virhe-

mahdollisuus vaihtelee yhdisteen mukaan ja se riippuu myös pitoisuudesta siten, että pienillä pitoisuuksilla se on suurempi.

### 6.3. Mittauksista

Näytteen syttyminen näkyvään liekkiin havaittiin nopeasti spektrissä. Suurimman viipymän aiheuttaa hidas diffuusio kyvetissä, jolloin pitoisuuskäyriin ei voi tulla teräviä kulmia ja piikkejä. Käyriä pyöristää lisäksi se, että spektrit voitiin mitata 15-18 sekunnin välein.

Spektrejä saadaan useammin, jos resoluutiota huononnetaan, mutta tällöin spektrin sisältämä tietomäärä heikkenee. Spektrin mittaaminen ei kestä 15 sekuntia, vaan lähes koko aika kuluu spektrin tallentamiseen tietokoneen muistiin.

Merkittävän viipymän aiheutti virtausvoimakkuus (10 l/min tai 20 l/min). Kyvetin tilavuus 5,4 litraa on ehkä liian suuri, jos pitoisuuden muutokset halutaan mahdollisimman nopeasti. Jos vastaava optinen pituus saadaan tilavuudeltaan pienemmässä kyvetissä, voidaan pitoisuuden muutosten tarkastelua parantaa.

Tehokkaamman pumpun (20 l/min) käyttö nopeutti muutosten havaitsemista. Suurempi virtausvoimakkuus huomioi paremmin jyrkät muutokset. Tosin erot ovat pieniä tässä tutkimuksessa käytetyillä pumpuilla, koska pumppujen voimakkuudet eivät ratkaisevasti vaikuttaneet muutosten havaitsemisnopeuteen.

Pölyvirtausuunilla tehdyissä kokeissa pyrittiin saamaan vaakasuora taso pitoisuuskäyriin, joten viipymällä ei ollut merkitystä. Tärkeätä oli vaakasuoran alueen syntyminen, koska happipitoisuus ja konversio lasketaan tältä alueelta.

## 7. YHTEENVETO

Tutkimuksen tuloksena saatiin FTIR-spektrometristä jatkuva-toiminen analysaattori kahdeksalle kaasulle ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$ ). Sen tekniikka mahdollistaa IR-spektrin nopean mittaamisen ja käsittelyn.

Merkittävä apu pitoisuustutkimuksessa on CIRCOM-ohjelma, joka kalibrointispektrien avulla laskee tuntemattomista näytteistä pitoisuudet. Ilman CIRCOM-ohjelmaa pitoisuudet on määritettävä absorptiolakien ja -kertoimien avulla. Työ on varsin hidasta ja hankalaa, koska kertoimet ovat jokaiselle aaltoluvulle erilaiset.

Periaatteessa pitoisuuksien mittaaminen FTIR-laitteistolla ja spektrin analyysi CIRCOM-ohjelmalla ei vaadi paljoa asiantuntemusta. Spektriä on kuitenkin osattava "lukea". Spektristä voi nähdä milloin vesihöyry häiritsee jonkin yhdisteen tarkastelua. Lisäksi on huomattava jonkin yhdisteen suuret pitoisuudet, jolloin sen absorptiovyöt leviävät muiden vöiden päälle. Pitoisuusmittausten tekijän on tiedettävä vöiden paikat ja mahdolliset häirtatekijät. Lisäksi on hallittava mittausolojen (lämpötila, paine) vaihtelujen aiheuttamat muutokset.

## LÄHDEKIRJALLISUUTTA

- [He50] Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules, D van Nostrand Company, Inc., New York 1950
- [He45] Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D van Nostrand Company, Inc., New York 1945
- [He66] Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, D van Nostrand Company, Inc., New York 1966
- [Bi69] Bingel W.A., Theory of Molecular Spectra, John Wiley & Sons Ltd., Verlag Chemie, 1969
- [Ba66] Banwell C.N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Publishing Company Limited, London 1966
- [Pe59] Penner S.S., Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison Wesley, Inc., Massachusetts, 1959
- [Te84] Teknillisten tieteidен Akatemia, Instrumenttialanalytiikka, osa 7, Optinen ja magneettinen spektroskopia, Gummerus 1984
- [Sm79] Smith A.L., Applied Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1979
- [Ja82] Janatuinen T., Savukaasupitoisuuksien optinen mittaus infrapuna-alueella, lis.työ, TKK, Otaniemi 1982

- [Hu69] Hudson Jr. R.D., Infrared System Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York 1969
- [Mu81] Murto J., Infrapunaspektrometria, Helsingin yliopisto, fysikaalisen kemian laitos, moniste no:4, 1981
- [Vo84] Voorhees K.J., Analytical Pyrolysis Techniques and Applications, Butterworths 1984
- [Co77] Cole A.R.H., Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers, I.U.P.A.C., Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, Second ed., 1977
- [Fo85] Fox R.W., McDonald A.T., Introduction to Fluid Mechanics, John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [Su86] Sunila P.J., "Fourier-infrapunaspektrometrin käyttö analyttisessä laboratoriossa." *Kemia-Kemi* n:o 1, 7-10, 1986
- [Ba62] Baumann R.P., Absorption Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1962
- [Gr84] Gronholz J., Herres W., Understanding FT-IR Data Processing, Reprint Vols. 1(84), Dr Alfred Huethig Publishers
- [Gr85] Gronholz J., Herres W., Understanding FT-IR Data Processing, Reprint Vols. 3(85), Dr Alfred Huethig Publishers
- [P-E] Spektrometrin manuaalit

SYMBOLILUETTELO

A	= absorbanssi
a	= absorptiviteetti
B	= pyörimisvakio
Be	= pyörimisvakio jäykän pyörijän approksimaatiossa
B <sub>v</sub>	= pyörimisvakio pyörimis-värähtelytilojen energian lausekkeessa.
b	= säteilyn läpäisemä matka [m]
C	= konsentraatio [ppm]; ppm on miljoonasosa kaasutila- vuudesta
c	= valon nopeus = $2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
D	= pyörimisvakio
D <sub>e</sub>	= pyörimisvakio jäykän pyörijän approksimaatiossa
D <sub>v</sub>	= pyörimisvakio pyörimis-värähtelytilojen energian lausekkeessa
E <sub>e</sub>	= molekyylin elektroniverhon energia [J]
E <sub>r</sub>	= molekyylin pyörimisliikkeen energia [J]
E <sub>v</sub>	= molekyylin ytimien värähdysliikkeen energia [J]
F(J)	= molekyylin pyörimisliikkeen energia [ $\text{cm}^{-1}$ ]
F <sub>v</sub> (J)	= pyörimisenergia [ $\text{cm}^{-1}$ ]
G(v)	= värähtelyenergia [ $\text{cm}^{-1}$ ]
h	= Planckin vakio = $6,6256 \times 10^{-34} \text{ Js}$
I	= molekyylin hitausmomentti [ $\text{kg m}^2$ ]
I <sub>1</sub>	= ainekerroksen läpäisseen säteilyn voimakkuus [ $\text{W/m}^2$ ]
I(x)	= interferogrammi
I <sub>0</sub>	= alkuperäisen säteilyn voimakkuus [ $\text{W/m}^2$ ]
J	= pyörimiskvanttiluku
l	= absorptiomatka [m]
p	= paine [ $\text{Nm}^{-2}$ ]
Q	= virtausvoimakkuus [l/min]
S	= integroitu absorptiokerroin [ $\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ ]
S(v)	= monokromaattisen viivan intensiteetti aaltoluvulla v
T	= lämpötila [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Tr	= transmittanssi



$T(v, J)$	= pyörimis-värähtelytilojen energia [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$v$	= värähdyskvanttiluku
$w$	= värähtelytaajuus [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$w_e$	= vakio harmonisen värähtelijän värähtelyenergian lausekkeessa
$w_e x_e$	= vakio harmonisen värähtelijän värähtelyenergian lausekkeessa
$w_e y_e$	= vakio harmonisen värähtelijän värähtelyenergian lausekkeessa
$\alpha$	= absorptio
$\alpha_e$	= vakio pyörimis-värähtelytilojen energian lausekkeessa
$\beta_e$	= vakio pyörimis-värähtelytilojen energian lausekkeessa
$\epsilon$	= molaarinen absorptiokerroin
$\lambda$	= aallonpituus [ $\mu\text{m}$ ]
$\nu$	= aaltoluku [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu_{kl}$	= klassillinen värähtelytaajuus [ $\text{s}^{-1}$ ]

LIITTEET

## Liitteet 1-9:

20 metrin kyvetillä termovaa'asta mitattuja pitoisuuksia ajan funktiona. Lisäksi kuvissa on massan ja massan derivaatan käyrät.

## Liitteet 10-19:

20 metrin kyvetillä pölyvirtausuunista mitattuja pitoisuuksia ajan funktiona.

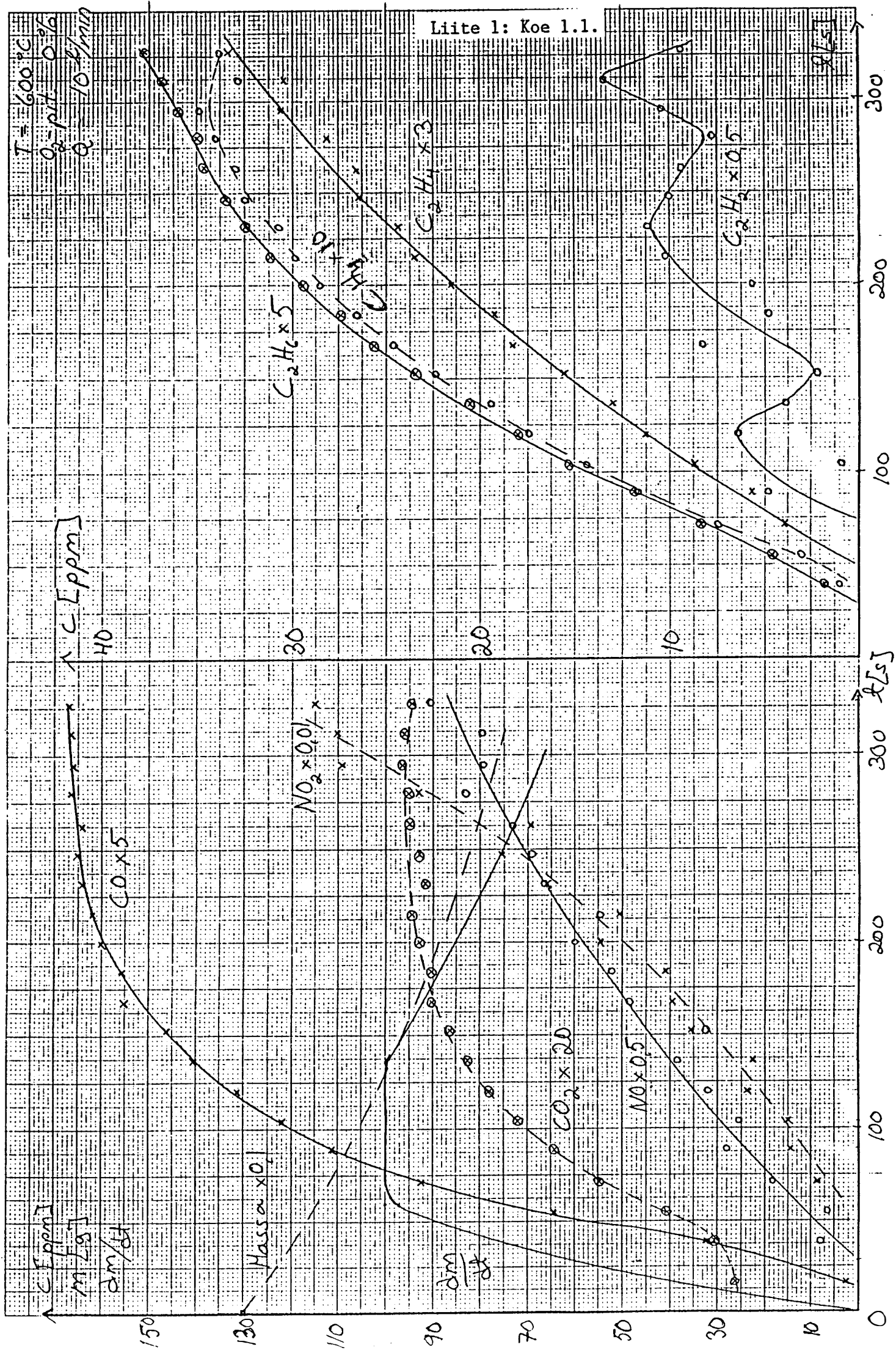
## Liitteet 20-22:

Kokeiden aikana mitattuja spektrejä. Kuviin on merkitty aika, jolloin kyseinen spektri on mitattu. Lisäksi kuviin on merkitty havaittujen yhdisteiden absorptiovöiden paikat.

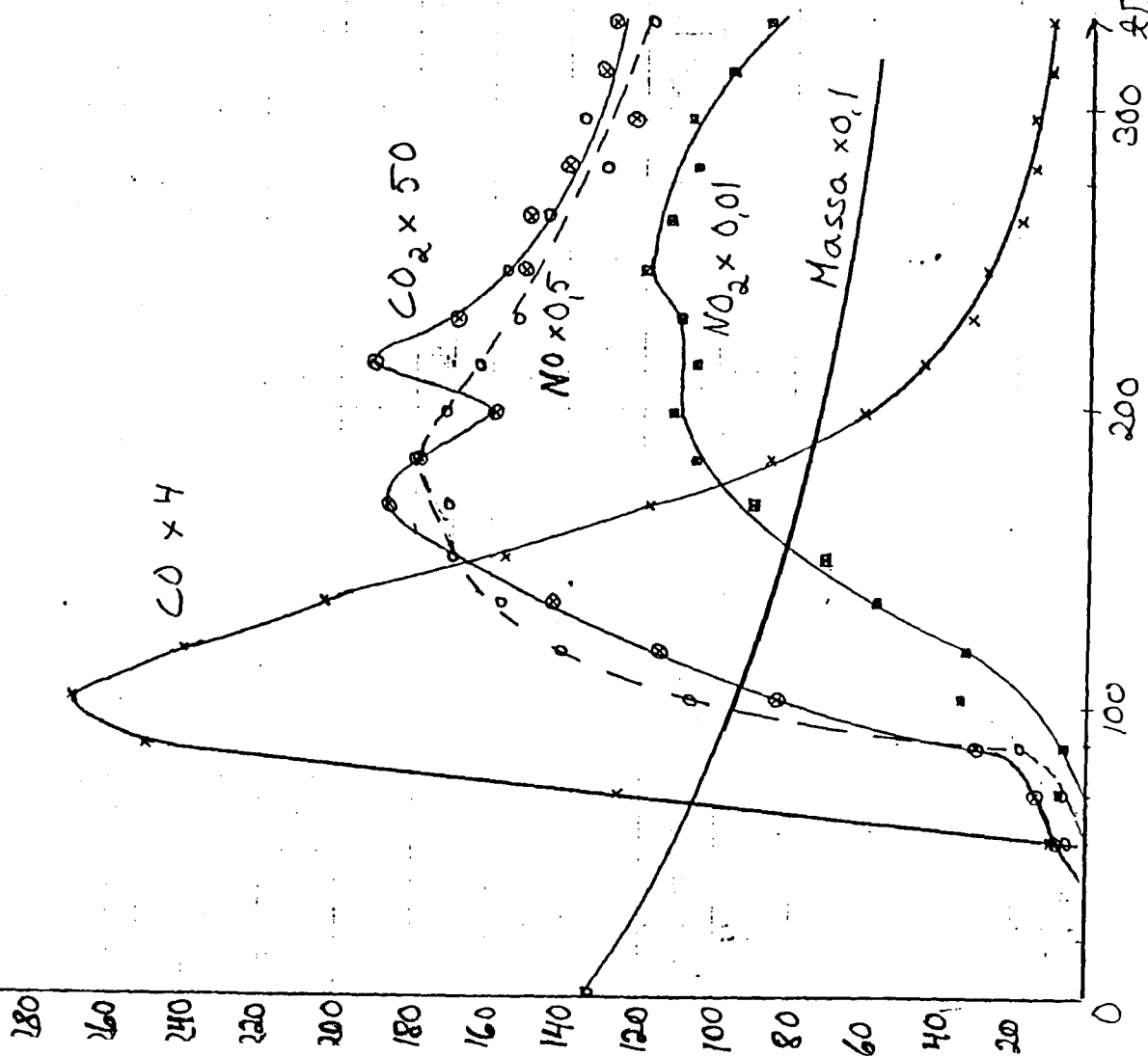
## Liitteet 23-24:

Käytettyjen polttolaitteiden rakenteet.



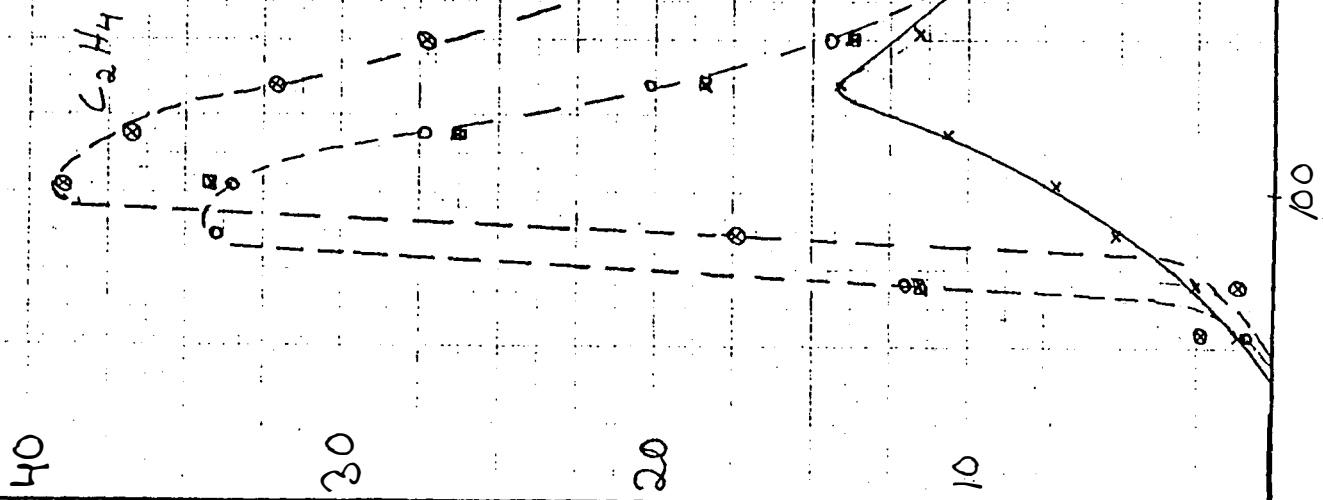


$\uparrow C [ppm]$   
 $m [g]$



Liite 2: Koe 1.2.

$\uparrow C [ppm]$



$T = 600^\circ C$   
 $O_2 - pit. 21\%$   
 $Q = 10 \text{ l/min}$

$T = 600^{\circ}\text{C}$   
 $\text{O}_2$ -pit. 10,5%  $\uparrow C$  [ppm]  
 $Q = 10 \text{ l/min}$

Liite 3: Koe 1.3.

$C$  [ppm]  
 $m$  [g]  
 $\frac{dm}{dt}$

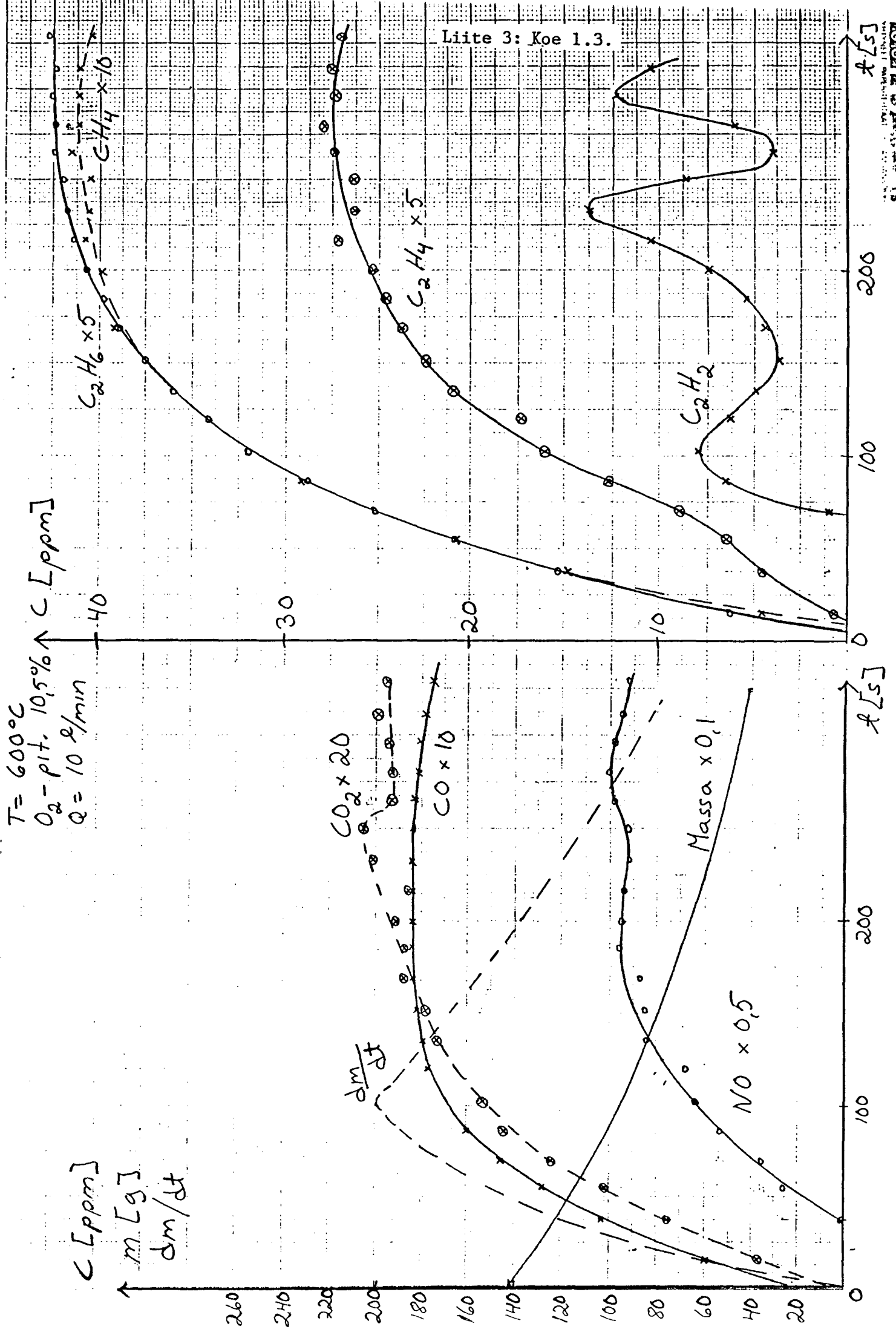
$\text{CO}_2 \times 20$   
 $\text{CO} \times 10$

Massa  $\times 0,1$

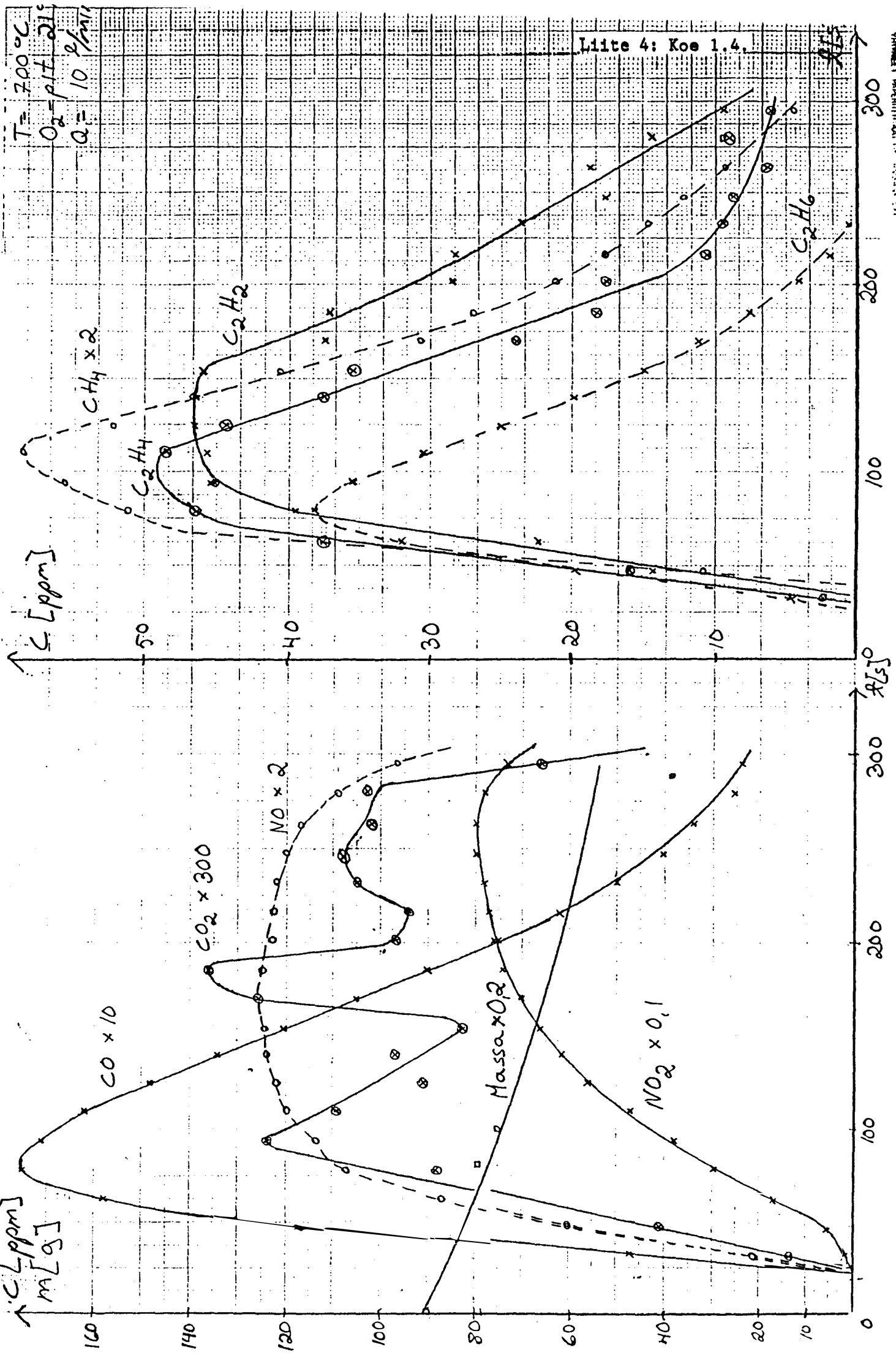
$\text{NO} \times 0,5$

$\frac{dm}{dt}$

Helsingin yliopisto  
 Kemian osasto  
 Katalytiset prosessit  
 Katalyyttien tutkimuskeskus  
 P.O. Box 55  
 FIN-00014 Helsinki  
 Finland



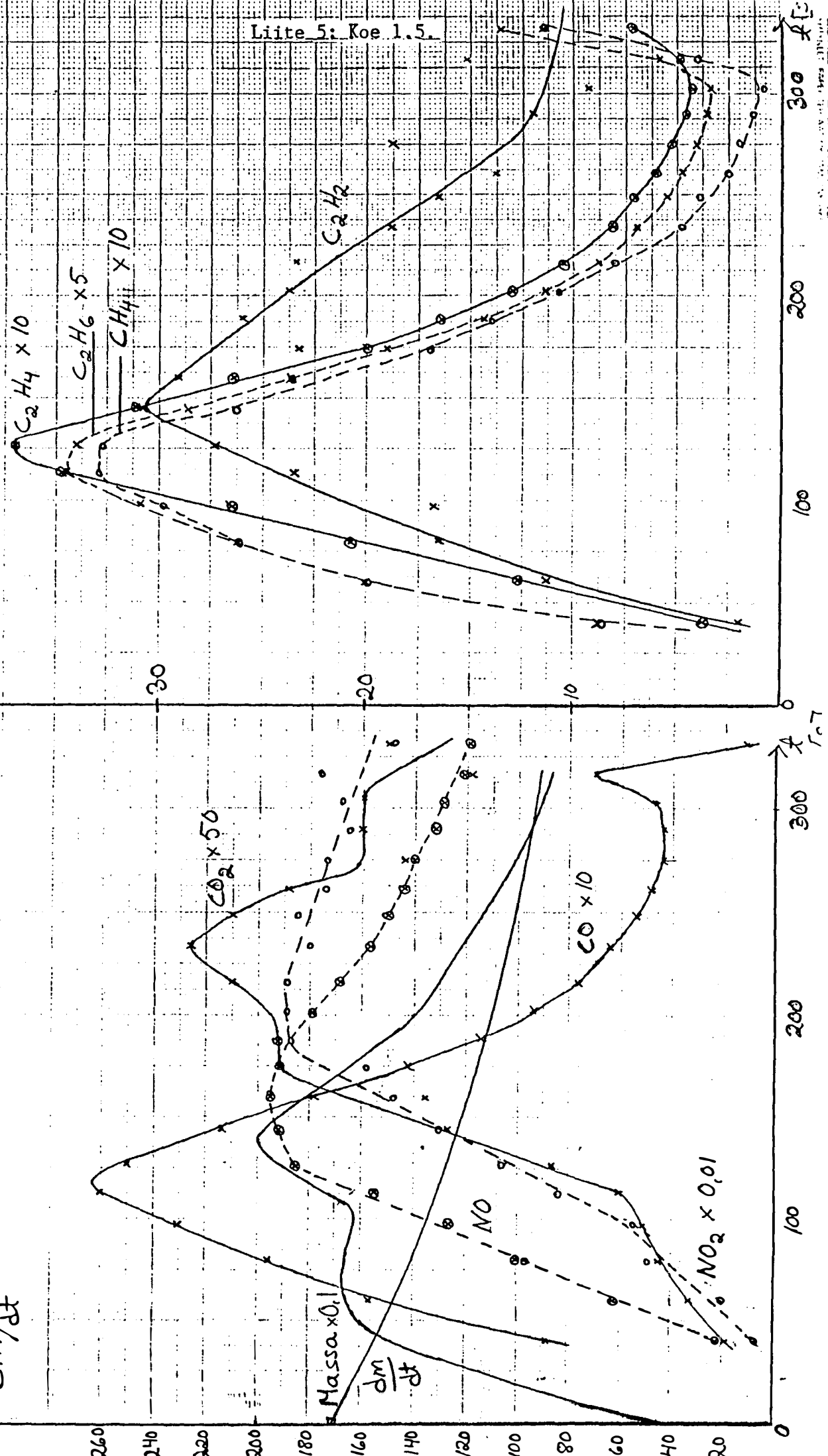
Liite 4: Koe 1.4.



$T = 700^{\circ}\text{C}$   
 $\text{O}_2 = \text{pit. } 10,5\%$   
 $Q = 40 \text{ g/min}$

Liite 5: Koe 1.5.

$C [\text{ppm}]$   
 $m [\text{g}]$   
 $\frac{dm}{dt}$

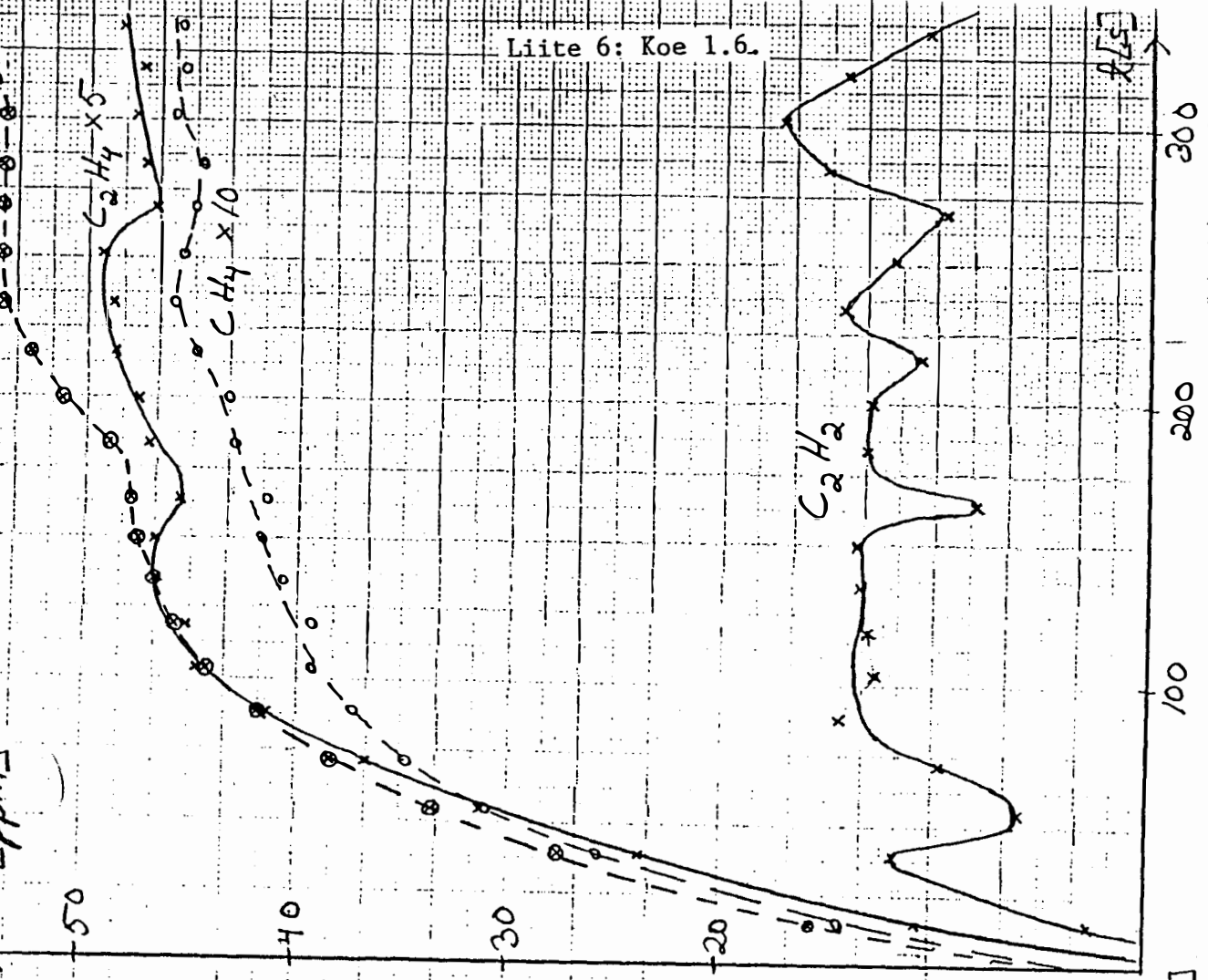




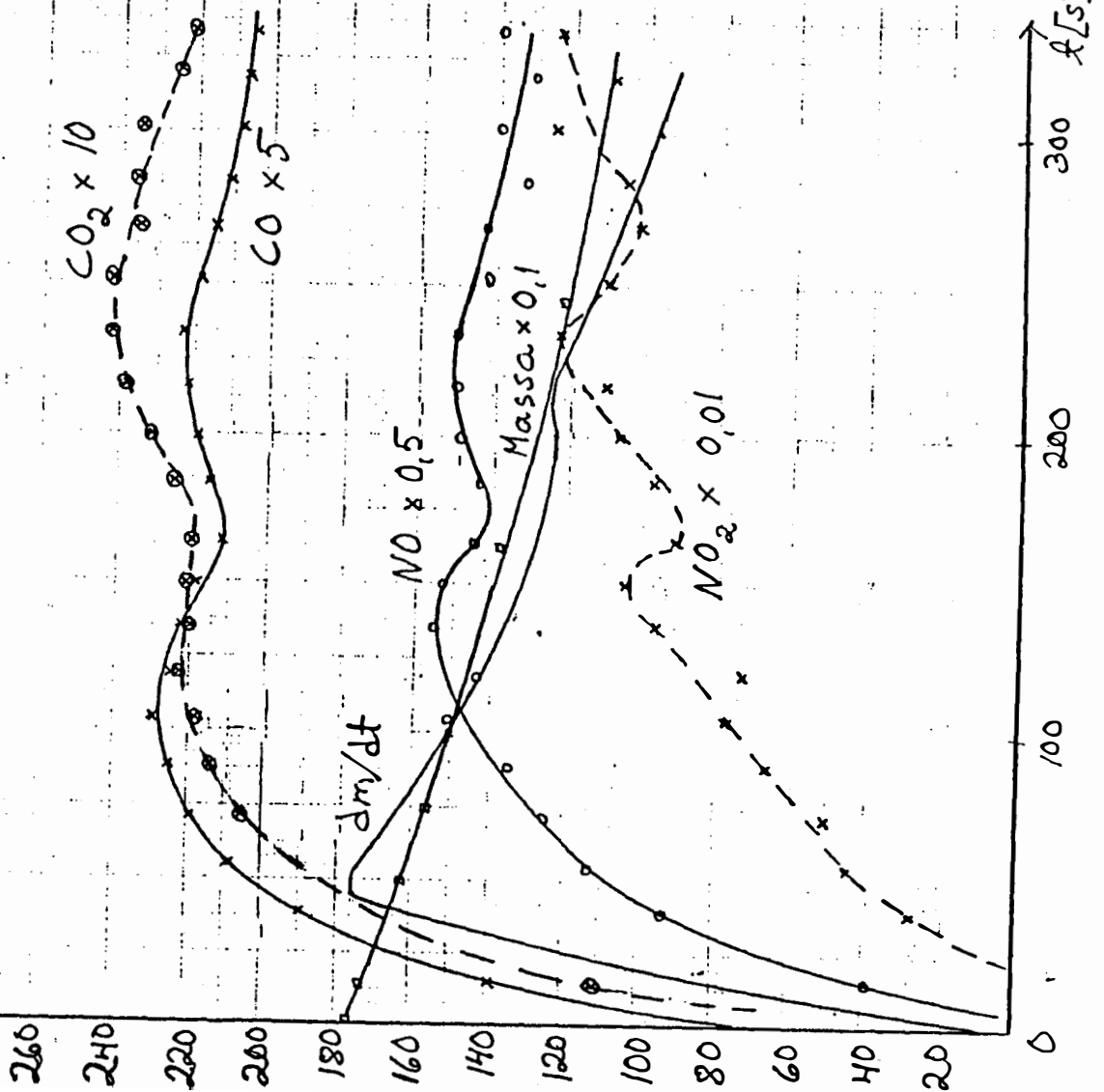
$T = 700^{\circ}\text{C}$   
 $\text{O}_2\text{-pit. } 0\%$   
 $Q = 10 \text{ l/min}$

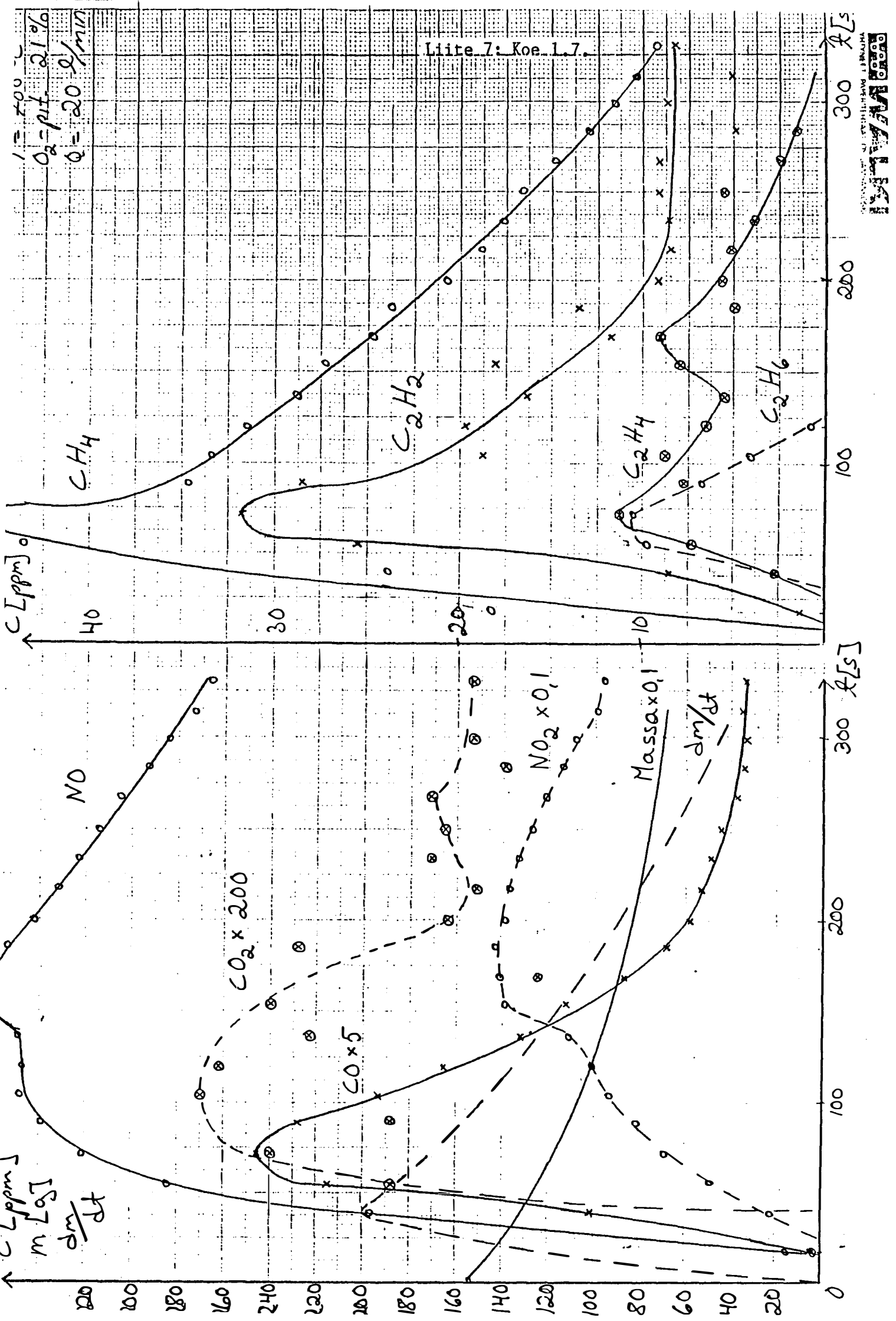
Liite 6: Koe 1.6.

$C [\text{ppm}]$



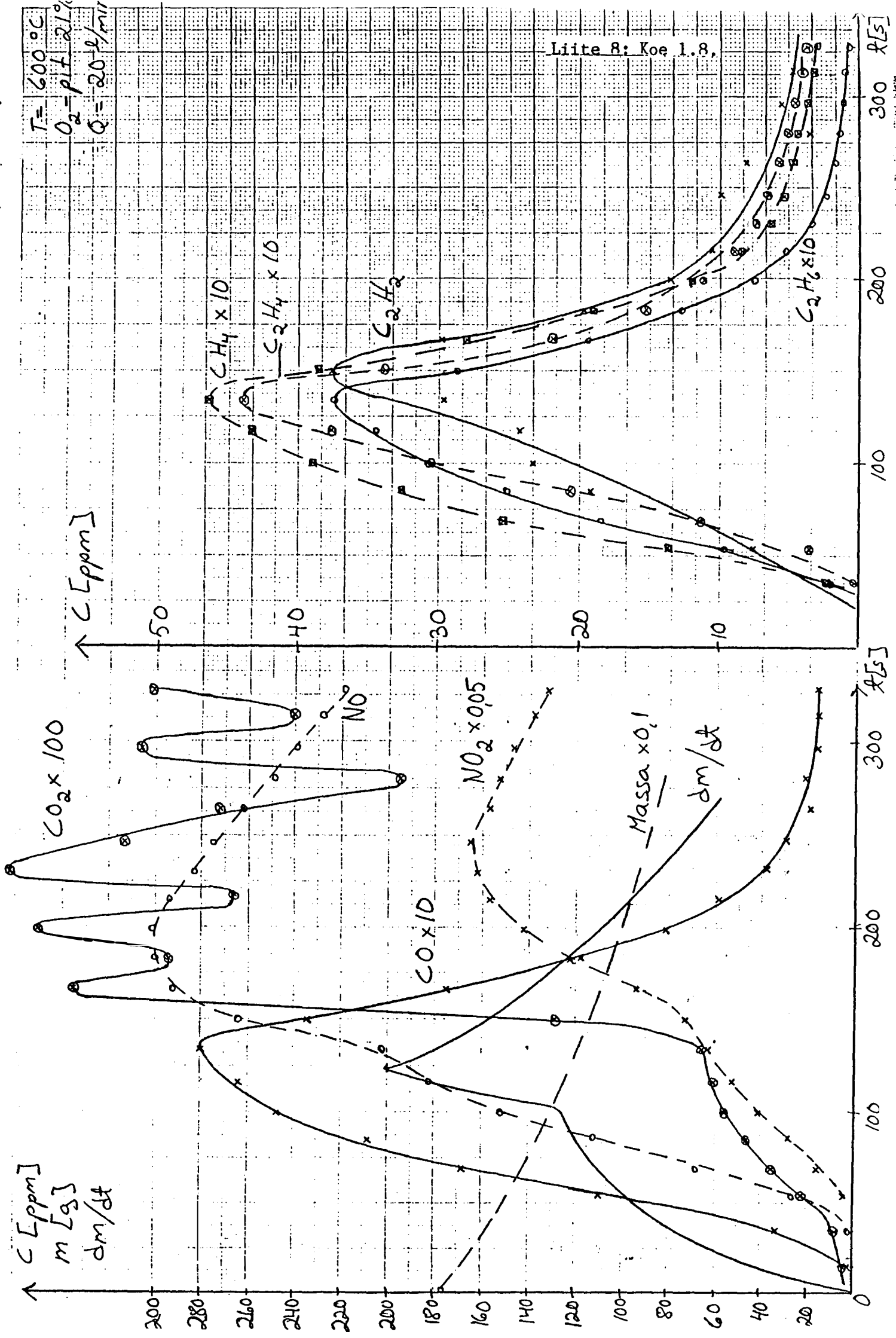
$C [\text{ppm}]$   
 $m [\text{g}]$   
 $dm/dt$

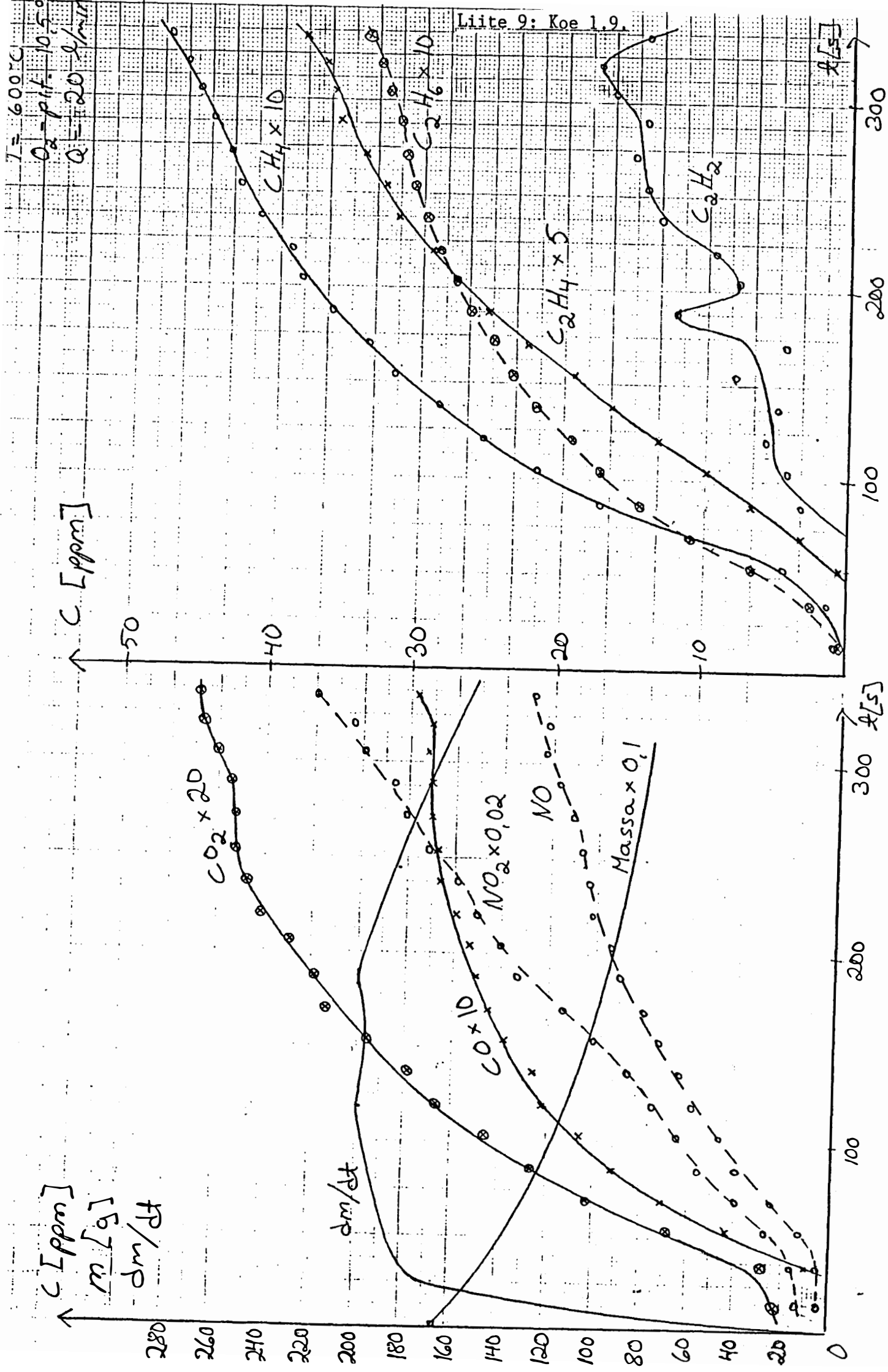




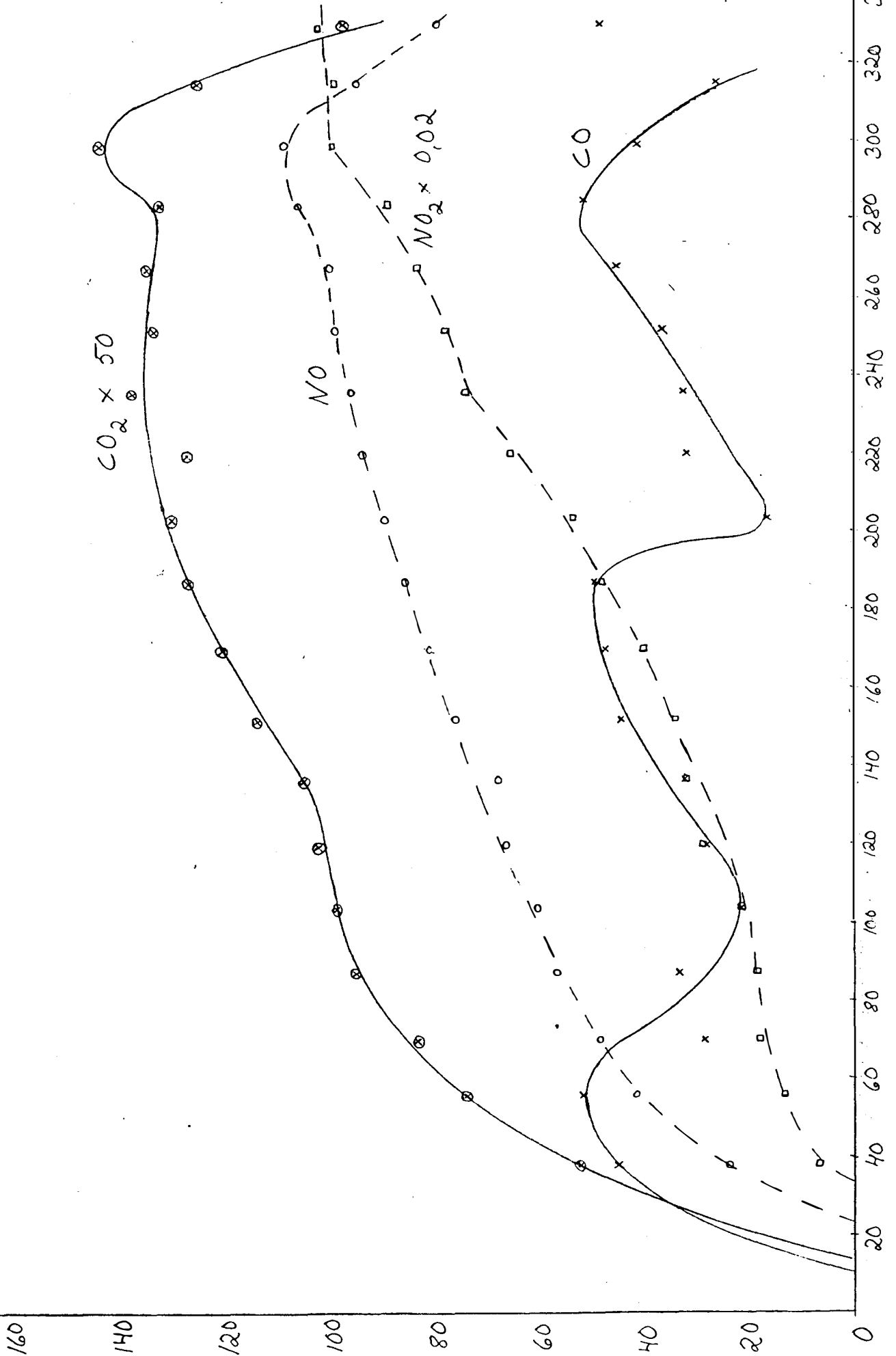
$T = 600^\circ\text{C}$   
 $O_2 = p + 21\%$   
 $Q = 20\text{ l/min}$

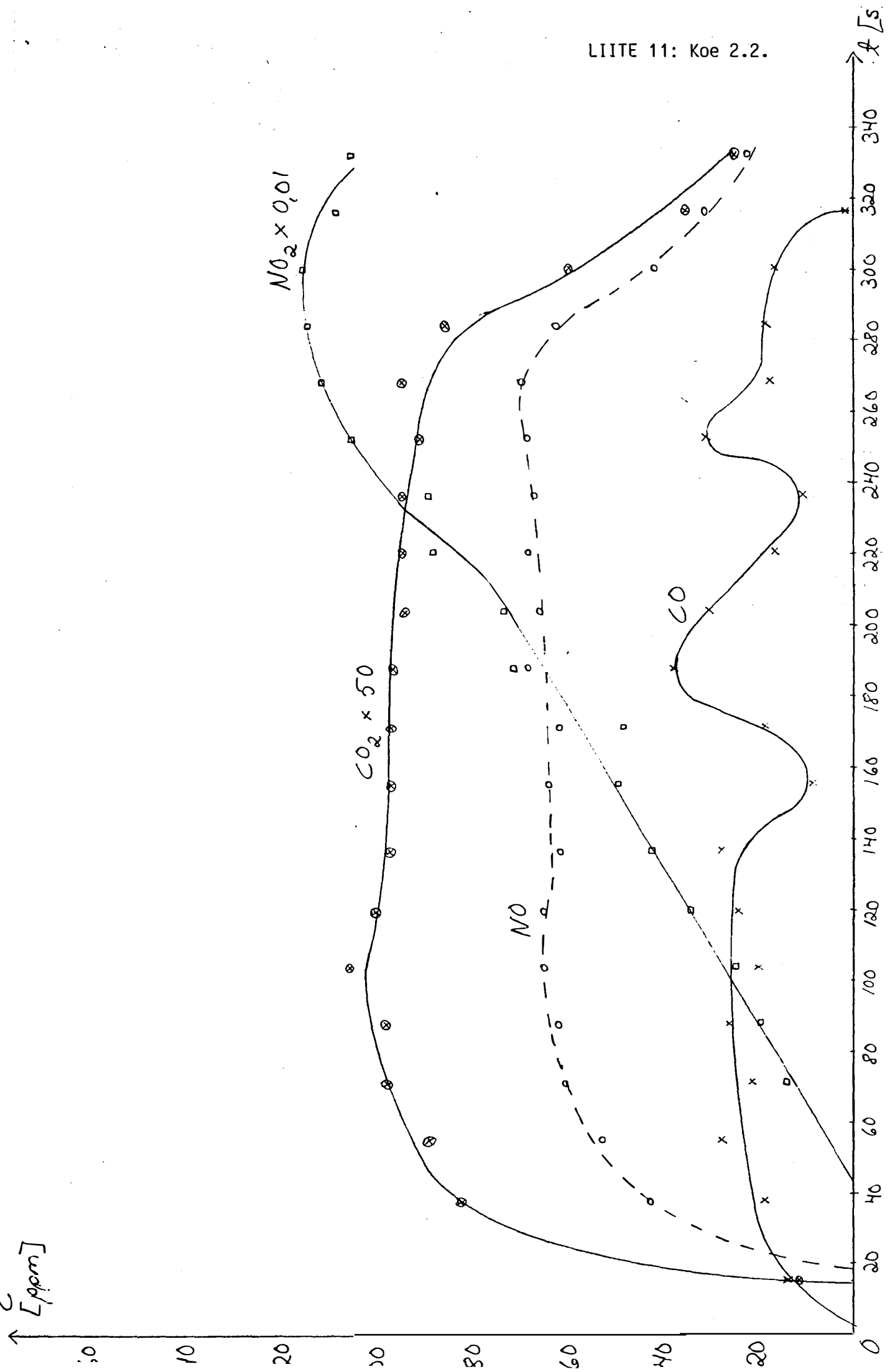
Liite 8: Koe 1.8.

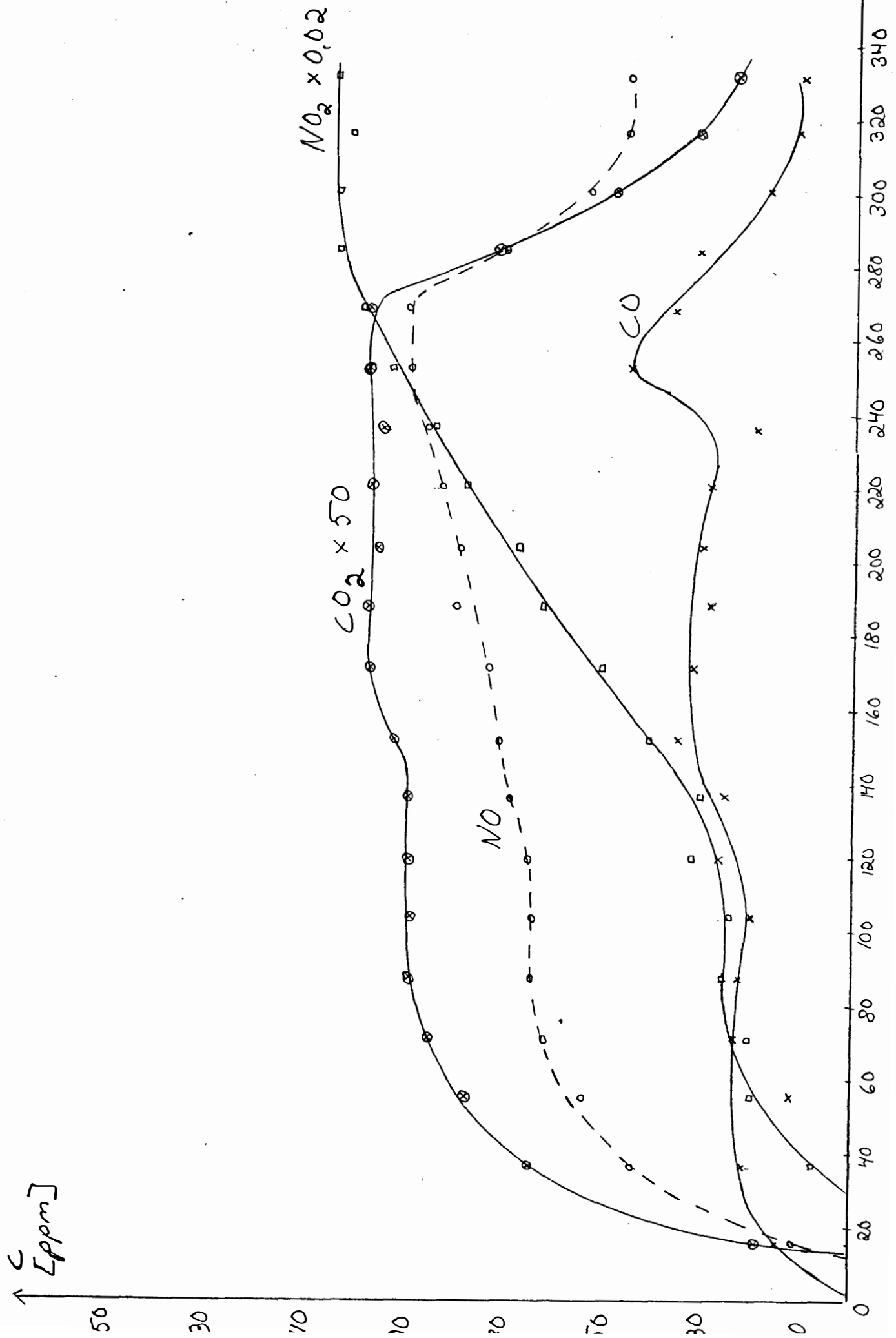


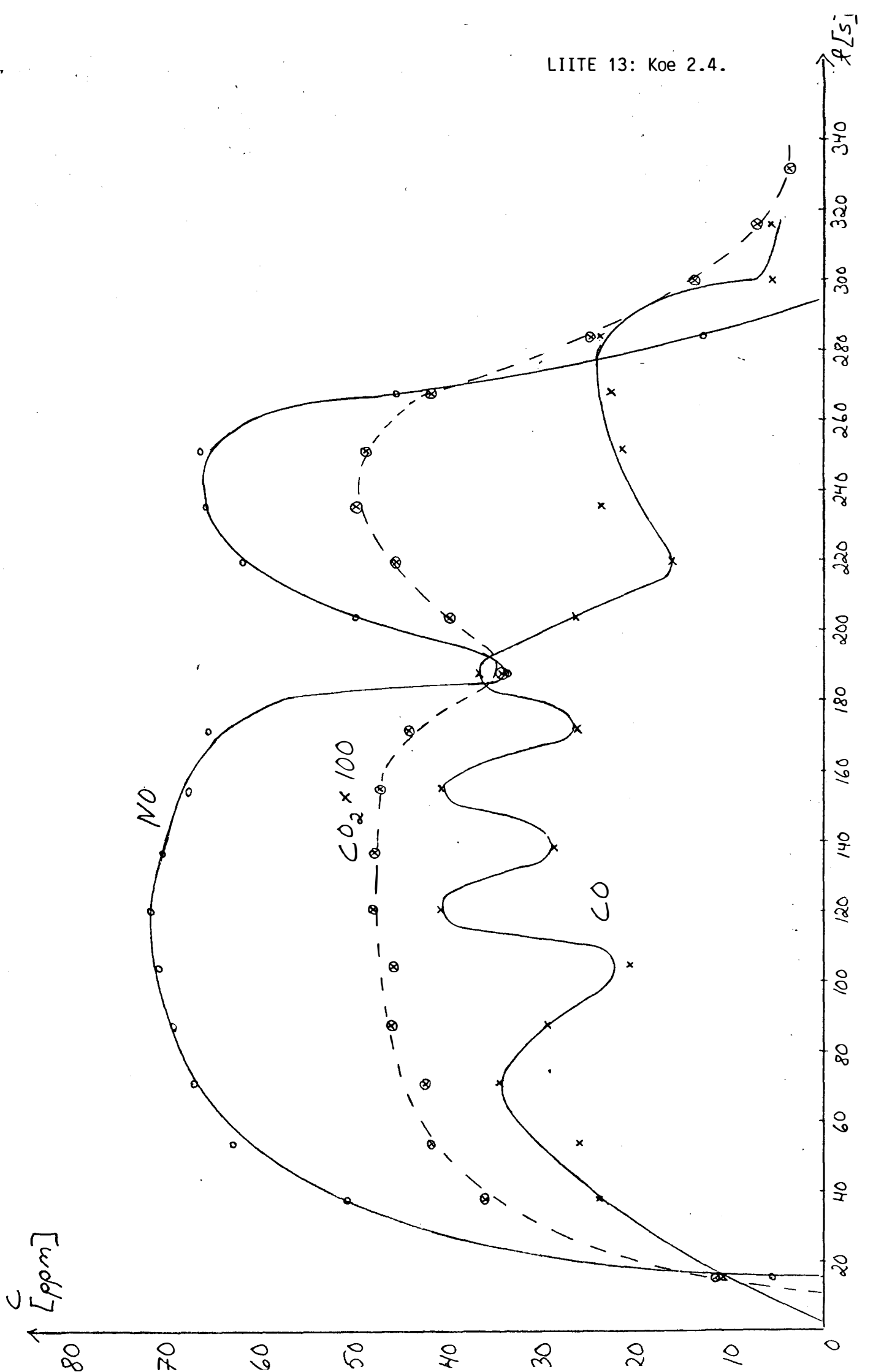


↑ L [ppm]

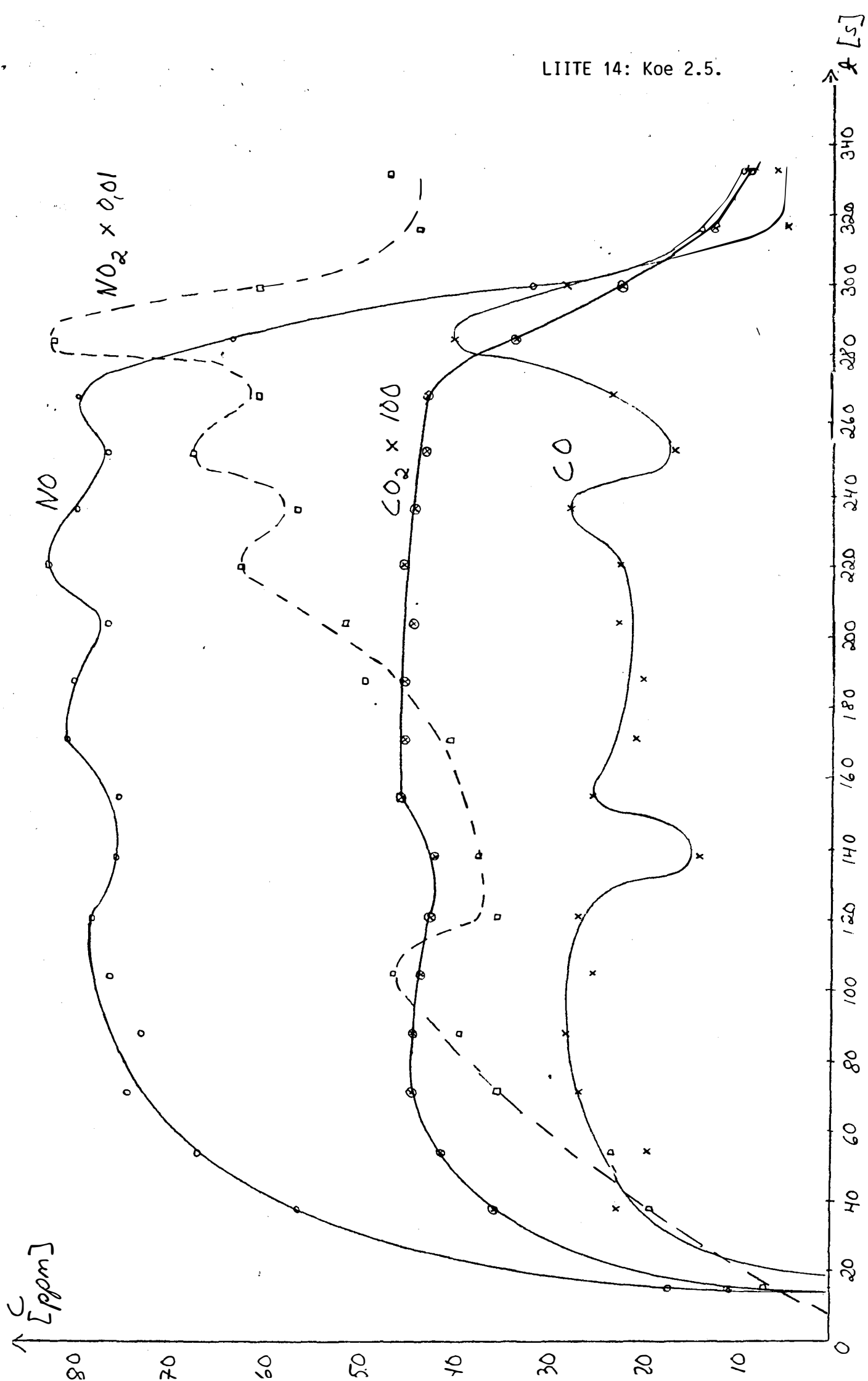


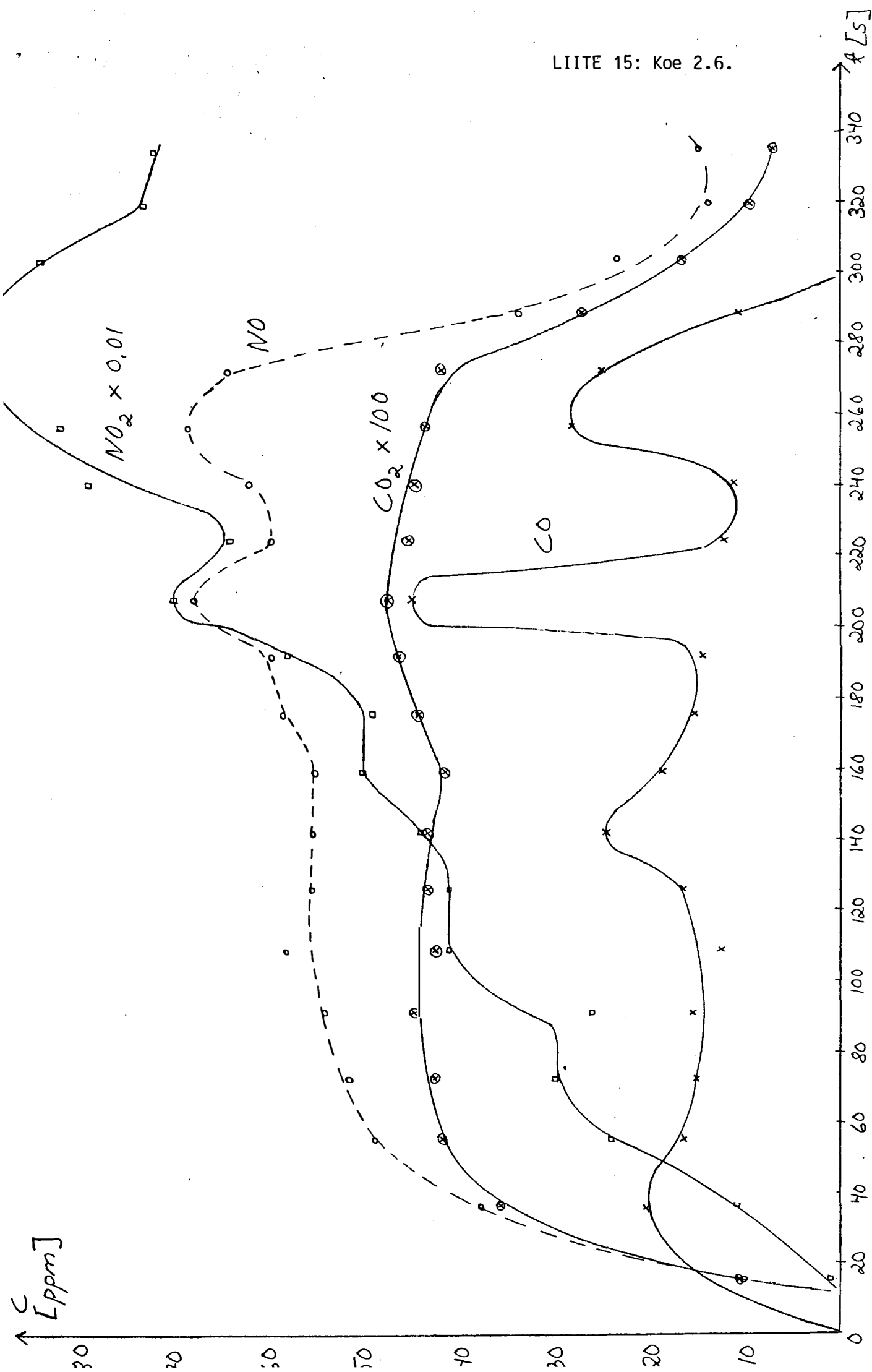


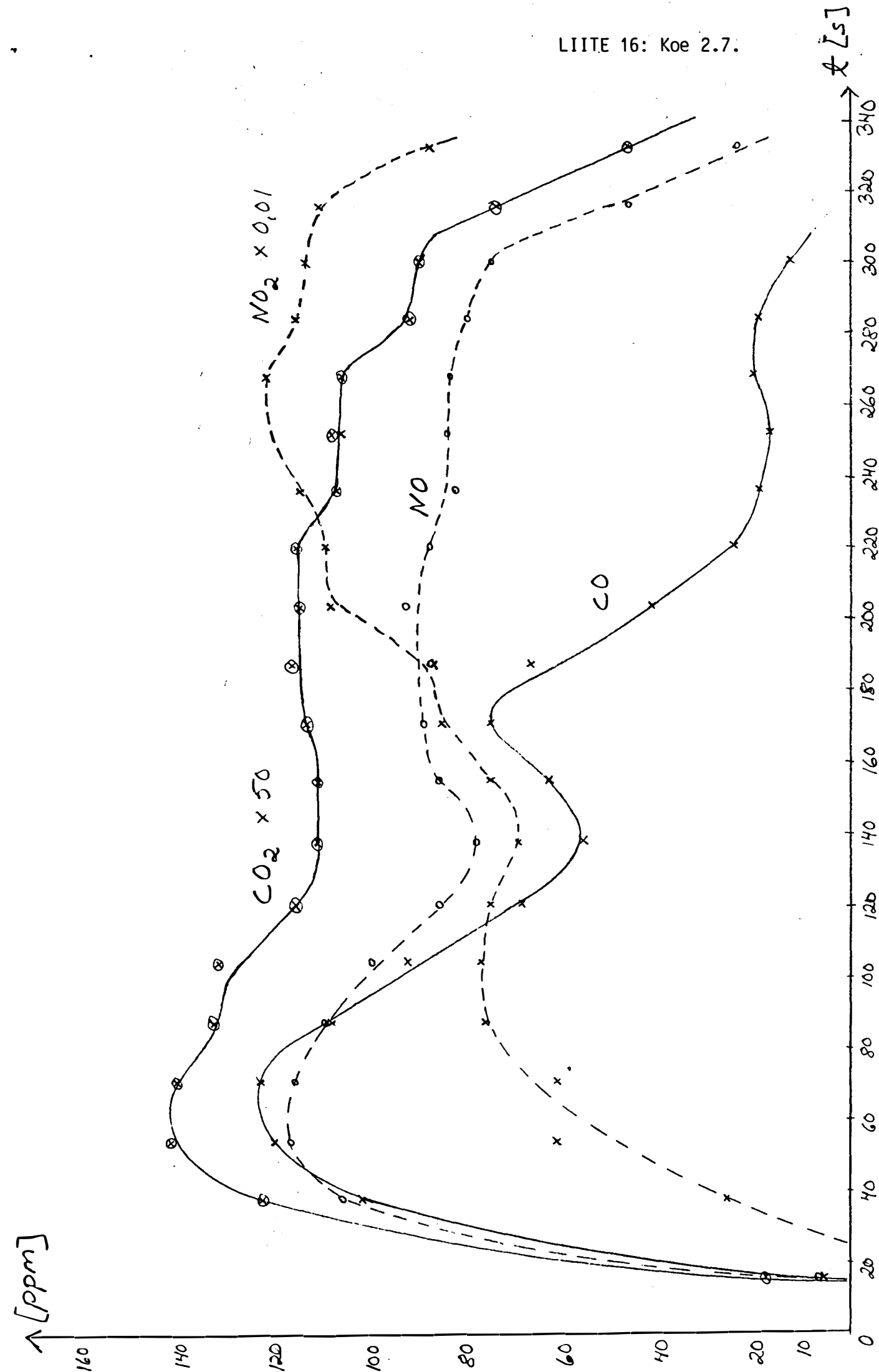


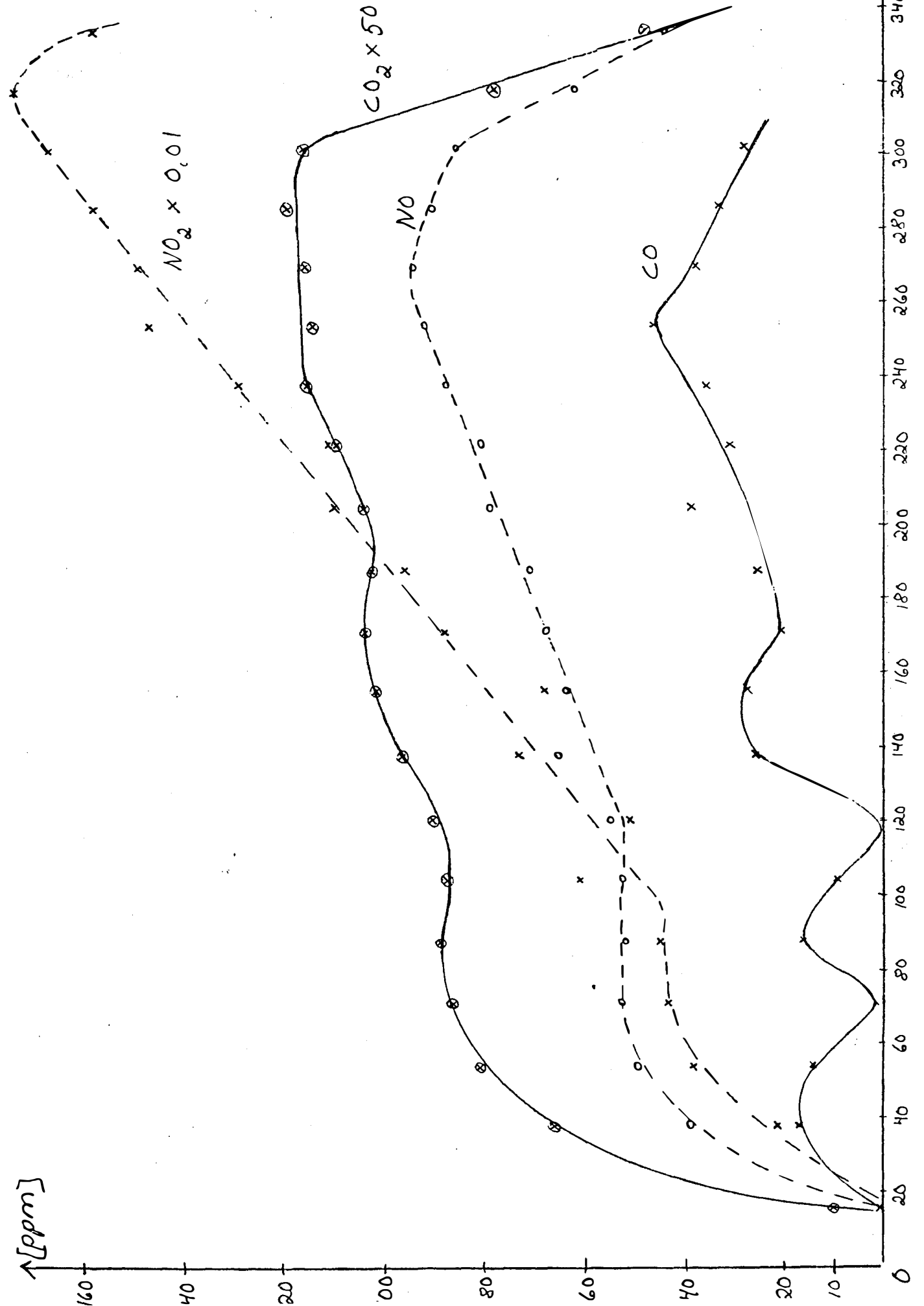


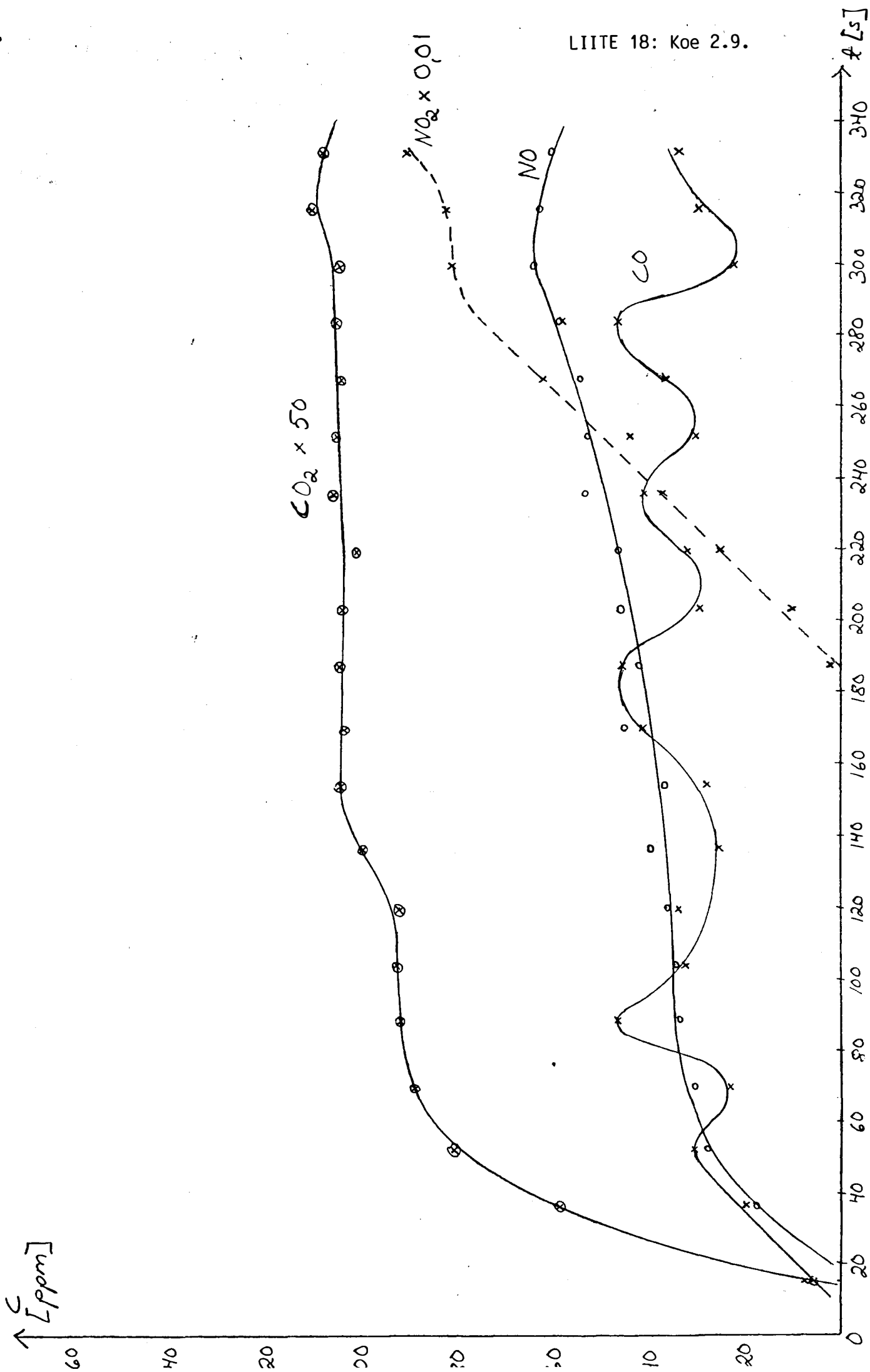


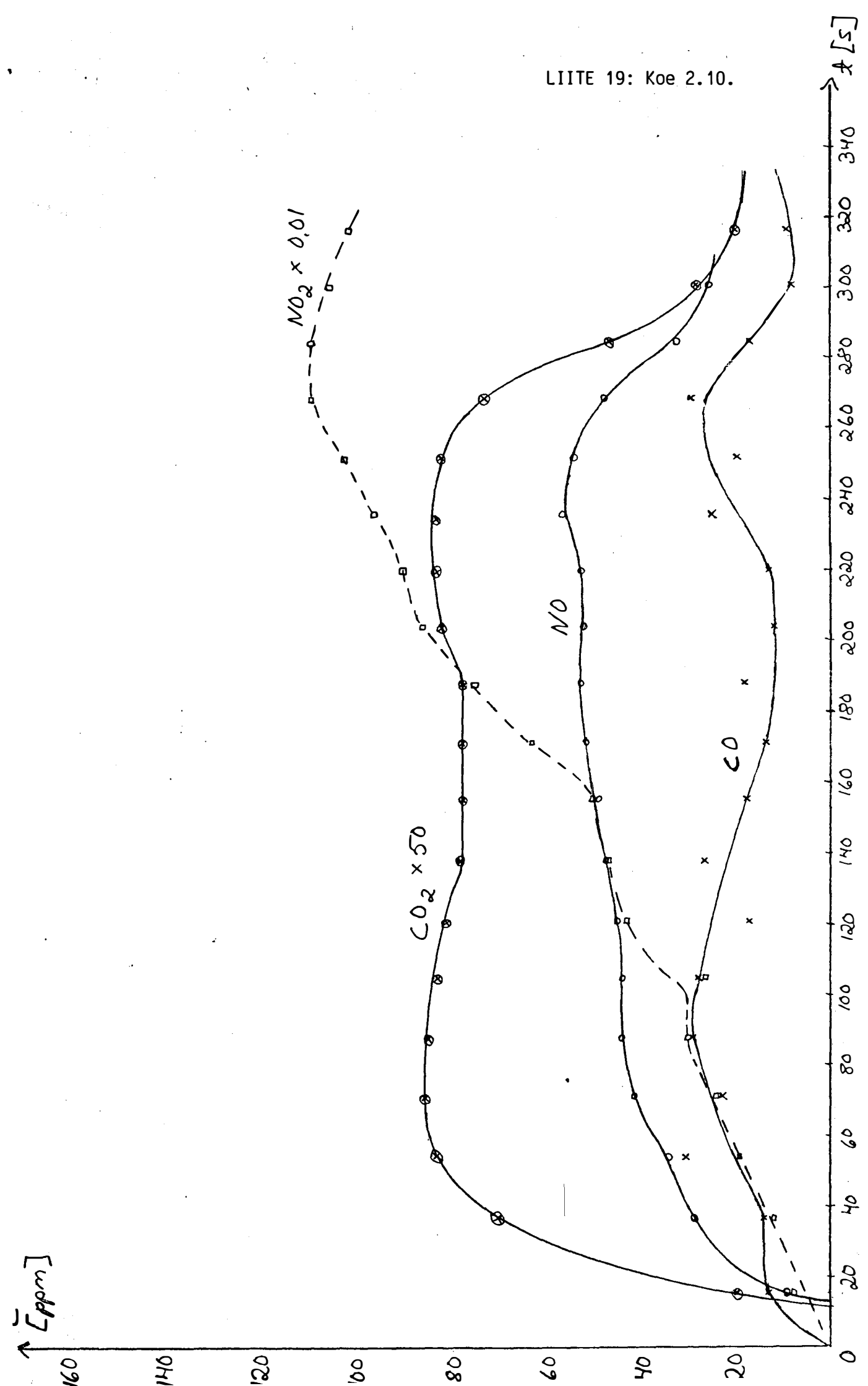




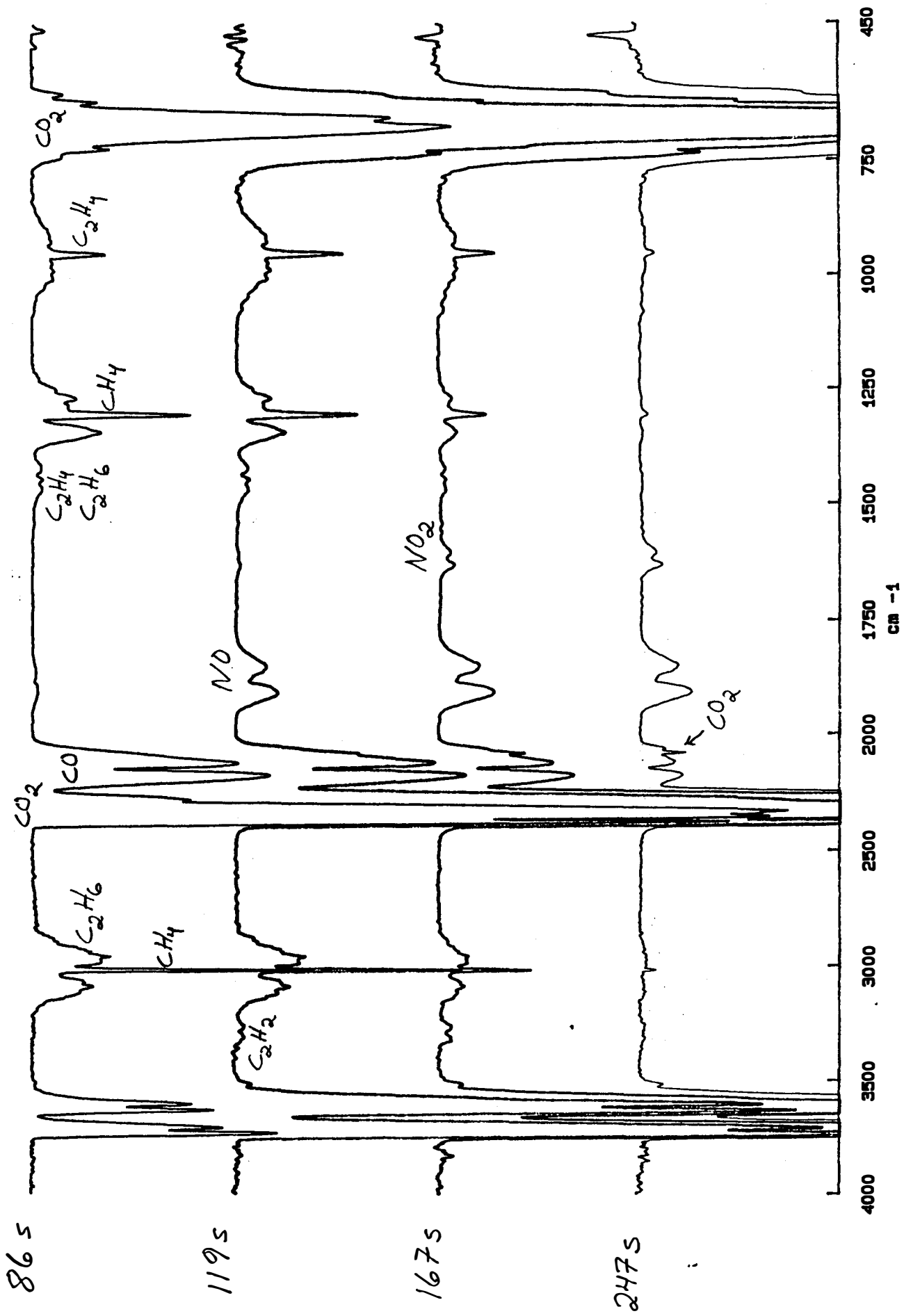




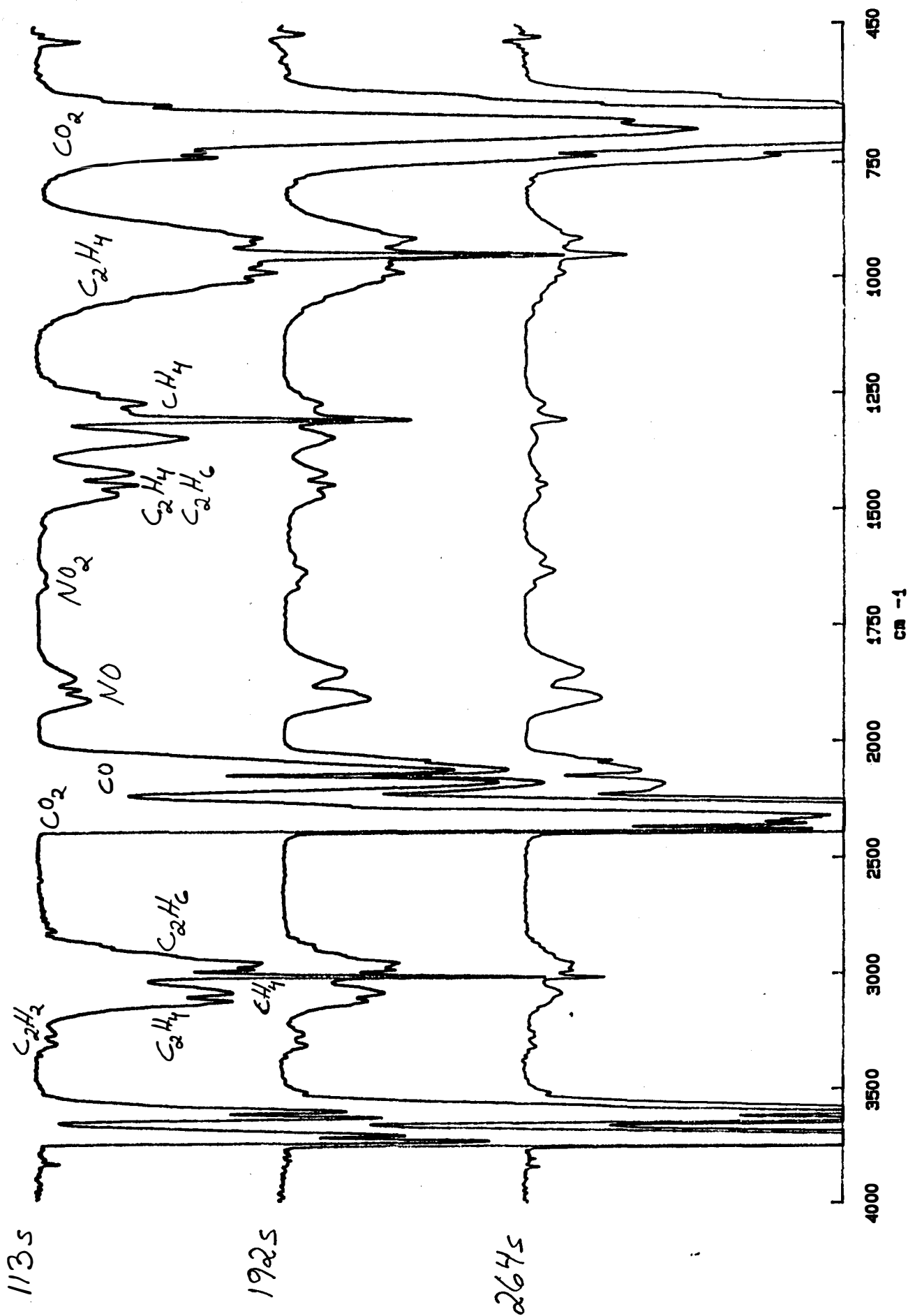




LIITE 20: Koe 1.2.  
Kokeen aikana mitat-  
tuja spektrejä.



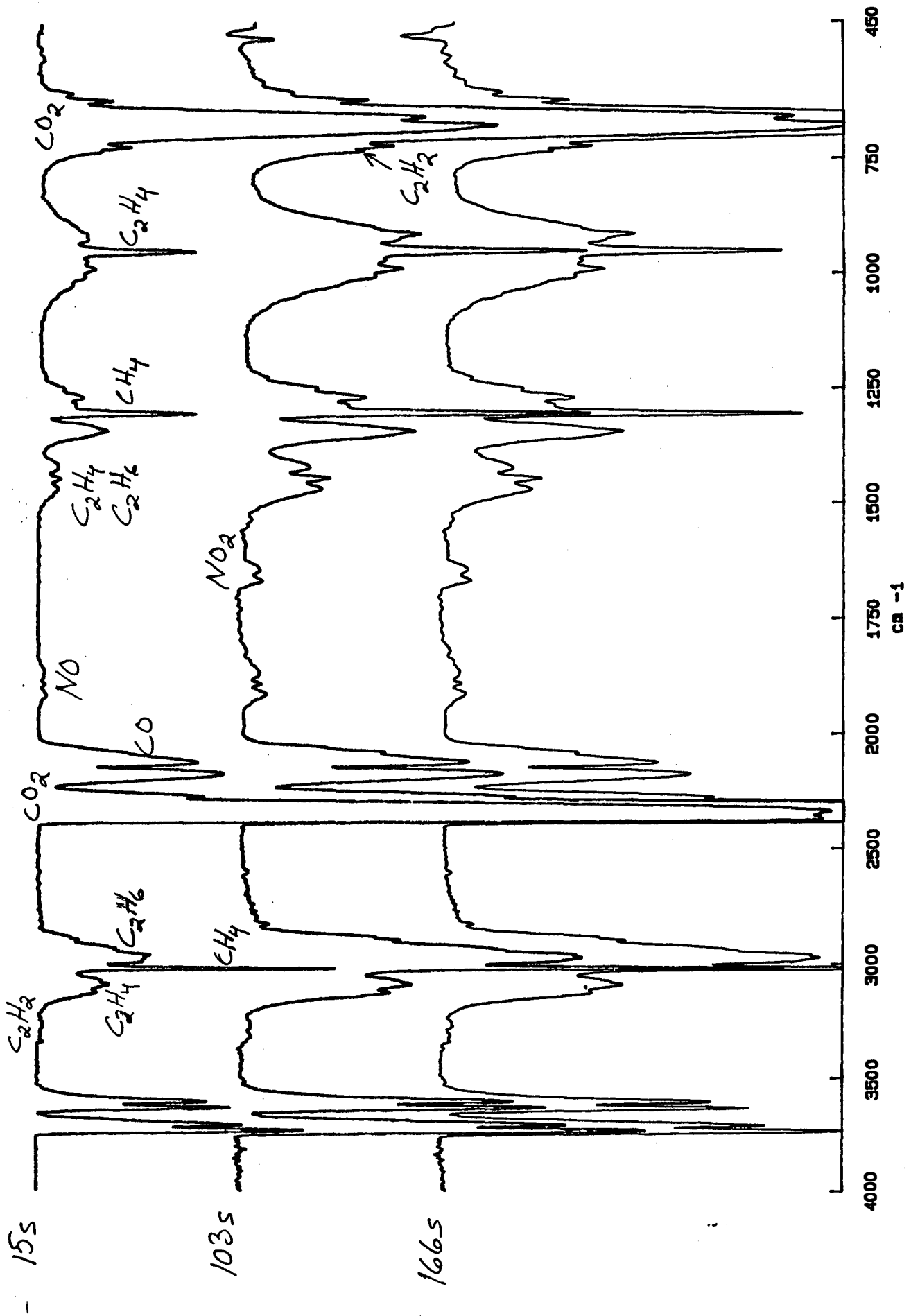
Kokeen aikana mitat-  
tuja spektrejä.





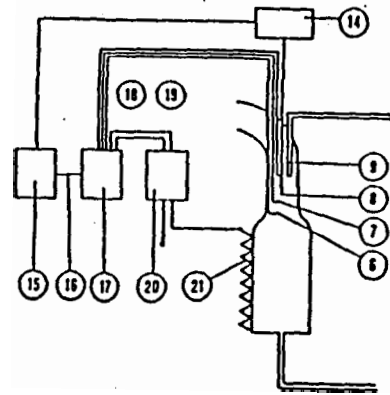
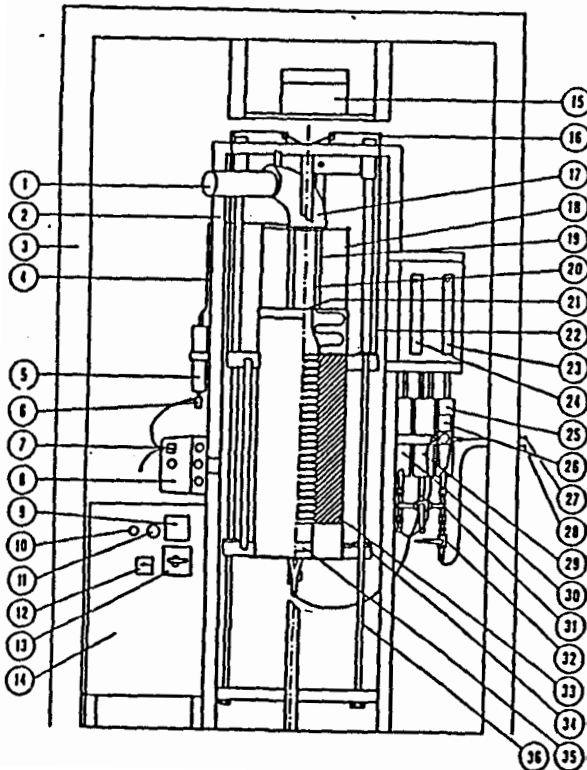
LIITE 22: Koe 1.6.

Kokeen aikana mitattuja spektrejä



MODIFIOITU TERMOVAAKA

Tutkimuslaitetta käytetään jauhetun polttoaineen ja yksittäisten partikkelien palamisen tutkimukseen.

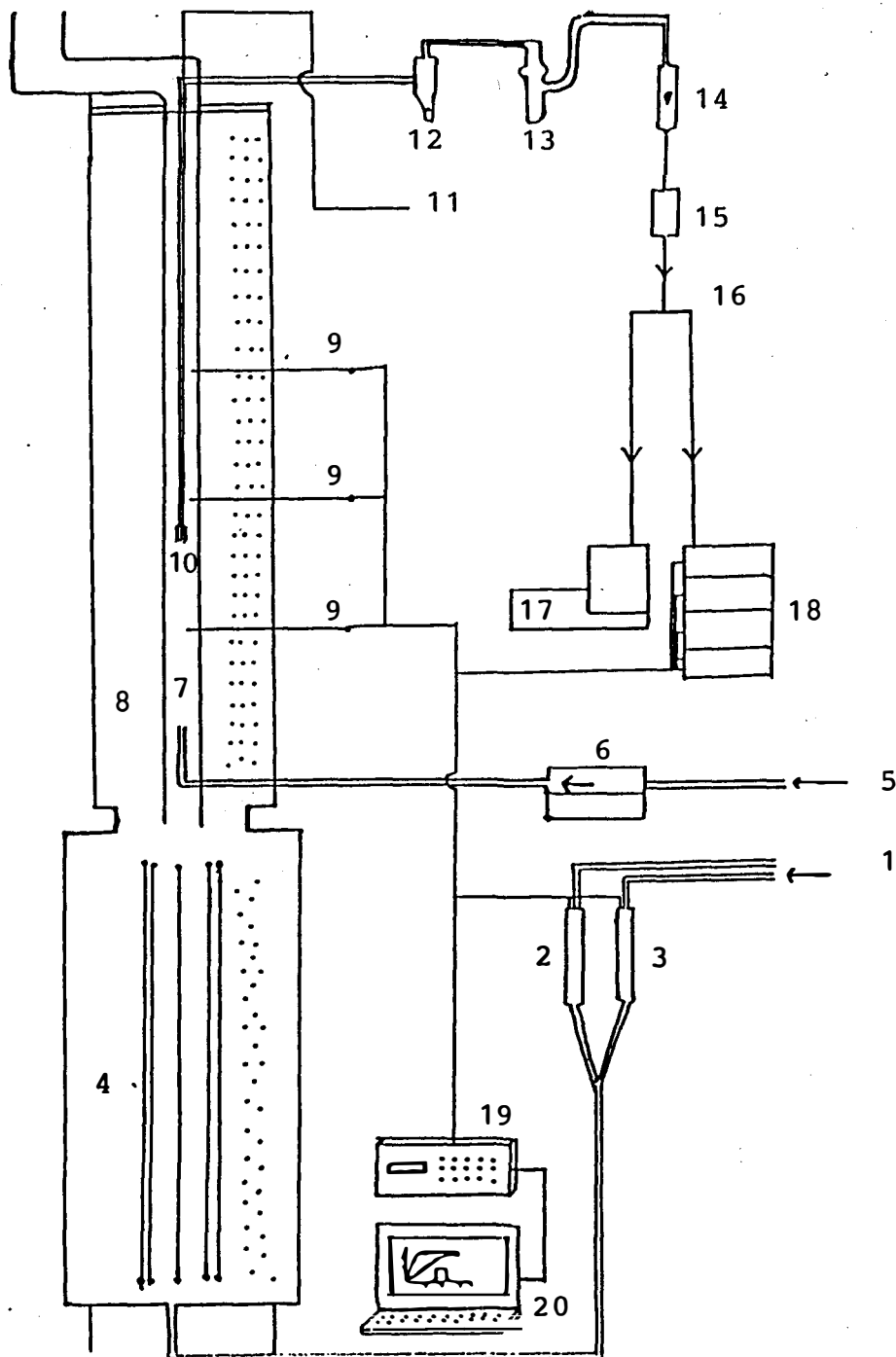


LAITTEISTOKOKONAISUUS

- 14 = Vaaka + konvertteri
- 15 = Tietokone HP 9845
- 16 = HP-IB-väylä
- 17 = Data-logger HP 3497
- 20 = Vastuksen säädin
- 21 = Vastus 3 kW

UUNIOSA: Tärkeimmät osat

- 1 = Savukaasun näytteenotto jatkuvatoimisiin analysaattoreihin (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, kokonaishiilivedyt, kiintoaine)
- 14 = Tietokoneohjattu vastuksen säädin
- 15 = Vaaka
- 16 = Pystysuoraan liikkuva uuni
- 19 = Kvartsiputki
- 20 = Lämpölasiputki
- 21 = Lämpötilan ohjelmointipiste
- 23 = Virtausmittarit (4)
- 25 = Kaasun kuivaus
- 29 = Sekoitus
- 33 = Lämmitysvastus



Kotimaisten polttoaineiden laboratorion pölyvirtausreaktorin rakenne.

- |   |   |
|---|---|
| 1 = palamiskaasujen tulo                                      | 11 = typpi näytteenottoineen  |
| 2 = massavirtausmittari ilmalle                               | 12 = lasisykloni  |
| 3 = massavirtausmittari typelle                               | 13 = suodatin   |
| 4 = esilämmitin ( 20-900 C )                                  | 14 = rotametri  |
| 5 = näytteensyöttötyyppi                                      | 15 = pumppu   |
| 6 = Malvern näytteensyötin                                    | 16 = lisäträpit ja näytteenjako   |
| 7 = kvartsinen reaktoriputki<br>l = 2000mm, Ø = 100 mm        | 17 = Perkin-Elmer 1760 FT-IR spektrometri   |
| 8 = eristys, jossa näköaukko                                  | 18 = Jatkuvat toimiset analysaattorit: CO <sub>2</sub> , CO,<br>O <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> ja SO <sub>2</sub> |
| 9 = pienet imupyrrometri                                      | 19 = Data-logger HP 3497  |
| 10 = liikuteltava vesi- ja typpi-<br>jäähdytetty näytteenotin | 20 = Tietokone HP 9845  |